



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

Síntesis y caracterización de materiales híbridos de Polipirrol/dióxido de manganeso/paligorskita para su aplicación como electrodos en capacitores electroquímicos

Tesis que presenta

CARLOS BELLANER DÍAZ ARRIAGA

En opción al título de

Doctor en Ciencias
(Materiales Poliméricos)

Mérida, Yucatán, México

Julio, 2021

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Carlos Bellaner Díaz Arriaga** titulado “**Síntesis y caracterización de materiales híbridos de Polipirrol/dióxido de manganeso/paligorskita para su aplicación como electrodos en capacitores electroquímicos**”, fue realizado en la Unidad de Materiales y en la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., dentro de las líneas de investigación en “Materiales Compuestos y Nanomateriales” y en “Tecnologías Electroquímicas para la Energía”, respectivamente, bajo la dirección del Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón y la codirección de la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán. El trabajo pertenece al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 9 de julio de 2021.

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: _____

M.C. Carlos Bellaner Díaz Arriaga

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**), por otorgarme la beca CVU: **510851**, la cual fue fundamental para la realización de este proyecto doctoral, así como al proyecto CONACYT-SENER-Sustentabilidad Energética no. 254667.

Al Centro de Investigación científica de Yucatán A.C. por poner a mi disposición los laboratorios de Química macromolecular de la Unidad de Materiales Poliméricos y el laboratorio de electroquímica de la Unidad de Energía Renovable, en los cuales se realizaron las investigaciones de esta tesis doctoral.

A mis directores de tesis, el **Dr. Jorge Alonso Uribe Calderón** y la **Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán** por su amistad, todas las enseñanzas, apoyo y guía durante la realización de este proyecto doctoral, pero sobre todo por haber tenido la confianza de apostar en la propuesta de investigación planteada por su servidor y permitir unirme a sus grupos de investigación.

A mis tutores, la **Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos** y el **Dr. Gonzalo Canche Escamilla** quienes han contribuido con sus, enseñanzas, sugerencias y revisiones periódicas para garantizar la adecuada realización de esta tesis.

Al **Dr. José Manuel Cervantes Uc** por sus valiosas aportaciones y sugerencias durante el examen predoctoral me fueron de gran ayuda.

A la **Dra. Patricia Quintana** por el acceso al LANNBIO y al **M.C. Daniel Aguilar Treviño** por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas. Los análisis por difracción de rayos X se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por Fomix-Yucatán y Conacyt), Cinvestav-IPN. Unidad Mérida.

Al **Dr. Pascual Bartolo Pérez** por el acceso al Laboratorio de Análisis de Superficies, Cinvestav-IPN Unidad Mérida, y al Ing. William Javier Cauich por llevar a cabo los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Al **Q.I. Santiago Duarte Aranda** por su amable ayuda para realizar los análisis de Microscopía electrónica de barrido, energía dispersiva de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

Al **M.C. José Martín Baas López**, por su valiosa asesoría para utilizar los equipos de análisis electroquímico y por los análisis fisicoquímicos realizados a su cargo en la Unidad de Energía Renovable.

A todos mis compañeros de laboratorio, compañeros de generación y persona que conocí durante el doctorado que gracias a su compañía y amistad mi estancia en Mérida fue muy agradable. De manera muy especial agradezco a mi amigo y compañero de laboratorio el **Dr. Luis Santiago Solís Méndez** por su valiosa aportación al desarrollo de este proyecto.

A mis padres, **Hernán Díaz Barrios** y **Carmen Arriaga González**, por todo su amor, motivación y apoyo incondicional que me siguen brindando hasta la fecha.

A mis hermanos **Gaby, Néstor y Alex** por estar siempre al pendiente de mí en todo momento.

DEDICATORIA

Gracias Señor por estar presente en cada momento de mi vida...

Porque de él, y por él, y para él, son todas las cosas. A él sea la gloria por los siglos. Amén

Romanos 11:36

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
CAPITULO 1.....	4
ANTECEDENTES.....	4
1.1 Dispositivos de almacenamiento de energía	4
1.2 Pseudocapacitores	5
1.3 Electrodo basado en dióxido de manganeso	6
1.4 Electrodo basado en polipirrol.....	10
1.5 Electrodo basado en sistemas binarios de PPy/MnO ₂	13
1.6 Electrodo basado en sistemas binarios de PPy/nanoarcillas fibrilares	1
1.7 Hipótesis.....	4
1.8 Objetivos.....	4
1.8.1 Objetivo general	4
1.8.2 Objetivos específicos.....	4
CAPITULO 2.....	5
SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	5
2.1 Materiales.....	5
2.2 Métodos de síntesis de materiales individuales, binarios o ternarios	5
2.2.1 Síntesis del dióxido de manganeso.....	5
2.2.2 Síntesis de PPy empleando MnO ₂	6
2.2.3 Obtención y Modificación superficial de la Paligorskita	7
2.2.4 Síntesis del sistema binario de PPy/Pal.....	8
2.4 Caracterización electroquímica	13
2.4.1 Elaboración de los electrodos gruesos o con alta masa.....	13
2.4.3 Caracterización electroquímica en celda de dos electrodos.....	16
CAPITULO 3.....	18
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	18
3.1 Caracterización del dióxido de manganeso (MnO ₂).....	18
3.1.1 Microscopía electrónica de barrido.....	18
3.1.2 Energía dispersiva de rayos X	19

3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	20
3.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	20
3.1.5 Difracción de rayos X.....	22
3.1.6 Análisis de área superficial	23
3.2 Caracterización de la arcilla Paligorskita	24
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	24
3.2.3 Difracción de rayos x	26
3.2.5 Análisis de área superficial	28
3.3 Caracterización del PPy	30
3.3.1 Microscopía electrónica de barrido.....	30
3.3.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	31
3.3.3 Difracción de rayos x	32
3.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	33
3.3.5 Conductividad eléctrica	34
3.4 Caracterización fisicoquímica de los sistemas de PPy/MnO ₂	35
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por EDX	35
3.4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	38
3.4.4 Difracción de rayos X.....	39
3.4.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos x	41
3.5 Caracterización fisicoquímica de los sistemas binarios Polipirrol/Paligorskita	43
3.5.1 Microscopía electrónica de barrido.....	43
3.5.2 Análisis elemental	44
3.5.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	45
3.5.4 Análisis de difracción de rayos X	46
3.5.5 Espectroscopia fotoelectronica de rayos X	47
3.5.6 Análisis de área superficial	49
3.6 Caracterización fisicoquímica de los sistemas ternarios de PPy/MnO ₂ /Pal.....	51
3.6.1 Microscopía electrónica de barrido.....	51
3.6.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.....	52
3.6.3 Espectroscopia fotoelectronica de rayos X	53
3.6.4 Análisis de área superficial	55
3.7 Caracterización electroquímica en celda de tres electrodos	56
3.7.1 Caracterización del MnO ₂	56
3.7.2 Caracterización del PPy.....	60

3.7.3 Caracterización de las muestras de PPy/MnO ₂	62
3.7.4 Caracterización de los sistemas binarios de PPy/Pal.....	67
3.7.5 Caracterización electroquímica de los sistemas ternarios de PPy/MnO ₂ /Pal ...	74
3.8 Caracterización electroquímica en celda de dos electrodos.....	77
3.8.1 Capacitor simétrico ensamblado con PPy/MnO ₂	77
3.8.2 Capacitores simétricos ensamblados con materiales binarios de PPy/Pal	81
3.8.3 Capacitores simétricos elaborados con materiales ternarios de PPy/MnO ₂ /Pal	84
3.8.4 Comparativo de los mejores ensamblajes binarios y ternarios evaluados.....	87
CONCLUSIONES.....	89
PERSPECTIVAS	91
BIBLIOGRAFIA.....	92

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. 1. Electrodo de capacitores electroquímicos basados en MnO_2	9
Tabla 1. 2. Caracterización electroquímica en media celda para materiales de electrodos de CEs basados en PPy.....	13
Tabla 1. 3. Caracterización electroquímica en media celda para materiales de electrodos de CEs en base a PPy y materiales binarios de PPy/ MnO_2	1
Tabla 3. 1. Porcentaje atómico de elementos en MnO_2 mediante EDX.....	22
Tabla 3. 2. Porcentaje atómico de elementos en PPy/ SO_4^{2-}	33
Tabla 3. 3. Resultados EDX (% p/p.) para: MnO_2 y muestras de PPy/ MnO_2	37
Tabla 3. 4. Análisis elemental (CHNS) de muestras de PPy/ MnO_2 (% p/p.).....	38
Tabla 3. 5. Porcentaje atómico de elementos en la superficie de los materiales de PPy/ MnO_2	42
Tabla 3. 6. Análisis elemental (CHNS) de materiales binarios de PPy/Pal.....	45
Tabla 3. 7. Porcentaje atómico mediante XPS de los materiales ternarios de PPy/Pal.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Comportamiento electroquímico de materiales empleados en pseudocapacitores y baterías: a y c) voltamperometría cíclica y ciclos de carga-descarga de un material pseudocapacitivo, b y d) voltamperometría cíclica y ciclos de carga descarga de un material de batería en diferentes dimensiones. Modificado de [14].	6
Figura 1.2. Representación esquemática de la unidad octaédrica del MnO ₆ [10].	7
Figura 1.3. Representación esquemática de estructuras cristalinas del MnO ₂ [25].	8
Figura 1.4. Representación gráfica correspondiente al almacenamiento de carga en A) nanoestructuras de carbono, y B) polímeros intrínsecamente conductores [8].	11
Figura 1.5. <i>Representación gráfica del Polipirrol en estado dopado</i> [24].	12
Figura 1.6. Representación esquemática de los cambios de volumen del electrodo de PPy durante ciclos de carga-descarga a) primer ciclo b) 500 ciclos. Adaptado de [39].	12
Figura 1.7. Estructura cristalina de a) paligorskita, y b) sepiolita [49].	1
Figura 2. 1. Esquema representativo de la síntesis hidrotérmica de dióxido de manganeso en forma de barras.	6
Figura 2. 2. Esquema representativo del proceso de la síntesis de los sistemas binarios de PPy/MnO ₂ .	7
Figura 2. 3. Tratamientos ácidos aplicados a la Pal: a) Purificación con HCl y, b) tratamiento ácido con H ₂ SO ₄ .	8
Figura 2. 4. <i>Esquema representativo del proceso de la síntesis de los sistemas binarios de PPy/Pal.</i>	9
Figura 2. 5. Esquema representativo del proceso de la síntesis de los sistemas ternarios de PPy/MnO ₂ /Pal.	10
Figura 2. 6. Ejemplo de un electrodo de trabajo terminado. Dimensiones de 6x1 cm ² .	14
Figura 2. 7. Celda de 3 electrodos para pruebas electroquímicas.	15
Figura 2. 8. Ejemplo de ensamble de una celda simétrica para pruebas electroquímicas.	16
Figura 3. 1. Micrografías SEM de MnO ₂ a diferentes magnificaciones de: a) 5000x, y b) 20000x.	19
Figura 3. 2. Análisis elemental ED-X y composición química del MnO ₂ .	19
Figura 3. 3. Espectro FTIR del MnO ₂ .	20
Figura 3. 4. Análisis mediante XPS del MnO ₂ ; a) espectro general, b) espectro de alta resolución del orbital 2p y c) deconvolución del orbital O1s.	21
Figura 3. 5. Patrón de difracción por DRX de barras de α-MnO ₂ sintetizadas hidrotérmicamente.	23
Figura 3. 6. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 °K (P ₀ /P de 0.05 a 0.999) para el MnO ₂ .	24
Figura 3. 7. Micrografías SEM de la Pal prístina y con diferentes tratamientos: a) Prístina, b) Purificada c) Activación ácida con ácido sulfúrico.	25
Figura 3. 8. Espectro FTIR para paligorskita: Prístina (Pal), tratada con HCl (Pal1) y tratada con H ₂ SO ₄ (Pal2).	26
Figura 3. 9. Patrones de difracción de rayos X de paligorskita: a) Pal, b) Pal1 y c) Pal2.	27
Figura 3. 10. Espectro XPS completo de Paligorskita prístina y modificada con tratamiento ácido.	28

Figura 3. 11. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 °K (P ₀ /P de 0.05 a 0.999) y distribución de tamaño de poro para Pal, Pal1 y Pal2.	29
Figura 3. 12. Micrografías SEM de PPy.	30
Figura 3. 13. Espectro FTIR del PPy.	32
Figura 3. 14. Patrón de difracción por DRX del PPy dopado con iones SO ₄ ²⁻	33
Figura 3. 15. a) Espectro XPS completo del PPy y b) deconvolución del orbital N1s del PPy.	34
Figura 3. 16. Imágenes de MEB de a) MnO ₂ , b) PPy, c) PPy90/MnO ₂ , d) PPy70/MnO ₂ , y e) PPy50/MnO ₂	36
Figura 3. 17. Espectro FTIR para las muestras de PPy/MnO ₂ : a) PPy, b) PPy90/MnO ₂ , c) PPy70/MnO ₂ , y d) PPy50/MnO ₂	39
Figura 3. 18. Patrones XRD de; a) PPy90/MnO ₂ , b) PPy70/MnO ₂ , y c) PPy50/MnO ₂	40
Figura 3. 19. Ilustración esquemática de la formación de PPy-SO ₄ ²⁻ /MnO ₂ con morfología elongada.	41
Figura 3. 20. a) Espectro XPS general de las muestras de PPy/MnO ₂ ; y deconvolución de N1s para las muestras de: b) PPy90/MnO ₂ , c) PPy70/MnO ₂ , y d) PPy50/MnO ₂	42
Figura 3. 21. Micrografías MEB para los sistemas binarios de PPy/Pal: a) PPy95/Pal1, b) PPy90/Pal1, c) PPy70/Pal1, d) PPy95/Pal2, e) PPy90/Pal2 y f) PPy70/Pal2.	44
Figura 3. 22. Espectros FTIR para a) PPy95/Pal1, b) PPy90/Pal1, c) PPy70/Pal1, d) PPy95/Pal2, e) PPy90/Pal2, y f) PPy70/Pal2.	46
Figura 3. 23. Patrones de difracción de rayos X para Pal1, Pal2, PPy, y los compuestos binarios de PPy/Pal.	47
Figura 3. 24. a) Espectro XPS general para Pal, PPy y sus materiales binarios.	48
Figura 3. 25. a) Deconvolución del orbital N1s para; a) PPy95/Pal1, b) PPy90/Pal1, c) PPy70/Pal1, d) PPy95/Pal2, e) PPy90/Pal2 y f) PPy70/Pal2.	49
Figura 3. 26. Isotermas de adsorción de nitrógeno para a); 1) Pal, 2) Pal1, 3) Pal2 y b); 1) PPy, 2) PPy95/Pal1, 3) PPy90/Pal1, 4) PPy70/Pal1, 5) PPy95/Pal2, 6) PPy90/Pal2 y 7) PPy70/Pal2.	50
Figura 3. 27. Micrografías MEB para los sistemas ternarios de PPy/MnO ₂ /Pal1: a y c) PPy/MnO ₂ /Pal1; b y d) PPy/MnO ₂ /Pal2.	51
Figura 3. 28. Espectros EDX para a) PPy/MnO ₂ /Pal1, b) PPy/MnO ₂ /Pal2 y c) composición química en % (p/p).	52
Figura 3. 29. Espectros FTIR para los materiales ternarios de PPy/MnO ₂ /Pal.	53
Figura 3. 30. Espectro XPS general y deconvolución del orbital N1s para; PPy/MnO ₂ /Pal1 (a y c) y PPy/MnO ₂ /Pal2 (b y d).	54
Figura 3. 31. Isotermas de adsorción de nitrógeno para PPy/MnO ₂ /Pal y PPy50/MnO ₂ . En la Figura insertada se muestra la distribución de tamaños de poro para dichos materiales.	56
Figura 3. 32. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5-100 mVs) para electrodos con diferente contenido de MnO ₂ a) electrodo de MnO ₂ (19 mg) b) electrodo de MnO ₂ (7 mg); c) Capacitancia gravimétrica vs. velocidad de barrido y d) Capacitancia por unidad de área vs. velocidad de barrido.	58
Figura 3. 33. Caracterización electroquímica del PPy en 1M de Na ₂ SO ₄ , a) voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (5-100 mV s ⁻¹) y b) Capacitancia específica vs velocidad de barrido.	61
Figura 3. 34. Voltammogramas cíclicos de la respuesta de la capacitancia específica en celda de tres electrodos para los electrodos de; a) PPy/MnO ₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ y b) PPy50/MnO ₂ a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 50 y 100 mV s ⁻¹) en Na ₂ SO ₄ 1M. .	63
Figura 3. 35. Capacitancia específica en celda de tres electrodos de todas las muestras obtenidas de PPy/MnO ₂ a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 50, 100 mV s ⁻¹): a) capacitancia gravimétrica y b) capacitancia por unidad de área.	64

Figura 3. 36. Resultados de la impedancia de espectroscopia electroquímica de todas las muestras de PPy/MnO ₂ en celda de 3 electrodos: a) Diagrama de Nyquist y circuitos equivalentes para b) PPy y c) PPy90/MnO ₂ , PPy70/MnO ₂ y PPy50/MnO ₂	67
Figura 3. 37. Voltamperometrías cíclicas a 5 mV/s de materiales individuales de; a) PPy y b) Pal1, Pal2 y de la malla de acero 316.	68
Figura 3. 38. Voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido de: a) PPy95-Pal1, b) PPy90-Pal1, c) PPy70-Pal1, d) PPy95-Pal2, e) PPy90-Pal2, y f) PPy70-Pal2.....	69
Figura 3. 39. C _s vs velocidad de barrido de los materiales binarios de PPy/Pal. Pal1 es Pal purificada con HCl y Pal2 es Pal tratada con H ₂ SO ₄ , respectivamente	71
Figura 3. 40. Ciclos de carga-descarga a diferentes densidades de corriente (3-10 mA cm ⁻²) en una celda de tres electrodos para materiales de PPy/Pal: a) PPy95/Pal1, b) PPy90/Pal1, c) PPy70/Pal1, d) PPy95/Pal2, e) PPy90/Pal2, y f) PPy70/Pal2.	72
Figura 3. 41. a) Resultados experimentales y ajustados de la espectroscopia de impedancia electroquímica para los materiales de PPy y PPy/Pal en una celda de tres electrodos (el recuadro insertado corresponde a la zona de altas frecuencias), y b) circuitos equivalentes de los espectros de impedancia para PPy (arriba) y PPy/Pal nanocomposites (abajo).....	73
Figura 3. 42. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para los materiales ternarios de a) PPy50/MnO ₂ /Pal1 y b) PPy50/MnO ₂ /Pal2.	75
Figura 3. 43. C _s vs velocidad de barrido de los materiales binarios de, PPy/MnO ₂ y los materiales ternarios de PPy/MnO ₂ /Pal.	76
Figura 3. 44. a) Resultados experimentales y ajustados de la espectroscopia de impedancia electroquímica para los materiales de PPy y PPy/Pal (el recuadro insertado corresponde a la zona de altas frecuencias), y b) circuitos equivalentes de los espectros de impedancia para PPy (arriba) y PPy/Pal nanocomposites (abajo).	77
Figura 3. 45. Caracterizaciones electroquímicas del capacitor simétrico de PPy50/MnO ₂ : a) curva CV en Na ₂ SO ₄ 1 M a 20 mV s ⁻¹ , b) gráficos de carga/descarga a varias densidades de corriente, c) capacitancia específica contra diferentes densidades de corriente, y d) prueba de estabilidad cíclica.....	78
Figura 3. 46. Gráfico de Ragone del capacitor electroquímico simétrico de PPy50/MnO ₂ ; a) E y P gravimétrica, b) E y P por unidad de área.	81
Figura 3. 47. Caracterización electroquímica de las celdas con electrodos de PPy/Pal: a) curva CV en Na ₂ SO ₄ 1 M a 20 mV s ⁻¹ , b) gráficos de carga/descarga a varias densidades de corriente, c) gráficos de capacitancia específica contra diferentes densidades de corriente, y d) prueba de estabilidad cíclica.....	83
Figura 3. 48. Gráficos de Ragone de las celdas simétricas con electrodos de PPy/Pal; a) E y P gravimétrica, b) E y P por unidad de área.	84
Figura 3. 49. Caracterización electroquímica de las celdas con electrodos de PPy/MnO ₂ /Pal: a) curva CV en Na ₂ SO ₄ 1 M a 20 mV S ⁻¹ , b) gráficos de carga/descarga a varias densidades de corriente, c) gráficos de capacitancia específica contra diferentes densidades de corriente, y d) prueba de estabilidad cíclica.....	86
Figura 3. 50. Gráficos de Ragone de las celdas simétricas con electrodos de PPy/MnO ₂ /Pal; a) E y P gravimétrica, b) E y P por unidad de área.....	87
Figura 3. 51. Comparativo de celdas binarias y ternarias; a) Gráficos de Ragone y b) pruebas de ciclabilidad.	88

RESUMEN

El PPy almacena carga eléctrica a través de reacciones redox; sin embargo, exhibe reducida estabilidad cíclica a largo plazo debido a su inestabilidad dimensional provocada por cambios volumétricos durante el proceso de dopado-dedopado. Una de las estrategias para abordar este problema es el uso de nanomateriales que contribuyan a mejorar la estabilidad del PPy. En este trabajo se sintetizaron materiales compuestos de PPy con dos diferentes nanoestructuras usadas como templates; 1) nanobarras de óxido de manganeso (MnO_2) y 2) nanoarcilla de Paligorskita (Pal). Aún más, para incrementar el área superficial y porosidad de la Pal, ésta fue modificada con tratamientos ácidos. Las pruebas electroquímicas en celda de tres electrodos mostraron que todos los materiales binarios (PPy/Pal y PPy/ MnO_2) y ternarios (PPy/ MnO_2 /Pal) exhibieron mayores valores de capacitancia específica comparado con sus componentes individuales (PPy, MnO_2 , Pal). La mejora de la capacitancia específica de los materiales binarios y ternarios es atribuida principalmente al aumento del área superficial del PPy y al cambio en su morfología globular a una forma fibrilar o alargada promovida por el uso de Pal o MnO_2 . Los mejores materiales binarios y ternarios estudiados en celda de 3 electrodos fueron utilizados para ensamblar celdas electroquímicas simétricas. La celda con electrodo de PPy50/ MnO_2 (50%/50% de p/p inicial de Py/ MnO_2) exhibió los mayores valores de energía y potencia específica; sin embargo, mostró una estabilidad cíclica del 63%, después de 1000 ciclos de carga-descarga mientras que las celdas con electrodos de PPy/Pal exhibieron una estabilidad cíclica del 99% después de 1000 ciclos de carga-descarga. Por otra parte, se observó que la adición de Pal modificada con HCl (Pal1) al sistema binario de PPy50/ MnO_2 generó un material ternario de PPy/ MnO_2 /Pal1 cuya celda exhibió valores de energía específica más altos que las celdas binarias elaboradas con electrodos de PPy/Pal y una estabilidad cíclica del 99% después de 1000 ciclos de carga-descarga, lo que es notablemente superior que la celda elaborado con electrodos de PPy50/ MnO_2 .

ABSTRACT

PPy stores electrical charge through redox reactions; however, it exhibits reduced long-term cyclical stability due to its dimensional instability. The doping-doping process represents volumetric changes that over time cause the elements to be disconnected from the electrodes. One of the strategies to address this problem is the use of nanomaterials to improve the stability of PPy. In this work, PPy composite materials were synthesized with two different nanostructures used as templates; 1) manganese oxide (MnO_2), and 2) Palygorskite nanoclay (Pal). Furthermore, to increase the surface area and porosity of Pal, it was modified with two acid treatments. Electrochemical tests in a three-electrode cell showed that binary (PPy/Pal and PPy/ MnO_2) and ternary composites (PPy/ MnO_2 /Pal) exhibited higher specific capacitance values compared to their individual components (PPy, MnO_2 , Pal). The improvement in the specific capacitance is mainly attributed to the increase in the surface area of PPy and the change in its morphology from globular to a fibrillar or elongated shape promoted by the use of Pal or MnO_2 as templates. The best binary and ternary materials studied in a 3-electrode cell were used to assemble symmetrical electrochemical cells. The PPy50/ MnO_2 cell exhibited the highest energy and specific power values; however, it showed a cyclical stability of 63%, after 1000 charge-discharge cycles, while the PPy/Pal cells exhibited a cyclic stability of 99% after 1000 charge-discharge cycles. On the other hand, it was observed that the addition of Pal modified with HCL (Pal1) to the binary system of PPy50/ MnO_2 generated a ternary material of PPy/ MnO_2 /Pal1 whose cell exhibited higher specific energy values than the binary cells of PPy/Pal and a cyclic stability of the 99% after 1000 charge-discharge cycles, which is notably higher than the binary PPy50/ MnO_2 cell.

INTRODUCCIÓN

Los capacitores electroquímicos (CEs) son dispositivos de almacenamiento de energía que proporcionan mayor potencia y estabilidad cíclica que las baterías comunes; sin embargo, presentan menor energía específica lo que limita su aplicación práctica [1]. Así, los CEs se utilizan por ejemplo para el arranque de vehículos eléctricos o interruptores para puertas de cabina de aviones, que requieren una alta densidad de potencia y un tiempo de descarga corto [2]. Los electrodos de los CEs son los componentes que determinan su rendimiento por lo que se han empleado diversos materiales para su fabricación, con el objetivo de incrementar la energía almacenada en estos dispositivos tales como estructuras de carbono [3, 4], óxidos metálicos [5-7] y polímeros intrínsecamente conductores [8-10].

En años recientes, se han reportado la elaboración de electrodos para CEs basados en nanoestructuras de carbono (principalmente grafeno y nanotubos de carbono) con alta densidad de potencia y estabilidad cíclica [11]. Sin embargo, su capacidad de almacenamiento de energía es baja respecto a los materiales pseudocapacitivos como los óxidos metálicos y los polímeros intrínsecamente conductores [10]. Entre los materiales pseudocapacitivos, el dióxido de manganeso (MnO_2) es de particular interés debido a que presenta una capacitancia específica teórica de $\sim 1,370 \text{ F/g}$ [5]. En el caso de los polímeros intrínsecamente conductores destaca el polipirrol (PPy) con una capacitancia específica teórica de hasta $\sim 620 \text{ F/g}$ [8]. Sin embargo, estos materiales pseudocapacitivos presentan algunas desventajas como la baja estabilidad cíclica del PPy provocada por cambios de volumen durante ciclos de carga-descarga prolongados; y en el caso del MnO_2 , su alto grado de aglomeración, poca solubilidad en solventes polares y baja conductividad eléctrica (10^{-6} S/cm) [1]. Estos factores limitan su aplicación como electrodos en CEs. Sin embargo, se ha observado que la combinación de dos o más de estos materiales produce materiales compuestos con propiedades electroquímicas mejoradas respecto a sus componentes individuales. En este sentido, se ha demostrado que la capacitancia específica y ciclabilidad del PPy son mejoradas mediante el uso de templetes basados en nanoestructuras de carbono u óxidos metálicos [12]. Por ejemplo, sistemas binarios de PPy/ MnO_2 incorporando MnO_2 con geometría unidimensional genera materiales con una mayor capacitancia y ciclabilidad respecto a sus componentes individuales [12]. Los resultados anteriores se han atribuido a la formación de geometrías unidimensionales (promovidas por los templetes) las

cuales ofrecen una ruta más corta para la difusión iónica y electrónica en comparación a la comúnmente geometriaglobular compacta del PPy.

En este sentido, las arcillas fibrilares debido a su abundancia natural, bajo costo, alta área superficial específica, porosidad, estabilidad mecánica y sobre todo a su geometría en una dimensión podrían ser materiales prometedores para ser utilizados como templetos en la síntesis de polímeros intrínsecamente conductores para generar materiales compuestos con morfología fibrilar y propiedades electroquímicas mejoradas.

Existen pocos reportes del uso de Pal en la producción de materiales para la elaboración de electrodos para CEs. Por ejemplo, Liu et al. [13] Investigó el efecto de Pal modificado con rodamina B (Pal/RhB) sobre las propiedades electroquímicas de los materiales binarios de PPy/(Pal/RhB); los resultados indicaron que PPy/(Pal /RhB) exhibió una capacitancia específica 2.3 veces mayor que la del PPy. Sin embargo, la estabilidad cíclica de carga y descarga es limitada debido a que solamente retuvo el 76% de su capacitancia inicial después de 500 ciclos de voltamperometría, mientras que el PPy retuvo un 27% de su capacitancia inicial. Si bien la capacitancia del PPy se pudo mejorar con la inclusión de Pal, aun es necesario mejorar la estabilidad cíclica de estos materiales binarios.

Es posible maximizar el efecto de la Pal sobre las propiedades de almacenamiento mediante el incremento de su área superficial a través de tratamientos ácidos sin modificar la estructura cristalina y morfología fibrilar de la Pal: un incremento en la porosidad y área superficial pudiera favorecer la formación de una red interconectada de PPy con mayor número de sitios activos con una estabilidad dimensional aumentada. Por ejemplo, se ha reportado que la capacitancia específica de PPy aumentó considerablemente con la incorporación de nanotubos de carbono debido a su gran área de superficie activa y la estructura porosa del material binario resultante, lo que facilita la rápida difusión de los iones del electrolito en el electrodo [14].

En este estudio se propone la modificación superficial de la Pal con tratamientos ácidos moderados que aumenten el área superficial de la arcilla y al mismo tiempo conserven su estructura cristalina y morfología fibrilar para poder ser usada efectivamente como templete en la síntesis de PPy obteniendo morfología fibrilar con propiedades electroquímicas mejoradas. Por otra parte, se propone estudiar el efecto de la adición de Pal modificada en las propiedades electroquímicas de sistemas binarios de PPy/MnO₂. Un factor muy

importante considerado para la elaboración del material ternario es la similitud de la morfología de las nanobarras del MnO_2 y la morfología fibrilar de la Pal, lo cual podría beneficiar el mezclado de ambos materiales dentro de la matriz de PPy permitiendo la formación de una red interconectada que contribuya a mejorar la difusión iónica y electrónica y al mismo tiempo mejorar la estabilidad cíclica del PPy.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Dispositivos de almacenamiento de energía

Las baterías, los capacitores convencionales y los capacitores electroquímicos son actualmente las tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica para la mayoría de las aplicaciones prácticas. Cada uno de estos sistemas presenta diferentes características en términos de energía específica y potencia específica. En general, las baterías (ion Li) pueden almacenar altos intervalos de energía ($120\text{-}200 \text{ Wh kg}^{-1}$) con una potencia específica moderada que oscila entre $0.4\text{-}3 \text{ kW kg}^{-1}$; las cuales presentan un ciclo de vida relativamente corto ($\sim 1,000$ ciclos). En comparación con las baterías, los capacitores convencionales proporcionan una energía específica relativamente pequeña ($< 0,1 \text{ Wh kg}^{-1}$) pero presentan una elevada potencia específica ($\sim 10^2 \text{ kW kg}^{-1}$). Por otro lado, los capacitores electroquímicos tienen una potencia específica relativamente alta en comparación a las baterías ($5 - 55 \text{ kW kg}^{-1}$) y una energía específica intermedia ($4 - 8 \text{ Wh kg}^{-1}$), con una alta estabilidad durante ciclos de carga y descarga (hasta $100,000$ ciclos).

Las diferencias antes mencionadas entre los capacitores electroquímicos (CEDC o pseudocapacitores) y baterías se deben básicamente a que presentan diferentes mecanismos de almacenamiento de carga y a los materiales empleados para su fabricación. Por lo general, las baterías están diseñadas para proporcionar una alta energía específica ($\sim 200 \text{ Wh kg}^{-1}$) al almacenar la carga en el volumen de los materiales de electrodo a través de reacciones farádicas. Durante los ciclos de carga-descarga los electrodos experimentan cambios en su estructura debido a que las reacciones farádicas no son siempre reversibles, lo que disminuye su ciclo de vida. Por el contrario, en los CEDC la carga se almacena en la interface electrodo-electrolito en la doble capa electroquímica mientras que en los pseudocapacitores la carga se almacena mediante reacciones redox reversibles, adsorción-desorción de iones, y la intercalación-desintercalación de iones; con estos mecanismos se logra una potencia específica mucho mayor (1-2 órdenes de magnitud mayor que la de los materiales usados en baterías) a expensas de una menor energía específica .

1.2 Pseudocapacitores

Aunque los pseudocapacitores también presentan procesos de almacenamiento de carga mediante doble capa electroquímica, la principal contribución de su almacenamiento de carga se origina mediante el mecanismo de almacenamiento basado en reacciones redox, la electroadsorción e intercalación/desintercalación de iones que se desarrollan en la interface electrodo-electrolito y son las responsables de la acumulación y liberación de carga durante los ciclos de carga-descarga. Las rápidas reacciones redox que ocurren en estos materiales actúan como capacitancia (de ahí el nombre de pseudocapacitancia) y es intrínseca a la naturaleza de materiales como los óxidos metálicos, los cuales pueden usarse en escala nanométrica o en *bulk*. Sin embargo, ciertos materiales como el LiCoO_2 presentan un comportamiento tipo batería cuando se emplean en *bulk* pero también pueden exhibir una pseudocapacitancia cuando se emplean en escala nanométrica <10 nm, esta pseudocapacitancia extrínseca es debida a que el material a nanoescala presenta una gran cantidad de sitios de almacenamiento de cationes (Li^+ para el caso del LiCoO_2) en su superficie o en la región cercana a su superficie. Es importante mencionar que el concepto de pseudocapacitancia aún se está definiendo pero lo que se emplea actualmente para distinguir si un material tiene un comportamiento pseudocapacitivo o tipo batería es mediante su análisis electroquímico empleando técnicas de caracterización como voltamperometría cíclica y ciclos de carga-descarga [15], como se presenta en la Figura 1.1. Un material pseudocapacitivo muestra una corriente constante frente al cambio del potencial en una prueba de voltamperometría cíclica (Figura 1.1a), mientras que un material de batería exhibe picos de oxidación y reducción (Figura 1.1b). En ciclos de carga-descarga se observa que los materiales intrínsecamente pseudocapacitivos presentan una respuesta lineal del voltaje independientemente de la escala en la que se empleen (Figura 1.1c) mientras que ciertos materiales empleados en baterías exhiben una respuesta no lineal (tipo batería) cuando se emplean en *bulk* aunque cuando se utilizan en escala nanométrica exhiben un comportamiento tipo pseudocapacitivo (ver Figura 1.1d).

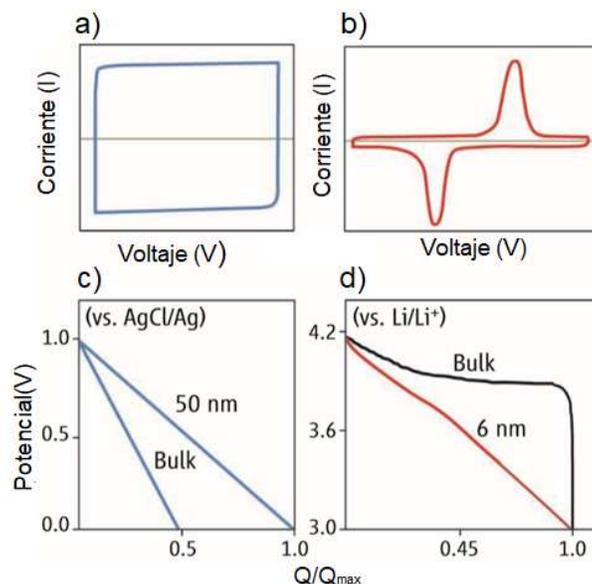


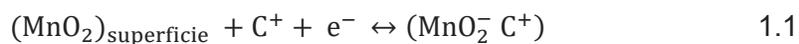
Figura 1.1. Comportamiento electroquímico de materiales empleados en pseudocapacitores y baterías: a y c) voltamperometría cíclica y ciclos de carga-descarga de un material pseudocapacitivo, b y d) voltamperometría cíclica y ciclos de carga descarga de un material de batería en diferentes dimensiones. Modificado de [15].

Los materiales pseudocapacitivos son de gran interés debido al número de electrones (e^-) transferidos durante el proceso redox (1-2 e^-) en comparación con la carga capacitiva de la doble capa eléctrica (DCE) que desciende hasta $\sim 0.18 e^-$. Así, la pseudocapacitancia puede ser 10-100 veces mayor que la EDL [16]. Los óxidos metálicos de transición (MnO_2 , RuO_2 , NiO , etc.), y los polímeros intrínsecamente conductores (polianilina, polipirrol, politiofeno, etc.) son los materiales más frecuentemente empleados en pseudocapacitores y pueden contribuir a una mayor capacitancia (dependiendo de las condiciones de síntesis) que los CEDC debido a sus rápidas y reversibles reacciones superficiales redox.

1.3 Electrodo basado en dióxido de manganeso

Entre los materiales empleados para fabricar electrodos para pseudocapacitores el dióxido de manganeso (MnO_2) es el segundo material más estudiado (después del RuO_2) debido a su bajo costo, abundancia natural, baja toxicidad y gran capacitancia teórica ($\sim 1370 F g^{-1}$) [17]. El almacenamiento de carga del MnO_2 surge del cambio en su estado de oxidación III a IV. Se han propuesto dos mecanismos para explicar su comportamiento de almacenamiento de carga [5, 18]. El primer mecanismo implica la adsorción/desorción de cationes C^+ ($C^+ = Na^+, H^+, K^+$) o protones (H^+) del electrolito en la superficie del material (ecuación 1.1). El segundo mecanismo ocurre en estructuras cristalinas de MnO_2 en donde

el tamaño de los túneles o la distancia interlamina permite la intercalación/desintercalación de cationes (C^+) o protones (H^+) del electrolito en el bulk del material (ecuación 1.2); de acuerdo al comportamiento electroquímico, estos procesos se asocian generalmente con procesos pseudocapacitivos, aunque en algunos estudios el mecanismo de intercalación/desintercalación tiene un comportamiento tipo batería.



La capacitancia del electrodo de MnO_2 está influenciada por varios factores como la estructura cristalina, morfología, masa del material activo en el electrodo, conductividad eléctrica y el electrolito utilizado [17]. Respecto a la estructura cristalina, el MnO_2 presenta varias formas cristalográficas (α , β , γ , δ , λ), todas estas estructuras consisten de una serie de formas alotrópicas basadas en bloques de construcción octaédricos de MnO_6 . La Figura 1.2 muestra una representación del bloque básico del MnO_6 en donde los átomos de oxígeno se encuentran distribuidos en las esquinas del octaedro y el átomo de Mn se encuentra ubicado en el centro.



Figura 1.2. Representación esquemática de la unidad octaédrica del MnO_6 [10].

En la Figura 1.3 se observa el apilamiento de octaedros de MnO_6 generando estructuras de una dimensión (tipo túnel), dos dimensiones (laminares) o tres dimensiones (espinel). La estructura del α - MnO_2 presenta una doble cadena de octaedros de MnO_6 los cuales

comparten las esquinas y forman intersticios con dimensiones de $\sim 4.6 \times 4.6 \text{ \AA}$. La estructura $\gamma\text{-MnO}_2$ presenta intersticios con dimensiones de $2.3 \times 4.6 \text{ \AA}$ mientras que la estructura de $\beta\text{-MnO}_2$ exhibe sitios intersticiales con dimensiones de $\sim 2.3 \text{ \AA}$ formados por una sola cadena de octaedros de MnO_6 . La estructura de $\delta\text{-MnO}_2$ consiste en una estructura laminar de dos dimensiones con una separación interlaminar de 7 \AA . Finalmente, la forma $\lambda\text{-MnO}_2$ consiste en una estructura cubica interconectada. Las estructuras (α , β , γ , δ , λ) difieren en la forma en que los octaedros de MnO_6 están interconectados y como consecuencia poseen estructuras unidimensionales, (1D), inter-capas (2D) y espinela (3D), con tamaños de intersticios de diferentes magnitudes (ver Figura 1.3).

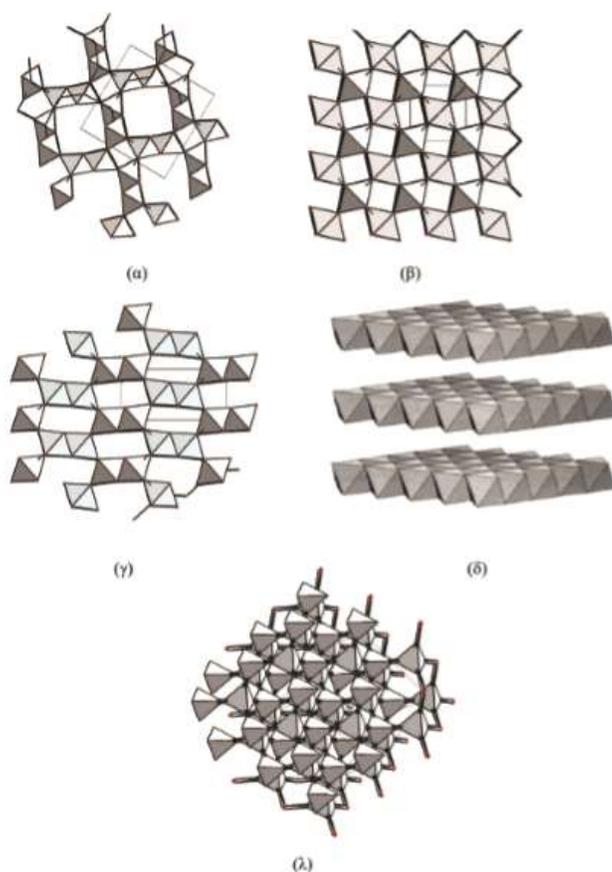


Figura 1.3. Representación esquemática de estructuras cristalinas del MnO_2 [25].

Las propiedades de capacitancia originadas por el mecanismo de intercalación/desintercalación de protones o cationes solamente se llevarían a cabo en las estructuras cristalográficas que poseen espacios suficientes para acomodar dichos iones o cationes

[19]. Así, se esperaría que las estructuras cristalinas con un tamaño de intersticio de 4.6 \AA o una separación interlaminar de 7 \AA que permitan acomodar los iones o cationes durante el proceso de almacenamiento de carga presentarían valores de capacitancia específica más altas respecto a estructuras con tamaño de intersticios de menor tamaño. Sin embargo, el estudio realizado por Devaraj *et al.* [19] mostró que la capacitancia específica de electrodos basados en MnO_2 con diferentes estructuras cristalográficas disminuye en el orden siguiente: $\alpha > \delta > \gamma > \lambda > \beta$. Se infiere que la capacidad de almacenamiento de carga en una determinada estructura cristalina de MnO_2 depende principalmente de factores físicos como la morfología, área superficial, porosidad y conductividad eléctrica.

Hasta ahora, se han desarrollado y caracterizado electroquímicamente nanoestructuras de MnO_2 con diferentes morfologías y estructuras como nano-hojuelas de fase α [20], nanoesferas de fase δ [21], nanoflores, nanocables de fase α [22, 23], nanobarras de fase α [24-27] o β [28], y nanotubos de fase α [29], entre otras morfologías empleando distintos métodos de síntesis con el objetivo de incrementar la capacitancia específica de los electrodos basados en MnO_2 . La Tabla 1.1 presenta un compendio de trabajos previos sobre electrodos de MnO_2 , donde se hace hincapié en la capacitancia específica y ciclabilidad determinadas en condiciones específicas del estudio.

Tabla 1.1. Electrodos de capacitores electroquímicos basados en MnO_2

Masa de material (mg/cm ²)	Ventana de potencial	Electrolito	Capacitancia específica (F/g)	Ciclabilidad (% Retención de CE)	Referencia
N/D	0-1 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	108 (4 A g ⁻¹)	99% en 500 ciclos	[30]
0.8	-0.1-0.9 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	326.9 (1 A g ⁻¹)	100% en 10000 ciclos	[20]
N/D	-0.2-0.8 V	1M Na ₂ SO ₄	299 (5 mV s ⁻¹)	97.6% en 1000 ciclos	[21]
N/D	0-0.8 V vs Hg/HgO	1 M LiOH	121.5 (0.1 A g ⁻¹)	71% en 500 ciclos	[22]
N/D	0-1 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	251 (1 A g ⁻¹)	98.9% en 3000 ciclos	[30]
1	0 - 1 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	158 (1 A g ⁻¹)	78% en 2000 ciclos	[31]

2	0-0.8 V vs SCE	1M KOH	535 (0.5 A g ⁻¹)	~79% en 3000 ciclos	[24]
N/D	-1-1 V vs Ag/AgCl	1M LiClO ₄	245 (50 mV s ⁻¹)	N/D	[28]
N/D	-0.4-0.6 V vs Ag/AgCl	1M KOH	298 (5 mV s ⁻¹)	94% en 1000 ciclos	[31]
N/D	-0.2-0.8 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	311.5 (0.3 A g ⁻¹)	80% en 2000 ciclos	[32]
2	0-0.9 V vs SCE	0.1 M Na ₂ SO ₄	150 (5mV s ⁻¹)	N/D	[18]
N/D	0-1 V vs Ag/AgCl	0.1M Na ₂ SO ₄	166.2 (0.2 A g ⁻¹)	N/D	[33]
0.5	0-0.8 V vs Ag/AgCl	1M Na ₂ SO ₄	220 (5mV s ⁻¹)	N/D	[29]
N/D	-0.2-0.8 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	152 (0.5 A g ⁻¹)	87% en 100 ciclos	[34]

N/D no disponible

1.4 Electroodos basados en polipirrol

Los polímeros eléctricamente conductores tienen un gran potencial para ser usados como electrodos en supercapacitores , debido a que éstos presentan una mayor energía específica en comparación con los materiales que presentan la doble capa eléctrica (nanoestructuras de carbono), y a que las reacciones redox en los polímeros intrínsecamente conductores se llevan a cabo en la masa del material lo que incrementa la energía almacenada (Figura 1.4) [8].

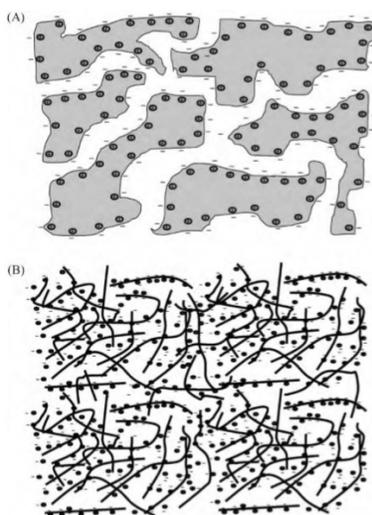


Figura 1.4. Representación gráfica correspondiente al almacenamiento de carga en A) nanoestructuras de carbono, y B) polímeros intrínsecamente conductores [8].

Los polímeros intrínsecamente conductores más estudiados como electrodos de capacitores electroquímicos son el polipirrol, polianilina, y derivados de politiofeno. Dentro de estos polímeros intrínsecamente conductores, el polipirrol (PPy) es de especial interés debido a que es un material práctico como resultado de su elevada conductividad eléctrica (0.01-50 S/cm), baja toxicidad, bajo costo y relativa facilidad de síntesis; sin embargo, existen dos problemas críticos que necesitan ser resueltos antes de su comercialización. El primero es el limitado número de ciclos de carga-descarga (>1000) causado por la degradación a altos potenciales de trabajo y los cambios de volumen durante el proceso de reducción/oxidación [35]. El segundo problema radica en el intervalo de potencial de trabajo del PPy (0-0.6 V en soluciones acuosas) y la baja tasa de difusión de iones del electrolito en el polímero a altas velocidades de trabajo; estos factores limitan la energía y potencia específica proporcionado por el electrodo de PPy, respectivamente.

Para el caso del polipirrol (PPy), su capacitancia surge de un proceso de dopado que involucra la introducción de vacancias positivas, por lo que la carga positiva residual sobre el polímero se equilibra con la carga negativa de un anión dopante [36, 37]. En el PPy, el número máximo permitido de aniones dopantes que pueden introducirse es una relación de un anión por cada tres unidades de monómero de pirrol (Py). Los aniones dopantes

comunes son Cl^- , ClO_4^- y SO_3^- . Una representación esquemática de un segmento dopado de la cadena de PPy se presenta en la Figura 1.5.

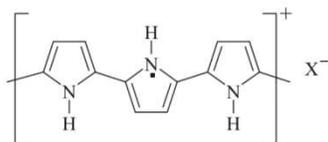


Figura 1.5. Representación gráfica del Polipirrol en estado dopado [24].

Se puede lograr almacenar energías específicas más elevadas mediante el aumento del nivel de dopado; sin embargo, esto viene acompañado de un mayor cambio de volumen del material debido al aumento del número de contra-iones en el PPy. El cambio de volumen o hinchamiento provoca una falla mecánica del electrodo (ver Figura 1.6), provocando una disminución de la capacitancia específica y conductividad eléctrica durante ciclos prolongados de carga/descarga [35]. En la Figura 1.6 se representa de manera esquemática el cambio de volumen que ocurre en un electrodo de polipirrol después de los ciclos de carga-descarga.

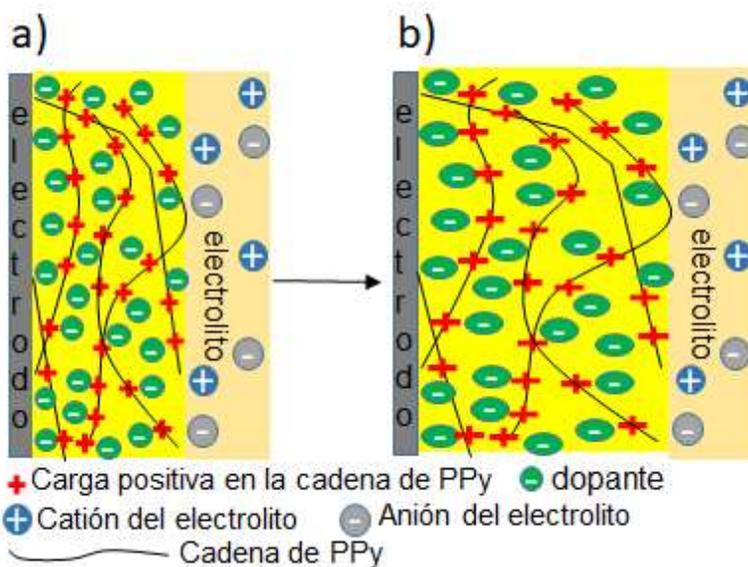


Figura 1.6. Representación esquemática de los cambios de volumen del electrodo de PPy durante ciclos de carga-descarga a) primer ciclo b) 500 ciclos. Adaptado de [39].

Por otro lado, el PPy puede ser sintetizado por oxidación química o por síntesis electroquímica [35-38]. Se han estudiado las propiedades electroquímicas de varios

electrodos basados en PPy obtenidos por oxidación química dando como resultado un gran intervalo de capacitancias específicas dependiendo de la morfología del PPy, la ventana de potencial empleada, electrolito y otros factores. En la Tabla 1.2 se muestra un compendio de los trabajos previos referentes a electrodos de pseudocapacitores basados en PPy. Es importante recalcar la baja masa de material activo (≥ 5 mg) empleado en los electrodos de PPy.

Tabla 1.2. Caracterización electroquímica en media celda para materiales de electrodos de CEs basados en PPy.

Masa de material (mg/cm ²)	Ventana de potencial	Electrolito	Capacitancia específica (Fg ⁻¹)	Ciclabilidad (% Retención de CE)	Referencia
5	-0.2-0.5 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	420 (1.5 A g ⁻¹)	97.8% en 800 ciclos	[39]
1 mg	-0.2-0.8 V vs Ag/AgCl	1M H ₂ SO ₄	26 (5 mV s ⁻¹)	72% en 1000 ciclos	[40]
N/D	0.1-0.7 V vs SCE	1M KCl	576 (0.2 A g ⁻¹)	82% en 1000 ciclos	[41]
N/D	-0.5-0.5 V vs SCE	1 M KCl	47.7 (3, mA cm ⁻²)	N/D	[42]
N/D	-0.6-0.8 V vs SCE	1.0 M NaNO ₃	163 (0.02 A/cm ²)	27% en 500 ciclos	[13]
1	-0.4-0.6 V vs SCE	0.5M Na ₂ SO ₄	362 (5 mV s ⁻¹)	82% en 500 ciclos	[43]

N/D no disponible

1.5 Electrodo basados en sistemas binarios de PPy/MnO₂

Como se ha discutido en las secciones anteriores, se considera que el MnO₂ es un material muy prometedor para su empleo en capacitores electroquímicos debido a sus características pseudocapacitivas, bajo costo, etc. Sin embargo, los resultados publicados hasta ahora han mostrado que la capacitancia específica de varias nanoestructuras puras de MnO₂ están en el intervalo de 100-468 F g⁻¹ [44]. La baja capacitancia específica del

MnO₂ respecto al valor teórico (1370 F g⁻¹) está determinada en última instancia por su baja conductividad eléctrica (10⁻⁴-10⁻⁶ Scm⁻¹) que disminuye la cinética de las reacciones electroquímicas, especialmente en una condición de operación de alta velocidad de corriente de descarga. Para superar esta desventaja y mejorar el comportamiento electroquímico de MnO₂, se han desarrollado materiales binarios de MnO₂ con materiales conductores como el PPy. Recientemente, varios grupos de investigación han demostrado que la interacción sinérgica de MnO₂ y PPy mejora la capacitancia específica y la estabilidad mecánica de los electrodos compuestos (Tabla 1.3). Dentro de las diferentes metodologías reportadas para la síntesis de los compuestos de PPy/MnO₂, la polimerización *in situ* de pirrol sobre MnO₂ utilizando KMnO₄ o FeCl₃ ha producido materiales binarios de MnO₂/PPy de una dimensión con propiedades electroquímicas superiores que las de los materiales individuales .

Tabla 1.3. Caracterización electroquímica en media celda para materiales de electrodos de CEs en base a PPy y materiales binarios de PPy/MnO₂.

Material	Masa de material (mg/cm ²)	Ventana de potencial	Electrolito	Capacitancia específica (CE) en (F/g)	Ciclabilidad (% de Retención de CE)	Referencia
PPy/MnO ₂	2	0-1 V vs Ag/AgCl	1M Na ₂ SO ₄	403 (1A/g)	88.6% en 800 ciclos y 2A	[45]
PPy	2	0-1 V vs Ag/AgCl	1M Na ₂ SO ₄	~70 (1A/g)	55% en 800 ciclos	[45]
PPy/MnO ₂	2	0-1 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	141.6 (2 mA/cm ²)	N/D	[46]
MnO ₂	2	0-1 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	73.7 (2 mA/cm ²)	N/D	[46]
PPy/MnO ₂	N/D	-0.2-0.8 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	225 (50 mV/s)	90% en 1000 ciclos	[42]
PPy	N/D	-0.2-0.8 V vs SCE	1M Na ₂ SO ₄	150 (50 mV/s)	N/D	[42]
MnO ₂	N/D			125 (50 mV/s)	90% en 1000ciclos	[42]
PPy/MnO ₂	4	-0.4-0.6 V vs SCE	1M KCl	328 (3 mA/cm ²)	89% en 500 ciclos	[12]
MnO ₂	4	-0.4-0.6 V vs SCE	1M KCl	90 (3 mA/cm ²)	N/D	[12]
PPy	4	-0.4-0.6 V vs SCE	1M KCl	142 (3 mA/cm ²)	N/D	[12]
PPy/MnO ₂	1	-0.1- 0.9 V vs SCE	0.5 M Na ₂ SO ₄	362 (5 mV/S)	90% en 500 ciclos	[43]
PPy	1	-0.1- 0.9 V vs SCE	0.5M Na ₂ SO ₄	310 (5 mV/s)		[43]
PPy/MnO ₂	3	-0.2-0.7 V vs SCE	2 M KCl	318 (2 mV/s) 323 (1 A/g)	90.6% en 1000 ciclos	[47]
MnO ₂	3	0-0.8 V vs SCE	2 M KCl	123 (2 mV/s) 118 (1 A/g)	88.8% en 1000 ciclos	[47]

PPy	3	-0.4-0.5 V vs SCE	2 M KCl	257 (2 mV/s) 252 (1 A/g)	75.7% en 1000 ciclos	[47]
PPy/MnO ₂	N/D	0.005-1 V vs SCE	0.5M Na ₂ SO ₄	352.8 (8 mA/cm ²)	91.2% en 100 ciclos	[48]
MnO ₂	N/D	0.005-1 V vs SCE	0.5M Na ₂ SO ₄	103.5 (8 mA/cm ²)	N/D	[48]
PPy	N/D	0.005-1 V vs SCE	0.5M Na ₂ SO ₄	242.6 (8 mA/cm ²)	N/D	[48]

*N/D= no disponible

1.6 Electrodo basado en sistemas binarios de PPy/nanoarcillas fibrilares

Las arcillas son materiales que surgen a partir de la agregación de silicatos de aluminio derivados del proceso de descomposición de distintos minerales. Las nanoarcillas son principalmente empleadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos en donde al menos una de las dimensiones de la arcilla se encuentra en escala nanométrica. Las partículas minerales más utilizadas en los nanocompuestos poliméricos son las arcillas del grupo de las esmectitas, principalmente la montmorillonita con estructura laminar .

En la preparación de nanocompuestos poliméricos arcillosos también se han utilizado arcillas fibrosas como la sepiolita (Sep) y la Paligorskita (Pal). Como se observa en la Figura 1.7, éstas son arcillas naturales de morfología fibrosa con una estructura cristalina compuesta de dos capas tetraédricas de silicio y una capa central de hidróxido de magnesio que puede contener sustituciones isomorfas de cationes trivalentes (principalmente Al^{3+}). Estas arcillas presentan túneles o canales zeolíticos de diferentes dimensiones; por ejemplo, las dimensiones del intersticio de la Pal es de 1.8 nm (Figura 1.7a) y para la sepiolita de 2.67 nm (Figura 1.7b) .

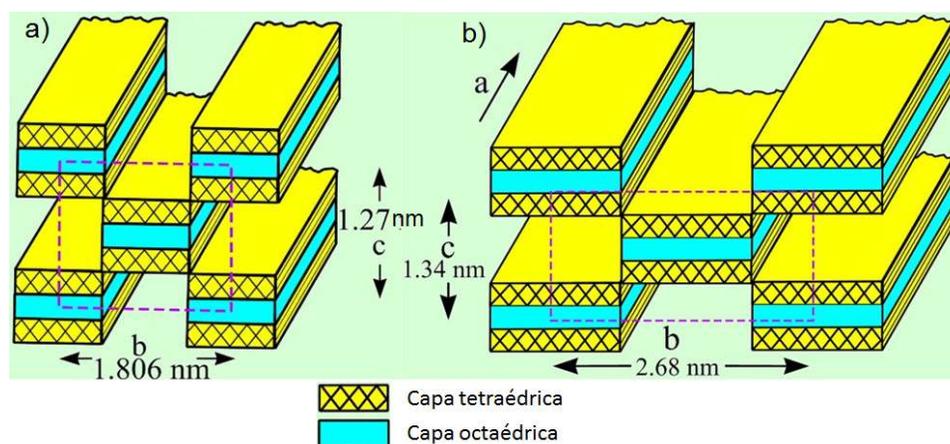


Figura 1.7. Estructura cristalina de a) paligorskita, y b) sepiolita [49].

Una característica notable de las arcillas fibrosas es que su superficie externa está cubierta por grupos silanol ($Si-OH$) permitiendo la preparación de derivados orgánicos de estos silicatos. De esta forma, la superficie de la sepiolita o Pal puede modificarse fácilmente por reacción con organosilanos y otros reactivos como epóxidos e isocianatos. De manera

similar a la montmorillonita, la carga eléctrica negativa debida a sustituciones isomorfas de cationes de aluminio o magnesio se compensa con cationes en la superficie que pueden ser intercambiados por tratamiento con surfactantes catiónicos en solución [49]. Estas características junto a sus propiedades mecánicas, estabilidad térmica, mesoporosidad, área superficial mayor a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y bajo costo ha motivado el estudio de las nanoarcillas en diversas aplicaciones que van desde catálisis, refuerzo en nanocompuestos poliméricos, adsorbentes, etc. [49]. Aunque las nanoarcillas fibrilares presentan baja conductividad eléctrica, éstas se han mezclado con polímeros intrínsecamente conductores y en algunos casos se ha observado que contribuyen a mejorar la conductividad eléctrica de estos materiales.

Las nanoarcillas fibrilares son materiales poco estudiados en relación con las nanoarcillas laminares como materiales de electrodos de capacitores electroquímicos; sin embargo, podrían tener muchas ventajas en comparación con las arcillas laminares. Por ejemplo, la morfología fibrosa de este tipo de arcillas permite su uso como templete para la formación de una red conductiva al emplearse con polímeros intrínsecamente conductores lo que resulta en valores de conductividad más elevados que cuando se utiliza montmorillonita [50, 51]. De esta manera se han realizado algunas investigaciones respecto al empleo de Pal o Sep como electrodos en capacitores electroquímicos. Por ejemplo, Chan *et al.* [42] prepararon electrodos para capacitores electroquímicos utilizando PPy, Sep/PPy y Sep modificada/PPy (66% p/p sepiolita) mediante polimerización *in-situ*. En ese estudio se utilizó un surfactante (CTAB) para modificar la superficie de la Pal. La capacitancia específica de estos materiales evaluada mediante ciclos galvanostáticos de carga-descarga a 3 mA cm^{-2} empleando una celda de tres electrodos mostraron valores de capacitancias específicas de 47.7, 153.2 y 164.9 F g^{-1} , respectivamente. Los resultados sugieren que la modificación superficial de sepiolita con una surfactante mejora la compatibilidad entre el PPy y la Sep mejorando así la conductividad eléctrica y capacitancia específica del material binario. Wang *et al.*, [13] sintetizaron materiales con base en Pal modificado con Rhb (Rodamina b) para producir compuestos de PPy/Rhb/PPy para su empleo como electrodos de capacitores electroquímicos. Los resultados en celda de 3 electrodos mostraron que la modificación superficial de la Pal (30% p/p) mejoró significativamente las propiedades de almacenamiento de carga del material binario, obteniéndose una capacitancia específica máxima de 513 F g^{-1} a 0.002 A cm^{-2} y reteniendo un 76 % de su capacitancia específica

inicial después de 500 ciclos de VC. Li *et al.*, [52] fabricaron electrodos en base a paligorskita/óxido de níquel (NiO) empleando un método hidrotérmico. Los resultados en celda de 3 electrodos muestran que el óxido de níquel se dispersó homogéneamente sobre la superficie de la Pal generando un material binario con una elevada área superficial específica y adecuada distribución de tamaños de poro (mesoporos) que favorecieron una mejor difusión de los iones del electrolito en el material binario contribuyendo a que el NiO en el nanocompuesto de Pal/NiO obtenga una capacitancia específica máxima de 1085 F g^{-1} mientras que para el electrodo de NiO puro se obtuvo una capacitancia de 334 F g^{-1} , ambas obtenidas a una densidad de corriente de 0.25 A g^{-1} . Sin embargo, la reducida conductividad eléctrica y degradación del material binario restringió el número de ciclos de carga-descarga (manteniendo 80.6 % de su capacitancia inicial después de 350 ciclos). Aunque los autores sugieren un comportamiento pseudocapacitivo, analizando el comportamiento del voltamperograma se observa que la corriente presenta un pico dependiente del potencial en el rango de potencial estudiado, por lo tanto, este comportamiento es asociado a uno tipo batería. Los trabajos previamente reportados basados en materiales híbridos con nanoarcillas fibrilares para electrodos de capacitores electroquímicos demuestran que existe un gran potencial para la aplicación de estos materiales y que aún se necesita investigar más sistemas híbridos basados en Pal, empleando óxidos metálicos con estructuras novedosas que permitan mejorar la capacitancia específica de estos sistemas, además de estudiar la incorporación de materiales conductores (por ejemplo los polímeros intrínsecamente conductores como el PPy, PANI o politiofenos) que contribuyan a disminuir la resistencia eléctrica de dichos materiales y al mismo tiempo aporten propiedades de pseudocapacitancia.

1.7 Hipótesis

La estabilidad cíclica y la capacitancia específica de electrodos a base en PPy pueden mejorarse con la adición de estructuras fibrilares como Pal y/o MnO₂ mediante la generación de sistemas binarios o ternarios que permitan combinar la capacitancia y conductividad eléctrica del PPy; la capacitancia del MnO₂; y el área superficial, porosidad y estabilidad dimensional de la Pal.

1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Estudiar las propiedades electroquímicas de compuestos binarios y ternarios con base en Polipirrol, Paligorskita y Dióxido de manganeso para su posible aplicación en la elaboración de electrodos de capacitores electroquímicos.

1.8.2 Objetivos específicos

1. Determinar el efecto de la adición de Pal modificada superficialmente con tratamientos ácidos sobre las propiedades de almacenamiento de energía y estabilidad cíclica del PPy.
2. Determinar el efecto de la adición de barras de MnO₂ en las propiedades de almacenamiento de energía y estabilidad cíclica del PPy.
3. Determinar las principales características morfológicas, fisicoquímicas, y propiedades de almacenamiento de carga de materiales ternarios de PPy/Pal/MnO₂ mediante polimerización *in situ* de PPy en presencia de Pal y MnO₂.

CAPITULO 2

SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El mineral de Pal se obtuvo de una veta en Chapab, México. La modificación superficial de la Pal se realizó con ácidos sulfúrico (7664-93-9) y clorhídrico (CASH: 7647-01-0) ambos de J.T Baker. Para la síntesis del MnO₂ se empleó permanganato de potasio en polvo de Sigma Aldrich (CAS: 7722-64-7, tamaño de partícula: ≤150 μm (DLS), y ácido nítrico de J.T.Baker (CAS: 7697-37-2) ambos de grado analítico. Para la síntesis del PPy se empleó como precursor el monómero de pirrol de Sigma Aldrich el cual fue destilado previamente a su uso (CAS: 109-97-7). Se utilizó Persulfato de amonio (CAS: 7727-54-0) como agente oxidante y P-tolueno sulfonato de sodio como surfactante (CASH: 657-84-1), ambos de Sigma Aldrich. Para la elaboración del electrodo de trabajo se empleó una malla de acero inoxidable 316 adquirida en Sistemas de Ingeniería Integral DOGU SA de CV, aglutinante de politetrafluoroetileno (Teflón®) en dispersión al 60% en H₂O de la marca Sigma-Aldrich, CAS: 9002-84-0, un material conductor *carbon black* Super P® de la marca Alfa Aesar (CAS: 1333-86-4) y como electrolito se utilizó Na₂SO₄ de Sigma Aldrich (CASH: 7757-82-6).

2.2 Métodos de síntesis de materiales individuales, binarios o ternarios

2.2.1 Síntesis del dióxido de manganeso

El dióxido de manganeso (MnO₂) se sintetizó en forma de nanobarras con una estructura cristalina tipo α, partiendo de permanganato de potasio (KMnO₄) y ácido nítrico (HNO₃) como compuestos precursores. La síntesis se realizó siguiendo la metodología propuesta por Yin *et al.* [24]. El procedimiento consiste en adicionar 12.5 mmol de KMnO₄ a una solución de 75 mL de ácido nítrico a 0.2 M y manteniendo la mezcla bajo agitación constante por 30 min. La solución anterior se colocó en una autoclave de teflón con capacidad de 100 mL y la solución se hizo reaccionar a una temperatura de 160 °C por 24 h. La autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto obtenido se lavó con agua desionizada y etanol, el material resultante se secó a 50 °C por 12 h. La Figura 2.1 muestra esquemáticamente el proceso descrito anteriormente.

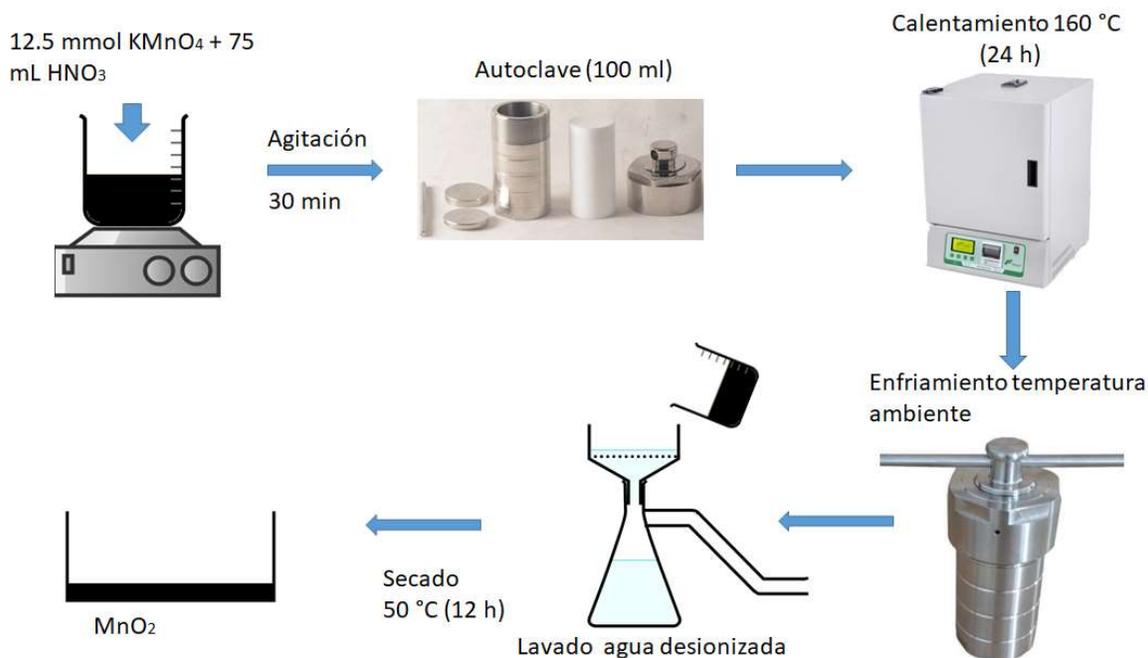


Figura 2.1. Esquema representativo de la síntesis hidrotérmica de dióxido de manganeso en forma de barras.

2.2.2 Síntesis de PPy empleando MnO_2

Las muestras de PPy obtenidas empleando MnO_2 se obtuvieron mediante polimerización *in situ* siguiendo la metodología reportada por Liu *et al* [53]. La metodología consistió en dispersar 4.16 g de P-tolueno sulfonato de sodio (sts) en 100 mL de agua desionizada y se adicionó una cantidad apropiada de MnO_2 en porcentaje en peso en relación Py/ MnO_2 90/10, 70/30 50/50, considerando que la densidad del Py a 25 °C es de 0.97 g/mL. La mezcla se dispersó mediante baño ultrasónico para después agregar 1 mL de Py manteniendo la mezcla bajo agitación magnética por 30 min manteniendo un rango de temperatura entre 0-5 °C. Posteriormente, 20 mL de una solución acuosa del agente oxidante APS (0.9 g de APS) se adicionó por goteo a la mezcla anterior con el fin de comenzar la polimerización cuyo tiempo de reacción fue de 12 h. Los precipitados resultantes se lavaron con agua desionizada y etanol varias veces. Finalmente, las muestras obtenidas se secaron en vacío a 60 °C durante 24 h y luego las muestras fueron designadas como PPy90/ MnO_2 , PPy70/ MnO_2 , y PPy50/ MnO_2 . La Figura 2.2 muestra

esquemáticamente el proceso descrito anteriormente. La síntesis del PPy se realizó bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, pero sin la adición de MnO_2 .

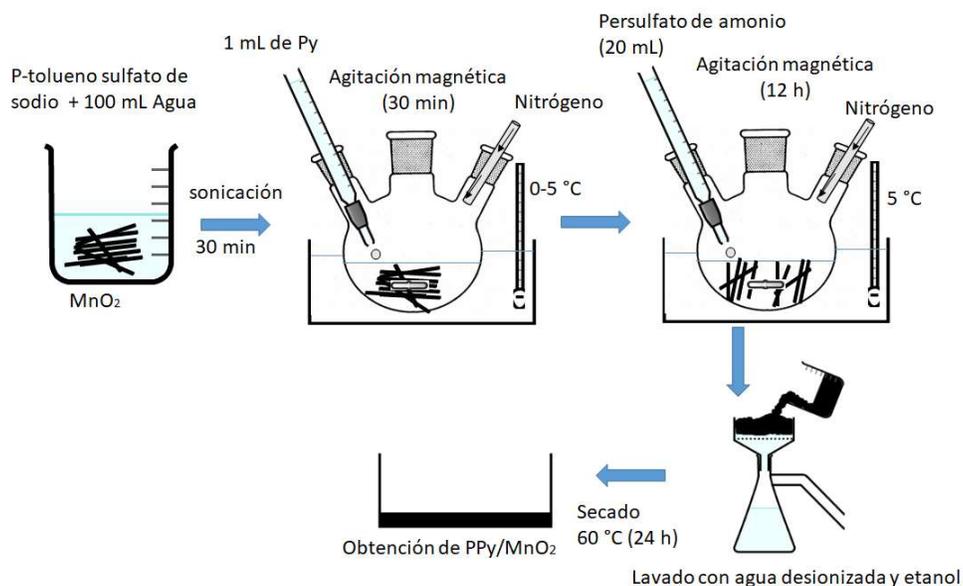


Figura 2.2. Esquema representativo del proceso de la síntesis de los sistemas binarios de PPY/ MnO_2 .

2.2.3 Obtención y Modificación superficial de la Paligorskita

El mineral de arcilla de la beta natural se pulverizó en un mortero de porcelana para su posterior tamizado en malla No. 70 (0.212 mm de apertura de la criba). 100 g de Pal pulverizada se dispersó durante 1 h en 3 L de agua destilada empleando una turbina tipo Ruhston. Posteriormente, la mezcla se filtró a través de una malla plástica (0.263 mm de apertura de la criba) con el fin de remover las partículas no solubles. A continuación, con la finalidad de eliminar impurezas presentes en la arcilla prístina la fase filtrada se vertió en 2 L de una solución de HCl a 1M, manteniendo la agitación durante 1 h. Después, se realizaron varios lavados a la arcilla en suspensión con agua destilada para eliminar el exceso de ácido clorhídrico hasta un pH ~7. Como paso final, la arcilla se secó en una estufa de convección a 100 °C durante 24 h. El proceso de purificación se muestra esquemáticamente en la Figura 2.3a. Adicionalmente, se realizó un tratamiento ácido con H_2SO_4 siguiendo la metodología de Oliveira *et al.* [54]. Se ha reportado que la activación

ácida diluye parcialmente la estructura cristalina de la Pal generando grupos -OH y aumenta su área superficial. El tratamiento consistió en dispersar 10 g de Pal en 100 mL de una solución 5M de H_2SO_4 a una temperatura de 70 °C por 1 h, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.3b.

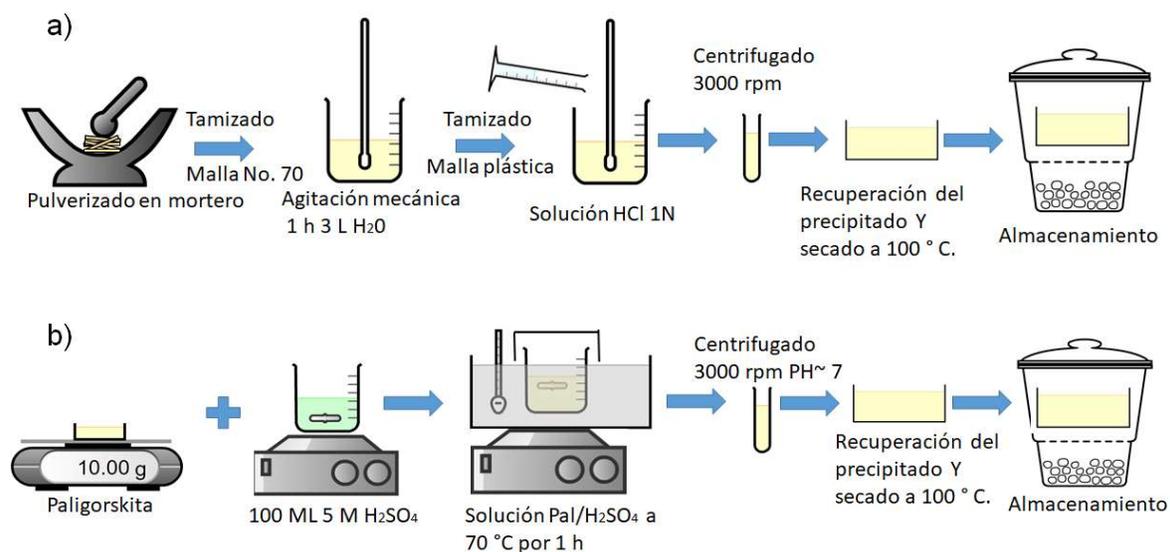


Figura 2.3. Tratamientos ácidos aplicados a la Pal: a) Purificación con HCl y, b) tratamiento ácido con H_2SO_4 .

2.2.4 Síntesis del sistema binario de PPy/Pal.

Los materiales binarios de PPy/Pal se obtuvieron mediante polimerización *in situ* del Py en presencia de la Pal, empleando una metodología similar a Liu et al [53]. La metodología consistió en dispersar 4.16 g de p-tolueno sulfonato de sodio (sts) en 100 mL de agua desionizada y acto seguido se adicionó una cantidad apropiada de Pal en porcentaje en peso en relación Py/Pal; 95/5, 90/10 y 70/30 tomando en cuenta que la densidad del Py a 25 °C es de 0.97 g/mL. La mezcla se dispersó mediante ultrasonido para después agregar 1 mL de pirrol y se mantuvo bajo agitación constante. La mezcla anterior se movió mediante agitación magnética por 30 min manteniendo un rango de temperatura entre 0-5 °C. Posteriormente, 20 mL de una solución acuosa del agente oxidante APS (0.9 g de APS), se adicionó por goteo a la solución anterior con el fin de comenzar con el proceso de polimerización cuyo tiempo de reacción fue de 12 h. Los precipitados resultantes se lavaron

con agua desionizada y etanol varias veces. Finalmente, el producto se secó en vacío a 60 °C durante 24 h para obtener los compuestos de PPy/MnO₂. La Figura 2.4 muestra esquemáticamente el proceso descrito anteriormente.

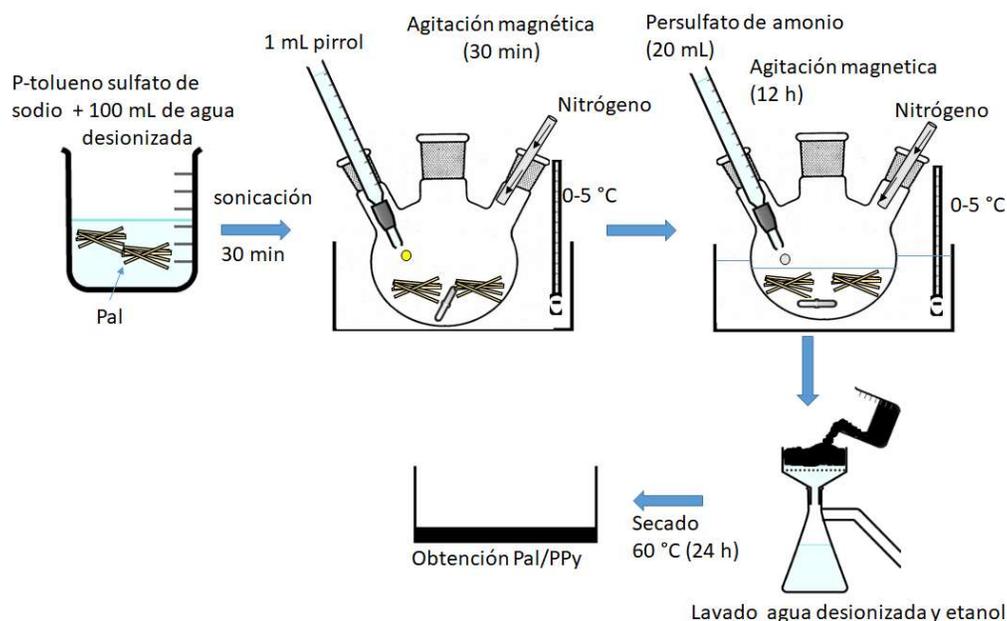


Figura 2.4. Esquema representativo del proceso de la síntesis de los sistemas binarios de PPy/Pal.

2.2.5 Síntesis de los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal

Los sistemas ternarios se elaboraron considerando la relación en peso Py/MnO₂ (50/50) debido a que dicho sistema binario exhibió mejores propiedades electroquímicas respecto a las demás proporciones de Py/MnO₂ estudiadas previamente. De la misma manera, la cantidad de Pal a incorporar en el sistema ternario se consideró de acuerdo con el análisis de los sistemas binarios de PPy/Pal, en donde se observó que la adición inicial de 5% p/p de Pal respecto al peso inicial del Py produjo el material binario de PPy/Pal con las mejores propiedades electroquímicas respecto a los demás materiales binarios de PPy/Pal estudiados. Por lo tanto, para la elaboración del material ternario se utilizó 5% de Pal respecto al peso inicial del Py. Lo anterior condujo a que la formulación inicial en p/p del material ternario sea de 48.7 % de Py, 48.7% de MnO₂ y 2.51% de Pal. Este bajo contenido de Pal también se consideró para no obtener un material resistivo debido a que la Pal al igual que el MnO₂ son materiales no conductivos, además la Pal no ofrece capacitancia

específica intrínseca por lo que el principal objetivo de su incorporación sería el de otorgar estabilidad cíclica al material ternario. De este modo, la metodología de síntesis para los sistemas ternarios fue similar a la reportada para los materiales binarios de PPy/MnO₂. El MnO₂ y la Pal se dispersaron en una solución de agua destilada/P-tolueno sulfonato mediante ultrasonido durante 30 min para obtener una solución aparentemente homogénea de MnO₂/Pal. La mezcla anterior se agitó magnéticamente por 30 min manteniendo un rango de temperatura entre 0-5 °C. Posteriormente, 20 mL de una solución acuosa del agente oxidante APS (0.9 g de APS), se adicionó por goteo a la solución anterior con el fin de comenzar con el proceso de polimerización cuyo tiempo de reacción fue de 12 h. Los precipitados resultantes se lavaron con agua desionizada y etanol varias veces. Finalmente, el producto se secó en vacío a 60 °C durante 24 h para obtener los compuestos de PPy/MnO₂/Pal. La Figura 2.5 muestra esquemáticamente el proceso descrito anteriormente.

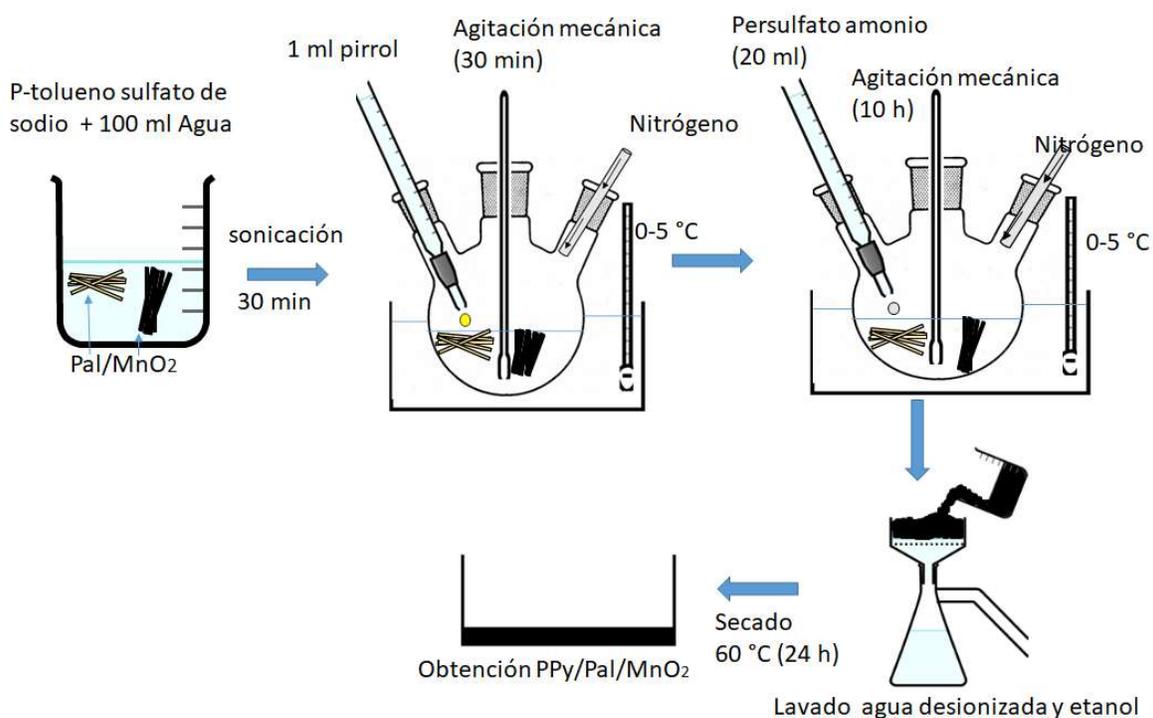


Figura 2.5. Esquema representativo del proceso de la síntesis de los sistemas ternarios de PPy/MnO₂/Pal.

2.3 Caracterización de PPy, MnO₂ y Pal y de sus materiales compuestos

En este apartado se presenta la caracterización morfológica y fisicoquímica de los materiales individuales, binarios o ternarios.

2.3.1 Caracterización morfológica

La morfología de los materiales individuales (MnO₂, PPy y Pal) y de sus materiales binarios y ternarios se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). El análisis por MEB se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de presión variable marca Jeol, modelo JSM-6360 LV, con capacidad de aumento hasta de 300,000 X. Los materiales se depositaron sobre porta-muestras con cinta de cobre y posteriormente se recubrieron con una fina capa de oro. Adicionalmente, se determinó la composición química de la superficie de dichos materiales mediante la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDS) cuyo detector está acoplado al SEM.-Por otra parte el diámetro de las nanobarras de MnO₂ se determinó tomando 50 mediciones sobre las micrografías obtenidas por MEB y empleando el programa Imagej®.

2.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó esta técnica para determinar la presencia de grupos funcionales en la superficie del MnO₂, el PPy y sus sistemas binarios y ternarios. Se elaboraron pastillas mezclando en un mortero de ágata (con el fin de homogenizar la mezcla) 100 mg de KBr con una pequeña cantidad de material en estudio. Posteriormente, la mezcla se colocó en un pastillador marca Perkin Elmer y se aplicó una fuerza de 5 ton (prensa Carver) durante 3 min. El análisis FTIR se realizó en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Thermo Scientific, modelo Nicolet 8700, en un rango espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹, promediando 100 barridos.

2.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Se realizó un análisis de la química superficial mediante XPS (por sus siglas en inglés) con el fin de conocer la estructura de los materiales estudiados. La obtención de los espectros se llevó a cabo en el laboratorio del CINVESTAV-Mérida, con muestras en forma de polvo. Los análisis XPS se obtuvieron utilizando un equipo ESCA/SAM modelo 5600 de Perkin-

Elmer, equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso. Las muestras se excitaron con una fuente monocromática de rayos X usando un ánodo de Al con energía de 1486.6 eV. De esta manera los espectros XPS fueron obtenidos de dos formas: en la forma de espectro de reconocimiento ó amplio barrido (en el rango de 0-1350 V) el cual se obtuvo con una energía de paso de 1 eV y en modo de barrido de alta resolución (scan) con una energía de paso de 0.1 eV. Primero, se analizaron los espectros XPS de amplio barrido para determinar los elementos químicos presentes en la superficie de los materiales. Consecuentemente, se realizó el análisis de los espectros XPS de alta resolución de los picos de interés; el pico N1s en el caso del PPy y sus compuestos binarios o ternarios correspondiente para determinar el nivel de dopado de dichos materiales y para el caso del MnO₂ se analizó el pico O1s con el objetivo de obtener información acerca del estado de oxidación del MnO₂. De esta manera, las deconvoluciones de los picos N1s y O1s se llevaron a cabo usando el software Analyzer (empleando funciones de Voigt), todos los espectros se calibraron tomando como referencia al pico de C1s a 285 eV y empleando como línea base el método de Shirley-Sherwood.

2.3.4 Difracción de rayos X (DRX)

Se determinó mediante DRX la estructura cristalina de los materiales individuales, binarios y ternarios. Los difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Siemens, modelo D-5000, equipado con tubo de cobre ($\lambda=1.7418 \text{ \AA}$) operado a 34 kV y 25 mA sobre muestras en forma de polvo fino. Los estudios se realizarán en el laboratorio del CINVESTAV-Mérida.

2.3.5 Análisis de área superficial específica por el método BET

El área superficial y la porosidad del MnO₂, PPy, Pal y sus materiales binarios y ternarios se determinaron mediante la adsorción-desorción utilizando nitrógeno gaseoso en un analizador Nova 2200e marca Quantachrome Instrument. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 150 °C durante 4 h antes de la medición con el objetivo de eliminar impurezas y/o humedad presentes en las muestras. El proceso de adsorción-desorción se llevó a cabo en un baño de N₂ líquido, para el cálculo del área superficial se empleó el modelo BET (Brunauer–Emmett–Teller) y el método DFT se empleó para determinar el tamaño de poros.

2.3.6 Análisis elemental

Se realizó análisis elemental con el objetivo de conocer la composición elemental (C, N, H y S) de PPy en los sistemas binarios y ternarios. Se colocaron 10 mg de pentóxido de vanadio (como catalizador para la detección del S) y 3 mg de la muestra analizar dentro una capsula de estaño. El procedimiento consistió en oxidar completamente la muestra por combustión para convertir a los elementos en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2); estos son arrastrados por helio y separados para su detección en sensores individuales y selectivos. La determinación del análisis elemental se realizó por duplicado.

2.4 Caracterización electroquímica

El procedimiento de la elaboración de los electrodos de trabajo, la caracterización en celda de tres electrodos, el ensamble de las celdas de 2 electrodos y las técnicas electroquímicas empleadas para su caracterización son explicadas a continuación.

2.4.1 Elaboración de los electrodos gruesos o de alta masa

Para la elaboración de los electrodos de PPy, MnO_2 , Pal y de sus materiales binarios y ternarios, se empleó 70% del material activo, 20% en peso de *carbon black*, Super P® y 10% en peso de teflón. Los materiales se mezclaron en un recipiente de vidrio de 5 mL de capacidad y seguidamente se agregó 3 mL, de etanol. Esta mezcla se dejó bajo agitación magnética a 60 °C hasta que la mayor parte del etanol se evaporó y se formó una pasta. La pasta obtenida se secó en una estufa de convección a 60 °C. Se tomaron aproximadamente 9.5 mg de la pasta seca y se le agregaron 2 mL de etanol con el objetivo de formar una pasta y facilitar la obtención de una película de 1 cm² de superficie la cual se depositó en una malla acero inoxidable. Finalmente, el material se adhirió a la malla mediante compresión en una prensa Carver a 3 ton por 1 min y dicho electrodo se secó a 60 °C por 6 h. La Figura 2.6 muestra un electrodo preparado siguiendo la metodología antes descrita.



Figura 2.6. Ejemplo de un electrodo de trabajo terminado. Dimensiones de $6 \times 1 \text{ cm}^2$.

2.4.2 Caracterización electroquímica en celda de tres electrodos

Las caracterizaciones electroquímicas de los materiales de PPy, MnO_2 y sus sistemas binarios y ternarios, se realizó empleando un potenciostato/galvanostato marca BioLogic Science Instruments, provisto de un módulo de impedancia. La caracterización de los materiales se llevó a cabo en primera instancia usando una configuración de 3 electrodos con el objetivo de estudiar el comportamiento electroquímico de los electrodos de trabajo. Para ello, la malla de acero inoxidable 316 con material activo funcionó como electrodo de trabajo (WE). Se empleó un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia (RE) y una barra de grafito de 0.5 mm de diámetro como contra electrodo (CEL). Los electrodos se colocaron en una celda electroquímica que dispone de 4 boquillas en total, 3 boquillas sirvieron para colocar los electrodos anteriormente señalados (ver Figura 2.7). Una vez colocados los electrodos en las boquillas de la celda, se añadió cuidadosamente a través de la cuarta boquilla aproximadamente 30 mL del electrolito (1M de Na_2SO_4) hasta que los 3 electrodos quedaron completamente sumergidos en la solución. La celda de 3 electrodos se dejó toda la noche para que los electrodos pudieran humectarse completamente. Al siguiente día, se procedió a realizar la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 50 y 100 mV s^{-1} , realizando 10 ciclos en cada velocidad de barrido, en un intervalo de potencial de 0-1 V vs SCE para el electrodo de MnO_2 , -0.1-0.6 V vs SCE para los electrodos de PPy y PPy/Pal, y -0.2-0.6 vs SCE para los electrodos de PPy/ MnO_2 . A partir del último ciclo de la prueba de

voltamperometría cíclica, se calculó la capacitancia específica de acuerdo a la ecuación 2.1

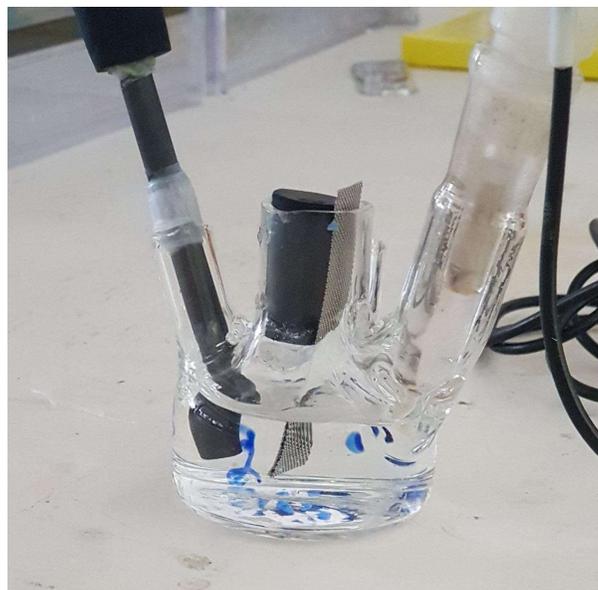


Figura 2.7. Celda de 3 electrodos para pruebas electroquímicas.

$$C_{\text{esp}} = \frac{\int Idv}{\left(\frac{dv}{dt}\right) * \Delta V * m} \quad (2.1)$$

En donde $\int Idv$ representa el área absoluta del voltamperograma cíclico (VC). De esta manera, la capacitancia específica se calculó por medio del cociente del área bajo la curva del voltamperograma entre la velocidad de barrido empleada $\left(\frac{dv}{dt}\right)$, el voltaje aplicado durante la prueba (ΔV) y la masa del electrodo (m). Cuando se calculó la capacitancia por unida de área, la m es reemplazada por a , la cual representa el área del electrodo (1 cm^2) en donde se depositó el material activo. Adicionalmente, la corriente de las curvas del VC se normalizaron a valores de capacitancia específica (F g^{-1}) mediante la ecuación 2.2 [55]. En donde I_{norm} es la corriente normalizada, I es el valor de la corriente (catódica o anódica), que es dividida entre la velocidad de barrido empleada $\left(\frac{dv}{dt}\right)$, el voltaje aplicado ΔV y la masa de material activo empleada en el electrodo. (m).

$$I_{\text{norm}} = \frac{I}{\left(\frac{dV}{dt}\right) * \Delta V * m} \quad (2.2)$$

Finalmente, se realizaron mediciones de impedancia electroquímica. Empleando una amplitud de onda de 10 mV contra el potencial de circuito abierto en un rango de frecuencia 0.02 Hz–100 kHz. El ajuste de los datos experimentales se realizó usando el software® ECLab 11.3.

2.4.3 Caracterización electroquímica en celda de dos electrodos

Se ensamblaron celdas simétricas de dos electrodos utilizando los materiales binarios y ternarios que mostraron los mejores valores de capacitancia específica en la configuración de celdas de tres electrodos. El capacitor electroquímico (CEL) se construyó ensamblando un separador de papel de filtro (previamente empapado con el electrolito de Na₂SO₄ 1 M) entre dos electrodos previamente preparados de acuerdo con la Figura 2.6. El peso del material activo en cada electrodo fue de ~ 9.5 mg depositados en un área de 1 cm² de una malla de acero inoxidable 316. El ensamble anterior se colocó en un contenedor de plástico de forma rectangular (Poliétileno de alta densidad) en donde se contiene el electrolito de sulfato de sodio que conecta iónicamente ambos electrodos (Figura 2.8). Finalmente, dicho ensamble se fijó entre dos placas de acrílico con ayuda de 4 tornillos 3/16 de teflón.

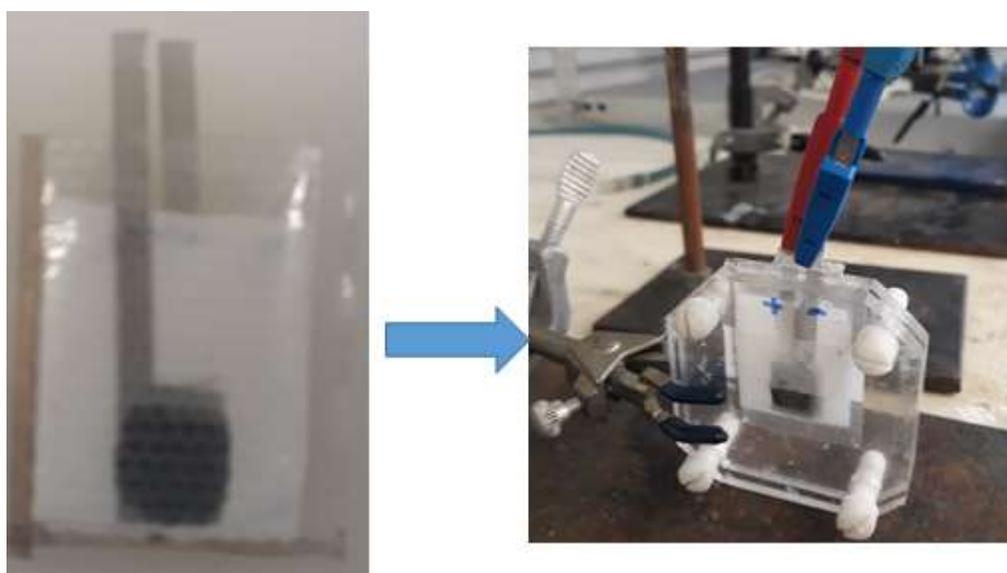


Figura 2.8. Ejemplo de ensamble de una celda simétrica para pruebas electroquímicas.

Luego, la celda simétrica se caracterizó mediante voltametría cíclica y ciclos de carga-descarga galvanostática (GCD). Las mediciones de GCD se realizaron a diferentes densidades de corriente específicas ($i = 2, 3, 5, 8$ y 10 mA cm^{-2}) de 0 V a 0.7 V para todas las celdas, con 10 ciclos de carga-descarga en cada densidad de corriente, y utilizando el último ciclo para calcular la capacitancia específica. La capacitancia específica en términos de área o masa (mF cm^{-2} o F g^{-1}) de la celda simétrica se calculó de acuerdo con la ecuación 2.3.

$$C_s(\text{mF cm}^{-2}) = \frac{I\Delta t}{\Delta U * a} \quad (2.3)$$

Donde C_s es la capacitancia por unidad de área o gravimétrica, I es la corriente de descarga en A , a es el área de los dos electrodos (2 cm^2) cuando se calcula capacitancia por unidad de área o la masa de material activo cuando se calcula la capacitancia gravimétrica, ΔU es el cambio de voltaje después de la caída de voltaje (caída IR) en V y Δt (s) es el tiempo de descarga. La energía específica (por unidad de área o gravimétrica) y potencia específica (por unidad de área o gravimétrica) de las celdas simétricas se calcularon usando las ecuaciones (2.4) y (2.5), respectivamente; los datos se graficaron en un diagrama de Ragone.

$$E = \frac{\frac{1}{2} C_s \Delta U^2}{3600} \quad (2.4)$$

$$P = \frac{3600E}{t} \quad (2.5)$$

En donde E es la energía específica en $Wh kg^{-1}$ o $mWh cm^{-2}$, P es la potencia específica en Wkg^{-1} o $mW cm^{-2}$, C_s es la capacitancia específica en mF cm^{-2} o F g^{-1} , ΔU es la ventana de potencial en V (excluyendo la caída de voltaje), y t el tiempo de descarga en s.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización del dióxido de manganeso (MnO_2)

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 3.1 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) con dos diferentes magnificaciones para el MnO_2 sintetizado en este trabajo. En la Figura 3.1a se puede observar que el MnO_2 se obtiene en forma de aglomerados y con una morfología alargada. De acuerdo con la metodología utilizada para las síntesis del MnO_2 la morfología resultante es en forma de nanobarras. El diámetro de las nanobarras se determinó tomando 50 mediciones sobre las imágenes de MEB empleando el programa Imagej®. La Figura 3.1b muestra una micrografía ampliada en donde se puede observar a mayor detalle la morfología de las nanobarras de MnO_2 , las cuales presentan un diámetro aparente promedio de 112 ± 38 nm y longitudes desde decenas de nanómetros hasta varias micras. Un posible mecanismo de formación del MnO_2 en una dimensión (forma de barras) implicaría en primer lugar, la formación de una gran cantidad de pequeños núcleos primarios de MnO_2 como resultado de la descomposición de las moléculas de KMnO_4 en condiciones hidrotérmicas. La agregación adicional de estos núcleos induce la formación de aglomerados de mayor tamaño debido a su relativa alta concentración al inicio de la reacción. A medida que la reacción procede, la velocidad de la reacción disminuye debido a la disminución del permanganato de potasio. Después de que el KMnO_4 se consume por completo inicia un proceso de disolución-recristalización; es decir, los componentes amorfos y poco cristalinos en los aglomerados se disuelven nuevamente generando una morfología en una dimensión debido a que la formación de esta morfología se favorece por encima de la morfología de forma esférica bajo el régimen de alta tasa de crecimiento de núcleos de MnO_2 que generalmente resulta a altas temperaturas [24, 27, 56]. El proceso de recristalización-disolución del MnO_2 es afectado por los iones K^+ y H^+ en la solución. El radio del ion K^+ coincide con el tamaño de intersticio 2×2 de la forma cristalina estable α del MnO_2 . Los resultados indican que fue posible obtener la morfología planteada al inicio de la investigación, con diámetros obtenidos de tamaños similares a los conseguidos en otros trabajos.

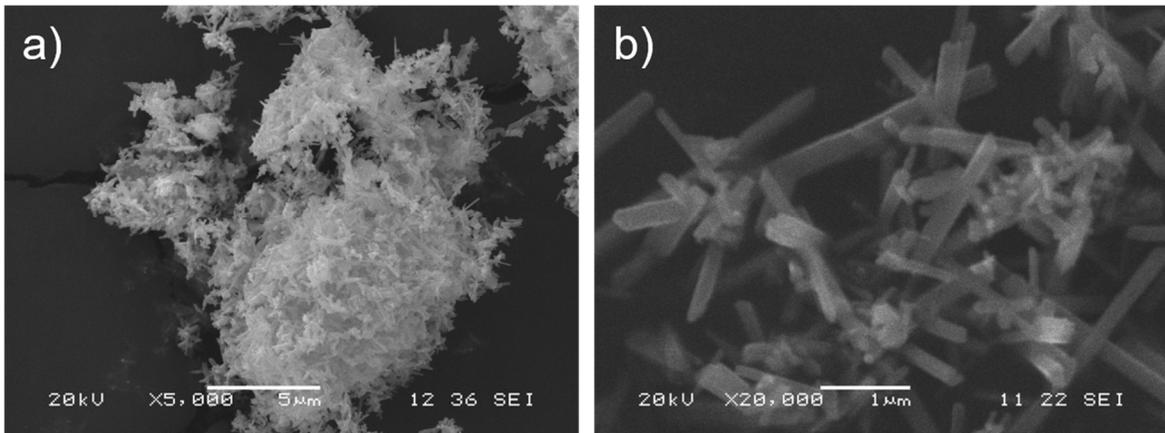


Figura 3.1. Micrografías SEM de MnO_2 a diferentes magnificaciones de: a) 5000x, y b) 20000x.

3.1.2 Energía dispersiva de rayos X

La composición química del óxido de manganeso se analizó mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (ED-X). Los resultados del análisis elemental ED-X y la composición química semi cuantitativa de la muestra de MnO_2 se ilustran en la Figura 3.2. El análisis ED-X indicó que las nanobarras de MnO_2 presentaron un porcentaje atómico de ~64 % de oxígeno, ~32.2 % de manganeso y ~3.8 % de potasio. Lo anterior sugiere que la relación atómica de manganeso: oxígeno es ~1:2 indicando que el material obtenido es MnO_2 . El ligero contenido de potasio proviene del KMnO_4 , material precursor empleado para sintetizar las barras de MnO_2 . Esto se debe a que el radio del ion K^+ coincide con el tamaño del intersticio 2x2 de la forma cristalina α del MnO_2 , permitiendo que un pequeño contenido de K^+ quede atrapado en los túneles de la estructura del MnO_2 [24].

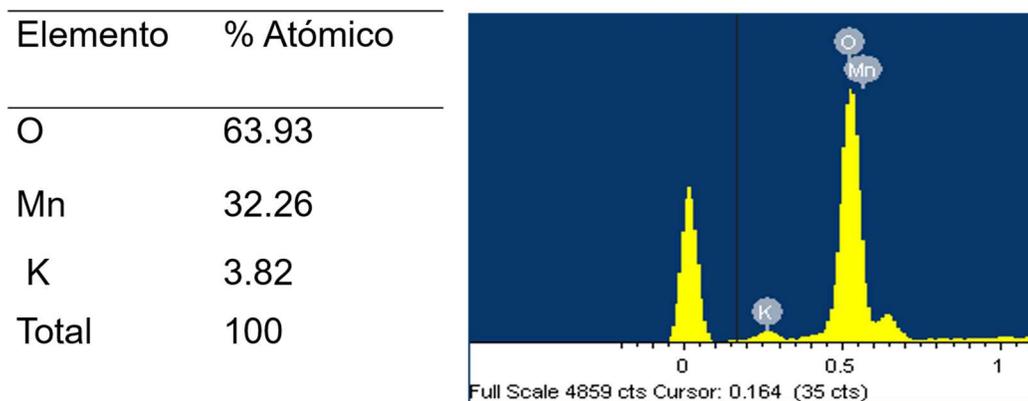


Figura 3.2. Análisis elemental ED-X y composición química del MnO_2 .

3.1.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Se empleó FTIR para obtener información sobre la composición de los grupos químicos de la superficie del MnO_2 . El espectro FTIR del MnO_2 se presenta en la Figura 3.3. En la región de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ se pueden observar varias bandas de absorción en 3440 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1387 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 715 cm^{-1} , 534 cm^{-1} , y 478 cm^{-1} , respectivamente. Las bandas a 3440 , 1640 y 1387 cm^{-1} son atribuidas a la vibración de estiramiento --OH correspondiente a agua superficial absorbida, mientras que las bandas a 715 , 534 , y 478 cm^{-1} pueden atribuirse a las vibraciones de Mn-O en las unidades octaédricas (MnO_6) en el $\alpha\text{-MnO}_2$.

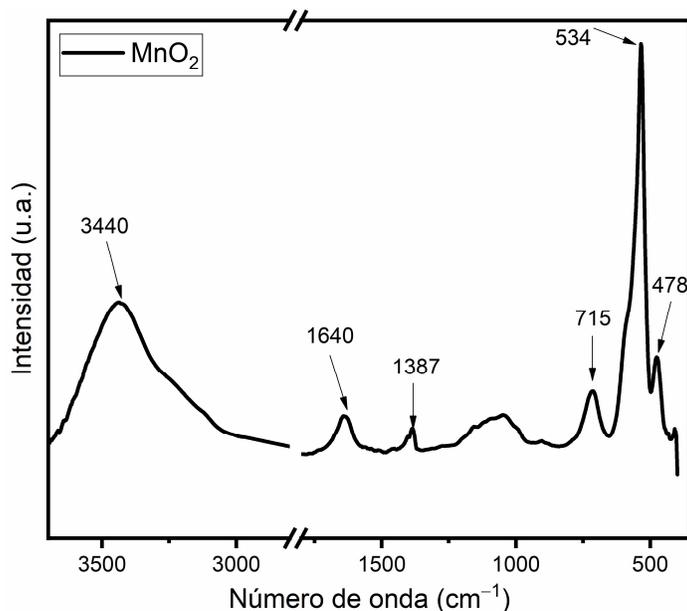


Figura 3.3. Espectro FTIR del MnO_2 .

3.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Se empleó XPS para obtener información sobre la composición química de la superficie de la muestra sintetizada y analizar el estado de oxidación del Mn. El espectro completo de XPS (Figura 3.4a) indica la presencia de elementos como manganeso (Mn), oxígeno (O), potasio (K) y carbono (C). Por otra parte, la Figura 3.4b muestra el espectro de alta resolución del orbital 2p del MnO_2 en el cual se observa la presencia de un doblete, $\text{Mn-}2p_{3/2}$ y $\text{Mn-}2p_{1/2}$. Las energías de enlace para $\text{Mn-}2p_{1/2}$ y $\text{Mn } 2p_{3/2}$ fueron 653.4 y 641.7 eV , respectivamente, con una separación entre ambos picos de 11.7 eV . Estos valores están de acuerdo a lo reportado en la literatura para el MnO_2 en estado de oxidación IV [57]. Para evaluar de manera más precisa el estado de oxidación del Mn se analizó el espectro de

O1s. El espectro XPS del O1s se presenta en la Figura 3.4c y se observa un pico a 529.45 eV acompañado por un hombro con una intensidad relativamente baja situado a una mayor energía de enlace. El espectro O1s puede deconvolucionarse en tres componentes que exhiben picos situados a 529.45 eV, 530.16 eV y 532.43 eV los cuales se atribuyen a las energías de enlace de: 1) Mn-O-Mn correspondiente al óxido tetravalente (MnO_2), 2) Mn-OH atribuido al óxido trivalente hidratado (MnOOH); y finalmente 3) H-O-H correspondiente al agua adsorbida en la superficie del MnO_2 [58, 59]. La contribución de cada pico puede calcularse de acuerdo al cociente del área bajo la curva de cada pico deconvolucionado y el área total bajo la curva del orbital O1s. Se observa una mayor contribución del Mn-O-Mn (78.9%), indicando que la mayor parte del Mn en la muestra se encuentra en un estado de oxidación IV, y en menor cantidad en estado de oxidación III (15.2%). La presencia de H-O-H (5.8%) puede atribuirse al agua estructural y agua adsorbida en la superficie del MnO_2 lo que explicaría la relación 1:2.2 de Mn:O [57]. Las especies encontradas están en concordancia con los resultados de FTIR. Es importante mencionar que el estado de oxidación del Mn IV y III han sido estudiadas como materiales de electrodo en capacitores electroquímicos. En comparación con el MnO_2 , el MnOOH se ha investigado en menor proporción, aunque también tiene una capacidad redox inherente para los procesos beneficiosos de transferencia de electrones [60]. Por ejemplo, el material binario compuesto de nanobarras de MnOOH y polianilina exhibió una capacitancia específica máxima de 567.5Fg^{-1} a una densidad de corriente de 0.5Ag^{-1} según los reportes encontrados en la literatura [60].

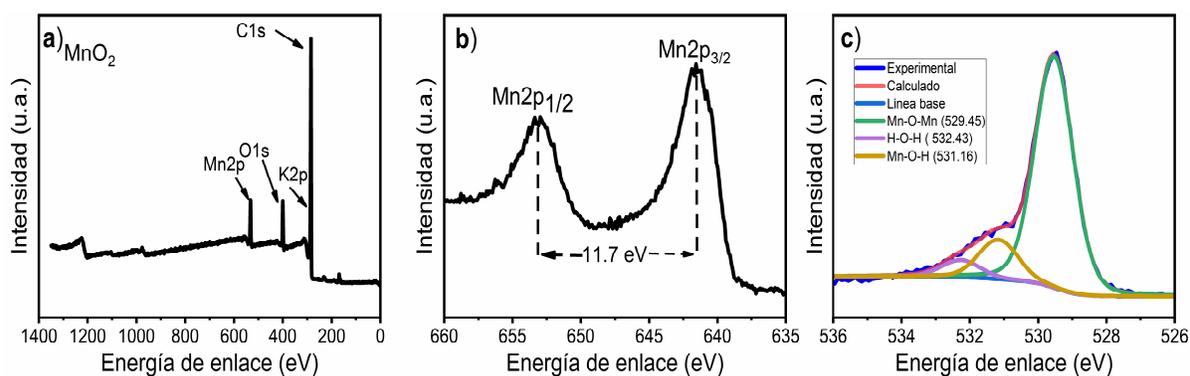


Figura 3.4. Análisis mediante XPS del MnO_2 ; a) espectro general, b) espectro de alta resolución del orbital 2p y c) deconvolución del orbital O1s.

El porcentaje atómico de cada elemento se presenta en la Tabla 3.1 en donde se observa una relación 1:2.2 de Mn respecto al O, esta relación atómica es similar a la obtenida mediante EDX e indica la obtención de óxido de manganeso en estado hidratado.

El ligero contenido de potasio también observado en el análisis EDX proviene del KMnO_4 , material precursor empleado para sintetizar las barras de MnO_2 . Es importante mencionar que en el análisis EDX realizado a la muestra de MnO_2 no se observa la presencia de carbono por lo tanto el carbono en el análisis de XPS podría atribuirse a la contaminación de la superficie de la muestra debido a las impurezas provenientes del gas empleado durante la realización de la prueba o de la contaminación atmosférica. Las observaciones anteriores están de acuerdo con trabajos reportados en la literatura en donde no se emplea ningún precursor que contenga carbono para la síntesis del MnO_2 . En estos trabajos también se reportó una señal perteneciente al carbono atribuida a la sensibilidad de la técnica y la contaminación atmosférica de la superficie de las muestras [61-63].

Tabla 3. 1. Porcentaje atómico de elementos en MnO_2 mediante EDX.

Elemento	% Atómico
C1s	43.79
K2p	2.67
O1s	36.96
Mn2p3	16.58

3.1.5 Difracción de rayos X

La Figura 3.5 muestra los patrones de DRX de la muestra representativa de MnO_2 , los cuales son similares a los reportados en la literatura [64]. De acuerdo a la literatura, los picos de difracción que aparecieron en $2\theta = 12.8^\circ, 18^\circ, 28.8^\circ, 37.5^\circ, 42.1^\circ, 49.9^\circ, 56.2^\circ$ y 60.3° corresponden a los picos de difracción (110), (200), (310), (211), (301), (411), (600) y (521) de los planos cristalográficos del α - MnO_2 [64]. De la misma manera los patrones de difracción de la muestra de MnO_2 están bien indexados a la simetría tetragonal α de acuerdo con los valores estándar de la base de datos PDF 00-044-0140 [65]. De acuerdo con la base de datos, se observa que el MnO_2 se encuentra en su forma hidratada teniendo como

fórmula $\alpha\text{-MnO}_2 \cdot 0.3 (\text{H}_2\text{O})$, que indica un porcentaje atómico de O: Mn de 2.3:1 muy cercano a la composición atómica obtenida en el análisis de XPS.

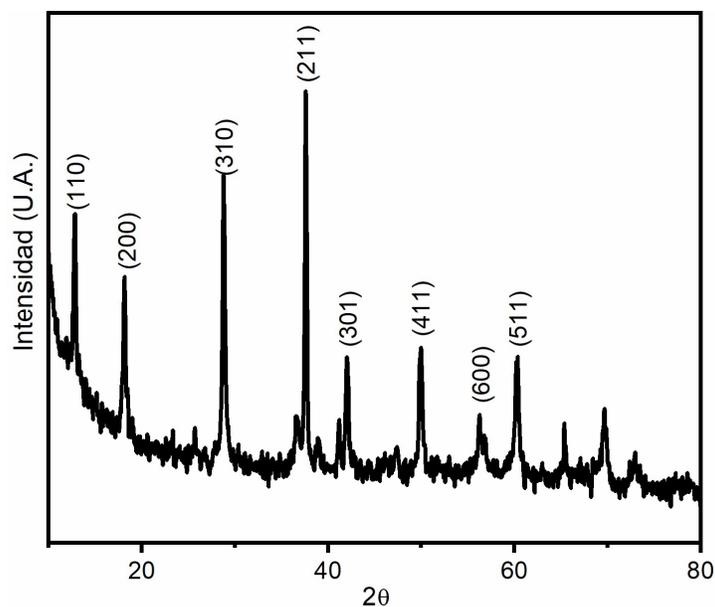


Figura 3.5. Patrón de difracción por DRX de barras de $\alpha\text{-MnO}_2$ sintetizadas hidrotérmicamente.

3.1.6 Análisis de área superficial

En la Figura 3.6 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el MnO_2 presentando una isoterma tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, con una histéresis tipo H3 en el rango de presión relativa entre 0.3 a 0.7 indicando la presencia de mesoporos de forma cónica [66]. Las nanobarras de MnO_2 presentaron un área superficial específica (S_{BET}) de $11.33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el bajo valor del área superficial podría deberse a la agregación entre las barras de MnO_2 cómo pudo observarse mediante las imágenes de microscopía electrónica de barrido; sin embargo, este valor de área superficial es similar al reportado en otros estudios y mayor que el de macropartículas de MnO_2 comercialmente disponibles ($0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [67]. Además, en el inserto de la Figura 3.6 se observa que el material presentó una distribución de tamaños de mesoporos entre 3-15 nm, con un promedio de diámetro de poro de aproximadamente 6.5 nm.

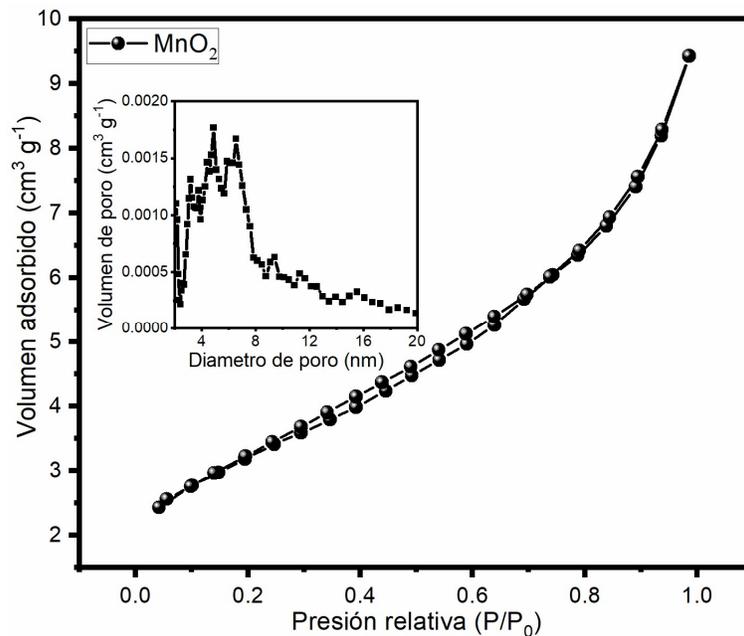


Figura 3.6. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 °K (P_0/P de 0.05 a 0.999) para el MnO₂.

3.2 Caracterización de la arcilla Paligorskita

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

Se realizó microscopía electrónica de barrido con la finalidad de verificar la morfología fibrilar de la Pal prístina y el efecto de los tratamientos superficiales como el proceso de purificación con HCl y el tratamiento con ácido sulfúrico en la morfología. La Figura 3.7a muestra la micrografía de la Pal prístina (Pal), de la imagen se puede observar que la Pal exhibe una morfología fibrilar y se encuentra en forma de grandes aglomerados posiblemente atribuido a las fuertes interacciones de van der Waals entre las fibras individuales. Estudios previos han reportado morfologías similares para este tipo de arcilla

La morfología fibrilar de la Pal se conserva después de aplicar los distintos tratamientos ácidos. La Figura 3.7b presenta la micrografía para la Pal purificada con HCl (Pal1), se observa una menor aglomeración de las fibras respecto a la Pal prístina y diámetros de aglomerados entre ~20-30 nm y longitudes de cientos de nanómetros hasta micras. En la Figura 3.7c se presentan la morfología fibrilar de la Pal tratada con ácido sulfúrico (Pal2). Las imágenes SEM indican que no ocurren cambios significativos en la morfología de la Pal

después del tratamiento ácido. En este sentido, se ha reportado previamente que el empleo de condiciones adecuadas de los tratamientos ácidos degradan ligeramente las capas octaédricas de la Pal; sin embargo, se conserva la estructura cristalina y la morfología fibrilar.

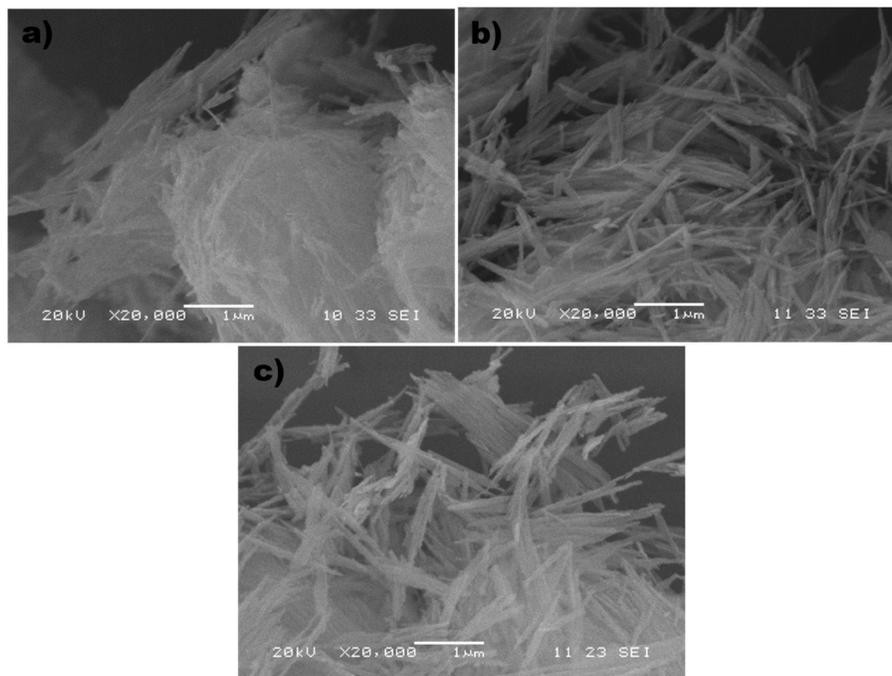


Figura 3.7. Micrografías SEM de la Pal prístina y con diferentes tratamientos: a) Prístina, b) Purificada c) Activación ácida con ácido sulfúrico.

3.2.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

En la Figura 3.8 se presentan los espectros de FTIR para evaluar la modificación superficial de la Pal empleando dos tratamientos ácidos. De esta manera, el espectro de la arcilla prístina muestra bandas asociadas con grupos hidroxilos estructurales o superficiales; la banda en 3615 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de los enlaces (Mg o Al)-OH de las unidades dioctaédricas, la banda a 3540 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del agua coordinada con Al y Mg, la banda situada a 3400 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de estiramiento de los enlaces del agua absorbida y zeolítica. La banda a 1630 cm^{-1} se atribuye a la flexión de los enlaces OH del agua coordinada, absorbida y zeolítica. Las bandas a 1189 cm^{-1} , 1130 cm^{-1} y 1034 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones de estiramiento asimétricos

de los enlaces de Si-O-Si de las unidades tetraédricas. La banda a 991 cm^{-1} se debe a vibraciones de estiramiento perpendicular al plano de los enlaces Si-O. La banda a 912 cm^{-1} se atribuye a la flexión del enlace Al-Al-OH [68]. Los espectros FTIR para las arcillas purificada con HCl (Pal1) y la tratada con H_2SO_4 (Pal2) no muestran cambios con relación a las bandas que aparecen en el espectro de la arcilla sin modificar. Principalmente, la presencia de las bandas localizadas a 3615 cm^{-1} la cual es atribuida a vibraciones de estiramiento de grupos OH asociados con cationes Al^{3+} en coordinación dioctaédrica (Al_2OH) y a vibraciones de estiramiento de agua coordinada a Mg y la presencia de la banda localizada a 3546 cm^{-1} relacionada con vibraciones de estiramiento de grupos OH en (Fe, Mg)-OH y (Al, Mg)-OH indican que los tratamientos ácidos no destruyen la estructura cristalina de la Pal, como se ha reportado en estudios previos en donde se discute que la ausencia de estas bandas indicaría la degradación completa de las capas octaédricas en la estructura cristalina de la Pal y la consecuente formación de sílica amorfa [54, 69, 70].

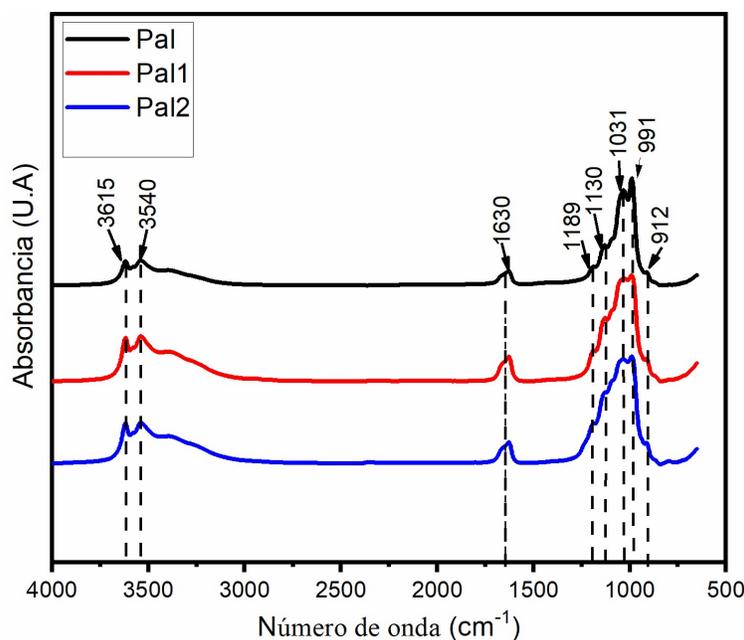


Figura 3.8. Espectro FTIR para paligorskita: Prístina (Pal), tratada con HCl (Pal1) y tratada con H_2SO_4 (Pal2).

3.2.3 Difracción de rayos x

Se empleó la técnica de difracción de rayos x (DRX) para analizar el efecto de los tratamientos ácidos en la estructura cristalina de la Pal y confirmar los resultados obtenidos mediante FTIR. La Figura 3.9 muestra los patrones DRX para Pal, Pal1 y Pal2. La

comparación de los difractogramas de las 3 arcillas sugiere que los tratamientos ácidos no modifican la estructura cristalina de la Pal debido a que no se presentan cambios significativos entre los picos de difracción. De esta manera en todos los difractogramas se puede observar la presencia de un pico a 8.5° el cual es una señal característica de la estructura cristalina de la Pal [54, 69, 70]. Además, se observan picos a $2\theta = 13.90^\circ$, 16.50° , 19.74° , 20.66° , 28.20° y 35.40° que son atribuidos a la difracción de los planos cristalinos Si-O-Si (200), (130), (040), (121), (400), (231) y (161) de la estructura cristalina de la Pal [71, 72]. También, se observó una señal a $2\theta = 26.7^\circ$ característica de cuarzo. Se ha reportado que el cuarzo en la Pal no puede eliminarse con tratamientos ácidos [54, 72]. De esta manera, los resultados de DRX indican que la estructura cristalina de la Pal no presenta cambios significativos después del tratamiento ácido como se planteó en el análisis FTIR discutido previamente.

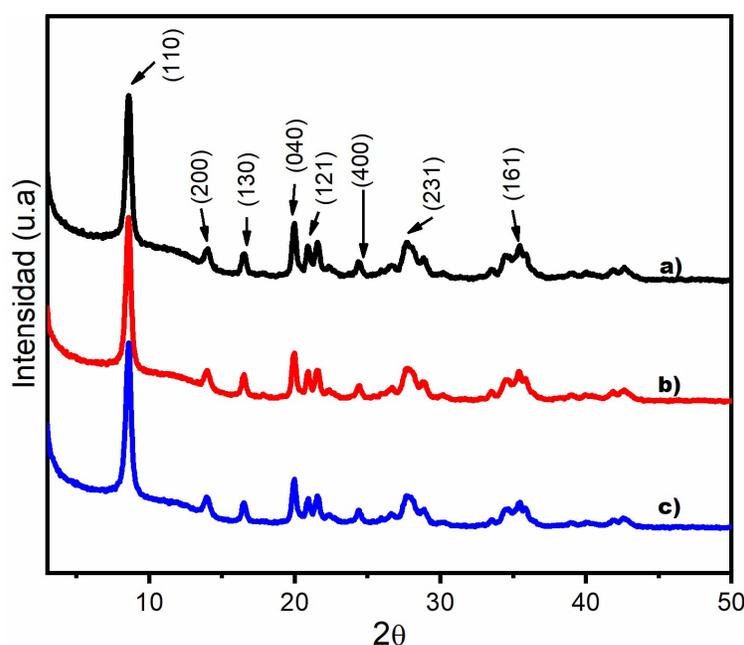


Figura 3.9. Patrones de difracción de rayos X de paligorskita: a) Pal, b) Pal1 y c) Pal2.

3.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la Figura 3.10 se presenta el espectro XPS completo, donde se observan los elementos presentes en la superficie de la Pal prístina y modificada y sus estados de enlace. En todos los espectros se observan picos correspondientes a; Al 2p (73 eV), Si 2p (102 eV), C 1s (285 eV) y O 1s (532 eV), Fe 2p (713 eV) y Mg 1s (1304 eV) que son elementos

característicos presentes en la Pal y son similares a lo reportado en la literatura para Pal de otras regiones como Brazil [73] o China [74]. La presencia de Mg y Al indican la presencia de las capas octaédricas en la estructura cristalina de la Pal de acuerdo con el análisis de XRD.

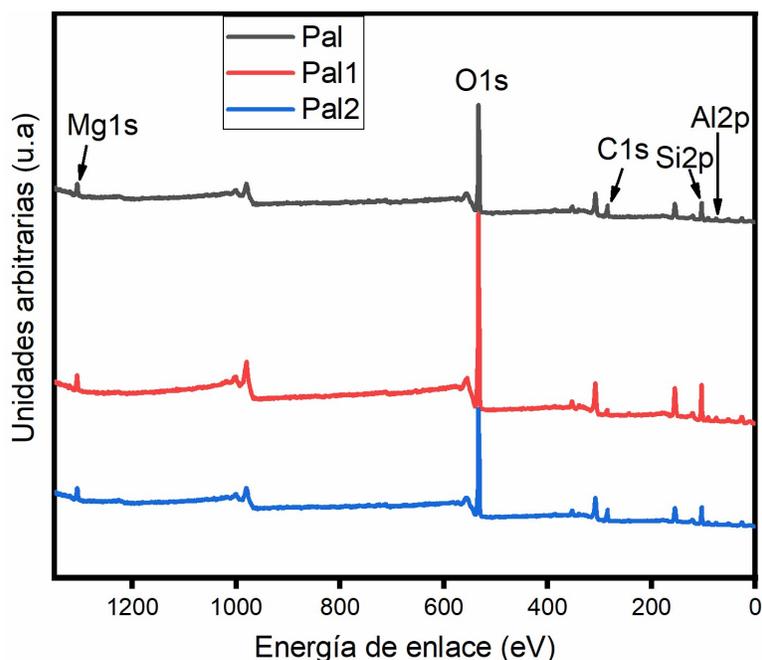


Figura 3.10. Espectro XPS completo de Paligorskita prístina y modificada con tratamiento ácido.

3.2.5 Análisis de área superficial

Las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno para la Pal y modificada con tratamientos ácidos (Pal1 y Pal2) (Figura 3.11) dieron lugar a isotermas tipo IV, según la clasificación IUPAC, con un pequeño bucle de histéresis tipo H3 que indica la presencia de mesoporos en forma conica [75, 76]. Pal, Pal1 y Pal2 exhibieron una superficie específica de $92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $118 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente. El aumento en el área superficial de la Pal2 se debe a la generación de porosidad causada al principio, por la disolución de las especies de carbonatos, seguida por la disolución parcial de las láminas octaédricas y los cationes intercambiables de la Pal. Las distribuciones de tamaño de poro de las arcillas se muestran en el recuadro insertado en la Figura 3.11. Se observa una distribución de tamaño de mesoporos para Pal (2 nm a 26 nm) y para las tratadas con ácido (2 nm a 38 nm). Además, los diámetros medios de los poros fueron de 9,7 nm, 26,4 nm y 7 nm para Pal,

Pal1 y Pal2, respectivamente. Resultados similares se ha reportado en la literatura, por ejemplo Oliveira et al. [54] quienes estudiaron el efecto de la activación ácida de Pal con H_2SO_4 , observaron un aumento en el área superficial y en la porosidad de la Pal después del tratamiento ácido, lo anterior está relacionado con la eliminación de impurezas en los intersticios de la Pal y a la disgregación entre las fibras de Pal. Así, la alta superficie y la mesoporosidad de las arcillas tratadas con ácido las convierten en buenas candidatas para ser utilizadas como templetes en la preparación de nanocompuestos de PPy/Pal con estructura fibrosa y porosa.

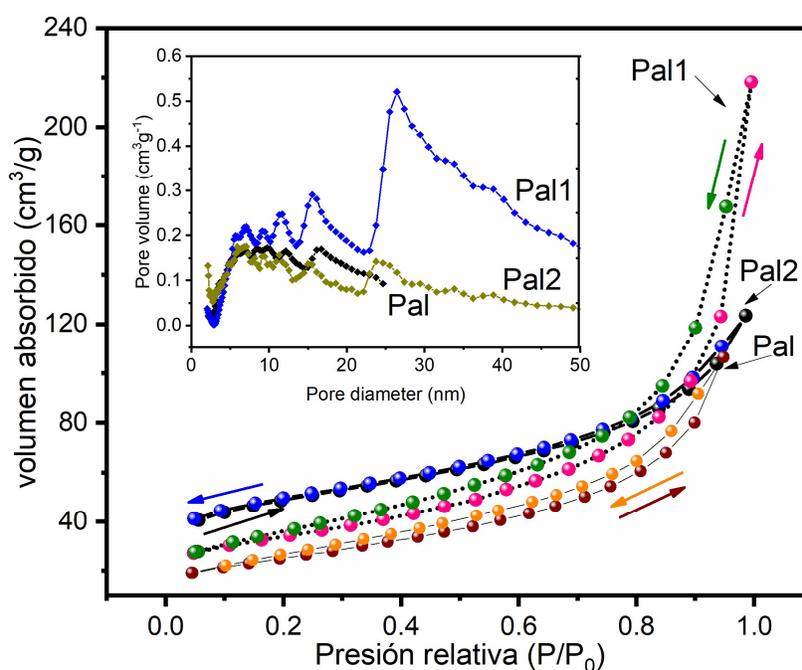


Figura 3.11. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 °K (P_o/P de 0.05 a 0.999) y distribución de tamaño de poro para Pal, Pal1 y Pal2.

3.3 Caracterización del PPy

3.3.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.12 se muestra una micrografía de MEB representativa del PPy, la cual revela una morfología de forma hemisférica, globular y esponjosa similar a la reportada en la literatura [77]. El diámetro aparente de las partículas es de $\sim 437 \pm 108$ nm y se determinó tomando 25 mediciones sobre las imágenes de MEB, empleando el programa ImageJ® y posteriormente, se calculó la media aritmética de éstas. El diámetro aparente del PPy sintetizado en este trabajo es similar a lo reportado para PPy sintetizado con FeCl_3 como oxidante y usando diferentes dopantes (300 nm - 850 nm) [78]. La alta dispersión del diámetro aparente de las partículas de PPy reportadas en el presente trabajo puede asociarse a que los globulos de PPy crecen unos sobre otros de manera aleatoria formando una estructura continua, en este sentido se han observado variaciones de tamaño de partículas desde 400 nm a 900 nm [78]. Lo anterior genera una estructura empaquetada muy cerrada como se describe en otros trabajos [78, 79].

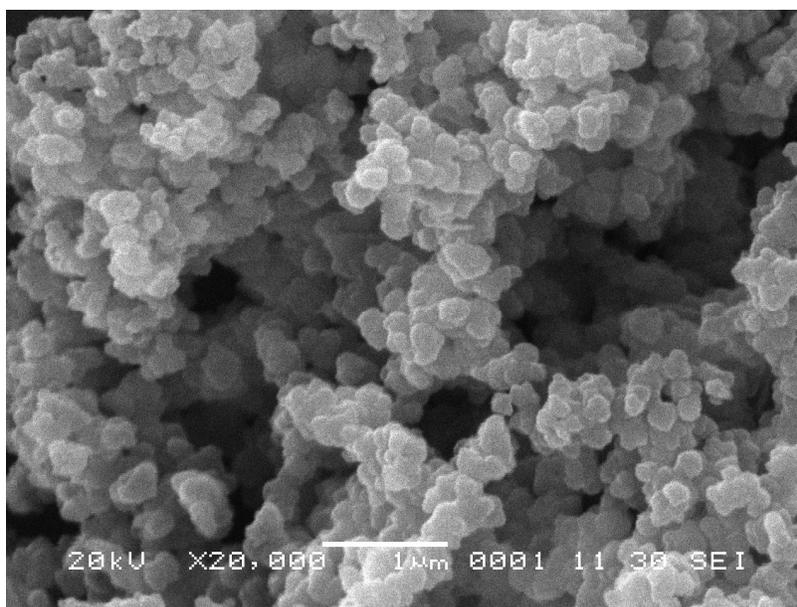


Figura 3.12. Micrografías SEM de PPy.

3.3.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La Figura 3.13 presenta el espectro de FTIR del polipirrol dopado con iones sulfato (PPy-SO₄²⁻). Se observa que el PPy-SO₄²⁻ muestra una banda de estiramiento a 1542 cm⁻¹ atribuida a vibraciones del enlace C=C del anillo de pirrol y la banda de estiramiento a 1456 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de estiramiento del C-N correspondiente al anillo de pirrol [80]. El pico observado en 1300 cm⁻¹ indica el acoplamiento de S-O con la vibración de estiramiento del anillo de pirrol. La banda observada a 1091 cm⁻¹ se asocia a la vibración de deformación en el plano de -N⁺H₂, que se formó en las cadenas del PPy por la protonación [81]. Las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces C-H y N-H están ubicadas a 1035 cm⁻¹ y 1171 cm⁻¹, respectivamente; mientras que las bandas de la vibración C-C de deformación fuera del plano del anillo se observa a 961 cm⁻¹. Las bandas en 908 cm⁻¹, y 775 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de deformación del enlace C-H fuera del plano. La banda situada a 669 cm⁻¹ corresponde a la deformación fuera del plano del enlace C-C del anillo de pirrol o balanceo del enlace C-H. La banda a 607 cm⁻¹ pertenece a la vibración fuera del plano del enlace N H y está sobrepuesta con la banda del anión sulfato situada en la misma posición en el espectro FTIR [80]. Los resultados de la espectroscopia IR confirmaron que el contraión se ha incorporado a la matriz de PPy. Es decir que el SO₄²⁻ actuó como el dopante en la polimerización química oxidativa del pirrol.

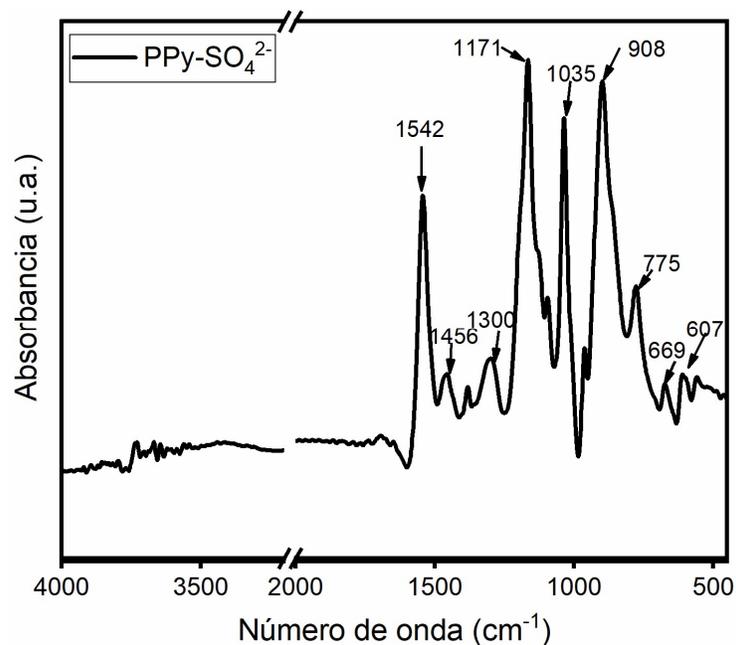


Figura 3.13. Espectro FTIR del PPy.

3.3.3 Difracción de rayos x

La Figura 3.14 presenta el patrón de DRX del PPy-SO₄²⁻ el cual muestra un pico amplio en el intervalo entre 15° y 30° del ángulo de difracción 2θ, que es característico de PPy amorfo, causado por la dispersión de las cadenas poliméricas en el espacio interplanar como ha sido reportado en estudios previos [82, 83]. Recientemente, se ha reportado que la estructura desordenada del PPy dopado con iones sulfato (SO₄²⁻) exhiben mayores capacitancias específicas que las películas dopadas con p-tolueno sulfonato, lo anterior se atribuye a que el PPy dopado con p-tolueno sulfonato presenta una estructura más ordenada que bloquea la difusión de iones del electrolito en las cadenas del polímero [38].

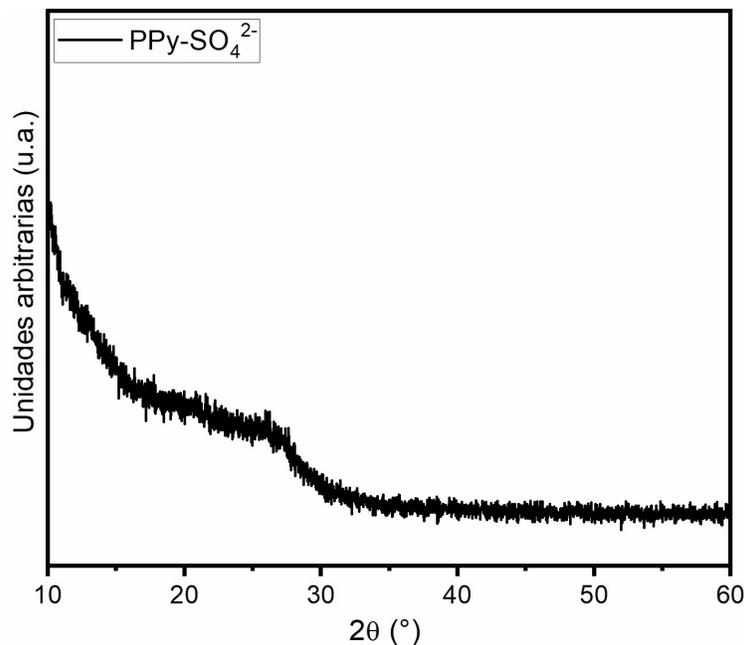


Figura 3.14. Patrón de difracción por DRX del PPy dopado con iones SO₄²⁻.

3.3.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Se empleó espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para obtener información sobre la composición química de la superficie del PPy dopado y analizar su estado de oxidación. El espectro completo de XPS (Figura 3.15a) indica la presencia de elementos como oxígeno (O), nitrógeno (N), carbono (C) y azufre (S). El porcentaje atómico obtenido de cada elemento se presenta en la Tabla 3.2.

Tabla 3. 2. Porcentaje atómico de elementos en PPY/SO₄²⁻.

Elemento	% Atómico
C1s	79.00
N1s	10.32
O1s	7.76
S2p	2.92

El estado químico detallado de PPY- SO₄²⁻ se analizó mediante la deconvolución del orbital N1s (ver Figura 3.15b, la cual presenta el espectro de alta resolución del orbital N1s del PPY-dopado,) el cual se puede ajustar en cuatro componentes. El pico principal con energía

de enlace de 399.6 eV se asigna al nitrógeno de la amina neutra (N-H) en el PPy. Los componentes de energía de enlace más alto a 400.9 y 402.4 eV corresponden a los nitrógenos cargados positivamente ($-N^+$) que debe neutralizarse con un contraión cargado negativamente (dopante) para mantener la neutralidad de carga en el polímero, y el componente con menor energía de enlace (397,6 eV) es asignado al nitrógeno de la imina ($-N=$). La presencia de $-N^+$ indica que el PPy está dopado, es decir, que el PPy está en estado oxidado. El $-N^+$ es crítico para que el PPy sea conductor, porque la interacción electrostática directa entre la carga positiva y el electrón facilita la conducción [84, 85]. Una manera de cuantificar el nivel del dopado del polipirrol es mediante la proporción en porcentaje del área del pico del $-N^+$ (es decir, a 400.9 y 402.4 eV) entre el área total del orbital N1s [86]. De esta manera la relación $-N^+/N1s$ es de 0.26, lo que indica que el nivel de dopado del polipirrol es del 26% .

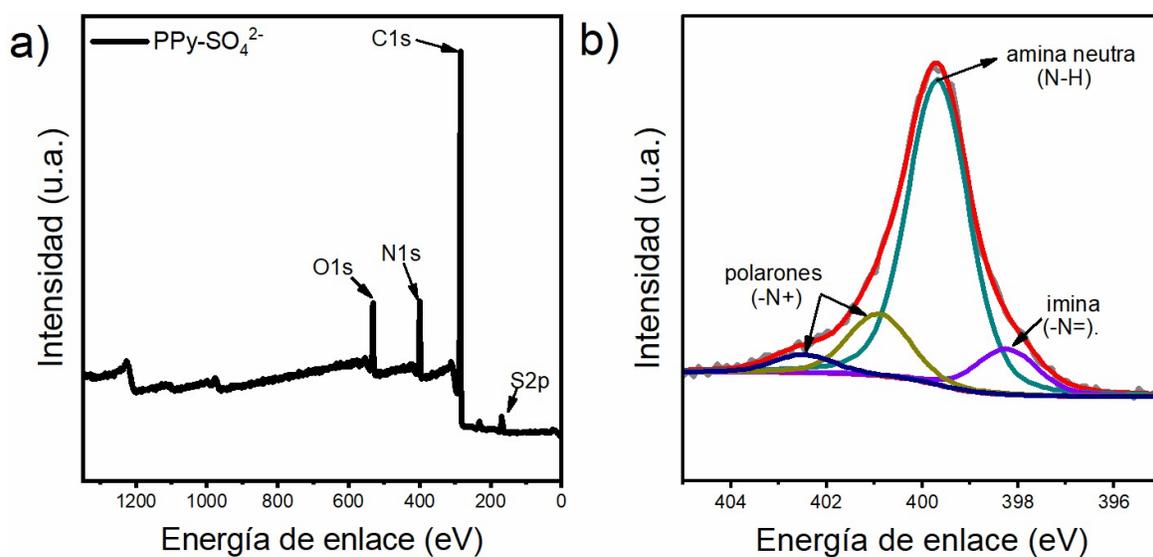


Figura 3.15. a) Espectro XPS completo del PPy y b) deconvolución del orbital N1s del PPy

3.3.5 Conductividad eléctrica

Se determinó la conductividad eléctrica del polipirrol dopado con iones sulfato empleando la prueba de dos puntos. La conductividad eléctrica del polipirrol obtenida en este trabajo es de 0.011 Scm^{-1} , este valor se encuentra dentro del intervalo de valores de conductividad eléctrica reportados en la literatura para el polipirrol dopado con iones SO_4^{2-} que van de 0.001 a 12.5 scm^{-1} [13, 78, 87, 88]. Estas variaciones en los valores de la conductividad

eléctrica del polipirrol se deben a las condiciones empleadas durante su síntesis [89]. Asimismo, el análisis de XPS indica que el polipirrol se encuentra dopado y la conductividad obtenida se encuentra dentro del rango de valores de conductividad eléctrica reportadas en la literatura.

3.4 Caracterización fisicoquímica de los sistemas de PPy/MnO₂

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por EDX

Se empleó MEB-EDX para investigar la morfología y la composición elemental de los sistemas de PPy/MnO₂ (PPy90/ MnO₂, PPy70/MnO₂, PPy50/MnO₂). A modo comparativo también se incluyen las micrografías de los materiales individuales de PPy y MnO₂ (Figura 3.16), y los resultados del análisis EDX para todas las muestras se resumen en la Tabla 3.3. Al analizar las micrografías de las muestras de PPy sintetizadas empleando MnO₂ (Fig 3.16 c, d y e), se puede observar un cambio en la morfología que va de una forma globular para el PPy sintetizado con el más bajo contenido de MnO₂ a una morfología alargada cuando se emplea un alto contenido de MnO₂ durante la síntesis *in-situ* de las muestras. Por lo tanto, este cambio en la morfología del PPy está relacionado con el contenido de MnO₂ empleado. De esta manera cuando se adiciona un bajo contenido de MnO₂ (0.1 g), es decir, la muestra PPy90/MnO₂ (Figura 3.16c) exhibe una morfología globular similar al PPy (Figura 3.16b). A medida que aumenta la cantidad de MnO₂ adicionado en la síntesis, es decir, en la muestra PPy70/MnO₂ (ver Figura 3.16d) se observa que su morfología tiende a presentar una forma alargada compacta. La forma alargada es más evidente en la muestra con el mayor contenido de MnO₂ (PPy50/MnO₂), como se ilustra en la Figura 3.16e. Esta morfología alargada podría mejorar las propiedades electroquímicas respecto a los materiales individuales [90]. A este respecto, se ha reportado que la morfología del PPy en una dimensión presenta valores más altos de capacitancia específica respecto a la morfología globular [91]. Este comportamiento podría atribuirse a la mejor transferencia de electrones dentro de la cadena del polímero para la estructura en una dimensión en comparación con la morfología de forma esférica [91]. De esta manera el MnO₂ serviría como un templete para generar PPy con una morfología alargada, lo que permitirá tener distancias más cortas entre las partícula, con una mejor la difusión de iones y electrones en la superficie del polímero, lo anterior permitirá mejorar las propiedades electroquímicas del PPy respecto a su forma globular como se ha reportado en la literatura [93,94].

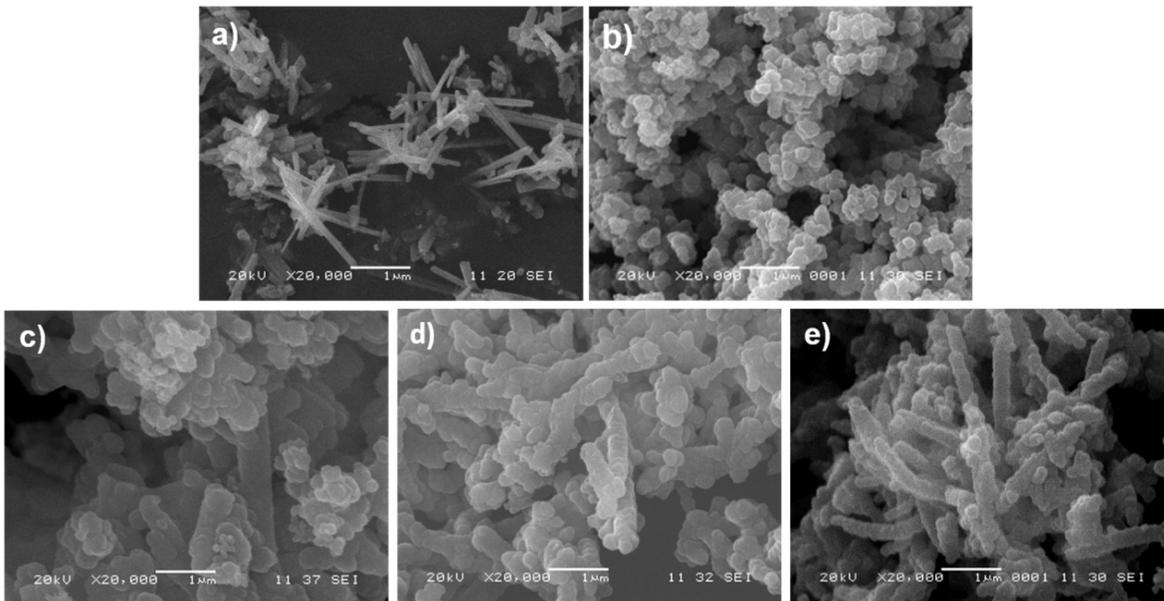


Figura 3.16. Imágenes de MEB de a) MnO_2 , b) PPy, c) PPy90/ MnO_2 , d) PPy70/ MnO_2 , y e) PPy50/ MnO_2 .

Posteriormente, se realizó un análisis EDX de las muestras para confirmar el uso del MnO_2 como templete duro o reactivo durante la polimerización del PPy. De acuerdo con la Tabla 3.3 se observa la presencia de elementos como N, C, O y S pertenecientes a la estructura del PPy. Sin embargo, se encontró una pequeña cantidad del elemento Mn ($\geq 1\%$ en peso), lo que sugiere que una parte del MnO_2 podría actuar como templete reactivo autodegradable durante la síntesis del PPy. De acuerdo con la literatura varios trabajos han reportado la síntesis de PPy empleando persulfato de amonio como agente oxidante (metodología empleada en este trabajo); sin embargo, hasta este momento no se ha reportado el efecto de las condiciones de dicha metodología en el MnO_2 durante la síntesis *in-situ* de materiales binarios de PPy/ MnO_2 . La síntesis de sistemas binarios de PPy/ MnO_2 se ha estudiado principalmente: 1) empleando cloruro férrico como agente oxidante y la adición de MnO_2 previamente sintetizado, y 2) mediante la formación *in situ* de PPy y MnO_2 empleando permanganato de potasio como agente oxidante y precursor del MnO_2 [43, 92]. En lo que se refiere a la síntesis empleando cloruro férrico algunos trabajos han reportado que bajo ciertas condiciones (condiciones ácidas) el MnO_2 puede actuar parcialmente como agente oxidante y templete reactivo [47, 90]. De acuerdo con [47, 90]. De acuerdo a lo anteriormente reportado es posible que las condiciones de polimerización empleadas en este trabajo propicien que el MnO_2 actúe como un templete reactivo parcialmente autodegradable.

Tabla 3. 3. Resultados EDX (% p/p.) para: MnO₂ y muestras de PPy/MnO₂.

Material	N	C	S	O	Mn	K	Rendimiento PPy (g)
MnO ₂	--	--	--	31.7	63.0	5.1	--
PPy	15.1	57.0	6.0	21.7	--	--	0.20
PPy90/MnO ₂	16.0	57.4	5.7	19.9	0.8	--	0.30
PPy70/MnO ₂	14.2	58.5	5.9	20.2	1.0	--	0.60
PPy50/ MnO ₂	13.2	61.0	5.1	20.2	0.5	--	0.98

3.4.2 Análisis elemental

La composición elemental de las muestras de PPy/MnO₂ (Tabla 3.4) muestran un alto contenido de N, C y S como también se observó en el análisis EDX. El alto contenido de azufre en todas las muestras indicaría que el PPy podría estar dopado con aniones sulfato (SO₄²⁻) o PTS (CH₃C₆H₄SO₃⁻). En este sentido, la relación experimental C/N para Py100/MO es consistente con el valor teórico de la relación C/N para un anillo de pirrol que es 3.4 (% p/p). Este resultado indica que no se introduce carbono de los iones PTS en las cadenas del PPy, por lo tanto, el PPy solamente se encuentra dopado con aniones SO₄²⁻. Por el contrario, la relación C/N experimental para las muestras sintetizadas en presencia de MnO₂ es ligeramente superior a 3.4. Esto implica que, además de los aniones SO₄²⁻, también hay una pequeña cantidad de aniones provenientes del p-tolueno sulfonato en el esqueleto del PPy. Además, la relación N/S en la muestra PPy fue de 3, lo que sugiere que hay un ion SO₄²⁻ por siete anillos de pirrol en la cadena principal del PPy. Según lo reportado en otros trabajos, el anión SO₄²⁻ puede compensar la carga positiva de hasta seis anillos de pirrol [21]. Para las muestras sintetizadas en presencia de MnO₂, hay una disminución en la relación N/S, lo que indica más dopantes por anillos de pirrol. Esto es, para PPy90/MnO₂ y PPy50/MnO₂ hay un dopante por cada seis anillos de pirrol y para PPy70/MnO₂ hay cinco anillos pirrol por cada dopante. La cantidad de iones dopantes presentes en las cadenas de PPy es similar a la reportada en la literatura; como es el caso del trabajo de Wu *et al.* [93] quienes reportaron la preparación de PPy empleando APS como oxidante y un polielectrolito aniónico (PSS) como co-dopante. En dicho trabajo se observó que el PPy preparado sin PSS presentó un dopante por cada 8 anillos de pirrol mientras que la adición de PSS aumento el número de dopantes en las cadenas del PPy hasta un dopante por cada

5 anillos de pirrol. Finalmente, se calculó el porcentaje de PPy de acuerdo al contenido de N en las muestras binarias y tomando como referencia el contenido de N en el PPy sintetizado sin MnO₂ [42]. De esta manera los porcentajes de PPy en los materiales binarios de PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂ son de 89%±0. 5%, 82% ± 0. 9%, y 87.4% ± 0. 6%, respectivamente. El alto contenido de PPy en los materiales binarios podría atribuirse a que gran parte del MnO₂ funciona como templete reactivo durante la síntesis *in situ* del PPy.

Tabla 3. 4. Análisis elemental (CHNS) de muestras de PPy/MnO₂ (% p/p.).

Material	N	C	H	S	N/S	C/N
PPy	15.8	53.8	3.9	5.1	3.0	3.44
PPy90/MnO ₂	14.0	52.2	3.8	5.5	2.5	3.77
PPy70/MnO ₂	13.1	52.6	3.8	5.8	2.2	4.11
PPy50/MnO ₂	13.8	53.7	3.8	5.3	2.6	3.88

3.4.3 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros FT-IR del PPy y sus sistemas binarios con MnO₂ se muestran en la Figura 3.17. En los materiales binarios de PPy/MnO₂ solamente se observan las vibraciones características del PPy con ligeras modificaciones en la intensidad de los picos. De esta manera el análisis FTIR sugiere que el PPy estaría recubriendo completamente la superficie de las barras del MnO₂ y también que parte del MnO₂ podría degradarse durante la polimerización del Py, lo que genera la morfología de forma alargada en los compuestos binarios de Py/Mn.PPy/MnO₂. Recientemente, Sapurina et al [94] estudiaron la síntesis de PPy empleando MnO₂ como oxidante en diferentes proporciones (MnO₂/Py) y en presencia de dos diferentes concentraciones molares de HCl (0.2 y 0.5 M). Los resultados mostraron que las muestras preparadas en presencia de HCl a 0.2 M y empleando una relación inicial de MnO₂/Py de 1.25, 2 y 2.5 exhiben espectros FT-IR muy similares al del PPy; cuando la relación de MnO₂/Py aumentó a 3 y 5 el espectro del PPy estuvo fuertemente influenciado por el espectro del MnO₂. Contrariamente, en los espectros FT-IR de todas las muestras preparadas en presencia de HCl a 0.5 M, las bandas relacionadas al MnO₂ no fueron detectadas. Los autores concluyeron que el Py se oxidó con MnO₂ sólido en medio acuoso. El dióxido originalmente insoluble se disuelve en presencia de un reductor orgánico, pirrol,

y se convierte en una sal soluble de manganeso (II). Sin embargo para que la oxidación del Py se lleve a cabo un medio ácido debe agregarse a la mezcla de reacción en una concentración suficiente.

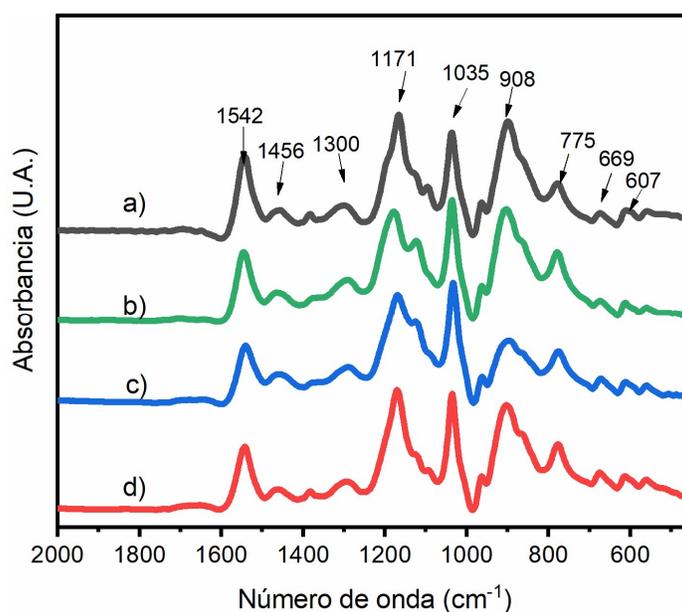


Figura 3.17. Espectro FTIR para las muestras de PPy/MnO₂: a) PPy, b) PPy90/MnO₂, c) PPy70/MnO₂, y d) PPy50/MnO₂.

3.4.4 Difracción de rayos X

La Figura 3.18a muestra el patrón XRD del MnO₂. Casi todos los picos de difracción coinciden con los de la referencia de α -MnO₂ (JCPDS 44-0141), lo que indica que se obtuvo la fase cristalina tetragonal pura de α -MnO₂ [95]. En contraste, el patrón de difracción de la muestra PPy (Figura 3.18b) exhibe un pico amplio en el rango de 2θ entre 15° y 30°, que es característico de PPy amorfo [12,82,83]. Los patrones de difracción XRD para PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂ no muestran picos de difracción relacionados con MnO₂ (ver Figura 3.18c-e). Estos resultados sugieren que MnO₂ podría actuar como un templete reactivo, y degradarse parcialmente durante la polimerización *in-situ* del PPy. Los patrones de difracción XRD para los materiales binarios de PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂ se presentan en la Figura 3.18a-c respectivamente. Todos los difractogramas de los materiales binarios de PPy/MnO₂ no presentan los picos de difracción relacionados con la estructura cristalina del α -MnO₂ (Figura 3.5) Este resultado sugiere que el MnO₂

podría actuar como un templete reactivo, y degradarse parcialmente durante la polimerización *in-situ* del Py.

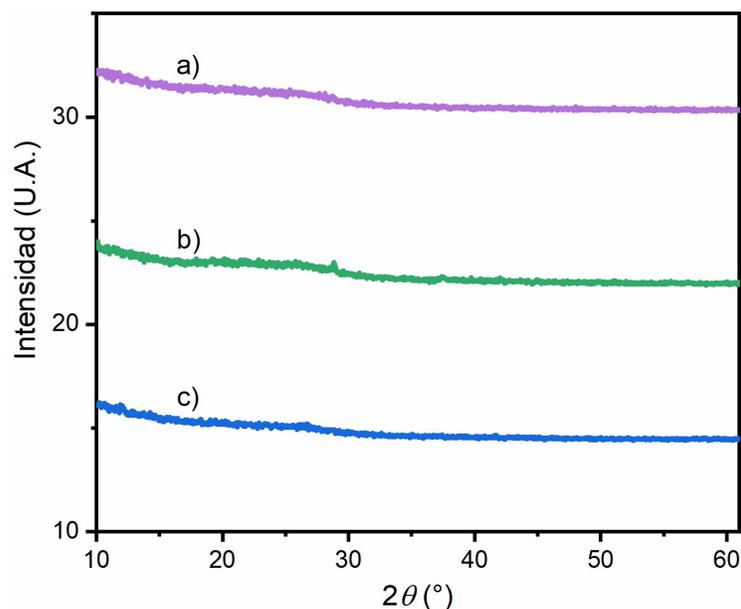


Figura 3.18. Patrones XRD de; a) PPy90/MnO₂, b) PPy70/MnO₂, y c) PPy50/MnO₂.

Por lo tanto, se podría sugerir la formación del PPy-SO₄²⁻/MnO₂ con morfología elongada de la siguiente manera. El potencial de oxidación química del MnO₂ (MnO₂/Mn²⁺) es de 1,23 V [96], lo que permite que el Py polimerice en la superficie del MnO₂; las barras de MnO₂ se oxidan mientras que los monómeros de pirrol se polimerizan en su superficie formando PPy con una morfología elongada. Sin embargo, para que el MnO₂ reaccione con los monómeros de pirrol y funcione como un templete reactivo necesita de la adición de un ácido que disminuya el pH de la solución. En este sentido, la semirreacción en ambientes ácidos puede escribirse como [47]: $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$. En la metodología empleada en este trabajo se genera H₂SO₄ durante la polimerización del pirrol usando persulfato de amonio como oxidante, como se ha reportado previamente en [97]: $4n \text{ Py} + 5n (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{PPy}_n\text{-(SO}_4\text{)}^{2-} + 4n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5n (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Por lo tanto, a medida que se agregan los iones H⁺ en la solución, algunos de ellos se adsorben en la superficie del MnO₂ debido a la atracción electrostática. Posteriormente, la reacción redox entre el MnO₂ y el pirrol tiene lugar en la interfaz con la ayuda de los iones de hidrógeno, lo que da como resultado la formación de PPy-SO₄²⁻/MnO₂ con morfología elongada y al mismo tiempo la disolución parcial del MnO₂, como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.19.

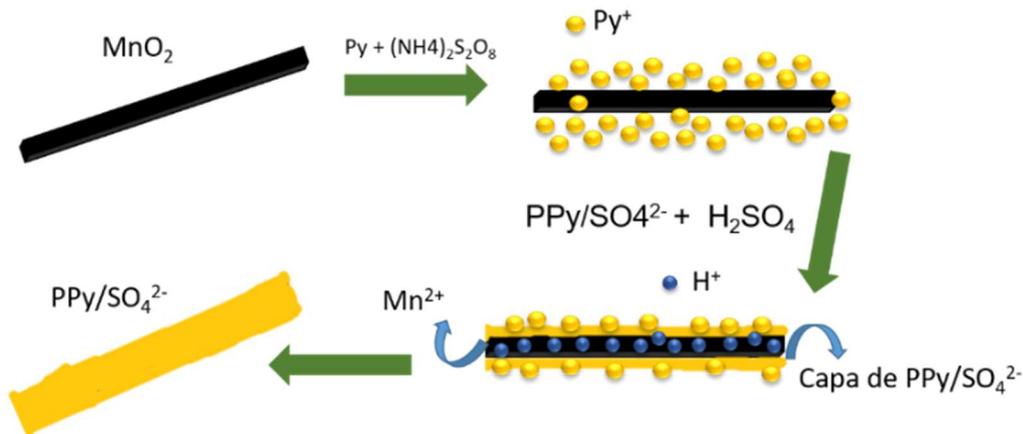


Figura 3.19. Ilustración esquemática de la formación de PPy-SO₄²⁻/MnO₂ con morfología elongada.

3.4.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos x

La Figura 3.20a muestra el espectro XPS general para las muestras de PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂. Se puede observar que las muestras mostraron la presencia de cuatro picos ubicados a 530, 400, 285 y 168 eV correspondientes a los niveles de O1, N1, C1 y S2p, respectivamente. La presencia del pico característico de N1s confirma la síntesis de PPy, mientras que la presencia de S2p indica que el PPy se encuentra dopado por el anión SO₄²⁻. Por otra parte no se encontró la señal para el Mn lo cual podría atribuirse a que el MnO₂ se encuentran totalmente recubiertas por una gruesa capa de PPy. Adicionalmente, el porcentaje atómico de cada elemento se presenta en la Tabla 3.5. No se observa la presencia de Mn por lo que se sustenta que parte del MnO₂ actuó como templete reactivo durante la síntesis del PPy mientras que la parte restante está completamente recubierta por el PPy, lo anterior está de acuerdo con las observaciones mediante MEB-EDX y a lo discutido en el análisis de FTIR.

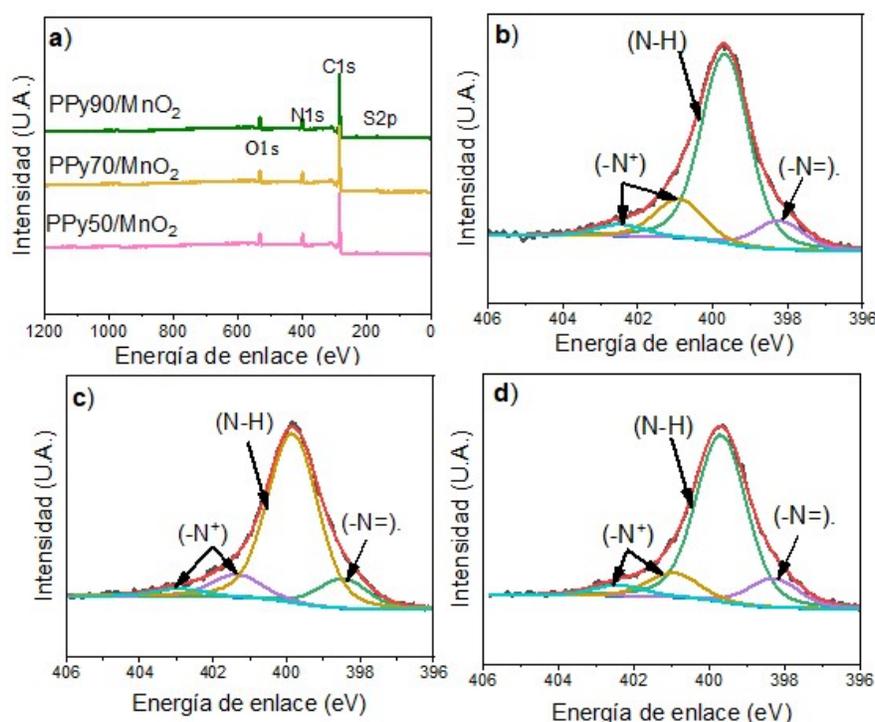


Figura 3.20. a) Espectro XPS general de las muestras de PPy/MnO₂; y deconvolución de N1s para las muestras de: b) PPy90/MnO₂, c) PPy70/MnO₂, y d) PPy50/MnO₂.

Tabla 3. 5. Porcentaje atómico de elementos en la superficie de los materiales de PPy/MnO₂.

Material binario	Elemento (% atómico)			
	C	N	O	S
PPy50/MnO ₂	80.6	9.1	7.4	2.8
PPy70/ MnO ₂	80.4	8.6	8.0	2.8
PPy90/ MnO ₂	80.1	9.7	7.6	2.5

Los espectros N1s de las muestras de PPy/MnO₂ se deconvolucionaron y los resultados se presentan en las Figuras 3.20 b-d, que exhiben los espectros N1s para PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂, respectivamente. De esta manera se observa que el orbital N1s en todas las muestras se puede ajustar en 4 componentes que indican 4 tipos distintos de nitrógeno. El pico principal con energía de enlace de 399.7 eV se asigna al nitrógeno de la amina neutra (N-H) en el PPy. Los picos a altas energías de enlace (401.2 y 402 eV)

corresponde a nitrógenos cargados positivamente ($-N^+$ y $=N^+$) que deben neutralizarse con un contraión cargado negativamente (dopante) para mantener la neutralidad de carga en el polímero y el componente con menor energía de enlace (397,6 eV) puede ser asignado al nitrógeno de la imina ($-N=$). La presencia de nitrógenos cargados positivamente indican que los materiales binarios de PPy/MnO₂ se encuentran dopados, es decir, que el PPy se encuentra en estado oxidado [84, 85]. Estos N⁺ están asociados con el anión dopante, y la fracción de N⁺ entre los átomos de nitrógeno total (N) se utiliza para calcular el nivel de dopaje. De acuerdo con la relación en porcentaje del área bajo la curva de los orbitales $-N^+/N$, el nivel de dopado para los materiales binarios de PPy50/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy90/MnO₂ es de 16%,20% y 19% respectivamente, lo cual es menor que para el PPy individual (23%).

3.5 Caracterización fisicoquímica de los sistemas binarios Polipirrol/Paligorskita

3.5.1 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 3.21 presenta las imágenes de MEB de los sistemas binarios en base a PPy y Pal modificada con dos tratamientos ácidos (Pal1 y Pal2). A partir de las imágenes de las muestras y de acuerdo con el análisis elemental (CHNS), los materiales que presentaron una alta relación en peso de PPy/Pal, se encuentran totalmente recubiertas por las partículas del PPy. Lo anterior es el resultado del alto contenido de PPy en los sistemas binarios. Asimismo, en todas los materiales binarios se distingue la morfología fibrilar de la Pal, todas las muestras presentan una morfología fibrilar tipo núcleo-coraza; en estos sistemas la Pal es el núcleo y el PPy es la coraza de acuerdo con lo reportado en la literatura [53]. Además, cuando el contenido de PPy es muy bajo (muestras PPy70/Pal1 y PPy70/Pal2), se pueden observar de manera más evidentes las fibras de Pal. Estas observaciones sugieren que la superficie de Pal sirvió como un templete para la polimerización del pirrol.

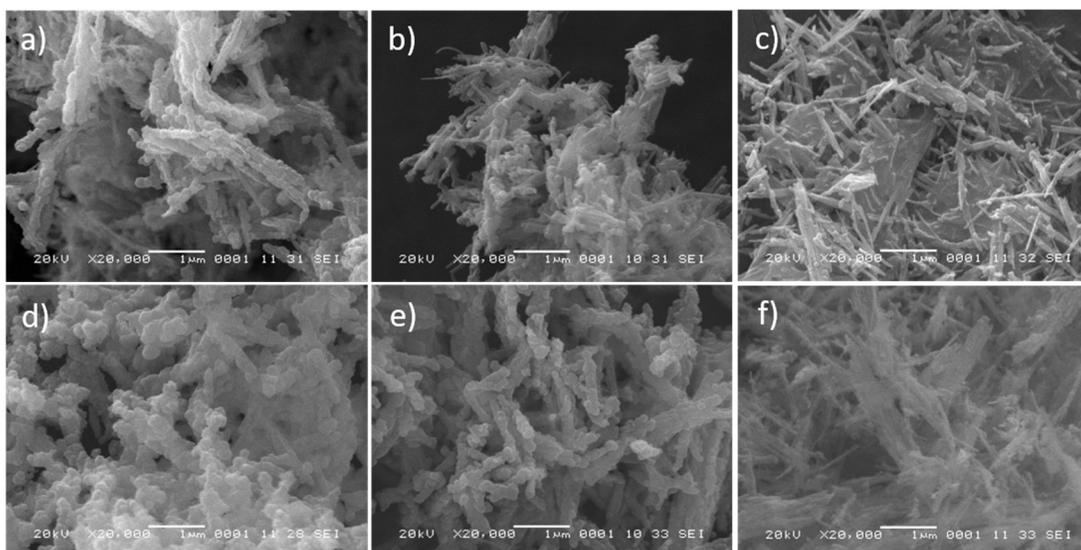


Figura 3.21. Micrográficas MEB para los sistemas binarios de PPy/Pal: a) PPy95/Pal1, b) PPy90/Pal1, c) PPy70/Pal1, d) PPy95/Pal2, e) PPy90/Pal2 y f) PPy70/Pal2.

3.5.2 Análisis elemental

Se realizó análisis elemental (CHNS) de los materiales binarios de PPy/Pal con la finalidad de determinar el porcentaje de PPy en dichos materiales [42]. Los porcentajes en peso de N, C, H, S y el contenido de PPy en cada material binario calculado de acuerdo con el porcentaje de N en cada muestra son presentados en la Tabla 3.6. De esta manera, en el análisis elemental se observa la presencia de los elementos característicos del PPy (C, N e H), también puede observarse la presencia de S perteneciente al dopante (SO_4^{2-}) por lo tanto se confirma que el polipirrol se encuentra dopado, como se planteó mediante los análisis de FTIR y XPS. También se observa que el porcentaje de PPy disminuye conforme aumenta el porcentaje inicial de Pal de la siguiente manera; PPy95/Pal1 (69% PPy), PPy90/Pal1 (60% PPy), PPy70/Pal1 (31% PPy), PPy95/Pal2 (74% PPy), PPy90/Pal2 (65.2% PPy), PPy70/Pal2 (29.3% PPy). De estos resultados se nota que los materiales preparados con Pal2 exhiben un mayor porcentaje de PPy que los materiales preparados con Pal1. Este resultado podría atribuirse a que Pal2 ($180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) presentó un área superficial específica mayor a Pal1 ($118 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), lo que permite depositar un mayor contenido de PPy en la superficie de Pal2. Sin embargo, cuando el porcentaje de PPy en los materiales es más bajo respecto a la Pal1 o Pal2, el contenido de PPy es muy similar para dichos materiales, es decir para; PPy70-Pal1 (31% PPy) y PPy70-Pal2 (29% PPy). El

resultado anterior podría atribuirse a que el alto contenido de Pal podría causar la aglomeración de dichas nanoestructuras durante la polimerización del Py causando una disminución en el porcentaje de PPy sobre la superficie de las arcillas. Por otro lado, un tratamiento ácido además de aumentar la superficie de la Pal también genera más especies de oxígeno que podrían causar una menor compatibilidad con el PPy evitando el recubrimiento completo de las fibras de silicato haciéndose más notorio cuando el contenido de Pal2 es muy alto en los materiales binarios.

Tabla 3. 6. Análisis elemental (CHNS) de materiales binarios de PPy/Pal.

Muestra	N	C	H	S	Contenido de PPy en base a N
PPy	15.8 ± 1.4	53.9 ± 0.02	3.9±0.05	5.1 ±0.01	100
PPy95-Pal1	10.8±0.09	43.1±0.04	3.5±0.2	4.7±0.02	69
PPy90-Pal1	9.4±0.1	39.3±0.03	3.5±0.02	4.6± 0.02	60
PPy70-Pal1	5±0.09	20.7±0.006	2.6±0.02	1.9±0.01	31.5
PPy95-Pal2	11.7±0.06	47.1±2.4	3.4±0.01	4.4±0.06	74
PPy90-Pal2	10.3±0.02	4.8±0.03	3.3±0.09	4.2±0.01	65.2
PPy70-Pal2	4.6±0.02	19.0±0.009	2.3±0.07	1.9±0.01	29

3.5.3 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Los grupos químicos característicos de PPy se corroboraron con análisis FTIR como se muestra en la Figura 3.13. El pico de la vibración de estiramiento del anillo C-C aparece a 1551 cm^{-1} para PPy-(SO₄)²⁻ y el pico a 1456 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento C-N en el anillo de pirrol. La banda ancha centrada en 1303 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces C-H y C-N [98]. La banda centrada en 1180 cm^{-1} se atribuye al enlace S = O del dopante sulfato en la estructura PPy [9]. La banda correspondiente a las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces CH y NH se encuentra en 1043 cm^{-1} , mientras que la banda de la vibración de deformación del enlace C-C fuera del plano del anillo está centrada en 983 cm^{-1} [80]. El pico a 780 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación de la deformación del anillo fuera del plano

del enlace C-H. Por otro lado, en los espectros de los materiales binarios de PPy/Pal se pueden observar las mismas bandas relacionadas con la estructura PPy-SO_4^{2-} con una banda adicional a 1642 cm^{-1} atribuida a la flexión de los enlaces OH del agua coordinada, absorbida y zeolítica de la Pal. Por lo tanto, el análisis FTIR confirma la formación de los compuestos binarios de PPy/Pal dopado con aniones SO_4^{2-} .

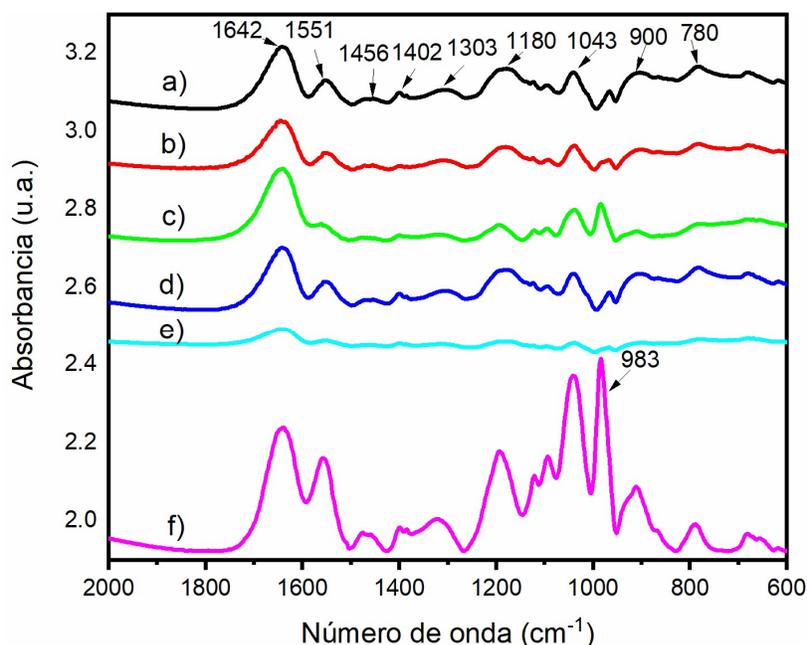


Figura 3.22. Espectros FTIR para a) PPy95/Pal1, b) PPy90/Pal1, c) PPy70/Pal1, d) PPy95/Pal2, e) PPy90/Pal2, y f) PPy70/Pal2.

3.5.4 Análisis de difracción de rayos X

Los difractogramas de la Paligorskita tratada con ácido y sus materiales binarios de PPy/Pal se muestran en la Figura 3.23. Los patrones de difracción de ambas arcillas tratadas con ácido exhiben un pico a 8.5° , que se atribuye al espacio basal de la estructura de Pal y se reconoce como el pico característico de Pal [54, 69, 70]. Por el contrario, no se encontró ningún pico cristalino para el PPy debido a su estructura amorfa. Por otra parte, se observa que el pico característico de Pal (8.5°) está presente en todos los difractogramas de los materiales de PPy/Pal. Además, se puede observar que la intensidad de este pico disminuyó progresivamente con el incremento en el porcentaje de PPy en cada muestra. Lo anterior sugiere la formación de una capa de PPy sobre la superficie de las arcillas.

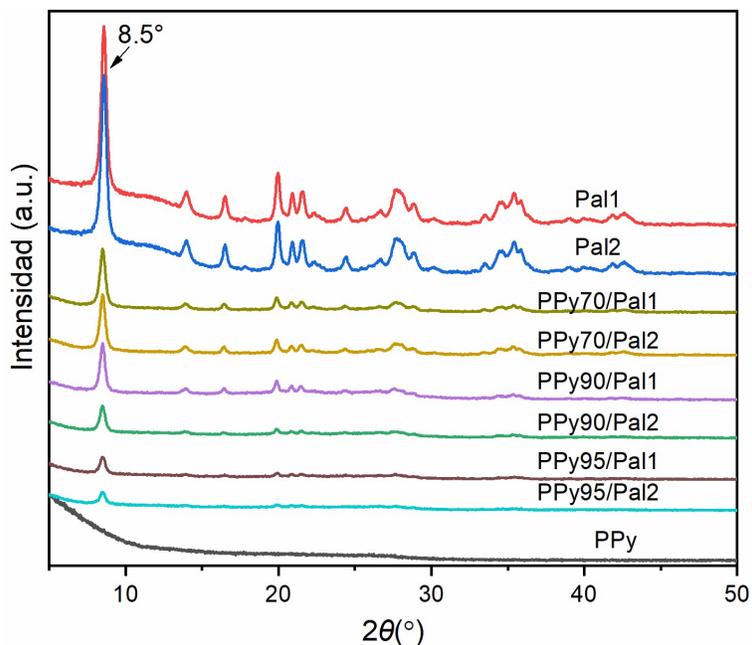


Figura 3.23. Patrones de difracción de rayos X para Pal1, Pal2, PPy, y los compuestos binarios de PPy/Pal.

3.5.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la Figura 3.24 se muestran los espectros generales para la Pal1, Pal2, PPy y sus sistemas binarios de PPy/Pal. Todos los materiales binarios exhiben cinco picos situados a 530.0 eV, 400 eV, 285.0 eV, 168.0 eV y 102 eV que corresponden a los niveles de O1s, N1s, C1s, S2p y Si2p, respectivamente. La señal del Si2p sugiere la presencia de la Pal mientras que la señal del N1s indica la presencia de PPy en los sistemas binarios.

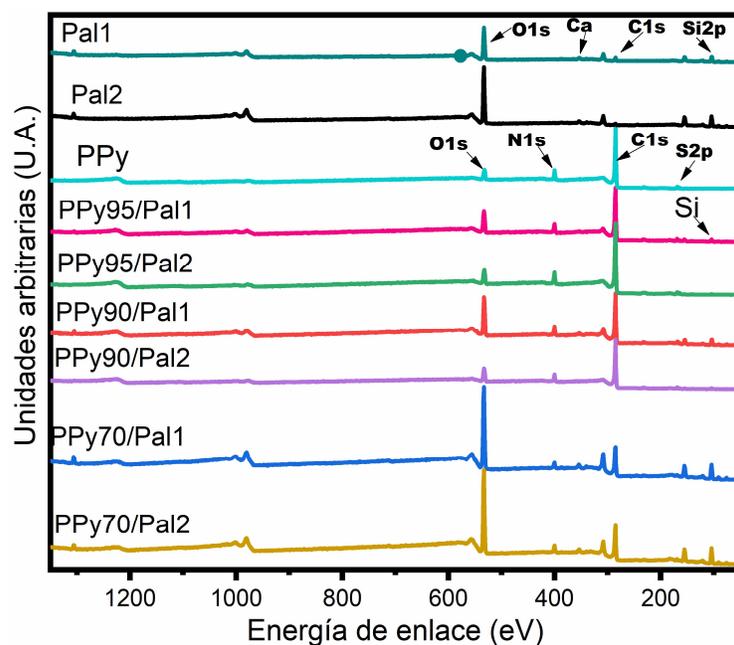


Figura 3.24. a) Espectro XPS general para Pal, PPy y sus materiales binarios.

Los espectros N1s de las muestras de PPy/Pal se deconvolucionaron y los resultados se graficaron en las Figuras 3.25c-f. De esta manera se observa que el orbital N1s en todas las muestras se puede ajustar en 4 componentes que indican 4 tipos distintos de nitrógeno. El pico principal con energía de enlace de 399.7 eV se asigna al nitrógeno de la amina neutra (N-H) en el PPy. Los picos a altas energías de enlace (401.2 y 402 eV) corresponde a nitrógenos cargados positivamente ($-N^+$ y $=N^+$) y el componente con menor energía de enlace (397,6 eV) puede ser asignado al nitrógeno de la imina ($-N=$). La presencia de nitrógenos cargados positivamente indica que el PPy está dopado [84, 85]. De acuerdo con la relación en porcentaje del área bajo la curva de los orbitales $-N^+/N$, el nivel de dopado para los materiales binarios de PPy95/Pal1, PPy90/Pal1, PPy70/Pal1, PPy95/Pal2, PPy90/Pal2 y PPy70/Pal2 es de 23.7%, 15.9%, 10.1%, 23%, 14.6% y 20.6% respectivamente. Para los materiales preparados con Pal1 se observa que el nivel de dopado disminuye conforme disminuye el contenido de PPy en el material binario (PPy95/Pal1 > PPy90/Pal1 > PPy70/Pal1). Por otra parte, en los materiales elaborados con Pal2 el nivel de dopado disminuye conforme disminuye el contenido de PPy PPy95/Pal1 > PPy90/Pal1; sin embargo, en la muestra de PPy70/Pal2, que presentó el contenido más bajo de PPy, el nivel de dopado aumenta nuevamente. Los resultados anteriores sugieren que el nivel de dopado en los materiales de PPy/Pal depende del

contenido de PPy en los materiales binarios y del área superficial específica de dichos materiales. A este respecto, el área superficial específica de los materiales binarios aumenta conforme disminuye el contenido de PPy. De esta manera el material de PPy70/Pal2 aunque presenta el contenido más bajo de PPy también exhibió el valor más alto de área superficial específica ($62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) de entre todos los materiales binarios. Al ser XPS una técnica que obtiene información de la superficie de las muestras esto podría explicar el aumento del nivel de dopaje en la muestra de PPy70/Pal2.

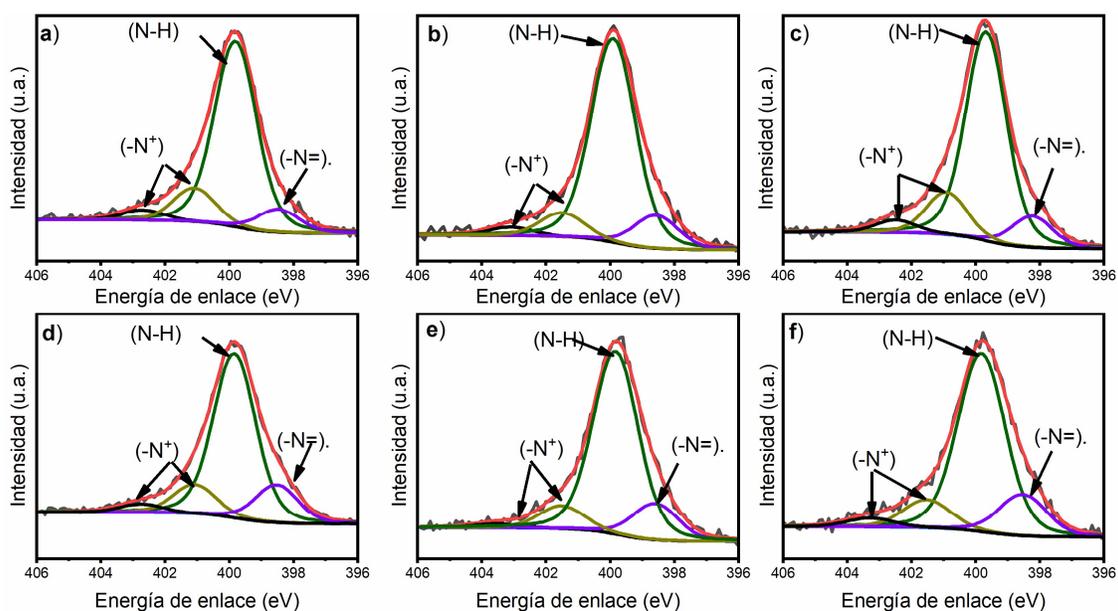


Figura 3.25. a) Deconvolución del orbital N1s para; a) PPy95/Pal1, b) PPy90/Pal1, c) PPy70/Pal1, d) PPy95/Pal2, e) PPy90/Pal2 y f) PPy70/Pal2.

3.5.6 Análisis de área superficial

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para la Pal y modificada con tratamientos ácidos (Pal1 y Pal2) (Figura 3.26a) dieron lugar a isothermas tipo IV, según la clasificación IUPAC, con un pequeño bucle de histéresis tipo H3 que indica la presencia de mesoporos en forma cónica. El análisis de área superficial nos indica que Pal prístina, Pal1 y Pal2 exhiben correspondientemente una superficie específica de $92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Las distribuciones de tamaño de poro de dichas arcillas se muestran en el recuadro insertado en la Figura 3.26. Se observa una distribución de tamaño de mesoporos para Pal no tratada (2-26 nm) y tratadas con ácido (2-38 nm). Además, los diámetros medios

de los poros fueron correspondientemente 9,7 nm, 26,4 nm y 7 nm para Pal prístina, Pal1 y Pal2. Por otra parte, las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para el PPy y sus materiales binarios de PPy/Pal (Figura 3.26b) dieron lugar a isothermas tipo IV sin histéresis, según la clasificación IUPAC, lo que indicaría un proceso de adsorción-desorción reversible debido a la presencia de mesoporos de forma cilíndrica con una distribución de tamaño reducido. De esta manera el área superficial específica para PPy, PPy95/Pal1, PPy90/Pal1, PPy70/Pal1, PPy95/Pal2, PPy90/Pal2 y PPy70/Pal2 fueron calculadas en $11.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $12.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Por lo tanto, las áreas superficiales específicas para todos los materiales binarios son mayores respecto al PPy y presentan valores similares para materiales binarios de PPy/nanotubos de carbono de pared múltiple (entre $30.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $52.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dependiendo de la relación PPy/nanotubo) [99]. Además, todos los materiales binarios presentaron una distribución de tamaño de mesoporo en el rango de 2 nm a 10 nm. Por tanto, el área superficial específica y la mesoporosidad de las arcillas tratadas con ácido las hacen buenas candidatas para su uso como plantillas duras en la preparación de nanocompuestos de PPy/Pal con una estructura fibrosa y porosa.

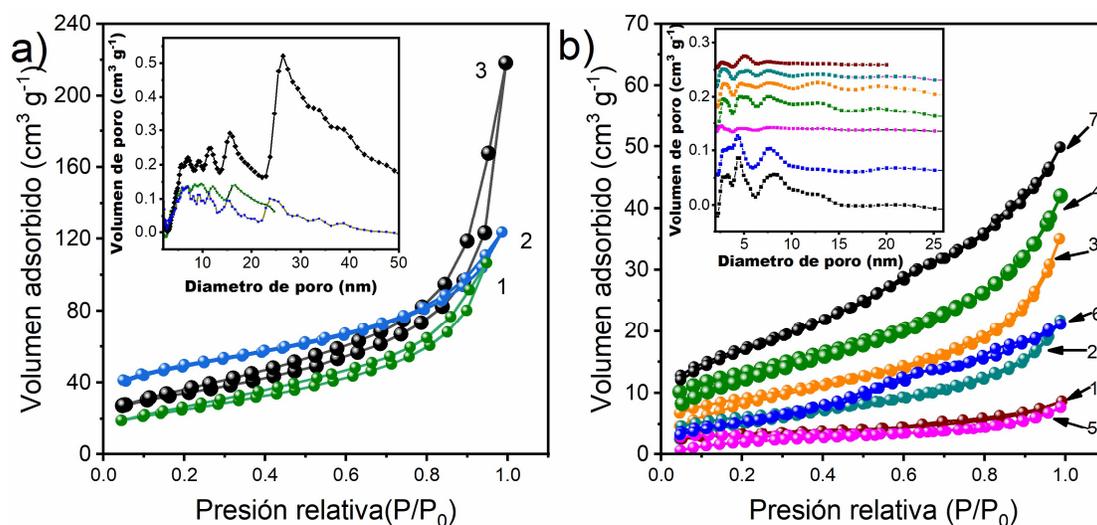


Figura 3.26. Isothermas de adsorción de nitrógeno para a); 1) Pal, 2) Pal1, 3) Pal2 y b); 1) PPy, 2) PPy95/Pal1, 3) PPy90/Pal1, 4) PPy70/Pal1, 5) PPy95/Pal2, 6) PPy90/Pal2 y 7) PPy70/Pal2.

3.6 Caracterización fisicoquímica de los sistemas ternarios de PPy/MnO₂/Pal

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 3.27 presenta las imágenes de MEB a dos diferentes magnificaciones de los sistemas ternarios con base en PPy/MnO₂/Pal empleando Pal con dos tratamientos superficiales: PPy/MnO₂/Pal1 y PPy/MnO₂/Pal2. A bajas magnificaciones se observa que los materiales de PPy/MnO₂/Pal1 y PPy/MnO₂/Pal2 exhiben una morfología en general fibrilar (Figura 3.27a y c, respectivamente) mientras que a una alta magnificación (Figura 3.27 b y d, respectivamente) se puede observar la presencia de dos grupos de estructuras fibrilares diferenciadas por sus diámetros aparentes. De esta manera, las estructuras de menor diámetro aparente y señaladas en la figura por flechas rojas podrían atribuirse a las fibras de Pal recubiertas con PPy y las estructuras de mayor diámetro aparente señaladas por las flechas azules pueden atribuirse a ser las barras de MnO₂ recubiertas por el PPy.

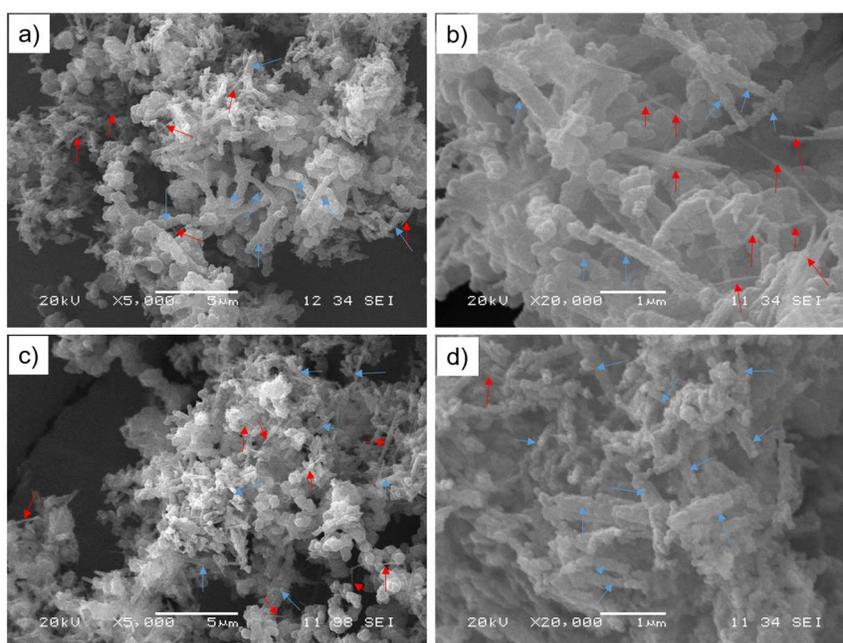


Figura 3.27. Micrografías MEB para los sistemas ternarios de PPy/MnO₂/Pal1: a y c) PPy/MnO₂/Pal1; b y d) PPy/MnO₂/Pal2.

Adicionalmente, el análisis EDX acoplado al MEB (Figura 3.28), indica una ligera cantidad de Mn, Al y Si, lo que conformaría la presencia tanto del MnO₂ y de la Pal en el material ternario. Los bajos porcentajes de estos materiales podrían atribuirse a que el MnO₂ como

la arcilla se encuentran recubiertos por una capa de PPy. En el caso del MnO_2 también se podría sugerir que una gran parte de ese material estuviera degradándose parcialmente y funcionando como templete reactivo mientras que la parte restante estaría recubierta por el PPy.

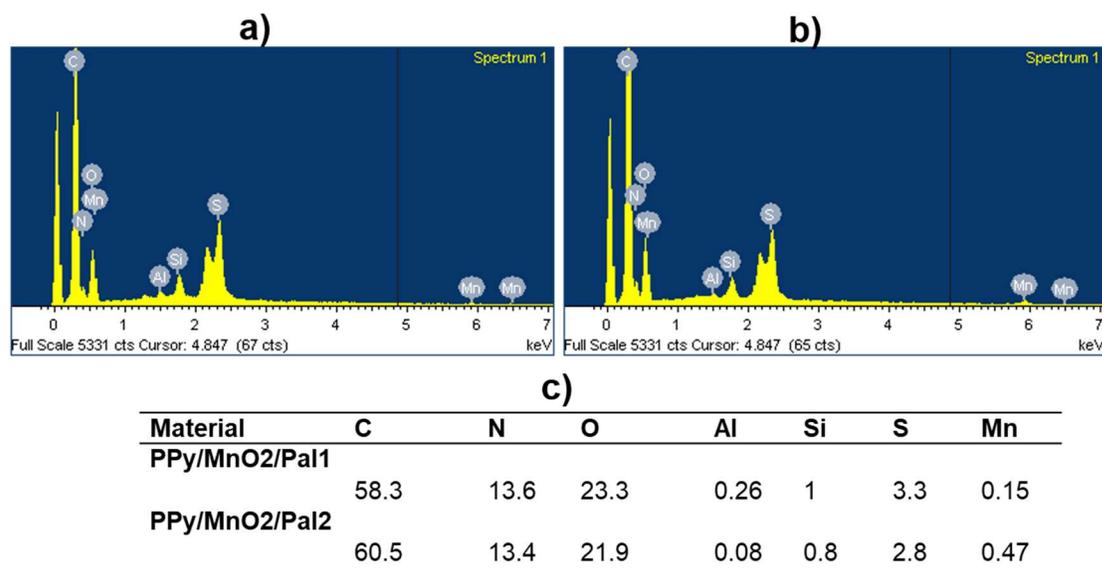


Figura 3.28. Espectros EDX para a) PPy/MnO₂/Pal1, b) PPy/MnO₂/Pal2 y c) composición química en % (p/p).

3.6.2 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

El análisis FTIR para los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal se muestra en la Figura 3.29. En ambos materiales ternarios se observan los picos característicos atribuidos al PPy. El pico de la vibración de estiramiento del anillo C-C aparece a 1559 cm⁻¹ para PPy-(SO₄)²⁻ y el pico a 1458 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de estiramiento C-N en el anillo de pirrol. La banda ancha centrada en 1303 cm⁻¹ se atribuye a las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces C-H y C-N [98]. La banda centrada en 1194 cm⁻¹ se atribuye al enlace S=O del dopante sulfato en la estructura PPy [9]. La banda correspondiente a las vibraciones de deformación en el plano de los enlaces CH y NH se encuentra en 1043 cm⁻¹, mientras que la banda de la vibración de deformación del enlace C-C fuera del plano del anillo está centrada en 983 cm⁻¹ [80]. El pico a 780 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de deformación de la deformación del anillo fuera del plano del enlace C-H. Por otra parte, las bandas atribuidas a la Pal a 1189 cm⁻¹, 1130 cm⁻¹ y 1034 cm⁻¹ pertenecientes a vibraciones

de estiramiento asimétricos de los enlaces de Si-O-Si de las unidades tetraédricas y la banda a 991 cm^{-1} relacionada a vibraciones de estiramiento perpendicular al plano de los enlaces Si-O pudieran estar superpuestas con las bandas relacionadas al PPy. Sin embargo, se distingue claramente la banda a 1638 cm^{-1} atribuida a la flexión de los enlaces OH del agua coordinada, absorbida y zeolítica de la Pal, mientras que no se distinguen las señales pertenecientes al MnO_2 .

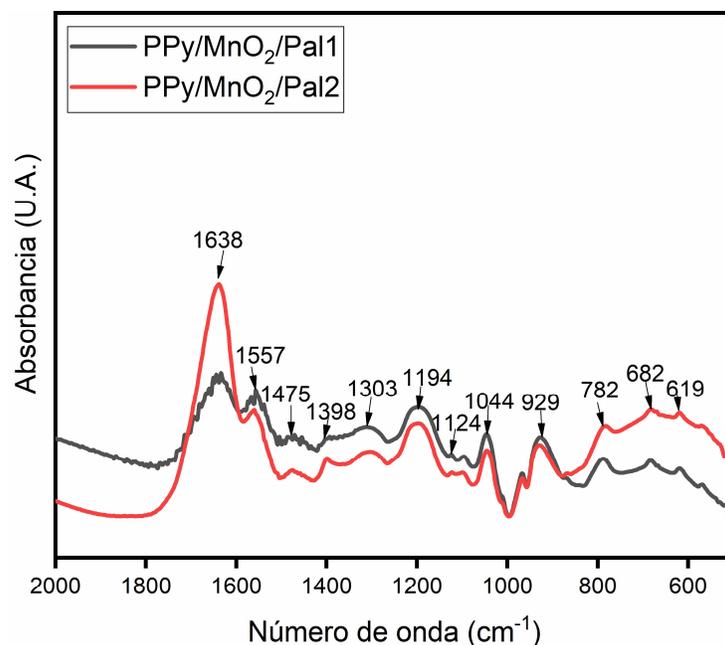


Figura 3.29. Espectros FTIR para los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal.

3.6.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La Figura 3.30 muestra el espectro XPS general y la deconvolución del orbital N1s para los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal1 y PPy/MnO₂/Pal2. Se observa que ambos materiales ternarios mostraron la presencia de cuatro picos ubicados a 530, 400, 285 y 168 eV correspondientes a los niveles de O1s, N1s, C1s y S2p, respectivamente. La presencia del pico característico de N1s confirma la síntesis de PPy, mientras que la presencia de S2p indica que el PPy fue dopado por el anión SO_4^{2-} . Adicionalmente, en ambas muestras, se observa un ligero contenido de Si pertenecientes a la estructura de la Pal. Por otra parte, no se encontró la señal para el elemento Mn en las muestras, lo cual podría atribuirse a que las barras de MnO_2 se encuentran totalmente recubiertas por una capa gruesa de PPy. Por otra parte, el orbital N1s para ambos materiales se puede ajustar a 4 picos; el pico principal

con energía de enlace de 399.7 eV se asigna al nitrógeno de la amina neutra (N-H), los picos a altas energías de enlace (401.2 y 402 eV) corresponde a nitrógenos cargados positivamente (-N⁺ y =N⁺) y el componente con menor energía de enlace (397,6 eV) puede ser asignado al nitrógeno de la imina (-N=). De acuerdo con la relación del área bajo la curva del nitrógeno cargado positivamente y el nitrógeno total (-N⁺/N), el nivel de dopado para los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal1 y PPy/MnO₂/Pal2 es de 18.8% y 13.8% respectivamente.

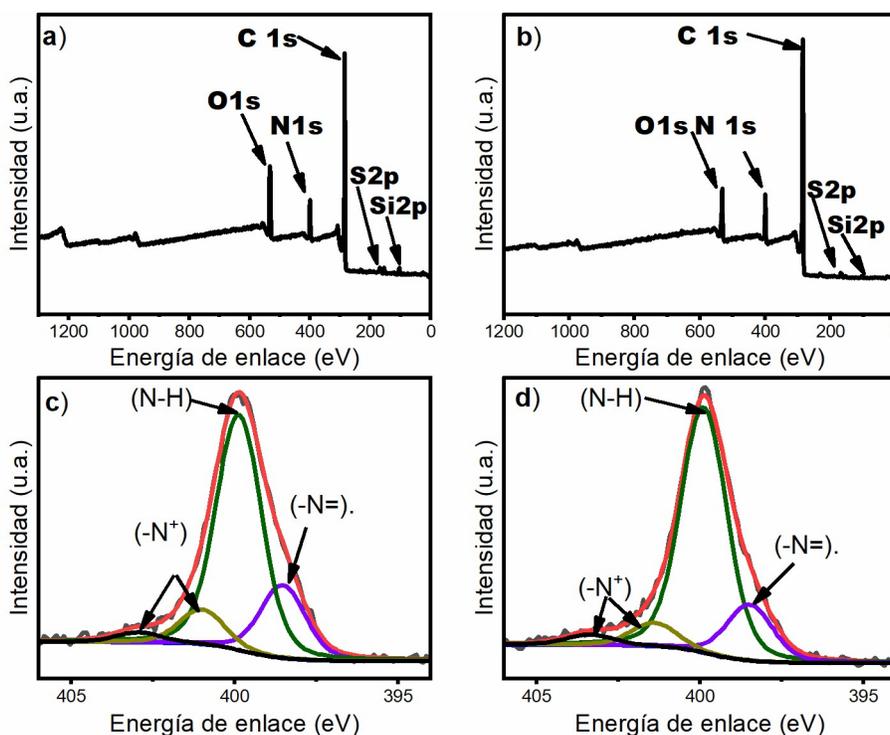


Figura 3.30. Espectro XPS general y deconvolución del orbital N1s para; PPy/MnO₂/Pal1 (a y c) y PPy/MnO₂/Pal2 (b y d).

Adicionalmente, el porcentaje atómico de cada elemento se presenta en la Tabla 3.7. La presencia de Si y la ausencia de Mn podría indicar que el pirrol presentaría una mejor afinidad de polimerizar en la superficie del MnO₂ en lugar de la superficie de la arcilla. Esto podría explicarse debido a que gran parte de las barras de MnO₂ sirven como templates para la formación de PPy-SO₄²⁻ como se sugirió en el esquema de la Figura 3.19. De esta manera, solamente una capa delgada de PPy podría estar recubriendo las fibras de Pal mientras que una capa gruesa recubre las barras de MnO₂.

Tabla 3. 7. Porcentaje atómico mediante XPS de los materiales ternarios de PPy/Pal

Material	C	O	N	S	Si	Mn
PPy/MnO ₂ /Pal1	74	11.3	9.16	3.22	1.49	ND
PPy/MnO ₂ /Pal2	78.4	8.9	10.2	1.54	0.97	ND

3.6.4 Análisis de área superficial

Los isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal1 y PPy/MnO₂/Pal2 (Figura 3.31) dieron lugar a isothermas tipo IV, según la clasificación IUPAC, con histéresis tipo H3 que indica la presencia de mesoporos de forma cónica mientras que el isoterma del material binario de PPy50/MnO₂ exhibió una isoterma tipo IV con una ligera histéresis. [75, 76]. El área superficial calculado por el método de BET nos indica que los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal1 y PPy/MnO₂/Pal2 exhibieron un área superficial específica de 18.8 m² g⁻¹ y 19.7 m² g⁻¹, respectivamente. Mientras que el PPy y el sistema binario de PPy50/MnO₂ exhibieron un área superficial de 11.8 m² g⁻¹ y 14.1 m² g⁻¹, respectivamente. Por lo tanto, la adición de Pal contribuye al aumento del área superficial del sistema binario de PPy50/MnO₂. Lo anterior sugiere que el mezclado entre las barras de MnO₂ y las fibras de Pal genera área superficial adicional para la polimerización del pirrol. Adicionalmente, las distribuciones de tamaño de poro de dichos materiales se muestran en el recuadro insertado en la Figura 3.31. Se observa una distribución de tamaño de mesoporos para PPy/MnO₂/Pal1 de 4 nm-24 nm, para PPy/MnO₂/Pal2 de 2 nm-23 nm, y para PPy50/MnO₂ de 6 nm-24 nm.

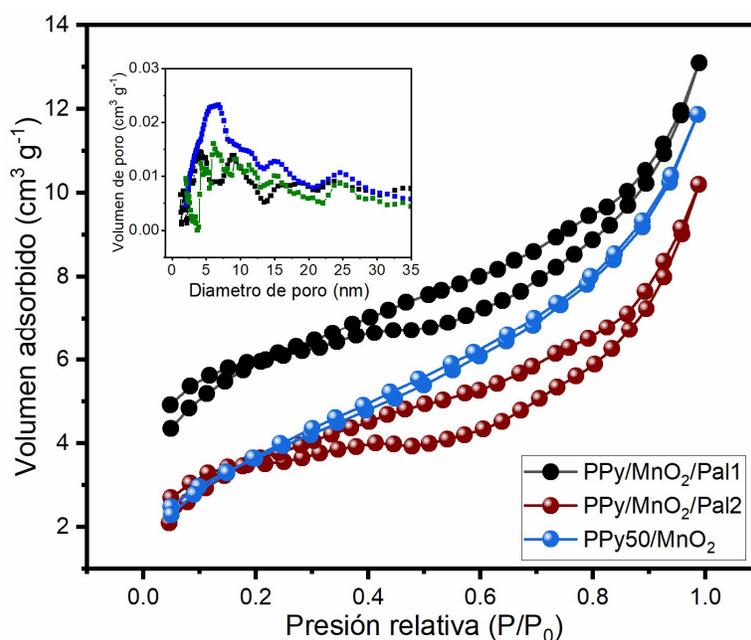


Figura 3.31. Isothermas de adsorción de nitrógeno para PPy/MnO₂/Pal y PPy50/MnO₂. En la Figura insertada se muestra la distribución de tamaños de poro para dichos materiales.

3.7 Caracterización electroquímica en celda de tres electrodos

3.7.1 Caracterización del MnO₂

En la Figura 3.32 se presentan los voltamperogramas cíclicos y el cálculo de la capacitancia específica en términos de masa del material activo (C_s) de dos electrodos de MnO₂ (con diferentes masas del material activo 19 y 7 mg cm⁻²) obtenidas a diferentes velocidades de barrido (5-100 mV s⁻¹) en un intervalo de potencial de 0-1 V, y empleando una configuración de celda de 3 electrodos. La Figura 3.32a muestra el voltamperograma cíclico del electrodo elaborado con 19 mg de MnO₂ donde se observa que a bajas velocidades de barrido (5-20 mVs⁻¹) la presencia de dos pares de picos redox entre 0.2 y 0.8V denotando la presencia de reacciones redox reversibles entre los estados de oxidación del Mn (III y IV) [11] indicando la naturaleza pseudocapacitiva del MnO₂. Sin embargo, al aumentar la velocidad de barrido (30-100 mV/s) se observa que los procesos redox se vuelven menos evidentes y las curvas empiezan a distorsionarse tendiendo a inclinarse en un ángulo de 45°. Esta inclinación en los voltamperogramas se atribuye a la generación de resistencia iónica cuando se emplean altas velocidades de barrido debido a la baja conductividad eléctrica

(10^{-5} - 10^{-6} S/cm²) del MnO₂; las altas velocidades de barrido ocasionan que los procesos de redox no sean predominantes desfavoreciendo los procesos de almacenamiento de carga del MnO₂. Este comportamiento concuerda con estudios previos relacionados con electrodos de MnO₂ para capacitores electroquímicos. .

Por otra parte, en los voltamperogramas de los electrodos elaborados con una menor masa de material activo ~7 mg, los pares de picos redox no son tan evidentes (Figura 3.32b). Este comportamiento podría estar asociado con los mecanismos de almacenamiento de carga en el MnO₂. El primer mecanismo consiste en la adsorción-desorción de los iones de Na⁺ en la superficie del electrodo de MnO₂ mientras que en el segundo mecanismo la carga eléctrica es almacenada vía reacciones redox reversibles por medio de la intercalación-desintercalación en la superficie o en la estructura cristalina del MnO₂. Por lo tanto, la capacitancia de los electrodos de MnO₂ proviene de la combinación tanto del proceso de almacenamiento de carga superficial como del proceso de almacenamiento de carga que se dan parcialmente en el *bulk* del material como resultado de la intercalación de los iones de Na⁺ en la estructura cristalina de las nanobarras del α-MnO₂. De esa manera, los procesos redox son menos evidentes en los electrodos con menor masa.

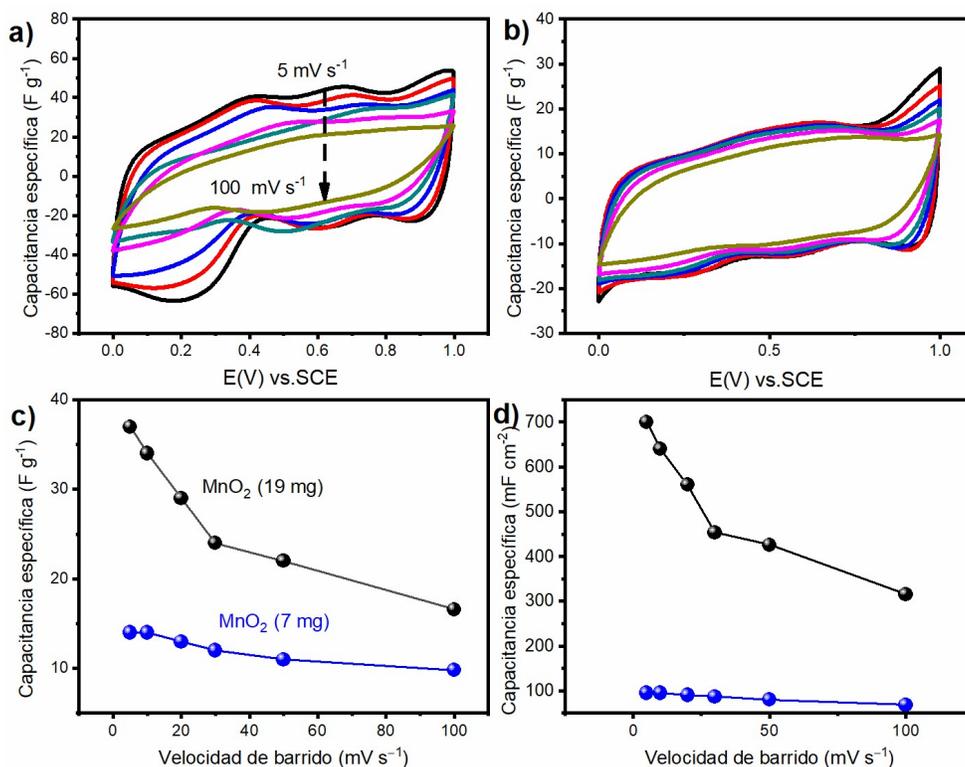


Figura 3.32. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (5-100 mVs) para electrodos con diferente contenido de MnO₂ a) electrodo de MnO₂ (19 mg) b) electrodo de MnO₂ (7 mg); c) Capacitancia gravimétrica vs. velocidad de barrido y d) Capacitancia por unidad de área vs. velocidad de barrido.

Adicionalmente, la Figura 3.32c presenta los valores de C_s del MnO₂ a diferentes velocidades de barrido obtenidos de integrar el área bajo la curva de los voltamperogramas cíclicos. Se observa que el electrodo preparado con 19 mg de MnO₂ presenta una C_s de ~ 37 F g⁻¹ a una velocidad de 5 mV s⁻¹ y este valor disminuye al aumentar la velocidad de barrido hasta llegar a 16 F g⁻¹ a 100 mV s⁻¹. Por otra parte, el electrodo preparado con 7 mg de MnO₂ exhibe una C_s de 14 F g⁻¹ la cual disminuye hasta 10 F g⁻¹ a 100 mV s⁻¹. La disminución de la C_s con el aumento de la velocidad de barrido puede explicarse debido a que esta última excede la velocidad a la cual el proceso de difusión se lleva a cabo [100]. De acuerdo a Toupin *et al.* [18] la disminución de la C_s se debe a una difusión lenta de los iones del electrolito hacia los poros y grietas del MnO₂. Por lo tanto, una alta velocidad de barrido evita que los iones de sodio puedan acceder a la superficie interna del MnO₂. A partir de esto, se puede concluir que el grado de difusión de los cationes de sodio en la superficie del MnO₂ afecta su capacidad de almacenamiento de carga. Esto se debe a que la capacidad de almacenamiento de carga en el MnO₂ surge mediante dos mecanismos. El

primero debido a reacciones farádicas rápidas y reversibles que involucran la conversión electroquímica entre Mn^{4+} y Mn^{3+} y la inserción correspondiente de los cationes del electrolito en la estructura del MnO_2 [30]. El segundo mecanismo es un proceso superficial que involucra la adsorción/desorción de cationes [30]. La C_s para el MnO_2 obtenida en este trabajo es baja (37 Fg^{-1} a 5 mVs^{-1}) si la comparamos con los trabajos previos presentados en la Tabla 1.1 de la sección del marco teórico en donde se presentan valores de C_s desde 121.5 Fg^{-1} a 535 Fg^{-1} . Sin embargo, es importante considerar que en dichos trabajos se emplean bajos contenidos de MnO_2 en el electrodo ($0.8\text{-}2 \text{ mgcm}^{-2}$). En este sentido, Toupin *et al.*, [18] estudiaron el efecto de la influencia del espesor y la masa del MnO_2 en dos diferentes tipos de electrodos clasificados de acuerdo a su espesor. El primer electrodo, designado como electrodo de espesor grueso ($\sim 100 \mu\text{m}$ de espesor) tiene una masa de MnO_2 de 2 mgcm^{-2} exhibiendo una C_s de 150 Fg^{-1} . Por otro lado, los otros electrodos designados de película delgada (espesor $< 5 \mu\text{m}$) y con masas de MnO_2 entre $5\text{-}25 \mu\text{g}$ presentaron valores de C_s entre 1330 a 930 Fg^{-1} . Sin embargo, los electrodos de película delgada con bajo contenido MnO_2 carecen del potencial para aplicaciones prácticas debido a la capacitancia por unidad de área limitada (capacitancia normalizada por la unidad de área del electrodo en donde se deposita el material activo, F cm^{-2}). Por ejemplo, para electrodos de película delgada, un contenido de masa de MnO_2 ultra pequeña de $5 \mu\text{gcm}^{-2}$ condujo a una capacitancia específica alta de 1380 F g^{-1} , acercándose al valor teórico [18]. Sin embargo, la capacitancia normalizada por unidad de área fue de tan solamente 6.9 mF cm^{-2} , valor que está muy lejos del valor de los electrodos preparados en forma de polvo, lo que indica la falta de potencial en la aplicación práctica de dichos electrodos con cargas de masa de MnO_2 ultra pequeñas y/o delgadas. Por lo tanto, estos electrodos de película delgada contruidos sobre un sustrato plano difícilmente podrían ampliarse a grandes sistemas de almacenamiento de energía, sino más bien por intereses de investigación fundamental, en microdispositivos y sistemas de almacenamiento de energía en chip [101]. Por otra parte, se observó que con el incremento del contenido de MnO_2 a 4.5 mg cm^{-2} el electrodo solo podría entregar una capacitancia específica $< 75 \text{ F g}^{-1}$ y una capacitancia por unidad de área relativamente baja de $\sim 350 \text{ mF cm}^{-2}$. A este respecto en la figura 3.32d se grafican los valores de capacitancia específica por unidad de área para los electrodos elaborados con un contenido de 19 y 7 mg cm^{-2} de MnO_2 . En este sentido el electrodo elaborado con 19 mg de MnO_2 exhibió una capacitancia específica de 700 mF cm^{-2} a 5 mV s^{-1} y de 315 mF cm^{-2} a 100 mV s^{-1} . Por otra parte, el electrodo elaborado con 7 mg cm^{-2} de

MnO₂ exhibió una capacitancia específica de 95 mF cm⁻² a 5 mV s⁻¹ y de 68 mF cm⁻² a 100 mV s⁻¹. El aumento en la capacitancia por unidad de área con el aumento del contenido del material activo podría ser un indicativo de la buena utilización MnO₂. A este respecto trabajos previos han reportado una capacitancia por unidad de área de 697 mF cm⁻² (310 F g⁻¹, 2 mV s⁻¹) empleando 2.2 mg cm⁻² de grafeno/78%MnO₂ depositado en espuma de Ni y usando Na₂SO₄ como electrolito y de 1000 mF cm⁻² (0.2 A g⁻¹) empleando 6.4 mg cm⁻² de CNT-MnO₂ depositado en espuma de Ni y K₂SO₄ como electrolito [102]. Los resultados anteriores indican que es posible mejorar las propiedades electroquímicas del MnO₂ mediante la generación de materiales binarios o ternarios en donde se incorpore algún material eléctricamente conductivo.

3.7.2 Caracterización del PPy

En la Figura 3.33 se presentan los voltamperogramas cíclicos y el cálculo de la capacitancia específica del electrodo de PPy obtenidas a diferentes velocidades de barrido en una ventana de potencial de -0.1-0.6 V, empleando una configuración de 3 electrodos y Na₂SO₄ como electrolito; la ventana de potencial utilizada (0.7 V) es menor comparada con la ventana del MnO₂ (1 V) la cual se determinó de acuerdo con trabajos previamente reportados con base en electrodos de PPy usando electrolito de Na₂SO₄ [96]. A partir de ello, se realizaron escaneos a diferentes ventanas de potencial con el objetivo de determinar la ventana de potencial en donde el PPy presentará un comportamiento electroquímico estable. Se espera que los materiales binarios presenten una ventana de potencial menor a la del MnO₂ y cercana a la del PPy debido a que este polímero se encuentra recubriendo totalmente a las barras del MnO₂ y por lo tanto sería el material que limitaría la ventana de potencial en los electrodos binarios y/o ternarios.

La Figura 3.33a exhibe los voltamperogramas del PPy los cuales presentan una desviación respecto a la forma rectangular característica de los capacitores de doble capa eléctrica, la cual es más evidente con el aumento de la velocidad de barrido (20-100 mV s⁻¹). Este comportamiento está posiblemente relacionado con las reacciones redox dependientes de la inserción-desinserción de los iones del electrolito en el PPy [103]. A bajas velocidades de barrido (5 y 10 mV s⁻¹), la difusión de los iones desde el electrolito podría alcanzar casi todos los poros del electrodo de PPy promoviendo la inserción completa de éstos; así, las

curvas de VC tienden a presentar una forma casi-rectangular atribuido a un comportamiento pseudocapacitivo.

Sin embargo, la interacción efectiva entre los iones y el electrodo de PPy disminuye considerablemente al aumentar la velocidad de barrido ($20\text{-}100\text{ mV s}^{-1}$) debido al tiempo insuficiente para la difusión de los iones en toda la superficie del PPy, lo anterior provoca una inclinación de las curvas del VC debido al aumento de la resistencia iónica con el aumento de la velocidad de barrido, este comportamiento está de acuerdo a lo reportado previamente para electrodos de PPy en electrolito de Na_2SO_4 .

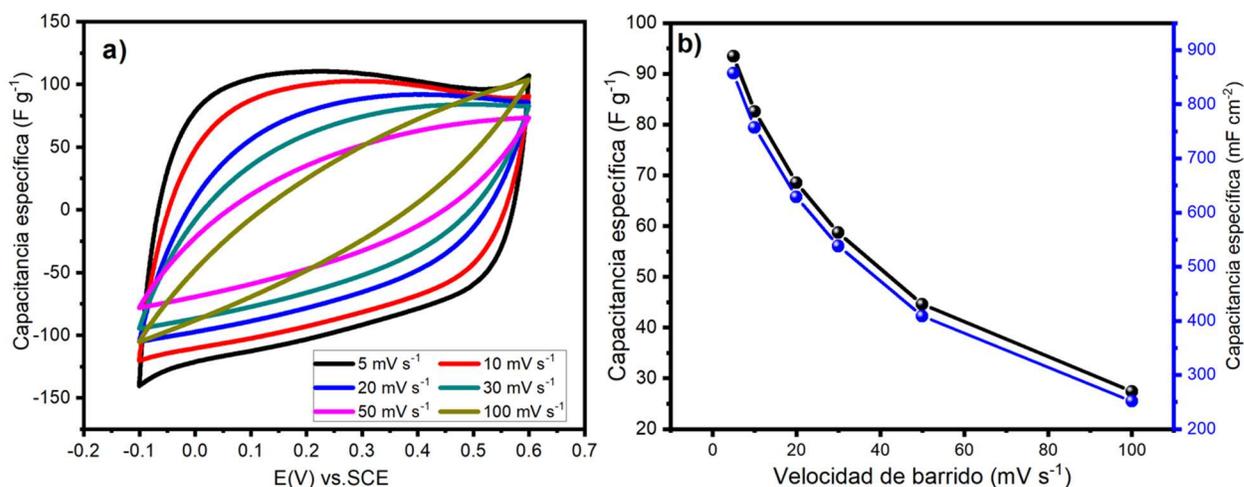


Figura 3.33. Caracterización electroquímica del PPy en 1M de Na_2SO_4 , a) voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido ($5\text{-}100\text{ mV s}^{-1}$) y b) Capacitancia específica vs velocidad de barrido.

En la Figura 3.33b se presentan la capacitancia específica (C_s) obtenida de integrar el área bajo la curva de los voltamperogramas del PPy obtenidos a diferentes velocidades de barrido. La C_s en términos de la masa empleada del PPy obtenida a 5 mV s^{-1} es de 93.4 F g^{-1} ; sin embargo, al aumentar la velocidad de barrido 100 mV/s la C_s tiende a disminuir hasta un valor de 27.4 F g^{-1} , esto se debe a la limitada difusión de iones a altas velocidades de barrido en la superficie del PPy como resultado de su morfología globular y compacta [39]. De acuerdo con estudios previos resumidos en la Tabla 1, la C_s de los electrodos de PPy varía de 26 a 571 F g^{-1} por lo que el valor de C_s obtenida en este trabajo se encuentra dentro del intervalo de valores para PPy. Este amplio intervalo de valores puede deberse a muchos factores como las condiciones de síntesis del PPy, el electrolito empleado durante las pruebas electroquímicas, el nivel de dopado del PPy, y la cantidad de material empleado en el electrodo.

Es importante mencionar que los estudios previos utilizan una baja masa de PPy en el electrodo (≥ 5 mg) por lo tanto dichos valores no permiten escalar las propiedades electroquímicas (altos valores de C_s y altas velocidades de descarga que pudieran llegar a obtenerse) conforme se aumenta la cantidad de material en el electrodo. De acuerdo a Gogotsi *et al.*, [15] y Balducci *et al.*, [104] la cantidad de material activo en un electrodo para capacitores electroquímicos debe estar entre $5\text{-}10\text{ mg cm}^{-2}$. Por tal motivo en este trabajo se utilizaron 9 mg cm^{-2} de material activo en el electrodo de trabajo. Por otra parte, podemos observar que la capacitancia específica del PPy en términos de área es de 857 mF cm^{-2} a 5 mV s^{-1} y disminuye progresivamente a 251 mF cm^{-2} a 100 mV s^{-1} . Los resultados anteriores muestran que el PPy exhibe una mayor capacitancia por unidad de área comparado con el electrodo de MnO_2 (700 mF cm^{-2} a 5 mV s^{-1} y de 315 mF cm^{-2} a 100 mV s^{-1}) y que otros electrodos basados en PPy reportados previamente A este respecto Zhang *et. al.*, [105] reportaron un electrodo de $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{PPy}$ con una capacitancia por unidad de área de 200 mF cm^{-2} a 20 mV s^{-1} y empleando una configuración de 3 electrodos (1 cm^2 área del electrodo de trabajo) mientras que Zhi *et. al.*, [106] reportaron un valor de capacitancia por unidad de área de 173.0 mF cm^{-2} a 0.2 mA cm^{-2} para PPy electrodepositado en un electrodo de grafito (1 cm^2 de área del electrodo).

3.7.3 Caracterización de las muestras de PPy/MnO₂

Con el fin de evaluar la capacidad de almacenamiento de energía de las muestras de PPy/MnO₂ como electrodos en capacitores electroquímicos (EC), se realizó un análisis mediante voltamperometría cíclica empleando una configuración de celda de tres electrodos (Figura 3.34). Los voltamperogramas para las muestras de PPy/MnO₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} se presentan en la Figura 3.34a, cuyos gráficos cuasi-rectangulares indican un comportamiento pseudocapacitivo y reacciones reversibles de dopado/de-dopado [10]. Además, los electrodos PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂ exhibieron una ventana de potencial ligeramente mayor en comparación con el electrodo de PPy y menor comparado con el electrodo de MnO₂. Interesantemente, el electrodo PPy50/MnO₂ mostró una menor distorsión de la forma rectangular y una mayor área aparente del voltamperograma comparado a sus contrapartes binarios; este comportamiento podría atribuirse a la morfología alargada del PPy, que mejora la difusión iónica y el transporte de carga electrónica en su superficie [28]. Además, la Figura 3.34b

muestra la respuesta de la capacitancia específica del electrodo de PPy50/MnO₂ a diferentes velocidades de barrido, en todos los voltamperogramas no se observan picos asociadas a las reacciones redox del MnO₂, lo que sugiere que la mayor contribución al comportamiento capacitivo de dicho electrodo se basa en el dopado/de-dopado reversible de los aniones SO₄²⁻ presentes en las cadenas del PPy (Ec. 3.1) [29, 30].

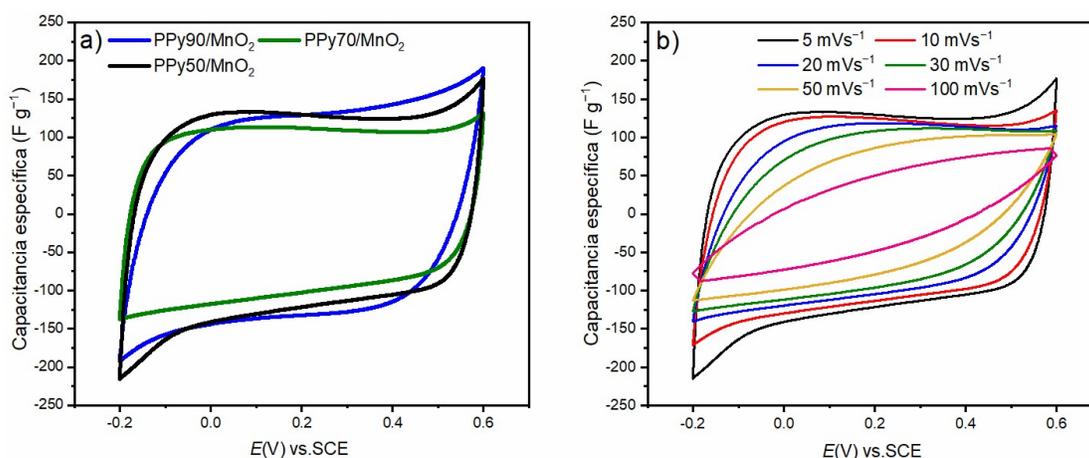


Figura 3.34. Voltammogramas cíclicos de la respuesta de la capacitancia específica en celda de tres electrodos para los electrodos de; a) PPy/MnO₂ a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ y b) PPy50/MnO₂ a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 50 y 100 mV s⁻¹) en Na₂SO₄ 1M.

La capacitancia específica (gravimétrica y por unida de área) de los electrodos de PPy y PPy/MnO₂ calculados a partir de la ecuación 1 se muestra en la Figura 3.35a. La capacitancia específica a 5 mV s⁻¹ para PPy, PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂ se calculó en 93.4 F g⁻¹ (857 mF cm⁻²), 118 F g⁻¹ (1067 mF cm⁻²), 98.7 F g⁻¹ (906.7 mF cm⁻²) y 125.7 F g⁻¹ (1215 mF cm⁻²), respectivamente. A medida que aumenta la velocidad de barrido, la capacidad específica de las muestras disminuye gradualmente hasta 27.4 F g⁻¹ (251 mF cm⁻²), 28.4 F g⁻¹ (242 mF cm⁻²), 38.3 F g⁻¹ (351 mF cm⁻²) y 51 F g⁻¹ (492 mF cm⁻²) a 100 mV s⁻¹. En este sentido, la disminución de la capacitancia con el incremento de la velocidad de barrido es un fenómeno común y es causado por el tiempo insuficiente para la difusión iónica en toda la superficie del electrodo a medida que aumenta la velocidad de barrido, lo que lleva a una reducción en la capacitancia específica de los electrodos [31].

Sin embargo, se puede observar que la retención de capacitancia de las muestras que exhiben una morfología alargada PPy50/MnO₂ y PPy70/MnO₂ (41% y 39% a 100 mV s⁻¹, respectivamente) es mayor en comparación con las muestras de forma globular PPy y PPy90/MnO₂ (30% y 24% a 100 mV s⁻¹, respectivamente). Los resultados anteriores indican que la morfología de forma alargada proporcionada por el template reactivo de MnO₂ junto con la proporción PPy/MnO₂ mejoran la difusión iónica en la superficie de PPy incluso a altas velocidades de barrido.

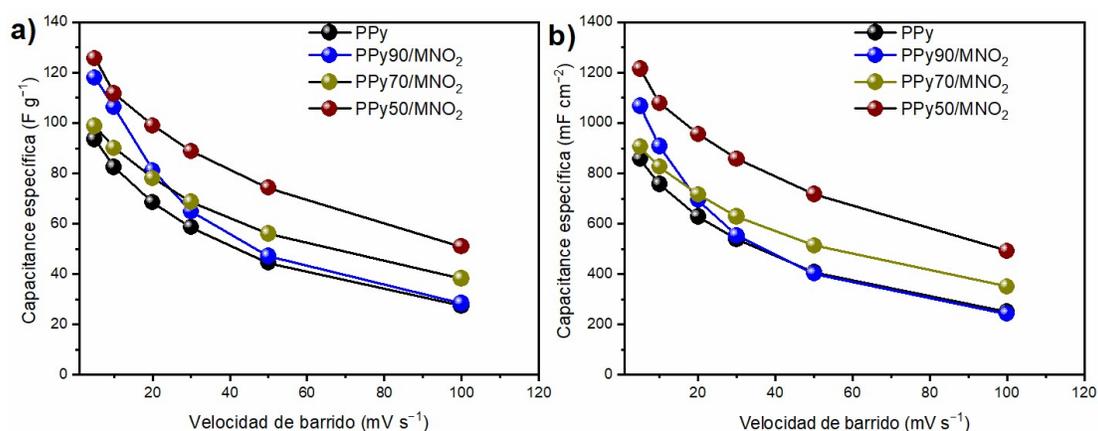


Figura 3.35. Capacitancia específica en celda de tres electrodos de todas las muestras obtenidas de PPy/MnO₂ a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 50, 100 mV s⁻¹): a) capacitancia gravimétrica y b) capacitancia por unidad de área.

Para aplicaciones prácticas, son deseables los electrodos con alta capacitancia gravimétrica; sin embargo, se ha observado una reducción de la capacitancia gravimétrica con el aumento de la masa del electrodo limita el uso de PPy como material de electrodo en capacitores electroquímicos. En este sentido, estudios recientes resaltaron la importancia de la fabricación de compuestos con alta carga de masa activa (8–10 mg cm⁻²) [32-34]. En este trabajo, la capacidad gravimétrica máxima obtenida fue de 125 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹ para el electrodo PPy50/MNO₂ utilizando aproximadamente 9.5 mg cm⁻² de material activo. En este contexto, los valores de capacitancia gravimétrica en la configuración de tres electrodos reportados en la Tabla 1.3 para el PPy están en el rango 141-400 F g⁻¹, pero para lograr estos altos valores se requiere el uso de pequeñas cantidades de material activo (0.09–0.6 mg cm⁻²) [33, 35]. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que los altos valores de capacitancia gravimétrica de los materiales de electrodos PPy no

necesariamente indican un buen comportamiento capacitivo [32, 36]. La capacitancia en términos de área también es indicativa de la capacidad del electrodo para almacenar más energía por unidad de área. Por ejemplo, Shi y Zhitomirski [107] sintetizaron PPy con una capacitancia gravimétrica de 350 F g^{-1} (0.1 mg cm^{-2}) pero exhibieron una baja capacitancia por unidad de área $\sim 40 \text{ mF cm}^{-1}$. Por este motivo, en la Figura 3.35b se presentan los valores de la capacitancia por unidad de área frente a la velocidad de barrido de las muestras de PPy/MnO₂. Por medio de esta gráfica se puede observar que las capacitancias por unidad de área para PPy, PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂ son 857, 1067, 906 y 1215 mF cm^{-2} a 5 mV s^{-1} , respectivamente. El valor de capacitancia por unidad de área más alto para el electrodo PPy50/MnO₂ respecto a los otros electrodos binarios sugiere que la metodología provista produjo PPy⁻ sobre las barras de MnO₂, lo que generó la una morfología alargada que contribuye al buen desempeño del material activo con una alta carga de masa ($\sim 9.5 \text{ mg}$). El valor de la capacitancia obtenida en este trabajo es mayor para sistemas binarios con base en PPy/ZnO (150 mF cm^{-2} a 5 mV s^{-1}) y PPy/GO/MWCNT (108.3 mF cm^{-2} , 1 mg cm^{-2}) y menor para sistemas de PPy/MnO₂ depositados electroquímicamente sobre una tela de carbón ($\sim 1600 \text{ mF cm}^{-2}$ a 2 mA cm^{-2} o para sistemas binarios en base a fibras de PPy y MWCNT y usando un colorante orgánico para dispersar los materiales individuales ($\sim 2400 \text{ mF cm}^{-2}$ a 2 mA cm^{-2} , 15 mg cm^{-2}).

Finalmente, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para estudiar los procesos de transferencia de carga en las muestras de PPy/MnO₂ obtenidas mediante la síntesis de template reactivo empleando MnO₂. El análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizó en equilibrio a 0 V frente a potencial de circuito abierto (OCP) con una amplitud de señal de 10 mV para todas las muestras. La Figura 3.36a muestra los diagramas de Nyquist para los datos experimentales ajustados y los circuitos equivalentes propuestos para las muestras de PPy/MnO₂. Los circuitos equivalentes para los electrodos PPy/MnO₂ se componen de los siguientes elementos (ver Figura 3.36b): una resistencia en serie (R1) correspondiente a una resistencia combinada de la resistencia iónica electrolítica, la resistencia interna del material activo, y resistencia de contacto en el material activo/interfaz del colector de corriente [108]. Al primero le sigue un subcircuito en serie compuesto a su vez por un elemento de fase constante (Q1) que corresponde a la capacitancia de doble capa en el rango de alta frecuencia en una disposición paralela con una segunda resistencia (R2) y (W1) que representan la resistencia de transferencia de carga y los efectos de difusión en el *bulk* del

PPy [38], respectivamente. Finalmente, una segunda serie conectada (Q2) que representa la pseudocapacidad de los electrodos a bajas frecuencias [39]. Para los materiales Py90/M10, Py70/M30 y Py50/M50 no se observó ningún elemento de Warburg, y el circuito equivalente se muestra en la Figura 3.36c. En este sentido, los valores para R1 estimados para el circuito equivalente son 1.44 Ω (PPy), 1.38 Ω (PPy90/MnO₂), 1.44 Ω (PPy70/MnO₂), y 1.35 Ω (PPy50/MnO₂), lo que indica un buen contacto entre el colector de corriente de acero inoxidable y el material de electrodo correspondiente. Los valores para la resistencia de transferencia de carga (R2) son 5.69 Ω (PPy100/MnO₂), 2.34 Ω (PPy90/MnO₂), 2.37 Ω (PPy70/MnO₂), y 1.39 Ω (PPy50/MnO₂). Los valores más bajos de R2 para los electrodos binarios de PPy obtenidos mediante la síntesis de templete reactivo de MnO₂ en comparación con el electrodo de PPy sin adición de MnO₂ podrían atribuirse al cambio en la morfología, de una forma globular compacta a una forma alargada, como se discutió en el análisis de la sección de MEB. Los valores bajos de resistencia de transferencia de carga (R2) para el electrodo PPy50/MnO₂ sugieren un transporte rápido de iones SO₄²⁻ en la superficie del PPy, que está relacionado con la morfología alargada proporcionada por el templete parcialmente reactivo de MnO₂. En este sentido, el valor de resistencia de transferencia de carga para el electrodo de PPy50/MnO₂ dopado con SO₄²⁻ (1.3 Ω) es más bajo que los electrodos de PPy unidimensionales dopados con iones Cl⁻ reportados previamente.

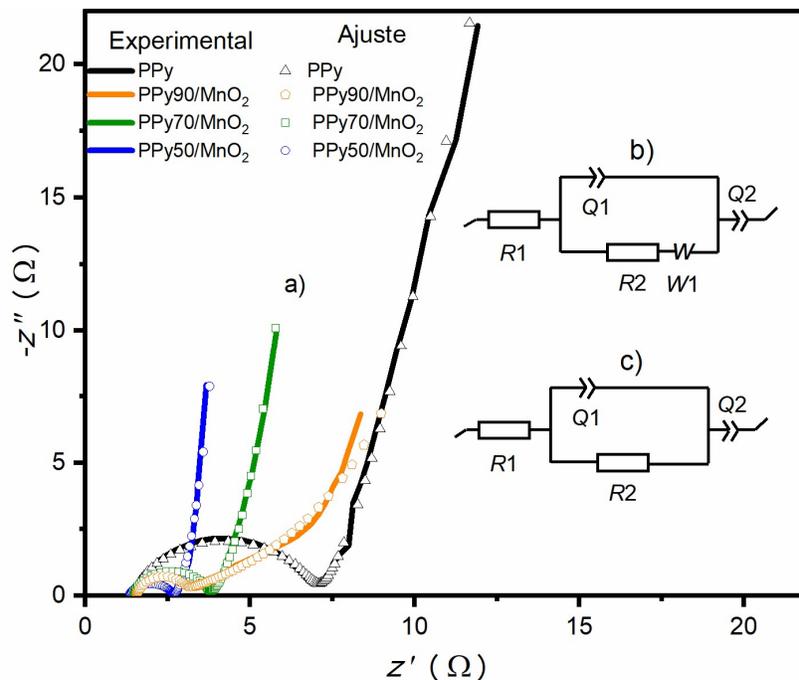


Figura 3.36. Resultados de la impedancia de espectroscopia electroquímica de todas las muestras de PPy/MnO₂ en celda de 3 electrodos: a) Diagrama de Nyquist y circuitos equivalentes para b) PPy y c) PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂.

3.7.4 Caracterización de los sistemas binarios de PPy/Pal

Con el objetivo de mejorar el almacenamiento de carga del PPy a altas cargas de material activo, se sintetizaron mediante polimerización *in situ* materiales binarios de PPy/Pal. Específicamente, se estudió el efecto del contenido de Pal y del tipo de tratamiento ácido realizado a la Pal sobre la capacitancia específica del PPy. De esta manera se analizó mediante voltamperometría cíclica y ciclos de carga descarga el comportamiento electroquímico de los materiales individuales y de los materiales binarios. Los voltamperogramas de los materiales individuales de PPy y Pal se presentan en la Figura 3.37.

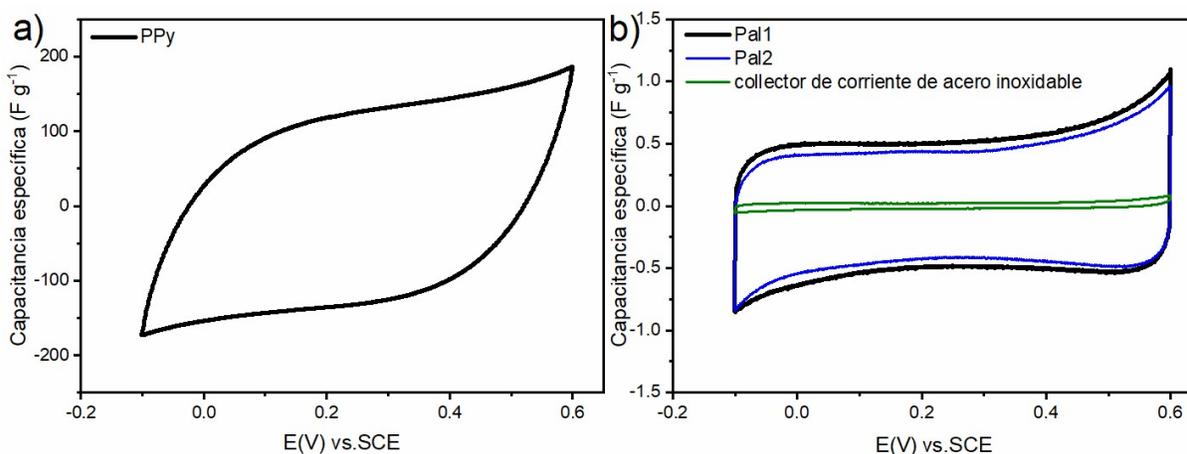


Figura 3.37. Voltamperometrías cíclicas a 5 mV/s de materiales individuales de; a) PPy y b) Pal1, Pal2 y de la malla de acero 316.

La Figura 3.37a presenta el voltamperograma cíclico para el PPy mientras que los voltamperogramas de las arcillas y el colector de corriente se muestran en la Figura 3.37b, todos en un intervalo de potencial de -0.1 a 0.6 V. De acuerdo con los voltamperogramas se observa que la contribución de la capacitancia específica de la malla de acero inoxidable 316 (cuya función es la de actuar como colectora de corriente) es despreciable ($\sim 0.1 \text{ F g}^{-1}$). Por otro lado, se observa que la Pal1 y Pal2 ($\sim 0.4 \text{ F g}^{-1}$), en comparación con el PPy (82 F g^{-1}) es un material que almacena limitada carga eléctrica independientemente del tratamiento superficial realizado. De esta manera, se espera que la contribución de la Pal a la capacitancia específica del PPy en los materiales binarios sea debido a su morfología en una dimensión, área superficial, porosidad, propiedades que permiten formar un material binario con morfología fibrilar, mayor área superficial y una mejor difusión iónica en el PPy. De esta manera los voltamperogramas cíclicos de los materiales binarios con base en PPy/Pal se presentan en la Figura 3.38a-f. La ventana de potencial para los materiales binarios de PPy/Pal presentaron una ventana de potencial similar a la del PPy (-0.1 V a 0.6 V). Se observa las curvas de los voltamperogramas de los materiales binarios, principalmente a bajas velocidades de barrido tiende a presentar una forma casi rectangular (con una ligera desviación debido a la resistencia en serie equivalente (ESR)). La desviación de las curvas se hizo más evidente con el aumento de la velocidad de barrido, lo cual posiblemente se relaciona con las reacciones redox que dependen de la inserción-desinserción de iones del electrolito en el PPy [13]. Sin embargo, si comparamos el voltamperograma correspondiente al electrodo de PPy puro (Figura 3.37a) con los

pertenecientes al de los sistemas binarios de PPy/Pal es evidente que estos últimos presentan una menor desviación de la forma rectangular lo que se traduce en un mejor comportamiento capacitivo indicando que la adición de Pal mejora la difusión de los iones del electrolito en el PPy. Lo anterior podría deberse a la morfología fibrilar del material binario promovida por la Pal como se observó mediante las imágenes de MEB.

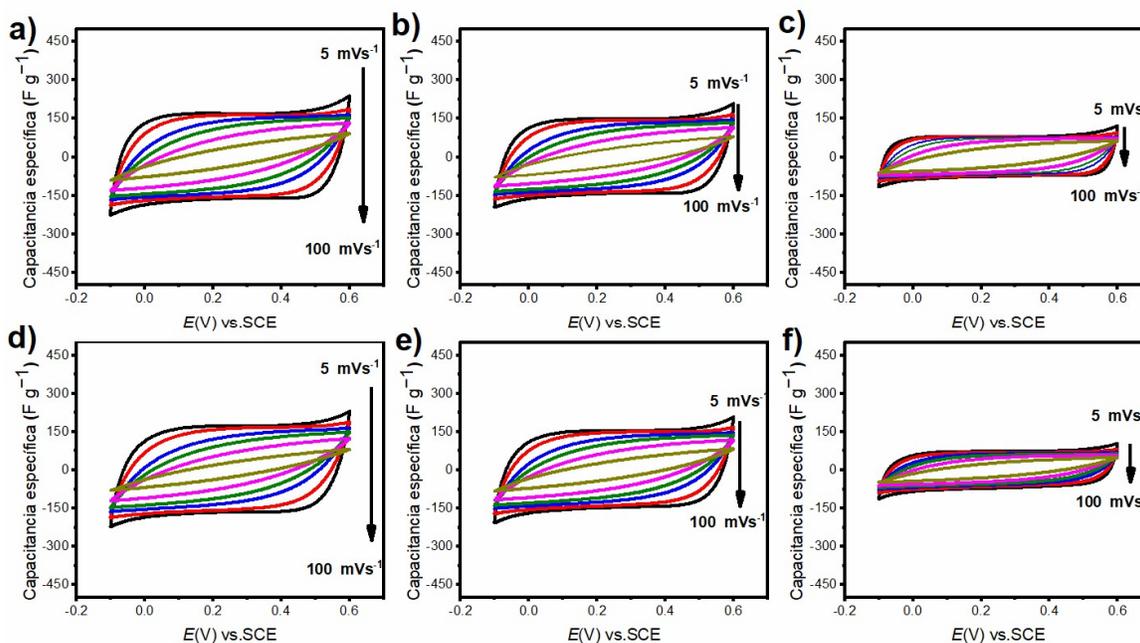


Figura 3.38. Voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido de: a) PPy95-Pal1, b) PPy90-Pal1, c) PPy70-Pal1, d) PPy95-Pal2, e) PPy90-Pal2, y f) PPy70-Pal2.

En la Figura 3.39 se grafican los valores de capacitancia obtenidos integrando el área bajo la curva de los voltamperogramas de los materiales binarios. Para los dos sistemas de PPy/Pal estudiados (PPy/Pal1 y PPy/Pal2) se observa que a medida que el contenido de PPy disminuye la capacitancia específica disminuye. Como puede verse, la capacitancia específica a 5 mV s⁻¹ para PPy95/Pal1, PPy90/Pal1, PPy70/Pal1, PPy95/Pal2, PPy90/Pal2 y PPy70/Pal2 se calculó en 112.5 F g⁻¹ (1180 mF cm⁻²), 98.5 F g⁻¹ (1033 mF cm⁻²), 56.3 F g⁻¹ (590 mF cm⁻²), 112.1 F g⁻¹ (1177 mF cm⁻²), 100.5 F g⁻¹ (1054 mF cm⁻²) y 48.7 F g⁻¹ (512 mF cm⁻²), respectivamente. La capacitancia específica disminuye con la disminución del PPy en el material binario y esto se debe a que la capacitancia de la Pal es despreciable respecto a la del PPy, siendo mayormente el PPy que contribuye a la capacitancia específica del material binario. De esta manera al disminuir el contenido de PPy en los materiales binarios de PPy/Pal la capacitancia específica también disminuye. Sin embargo,

se observa que la capacitancia específica de los sistemas binarios de PPy/Pal es mayor comparado con la capacitancia específica del electrodo de PPy (81.7 F g^{-1} , 858 mF cm^{-2}); especialmente a velocidades de barrido mayores a 30 mV s^{-1} . Con el aumento progresivo de la velocidad de barrido hasta un valor de 100 mV s^{-1} , la capacidad específica de los materiales binarios disminuye hasta 34.7 F g^{-1} (364 mF cm^{-2}), 30.5 F g^{-1} (319 mF cm^{-2}), 26.8 F g^{-1} (281 mF cm^{-2}), 30.1 F g^{-1} (316 mF cm^{-2}), 31.6 F g^{-1} (332 mF cm^{-2}) y 20.3 F g^{-1} (212 mF cm^{-2}), respectivamente. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la difusión de iones del electrolito hacia los electrodos disminuye a medida que la velocidad de barrido aumenta; es decir, que la disminución de la C_s se debe a una difusión lenta de los iones del electrolito hacia el material de electrodo [12]. De esta manera se sugiere la morfología fibrilar de la Pal permite mejorar la difusión iónica en la superficie de PPy. Estas observaciones están de acuerdo con trabajos en donde se reporta que la adición de estructuras en una dimensión mejoran la capacitancia específica y estabilidad cíclica de los electrodos de PPy [40, 46]. Por otra parte, calculando la capacitancia específica de los materiales binarios considerando únicamente en el contenido de PPy en cada material y a la Pal como un templete o relleno (con base en el análisis elemental de la Tabla 3.6), la capacitancia específica a 5 mV s^{-1} para los materiales de PPy95/Pal1, PPy90/Pal1, PPy70/Pal1, PPy95/Pal2, PPy90/Pal2 y PPy70/Pal2 aumenta considerablemente a 153 F g^{-1} (1180 mF cm^{-2}), 153 F g^{-1} (1033 mF cm^{-2}), 170.7 F g^{-1} (590 mF cm^{-2}), 164 F g^{-1} (1177 mF cm^{-2}), 164 F g^{-1} (1054 mF cm^{-2}) y 179 F g^{-1} (512 mF cm^{-2}), respectivamente.

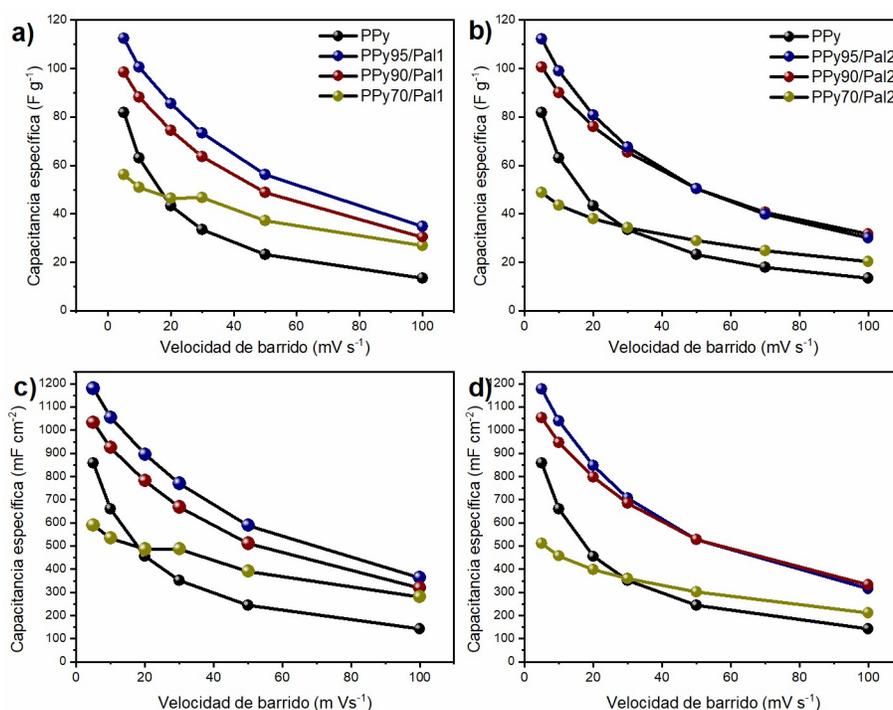


Figura 3.39. C_s vs velocidad de barrido de los materiales binarios de PPy/Pal. Pal1 es Pal purificada con HCl y Pal2 es Pal tratada con H_2SO_4 , respectivamente

Adicionalmente, se calculó la capacitancia específica de los materiales binarios de PPy/Pal usando diferentes densidades de corriente por medio de ciclos galvanostáticos de carga-descarga usando la ecuación 2.3 Las curvas de carga/descarga para todos los electrodos PPy/Pal presentaron una forma triangular con alta simetría, mantenida al aumentar la densidad de corriente (Figura 3.40). Lo anterior demostró que los nanocompuestos de PPy/Pal poseen un buen rendimiento capacitivo en una solución de electrolito de Na_2SO_4 1 M. Además, se puede ver que los tiempos de carga/descarga disminuyen con la disminución del contenido de PPy en los nanocompuestos, lo que se explica por el hecho de que el almacenamiento de carga en los materiales binarios se debe principalmente a la pseudocapacitancia del PPy. Los valores de la capacitancia específica calculada a 3 mA cm^{-2} para los materiales de PPy95/Pal1, PPy90/Pal1, PPy70/Pal1, PPy95/Pal2, PPy90/Pal2 y PPy70/Pal2 fue de 171 F g^{-1} (1231 mF cm^{-2}), 167 F g^{-1} (1052 mF cm^{-2}), 160 F g^{-1} (528 mF cm^{-2}), 173 F g^{-1} (1280 mF cm^{-2}), 171.8 F g^{-1} (1168 mF cm^{-2}) y 176.2 F g^{-1} (528 mF cm^{-2}), respectivamente. A medida que aumenta la corriente de descarga (3 a 10 mA cm^{-2}), la capacitancia específica de las muestras disminuye gradualmente hasta 147.7 F g^{-1} (1063 mF cm^{-2}), 148.4 F g^{-1} (935 mF cm^{-2}), 149 F g^{-1} (491 mF cm^{-2}), 155.3 F g^{-1} (1149

mF cm⁻²), 142.3 F g⁻¹ (967 mF cm⁻²) y 145 F g⁻¹ (435 mF cm⁻²), respectivamente. En general se observa que los materiales preparados con Pal2 exhiben una mayor capacitancia que los preparados con Pal1. En este sentido, PPy70/Pal2 exhibió la capacitancia específica más alta siendo de 176 F g⁻¹ a 3 mA cm⁻² valor que disminuyó a 145 F g⁻¹ a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻², mostrando una retención de la capacitancia específica inicial de 82%. Mientras que el electrodo de PPy95/Pal2 que presenta el menor contenido de Pal2 exhibió una capacitancia específica inicial de 173 F g⁻¹ a 3 mA cm⁻² y 155 F g⁻¹ a una densidad de corriente de 10 mA cm⁻², reteniendo el 90% de su capacitancia específica inicial. Por otra parte, en términos de capacitancia por unidad de área, el electrodo de PPy95/Pal2 fue el que presentó la capacitancia específica más alta (1280 mF cm⁻²). Estos resultados sugieren que, entre los materiales binarios, el electrodo de PPy95/Pal2 exhibe el mejor comportamiento electroquímico para ser empleado como electrodo en capacitores electroquímicos.

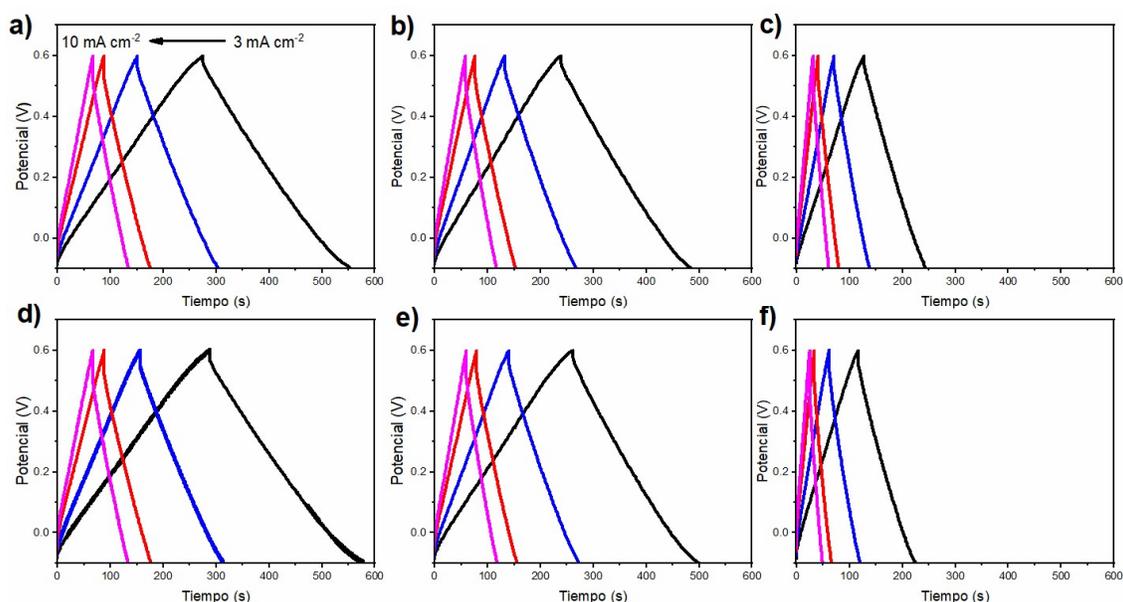


Figura 3.40. Ciclos de carga-descarga a diferentes densidades de corriente (3-10 mA cm⁻²) en una celda de tres electrodos para materiales de PPy/Pal: a) PPy95/Pal1, b) PPy90/Pal1, c) PPy70/Pal1, d) PPy95/Pal2, e) PPy90/Pal2, y f) PPy70/Pal2.

Para investigar el efecto del contenido de Pal y los tratamientos superficiales en la impedancia de los nanocompuestos PPy/ Pal, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica en un electrolito de Na₂SO₄ 1 M. La Figura

3.41 muestra los diagramas de Nyquist (datos experimentales y ajustados) y los circuitos equivalentes propuestos. Los diagramas de Nyquist se componen de dos partes: una parte correspondiente a un semicírculo y una parte lineal, lo cual se ajustó con un circuito equivalente compuesto por cinco elementos eléctricos. Para la parte del semicírculo, la intersección en X al comienzo de la región del semicírculo representa la resistencia en serie equivalente (R_1), que está relacionada con la resistencia iónica del electrolito, la resistencia intrínseca del material activo y la resistencia de contacto en el activo material/ colector de corriente [108]; seguido de un subcircuito en serie compuesto a su vez por un elemento de fase constante (Q_1) que corresponde a la capacitancia de doble capa en el rango de alta frecuencia en una disposición en paralelo con una segunda resistencia (R_2) y un elemento de fase constante (Q_2) que representan la resistencia a la transferencia de carga y los efectos de difusión en el bulk de los compuestos de PPy/Pal [109], respectivamente. Finalmente, la parte lineal está representada por un elemento de fase constante Q_3 conectado en serie, que representa la pseudocapacitancia de los electrodos a bajas frecuencias [110]. Para el electrodo de PPy, se incluyó un elemento de Warburg (W_1) que está asociado con los procesos de difusión de los iones a través de la estructura de PPy .

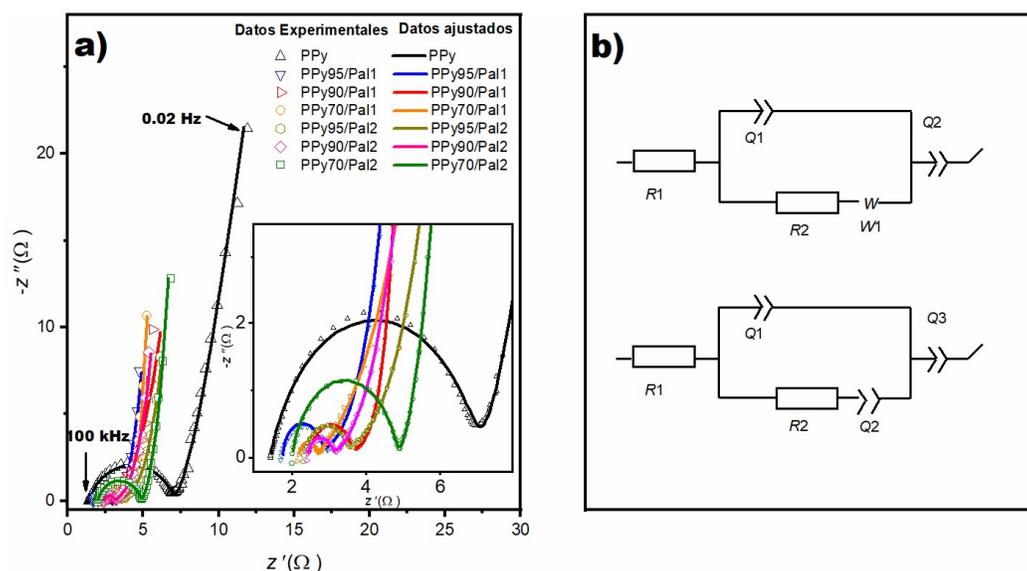


Figura 3.41. a) Resultados experimentales y ajustados de la espectroscopia de impedancia electroquímica para los materiales de PPy y PPy/Pal en una celda de tres electrodos (el recuadro insertado corresponde a la zona de altas frecuencias), y b)

circuitos equivalentes de los espectros de impedancia para PPy (arriba) y PPy/Pal nanocomposites (abajo).

La resistencia en serie y la resistencia de transferencia de carga se analizaron adicionalmente utilizando los valores de los parámetros R1 y R2 de los circuitos equivalentes propuestos previamente. De esta manera, los valores de R1 son 1.44 Ω , 1.76 Ω , 2.41 Ω , 2.18 Ω , 2.29 Ω , 2.42 Ω y 2.0 Ω para PPy, PPy95/Pal1, PPy90/Pal1, PPy70/Pal1, PPy95/Pal2 y PPy90/Pal2, respectivamente. Los valores de R1 para los materiales binarios de PPy/Pal presentados en este trabajo son comparables o inclusive inferiores a los reportados previamente para electrodos basados en nanocompuestos PPy elaborados con nanotubos de carbono (2,99 Ω) o de óxido de grafeno (12,1 Ω), lo que indica una buena conductividad y contacto entre el colector de corriente y el material activo [40]. La resistencia relacionada con la transferencia de carga (R2) es el resultado de reacciones de dopaje/desdopaje entre la superficie de los electrodos de PPy y los aniones $(SO_4)^{2-}$ del electrolito [35] de la siguiente manera: $(PPy^+)_2(SO_4)^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2PPy + (SO_4)^{2-}$. Los valores R2 fueron de 5,69 Ω , 0,96 Ω , 1,05 Ω , 0,42 Ω , 1,06 Ω , 0,65 Ω y 2,82 Ω para PPy, PPy95/Pal1, PPy90/Pal1, PPy70/Pal1, PPy95/Pal2, PPy90/Pal2 y PPy70/Pal2, respectivamente. En este sentido, los valores de R2 para todos los materiales binarios de PPy/Pal fueron muy inferiores a los del PPy. La mejoría en la transferencia de carga en los materiales binarios de PPy/Pal podría atribuirse al recubrimiento de PPy sobre la superficie fibrilar y mesoporosa de la Pal que permite una mejor difusión iónica en el PPy.

3.7.5 Caracterización electroquímica de los sistemas ternarios de PPy/MnO₂/Pal

La Figura 3.42a presenta los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para el material ternario de PPy50/MnO₂/Pal1 mientras que los voltamperogramas para el material ternario de PPy50/MnO₂/Pal2 se muestran en la Figura 3.42b. De esta manera, se observa que las curvas de los voltamperogramas de los materiales ternarios, principalmente a bajas velocidades de barrido tienden a presentar una forma casi rectangular sin la presencia de picos redox, similar a lo observada en los materiales binarios de PPy/MnO₂. La distorsión de las curvas se hace más evidente con el aumento progresivo de la velocidad de barrido lo que posiblemente esta relaciona con el tiempo insuficiente para la difusión de los iones del electrolito en la superficie de los electrodos.

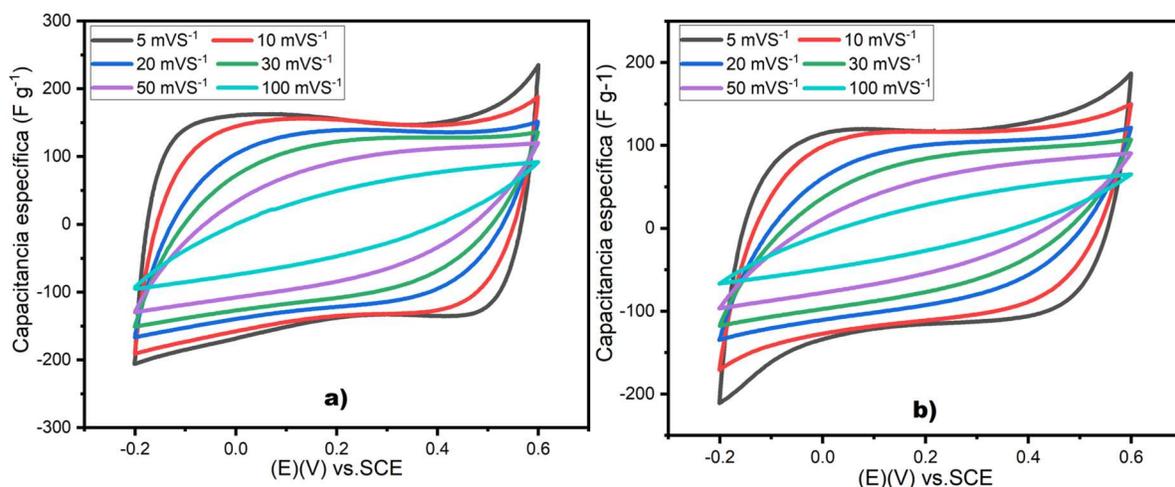


Figura 3.42. Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido para los materiales ternarios de a) PPy50/MnO₂/Pal1 y b) PPy50/MnO₂/Pal2.

En la Figura 3.43 se grafican los valores de capacitancia obtenidos de integrar el área bajo la curva de los voltamperogramas de los materiales ternarios. De igual manera se incluyen los valores de capacitancia específica de los materiales binarios de PPy/MnO₂ a modo de comparación. De esta manera, se observa que el material ternario de PPy50/MnO₂/Pal1 a 5 mV s⁻¹ presenta una capacitancia específica máxima de 121 F g⁻¹ (1090 mF cm⁻²) valor que es más alto para los materiales de PPy90/MnO₂, PPy70/MnO₂ y PPy50/MnO₂/Pal2 que presentaron una capacitancia específica de 118 F g⁻¹ (1067 mF cm⁻²), 98 F g⁻¹ (906 mF cm⁻²) y 99 F g⁻¹ (887 mF cm⁻²). Sin embargo, exhibió ligeramente una menor capacitancia respecto al material binario de PPy50/MnO₂ 125 F g⁻¹ (1215 mF cm⁻²). Lo anterior podría atribuirse a que la Pal por sí misma es un material con baja capacitancia específica (0.4 F g⁻¹) y alta resistencia eléctrica por lo que su inclusión disminuye ligeramente la capacitancia específica del material ternario. Sin embargo, es interesante mencionar que la Pal debido a su abundancia natural y bajo costo podría utilizarse como un material de refuerzo para obtener un material ternario con una mayor ciclabilidad comparado con el material binario de PPy/MnO₂.

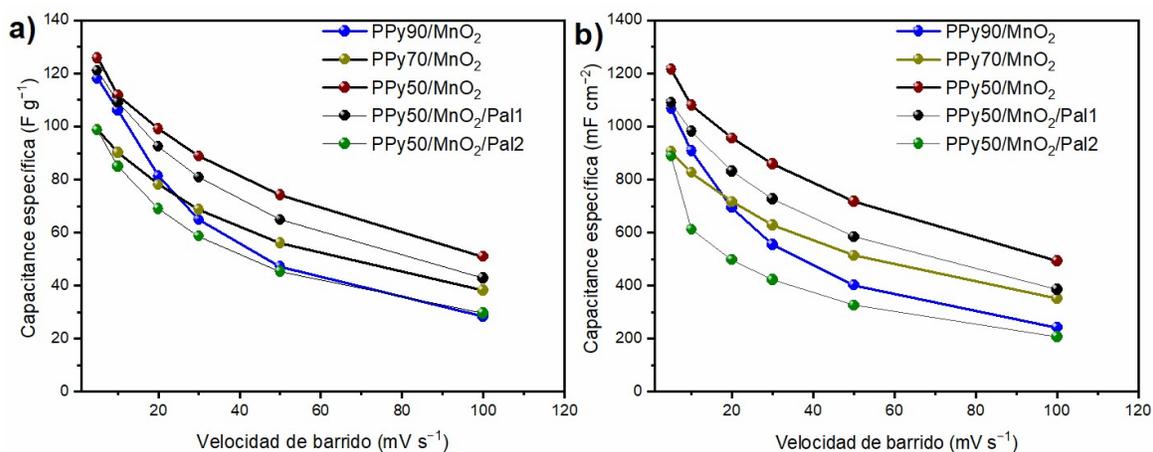


Figura 3.43. C_s vs velocidad de barrido de los materiales binarios de, PPy/MnO₂ y los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal.

Por otra parte, la Figura 3.44a y b presenta los diagramas de Nyquist (datos experimentales y ajustados) y los circuitos equivalentes propuestos para los materiales binarios y el PPy, respectivamente. Los diagramas de Nyquist se componen de dos partes: una parte correspondiente a un semicírculo y una parte lineal, lo cual se ajustó con un circuito equivalente idénticos al de los materiales binarios de PPy/Pal. De esta manera, la resistencia en serie y la resistencia de transferencia de carga se analizaron adicionalmente utilizando los valores de los parámetros R1 y R2 de los circuitos equivalentes propuestos previamente. Los valores de R1 para PPy/MnO₂/Pal1 y PPy/MnO₂/Pal2 fueron de 1.8 Ω y 2.0 Ω , respectivamente. La R1 para los materiales ternarios es ligeramente más alta comparada con la R1 del material binario de PPy50/MnO₂ (1.3 Ω) y que la del PPy (1.4 Ω), lo que podría atribuirse a la resistencia adicional de la Pal. Por otra parte, los valores de R2 para los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal1 y PPy/MnO₂/Pal2 fueron de 1.6 Ω y 3 Ω , respectivamente. La R2 de ambos materiales ternarios es menor comparada con la R2 del PPy (5.69 Ω).

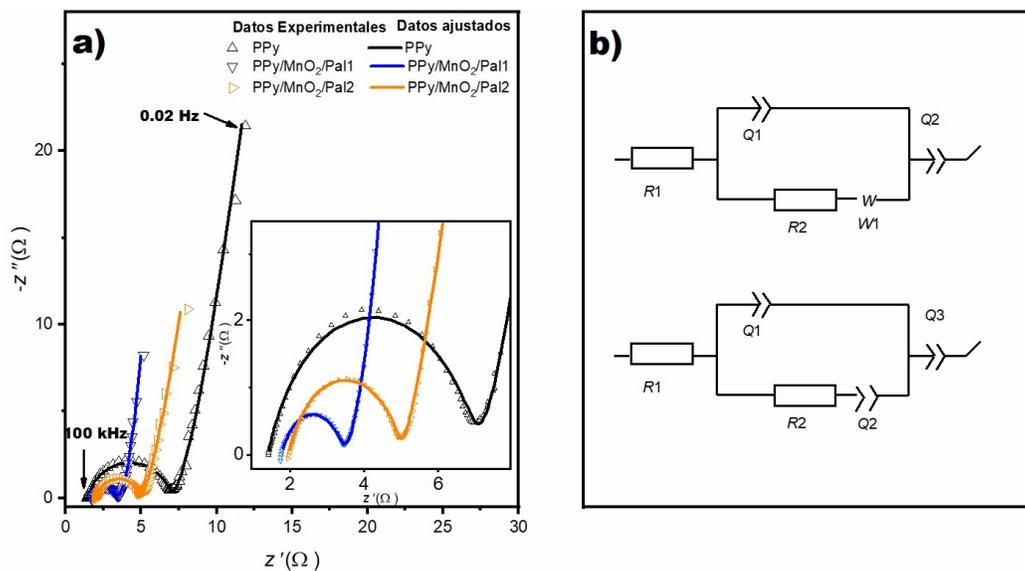


Figura 3.44. a) Resultados experimentales y ajustados de la espectroscopia de impedancia electroquímica para los materiales de PPy y PPy/Pal (el recuadro insertado corresponde a la zona de altas frecuencias), y b) circuitos equivalentes de los espectros de impedancia para PPy (arriba) y PPy/Pal nanocomposites (abajo).

3.8 Caracterización electroquímica en celda de dos electrodos

3.8.1 Capacitor simétrico ensamblado con PPy/MnO₂

Se seleccionó el material que presentó las mejores propiedades electroquímicas previamente caracterizado en celda de 3 electrodos para ensamblar una celda de 2 electrodos y de esta manera evaluar el comportamiento electroquímico real como electrodos para capacitores electroquímicos. Este ensamble se llevó a cabo empleando un arreglo simétrico utilizando electrodos elaborados con PTFE como aglutinante, malla de acero inoxidable 316 como colector de corriente y papel filtro como separador. La caracterización electroquímica se realizó mediante voltamperometría cíclica y ciclos de carga-descarga. Además, se llevaron a cabo 1000 ciclos galvanostáticos de carga-descarga para evaluar la estabilidad cíclica del ensamble utilizando una corriente constante de 3 mAcm⁻², una ventana de 0.7 V, y como electrolito Na₂SO₄ a 1 M. Los resultados obtenidos de la caracterización de estos ensambles se presentan en la Figura 3.45. De esta manera, la Figura 3.45a muestra un voltamperograma cíclico a 20 mV s⁻¹ para el ensamble simétrico de PPy/MnO₂. La forma cuasi-rectangular de la curva CV en una ventana de voltaje de 0-0.7 V (sin picos redox) indica un comportamiento pseudocapacitivo relacionado

con el proceso de dopado/de-dopado del ion SO_4^{2-} en las cadenas del PPy. La Figura 3.45b muestra los ciclos galvanostáticos de carga-descarga a 2-10 mA cm^{-2} en la misma ventana de 0-0.7 V. Las curvas de carga-descarga galvanostática con una forma casi lineal y triangular confirman el comportamiento pseudocapacitivo observado en el análisis mediante CV. Además, la Figura 3.45c muestra la capacitancia en términos de área (capacitancia por unidad de área) calculada con las curvas de carga-descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente y considerando el área total de los dos electrodos; de esta manera, la capacitancia por unidad de área alcanza un valor máximo de 230 mF cm^{-2} a 2 mA cm^{-2} y disminuye con la densidad de corriente hasta 136 mF cm^{-2} cuando la corriente es de 10 mA cm^{-2} . La capacitancia por unidad de área presentada en este trabajo es comparable o superior a los valores de capacitancia reportados previamente para capacitores electroquímicos simétricos basados en PPy tal y como se muestra en la Tabla 3.8.

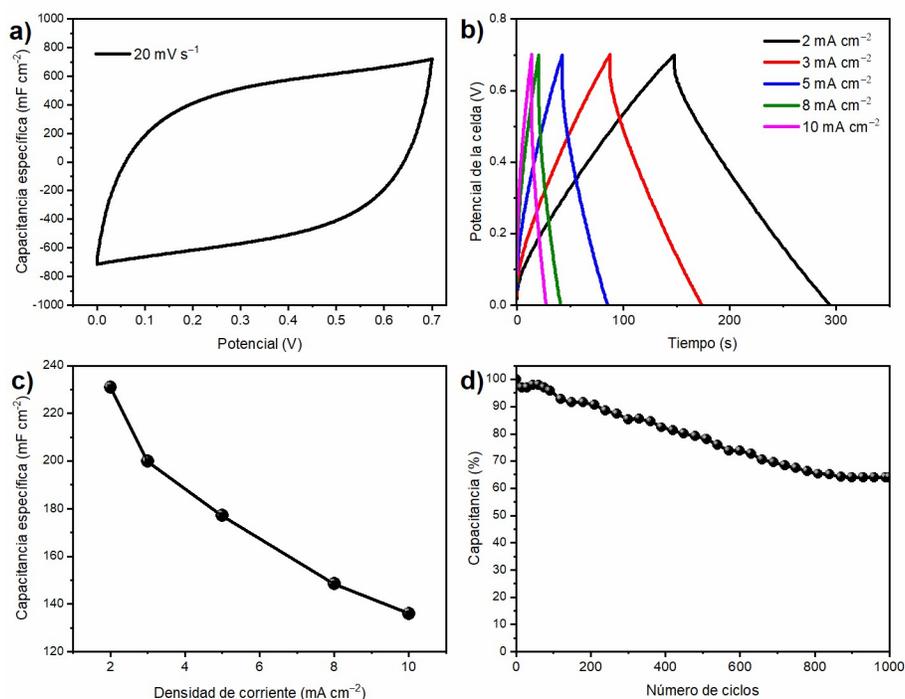


Figura 3.45. Caracterizaciones electroquímicas del capacitor simétrico de PPy50/MnO₂: a) curva CV en Na₂SO₄ 1 M a 20 mV s⁻¹, b) gráficos de carga/descarga a varias densidades de corriente, c) capacitancia específica contra diferentes densidades de corriente, y d) prueba de estabilidad cíclica.

Por otro lado, la estabilidad cíclica del ensamble simétrico evaluada por ciclos de carga/descarga galvanostática a una densidad de corriente de 3 mA cm^{-2} durante 1000 ciclos se presenta en la Figura 3.45d. De esta manera, se observa que la celda presenta una retención de la capacitancia del 63%; en este sentido trabajos anteriores han informado que la retención de capacitancia de PPy dopado con aniones SO_4^{2-} (incluso en celdas de 3 electrodos) es baja, con una retención de capacitancia de 27% [41] y 31% [6] después de 500 y 2000 ciclos de CV, respectivamente; lo anterior se atribuyó a la estructura desordenada del polímero dopado con iones sulfato [6]. Por lo tanto, la relativamente alta retención de capacitancia obtenida en este trabajo podría estar relacionada con la morfología de forma alargada de la muestra de PPy generada durante la polimerización sobre la superficie del MnO_2 , lo que permite que el material acomode la tensión producida durante los cambios de volumen ocasionados por el proceso de dopado/dedopado de los iones SO_4^{2-} en el esqueleto del polímero. En este contexto, observaciones similares se han observado en electrodos con base en polímeros conductores con morfología unidimensional.

Tabla 3.8. Capacitancia por unidad de área (C_s), densidad de energía (E) y potencia (P) del capacitor electroquímico simétrico basado en PPy.

PPy50/ MnO_2 = PPy/ SO_4^{2-} sintetizado usando MnO_2 como templete reactivo; PPy=Polipirrol;

Material	C_s (mF cm^{-2})	E (mWh cm^{-2})	P (mW cm^{-2})	Velocidad de barrido /o densidad de corriente	Electrolito	Referencia
PPy50/ MnO_2	230	13.5	324	2 mA cm^{-2}	1M Na_2SO_4	Este trabajo
PPy/GOrGO	152	0.13	0.9	10 mV s^{-1}	1.0 M KCl	[111]
CNFs/rGO/PPy	720	0.06	0.1	0.25 mA cm^{-2}	(PVA)/ $\text{H}_3\text{P O}_4$	[112]
rGO-PPy	216	0.03	0.2	0.2 mA cm^{-2}	1 M Li_2SO_4	[113]
rGO-PPy	175	-	-	10 mV s^{-1}	2 M KCl	[114]
rGO-PPy	151	5.7 W h kg^{-1}	3 kW kg^{-1}	10 mV s^{-1}	0.1 M LiClO_4	[115]
KF@PPy/f-CNT	258	0.02	0.21	5 mV s^{-1}	PVA/ H_2SO_4	[116]
PPy:PSS	175.3	$197.2 \text{ W h kg}^{-1}$	100 W kg^{-1}	0.9 mA cm^{-2}	1 M KOH	[117]

rGO = Oxido de grafeno reducido; CNFs = nanofibras de carbono f-CNT = nanotubos de carbono carboxilados; PPy:PSS=Polipirrol: Poli(estireno:sulfonato)

Finalmente, la Figura 3.46 muestra las gráficas de Ragone del capacitor simétrico donde se indican la potencia específica ($W\text{ kg}^{-1}$ o $mW\text{cm}^{-2}$) vs la energía específica ($W\text{ h kg}^{-1}$ o $mW\text{ h cm}^{-2}$) y cada punto en la gráfica representa una corriente de descarga aplicada a la celda (2 mA cm^{-2} , 3 mAcm^{-2} , 5 mAcm^{-2} , 8 mAcm^{-2} y 10 mAcm^{-2}). Se observa que la energía específica máxima de la celda es de 1.5 W h kg^{-1} con una densidad de potencia de 36 W kg^{-1} . Los valores de energía y potencia obtenidos en este trabajo se encuentra dentro del rango obtenido para otros capacitores electroquímicos [118, 119]. Por otra parte, en otros estudios se han reportado valores de densidades de energía específica de 37 W h kg^{-1} a una potencia de 830 W kg^{-1} para dispositivos simétricos de PPy/MnO₂ obtenidos por el método de electrodeposición, y para dispositivos basados en PPy/óxido de grafeno se han reportado valores de energía específica de 2.5 W h kg^{-1} a una potencia específica de 38.6 W h kg^{-1} [120]. Sin embargo, dichos valores son obtenidos con celdas electroquímicas que emplean una baja masa de material activo en los electrodos ($\sim 2\text{-}2.4\text{ mg cm}^{-2}$ en ambos electrodos). En este sentido trabajos actuales han puesto especial interés en el desarrollo de dispositivos con altas masas de material de electrodo ($\sim 10\text{ mg}$) para su aplicación comercial [121-123]. De acuerdo a Cao *et al.*, [101] la densidad de energía y la densidad de potencia del material activo de MnO₂ son sensibles al peso empleado, al igual que la capacitancia específica que se ha discutido en la sección previa de este documento. Por ejemplo, los dispositivos elaborados con una baja masa de MnO₂ son fáciles de alcanzar una alta energía y potencia gravimétricas, pero son casi irrelevantes para la energía y potencia por unidad de área debido al bajo contenido en peso del material activo en el dispositivo. Por este motivo en este trabajo también se reporta la energía y potencia específica del dispositivo en términos de área para comparar estos valores con lo previamente reportado en la literatura. De esta manera, el dispositivo simétrico entregó una densidad de energía por unidad de área máxima de 13.5 mW h cm^{-2} a una densidad de potencia de 325 mW cm^{-2} manteniéndose en 4 mW h cm^{-2} a una alta densidad de potencia de 1214 mW cm^{-2} . La densidad de energía por unidad de área máxima y la densidad de potencia de la celda simétrica son mayores a las alcanzadas para otras celdas electroquímicas simétricas previamente reportadas (Tabla 3.8). El buen rendimiento electroquímico en términos de área podría explicarse de la siguiente manera: a) PPy dopado con iones SO_4^{2-} permite la elaboración de electrodos con alta peso de material activo con una utilización efectiva del material activo, b) la forma alargada de la morfología resultante podría facilitar la difusión de iones en la superficie del PPy. Por otra parte, es

importante mencionar que altos valores de potencia y energía gravimétrica podrían ser alcanzados disminuyendo el peso del material activo en los electrodos de la celda simétrica.

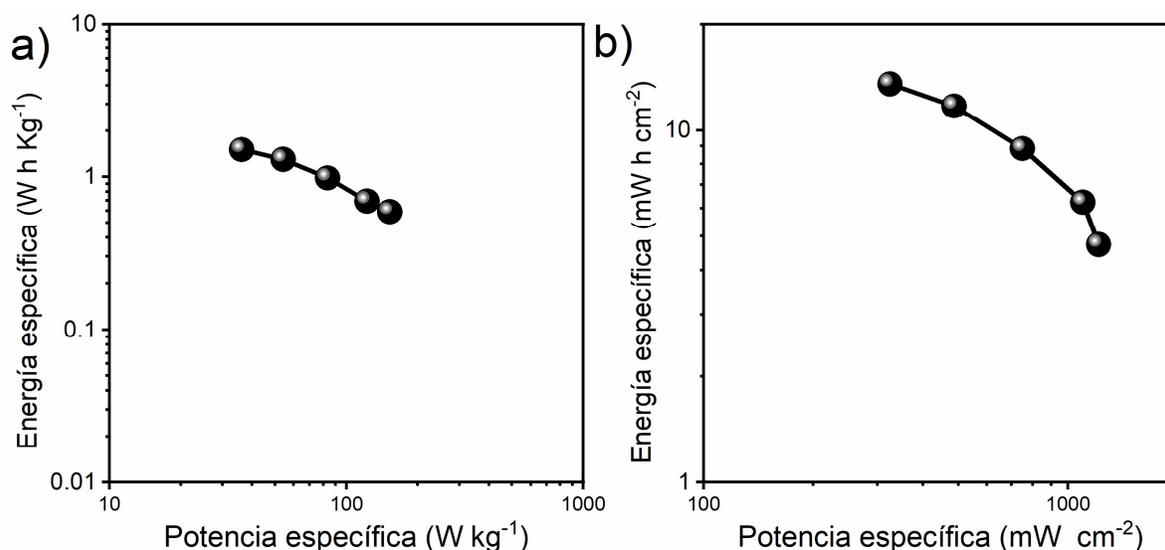


Figura 3.46. Gráfico de Ragone del capacitor electroquímico simétrico de PPy50/MnO₂; a) E y P gravimétrica, b) E y P por unidad de área.

3.8.2 Capacitores simétricos ensamblados con materiales binarios de PPy/Pal

Para los materiales binarios de PPy/Pal se ensamblaron dos capacitores simétricos: 1) electrodos compuestos de PPy95/Pal1 y 2) electrodos compuestos de PPy95/Pal2. Estos materiales se eligieron porque fueron los que exhibieron los valores más altos de capacitancia gravimétrica o por unidad de área. Ambos ensambles se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica y ciclos de carga-descarga (2 mAcm⁻² a 10 mAcm⁻²). Además, se llevaron a cabo 1000 ciclos sucesivos de carga-descarga para evaluar la estabilidad cíclica del ensamble utilizando una corriente constante de 3 mAcm⁻², una ventana de 0.7 V, y como electrolito Na₂SO₄ 1 M. Los resultados obtenidos de la caracterización de estos ensambles se presentan en la Figura 3.47. La Figura 3.47a muestran los voltamperogramas cíclicos a 20 mV s⁻¹ para los ensambles simétricos de PPy95/Pal. La forma cuasi-rectangular de la curva CV de ambos materiales en una ventana de voltaje de 0-0.7 V (sin picos redox) indica un comportamiento pseudocapacitivo relacionado con el proceso de dopado/de-dopado del ion SO₄²⁻ en las cadenas del PPy. La Figura 3.47b presenta los ciclos galvanostáticos de carga-descarga a 2-10 mA cm⁻² en la ventana de 0-0.7 V. Las curvas de carga-descarga exhiben una forma casi lineal y triangular

confirmando el comportamiento pseudocapacitivo observado en el análisis mediante CV. Además, se observa que los tiempos de duración de los ciclos de carga-descarga en el rango de 2-10 mA cm⁻² son mayores para la celda con electrodos de PPy/Pal2 comparado con la celda elaborada con electrodos de PPy/Pal1, lo que indicaría una mayor capacitancia específica para la celda simétrica con electrodos de PPy/Pal2. La Figura 3.47c muestra la capacitancia en términos de área (capacitancia por unidad de área) calculada con las curvas de carga-descarga presentadas previamente y considerando el área total de los dos electrodos. Es evidente una mayor capacitancia por unidad de área para la celda simétrica con electrodos de PPy/Pal2 en comparación con la celda simétrica con electrodos de PPy/Pal1. Lo anterior podría atribuirse a que Pal2 (180 m² g⁻¹) exhibió una mayor área superficial que Pal1 (118 m² g⁻¹), dando como resultado que el material binario de PPy/Pal2 presente un mayor contenido de PPy en comparación con el material binario de PPy/Pal1 (Ver Tabla 3.6). La capacitancia por unidad de área para la celda simétrica con electrodos de PPy/Pal2 alcanza un valor máximo de 210 mF cm⁻² a 2 mA cm⁻² y disminuye hasta 113 mF cm⁻² cuando la corriente es de 10 mA cm⁻² mientras que para la celda simétrica con electrodos de PPy/Pal1 la capacitancia por unidad de área se encuentra entre 189 mF cm⁻² -93 mF cm⁻² usando las mismas condiciones de corriente de descarga que la celda con electrodos de PPy/Pal2 (2 mA cm⁻² -10mA cm⁻²). Por otra parte, la Figura 3.47d muestra la retención de la capacitancia (%) de los ensambles simétricos y el ciclo 1 (líneas solidas) y 1000 (líneas punteadas) de carga-descarga a una densidad de corriente de 3 mA cm⁻². Se observa que después de 1000 ciclos ambas celdas mantienen el perfil triangular con una muy ligera disminución en los tiempos de carga-descarga. De esta manera, las celdas elaboradas con electrodos de PPy/Pal1 y PPy/Pal2 presentan una alta retención de la capacitancia del 97% y 99%, respectivamente, lo que indica que la Pal podría ser utilizada como templetas en la preparación de nanocompuestos de PPy/Pal de morfología fibrilar con buena estabilidad cíclica.

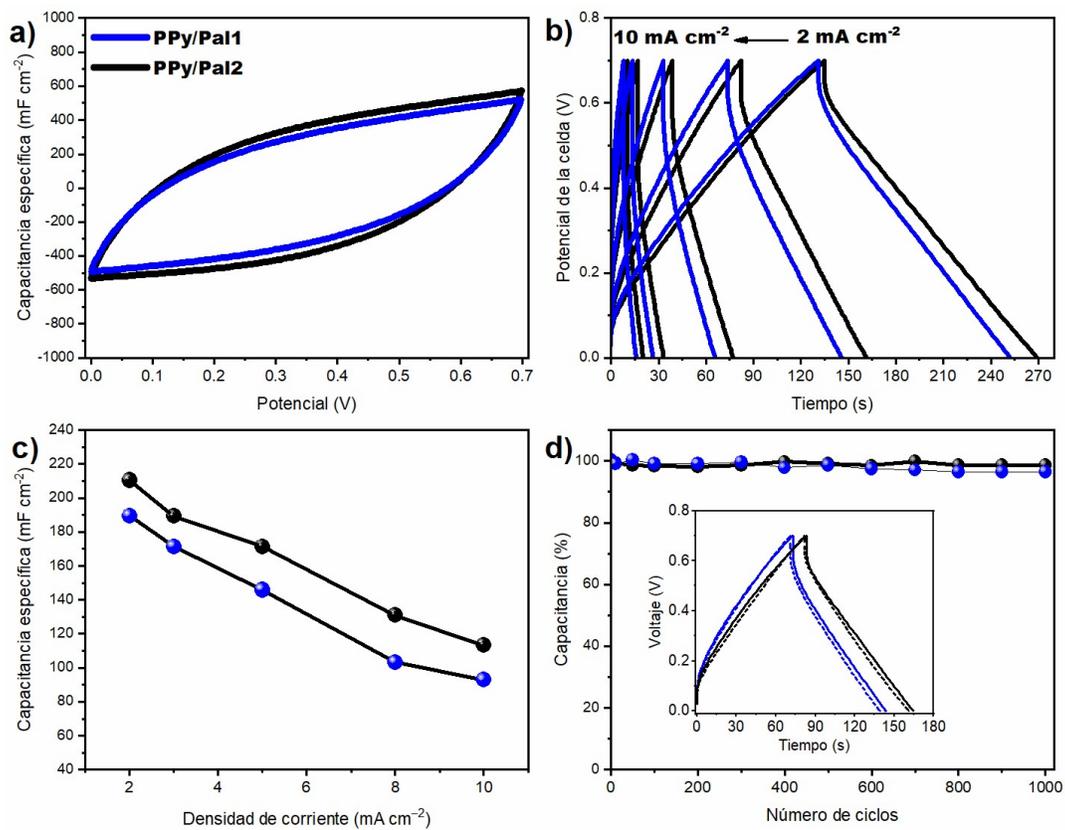


Figura 3.47. Caracterización electroquímica de las celdas con electrodos de PPY/Pal: a) curva CV en Na_2SO_4 1 M a 20 mV s^{-1} , b) gráficos de carga/descarga a varias densidades de corriente, c) gráficos de capacitancia específica contra diferentes densidades de corriente, y d) prueba de estabilidad cíclica.

Finalmente, la Figura 3.48 muestra el gráfico de Ragone de las celdas simétricas con electrodos de PPY/Pal, donde se indica la potencia específica vs la energía específica y cada punto en el gráfico corresponde a una corriente de descarga diferente aplicada a cada una de las celdas (2 mA cm^{-2} , 3 mA cm^{-2} , 5 mA cm^{-2} , 8 mA cm^{-2} y 10 mA cm^{-2}). De esta manera, la celda con electrodos de PPY/Pal1 exhibió una energía específica máxima de 10 mW h cm^{-2} (1.65 W h kg^{-1}) a una densidad de potencia de 320 mW cm^{-2} (49 W kg^{-1}) mientras que la celda simétrica con electrodos de PPY/Pal2 exhibió una energía máxima de 12 mW h cm^{-2} (1.7 W h kg^{-1}) a una densidad de potencia de 320 mW cm^{-2} (45 W kg^{-1}). Con el incremento de la densidad de corriente hasta 10 mA cm^{-2} se observa que la celda con electrodos de PPY/Pal1 exhibió una energía específica de 2.3 mW h cm^{-2} (0.37 W h kg^{-1}) a una densidad de potencia de 1075 mW cm^{-2} (165 W kg^{-1}) mientras que la celda simétrica con electrodos de PPY/Pal2 exhibió una energía máxima de 3.2 mW h cm^{-2} (0.45 W h kg^{-1}) a una densidad de potencia de 1125 mW cm^{-2} (161 W kg^{-1}). Se observa que la celda

elaborada con electrodos de PPy/Pal2 exhibe ligeramente una mayor energía específica comparada con la celda con electrodos de PPy/Pal1, especialmente a alta densidad de corriente de descarga. Como ambos materiales de electrodo exhibieron niveles similares de dopado (23% vs 23.7%), se sugiere que la mayor capacitancia por unidad de área y energía específica de la celda con electrodos de PPy/Pal2 podría atribuirse al mayor contenido de PPy depositado en la superficie de Pal2 (74%) en comparación con Pal1 (69%).

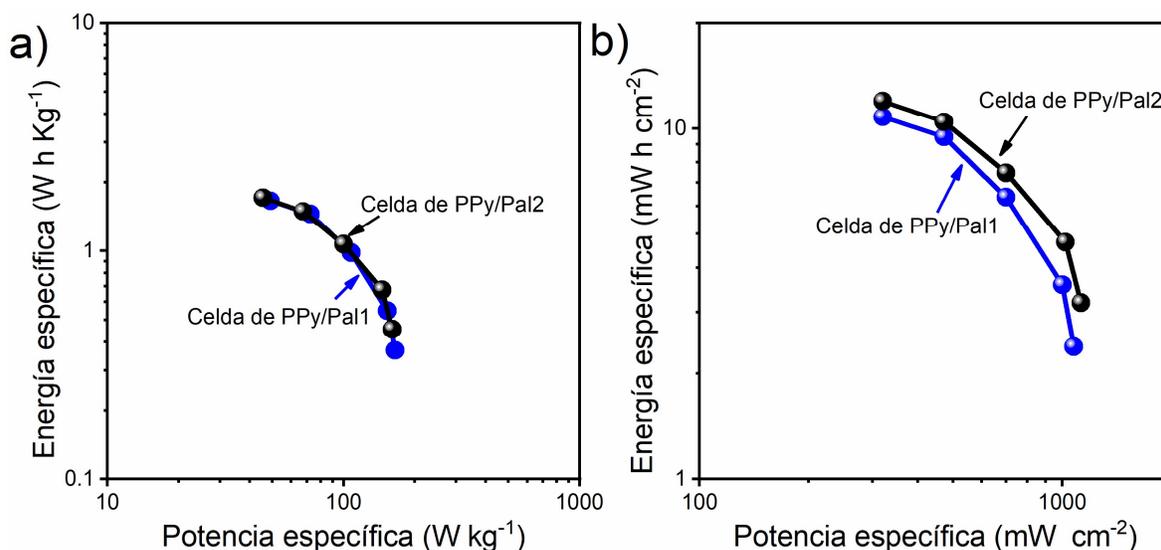


Figura 3.48. Gráficos de Ragone de las celdas simétricas con electrodos de PPy/Pal; a) E y P gravimétrica, b) E y P por unidad de área.

3.8.3 Capacitores simétricos elaborados con materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal

Para los materiales ternarios de PPy/MnO₂/Pal se ensamblaron dos capacitores simétricos: 1) electrodos con Pal1 (PPy/MnO₂/Pal1) y 2) electrodos con Pal2 (PPy/MnO₂/Pal2). De esta manera la Figura 3.49a muestran los voltamperogramas cíclicos a 20 mV s⁻¹ para los ensambles simétricos de ambos materiales ternarios. De dicha Figura se observa que los voltamperogramas de ambos materiales ternarios exhiben una forma cuasi-rectangular en una ventana de voltaje de 0-0.7 V (sin picos redox) similar al comportamiento de los materiales binarios de PPy/Pal, lo que indica un comportamiento pseudocapacitivo. Mientras que en la Figura 3.49b se observa que las curvas de carga-descarga presentan una forma casi lineal y triangular con mayores tiempos de duración de los ciclos de carga-descarga para la celda con electrodos de PPy/MnO₂/Pal1 en comparación con la celda

elaborada con electrodos de PPy/MnO₂/Pal2, lo que indicaría una mayor capacitancia específica para PPy/MnO₂/Pal1, tal y como puede corroborarse en la Figura 3.49c. De esta manera, se observa que la capacitancia por unidad de área para la celda simétrica con electrodos de PPy/MnO₂/Pal1 alcanza un valor máximo de 204 mF cm⁻² a 2 mA cm⁻² y disminuye hasta 114 mF cm⁻² cuando la corriente es de 10 mA cm⁻² mientras que para la celda simétrica con electrodos de PPy/MnO₂/Pal2 la capacitancia por unidad de área se encuentra entre 173 mF cm⁻²-100 mF cm⁻² usando las mismas condiciones de corriente de descarga en ambas celdas (2 mA cm⁻²-10mA cm⁻²). Finalmente, la Figura 3.49d muestra la retención de la capacitancia (%) de los ensambles simétricos y el ciclo 1 (línea sólida) y 1000 (línea punteada) de carga-descarga a una densidad de corriente de 3 mA cm⁻². Ambas celdas mantienen el perfil triangular con una muy ligera disminución en los tiempos de carga-descarga después de 1000 ciclos, indicando una buena retención de la capacitancia específica inicial del 99% para ambas celdas. La buena estabilidad cíclica también es indicativa del efecto sinérgico debido a la buena integración de los tres materiales (PPy, MnO₂ y Pal) para generar un material ternario estable comparado con la estabilidad del material binario de PPy/MnO₂ (retuvo un 63% de su capacitancia específica inicial después de 1000 ciclos de carga descarga).

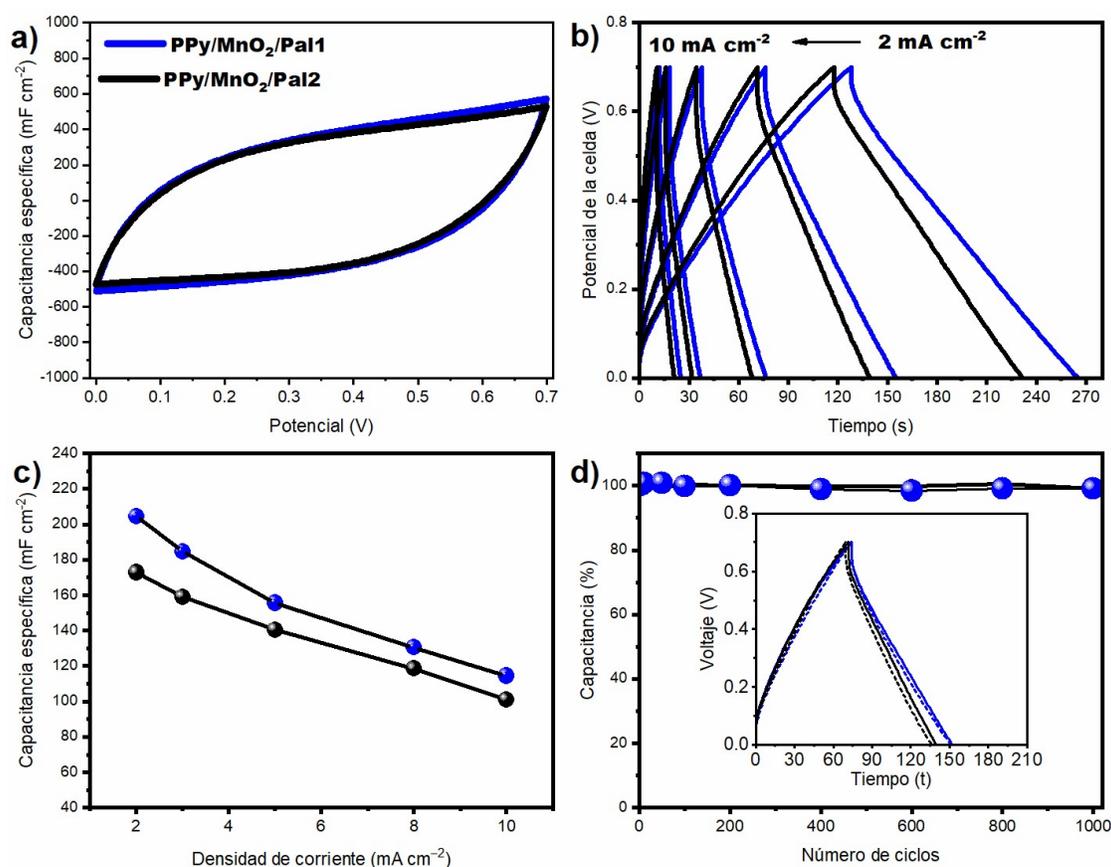


Figura 3.49. Caracterización electroquímica de las celdas con electrodos de PPy/MnO₂/Pal: a) curva CV en Na₂SO₄ 1 M a 20 mV S⁻¹, b) gráficos de carga/descarga a varias densidades de corriente, c) gráficos de capacitancia específica contra diferentes densidades de corriente, y d) prueba de estabilidad cíclica.

Finalmente, la Figura 3.50 muestra el gráfico de Ragone de las celdas simétricas con electrodos de PPy/MnO₂/Pal, donde se indica la potencia específica vs la energía específica y cada punto en el gráfico corresponde a una corriente de descarga diferente aplicada a cada una de las celdas (2 mA cm⁻², 3 mA cm⁻², 5 mA cm⁻², 8 mA cm⁻² y 10 mA cm⁻²). De esta manera, la celda con electrodos de PPy/MnO₂/Pal1, exhibió una energía específica máxima de 1.3 W h kg⁻¹ (13 mW h cm⁻²) a una densidad de potencia de 35 W kg⁻¹ (335 mW cm⁻²) mientras que la celda simétrica con electrodos de PPy/MnO₂/Pal2 exhibió una energía máxima de 1.1 W h kg⁻¹ (10.4 mW h cm⁻²) a una densidad de potencia de 34.5 W kg⁻¹ (330 mW cm⁻²). Con el incremento de la densidad de corriente hasta 10 mA cm⁻² se observa que la celda con electrodos de PPy/MnO₂/Pal1 exhibió una energía específica de 4.8 mW h cm⁻² (0.5 W h kg⁻¹) a una densidad de potencia de 1375 mW cm⁻² (144 W kg⁻¹) mientras que la celda simétrica con electrodos de PPy/MnO₂/Pal2 exhibió una energía máxima de 3.8 mW

h cm^{-2} (0.4W h kg^{-1}) a una densidad de potencia de 1300 mW cm^{-2} (136.5 W kg^{-1}). Se observa que la celda elaborada con electrodos de PPy/MnO₂/Pal1 exhibe una mayor energía específica comparada con la celda con electrodos de PPy/Pal1 mientras la potencia específica es similar para ambas celdas. La mayor capacitancia por unidad de área y energía específica para la celda con electrodos de PPy/MnO₂/Pal1 en comparación con la celda con electrodos de PPy/MnO₂/Pal2 puede atribuirse principalmente al mayor nivel de dopado de la primera celda respecto a la segunda celda (19% vs14%).

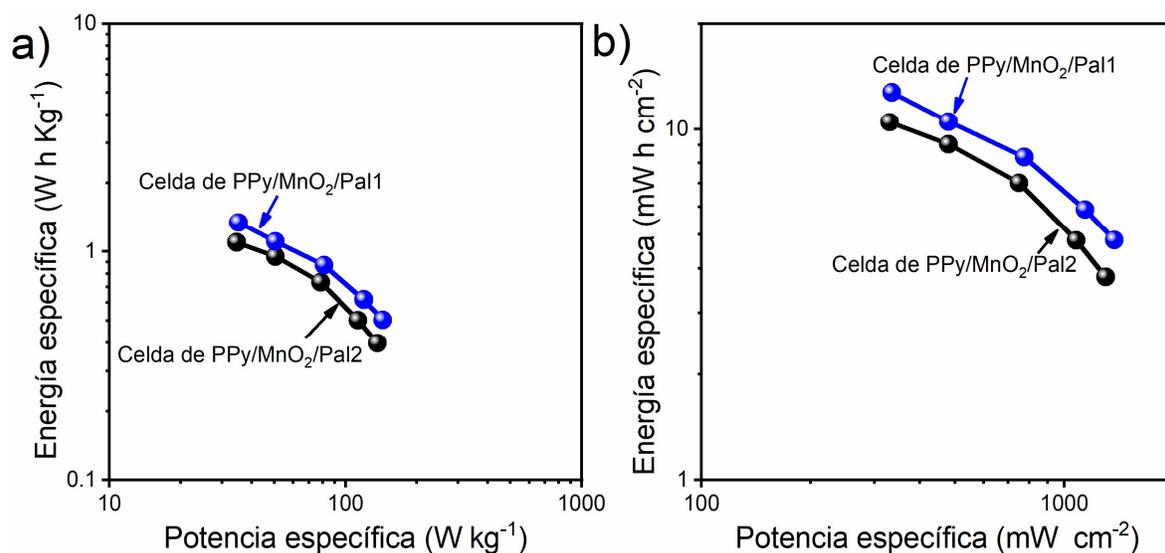


Figura 3.50. Gráficos de Ragone de las celdas simétricas con electrodos de PPy/MnO₂/Pal; a) E y P gravimétrica, b) E y P por unidad de área.

3.8.4 Comparativo de los mejores ensamblajes binarios y ternarios evaluados

En la Figura 3.51 se presenta el gráfico Ragone de los mejores ensamblajes simétricos evaluados de cada material binario (PPy/MnO₂ y PPy/Pal2) y ternario (PPy/MnO₂/Pal1). De acuerdo con la Figura 3.51a la celda simétrica binaria con electrodos de PPy/MnO₂ exhibe mayores valores de energía y potencia específica comparada con la celda simétrica binaria con electrodos de PPy/Pal2, esto podría deberse a que la Pal2 es un material que almacena muy poca carga eléctrica y también a que el material de PPy/MnO₂ exhibe un mayor contenido de PPy a comparación del material binario de PPy/Pal (87% vs 74%). Sin embargo, se observa que la adición de Pal mejora notablemente la estabilidad cíclica del PPy obteniéndose una celda simétrica del material binario de PPy/Pal con una retención de la capacitancia inicial del 98.7 % después de 1000 ciclos de carga descarga mientras

que la celda simétrica con electrodos de PPy/MnO₂ solamente retuvo un 63% de su capacitancia específica inicial después de 1000 ciclos de carga descarga (Figura 3.51b). Por otra parte, se observa que la adición de Pal al sistema binario de PPy/MnO₂ genera un material ternario de PPy/MnO₂/Pal cuya celda simétrica exhibe valores de energía específica más altos que la celda binaria con electrodos de PPy/Pal (4.8 mW h cm⁻² vs. 3.2 mW h cm⁻²) y valores similares comparada con la celda binaria con electrodos de PPy/MnO₂ (4.8 mW h cm⁻² vs. 5.1 mW h cm⁻²). Pero la contribución más importante de la incorporación de Pal al sistema binario de PPy/MnO₂ es la de generar un material ternario de PPy/MnO₂/Pal con una estabilidad cíclica notablemente superior al sistema binario de PPy/MnO₂, alcanzando una retención de su capacitancia inicial de aproximadamente 99% después de 1000 ciclos de carga-descarga mientras que el material binario solamente retuvo el 63% de su capacitancia específica inicial después de 1000 ciclos de carga-descarga. Los resultados anteriores nos indican que la arcilla de Pal es un material prometedor, de bajo costo y de abundancia natural que puede ser empleado como un templete en la preparación de sistemas binarios o ternarios en base a PPy para la elaboración de celdas electroquímicas con buena estabilidad cíclica.

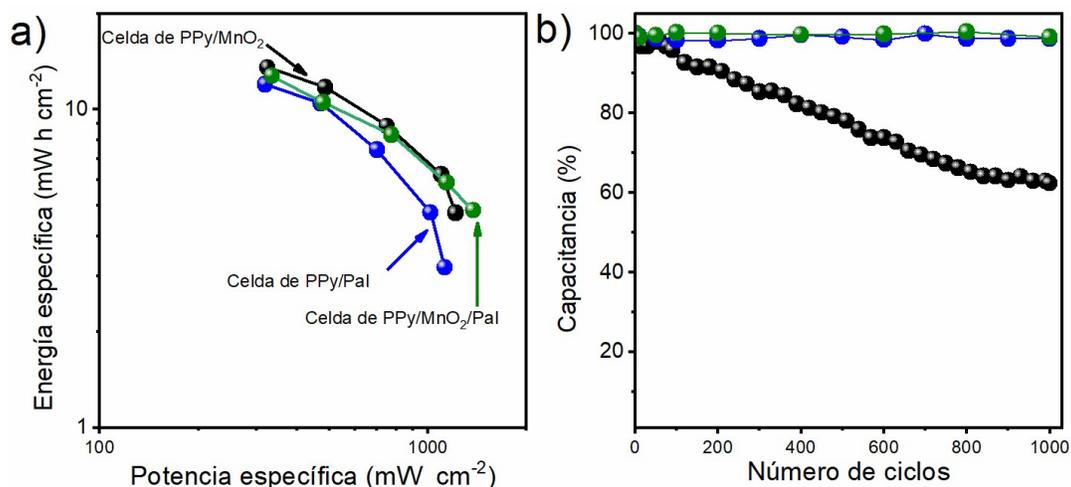


Figura 3.51. Comparativo de celdas binarias y ternarias; a) Gráficos de Ragone y b) pruebas de ciclabilidad.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron y caracterizaron fisicoquímicamente los materiales individuales de Pal, MnO₂ y PPy así como sus correspondientes compuestos binarios y ternarios de PPy/Pal, PPy/MnO₂ y PPy/MnO₂/Pal. Respecto a los materiales individuales se ha realizado la modificación superficial de la Pal empleando 2 tipos de tratamientos ácidos. De esta manera, el análisis mediante MEB y DRX demuestran que los 2 tipos de tratamientos ácidos no modifican la morfología fibrilar y estructura cristalina de la Pal. Por otra parte, se sintetizó el óxido de manganeso que de acuerdo con las imágenes de MEB muestran una morfología en forma de barras (diámetro promedio de ~112 nm). El análisis de DRX sugiere que el material presenta una estructura cristalina tipo α y el análisis de composición atómico mediante XPS confirmó que el material obtenido es MnO₂ en estado hidratado mientras que la deconvolución del orbital O1s confirmó que el MnO₂ se encuentra principalmente en su estado de oxidación IV. De la misma manera se ha conseguido sintetizar el PPy en su estado conductor (0.02 Scm⁻²), mediante el dopado con iones SO₄²⁻ como lo confirman las técnicas de FTIR, XPS y CHON-S mientras que el análisis de DRX demostró que el PPy presenta una estructura amorfa.

Se obtuvieron compuestos mediante la síntesis *in situ* de PPy/MnO₂ y PPy/Pal. En este sentido las imágenes de MEB muestran que el PPy presenta una morfología de forma esférica mientras que sus sistemas binarios de PPy/Pal en todas sus composiciones tienden a conservar la morfología fibrilar de la Pal. Mientras que en los compuestos preparados con MnO₂, solamente el material preparado con el más alto contenido de MnO₂ tiende a conservar la morfología alargada del MnO₂.

En el estudio electroquímico de los materiales usando una configuración de tres electrodos se demostró que polimerización *in situ* de Py sobre MnO₂ o Pal produjo materiales binarios o ternarios con capacitancias específicas mayores que la de sus componentes individuales, siendo PPy50/MnO₂ el material que exhibió el valor de capacitancia específica más alto (1215 mF cm⁻², 125 F g⁻¹ a 5 mV s⁻¹). Respecto a los materiales binarios de PPy/Pal, se observó que los materiales elaborados con el menor contenido de Pal presentaron los

valores más altos de capacitancia específica siendo el valor más alto para el material de PPy95/Pal1 (1180 mF cm^{-2} , 112 F g^{-1} a 5 mV s^{-1}). Por otra parte, el material ternario de PPy/MnO₂/Pal1 exhibió una capacitancia específica de 1090 mF cm^{-2} (121 F g^{-1}).

Los mejores materiales binarios y ternarios fueron utilizados para ensamblar celdas electroquímicas empleando un arreglo simétrico. Se observó que la celda simétrica con electrodos de PPy/MnO₂ exhibió los mayores valores de energía y potencia específica comparada con la celda simétrica binaria con electrodos de PPy/Pal2; sin embargo, ésta última presentó mejor estabilidad cíclica. Por otra parte, se observó que la adición de Pal al sistema binario de PPy/MnO₂ generó un material ternario de PPy/MnO₂/Pal cuya celda simétrica exhibió valores de energía específica más altos que la celda binaria con electrodos de PPy/Pal2 y una estabilidad cíclica notablemente superior al sistema binario de PPy/MnO₂ (99% vs 63% después de 1000 ciclos de carga-descarga).

Estos resultados demuestran la potencial aplicación de la arcilla de Pal como un templete en la preparación de sistemas binarios o ternarios con base en PPy para la elaboración de celdas electroquímicas con buena estabilidad cíclica.

Perspectivas

A partir de los estudios, resultados y discusiones presentados en esta Tesis Doctoral, se abren nuevas oportunidades de estudios futuros en donde se recomienda orientarlos en dos direcciones. En primer lugar, estarían los trabajos destinados a mejorar las propiedades electroquímicas de los materiales de electrodo ya estudiados:

- Elaborar celdas asimétricas de los materiales binarios y ternarios con el objetivo de mejorar la energía y potencia específica
- Realizar el ensamble de celdas electroquímicas con otro tipo de colector de corriente (tela de carbón, espuma de Níquel etc.) que permita la obtención de electrodos con baja masa de material activo con el objetivo de obtener altos valores de capacitancia gravimétrica.
- Caracterizar los materiales binarios y ternarios en otros medios electrolíticos.
- Investigar a más detalle la reacción de degradación parcial de MnO_2 durante la polimerización *in situ* del Pirrol, así como entender cómo se lleva a cabo las interacciones entre los materiales de MnO_2 , Pal y PPy.

Por otra parte, al ser la Pal un material naturalmente abundante y de bajo costo se podría sugerir el estudio de nuevos materiales binarios o ternarios:

- Explorar el efecto de la Pal en las propiedades electroquímicas de la Polianilina u otro polímero intrínsecamente conductor.
- Realizar materiales ternarios utilizando un polímero conductor, Pal y óxidos metálicos diferentes al MnO_2 .
- Realizar modificaciones superficiales específicas a la Pal con agentes tipo silano o surfactantes y evaluar su efecto en las propiedades electroquímicas de materiales binarios o ternarios basados en polímeros intrínsecamente conductores.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Y. Huang, H. Li, Z. Wang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, Y. Huang, C. Zhi. Nanostructured polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor, *Nano Energy*. 22, 422-438, 2016.
- [2] F.L. Ming Huang, F. Dong, Y. Xin Zang, L. Zhang, MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors, *Journal of materials Chemistry A*. 3, 21380-21423, 2015.
- [3] M. Ho, P. Khiew, D. Isa, T. Tan, W. Chiu, C.H. Chia. A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors, *Nano*. 9, 1430002. 2014.
- [4] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources*. 196, 1-12, 2011.
- [5] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk. Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 58, 1189-1206, 2016.
- [6] C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, G.Z. Chen. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Progress in Natural science*. 18, 777-788, 2008.
- [7] A. Afzal, F.A. Abuilawi, A. Habib, M. Awais, S.B. Waje, M.A. Atieh. Polypyrrole/carbon nanotube supercapacitors: Technological advances and challenges, *Journal of Power Sources*. 352, 174-186, 2017.
- [8] J. Li, L. Cui, X. Zhang, Preparation and electrochemistry of one-dimensional nanostructured MnO₂/PPy composite for electrochemical capacitor, *Applied Surface Science*. 256, 4339-4343, 2010.
- [9] J.G. Wang, B. Wei, F. Kang. Facile synthesis of hierarchical conducting polypyrrole nanostructures via a reactive template of MnO₂ and their application in supercapacitors, *RSC Advances*. 4, 199-202, 2014.
- [10] Y. Wang, P. Liu, C. Yang, B. Mu, A. Wang. Improving capacitance performance of attapulgite/polypyrrole composites by introducing rhodamine B, *Electrochimica Acta*. 89, 422-428, 2013.
- [11] X. Li, B. Wei. Supercapacitors based on nanostructured carbon, *Nano Energy*. 2, 159-173, 2013.
- [12] G. Yu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, Y. Cui. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors, *Nano Energy*. 2, 213-234, 2013.
- [13] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn. Where do batteries end and supercapacitors begin?, *Science*. 343, 1210-1211, 2014.
- [14] A. Davies, A. Yu. Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 89, 1342-1357, 2011.

- [15] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger. Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor, *Chemistry of Materials*. 16, 3184-3190, 2004.
- [16] B. Yin, S. Zhang, H. Jiang, F. Qu, X. Wu. Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO₂ structures for electrochemical energy storage, *Journal of Materials Chemistry A*. 3, 5722-5729, 2015.
- [17] S. Devaraj, Munichandraiah. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties, *The Journal of Physical Chemistry C*. 112, 4406-4417, 2008.
- [18] H. Li, L. Jiang, Q. Cheng, Y. He, V. Pavlinek, P. Saha, C. Li. MnO₂ nanoflakes/hierarchical porous carbon nanocomposites for high-performance supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta*. 164, 252-259, 2015.
- [19] X. Tang, Z.H. Liu, C. Zhang, Z. Yang, Z. Wang. Synthesis and capacitive property of hierarchical hollow manganese oxide nanospheres with large specific surface area, *Journal of Power Sources*. 193, 939-943, 2009.
- [20] J. Ni, W. Lu, L. Zhang, B. Yue, X. Shang, Y. Lv. Low-temperature synthesis of monodisperse 3D manganese oxide nanoflowers and their pseudocapacitance properties, *The Journal of Physical Chemistry C*. 113, 54-60, 2008.
- [21] X. Su, L. Yu, G. Cheng, H. Zhang, M. Sun, X. Zhang. High-performance α -MnO₂ nanowire electrode for supercapacitors, *Applied Energy*. 153, 94-100, 2015.
- [22] B. Yin, S. Zhang, Y. Jiao, Y. Liu, F. Qu, X. Wu. Facile synthesis of ultralong MnO₂ nanowires as high performance supercapacitor electrodes and photocatalysts with enhanced photocatalytic activities, *CrystEngComm*. 15, 9999-10005, 2014.
- [23] P. Umek, R.C. Korošec, A. Gloter, U. Pirnat. The control of the diameter and length of α -MnO₂ nanorods by regulation of reaction parameters and their thermogravimetric properties, *Materials Research Bulletin*. 46, 278-284, 2011.
- [24] Z. Song, W. Liu, M. Zhao, Y. Zhang, G. Liu, C. Yu, J. Qiu. A facile template-free synthesis of α -MnO₂ nanorods for supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*. 560, 151-155, 2013.
- [25] J. Wu, H. Huang, L. Yu, J. Hu. Controllable Hydrothermal Synthesis of MnO₂ Nanostructures, *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 3, 201-205, 2013.
- [26] A. Bayouhdh, N. Etteyeb, F. Sediri. Hydrothermal Synthesis, Physico-Chemical Characterization and Electrochemical Behavior of β -MnO₂ Nanorods, *American Journal of Nanosciences*. 2, 1-7, 2016.
- [27] W. Xiao, H. Xia, J.Y.H. Fuh, L. Lu. Growth of single-crystal α -MnO₂ nanotubes prepared by a hydrothermal route and their electrochemical properties, *Journal of Power Sources*. 193, 935-938, 2009.
- [28] H. Wei, J. Wang, S. Yang, Y. Zhang, T. Li, S. Zhao. Facile hydrothermal synthesis of one-dimensional nanostructured α -MnO₂ for supercapacitors *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 83, 41-46, 2016.

- [29] Z.K. Ghouri, M.S. Akhtar, A. Zahoor, N.A. Barakat, W. Han, M. Park, H.Y. Kim. High-efficiency super capacitors based on hetero-structured α -MnO₂ nanorods Journal of Alloys and Compounds. 642, 210-215, 2015.
- [30] X. Bai, X. Tong, Y. Gao, W. Zhu, C. Fu, J. Ma, H. Sun. Hierarchical multidimensional MnO₂ via hydrothermal synthesis for high performance supercapacitors, Electrochimica Acta. 281, 525-533, 2018.
- [31] Y. Li, H. Xie, J. Wang, L. Chen. Preparation and electrochemical performances of α -MnO₂ nanorod for supercapacitor, Materials Letters. 65, 403-405, 2011.
- [32] N. Tang, X. Tian, C. Yang, Z. Pi. Facile synthesis of α -MnO₂ nanostructures for supercapacitors, Materials Research Bulletin. 4, 42062-2067, 2009.
- [33] J. Wang, Y. Xu, J. Wang, X. Du. Toward a high specific power and high stability polypyrrole supercapacitors, Synthetic Metals. 161, 1141-1144, 2011.
- [34] J. Wang, Y. Xu, J. Zhu, Y. Bai, L. Xiong. Study on capacitance evolving mechanism of polypyrrole during prolonged cycling, The Journal of Physical Chemistry B. 118, 1353-62, 2014.
- [35] M. Ingram. Activated polypyrrole electrodes for high-power supercapacitor applications, Solid State Ionics. 169, 51-57, 2004.
- [36] M.D. Ingram, H. Staesche, K.S. Ryder. 'Ladder-doped' polypyrrole: a possible electrode material for inclusion in electrochemical supercapacitors?, Journal of Power Sources. 129, 107-112, 2004.
- [37] J. Zhao, J. Wu, B. Li, W. Du, Q. Huang, M. Zheng, H. Pang. Facile synthesis of polypyrrole nanowires for high-performance supercapacitor electrode materials, Progress in Natural Science: Materials International. 26, 237-242, 2016.
- [38] F.H. T. Hsu, M. Wu. Enhanced capacitance of one-dimensional polypyrrole/graphene oxide nanoribbon nanocomposite as electrode material for high performance supercapacitors, Synthetic Metals. 198, 188-195, 2014.
- [39] M. Li, L. Yang. Intrinsic flexible polypyrrole film with excellent electrochemical performance, Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 26, 4875-4879, 2015.
- [40] Y. Chang, Z. Liu, Z. Fu, C. Wang, Y. Dai, R. Peng, X. Hu. Preparation and Characterization of One-Dimensional Core-Shell Sepiolite/Polypyrrole Nanocomposites and Effect of Organic Modification on the Electrochemical Properties, Industrial & Engineering Chemistry Research. 53, 38-47, 2014.
- [41] Z.H. Dong, Y.L. Wei, W. Shi, G.A. Zhang. Characterisation of doped polypyrrole/manganese oxide nanocomposite for supercapacitor electrodes, Materials Chemistry and Physics. 131, 529-534, 2011.
- [42] W. Yao, H. Zhou, Y. Lu. Synthesis and property of novel MnO₂/polypyrrole coaxial nanotubes as electrode material for supercapacitors, Journal of Power Sources. 241, 359-366, 2013.
- [43] A.Q. Zhang, Y.H. Xiao, Y. H., L.Z. Lu, L. Z Wang, F. Li, F. Polypyrrole/MnO₂ composites and their enhanced electrochemical capacitance. Journal of Applied Polymer Science, 128, 1327-1331, 2013.

- [44] J. Ji, X. Zhang, J. Liu, L. Peng, C. Chen, Z. Huang, L. Li, X. Yu, S. Shang. Assembly of polypyrrole nanotube/MnO₂ composites with an improved electrochemical capacitance, *Materials Science and Engineering: B*. 198, 51-56, 2015.
- [45] A. Bahloul, B. Nessark, E. Briot, H. Groult, A. Mauger, K. Zaghbi, C.M. Julien. Polypyrrole-covered MnO₂ as electrode material for supercapacitor, *Journal of Power Sources*. 240, 267-272, 2013.
- [46] J.G. Wang, Y. Yang, Z.H. Huang, F. Kang. MnO₂/polypyrrole nanotubular composites: reactive template synthesis, characterization and application as superior electrode materials for high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*. 130, 642-649, 2014.
- [47] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, A.C. Alcántara, B. Wicklein, P. Aranda. Recent advances on fibrous clay-based nanocomposites, *Organic-inorganic hybrid nanomaterials*, 39-86, 2014.
- [48] C. Yang, P. Liu. Core-shell attapulgite@polypyrrole composite with well-defined corn cob-like morphology via self-assembling and in situ oxidative polymerization, *Synthetic Metals*. 159, 2056-2062, 2009.
- [49] H. Feng, B. Wang, N. Wang, J. Qiu, L. Tan, N. Chen. Synthesis and characterization of secondary doped polypyrrole/organic modified attapulgite conductive composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 132, 41407, 2014.
- [50] R.M.G. Rajapakse, K. Murakami, H.M.N. Bandara, R.M.M.Y. Rajapakse, K. Velauthamurti, S. Wijeratne. Preparation and characterization of electronically conducting polypyrrole-montmorillonite nanocomposite and its potential application as a cathode material for oxygen reduction, *Electrochimica Acta*. 55, 2490-2497, 2010
- [51] M. Mravčáková, K. Boukerma, M. Omastová, M.M. Chehimi. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties, *Materials Science and Engineering: C*. 26, 306-313, 2006.
- [52] M. Li, A. Li, H. Xu, L. Feng. Fabrication of NiO/palygorskite Composite and Its Pseudocapacitance Performances, *International Journal Electrochemistry Sci*. 10, 4405-4415, 2015.
- [53] R.N. Oliveira, W. Acchar, G.D.A. Soares, L.S. Barreto. The increase of surface area of a Brazilian palygorskite clay activated with sulfuric acid solutions using a factorial design, *Materials Research*. 16, 924-928, 2013.
- [54] S. Brauner, P. Emmett, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal American Chemistry Society*. 60, 309-319, 1938.
- [55] C.C. Hu, T.W. Tsou. Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition, *Electrochemistry Communications*. 4, 105-109, 2002.
- [56] S. Zhang, C. Lum, N. Pan. Enhanced performance of carbon/carbon supercapacitors upon graphene addition, *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2, 1-8, 2017.
- [57] H. Zhou, G. Han, Y. Xiao, Y. Chang, H.J. Zhai. Facile preparation of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites with large areal capacitance using electrochemical codeposition for supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 263, 259-267, 2014.

- [58] H. Wang, Z. Lu, D. Qian, Y. Li, W. Zhang. Single-crystal α -MnO₂ nanorods: synthesis and electrochemical properties, *Nanotechnology*. 18, 115616, 2007.
- [59] N. Kumar, P. Dineshkumar, R. Rameshbabu, A. Sen. Morphological analysis of ultra fine α -MnO₂ nanowires under different reaction conditions, *Materials Letters*. 158, 309-312, 2015.
- [60] J.X. Song, X. Fang, T. Guo, F.-L. Bei, W. Ding, X.-N. Zhang, M. Yao, H.-J. Yu, Thermal Properties and Kinetics of Al/ α -MnO₂ Nanostructure Thermite, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 29, 404-411, 2017.
- [61] B.H. Olesen, R. Avci, Z. Lewandowski. Manganese dioxide as a potential cathodic reactant in corrosion of stainless steels, *Corrosion Science*. 42, 211-227, 2000.
- [62] M.C. Militello, S.W. Gaarenstroom. Manganese Dioxide (MnO₂) by XPS, *Surface Science Spectra*. 8, 200-206, 2001.
- [63] R.K. Sharma, L. Zhai. Multiwall carbon nanotube supported poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for super-capacitors, *Electrochimica Acta*. 54, 7148-7155, 2009.
- [64] A. Kumar, A. Sanger, A. Kumar, Y. Kumar, R. Chandra. An efficient α -MnO₂ nanorods forests electrode for electrochemical capacitors with neutral aqueous electrolytes, *Electrochimica Acta*. 220, 712-720, 2016.
- [65] M. Zhi, A. Manivannan, F. Meng, N. Wu. Highly conductive electrospun carbon nanofiber/MnO₂ coaxial nano-cables for high energy and power density supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 208, 345-353, 2012.
- [66] Z. Liu, Y. Xing, S. Fang, X. Qu. Facile synthesis of γ -MnOOH nanotubes and their application in electrochemical capacitors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 26, 5975-5979, 2015.
- [67] L. Feng, Z. Xuan, H. Zhao, Y. Bai, J. Guo, C.W. Su, X. Chen. MnO₂ prepared by hydrothermal method and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery. , *Nanoscale Research Letters*. 9, 290, 2014.
- [68] Y. Guo, H. Guo, Y. Wang, L. Liu, W. Chen. Designed hierarchical MnO₂ microspheres assembled from nanofilms for removal of heavy metal ions, *RSC Advances*. 4, 14048-14054, 2014.
- [69] S. Zhan, D. Zhu, M. Qiu, H. Yu, Y. Li. Highly efficient removal of NO with ordered mesoporous manganese oxide at low temperature, *RSC Advances*. 5, 29353-29361, 2015.
- [70] Z. Song, W. Liu, M. Zhao, Y. Zhang, G. Liu, C. Yu, J. Qiu. A facile template-free synthesis of α -MnO₂ nanorods for supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*. 560, 151-155, 2013.
- [71] K. Dai, L. Lu, C. Liang, J. Dai, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Liu. In situ assembly of MnO₂ nanowires/graphene oxide nanosheets composite with high specific capacitance, *Electrochimica Acta*. 116, 111-117, 2014.
- [72] D.E. Cisneros-Rosado, E.F. Paz-Alpuche, J.A. Uribe-Calderon. The effect of surface modification of Palygorskite on the morphology, mechanical, and thermal properties of Nylon

6/Palygorskite nanocomposites prepared by melt compounding, *Polymer Composites*. 39, E1531-E1543, 2017.

[73] L. Boudriche, R. Calvet, B. Hamdi, H. Balard. Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 392, 45-54, 2011.

[74] K.C.M. Xavier, M.D. Santos, M.R.. Santos, M.E.R. Oliveira, M.W.N.C. Carvalho, J.A. Osajima, E.C.D. Silva Filho. Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition, *Materials Research*. 17, 3-08, 2014.

[75] D. Zhao, J. Zhou, N. Liu. Characterization of the structure and catalytic activity of copper modified palygorskite/TiO₂ (Cu²⁺-PG/TiO₂) catalysts, *Materials Science and Engineering: A*. 431, 256-262, 2006.

[76] K. Wang, H. Wang, R. Wang, V. Linkov, S. Ji. Palygorskite hybridized carbon nanocomposite as a high-performance electrocatalyst support for formic acid oxidation, *South African Journal of Chemistry*. 66, 86-91, 2013.

[77] Q. Hu, Z. Xu, S. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson, G.Q. Lu. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of colloid and interface science*. 308, 191-9, 2007.

[78] A. Xue, S. Zhou, Y. Zhao, X. Lu, P. Han. Effective NH₂-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes, *Journal of hazardous materials*. 194, 7-14, 2011.

[79] H. Khan, K. Malook, M. Shah. Polypyrrole/MnO₂ composites: synthesis, structural and electrical properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29, 9090-9098, 2018.

[80] H.K. Chitte, G.N. Shinde, N. V. Bhat, V. E.Walunj. Synthesis of polypyrrole using ferric chloride (FeCl₃) as oxidant together with some dopants for use in gas sensors, *Journal of Sensor Technology*. 1, 47-55, 2011.

[81] S. Alva, R.S. Utami, L. K. Shyuan, I. Puspasari, A.B. Mohammad. , Synthesis and characterization of toluene sulfonic acid (tsa)-doped polypyrrole nanoparticles: effects of dopant concentrations, *International Journal of Innovation in Mechanical Engineering and Advanced Materials*. 2, 1-9, 2016.

[82] M. Omastová, M. Trchová, J. Kovářová, J. Stejskal. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants, *Synthetic Metals*. 138, 447-455, 2003.

[83] Y. Wang, C. Yang, P. Liu. Acid blue AS doped polypyrrole (PPy/AS) nanomaterials with different morphologies as electrode materials for supercapacitors, *Chemical Engineering Journal*. 172, 1137-1144, 2011.

[84] Y. Fu, Y.S. Su, A. Manthiram. Sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 159, A1420-A1424, 2012.

[85] N. Su, H.B. Li, S.J. Yuan, S.P. Yi, E.Q. Yin. Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes, *eXPRESS Polymer Letters*. 6, 697-705, 2012.

- [86] H. Mi, X. Zhang, X. Ye, S. Yang. Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 176, 403-409, 2008.
- [87] J. Cao, Y. Wang, J. Chen, X. Li, F.C. Walsh, J. H. Ouyang, Y. Zhou. Three-dimensional graphene oxide/polypyrrole composite electrodes fabricated by one-step electrodeposition for high performance supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*. 3, 14445-14445, 2015.
- [88] A. Singh, Z. Salmi, P. Jha, N. Joshi, A. Kumar, P. Decorse, H. Lecoq, S. Lau-Truong, D.K. Aswal, S.K. Gupta, M.M. Chehimi. One step synthesis of highly ordered free standing flexible polypyrrole-silver nanocomposite films at air-water interface by photopolymerization, *RSC Advances*. 3,13329-13336, 2013.
- [89] K.G. Neoh, K.K.S. Lau, V. V. T. Wong, E. T. Kang, K. L. Tan. Structure and degradation behavior of polypyrrole doped with sulfonate anions of different sizes subjected to undoping-redoping cycles, *Chemistry of Materials*. 8, 167-172, 1996.
- [90] A. Kaynak, Decay of electrical conductivity in p-toluene sulfonate doped polypyrrole films , *Fibers and Polymers*. 10, 590-593, 2009.
- [91] A. Kumar, R.K. Singh, H. K. Singh, P. Srivastava, R. Singh. Enhanced capacitance and stability of p-toluenesulfonate doped polypyrrole/carbon composite for electrode application in electrochemical capacitors, *Journal of Power Sources*. 246, 800-807, 2014.
- [92] U.S. Ramelow, J.H. Ma, R. Darbeau. Electrical conductivities of polypyrrole reacted with dopant solutions, *Materials Research Innovations*. 5, 40-49, 2001.
- [93] W. Yao, H. Zhou, Y. Lu. Synthesis and property of novel MnO₂@ polypyrrole coaxial nanotubes as electrode material for supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 241, 359-366, 2013.
- [94] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, G. Abraham. Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole: The Influence of the Oxidants and Monomer on the Electrical, Thermal, and Morphological Properties, *International Journal of Polymer Science*. 2018, 2018.
- [95] L. Yuan, C. Wan, L. Zhao. Facial In-situ synthesis of MnO₂/PPy composite for supercapacitor, *International Journal of Electrochemical Science*. 10, 9456-9465, 2015.
- [96] T.M. Wu, H.L. Chang, Y.W. Lin. Synthesis and characterization of conductive polypyrrole with improved conductivity and processability, *Polymer International*. 58, 1065-1070, 2009.
- [97] J. Luo, H.T. Zhu, H. M. Fan, J. K. Liang, H. L. Shi, G. G., Rao, Z. X. Shen. Synthesis of single-crystal tetragonal α -MnO₂ nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*. 112, 12594-12598, 2008.
- [98] N.V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, M. Omastová, Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation, *European Polymer Journal*. 43, 2331-2341, 2007.

- [99] L. Qie, L.X. Yuan, W.X. Zhang, W.M. Chen, Y.H. Huang, Revisit of polypyrrole as cathode material for lithium-ion battery, *Journal of The Electrochemical Society*. 159, A1624, 2012.
- [100] M. Zhang, A. Nautiyal, H. Du, J. Li, Z. Liu, X. Zhang, R. Wang. Polypyrrole film based flexible supercapacitor: mechanistic insight into influence of acid dopants on electrochemical performance, *Electrochimica Acta* 357, 136877, 2020.
- [101] M. Omastova, M. Trchová, J. Kovářová, J. Stejskal. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants, *Synthetic Metals*. 138, 447-455, 2003.
- [102] A. Cao, Y. Li, Z. Chen, Y. Wang, T. Li, Y. Han. Polymerization of polypyrrole nanospheres on carbon nanotubes with $\text{PMo}_{12-x}\text{W}_x$ as oxidant and redox dopant for supercapacitor, *Polymer*. 204, 122829, 2020.
- [103] R.N. Reddy, R.G. Reddy. Synthesis and electrochemical characterization of amorphous MnO_2 electrochemical capacitor electrode material *Journal of Power Sources*. 132, 315-320, 2004.
- [104] J. Cao, X. Li, Y. Wang, F.C. Walsh, J.-H. Ouyang, D. Jia, Y. Zhou. Materials and fabrication of electrode scaffolds for deposition of MnO_2 and their true performance in supercapacitors, *Journal of Power Sources*. 293, 657-674, 2015.
- [105] K. Wang, S. Gao, Z. Du, A. Yuan, W. Lu, L. Chen. MnO_2 -Carbon nanotube composite for high-areal-density supercapacitors with high rate performance, *Journal of Power Sources*. 305, 30-36, 2016.
- [106] J. Zhao, J. Wu, B. Li, W. Du, Q. Huang, M. Zheng, H. Xue, H. Pang. Facile synthesis of polypyrrole nanowires for high-performance supercapacitor electrode materials, *Progress in Natural Science: Materials International*. 26, 237-242, 2016.
- [107] M. Atobe, H. Tsuji, R. Asami, T. Fuchigami. A study on doping–undoping properties of polypyrrole films electropolymerized under ultrasonication *Journal of the Electrochemical Society*. 153, D10-D13, 2006.
- [108] Y. Gogotsi, P. Simon. True performance metrics in electrochemical energy storage *Science*, 334, 917-918, 2011.
- [109] A. Balducci, D. Belanger, T. Brousse, J.W. Long, W. Sugimoto. Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors: From Electrode Materials to Full Devices, *Journal of The Electrochemical Society*. 164, A1487-A1488, 2017.
- [110] C. Zhang, S. Xu, D. Cai, J. Cao, L. Wang, W. Han. Planar supercapacitor with high areal capacitance based on $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{polypyrrole}$ composite film, *Electrochimica Acta*. 330, 135277, 2020.
- [111] X. Zhi, H. Zhou. Optimizing the preparation conditions of polypyrrole electrodes for enhanced electrochemical capacitive performances, *Chemical Papers*. 72, 2513-2522, 2018.
- [112] K. Shi, I. Zhitomirsky. Influence of current collector on capacitive behavior and cycling stability of Tiron doped polypyrrole electrodes, *Journal of power sources*. 240, 42-49, 2013.

- [113] N.K. Sidhu, A.C. Rastogi. Vertically aligned ZnO nanorod core-polypyrrole conducting polymer sheath and nanotube arrays for electrochemical supercapacitor energy storage, *Nanoscale Research Letters*. 9, 453, 2014.
- [114] K. Shi, I. Zhitomirsky. Polypyrrole nanofiber–carbon nanotube electrodes for supercapacitors with high mass loading obtained using an organic dye as a co-dispersant, *Journal of Materials Chemistry A*. 1, 11614-11622, 2013.
- [115] T. Qin, B. Liu, Y. Wen, Z. Wang, X. Jiang, Z. Wan, S. Peng, G. Cao, D. He. Freestanding flexible graphene foams@ polypyrrole@ MnO₂ electrodes for high-performance supercapacitors, *Journal of materials Chemistry A*. 4, 9196-9203, 2016.
- [116] S. Peng, L. Fan, W. Rao, Z. Bai, W. Xu, J. Xu, Bacterial cellulose membranes coated by polypyrrole/copper oxide as flexible supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Science*. 52, 1930-1942, 2016.
- [117] C.B. Díaz-Arriaga, J.M. Baas-López, D.E. Pacheco-Catalán, J. Uribe-Calderon, Symmetric electrochemical capacitor based on PPy obtained via MnO₂ reactive template synthesis, *Synthetic Metals*. 269, 116541, 2020.
- [118] S. Kulandaivalu, M.Z. Hussein, A.M. Jaafar, M.A.A.M. Abdah, N.H.N. Azman, Y. Sulaiman. A simple strategy to prepare a layer-by-layer assembled composite of Ni–Co LDHs on polypyrrole/rGO for a high specific capacitance supercapacitor, *RSC Advances*. 9, 40478-40486, 2019.
- [119] J. Parayangattil, M.Z. Jyothibas, R.H. Chen, Lee. Polypyrrole/Carbon Nanotube Freestanding Electrode with Excellent Electrochemical Properties for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors, *ACS omega*. 5, 6441-6451, 2020.
- [120] Y. Zhang, Z. Shang, M. Shen, S.P. Chowdhury, A. Ignaszak, S. Sun, Y. Ni. Cellulose Nanofibers/Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Aerogel Electrodes for High-Capacitance Flexible All-Solid-State Supercapacitors, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 7, 11175-11185, 2019.
- [121] Y. Ge, C. Wang, K. Shu, C. Zhao, X. Jia, S. Gambhir, G.G. Wallace. A facile approach for fabrication of mechanically strong graphene/polypyrrole films with large areal capacitance for supercapacitor applications, *RSC Advances*. 5, 102643-102651, 2015.
- [122] J. Zhang, P. Chen, B.H. Oh, M.B. Chan-Park. High capacitive performance of flexible and binder-free graphene–polypyrrole composite membrane based on in situ reduction of graphene oxide and self-assembly, *Nanoscale*. 5, 9860-9866, 2013.
- [123] P. Mini, A. Balakrishnan, S.V. Nair, K. Subramanian. Highly super capacitive electrodes made of graphene/poly (pyrrole), *Chemical Communications*. 47, 5753-5755, 2011.
- [124] J.P. Jyothibas, R.H. Lee. Facile, Scalable, Eco-Friendly Fabrication of High-Performance Flexible All-Solid-State Supercapacitors, *Polymers*. 10, 1247, 2018.
- [125] H. Han, J.S. Lee, S. Cho. Comparative Studies on Two-Electrode Symmetric Supercapacitors Based on Polypyrrole: Poly (4-styrenesulfonate) with Different Molecular Weights of Poly (4-styrenesulfonate), *Polymers*. 11, 232, 2019.

- [126] D.P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gomez-Romero. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries, *Chemical Society Reviews*. 44, 1777-1790, 2015.
- [127] M. Peddigari, H. Palneedi, G.T. Hwang, J. Ryu. Linear and Nonlinear Dielectric Ceramics for High-Power Energy Storage Capacitor Applications, *Journal of the Korean Ceramic Society*. 56, 1-23, 2019.
- [128] M.H. Bai, R. Liu, X.B. Yang, Z. Yu, Y. Wang, Z. Zhao. Polypyrrole and Manganese Oxide Composite Materials with High Working Voltage and Excellent Cycling Stability, *ChemistrySelect* .3, 10574-10579, 2018.
- [129] J. Wang, Y. Xu, J. Zhu, P. Ren. Electrochemical in situ polymerization of reduced graphene oxide/polypyrrole composite with high power density, *Journal of Power Sources*. 208, 138-143, 2012.
- [130] Z.H. Huang, Y. Song, D.Y. Feng, Z. Sun, X. Sun, X.X. Liu. High Mass Loading MnO₂ with Hierarchical Nanostructures for Supercapacitors, *ACS Nano*. 12, 3557-3567, 2018.
- [131] Y. Zhu, K. Shi, I. Zhitomirsky. Polypyrrole coated carbon nanotubes for supercapacitor devices with enhanced electrochemical performance, *Journal of Power Sources*. 268, 233-239, 2014.
- [132] D.Y. Feng, Z. Sun, Z.H. Huang, X. Cai, Y. Song, X.X. Liu. Highly loaded manganese oxide with high rate capability for capacitive applications, *Journal of Power Sources*. 396, 238-245, 2018.