



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA

TESIS

“ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE MoO_3 , MnO_2
Y TiO_2 PARA APLICACIONES EN BATERÍAS”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

ING. JOSÉ CRUZ MORENO RODRÍGUEZ

DIRIGIDO POR

DR. JOSÉ SANTOS CRUZ

Universidad Autónoma de Querétaro

Querétaro, Querétaro



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Facultad de Ingeniería

Maestría en Ciencias de la Energía

“Estudio y obtención de películas de MoO_3 , MnO_2 y TiO_2 para aplicaciones en baterías”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta:

José Cruz Moreno Rodríguez

Dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Dr. José Santos Cruz

Presidente

Firma

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Secretario

Firma

Dr. Adrián Sosa Domínguez

Vocal

Firma

Dra. Sandra Andrea Mayen Hernández

Suplente

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza

Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano

Director de la Facultad

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña

Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario, Santiago de Querétaro, Qro, Enero, 2022

RESUMEN

En el presente trabajo se expone el estudio sobre la obtención y caracterización de MoO_3 , MnO_2 y TiO_2 en película delgada, materiales de gran interés para su aplicación en baterías de carga-descarga. Se obtuvieron películas delgadas por la técnica de síntesis sol-gel y depósito físico de vapor (PVD) variando diferentes parámetros, con la finalidad de optimizar las propiedades de los óxidos de MoO_3 , MnO_2 y TiO_2 . Se realizó tratamiento térmico en atmósfera abierta, variando la temperatura de tratamiento desde 250 a 450, 350 a 500 y 450 a 550 °C, para cada tipo de óxido respectivamente. Se caracterizaron, óptica, eléctrica y estructuralmente las películas delgadas con el objetivo de correlacionar sus propiedades con el comportamiento de éstos cuando son sometidos a ciertas condiciones simulando que forman parte de un componente en una celda galvánica o batería. Las películas se caracterizaron mediante las técnicas UV-Vis, DSC, Raman y difracción de rayos X. Para cada una de las películas delgadas y para cada tipo de óxido que se depositó obteniendo las fases α - MoO_3 , Bernesita (MnO_2) y Anatasa (TiO_2). Finalmente se determinan las propiedades críticas de cada componente para formar parte de una celda galvánica, tales como las temperaturas en las que el flujo de calor cambia como consecuencia de un cambio en la fase del material, obteniendo esto por medio de la calorimetría diferencial, se realizaron estudios de voltamperometría cíclica para estos componentes, con la finalidad de saber cómo se comportan estas películas como electrodos en una celda y saber en qué condiciones se llevan las reacciones de óxido reducción en nuestras películas delgadas. Las cuales presentan la fase α - MoO_3 para el caso del trióxido de molibdeno el cual presenta una capacitancia específica de 32 F/g, el caso del MnO_2 que presenta una capacidad específica de 108 F/g con una estructura ortorrómbica y el óxido de Titanio en su fase anatasa presenta una capacitancia específica de 0.9 F/g, además de que cada uno presenta un calor específico diferente cuando fue sometido al estudio DCS, siendo estos 150, 110 y 203 J/kg °C para TiO_2 , MnO_2 y MoO_3 respectivamente.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual declaro y doy reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

ABSTRACT

This paper presents the study on obtaining and characterizing MoO_3 , MnO_2 and TiO_2 in thin film, materials of great interest for application in charge-discharge batteries. Thin films were obtained by the technique of sol-gel synthesis and physical vapor deposit (PVD) varying different parameters, in order to optimize the properties of MoO_3 , MnO_2 and TiO_2 oxides. Heat treatment was performed in the open atmosphere, varying the treatment temperature from 250 to 450, 350 to 500 and 450 to 550 °C, for each type of oxide respectively. The thin films were characterized, optically, electrically and structurally with the aim of correlating their properties with their behavior when they are subjected to certain conditions simulating that they are part of a component in a galvanic cell or battery. The films were characterized by UV-Vis, DSC, Raman and X-ray diffraction techniques. For each of the thin films and for each type of oxide that was deposited obtaining the phases $\alpha\text{-MoO}_3$, Bernesite (MnO_2) and Anatase (TiO_2). Finally, the critical properties of each component to be part of a galvanic cell are determined, such as the temperatures in which the heat flow changes as a result of a change in the phase of the material, obtaining this through differential calorimetry, cyclic voltammetry studies were carried out for these components, in order to know how these films behave as electrodes in a cell and to know under what conditions the reduction oxide reactions are carried out in our thin films. Which present the $\alpha\text{-MoO}_3$ phase for the case of molybdenum trioxide which has a specific capacitance of 32 F/g, the case of MnO_2 that has a specific capacity of 108 F/g with an orthorhombic structure and Titanium oxide in its anatase phase presents a specific capacitance of 0.9 F/g, in addition to each one presents a different specific heat when it was subjected to the DCS study, these being 150, 110 and 203 J/kg °C for TiO_2 , MnO_2 and MoO_3 respectively.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CONACYT por la beca nacional que fue otorgada durante el periodo de mis estudios de posgrado.

Agradezco enteramente a la Universidad Autónoma de Querétaro y a sus facultades de Química e Ingeniería.

A mi director de tesis el Dr. José Santos Cruz, por el apoyo académico, consejos y paciencia para terminar este proyecto.

Al Dr. Francisco Javier De Moure, por su apoyo académico en todo momento.

A la Dra. Sandra Mayén por su apoyo fuera y dentro de las aulas académicas, así como su paciencia dentro del laboratorio de materiales avanzados.

Al Dr. Adrián Sosa por su apoyo para realizar los experimentos necesarios, así como su valioso tiempo y consejo para poder complementar el trabajo realizado,

Agradezco a mis amigos de maestría y de la vida. Diego Mandujano, Víctor Martínez, Alan Hernández, Carlos Loaiza, Fernando Rivera, Diana Quezada, por su valiosa amistad brindada durante toda la maestría.

Agradezco a los compañeros de laboratorio. Arturo Velasco, Karen Rodríguez, Bruno Flores, Fernando Vivanco, Jorge Cruz, Rafael Olvera por su apoyo en el laboratorio y por compartir parte de sus conocimientos.

Índice General

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS DEL TRABAJO	8
OBJETIVO GENERAL	8
OBJETIVOS PARTICULARES	8
JUSTIFICACIÓN	9
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	12
1.1 Baterías.....	12
1.1.1 Tipos de baterías.....	13
1.1.2 Baterías o pilas alcalinas	13
1.1.3 Baterías de ácido plomo	13
1.1.4 Baterías de ácido-plomo.....	14
1.1.5 Baterías de níquel.....	14
1.1.6 Baterías de níquel hierro (Ni-Fe)	14
1.1.7 Baterías de níquel cadmio (Ni-Cd)	15
1.1.8 Baterías de níquel hidruro (Ni-MH).....	15
1.1.9 Baterías de litio	15
1.1.10 Baterías de polímero de litio (LiPo)	16
1.1.11 Baterías de estado sólido	17
1.2 Componentes de una batería.....	17
1.3 El papel del óxido de manganeso en las baterías	18
1.4 El papel del óxido de titanio en las baterías.....	20

1.5 El papel del óxido de molibdeno en baterías	21
1.6 Parámetros de operación para caracterización de una batería.....	21
1.6.1 Voltaje	21
1.6.2 Capacidad	22
1.6.3 Contenido energético.....	22
1.6.4 Energía específica y densidad de energía	23
1.7 Propiedades estructurales.....	23
1.8 Propiedades eléctricas	25
1.9 Propiedades ópticas	25
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	27
2.1 Espectroscopia UV-Vis.....	27
2.2 Difracción de Rayos X (DRX)	28
2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	28
2.4 Espectroscopia Raman.....	29
2.5 Espectroscopia EDS.....	30
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	32
3.1 Materiales y equipos.....	32
3.2 Síntesis de TiO ₂ por medio de síntesis sol-gel	32
3.3 Síntesis de MnO ₂ por medio de síntesis sol-Gel.....	33
3.5 Depósito de MoO ₃ por medio de PVD.....	34
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
4.1 Depósito de películas de MoO ₃	35
4.1.1 Caracterización estructural y óptica de MoO ₃	35
4.1.2 Caracterización Raman	36
4.1.3 Caracterización DRX	37
4.1.4 Caracterización UV-Vis	42
4.1.5 Caracterización DCS	45

4.1.6 Voltamperometría Cíclica	46
4.1.7 Caracterización EDS	49
4.1.8 Caracterización microscopía SEM	51
4.2 Obtención de películas de MnO ₂	53
4.2.1 Caracterización Raman	53
4.2.2 Caracterización DRX	54
4.2.3 Caracterización UV-Vis	56
4.2.4 Caracterización DCS	59
4.2.5 Voltamperometría Cíclica	60
4.2.6 Caracterización EDS	62
4.2.7 Caracterización Microscopía SEM	64
4.3 Depósito de películas de TiO ₂	66
4.3.1 Caracterización Raman	66
4.3.2 Caracterización DRX	67
4.3.3 Caracterización UV-Vis	69
4.3.4 Caracterización DCS	71
4.3.5 Voltamperometría Cíclica	72
4.3.6 Caracterización Microscopía SEM	74
Conclusiones	77
Referencias	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de red de los óxidos TiO_2 , MoO_3 y MnO_2	25
Tabla 2. Resistividad eléctrica de los óxidos de TiO_2 , MoO_3 y MnO_2	25
Tabla 3. Coeficiente de absorción de los óxidos de TiO_2 , MoO_3 y MnO_2	26
Tabla 4. Ancho de banda prohibida para los óxidos de TiO_2 , MoO_3 y MnO_2	26
Tabla 5. Materiales y equipos por utilizar.	32

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Datos históricos y proyecciones de la demanda de energía mundial. Mtep: Millones de toneladas equivalentes de petróleo.....	2
Figura 2. Ventas globales y crecimiento por aplicación de baterías de Li-Ion	11
Figura 3. Esquema general de una batería de ion litio	16
Figura 4. Esquema de una celda electroquímica y su funcionamiento básico	18
Figura 5. Curva típicas de descarga a alta y baja velocidad de una batería de plomo-ácido y los principales parámetros de descarga	22
Figura 6. Estructuras cristalinas de TiO ₂ (a) anatasa (b) rutilo (c) Brookita	23
Figura 7. Celdas unitarias de las principales estructuras cristalina a) α-MoO ₃ , b) β-MoO ₃	24
Figura 8. Estructura cristalina de la fase Birnesita del MnO ₂	24
Figura 9. Esquema de depósito de películas delgadas de TiO ₂ por la técnica de inmersión remoción.....	33
Figura 10 . Esquema de depósito de películas delgadas de MnO ₂ por la técnica de inmersión remoción.....	34
Figura 11. Espectros Raman de las películas de MoO ₃ depositadas por la técnica de PVD en función de la temperatura de tratamiento térmico.....	37
Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de las películas de MoO ₃ depositadas por PVD.....	39
Figura 13. Grafica de tamaño de cristal y estrés de la red para películas de MoO ₃	40
Figura 14. Parámetros de red calculados para las películas de MoO ₃	41
Figura 15. Transmitancia de películas delgadas de MoO ₃ tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.	43
Figura 16. Ancho de banda prohibida directa para MoO ₃	44
Figura 17. Espectro de calorimetría diferencial de barrido para MoO ₃	46
Figura 18. Voltimetría cíclica en películas de MoO ₃ a diferentes velocidades de barrido tratadas a 400°C.....	47
Figura 19. Comparación de capacitancia específica para películas de MoO ₃ por PVD y películas obtenidas por método hidrotérmico	48
Figura 20. Porcentaje atómico de Mo y O para las películas de MoO ₃	50
Figura 21. Microscopia SEM (a) muestra de película de MoO ₃ con TT a 250°C a 2000x. (b) muestra de película de MoO ₃ con TT a 250°C a 5000x. (c) Muestra de película de MoO ₃ con TT a 350°C a 2000x. (d) muestra de película de MoO ₃ con TT a 350° a 5000x	

(e) muestra de película de MoO_3 con TT a 450° a 2000x. (f) muestra de película de MoO_3 con TT a 450° a 5000x.	52
Figura 22. Espectros Raman de películas delgadas de MnO_2	54
Figura 23. Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de MnO_2 a diferentes temperaturas.	55
Figura 24. Transmitancia de películas delgadas de MnO_2	57
Figura 25. Comportamiento de los valores de ancho de banda prohibida para el MnO_2 como función de la temperatura de tratamiento térmico.	58
Figura 26. DSC de la película delgada de MnO_2	59
Figura 27. Voltamperometría cíclica en películas de MnO_2 tratadas térmicamente a 400°C a diferentes velocidades de barrido.	61
Figura 28. Comparación de capacitancia específica de películas delgadas de MnO_2 contra capacitancia específica de pastillas de MnO_2	62
Figura 29. Porcentaje atómico de Mn y O para las películas de MnO_2	63
Figura 30. Microscopia SEM (a) muestra de película de MnO_2 con TT a 350°C 2000x. (b) muestra de película de MnO_2 con TT a 350°C 5000x. (c) Muestra de película de MnO_2 con TT a 400°C a 2000x. (d) muestra de película de MnO_2 con TT a 400°C a 5000x (e) muestra de película de MnO_2 con TT a 500°C a 2000x. (f) muestra de película de MnO_2 con TT a 500°C a 5000x.	65
Figura 31. Espectros Raman de las películas delgadas de TiO_2 en función de la temperatura de tratamiento térmico.	67
Figura 32. Patrones de difracción de rayos X de las películas de TiO_2	68
Figura 33. Transmitancia de películas delgadas de TiO_2 a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	69
Figura 34. Valores de banda prohibida de TiO_2 a diferentes temperaturas.	71
Figura 35. DSC para películas delgadas de TiO_2	72
Figura 36. Voltimetría cíclica en películas de TiO_2 con TT a 450°C	73
Figura 37. Comparación de capacitancia específica de películas delgadas de TiO_2 [60]. .	74
Figura 38. Microscopia SEM (a) muestra de película de TiO_2 con TT a 450°C 3000x. (b) muestra de película de TiO_2 con TT a 450°C 5000x. (c) Muestra de película de TiO_2 con TT a 500°C a 3000x. (d) muestra de película de TiO_2 con TT a 500°C a 5000x (e) muestra de película de TiO_2 con TT a 550°C a 3000x. (f) muestra de película de TiO_2 con TT a 550°C a 5000x.	75

INTRODUCCIÓN

El incremento en el nivel de vida de la población ha generado un aumento persistente de la demanda energética. La naturaleza finita de los recursos ha obligado a buscar una mayor eficiencia en la producción y el uso de la energía; así como a desarrollar el potencial del uso de fuentes de energía no fósiles.

En 2010, la oferta total de energía primaria en el mundo (OTEP) fue de 12,715 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtpe), de las cuales 13.3% (1,685.7 Mtpe) provinieron de fuentes renovables de energía. La contribución de otras fuentes de energía fue de 32.3% para petróleo, 27.3% para carbón, 21.5% para gas natural y 5.7% para energía nuclear [1].

El petróleo es la primera fuente de energía que ha dado signos de escasez, y de acuerdo con la Agencia Internacional de la Energía (AIE), el periodo expansivo de 130 años de producción de petróleo crudo en el que cada año se producía más que el anterior ha finalizado, a partir de ahora sólo se espera una reducción progresiva. En la perspectiva de la oferta y la demanda de petróleo, el aumento de la explotación de petróleo, así como la exigencia del uso eficiente de la energía, caracterizan el panorama energético del futuro [2].

Las emisiones de CO₂ asociadas con la economía de recursos energéticos, se han incrementado a una tasa constante, mostrando un salto dramático en los últimos 30 años, el nivel de CO₂ se ha duplicado entre 1970 y 2005, resultando en un ascenso de la temperatura global, la cual está asociada con los cambios climáticos, las energías renovables son precursoras del desarrollo y comercialización de nuevas tecnologías, de la creación de empleo, de la conservación de recursos energéticos no renovables, de la reducción de la dependencia de energéticos importados mediante el aprovechamiento energético de recursos locales, y de la reducción de gases de efecto invernadero y de partículas que pueden dañar el ambiente y la salud pública, entre otros.

El aumento de consumo de energía a nivel mundial va acompañado de un agotamiento de los recursos naturales y un incremento de la carga medioambiental. Se estima que la demanda energética mundial aumentará hasta el 2035 alrededor de un tercio, del cual un 60 por ciento provendrá de China, India y del Cercano Oriente. La solución sería mejorar la eficiencia energética por un lado y por el otro, dar un giro hacia el uso de las energías alternativas, disminuyéndose de este modo el consumo de recursos naturales y mejorando las condiciones medioambientales.

En un futuro cercano, aunque los hidrocarburos seguirán dominando el panorama energético, las energías renovables comenzarán a ascender a la categoría de segunda mayor fuente de recursos como se muestra en la Figura 1.

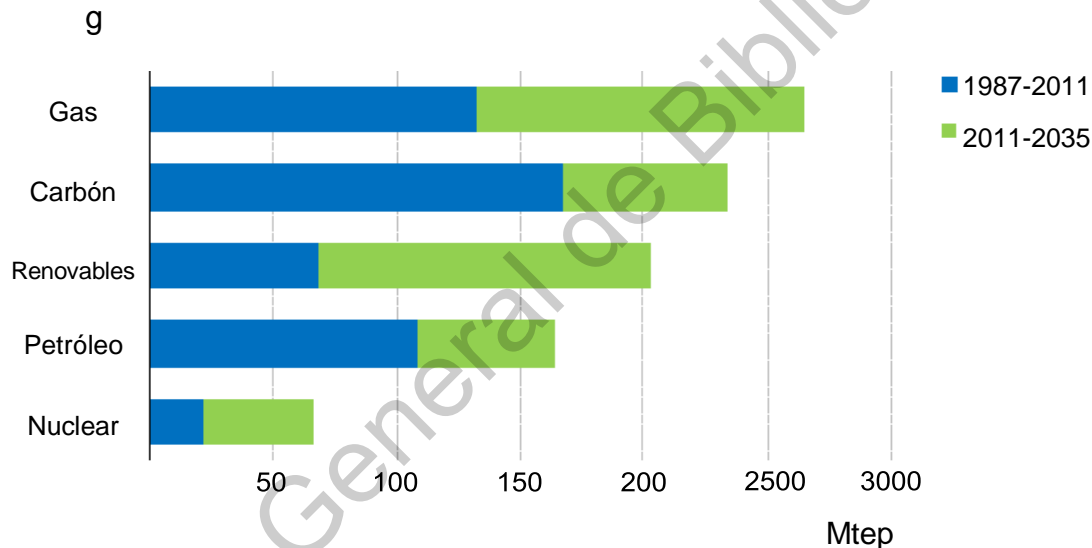


Figura 1. Datos históricos y proyecciones de la demanda de energía mundial. Mtep: Millones de toneladas equivalentes de petróleo [3].

Es necesaria una intervención desde los gobiernos que facilite la transición desde los combustibles fósiles a las energías alternativas, aunque para diseñar

políticas efectivas hay que asumir el papel potencial que presentan las tecnologías alternativas involucradas en dicha transición.

Es importante recalcar las problemáticas que hoy en día viven las energías renovables, entre las principales se encuentran: la alta inversión que se necesita para empezar a colocar los componentes adecuados, las zonas disponibles y adecuadas para cada tipo de energía y que ésta no funciona las 24 horas del día. Un ejemplo claro es la energía fotovoltaica, que a pesar de los grandes avances y el impacto que ha tenido en los últimos años esta sigue teniendo su mejor rendimiento en el día. Pero que pasa durante las horas nocturnas; las personas que llegan de su trabajo, escuela o alguna otra actividad, utilizan la energía eléctrica, para recargar sus dispositivos, salir por un café o alguna cerveza, incluso tener una cita, divertirse en algún bar o ver alguna película, serie o incluso un documental, gracias a las plataformas digitales que nos ofrece un catálogo grandísimo de opciones. El mundo está cambiando y con ello el uso de la electricidad se vuelve indispensable cada vez más, es por eso que la gente necesita que esta energía disponible en cualquier momento, sin embargo, si la energía la obtenemos durante el día ¿de dónde obtenemos la energía que se necesitamos para seguir con nuestros planes en la noche?, se utilizan fuentes de energía fósiles. Una de las alternativas es el almacenaje de energía, que pueda abastecer a las ciudades durante la noche gracias a la energía limpia que se obtuvo durante el día y que no se puede recolectar durante la noche.

Otras de las dependencias que hemos creado es por los dispositivos electrónicos los cuales nos han facilitado la vida diaria, así como el desarrollo de automóviles eléctricos con la finalidad de disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, lo que hace que cada día nuestros dispositivos demanden mayor uso de energía sin la necesidad de estar conectados a la red eléctrica, por el uso de mejores componentes en su fabricación. Para lograr esta autonomía se requiere de componentes que pueden suministrar esta energía hasta el final del día sin la necesidad de estar en un solo lugar, así como que aporten un grado de seguridad y su desgaste sea menor, el incremento de dispositivos móviles, ha generado una

gran demanda de baterías a nivel mundial, que si bien en el uso diario, estas baterías no generan un peligro para la salud, si lo generan una vez desechadas y no recicladas, esto por los componentes que contienen, en especial metales pesados donde su recuperación requiere de procesos bastante complejos. Lo que involucra una demanda de recursos naturales mucho mayor para satisfacer la demanda de este componente en los dispositivos.

Una batería de mercurio puede contaminar 600,000 litros de agua, una alcalina unos 167,000 y una de óxido de plata hasta 14,000 litros. Una sola pila de reloj pulsera puede llegar a contaminar toda el agua de una pileta olímpica [4]. El mal uso de las baterías después de su vida útil es muy común en la sociedad y si no se toma conciencia del daño que se le hace al planeta con esta acción, el ambiente continuará recibiendo el impacto. El papel clave de los sistemas de almacenaje de energía es reducir el tiempo o la falta de correspondencia entre la oferta y la demanda de energía [5]. Como una medida para bajar los desechos es la vida útil de las baterías mezclada con la densidad energética, hace que una batería sea una alternativa atractiva para proteger el medio ambiente. El ciclo de vida de una batería depende de varios factores como temperatura y voltaje, pero la estimación más extendida es que una batería de litio tiene una vida útil de dos a tres años y de 300 a 500 ciclos de carga aproximadamente [6]. Una vez terminado este ciclo de vida si no se tiene la cultura adecuada, como es el caso de México, muchas de las personas desechan estas baterías en los residuos domésticos, terminando las baterías en basureros al aire libre, o contaminando el suelo una vez que sus componentes se salen de su empaque, debido a que la mayoría de batería en el mercado cuenta con un electrolito líquido, este es más fácil de que penetre en la superficie. En México cada habitante consume en promedio seis pilas primarias no recargables al año, además, a nivel internacional, México ha ratificado el Convenio de Minamata sobre Mercurio, el cual establece que, a partir del año 2020 los países firmantes no pueden producir, importar ni exportar pilas con mercurio añadido, con excepción de las pilas de botón de óxido de plata y las pilas de botón zinc-aire que deberán contener menos del 2% de mercurio [7].

Los avances en tecnologías de baterías y en la impulsión eléctrica, sumados al incremento del ritmo de la innovación en diversas fuentes energéticas más limpias, abren posibilidades específicamente en baterías, gran parte de la investigación gira en torno a la síntesis de sales de litio para elaborar electrodos (ánodos y cátodos) y electrolitos (medio donde fluyen los iones). El objetivo es desarrollar materiales que mejoren el desempeño de las baterías [8]. En cuanto al grafeno, los trabajos se orientan en dos direcciones: desarrollo de materiales para optimizar el desempeño de diferentes componentes de las baterías (electrodos y membranas) y estructuras para la fabricación de piezas y dispositivos de recuperación de energía, y el desarrollo de supercapacitores (condensadores capaces de acumular grandes cantidades de energía). En electroquímica, las investigaciones se concentran en optimizar procesos de óxido-reducción en diferentes estados. La mayoría de estos esfuerzos se apoyan en la nanotecnología, que permite elaborar productos basados en estructuras en la escala del nanómetro debido a que, aun cuando son materiales con la misma composición química, presentan estructuras diferentes que les pueden conferir distinta funcionalidad.

Si los avances en investigación son importantes, no lo son menos aquellos en desarrollo tecnológico, concentrándose en tres áreas clave:

1. Incremento de las densidades de energía y potencia de las baterías
2. Mejoras en la seguridad
3. Innovaciones mecánicas y de control

En el primer caso, se desarrollan nuevas técnicas de fabricación de electrodos para producir baterías para diversos usos, entre las que destacan: las de litio-manganeso, cuyas características principales son bajo peso y capacidad de operar en un amplio intervalo de temperaturas; baterías de ion-litio, ligeras, con mayor cantidad de energía, todavía no alcanzan producción industrial debido a que no se han logrado resolver los problemas de los ciclos de recarga, aún muy bajos, y la deposición de subproductos en los electrodos que disminuyen la conductividad.

Las innovaciones han incrementado de manera importante la capacidad de acumulación de energía (Ah), disminuyendo los costos de almacenamiento y provisión de energía (kilovolts-hora).

Un informe de la consultora McKinsey estima que los avances tecnológicos en cátodos, ánodos y electrolitos podrán aumentar la capacidad de las baterías entre un 80 y un 110 por ciento para el período 2020–2025, lo que se traduciría en una reducción del 40 al 45 por ciento en el precio de las baterías [9].

La seguridad es crucial en el desarrollo de las baterías. En esta área se orienta a disminuir los riesgos de explosiones. El problema radica en que el incremento de la seguridad resulta en una disminución de la disponibilidad de energía, por lo que se trabaja en la composición de los electrodos para optimizar el equilibrio entre disponibilidad de energía y seguridad, y en el incremento de esta en los electrolitos [10]. Un caso muy conocido a nivel mundial es el caso de Samsung donde tuvo que retirar del mercado uno de sus celulares insignia la famosa note 7, esto porque se reportaron muchos casos de explosión de su batería, representando una amenaza para la salud de las personas, debido a que algunos usuarios resultaron con quemaduras.

El papel clave de los sistemas de almacenaje de energía es reducir el tiempo o la falta de correspondencia entre la oferta y la demanda de energía. Los sistemas electroquímicos de almacenamiento y producción de energía se consideran, hoy en día, como los dispositivos que podrían mejorar la eficiencia energética de los procesos convencionales de conversión de energía y contribuir a la reducción de la emisión de contaminantes producidos por el uso de combustibles fósiles.

Las baterías que se encuentran actualmente en el mercado utilizan componentes como electrolitos líquidos, los cuales debido a las altas temperaturas en las que operan los dispositivos electrónicos presentan un problema de seguridad, ya que pueden secarse y generar un corto circuito entre el ánodo y el cátodo.

Durante los últimos 20 o 30 años se ha llevado a cabo un trabajo exhaustivo de investigación para mejorar las propiedades de las baterías recargables de litio; sin embargo, no se ha desarrollado una batería recargable adecuada [11]. A pesar de todos los esfuerzos, los ordenadores portátiles aún no son autónomos durante una jornada laboral, las cámaras digitales necesitan recargas constantemente y los teléfonos móviles suelen descargarse rápidamente debido a las nuevas aplicaciones y demandas energéticas que estas requieren [12].

Por lo tanto, el trabajo de investigación en el área de las baterías sigue siendo muy intenso, con el objetivo de obtener el máximo de calidad combinado con el mínimo tamaño y peso de la batería. La mayoría son desechadas y pocos componentes son recuperados por falta de procesos que puedan recuperar principalmente los materiales que son tóxicos para el medio ambiente. Otra problemática con la que hoy en día se cuenta, es que los dispositivos no tienen la suficiente duración a lo largo del día, esto debido a la alta demanda de energía que requiere una pantalla HD, el uso de altavoces, la cámara fotografía, entre otras cosas con los que cuentan los dispositivos móviles. Esto conlleva a que se requiera de componentes que nos permitan una mayor densidad energética, con cargas más rápidas, sin dejar de lado la vida útil de los mismos. La mayor densidad de potencia se puede lograr mediante el rediseño de la batería, pero el aumento exponencial de su capacidad sólo puede conseguirse a través del desarrollo de nuevos materiales. Es por ello necesario la investigación de nuevos materiales para poder generar una solución de raíz y continuar con el desarrollo tecnológico en este campo.

HIPÓTESIS DEL TRABAJO

Se pueden sintetizar óxidos de MoO_3 , MnO_2 y TiO_2 , en su fase más estable en película delgada mediante técnicas químicas y físicas con características estructurales y ópticas óptimas para la implementación como componente en una celda electroquímica con capacitancias específicas del orden de 50 F g^{-1} .

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y caracterizar películas delgadas de TiO_2 y MnO_2 por síntesis química y de MoO_3 por PVD para su aplicación en baterías.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Desarrollar y optimizar las síntesis sol-gel para obtener películas de TiO_2 y MnO_2
- Desarrollar la metodología para obtener películas de MoO_3 por la técnica de evaporación física en vacío
- Establecer la influencia de la temperatura y de la rampa de calentamiento en las propiedades de las películas a través de tratamientos térmicos en atmosfera abierta.
- Caracterizar óptica, eléctrica, morfológica y estructuralmente todas las películas delgadas, por medio de las técnicas de espectroscopia UV-Vis, DSC, difracción de rayos X, Raman, EDS y electroquímica.

JUSTIFICACIÓN

La sociedad ha creado una dependencia por los dispositivos electrónicos, lo que nos hace que cada día se demande mayor uso de energía sin la necesidad de estar conectados a la red eléctrica. Para lograr esta autonomía se requiere de componentes que pueden suministrar esta energía hasta el final del día sin la necesidad de estar en un solo lugar, así como que aporten un grado de seguridad y un menor desgaste.

El papel clave de los sistemas de almacenaje de energía es reducir el tiempo o la falta de correspondencia entre la oferta y la demanda de energía. Los sistemas electroquímicos de almacenamiento y producción de energía se consideran, hoy en día, como los dispositivos que podrían mejorar la eficiencia energética de los procesos convencionales de conversión de energía y contribuir a la reducción de la emisión de contaminantes producidos por el uso de combustibles fósiles.

Cada día se necesita de mejores componentes que tengan mayor vida útil con la finalidad de no generar tantos desechos, sin dejar de lado la seguridad de los usuarios finales. Es por eso que se buscan elementos que puedan alargar la vida útil de una batería mediante la aplicación de elementos que puedan mejorar el rendimiento, así como los ciclos de carga y descarga; que se adapten a las necesidades de la población donde cada vez se requiere tener los recursos disponibles en un menor tiempo. Todo esto hará que el mercado global de almacenamiento de energía en baterías crecerá hasta 13,130 millones de dólares en 2023. Las regiones de Asia-Pacífico (APAC) y EMEA serán los mercados dominantes para los sistemas de almacenamiento en baterías durante el período de pronóstico 2019-2023, según la consultora de análisis y datos Global Data. Al mismo tiempo el almacenamiento de energía en baterías “Tamaño del mercado global, panorama competitivo y análisis de país clave para 2023” revela que la caída de los precios de la tecnología y el aumento del ritmo de desarrollo en el mercado energético son los principales factores que impulsan en mercado de almacenamiento de energía en baterías. Con esto el mercado de almacenamiento

de energía de la batería en América registró un valor de mercado de aproximadamente 1.970 millones en 2018, con una cuota del 28%. El mercado de almacenamiento en la región está creciendo, con países como Estados Unidos, Chile, Canadá y Brasil promoviendo las instalaciones con almacenamiento en batería en los segmentos de consumidores [13].

Las baterías recargables de litio pueden contribuir a mejorar las condiciones ambientales a nivel mundial y al mismo tiempo a solucionar en parte los problemas relacionados con la demanda energética. No obstante, existen ciertas dificultades que deben ser resueltas para alcanzar una reducción en el uso de combustibles fósiles y para implementar el uso de baterías como una alternativa viable:

- Sustitución de baterías primarias por recargables
- Mejorar la eficiencia en los procesos de carga/descarga de las baterías
- Desarrollo de las tecnologías de reciclado
- Reducción en la cantidad de energía requerida para su fabricación y eliminación de residuos

Teniendo en cuenta que aún los componentes de las baterías no han alcanzado su mayor desarrollo en la aplicación, ya que cuando se ataca un problema se deja de lado otros dos. Algunas investigaciones arrojan que se alcanza mayor ciclo de vida, pero menor densidad energética, por mencionar algún ejemplo, es importante el desarrollo e investigación de nuevos hallazgos que nos permitan seguir avanzando en el desarrollo de celdas electroquímicas con la finalidad de que nos permita también nuevos desarrollos en la tecnología a nivel mundial y esta no se vea limitada por el uso de fuentes de energía, sin dejar de lado la sustentabilidad del medio ambiente. Como se muestra en la Figura 2, se proyecta una gran demanda de baterías en los años subsecuentes lo que nos lleva a una gran oportunidad de mejora y de aportar nuevos conocimientos.

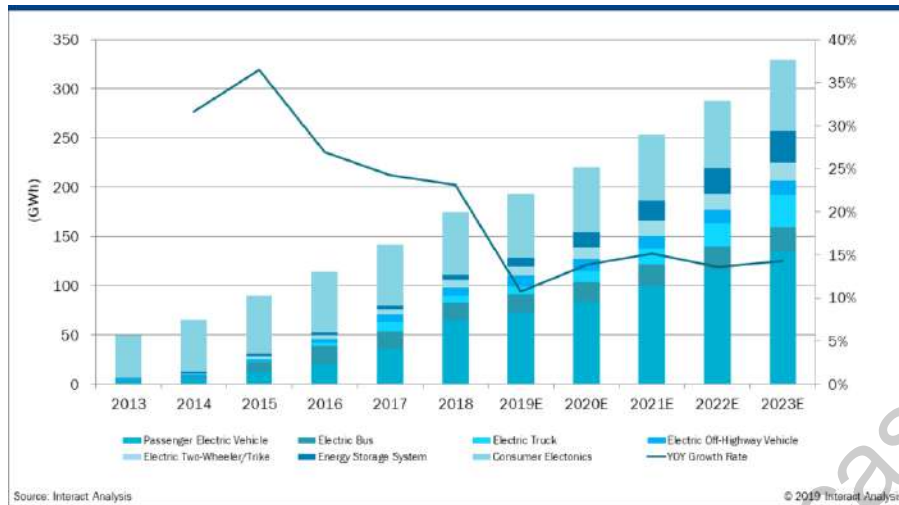


Figura 2. Ventas globales y crecimiento por aplicación de baterías de Li-Ion [13].

Dirección General de Bibliotecas UAQ

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Baterías

En 1780 Luis Galvani, profesor de anatomía de la Universidad de Bolonia, Italia, al realizar un experimento, observó que las ancas de una rana recién muerta se crispaban y pataleaban al tocárselas con dos barras de metales diferentes. La explicación del fenómeno la dio poco tiempo después Alejandro Volta, profesor de física de la Universidad de Pavía, Italia, quien descubrió que la causa de tales movimientos crispantes de las ancas de la rana se hallaba en el paso de una corriente eléctrica producida por los dos metales diferentes; investigó como producir electricidad por reacciones químicas y en 1800, después de una amplia experimentación, inventó un dispositivo que se conoce como Pila Voltaica [14].

La electroquímica estudia los cambios químicos que producen una corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas. Una celda galvánica es un sistema capaz de generar energía como resultado de una reacción química espontánea. La celda está formada por dos electrodos, cátodo y ánodo, inmersos en una solución electrolítica. Los electrodos son conductores iónicos y electrónicos, mientras que los electrolitos son conductores iónicos. En una celda galvánica o en una batería, la energía química es transformada en electricidad a través de los procesos de oxidación y reducción. Cuando un componente de la celda se oxida, libera electrones que abandonan el seno del material, viajando por un circuito externo y produciendo trabajo. Estos electrones vuelven a incorporarse a la celda a través del otro extremo, provocando la reducción en el material de electrodo opuesto. Es necesario, por tanto, que los materiales utilizados como electrodos sean fácilmente reducibles y oxidables; generalmente los metales son los candidatos ideales para este propósito [15].

La energía de una reacción química también puede convertirse en energía eléctrica mediante el uso de pilas de combustible.

1.1.1 Tipos de baterías

Las baterías principalmente se dividen en primarias y secundarias. Las baterías desechables son de único uso, luego se vuelven inservibles ya que la reacción química interior se ha agotado. Son utilizadas en todo tipo de objetos como mandos a distancia, juguetes, o luces portátiles. Las baterías recargables ofrecen la ventaja de volver a ser cargadas para su nueva utilización. Estas son las utilizadas en dispositivos móviles portátiles, como tabletas o smartphones.

1.1.2 Baterías o pilas alcalinas

Son habitualmente desechables y usan hidróxido de potasio como su electrólito, así como una reacción química entre el zinc y el dióxido de magnesio para generar la corriente eléctrica. Las pilas alcalinas destacan por una corriente de gran estabilidad, usada en la mayoría de los juguetes para niños, las linternas convencionales o los mandos a distancia.

Hay que tomar precauciones con las pilas alcalinas en desuso, ya que pueden generar fugas de hidróxido de potasio, visualmente una espuma blanquinosa fuera de la pila, que es altamente contaminante y puede generar irritaciones en la piel, las vías respiratorias o los ojos.

1.1.3 Baterías de ácido plomo

Son las más comunes hasta ahora utilizadas en coches, motos o barcos, entre otros sistemas. Estas baterías son formadas por dos electrodos de plomo, durante el proceso de carga el sulfato de plomo del interior pierde electrones y se reduce así en plomo metal en su polo negativo mientras que en el polo positivo se forma el óxido de plomo. Del mismo modo, durante el proceso de descarga se invierte el proceso y será el momento en el que el óxido de plomo formado en el polo positivo se transforme otra vez en sulfato de plomo, así como el plomo elemental del polo negativo se oxidará para convertirse igualmente en sulfato de

plomo. Este proceso genera el intercambio de electrones que aprovechamos para generar energía eléctrica mediante un circuito eléctrico.

1.1.4 Baterías de ácido-plomo

La principal ventaja de las baterías de ácido plomo es su bajo coste, así como una sencilla fabricación en serie. Sin embargo, son baterías que no se pueden someter a sobrecargas o descargas intensas, son extremadamente contaminantes, no se caracterizan por una densidad de energía demasiado alta y son muy pesadas.

1.1.5 Baterías de níquel

La mayoría de estas baterías tienen los primeros orígenes, utilizadas en la industria y para máquinas. Las baterías de níquel destacan por su bajo coste, pero en su contra esta su bajo rendimiento.

1.1.6 Baterías de níquel hierro (Ni-Fe)

Formadas por unos tubos finos enrollados por láminas de acero niquelado formaban estas baterías. En el interior de los tubos se utilizaba hidróxido de níquel y como electrólito una mezcla de potasa cáustica en agua destilada. Estas se pueden cargar y descargar perfectamente sin efecto memoria ya que formaba cristales de hierro que conservaba los electrodos en los procesos.

Se les estima una vida útil de más de 80 años y pueden funcionar en cualquier temperatura sobre la corteza de la tierra. Su principal inconveniente es un rendimiento de solo el 65%.

Por sus similitudes, se dice que las baterías de grafeno han resucitado este tipo de baterías de níquel hierro, aunque eso sí, mejorando su inconveniente del rendimiento.

1.1.7 Baterías de níquel cadmio (Ni-Cd)

Una clase de baterías que utilizan el ánodo de cadmio y el cátodo de hidróxido de níquel, con hidróxido de potasio como electrolito. Los acumuladores de níquel cadmio son perfectamente recargables, aunque su principal inconveniente es su baja densidad energética.

Admiten un intervalo de temperaturas de funcionamiento muy amplio y no les pasa nada con las sobrecargas. Frente su densidad baja de energía y un efecto memoria muy elevado en su contra.

1.1.8 Baterías de níquel hidruro (Ni-MH)

Emplean un ánodo de hidróxido de níquel, mientras que el cátodo es formado por una aleación de hidruro metálico. No pueden ser utilizadas a bajas temperaturas ya que pierden mucho rendimiento.

Esta clase son perfectamente recargables y han sido las pioneras en la utilización de vehículos eléctricos. También en la electrónica de gran consumo en forma de pila recargable, que requerirá un cargador específico [16].

1.1.9 Baterías de litio

Son conocidas actualmente como los de mayor rendimiento. La principal competencia para las nuevas baterías de grafeno. Son los utilizados en la electrónica de gran consumo como tabletas y móviles inteligentes, por sus pequeñas dimensiones, reducido peso y excelente rendimiento hasta ahora comprobado con el resto de las baterías del mercado [17].

Se han convertido en los más utilizados para pequeños dispositivos electrónicos. Gracias a su sal de litio usada como electrolito que genera la reacción química para generar corriente eléctrica. Las baterías de iones de litio destacan por su alta densidad energética, acumuladores pequeños y ligeros con elevada unidad

de carga, y por un mínimo efecto memoria, es decir, permiten múltiples cargas y descargas sin verse afectado el rendimiento del acumulador.

Su vida se considera media, su vida útil no es mayor a tres años, y su duración en las principales aplicaciones de electrónica no es superior a un día por lo habitual. El número de cargas y descargas estimado también es limitado, se estima que a partir de las 1000 cargas la batería puede ya haber perdido mucho rendimiento. Al utilizar materiales inflamables, al sobrecalentarse pueden llegar a explotar, del mismo modo, a muy bajas temperaturas pueden perder rendimiento. En la Figura 3 se muestra el esquema general de una batería de litio.

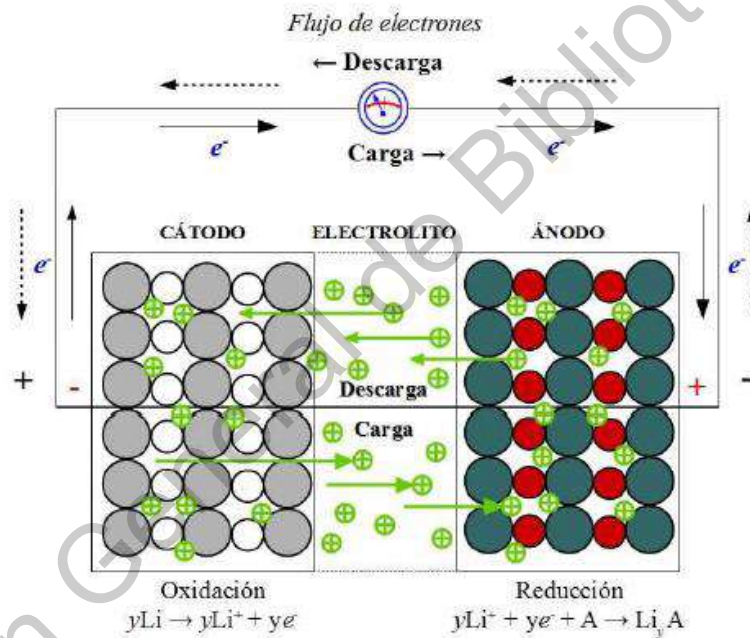


Figura 3. Esquema general de una batería de ion litio [10].

1.1.10 Baterías de polímero de litio (LiPo)

Con una densidad energética superior y mejoras en la tasa de descarga. A pesar de ser una clase de baterías que mejoran las de iones de litio su principal

inconveniente es que quedan prácticamente inútiles si se descargan por debajo de su mínimo de tres voltios.

Otra forma de almacenar energía utilizando la electroquímica es mediante el uso de condensadores. Este concepto fue actualizado y mejorado en 1957, cuando la compañía General Electric solicitó una patente describiendo un dispositivo que podía almacenar mayores cantidades de energía que los condensadores convencionales, dando paso a los supercondensadores o condensadores de doble capa electroquímica (EDLC, por sus siglas en inglés, Electrochemical Double Layer Capacitor [18].

1.1.11 Baterías de estado sólido

Una batería de estado sólido o batería de electrolito sólido es una tecnología de batería que usa tanto electrodos como electrolitos sólidos, en vez de los electrolitos líquidos o de polímero; que son los que se encuentran en las baterías de Litio-ion o polímero de Litio.

1.2 Componentes de una batería

Todas las baterías están compuestas por dos electrodos conectados por medio de un material conductor iónico denominado electrolito (ver Figura 4). Los electrodos poseen potenciales químicos diferentes, fijados y determinados por la química propia de cada uno. Cuando los electrodos se conectan por medio de un circuito externo a un dispositivo que demanda energía, los electrones circulan de manera espontánea desde el potencial químico más negativo hacia el más positivo, Por su parte, los iones son transportados a través del electrolito, manteniendo el balance de carga mientras los electrones fluyen por el circuito externo [19].

Ánodo: Está constituido por la especie que espontáneamente se oxida, cediendo electrones al circuito externo. La generación de los electrones origina una carga negativa sobre el electrodo, lo que determina su polaridad negativa. La selección de un ánodo tiene en cuenta que sea buen agente reductor, que tenga

alta conductividad electrónica y estabilidad, además de facilidad de fabricación y bajo coste.

Cátodo: Consiste en una especie oxidante que acogerá los electrones, que, liberados por el ánodo, le llegan por el circuito externo y que son consumidos en su reducción durante la reacción electroquímica. Es tomado como el polo positivo de la celda.

Electrolito: Su propiedad principal es la de ser un buen conductor iónico y mal conductor electrónico a la temperatura de trabajo de la batería (25 – 60 °C). Normalmente, es un líquido que puede ser agua u otro disolvente orgánico en cuyo seno se haya disuelta una sal, ácido o base responsable de la conductividad iónica.

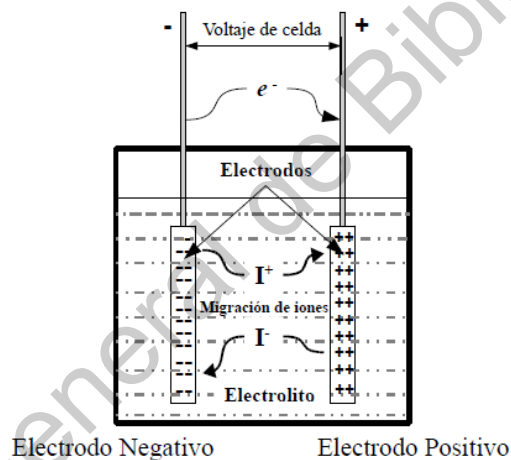


Figura 4. Esquema de una celda electroquímica y su funcionamiento básico [20].

1.3 El papel del óxido de manganeso en las baterías

Es una celda de iones de litio que utiliza dióxido de manganeso, MnO_2 como el material del cátodo. Funcionan a través del mismo mecanismo de intercalación/desintercalación que otras tecnologías de baterías secundarias comercializadas, como $LiCoO_2$ [21].

El material del cátodo es uno de los componentes más importantes para determinar las propiedades de la batería. El $LiCoO_2$ es un óxido que ha demostrado

el mejor rendimiento electroquímico y es el material más utilizado en las baterías de iones de litio, con una capacidad de alrededor de 140 mAh/g [22]. Para aumentar la densidad de energía, se ha explorado la sustitución química en el sitio de cobalto (Co), lo que resulta en varias combinaciones que ofrecen menores costes de producción, mayor seguridad y mayores densidades de energía. En particular, cuando el Co se reemplaza parcialmente por manganeso (Mn), níquel (Ni) y litio (Li), se forma un nuevo material, llamado "Li-rich-NMC", con prometedoras prestaciones electroquímicas. Este nuevo material permite almacenar Li adicional en las capas del metal de transición que muestran capacidades superiores a 280 mAh/g, aproximadamente el doble que la de LiCoO_2 convencional [23].

Actualmente se está llevando a cabo una intensa investigación en óxidos de metales de transición ricos en Li. A pesar de su funcionamiento a altos voltajes y sus altas capacidades, estos materiales presentan una alta probabilidad de fallar durante el ciclo de carga. En todos los materiales "Li-rich-NMC", la primera carga introduce cambios estructurales y químicos irreversibles que aún no se entienden completamente, lo que limita el diseño de cátodos de mayor rendimiento

El manganeso generalmente se considera inerte en el proceso electroquímico, tiene un papel central en el ciclo de vida limitado de este tipo de baterías. Curiosamente, durante la carga, el manganeso se reduce en lugar de oxidarse, con su comportamiento en estado redox siempre opuesto al mecanismo de compensación de carga. Además, la reducción de manganeso se correlaciona con la oxidación de Ni, lo que sugiere que tiene un papel clave en la definición de las propiedades electroquímicas finales. Esto revela la importancia del control sobre todos los metales de transición a escala local para mejorar el rendimiento de la batería [24].

Uno de los principales esfuerzos de investigación en el campo de los electrodos de óxido de litio y manganeso para baterías de iones de litio consiste en el desarrollo de electrodos compuestos utilizando Li en capas estructuralmente integrado Li_2MnO_3 , LiMnO_2 y la espinela LiMn_2O_4 con la fórmula química de

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-a}\text{O}_4 \cdot z\text{LiMnO}_2$, donde $x + y + z = 1$. La combinación de estas estructuras proporciona una mayor estabilidad estructural durante el ciclo electroquímico mientras se logra una mayor capacidad y capacidad de velocidad. Se informó una capacidad recargable de más de 250 mAh/g en 2005 usando este material, que tiene casi el doble de capacidad que las baterías recargables comercializadas actuales de las mismas dimensiones [25].

1.4 El papel del óxido de titanio en las baterías

Las baterías con química Titanato de Litio Li_2TiO_3 y que se suele abreviar también como LTO compuesta por Litio y Titanio son una mejora muy importante respecto a las tecnologías ya conocidas como las baterías en Litio Li-ion o baterías en Litio fosfato (LiFePO_4).

Se emplea en la fabricación con materiales nanoestructurales que mejora el rendimiento, la calidad y la vida útil de este tipo de baterías consta de las tres partes principales: un ánodo, un cátodo y electrolito de solución, sin embargo, el ánodo en estas baterías se cubre con un nano-estructurado de litio-titanato en lugar de carbono, esto permite que las cargas eléctricas se muevan más fácilmente y rápidamente., lo que destaca la rapidez de carga, alta seguridad y los ciclos de la batería pudiendo alcanzar más de 10000 ciclos., sin embargo, cuentan con menor densidad energética, unos 60Wh/kg debido a que su química proporciona 2.4 V frente a los 3.2 V del litio hierro fosfato (LiFePO_4) [26].

Uno de los candidatos para reemplazar el grafito como material anódico en las baterías de iones de litio es el óxido de litio-titanio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) de estructura de espinela.

La desventaja es que las baterías de litio-titanato tienen una tensión inherente inferior, que conduce a una menor densidad de energía que las tecnologías de baterías de iones de litio convencionales.

1.5 El papel del óxido de molibdeno en baterías

El material LiMoO_2 tiene aplicación como cátodo de baterías de alto rendimiento, gran durabilidad y su voltaje entre electrodos es de varios voltios. Los estudios preliminares han permitido concluir que la transferencia de carga del Li hacia el anión y el metal es la causa de las diferencias de voltaje con las baterías fabricadas con O, S y Se [27].

Con el fin de mejorar las propiedades electroquímicas se ha trabajado con capas delgadas de un óxido amorfo, se han preparado óxidos de estaño dopados con molibdeno como elemento inerte. Todos estos electrodos presentan buenas propiedades de ciclado electroquímico a bajo potencial respecto del Li [28].

Para que estas baterías de calcio puedan ser efectivas y, por tanto, puedan comercializarse, es necesario seguir avanzando en la investigación para mejorar la composición de la disolución electrolítica.

Esto requiere probar con diferentes composiciones de sales y disolventes en la proporción óptima, con el objetivo de que el calcio pueda intercalarse mejor y más reversiblemente en el óxido de molibdeno, y que el calcio metal sea compatible con la disolución electrolítica. El óxido de molibdeno también puede usarse como electrolito para las baterías base calcio [29].

1.6 Parámetros de operación para caracterización de una batería

El comportamiento de una batería durante los procesos de carga y descarga, dependen de ciertos parámetros como la intensidad de corriente, el voltaje y la temperatura. Estos parámetros se deben especificar para poder establecer comparaciones en cuanto al funcionamiento de la batería [30].

1.6.1 Voltaje

En el caso de sistemas reversibles, el voltaje de celda (potencial) procede de los datos termodinámicos derivados de las reacciones de celda. Se mide el voltaje

a circuito abierto, usado en algunas baterías para determinar el estado de carga. El voltaje medido durante la operación de la batería, el voltaje a circuito cerrado depende de la corriente, del estado de carga, de la historia de la celda, así como del tiempo de almacenamiento o de su vida útil (ver Figura 5).

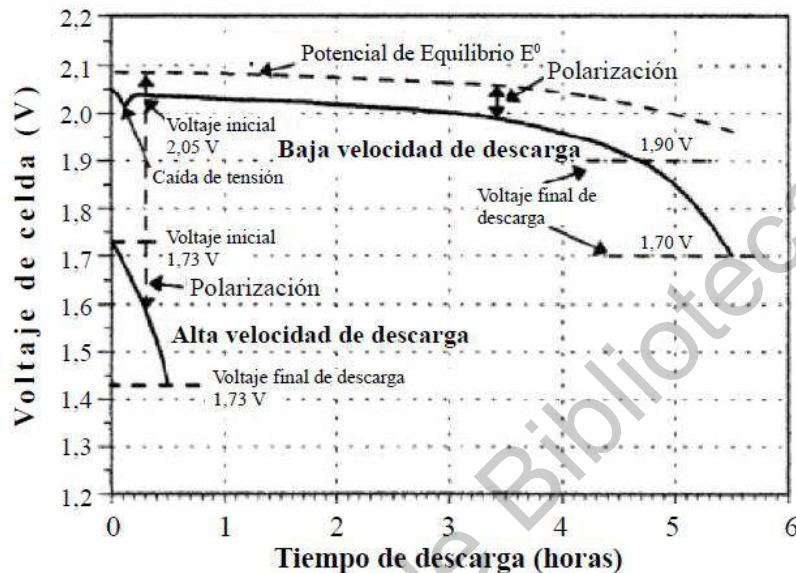


Figura 5. Curva típicas de descarga a alta y baja velocidad de una batería de plomo-ácido y los principales parámetros de descarga [15].

1.6.2 Capacidad

La capacidad de la batería está definida convencionalmente como la carga eléctrica en unidades de Ah que se puede extraer de una celda. Los parámetros de descarga que influyen en la capacidad con el diseño de la batería son:

- Corriente de descarga
- Voltaje límite o voltaje final
- Temperatura

1.6.3 Contenido energético

El contenido energético es la energía que puede ser extraída de la batería en Wh, estas medidas suelen hacerse a una intensidad de corriente constante.

1.6.4 Energía específica y densidad de energía

Es usual relacionar su contenido de energía respecto al peso o volumen. La cantidad de energía eléctrica que se puede obtener de una batería se expresa por unidad de peso o por unidad de volumen.

1.7 Propiedades estructurales

El dióxido de titanio, TiO_2 es un compuesto de gran interés tecnológico. El TiO_2 presenta cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica). Para el rutilo cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa cuatro los lados compartidos por octaedros [31].

La anatasa tiene un sistema cristalino tetragonal. En la Figura 6 se muestran las estructuras cristalinas de TiO_2 .

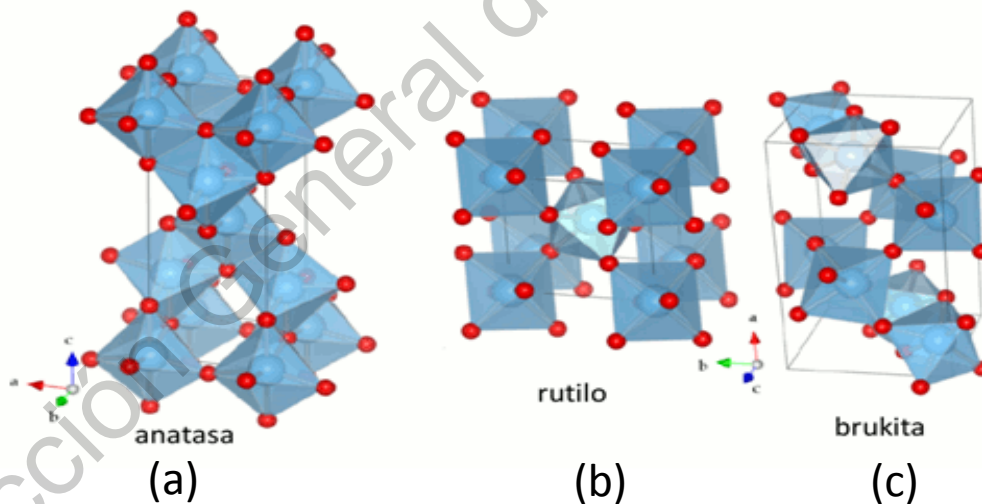


Figura 6. Estructuras cristalinas de TiO_2 (a) anatasa (b) rutilo (c) Brookita [32].

Las principales fases cristalinas que han sido estudiadas para el trióxido de molibdeno son $\alpha\text{-MoO}_3$ (fase ortorrómbica) y $\beta\text{-MoO}_3$ (fase monoclinica). En la

Figura 7 se muestran las celdas unitarias de las principales estructuras cristalinas del MoO_3 .

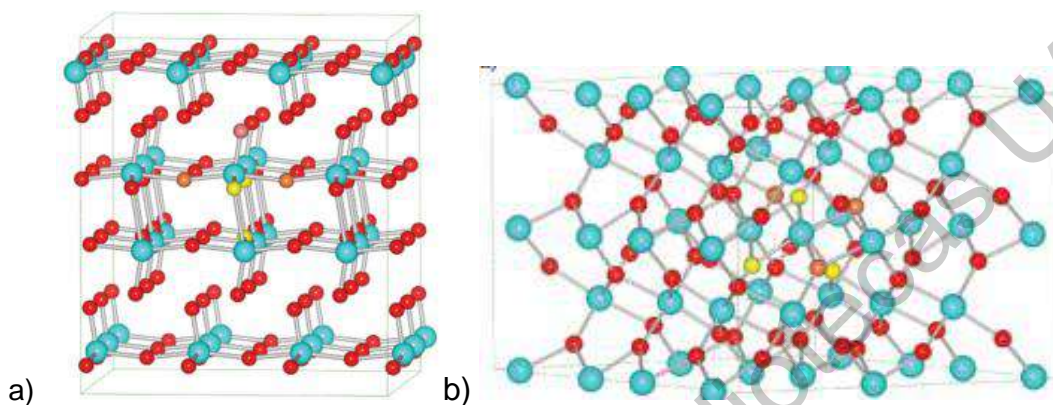


Figura 7. Celdas unitarias de las principales estructuras cristalina a) $\alpha\text{-MoO}_3$, b) $\beta\text{-MoO}_3$ [33].

La fase cristalina para el MnO_2 es la birnesita (B) es laminar formada por capas de octaedros compartiendo aristas. En la Figura 8 podemos observar la estructura cristalina de la birnesita.

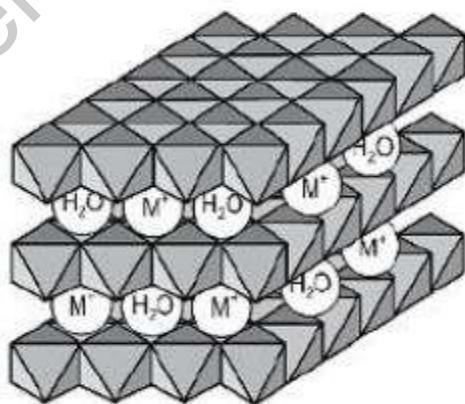


Figura 8. Estructura cristalina de la fase Birnesita del MnO_2 [34].

En la Tabla 1 se muestran los parametros de red de las estructuras que se desean obtener, lo que nos permite comparar los parametros de cada una de estas estructuras.

Tabla 1. Parámetros de red de los óxidos TiO_2 , MoO_3 y MnO_2 [35-37].

Parámetros de Red (Å)			
	a	b	c
A- TiO_2	3.79	3.79	9.51
α - MoO_3	3.962	13.85	3.699
β - MoO_3	5.611	4.856	5.628
B- MnO_2	7.54	7.54	-

1.8 Propiedades eléctricas

Resistividad eléctrica: es medida de la oposición de un material al paso de electricidad a través de él. En la Tabla 2 se muestra la resistividad eléctrica de las diferentes estructuras cristalinas a estudiar.

Tabla 2. Resistividad eléctrica de los óxidos de TiO_2 , MoO_3 y MnO_2 [37-39].

Resistividad eléctrica Ω -m	
A- TiO_2	10^{13}
α - MoO_3	10^{16}
β - MoO_3	10^{16}
B- MnO_2	10^{-3}

1.9 Propiedades ópticas

El coeficiente de absorción determina hasta qué punto una luz de una longitud de onda en particular puede penetrar en el material antes de ser absorbido. En un material con un bajo coeficiente de absorción, la luz se absorbe mal, y si el material es lo suficientemente delgado, parecerá transparente a esa longitud de onda. En la Tabla 3 se muestra el coeficiente de absorción de las diferentes estructuras que se obtendrán.

Tabla 3. Coeficiente de absorción de los óxidos de TiO_2 , MoO_3 y MnO_2 [38-40].

Coeficiente de absorción α (nm)	
A- TiO_2	<380
α - MoO_3	900-2200
β - MoO_3	900-2200
B- MnO_2	30-600

La banda prohibida, es la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Esta cantidad se encuentra presente en aislantes y semiconductores, su predicción puede llegar a ser un reto para muchos de los métodos teóricos relacionados con la teoría de bandas. En la Tabla 4 se muestra el ancho de banda para los tipos de estructura que se obtendrán.

Tabla 4. Ancho de banda prohibida para los óxidos de TiO_2 , MoO_3 y MnO_2 [36-38].

Ancho de banda prohibido (eV)	
A- TiO_2	3.2
α - MoO_3	3.5-3.8
β - MoO_3	3.0-3.2
B- MnO_2	2.23

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La caracterización de las películas de materiales que fueron estudiadas se llevó a cabo por medio de varias técnicas fisicoquímicas, con la finalidad de poder entender los fenómenos que se encontraban involucrados en el funcionamiento de dichos materiales. Además de que estas técnicas aportan información que está relacionada con las propiedades eléctricas de las películas, su estructura cristalina, así como la estabilidad electroquímica de las mismas. La obtención de estos datos es de suma importancia para así poder entender alguno de los mecanismos que se involucran en el funcionamiento de las baterías.

2.1 Espectroscopia UV-Vis

En espectroscopía UV-Vis, la luz pasa a través de una muestra en una determinada longitud de onda en el ultravioleta o del espectro visible. Si la muestra absorbe parte de la luz, la que llega a emerger se dice que se transmite. La transmisión es el cociente de la intensidad de la luz transmitida a la luz del incidente y se relaciona a la absorbancia. La absorbancia puede utilizarse de una manera cuantitativa, para obtener la concentración de una muestra. También puede ser utilizado de una manera cualitativa, para identificar un compuesto combinando la absorbancia medida en un intervalo de longitudes de onda, llamado el espectro de absorbancia.

Cuando un fotón golpea una molécula y es absorbido, la molécula es promovida a un estado de mayor energía. La diferencia de energía entre el estado inicial y el final es un valor que depende de la estructura química de cada molécula; por lo tanto, tienen espectros de absorción.

El coeficiente de atenuación molar está relacionado con la capacidad individual de los compuestos que absorben la luz de una longitud de onda específica.

2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractogramas característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termo analítica en la que la diferencia en la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura de una muestra y una referencia se mide en función de la temperatura. Tanto la muestra como la referencia se mantienen casi a la misma temperatura durante todo el experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC está diseñado de manera que la temperatura del portamuestras aumente linealmente en función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el rango de temperaturas a escanear.

La técnica fue desarrollada por ES Watson y MJ O'Neill en 1962, e introducida comercialmente en la Conferencia de Pittsburgh de 1963 sobre Química Analítica y Espectroscopía Aplicada. El primer calorímetro de barrido diferencial adiabático que podría utilizarse en bioquímica fue desarrollado por PL Privalov y DR Monaselidze en 1964 en el Instituto de Física de Tbilisi, Georgia. El término DSC se acuñó para describir este instrumento, que mide la energía directamente y permite mediciones precisas de la capacidad.

El principio básico que subyace a esta técnica es que cuando la muestra se somete a una transformación física, como las transiciones de fase, será necesario que fluya más o menos calor que la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Si debe fluir menos o más calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, cuando una muestra sólida se derrite en un líquido, requerirá que fluya más calor hacia la muestra para aumentar su temperatura al mismo ritmo que la referencia. Esto se debe a la absorción de calor por parte de la muestra a medida que experimenta la transición de fase endotérmica de sólido a líquido. Asimismo, a medida que la muestra sufre procesos exotérmicos (como cristalización) se requiere menos calor para elevar la temperatura de la muestra. Al observar la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia, los calorímetros de barrido diferencial pueden medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante tales transiciones. La DSC también se puede utilizar para observar cambios físicos más sutiles, como las transiciones de vidrio. Se usa ampliamente en entornos industriales como instrumento de control de calidad debido a su aplicabilidad para evaluar la pureza de la muestra y para estudiar el curado de polímeros.

2.4 Espectroscopia Raman

Es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, entre otros. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el

infrarrojo cercano, o el intervalo ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimente un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo. El desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales en el sistema. La espectroscopia infrarroja proporciona una información similar, pero complementaria.

Dispersión inelástica en cuanto a que la frecuencia de los fotones en la luz monocromática cambia al interactuar con una muestra. Los fotones de la luz son absorbidos por la muestra y luego reemitidos. La frecuencia de estos fotones reemitidos se desplaza hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia monocromática original, lo que se denomina efecto Raman. Este cambio proporciona información sobre las transiciones vibracionales, rotacionales y otras de baja frecuencia en las moléculas.

Típicamente, una muestra es iluminada con un rayo láser. La luz del punto iluminado es recogida con un lente y es enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector [35].

2.5 Espectroscopia EDS

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

Un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de núcleo y causar la emisión de rayos X. La información de composición, hasta un nivel atómico, se puede obtener con la adición de un detector EDS a un microscopio electrónico. A medida que se explora la sonda de electrones en la muestra, se emiten y miden rayos X característicos; cada espectro EDS registrado se asigna a una posición específica en la muestra. La calidad de los resultados depende de la intensidad de la señal y de la limpieza del espectro. La intensidad de la señal depende en gran medida de una buena relación señal-ruido, especialmente para la detección de elementos traza y la minimización de la dosis (lo que permite un registro más rápido y resultados sin artefactos). La limpieza afectará el número de picos falsos que se han visto; esto es una consecuencia de los materiales que componen la columna de electrones.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

La metodología propuesta a continuación se plantea conforme el orden de los objetivos específicos que se presentan

3.1 Materiales y equipos

Los materiales y equipos se muestran continuación en la Tabla 5. Todos los materiales se encuentran disponibles en el laboratorio de Materiales Avanzados de la Facultad de Química de la UAQ, al igual que los equipos; a excepción del equipo de rayos X el cual se pedirá apoyo a un laboratorio externo para realizar las pruebas.

Tabla 5. Materiales y equipos utilizados.

Material	Equipo
Ácido clorhídrico	Balanza analítica
Ácido fluorhídrico	Guantes
Ácido nítrico	Campana de extracción
Agua desionizada	Centrifugadora
Etanol	Equipo de Rayos X
Glicerol	Equipo UV-Vis
Metanol	Evaporador al vacío
Permanganato de potasio	Horno eléctrico
Tetra isopropóxido de titanio	Parrilla eléctrica
Tolueno	Potenciostato
Trióxido de molibdeno	

3.2 Síntesis de TiO₂ por medio de síntesis sol-gel

Las películas de TiO₂ se sintetizarán utilizando técnica de sol-gel descrita por Mayén-Hernández y colaboradores [41]; en la cual se utilizan tetra isopropóxido de titanio y ácido fluorhídrico disueltos en alcohol a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno. El óxido de titanio es depositado en sustrato de vidrio Corning

mediante la técnica inmersión-remoción, el cual es retirado de la solución a una velocidad de 2cm/min como se muestra en el esquema que se representa en la Figura 9 este procedimiento se realiza cinco veces y entre cada capa depositada, el material sintetizado es secado a 100 °C para que posteriormente se trate térmicamente entre 450 °C - 550 °C por 1 h a 3 h, para obtener la fase anatasa.



Figura 9. Esquema de depósito de películas delgadas de TiO_2 por la técnica de inmersión remoción.

3.3 Síntesis de MnO_2 por medio de síntesis sol-Gel

Para el MnO_2 se utiliza la técnica de sol-gel descrita por Ching y colaboradores; en el cual se emplea $KMnO_4$ o $NaMnO_4$, glucosa en agua destilada y agitación vigorosa durante aproximadamente de 20 a 60 segundos, posteriormente se añaden 300 μL de H_2SO_4 se seca el gel a 110 °C y posteriormente se trata térmicamente durante tres horas a una temperatura de 350 a 500°C, en pasos de 50 °C, el sol que se obtiene con MnO_2 es depositado en sustrato de vidrio Corning mediante la técnica inmersión-remoción, el cual es retirado de la solución a una velocidad de 1cm/min como se muestra en el esquema de la Figura 10 este procedimiento se realiza cinco veces y entre cada capa de material depositado este

es secado a 100 °C para que posteriormente se trate térmicamente entre 350 °C - 450 °C por 1 h a 3 horas, las películas delgadas obtenida fueron sometidas a caracterización mediante las técnicas UV-Vis, DSC, difracción de rayos X, SEM, EDS y voltamperometría cíclica.

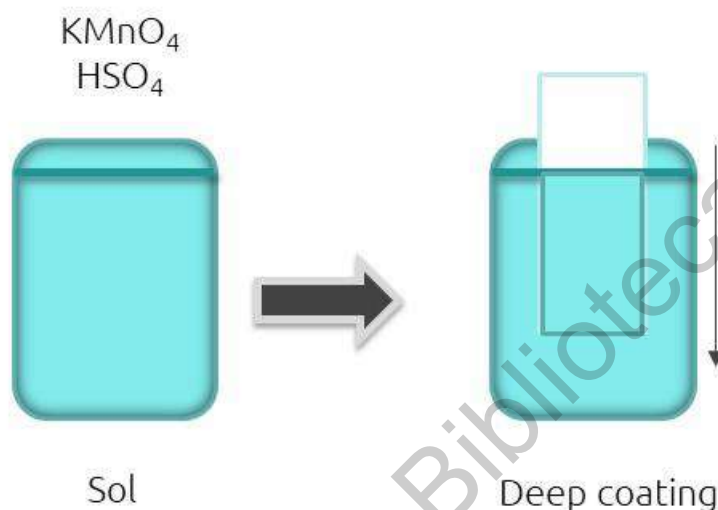


Figura 10 . Esquema de depósito de películas delgadas de MnO_2 por la técnica de inmersión y remoción.

3.5 Depósito de MoO_3 por medio de PVD

En el caso de MoO_3 se utilizará la técnica de depósito físico de vapor (PVD), con una pureza del óxido de MoO_3 de 99.5% en forma de polvo y se depositó en sustratos de vidrio corning.

El sistema PVD cuenta con dos fuentes para realizar depósitos y un sistema de vacío el cual se evacua a una presión para el MoO_3 de 8×10^{-5} mPa antes de cada depósito. La evaporación del material se trabajó con una corriente fija de 120 A, a una distancia de la fuente al sustrato de 20 cm durante 300 s.

Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos a 250, 300, 350, 400 y 450 °C durante una hora para obtener la estructura cristalina del material.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Depósito de películas de MoO₃

A través de la técnica de PVD se depositaron partiendo de polvo (Sigma-Aldrich con una pureza de 99.5%) películas de MoO₃. Se trabajó de 400 mg hasta 1200 mg con pasos de 100 mg con la intención de obtener una curva de calibración y establecer el grueso de las películas. En todos los depósitos se crecieron las películas en vidrios Corning, previamente lavados y secados, de acuerdo al procedimiento estándar del laboratorio. Posteriormente los sustratos fueron colocados en la cámara de vacío y se realizó vacío hasta una presión residual de 8×10^{-5} Pa. Para poder evaporar el se utilizó chalupas de tungsteno, se les aplicó una intensidad de corriente de 120 Amperes durante 5 minutos. Después de dicho depósito se dejó enfriar la muestra dentro del equipo con alto vacío durante 15 minutos. Las muestras obtenidas presentaron un color entre verde y azul, con un espesor homogéneo y libre de huecos a la vista. En su totalidad las películas presentaron una buena adhesión a los sustratos de vidrio y una vez que fueron crecidas estas películas no se desprenden del mismo.

4.1.1 Caracterización estructural y óptica de MoO₃

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización estructural y morfológica.

El estudio se realizó sobre la base de la técnica de espectroscopía Raman con la que fue posible observar algunos de los modos vibracionales del material. El estudio estructural se completó con el análisis de difractogramas de rayos X con los que se calculan los parámetros de la red y el tamaño de los cristales de las muestras. El espesor de las muestras se determinó mediante el perfilómetro en un paso que se llevó a cabo sobre las películas. Se consideró un promedio de las medidas, resultando en espesores entre 400 y 1200 nm. Finalmente, la caracterización óptica de las películas se describe mediante el ensayo UV-Vis.

4.1.2 Caracterización Raman

En varios de los estudios, la caracterización de MoO_3 por Raman y la espectroscopia infrarroja identifica modos vibracionales de MoO_3 en su fase.

Los principales modos vibracionales que identifican la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ se ubican en 819 cm^{-1} , el de mayor intensidad, asociado al modo asimétrico de vibración νOMo_2 (dos átomos de Mo ligados a uno de oxígeno). Asimismo, los modos ubicados en 666 y 995 cm^{-1} están asociados con los modos de vibración asimétrica νOMo_3 y $\nu\text{O} = \text{Mo}$, respectivamente. El modo de fase vibracional principal ocurre a 850 cm^{-1} [42].

En base a los espectros obtenidos y su comparación con los modos de oscilación normales reportados en la literatura, se identifica que las películas tratadas térmicamente en atmósfera abierta a temperaturas superiores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ corresponden a la fase $\alpha\text{-MoO}_3$ y para las películas obtenidas a temperatura menor es la fase $\beta\text{-MoO}_3$.

En la Figura 11 muestra los espectros que se obtuvieron por espectroscopia Raman singulares de las películas obtenidas a temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ comparadas con el espectro Raman que presenta el polvo de MoO_3 del que se parte para crecer las películas delgadas. Se puede observar que los modos vibracionales del polvo son los mismos encontrados en las películas delgadas a partir de tratamiento térmico de $350\text{ }^\circ\text{C}$ solo con intensidad más baja lo que nos dice que existe una buena calidad cristalina en los especímenes obtenidos. Sin embargo, para las películas que se sometieron a microscopia Raman y que no presentaron ningún modo vibracional visible fueron las películas que no se trataron térmicamente y las que tuvieron un tratamiento térmico $\leq 250\text{ }^\circ\text{C}$, esto indica que a estas temperaturas las películas son amorfas. Se observa además que a $400\text{ }^\circ\text{C}$ la muestra presenta mejor cristalinidad con respecto de las demás, se llega a esto ya que se ven más definidos los modos vibracionales en el espectro Raman.

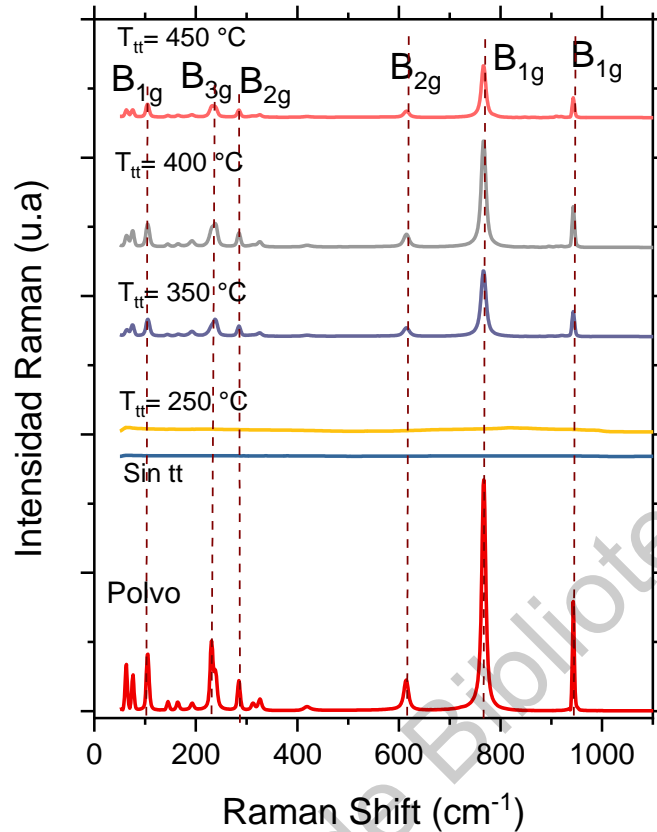


Figura 11. Espectros Raman de las películas de MoO_3 depositadas por la técnica de PVD en función de la temperatura de tratamiento térmico.

4.1.3 Caracterización DRX

Las particularidades por difracción de rayos X (XRD) permite conocer estructuralmente el material, obtener información sobre la estructura cristalina, la fase, los parámetros de la red, identificar las direcciones preferenciales de crecimiento de las películas. Los patrones de difracción encontrados en las películas se compararon con los mostrados en la tabla cristalográfica 00-005-0508.

Los parámetros de la red de la estructura alfa corresponden a la celda ortorrómbica. La distancia entre los planos cristalográficos para la estructura ortorrómbica de $\alpha\text{-MoO}_3$ se determina a partir de la ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Donde h, k, l son los índices de Miller, a, b y c representan los parámetros de red y d la distancia interplanar.

En la Figura 12 se presenta los patrones de difracción de las películas delgadas obtenidas por la técnica de PVD a partir de polvo de MoO_3 , las cuales tienen un tratamiento térmico de 250, 300°C, 350°C, 400°C y 450°C en atmósfera abierta caracterizadas por difracción de rayos X para realizar un análisis estructural. El equipo en el cual se llevó a cabo dicho análisis fue un difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo ultima IV con ánodo de Cu (radiación $k\alpha$ $\lambda=0.15418$ nm) a 40 kV y 20A con una velocidad de barrido de 1°/min.

Los planos de difracción del MoO_3 tratados a 400°C presentan un crecimiento preferencial en el plano (020) en un ángulo 2θ de 13.5 grados, este mismo plano preferencial aparece para las películas delgadas que fueron tratadas a 450°C sin embargo presentan una mayor intensidad los planos de difracción de las películas que fueron sometidas a un tratamiento térmico de 450°C, probablemente a esta temperatura el material se esté evaporando, lo anterior por el estrés que presenta la red cristalina para esta película, esto se puede comprobar con los resultados obtenidos en la Tabla 6 por medio del método de Williamson-Hall [43]. Sin embargo, a 350°C se observa un crecimiento preferencial en el plano (110) y un ensanchamiento en los planos cristalinos esto puede ser debido a que a esta temperatura se encuentra que hay una mezcla de fases entre $\beta\text{-MoO}_3$ y $\alpha\text{-MoO}_3$, adicionalmente a esta temperatura se encuentran una cantidad mayor de planos de difracción y mezcla de fases [44]. En el caso de las temperaturas de tratamiento térmico a 250°C y 300°C el material es amorfo, no se presenta la muestra con tratamiento térmico a 250 °C. El plano de difracción preferencial de crecimiento de las películas delgadas de MoO_3 es el (002), para las películas que fueron tratadas térmicamente a 400°C y 450°C, y aunque la película que fueron tratadas a 350°C su plano preferencial es (110) sin embargo es importante mencionar que uno de los planos con mayor intensidad es el (002), por otra parte, se pueden distinguir que los planos (110), (040) y (021), son los planos de difracción que también representan una intensidad mayor después del plano (002) en particular las películas tratadas a

400 y 450°C, mientras que para las películas tratadas a 350°C, son los planos con mayor intensidad, estos tres planos cristalinos, en el polvo son planos que presentan una alta intensidad [45].

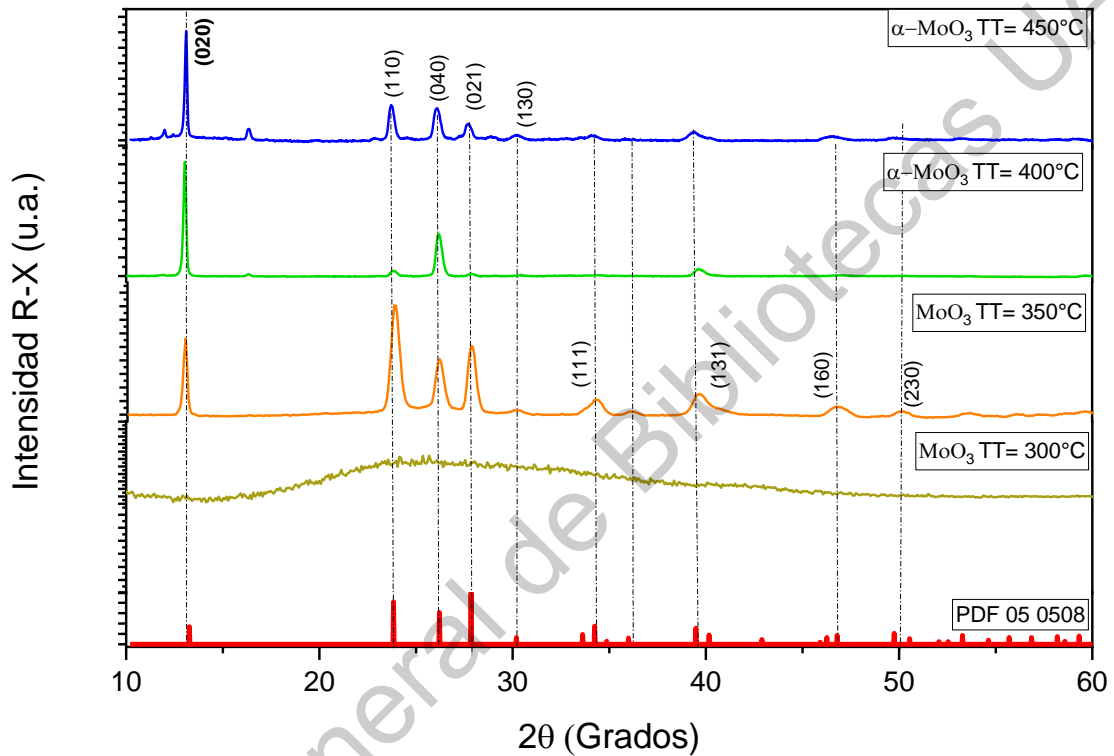


Figura 12. Patrones de difracción de rayos X de las películas de MoO₃ depositadas por PVD.

En la Figura 13 se muestran el resumen de los cálculos del tamaño de cristal y estrés obtenidos partiendo de los resultados de difracción y mediante la ecuación de Williamson Hall-Petch (ecuación 3) para estas muestras referente a su tamaño de cristal y su estrés de la red, así como sus parámetros de red.

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$

Donde β es el FWHM (ancho medio a la altura media, en inglés), k , (3) contante de forma para este caso igual a 0.9, λ es la longitud de onda del cobre (0.154 nm), D el tamaño de cristal, ε el estrés de la muestra y θ el angulo de Bragg.

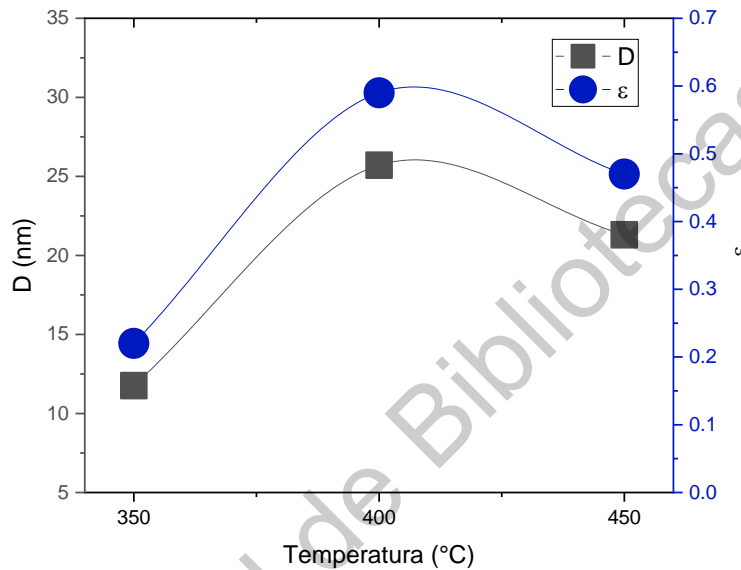


Figura 13. Grafica de tamaño de cristal y estrés de la red para películas de MoO_3 .

Se puede observar que existe una correlación entre el tamaño de cristal y el estrés de la red para nuestras muestras, se observa que a 350°C las muestras presentan el menor estrés de la red para las muestras que fueron tratadas a 400°C y 450°C, al igual que es el caso del tamaño de cristal, el cual está situado en 11.7 nm y el estrés de la red se encuentra en 0.22, mientras que cuando se eleva la temperatura a 400°C el estrés de la red incrementa a 0.59 y el tamaño de cristal se eleva al valor de 25.7 nm, cuando llegamos a la temperatura de 450°C el estrés de la red cae ligeramente a un valor de 0.47, mientras que el tamaño de cristal también cae ligeramente a un valor de 21.3 nm, el cambio mayor se da a los 350°C y esto es debido a que está cambiando de fase el material, pasando de $\beta\text{-MoO}_3$ a $\alpha\text{-MoO}_3$, dando así paso a un mayor tamaño de cristal.

En la Figura 14 se aprecian los datos obtenidos para los parámetros de red obtenidos a partir de la ecuación 2 que corresponde a una celda ortorrómbica para el caso de la película delgada de MoO_3 , dichos valores se encuentran cercanos a los de la carta cristalográfica para este compuesto de una red ortorrómbica. Las líneas puntuadas indican el valor de $a=3.96$, $b=13.85$ y $c=3.69$ nm y se muestra nuestros resultados obtenidos.

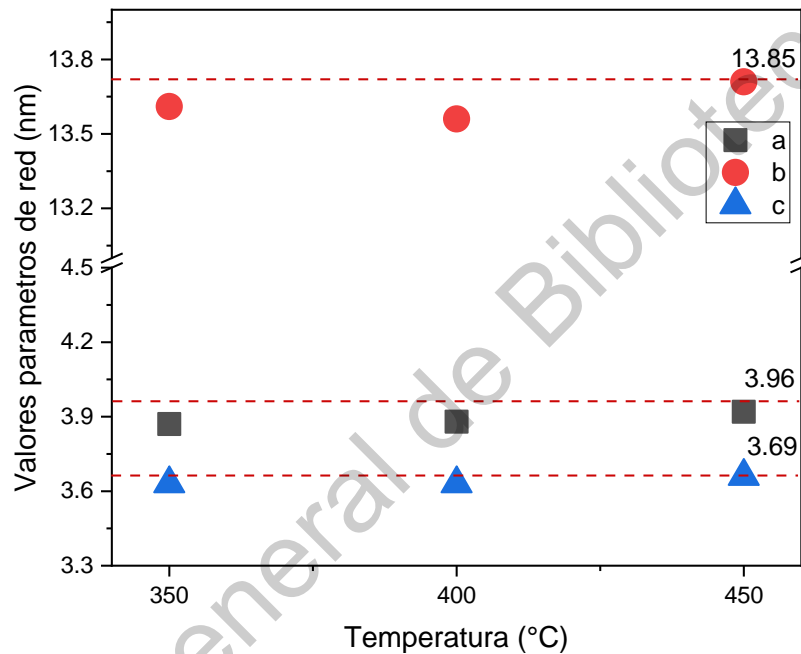


Figura 14. Parámetros de red calculados para las películas de MoO_3 .

La característica principal de la red cristalina ortorrómbica es que todos sus lados son diferentes y que tiene ángulos rectos, en este estudio se puede observar que los tres lados son diferentes, además observamos como los parámetros a y c son los más pequeños, por otro lado el parámetro b es el más grande. También se puede observar como a la temperatura de 450 °C los tres parámetros de red son los más cercanos a los reportados en la literatura para el caso del parámetro, a los porcentajes de diferencia con el valor nominal son 2.2, 2.0 y 1.1 % para las temperaturas 350, 400 y 450°C respectivamente, en caso del parámetro b es 1.7,

2.1 y 1.0% y para c estos porcentajes se encuentran en 1.6, 1.6 y 0.8% para estas mismas temperaturas en este mismo orden.

4.1.4 Caracterización UV-Vis

La caracterización óptica de los materiales nos permite determinar la cantidad de luz que puede ser absorbida por la muestra que está siendo estudiada, en nuestro caso de estudio se requiere para comprobar las propiedades ópticas de nuestras muestras, así como el efecto en su espectro de transmitancia cuando se aplica un tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

En la Figura 15 se expone el espectro de transmitancia de las películas delgadas de MoO_3 , las cuales fueron obtenidas por medio de un espectrofotómetro de UV-Vis marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S, con un intervalo de longitud de onda de 300 a 1100 nm de las muestras que fueron tratadas térmicamente a 250, 300, 350, 400 y 450 °C respectivamente.

Se puede apreciar que el borde de absorción se hace difícil de observar para las películas policristalinas (300-450 °C), para las muestras sin tratamiento térmico y a 200 °C se observa un borde de absorción abrupto. La transmisión disminuye conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico, 60 % para la película sin tratamiento térmico y disminuye hasta un 22 % para la temperatura de 300 °C.

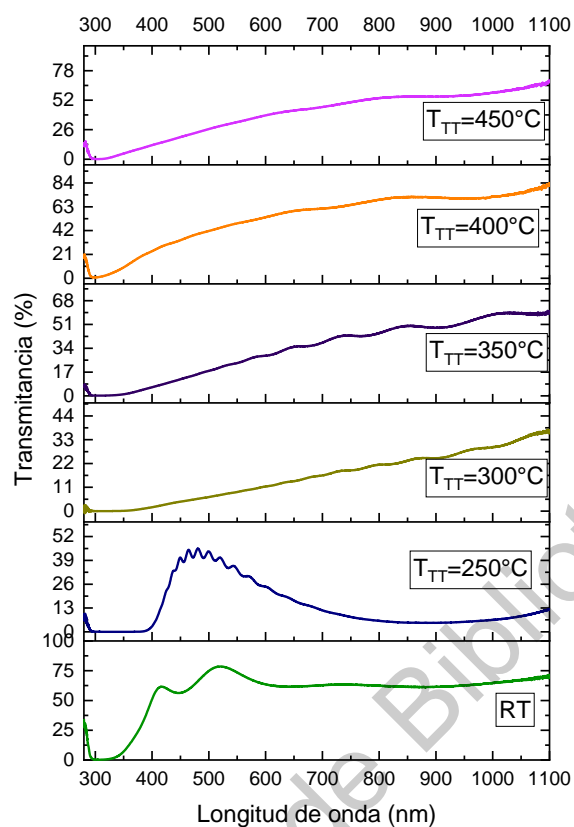


Figura 15. Transmitancia de películas delgadas de MoO₃ tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Se aprecia que, a partir de 300°C de tratamiento térmico, existe una alteración significativa en la transmitancia del material estos cambios que se determinaron se deben a que el material está cambiando de fase a partir de los 300°C y que el material sigue siendo amorfo a una temperatura de 250°C, mientras que se observa que vuelve a cambiar ligeramente a los 400°C, lo que nos da una idea de que el material está sufriendo una nueva transformación estructural a esta temperatura, estos cambios en la estructura se conocen como β -MoO₃ para las temperaturas de 300°C y 350°C y α -MoO₃ que corresponden a las temperaturas de 400°C y 450°C.

Se observa que a los 300°C el borde de absorción se sitúa a 380 nm, a los 350°C el borde de absorción se encuentra en los 343 nm, a los 400°C se sitúa en 307 nm y a los 450 °C a 311 nm. Con estos datos se puede intuir que a partir de

400°C el porcentaje del borde de absorción disminuye considerablemente comparado a temperaturas más bajas, lo que da lugar a que se encuentre otra fase a los 400°C, siendo esta la fase α - MoO_3 y por debajo de esta temperatura se encuentre la fase β - MoO_3 [46].

Para calcular la energía del ancho de banda prohibida se utilizó el método de Tauc [47]. El cual nos da una aproximación para hallar el valor de la energía de la banda prohibida. Hay un cambio del valor de energía de ancho de banda prohibida con respecto al tratamiento térmico a diferentes temperaturas realizadas, y esto se puede verificar mejor en la Figura 16 que muestra dichos cambios.

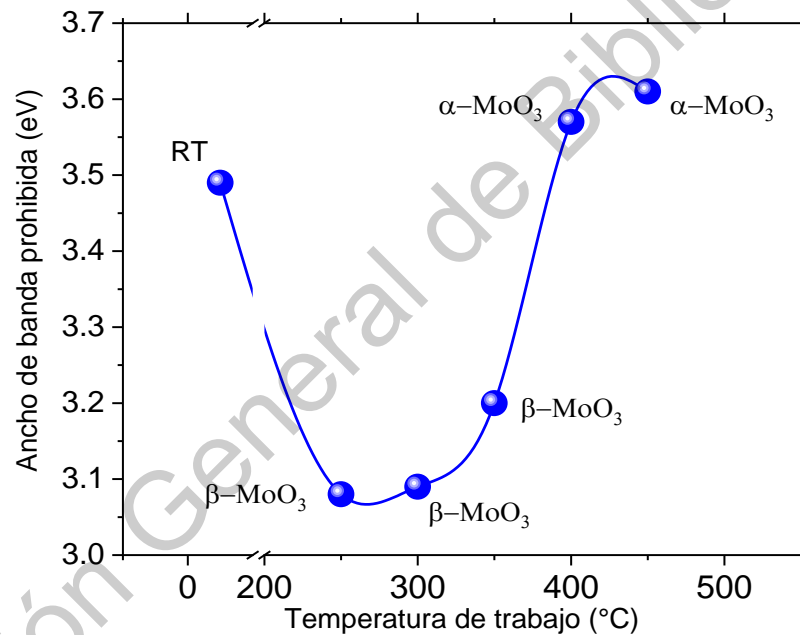


Figura 16. Ancho de banda prohibida directa para MoO_3 .

Como se puede apreciar en la figura 16 el aumento del ancho de banda que se puede apreciar a partir de 350°C, es debido a que existe un cambio de fase del óxido. El ancho de banda prohibida de acuerdo a la literatura se sitúa de 3.0 a 3.2 eV para la fase β - MoO_3 mientras que en 3.5 a 3.8 eV [48-49] para la fase α - MoO_3 . A los 350°C se puede determinar por la caracterización de Raman y XRD también

que hay una mezcla de fases α y β ya que el valor del ancho de banda prohibida está ubicado en 3.2 eV, mientras que para las temperaturas de 400 y 450°C es 3.57 y 3.61 eV respectivamente, a temperaturas más bajas que son a 250 y 300°C el ancho de banda se encuentra en los valores de 3.08 y 3.09 eV en este orden, mientras que para el material sin tratamiento térmico (RT) el valor del ancho de banda prohibida es de 3.49 eV.

4.1.5 Caracterización DCS

La caracterización DSC se utilizó para determinar la temperatura de transición, así como para conocer la capacidad calorífica del material, con la cual cambia la estructura de las muestras, esto debido a que los componentes en una batería trabajan alrededor de una temperatura de 90°C. Para poder realizar el ensayo se requieren entre 5 y 10 mg de muestra, los cuales se miden en un intervalo de temperatura comprendido entre -10 y 350 °C, bajo un flujo de nitrógeno de 0.1 L/min, usando una rampa de temperatura de 10 °C/min. Como se puede observar en la Figura 17 podemos observar cómo el material no sufre un cambio significativo que modifique el flujo de calor y se mantiene durante todo el intervalo de temperatura empleado.

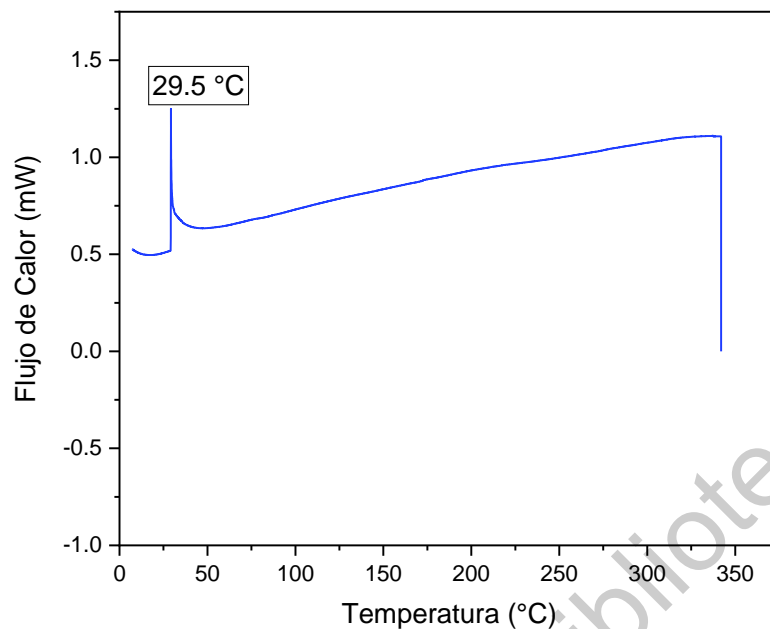


Figura 17. Espectro de calorimetría diferencial de barrido para MoO_3 .

Se puede observar que el óxido de molibdeno es muy estable en su fase, no sufriendo cambios en el flujo de calor a la temperatura de trabajo, convirtiéndolo en un prospecto ideal para las aplicaciones en baterías.

A partir de esta caracterización se puede obtener el calor específico a una presión constante (C_p) de la muestra que fue sometida, este calor específico, es la cantidad de energía que se debe de suministrar a un gramo de material para elevarlo un grado centígrado. Este valor de C_p calculado para el trióxido de molibdeno es de $203.73 \text{ J/Kg } ^\circ\text{C}$.

4.1.6 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica se empleó para estudiar los mecanismos de reacción, entre los procesos redox que ocurren en el electrodo. Para este estudio se utilizó un potenciostato Marca BioLogic Science Instrument modelo VPS-300 con una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} hasta 100 mVs^{-1} y una ventana de corriente de -0.25 mA a 0.25 mA con un barrido de 0 a 0.9 V

En la Figura 18 se puede ver el voltamperograma correspondiente a las películas delgadas de MoO_3 a diferentes velocidades de barrido, el cual muestra un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de barrido de 100 mV/s ya que sus curvas son simétricas indicando un proceso reversible de carga-descarga, sin embargo, existe un pico de reducción de 0.01 a 0.07 esto indica la formación de Mo metálico [50].

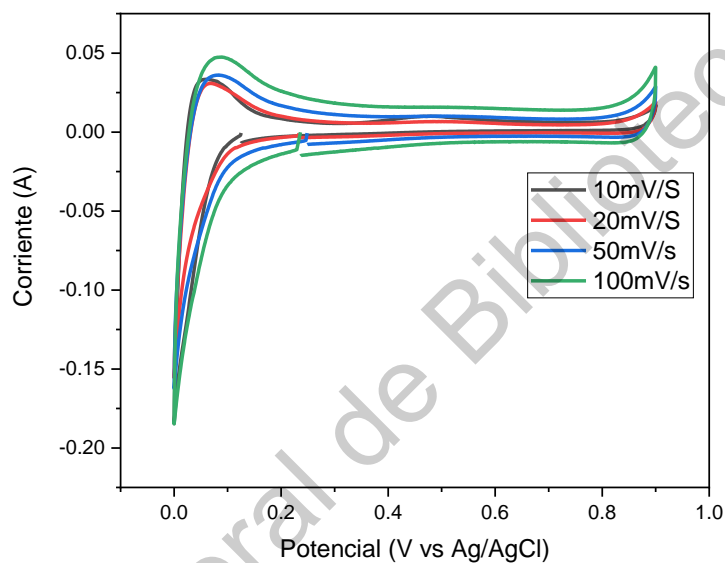


Figura 18. Voltimetría cíclica en películas de MoO_3 a diferentes velocidades de barrido tratadas a 400°C .

El pico de oxidación se puede observar en un potencial de 0.06 a 0.17 V, que sucede cuando la corriente tiene un valor de 0.03 A, este tipo de fenómeno se puede atribuir a la interacción que tiene nuestro material con el electrolito. Así también se puede observar que nuestro material presenta el mismo fenómeno a diversas velocidades de barrido, pudiendo determinar que se convierte en un material que sus reacciones de óxido reducción son reversibles.

A partir de esta caracterización se puede obtener la capacitancia específica a distintas velocidades de prueba desde los 10 mV/s hasta los 100 mV/s, esta capacitancia específica, es la cantidad de carga por unidad de voltaje que puede

retener un gramo de material. Este valor de capacitancia específica se muestra en la Figura 19, comparado con los datos obtenidos de la literatura [50]. En este caso los valores obtenidos difieren un poco debido a la técnica y la forma de material que se usó, mientras nosotros caracterizamos películas delgadas, los estudios previos caracterizaron el material en nanopartículas de forma de cinturones obtenidos por medio de síntesis hidrotérmica. En la Figura 19 se muestran los resultados de capacitancia específica en función de la temperatura de tratamiento térmico de las películas a 450°C como función de la velocidad de barrido; se muestran también los polvos (R) a fin de comparar con la literatura [50].

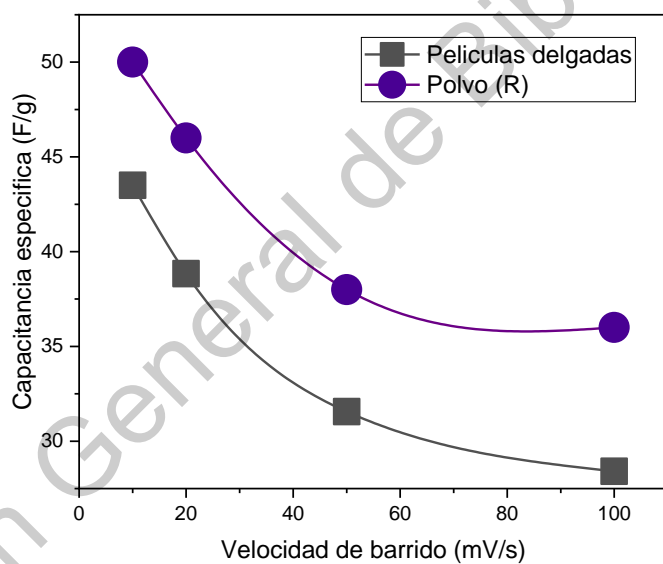


Figura 19. Comparación de capacitancia específica para películas de MoO_3 por PVD y películas obtenidas por método hidrotérmico [50].

Se alcanzaron valores de 43.5, 38.84, 31.56 y 28.41 F/g para las películas a velocidades de 10, 20, 50 y 100 mV/s respectivamente, mientras que en los estudios previos a este trabajo [50]. Se obtienen valores de 50, 46, 38 y 36 F/g para estas mismas velocidades de barrido.

4.1.7 Caracterización EDS

El equipo con el cual se realizó la caracterización fue un microscopio electrónico de barrido marca Hiachi TM-1000 para las películas delgadas de MoO_3 con sus respectivas variaciones de tratamiento térmico. En la Figura 20 se puede observar el porcentaje atómico de cada elemento para las películas de MoO_3 . Las líneas punteadas muestran el porcentaje estándar donde se deberían encontrar los porcentajes atómicos de oxígeno y de manganeso de acuerdo a la estequiometría del compuesto. El porcentaje atómico para el molibdeno debe de ser de 25%, mientras que este porcentaje atómico para el oxígeno debe de ser de 75%.

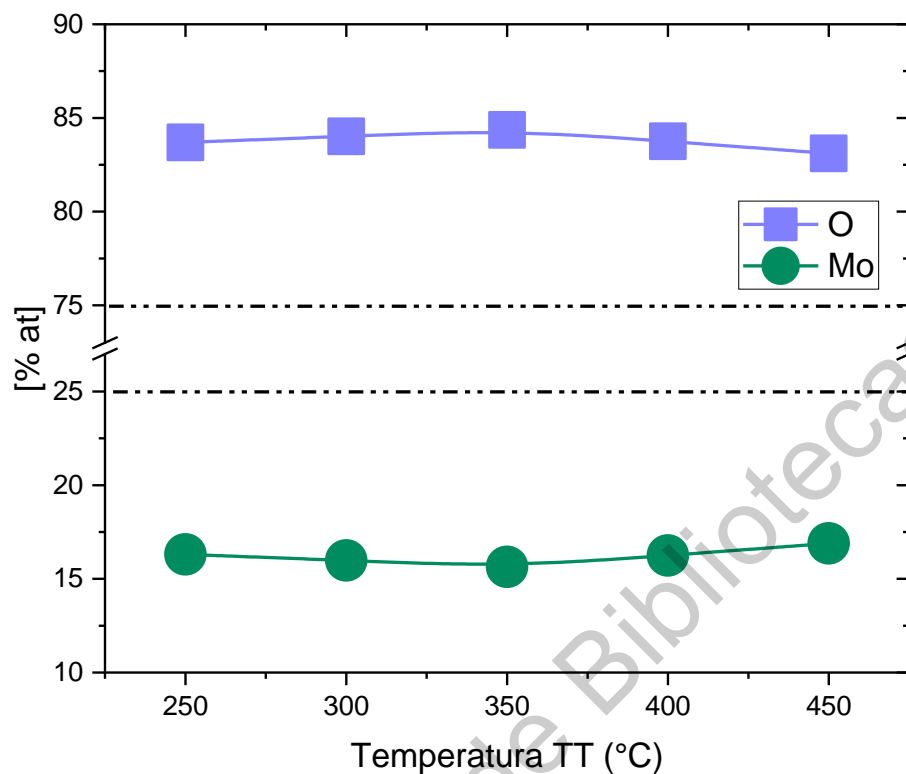


Figura 20. Porcentaje atómico de Mo y O para las películas de MoO_3 .

Se observa que conforme va aumentando la temperatura el porcentaje de oxígeno disminuye ligeramente. Los valores altos en oxígeno se pueden deber a que nuestras películas están depositadas sobre SiO_2 , como consecuencia el porcentaje de molibdeno incrementa. El porcentaje atómico inicial de oxígeno es de 83.69% a 250°C y a una temperatura de 450°C el porcentaje atómico se sitúa en 83.11% y la del molibdeno en 16.89, estos porcentajes se encuentran en el caso del Mo por debajo del porcentaje atómico estequiométrico, esto se puede deber al tratamiento térmico realizado en atmósfera libre, lo que enriquece de oxígeno las

muestras y también puede deberse a la estructura del material del material. Todas las muestras obtenidas tienen deficiencia de molibdeno.

4.1.8 Caracterización microcopia SEM

Esta técnica nos permite la observación y caracterización superficial de materiales, dando información morfológica y de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado. El equipo con el cual se realizó la caracterización fue un microscopio electrónico de barrido marca Hiachi TM-1000 para las películas de MoO_3 con sus respectivas variaciones de tratamiento térmico. En la Figura 21 se puede observar el cambio morfológico de las muestras de las películas de MoO_3 a de 2000 X y 5000 X.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

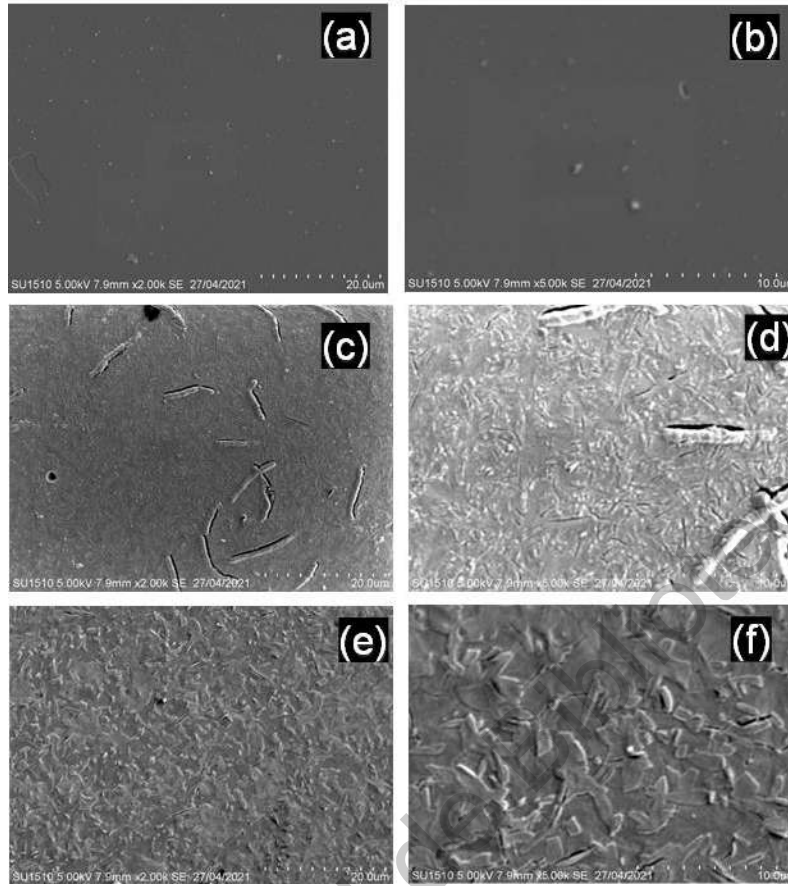


Figura 21. Microscopia SEM (a) muestra de película de MoO_3 con TT a 250°C a 2000x. (b) muestra de película de MoO_3 con TT a 250°C a 5000x. (c) Muestra de película de MoO_3 con TT a 350°C a 2000x. (d) muestra de película de MoO_3 con TT a 350° a 5000x (e) muestra de película de MoO_3 con TT a 450° a 2000x. (f) muestra de película de MoO_3 con TT a 450° a 5000x.

Se puede observar que cuando las muestras se encuentran a 250°C el material se ve bastante homogéneo, sin rugosidad aparente y sin un cambio determinante en su estructura, por otro lado, cuando las muestras tuvieron un tratamiento térmico a 350°C se observa que las muestras ya presentan rugosidad y la morfología superficial cambia considerablemente, sin embargo, en la Figura 21, (c), se observan fracturas en el material. Esto nos indica que, a esta temperatura, como ya se había comentado en los análisis anteriores, se encuentra una mezcla

de fases entre β - MoO_3 y α - MoO_3 y el tratamiento térmico de las diferentes fases ocasiona las fracturas por la variedad de expansión térmica de las fases y el sustrato. Cuando estas muestras fueron tratadas a 450°C se observa un crecimiento en granos alargados en el material que son características de la fase α - MoO_3 , debido a esta estructura, el material nos permite el intercambio iónico [51].

4.2 Obtención de películas de MnO_2

Mediante la técnica de sol-gel se depositaron películas delgadas de dióxido de manganeso (MnO_2) a partir de KMnO_4 como fuente de manganeso, sacarosa y agua destilada con la finalidad de crecer películas delgadas en vidrio Corning para después caracterizarlas.

En su totalidad todos los casos se depositaron las películas en vidrio Corning, previamente lavado y secado, de acuerdo con el procedimiento estándar del laboratorio, posteriormente los sustratos fueron colocados en la cámara de depósito de inmersión-remoción, y fueron sumergidos en la solución precursora de MnO_2 , para después ser retirados a diferentes velocidades a fin de lograr adherencia y homogeneidad en el recubrimiento.

4.2.1 Caracterización Raman

Los modos vibracionales característicos para el dióxido de manganeso se encuentran situados a 640 cm^{-1} y 575 cm^{-1} que son los que denotan la formación de MnO_2 mientras que otros dos modos más tenues se pueden observar a 512 cm^{-1} y 386 cm^{-1} estos se pueden apreciar en la Figura 22 [52]. Mediante espectroscopia Raman se observa que a temperaturas de 400 y 450°C se obtienen películas policristalinas siendo mejores a 450°C .

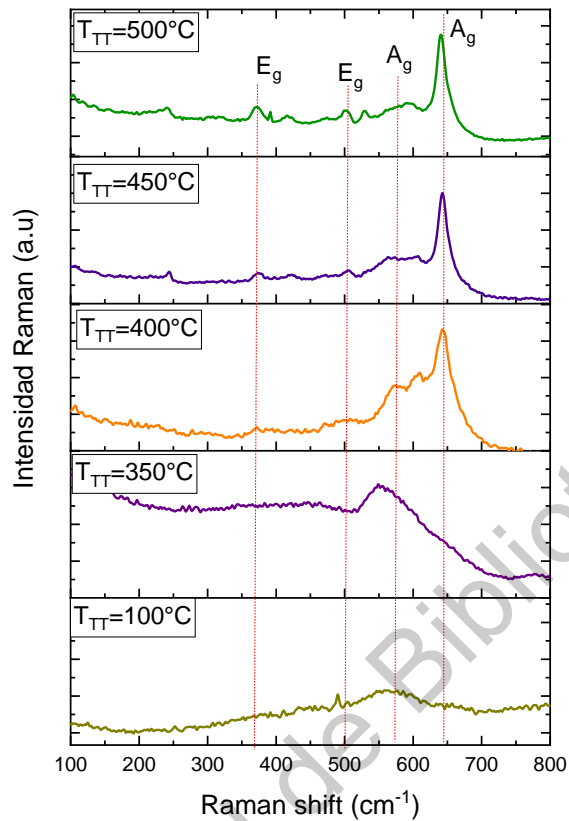


Figura 22. Espectros Raman de películas delgadas de MnO_2 .

4.2.2 Caracterización DRX

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) permite conocer estructuralmente el material, obtener información de la estructura cristalina, fase, parámetros de red, identificar direcciones preferenciales de crecimiento de las películas. Los patrones de difracción encontrados en las películas.

Los parámetros de red de la estructura corresponden a la celda tetragonal. La distancia entre planos cristalográficos para la estructura tetragonal del MnO_2 se determina a partir de la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Donde h,k,l son los índices de Miller, a, y c representan los parámetros de red y d la distancia interplanar.

En la Figura 23 se presenta los patrones de difracción de las películas obtenidas por sol-gel, las cuales tienen un tratamiento térmico de 350°C, 400°C, 450°C y 500°C en atmósfera abierta. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos x marca Rigaku modelo ultima IV con ánodo de Cu (radiación k-alfa $\lambda=0.15418$ nm) a 40 kV y 20A con una velocidad de barrido de 1°/min.

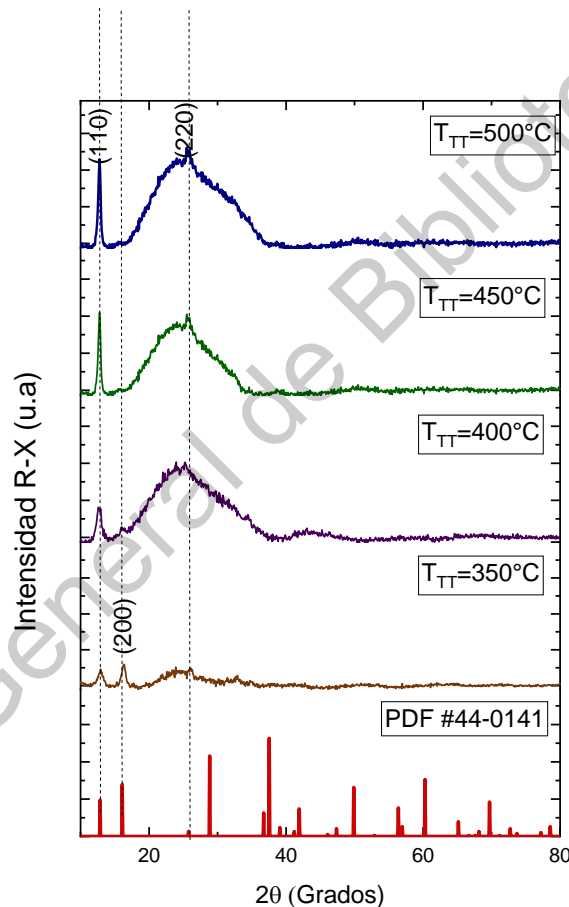


Figura 23. Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de MnO₂ a diferentes temperaturas.

Se observa como la película para las temperaturas de 450 y 500°C se incrementa la altura del plano de difracción que es el preferencial (110) mientras que el patrón de difracción para las películas de 350 y 400 °C el plano de difracción

(110) se aprecia a menor intensidad y que incluso el plano de difracción (411) no está presente, se observa lo que nos da a entender que en estas temperaturas nuestras películas aún no son muy policristalinas o son muy amorfo, sin embargo se puede apreciar un plano de difracción que aparece a los 350°C el cual es el (200), dando pauta a que a esta temperatura apenas se esta formando la fase cristalina deseada [53].

4.2.3 Caracterización UV-Vis

La caracterización óptica de los materiales nos permite determinar la cantidad de luz que puede ser absorbida por la muestra que está siendo estudiada, en nuestro caso de estudio se requiere para comprobar la estabilidad de nuestras muestras de MnO_2 , así como el efecto en su espectro de transmitancia cuando se aplica un tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

En la Figura 24 se presenta los espectros de transmitancia de las películas delgadas de MnO_2 , las cuales fueron obtenidos por medio de un espectrofotómetro de UV-Vis marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S, con un barrido de 300 a 1100 nm de longitud de onda.

Se puede observar en principio que existen cambios del borde de absorción para cada temperatura de tratamiento que se realizó y que estos en algunos casos particulares se mantienen.

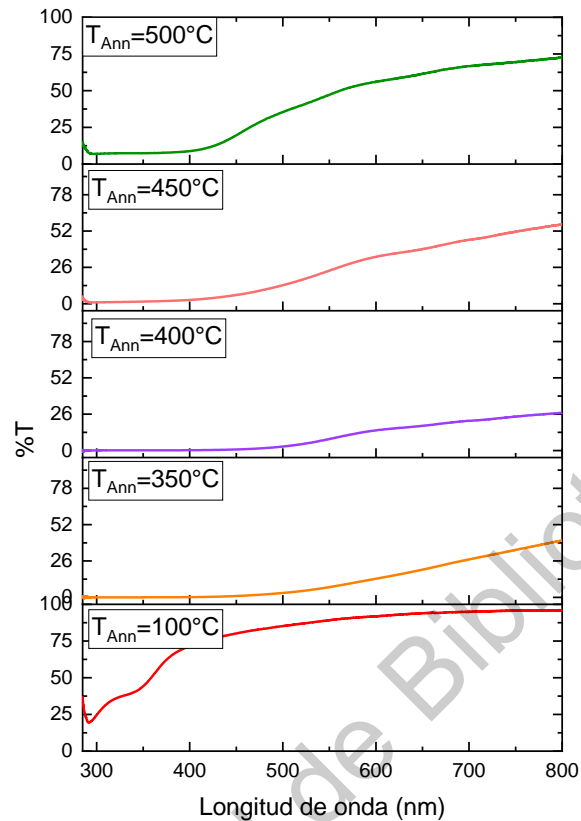


Figura 24. Transmitancia de películas delgadas de MnO_2 .

Se observa que después de los tratamientos térmicos a $350^\circ C$ la transmitancia del material cambia, lo que nos indica que ha habido un cambio estructural en nuestras muestras. A $400^\circ C$ la transmisión disminuye hasta 30 %, posteriormente se incrementa conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico

A $100^\circ C$ se observa un porcentaje de transmitancia de 21% a una longitud de onda de 293 nm, mientras que el porcentaje de transmitancia es bajo cuando estas películas son tratadas térmicamente, el borde de transmitancia para las películas tratadas a $350^\circ C$ se encuentra en 490 nm y para la temperatura de $400^\circ C$ se sitúa en los 503 nm referente a la longitud de onda, sin embargo, a las temperaturas de $450^\circ C$ y $500^\circ C$ el borde de transmitancia se encuentra 418 y 421 nm respectivamente.

Para calcular la energía del ancho de banda prohibida se utilizó el método de Tauc, en este caso se usa el método indirecto para obtener los valores de la banda prohibida

En la Figura 25 se observa que los datos de ancho de banda para el dióxido de manganeso, no varía tanto, con lo que se puede asumir que se mantiene una misma fase a estas temperaturas a diferencia de la temperatura antes de su tratamiento térmico.

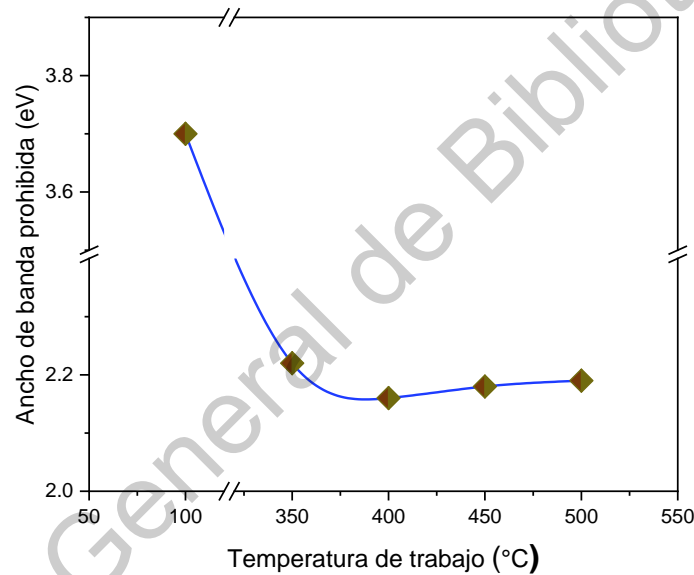


Figura 25. Comportamiento de los valores de ancho de banda prohibida para el MnO_2 como función de la temperatura de tratamiento térmico.

Se puede examinar que los valores del ancho de banda de nuestras muestras se encuentran entre los 2.10 a 2.25 eV, los cuales son característicos para el MnO_2 [54]. A temperatura de 100 °C se puede observar que aún no se ha obtenido el dióxido de manganeso.

4.2.4 Caracterización DCS

La caracterización DSC se utilizó para determinar si hay una temperatura en la que el material sufra un cambio en el flujo de calor, con el cual cambié la estructura de las muestras. Para poder realizar el ensayo se requieren entre 5 y 10 mg de muestra para llevar a cabo los ensayos, los cuales se miden en un intervalo de temperatura comprendido entre -10 y 350 °C, bajo un flujo de nitrógeno de 0.1 L/min, usando una rampa de temperatura de 10 °C/min. Estos resultados se muestran en la Figura 26.

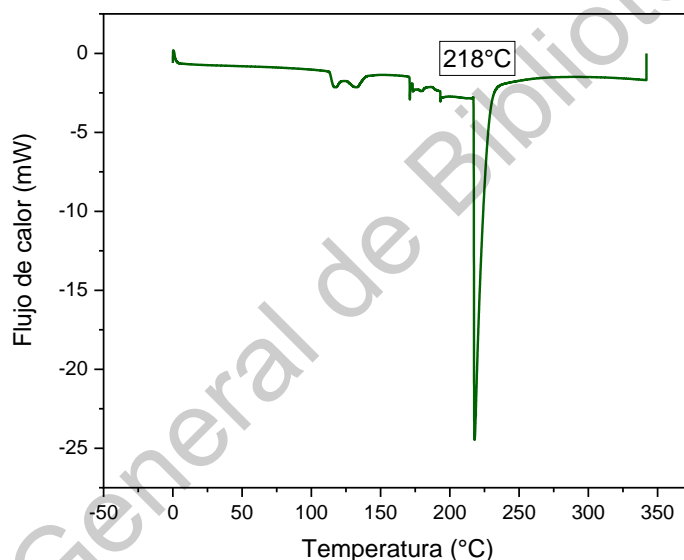


Figura 26. DSC de la película delgada de MnO_2 .

En la Figura 26 se expone como el dióxido de manganeso a una temperatura de 218 °C sufre una transformación, esto deriva en la pérdida de flujo de calor, esta temperatura es mucho mayor a la temperatura de trabajo de un componente en una batería.

A partir de esta caracterización se puede obtener el calor específico a una presión constante (C_p) de la muestra que fue sometida, este calor específico, es la cantidad de energía que se debe de suministrar a un gramo de nuestro material para elevarlo un grado centígrado. Este valor de C_p calculado para el óxido de manganeso fue de 110.27 J/kg °C.

Por lo que tener un comportamiento por encima de los 90°C lo hace un material que es candidato para ser empleado en una celda galvánica.

4.2.5 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica se empleó para estudiar los mecanismos de reacción, entre los procesos redox que ocurren en el electrodo. Para este estudio se utilizó un potenciostato Marca BioLogic science Instrument modelo VPS-300 con una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹ y una ventana de corriente de -0.25 mA a 0.25 mA con un barrido de 0 a 0.9 V

En la Figura 27 se observa el voltamperograma propio de las películas delgadas de MnO₂ a diversas velocidades de barrido, el cual arroja un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de barrido de 100 mV/s ya que sus curvas son simétricas indicando un proceso reversible de carga-descarga y la forma rectangular se debe a la independencia del comportamiento pseudocapacitivo del potencial aplicado [55].

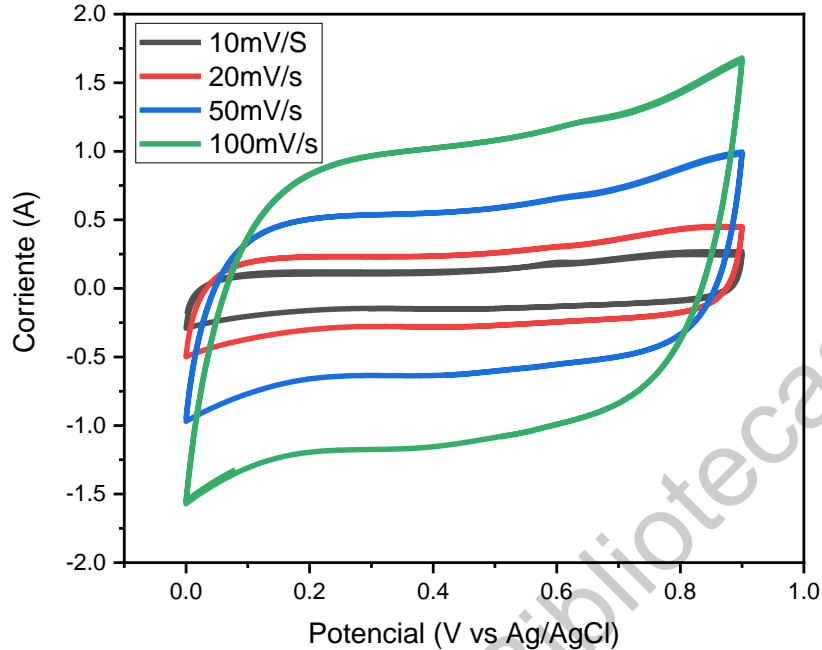


Figura 27. Voltamperometría cíclica en películas de MnO_2 tratadas térmicamente a $400^\circ C$ a diferentes velocidades de barrido.

En la voltamperometría se puede observar una ligera curva a un potencial de $0.62V$, esta protuberancia nos indica que existe un fenómeno de oxidación en nuestra película en este voltaje. Este comportamiento se debe a que existen átomos de Mn con un estado de oxidación de 3 y 4 lo que favorece los cambios de estado de oxidación en la superficie de material y que la absorción de iones se lleve a cabo [56].

A partir de esta caracterización se puede obtener la capacitancia específica a diferentes velocidades de prueba desde los 10 mV/s hasta los 100 mV/s a los que la muestra fue sometida, esta capacitancia específica, es la cantidad de carga por unidad de voltaje que puede retener un gramo de nuestro material. Este valor de capacitancia específica se muestra en la Figura 28, comparado con los valores obtenidos de la literatura [56] que para este caso utilizan nanopartículas en forma de polvo.

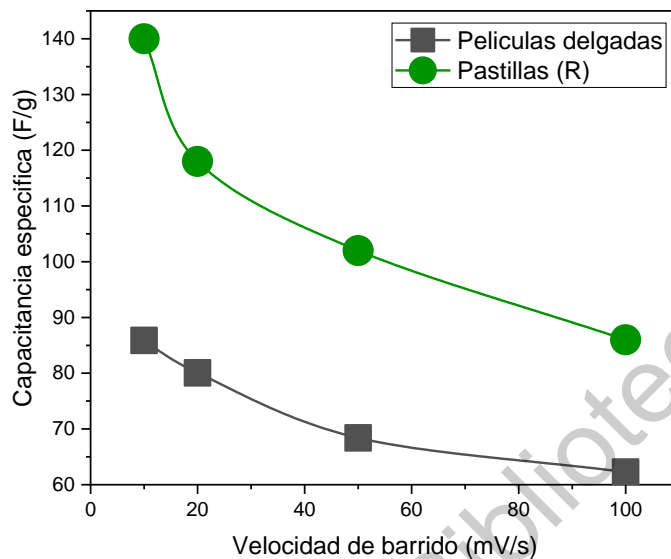


Figura 28. Comparación de capacitancia específica de películas delgadas de MnO_2 contra capacitancia específica de pastillas de MnO_2 [56].

En este caso los valores obtenidos difieren un poco debido a la técnica y la forma de material que se usó, mientras nosotros caracterizamos películas delgadas, los estudios previos caracterizaron el material por medio de pastillas, obteniendo valores de 85.89, 80.05, 68.38 y 62.27 F/g para las películas a velocidades de 10, 20, 50 y 100 mV/s, mientras que los estudios previos a este trabajo, se obtienen valores de 140, 118, 102 y 86 F/g para estas mismas velocidades [56].

4.2.6 Caracterización EDS

El equipo con el cual se realizó la caracterización fue un microscopio electrónico de barrido marca Hiachi TM-1000 para las películas delgadas de MnO_2 con sus respectivas variaciones de tratamiento térmico. En la Figura 29 se puede observar el porcentaje atómico de cada elemento para las películas delgadas de MnO_2 . Las líneas punteadas indican los niveles estándar donde se deberían

encontrar los porcentajes atómicos de oxígeno y de manganeso. El porcentaje atómico para la estequiometría en el dióxido de manganeso debe de ser de 33%, mientras que este porcentaje atómico para el oxígeno debe de rondar los 66%.

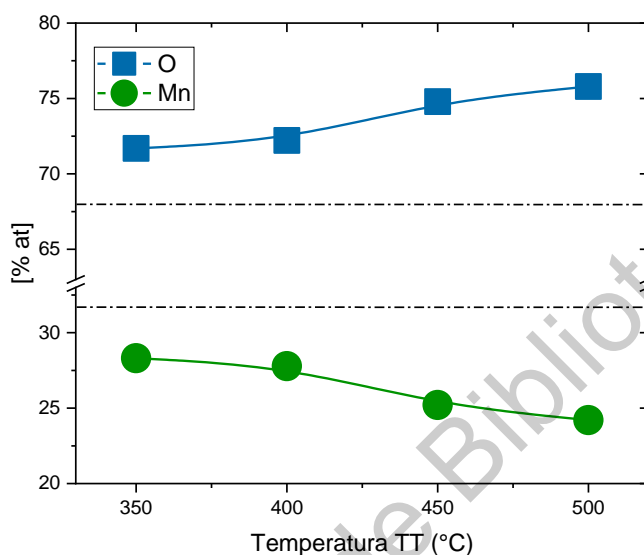


Figura 29. Porcentaje atómico de Mn y O para las películas de MnO_2 .

Se examina que conforme va aumentando la temperatura de tratamiento térmico el porcentaje de oxígeno aumenta ligeramente, como consecuencia el porcentaje de manganeso disminuye, sin embargo el porcentaje atómico inicial de oxígeno es de 71.69 % esto a 350°C y a una temperatura de 500°C el porcentaje atómico del oxígeno se encuentra en 75.79% y la de manganeso en 24.21%, estos porcentajes se encuentran en el caso del Mn por debajo del porcentaje atómico estequiométrico, esto se puede deber al tratamiento térmico realizado en atmósfera abierta, lo que enriquece de oxígeno de las muestras, sin embargo también se puede atribuir a la estructura del material, ya que por la forma de sintetizar el

material, genera una estructura con pequeñas cavidades, para hacer efectiva el intercambio de iones.

4.2.7 Caracterización Microscopia SEM

Este método de caracterización nos permite la observación y caracterización superficial de materiales, dando información morfológica y de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado. El equipo con el cual se realizó la caracterización fue un Microscopio electrónico de barrido marca Hiachi TM-1000 para las películas delgadas de MnO_2 con sus respectivas variaciones de tratamiento térmico. En la figura 30 se permite observar el cambio morfológico de las muestras de las películas delgadas de MnO_2 vista a diferentes aumentos 2000 X y 5000 X.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

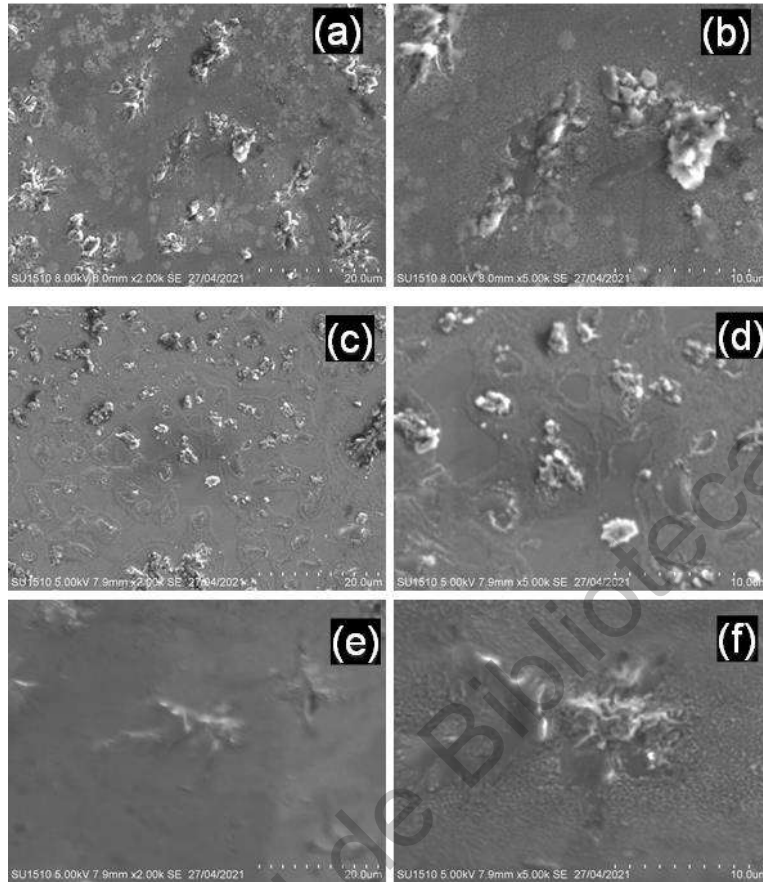


Figura 30. Microscopia SEM (a) muestra de película de MnO_2 con TT a $350^\circ C$ 2000x. (b) muestra de película de MnO_2 con TT a $350^\circ C$ 5000x. (c) Muestra de película de MnO_2 con TT a $400^\circ C$ a 2000x. (d) muestra de película de MnO_2 con TT a $400^\circ C$ a 5000x (e) muestra de película de MnO_2 con TT a $500^\circ C$ a 2000x. (f) muestra de película de MnO_2 con TT a $500^\circ C$ a 5000x.

Se puede observar que cuando las muestras se encuentran a $350^\circ C$ el material se ve con varias aglomeraciones, esto en parte que como ya se referencio a esta temperatura el material no están en su estructura ortorrómbica, por otro lado, cuando las muestras tuvieron un tratamiento térmico a $400^\circ C$ se observa que las aglomeraciones en las muestras disminuyen. En la Figura 30(c), se observan las aglomeraciones a lo largo de la película de una manera homogénea. Cuando las películas fueron tratadas térmicamente a $500^\circ C$ estas aglomeraciones se vieron disminuidas, pero aun presentes. Esto de cierta manera ayuda al intercambio de

iones, cuando se usa como electrodo el material, debido a que estas aglomeraciones contienen huecos que son importantes para poder interactuar con el intercambio de iones.

4.3 Depósito de películas de TiO₂

Mediante la técnica de sol-gel se depositaron a partir de tetra isopropóxido de titanio y ácido nítrico disueltos en alcohol a temperatura ambiente y atmósfera de nitrógeno con la finalidad de crecer películas delgadas en vidrio Corning para después caracterizar estas películas estructurales, óptica, morfológicamente y electroquímicamente.

En todos los casos se depositaron las películas en vidrio Corning, previamente lavado y secado, de acuerdo al procedimiento estándar del laboratorio, posteriormente los sustratos fueron colocados en la cámara de depósito de inmersión-remoción, y fueron sumergidos en la solución precursora de TiO₂, para después ser retirados a una velocidad de 2 cms⁻¹.

4.3.1 Caracterización Raman

El modo vibracional más fuerte y pronunciado se encuentra localizado a 144cm⁻¹ el cual denota la formación de la fase anatasa, distinguir a 393 cm⁻¹ y 640 cm⁻¹ estos se pueden verificar en la figura 31 [57].

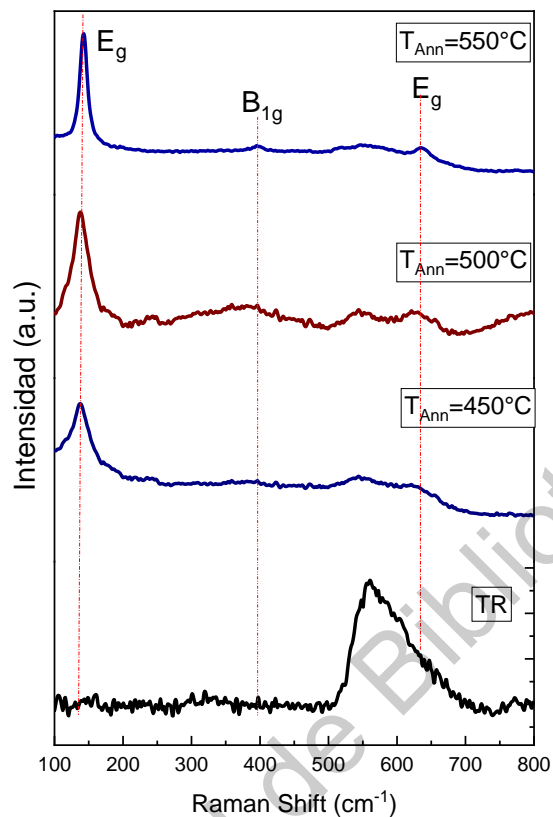


Figura 31. Espectros Raman de las películas delgadas de TiO_2 en función de la temperatura de tratamiento térmico.

La principal característica de los modos vibracionales de la fase anatasa es que el modo vibracional que se encuentra a 144 cm^{-1} tiene una intensidad fuerte y de forma estrecha, mientras que la fase rutilo, se ha verificado que se forma a temperaturas más elevadas, pero su modo vibracional a 144 cm^{-1} es menos fuerte y ensanchado.

4.3.2 Caracterización DRX

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) permite conocer estructuralmente el material, obtener información de la estructura cristalina, fase, parámetros de red, identificar direcciones preferenciales de crecimiento de las películas.

En la Figura 32 se presenta los patrones de difracción de las películas delgadas obtenidas por inmersión-remoción a partir de una solución precursora de TiO_2 , las cuales tienen un tratamiento térmico de 450°C , 500°C y 550°C en atmósfera abierta. El equipo en el cual se llevó a cabo dicho análisis fue un difractómetro de rayos x marca Rigaku modelo ultima IV con ánodo de Cu (radiación k-alfa $\lambda=0.15418$ nm) a 40 kV y 20A con una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$.

En la Figura 32 se puede apreciar el plano de difracción (101) situado a 25 grados, el cual es el plano con mayor intensidad y el que nos indica que nuestras películas crecieron en dirección en este plano preferencial, con menor intensidad se encuentran los planos (004) y (200), ubicados en 37 y 48 grados, estos planos de difracción son característicos de la fase anatasa del oxido de titanio [57].

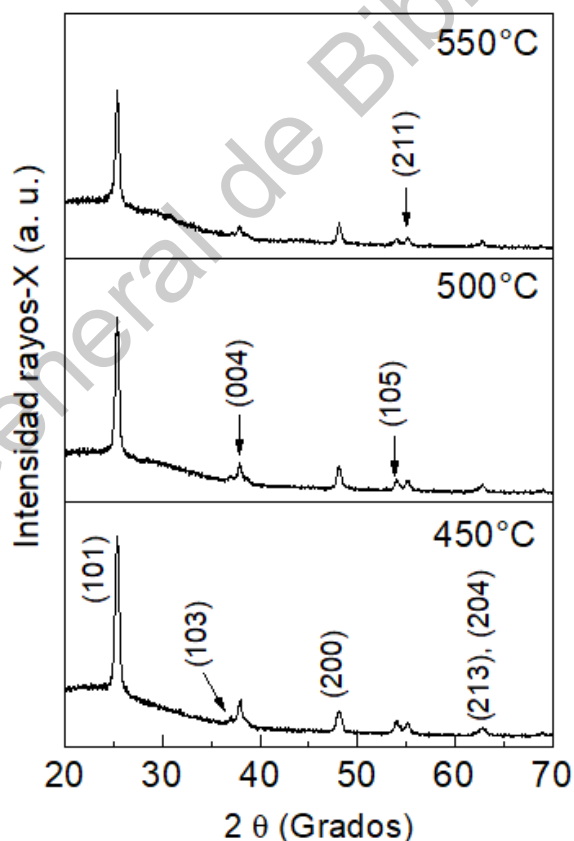


Figura 32. Patrones de difracción de rayos X de las películas de TiO_2 .

4.3.3 Caracterización UV-Vis

La caracterización óptica de los materiales nos permite determinar la cantidad de luz que puede ser absorbida por la muestra que está siendo estudiada, en nuestro caso de estudio se requiere para comprobar la estabilidad de las muestras de TiO_2 , así como el efecto en su espectro de transmitancia cuando se aplica un tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

En la Figura 33 se expone el espectro de transmitancia de las películas delgadas de MoO_3 , las cuales fueron adquiridas por medio de un espectrofotómetro de UV-Vis marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S, con un barrido de 300 a 1100 nm de longitud de onda.

Se puede denotar en principio que no existen cambios del borde de absorción para cada temperatura de tratamiento que se realizó.

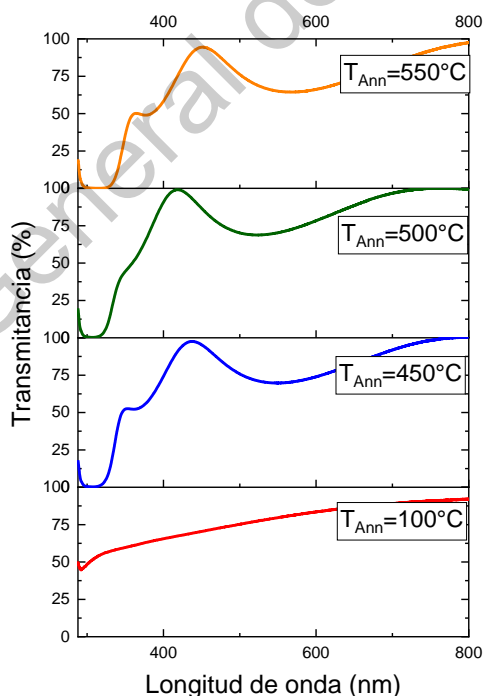


Figura 33. Transmitancia de películas delgadas de TiO_2 a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Se observa que a la temperatura inicial (A), que es cuando se hace un secado a 100°C para poder depositar las capas posteriores aún no se ha formado la fase anatasa y se demuestra con su borde de transmitancia que se encuentra a los 297 nm y presenta un porcentaje del 44% de transmitancia, mientras observamos los espectros de transmitancia de las demás películas y estas se encuentran en 319., 321 y 332 nm para las temperaturas de 450°C, 500°C y 550°C respectivamente [58].

Se puede valorar que después de realizar el tratamiento térmico a 450°C el material cambia su borde de absorción, con referencia al borde de absorción cuando el material no ha sido sometido a un tratamiento térmico, lo que nos hace verificar que se está generando una nueva estructura a esa temperatura, en nuestro caso la fase anatasa.

Para calcular la energía del ancho de banda prohibida se utilizó el método de Tauc, el cual nos da una aproximación para hallar el valor de la energía de la banda prohibida.

En la Figura 34 se puede apreciar cómo cambia el ancho de banda de las películas de titanio cuando se forma por completo la fase anatasa a los 450 °C, a pesar de que no hay un cambio significativo, se puede apreciar cómo cambia el ancho de banda prohibida de la película sin tratamiento térmico a las películas donde ya se les realizó un tratamiento térmico para obtener la fase anatasa.

El ancho de banda para las películas que no cuentan con tratamiento térmico se encuentra en un valor de 3.31 eV, mientras que para cuando se hace el tratamiento térmico a 450°C, 500°C y 550°C el valor cae a 3.14, 3.15 y 3.17 eV, estos valores son representativos de la fase anatasa del óxido de titanio, el cual se menciona que puede estar entre 3.1 eV y 3.2 eV [59].

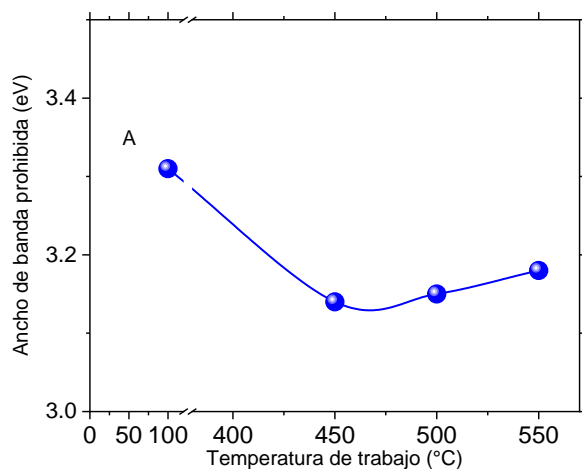


Figura 34. Valores de banda prohibida de TiO_2 a diferentes temperaturas.

4.3.4 Caracterización DCS

La caracterización DSC se utilizó para determinar si hay una temperatura en la que el material sufra un cambio en el flujo de calor, con el cual cambié la estructura de las muestras, para poder realizar el ensayo se requieren entre 5 y 10 mg de muestra para llevar a cabo los ensayos, los cuales se miden en un intervalo de temperatura comprendido entre -10 y 350 °C, bajo un flujo de nitrógeno de 0.1 L/min, usando una rampa de temperatura de 10 °C/min. Como se puede observar en la Figura 35

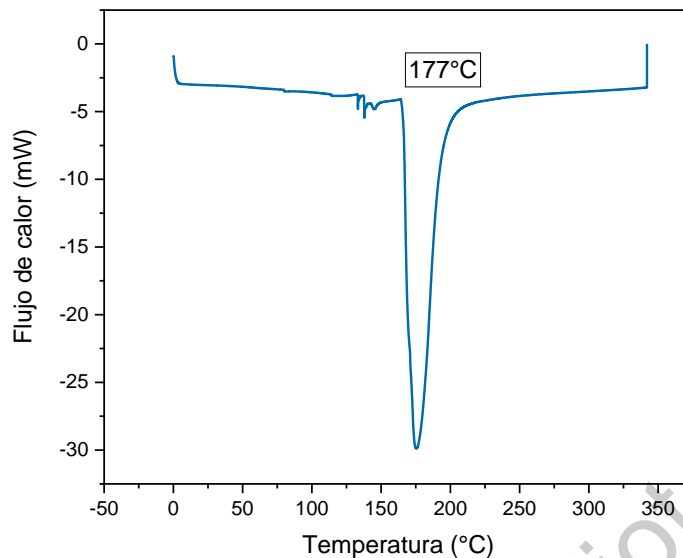


Figura 35. DSC para películas delgadas de TiO_2 .

En la figura 35 se muestra como el óxido de titanio a una temperatura de $175^{\circ}C$ sufre una transformación, esto deriva en la pérdida de flujo de calor, esta temperatura es mucho mayor a la temperatura de trabajo de un componente en una batería.

A partir de esta caracterización se puede obtener el calor específico a una presión constante (C_p) de la muestra que fue sometida, este calor específico, es la cantidad de energía que se debe de suministrar a un gramo de material para elevarlo un grado centígrado. Este valor de C_p calculado para el óxido de titanio es de $150.27 \text{ J/kg } ^{\circ}C$.

Por lo que tener un comportamiento por encima de los $90^{\circ}C$ lo hace un material que es candidato para ser empleado en una celda galvánica.

4.3.5 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica se empleó para estudiar mecanismos de reacción, entre los procesos redox que ocurren en el electrodo. Para este estudio

se utilizó un potenciostato Marca BioLogic science Instrument modelo VPS-300 con una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} y una ventana de corriente de -0.25 mA a 0.25 mA con un barrido de 0 a 0.9 V

En la Figura 36 se expone el espectro de esta voltamperometría cíclica para el caso de las películas delgadas de TiO_2 .

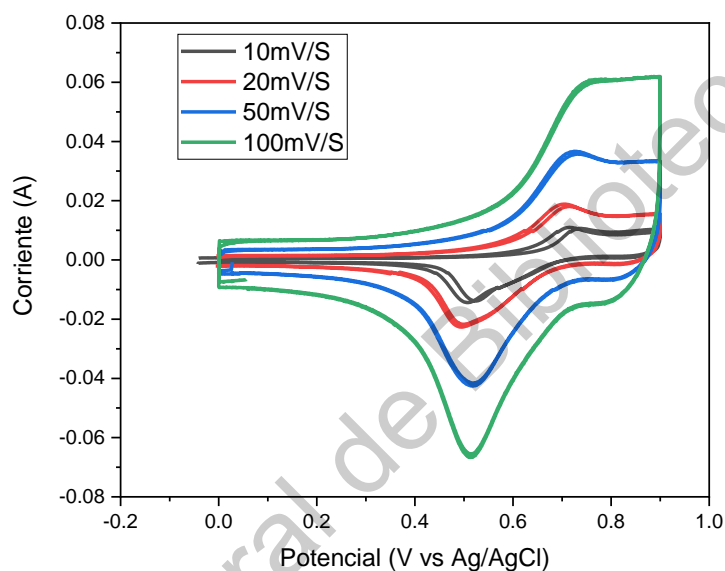


Figura 36. Voltimetría cíclica en películas de TiO_2 con TT a 450°C .

En la voltamperometría se puede observar una ligera curva a un potencial de 0.71 V , por arriba de la línea de oxidación y a un voltaje de 0.51 V por debajo de la línea de oxidación, lo que nos indica que en este punto se encuentra la reacción de reducción en la película. Esta protuberancia nos indica que existe un fenómeno de oxido-reducción en la película a este voltaje.

A partir de esta caracterización se puede obtener la capacitancia específica a diferentes velocidades de prueba desde los 10 mV/s hasta los 100 mV/s a los que la muestra fue sometida, esta capacitancia específica, es la cantidad de carga por unidad de voltaje que puede retener por un gramo de material. Este dato de

capacitancia específica se verifica en la Figura 37, comparado con los valores obtenidos de la literatura [60].

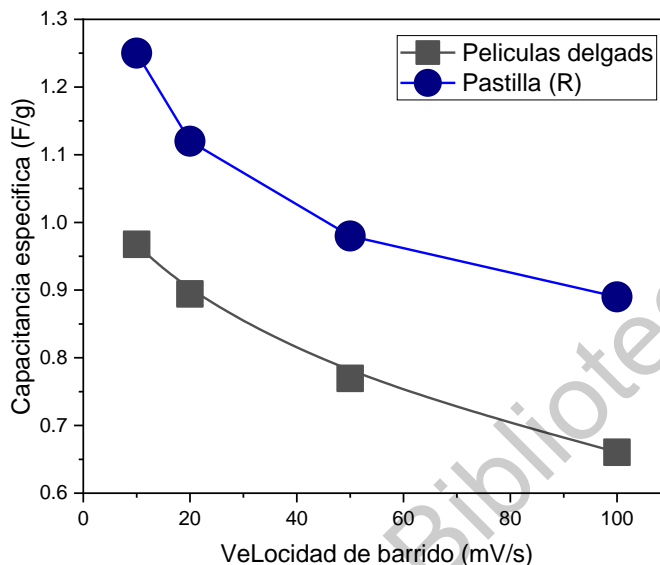


Figura 37. Comparación de capacitancia específica de películas delgadas de TiO_2 [60].

En este caso los valores obtenidos difieren un poco debido a la técnica y la forma de material que se usó, mientras nosotros caracterizamos películas delgadas, los estudios previos caracterizaron el material por medio de pastillas, obteniendo valores de 0.96, 0.89, 0.76 y 0.66 F/g para las películas a velocidades de 10, 20, 50 y 100 mV/s, mientras que los estudios previos a este trabajo, se obtienen valores de 1.25, 1.12, 0.98 y 0.89 F/g para estas mismas velocidades.

4.3.6 Caracterización Microscopia SEM

Este método de caracterización nos permite la observación y caracterización superficial de materiales, dando información morfológica y de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado. El equipo con el cual se

realizó la caracterización fue un microscopio electrónico de barrido marca Zeiss Auriga-39-16 para las películas delgadas de TiO_2 con sus respectivas variaciones de tratamiento térmico. En la Figura 38 se puede observar el cambio morfológico de las muestras de las películas delgadas de TiO_2 vista a diferentes aumentos 3000 X y 5000 X.

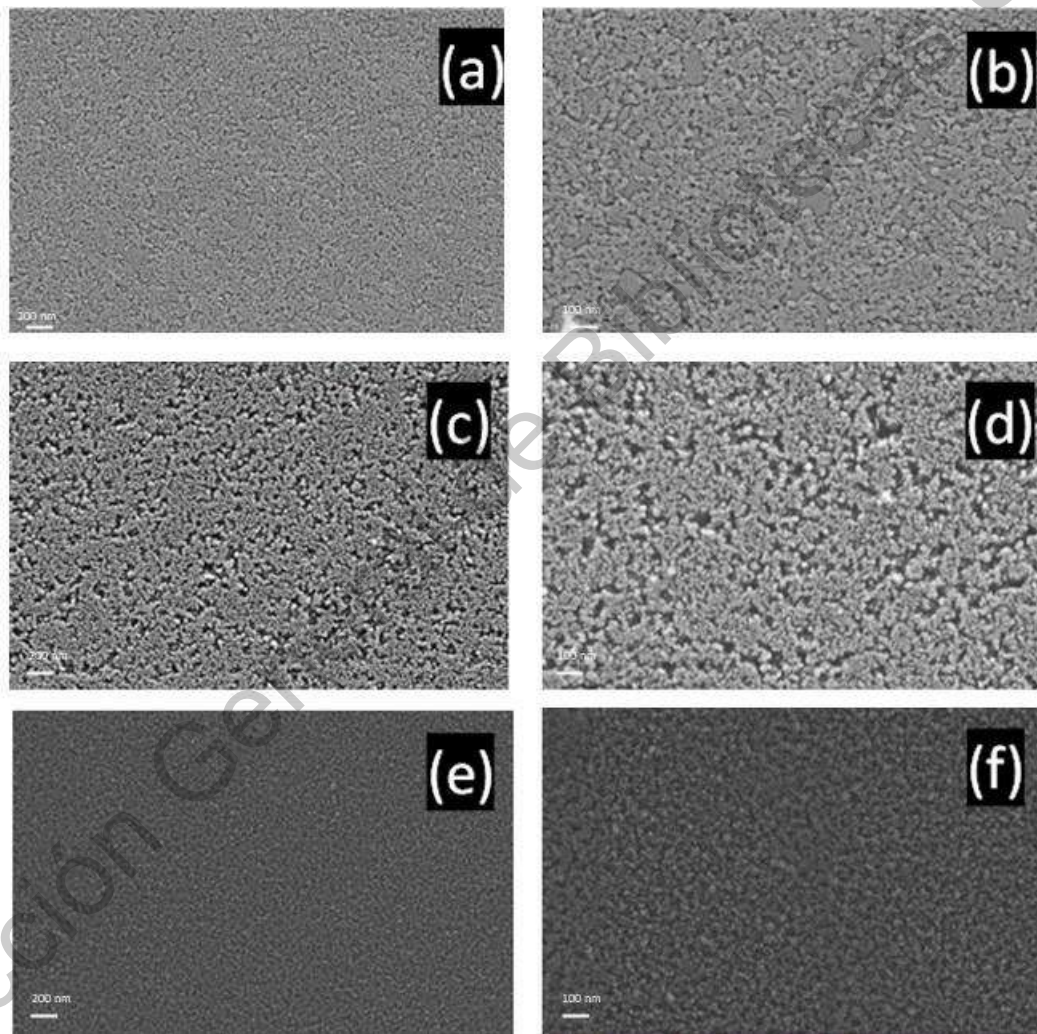


Figura 38. Microscopía SEM (a) muestra de película de TiO_2 con TT a 450°C 3000x. (b) muestra de película de TiO_2 con TT a 450°C 5000x. (c) Muestra de película de TiO_2 con TT a 500°C a 3000x. (d) muestra de película de TiO_2 con TT a 500°C a 5000x (e) muestra de película de TiO_2 con TT a 550°C a 3000x. (f) muestra de película de TiO_2 con TT a 550°C a 5000x.

Se puede reflexionar que cuando las muestras se encuentran a 450°C el material se ve homogéneo con pocas aglomeraciones, esto en parte que como ya se mencionó a esta temperatura el material ya se encuentra formado en la fase anatasa, por otro lado, cuando las muestras tuvieron un tratamiento térmico a 500°C se observa que las aglomeraciones en las muestras aumentan. En la Figura 38(c), se observan las aglomeraciones a lo largo de la película de una manera homogénea. Cuando las películas fueron tratadas térmicamente a 550°C estas aglomeraciones se vieron disminuidas, pero casi inexistentes. Esto de cierta manera ayuda al intercambio de iones.

Dirección General de Bibliotecas UNQ

Conclusiones

Se logro sintetizar exitosamente por síntesis química sol- gel películas delgadas de TiO_2 y el MnO_2 libres de huecos y homogéneas.

Se crecieron películas delgadas de MoO_3 en sustrato de vidrio corning mediante la técnica de depósito físico de vapor al vacío partiendo de polvo de MoO_3 .

La evaluación del efecto del tratamiento térmico en aire, nos mostró resultados para cada compuesto químico, dando propiedades diferentes, en el caso del MoO_3 , cuando se hace un tratamiento térmico por debajo de los 400°C el material carece de la fase cristalina buscada en este caso $\alpha\text{-MoO}_3$ adecuada para nuestras celdas, mientras que el MnO_2 presento la estructura cristalina a los 450°C y durante un tiempo más prolongado de tratamiento térmico. En el caso del TiO_2 se obtuvo la fase anatasa a partir de los 450°C , la cual era buscada para este estudio.

Las películas delgadas de cada compuesto presentaron diferentes porcentajes de transmitancia, siendo las de MnO_2 las que menos presentaron, seguidas de las de MoO_3 y finalmente las de TiO_2 , permitiéndonos calcular el ancho de banda prohibido para cada película delgada, siendo estos 3.31eV para el TiO_2 , 2.17 eV para el MnO_2 y 3.59eV para el caso del MoO_3

Los difractogramas de rayos X, de cada material nos indican que cada película delgada fue crecida sobre un plano preferencial, en el caso del MoO_3 , el plano preferencial es el (020), para el caso de MnO_2 su plano preferencial de crecimiento fue el (001) y en el caso del TiO_2 el plano preferencial es el (101), con lo que la estructura del material adquiere cierto grado de orden.

Las películas presentaron un cambio en el flujo de calor después de los 90°C , determinando por análisis DSC lo que nos permitió el cálculo del calor específico de cada muestra.

Las propiedades de cada película dependieron de su estructura cristalina, ya que para el caso del MoO_3 se presenta una estructura cristalina ortorrómbica mientras que el caso del MnO_2 presenta una estructura tetragonal.

La capacidad específica influye en el comportamiento del material dentro de una celda, mientras que la capacidad específica del MnO_2 fue de 140-86 F/g, para el TiO_2 fue de 0.97-0.66 F/g situándolo en el material con menos capacidad específica.

Dirección General de Bibliotecas UNQ

Referencias

- [1] SENER. (2012). *PROSPECTIVA DE ENERGÍAS RENOVABLES 2012-2026 en México*. México.
- [2] International Energy Agency. (2018, noviembre). *World Energy Outlook 2018*. Retrieved Mayo 2020, from <https://webstore.iea.org/>: <https://webstore.iea.org/download/summary/190?fileName=Spanish-WEO-2018-ES.pdf>
- [3] U.S. Energy Information Administration . (2013). *The International Energy Outlook 2013* . Washington, DC.
- [4] Federovisky, S. (2019, JUNIO 23). *Infobae*. Retrieved ABRIL 2020, from <https://www.infobae.com/tendencias/ecologia-y-medio-ambiente/2019/06/23/las-pilas-y-su-efecto-en-el-medio-ambiente-la-pequena-que-lleva-un-reloj-puede-contaminar-una-pileta-olimpica/>
- [5] Wenkel, R., & Papale, C. (2012, Noviembre 12). *Cambios de rumbo en el panorama energético en Alemania*. Retrieved Abril 2020, from Made for minds: <https://p.dw.com/p/16hVq>
- [6] Bertran, J. M. (2017). Métodos de estimación del estado de carga de baterías electroquímicas (Tesis de pregrado). Escola Tècnica Superior, Barcelona, España.
- [7] SEMANART. (2018, FEBRERO 15). GUÍA PARA EL CONSUMO Y MANEJO SUSTENTABLE DE PILAS. México.
- [8] Santa, F. V. (2015). *Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías sólidas de ión litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel (Tesis de doctorado)*. Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, España.
- [9] Mercado, A., & Córdova, K. (2014). Desarrollo tecnológico en baterías e impulsión eléctrica ¿Sistemas tecnológicos disruptivos promovidos por imperativos ambientales? *Cuadernos del Cendes vol 31*.
- [10] Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *Journal of Power Sources vol. 195*, 2419-2430. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048
- [11] Nagamedianova, Z., & Cervantes, E. S. (2007). Nuevos materiales con Potencial Aplicacion en Microbaterias de Litio. *Ciencia UANL*, 443-450.

[12] Lavela Cabello, P., & Coello, J. (1999). *Baterías Avanzadas*. Servicio de publicaciones de la Universidad de Córdoba.

[13] Roca, J. A. (2019, Agosto 14). *El mercado de baterías de ion-litio tendrá un fuerte crecimiento en Europa en transporte y almacenamiento energético*. Retrieved from elperiodicodelaenergia: <https://elperiodicodelaenergia.com/el-mercado-de-baterias-de-ion-litio-tendra-un-fuerte-crecimiento-en-europa-en-transporte-y-almacenamiento-energetico/>

[14] Decker, F. (2005, January). *VOLTA AND THE "PILE"*. Retrieved Marzo 2020, from Electrochemistry Encyclopedia.: <https://web.archive.org/web/20120716205546/http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-v01-volta.htm>

[15] Kiehne, H. (2003). *Battery technology Handbook*. New York: Marcel Dekker, INC.

[16] CCA. (2015). , *Manejo ambientalmente adecuado de baterías para vehículos de propulsión eléctrica al final de su vida útil en América del Norte, Comisión para la Cooperación Ambiental*. Montreal, Canada.

[17] Brain, M. (2016, November 14). How Lithium-ion Batteries Work. Retrieved Marzo 2020, from HowStuffWorks.com.: <https://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery.htm>

[18] 20800616, U. p. (1957). *Low voltage electrolytic capacitor with porous carbon electrodes*. New York.

[19] Cabello-Bermudez, M. (2018). *Materiales para desarrollar nuevas baterías de ion-Litio y Post-Litio (Tesis de maestría)*. Universidad de Córdoba, España.

[20] Kiehne, H. (2003). *Battery technology Handbook*. New York: Marcel Dekker, INC.

[21] Thackeray, M. M. (1997). Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry* 25.1 , 1-71.

[22] Yamada, I., Iriyama, Y., Abe, T., & Ogumi, Z. (2007). Lithium-ion transfer on a Li_xCoO_2 thin film electrode prepared by pulsed laser deposition—Effect of orientation-. *Journal of Power Sources* vol. 172, 933-937.

[23] Simonelli Laura, Sorrentino, A., Marini, C., Nitya, R., Dominique, H., Wojciech, O., . . . Dino, P. S. (2019). Role of Manganese in Lithium- and Manganese-Rich Layered Oxides

Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10, 3359-3368.
doi:10.1021/acs.jpcclett.9b01174

[24] Arias, N., & Giraldo, M. B. (2015). Caracterización eléctrica de un óxido de manganeso laminar tipo birnesita. *Revista mexicana de física vol.61*, 380-387.

[25] Johnson, C. S., Li, N., Vaughey, J., & Thackeray, S. H. (2005). Lithium–manganese oxide electrodes with layered–spinel composite structures $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}^+$ y Mn^{2+} y O_4 ($0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.33$) for lithium batteries. *Electrochemistry communications* 7.5, 528-536.

[26] Hernández Carrillo, R. A. (2016). *DESARROLLO DE $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{-xFe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2), CON POTENCIAL (Tesis de doctorado)*. UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, Nuevo León, México.

[27] Martínez Camargo, H. M. (2013). *Estudio de Propiedades Ópticas Y Eléctricas en Películas de Trióxido de Molibdeno Obtenidas por Atomización Piroclítica y Evaluación de la respuesta Eléctrica en la Detección de Monóxido de Carbono (Tesis de Doctorado)*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de ciencias, Bogotá, Colombia.

[28] Martos Fuentes, M. (2002). *Síntesis y caracterización de estructuras de óxidos de estaño y óxidos de plomo, y estudio de sus propiedades electroquímicas como electrodos para baterías recargables litio-ion (Tesis de maestría)*. En la Universidad de Córdoba, Córdoba, España.

[29] Cabello, M., Nacimiento, F., Alcántara, R., Lavela, P., & Tirado, C. P. (2018). Applicability of Molybdenite as an Electrode Material in Calcium Batteries: A Structural Study of Layer-type Ca_xMoO_3 . *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 5853-5861.
doi:doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01116

[30] Bertran, J. M. (2017). *Métodos de estimación del estado de carga de baterías electroquímicas (Tesis de pregrado)*. Escola Tècnica Superior, Barcelona, España.

[31] U. Müller. (2007) *Inorganic Structural Chemistry*. 2a ed. Ed. John Wiley & Sons. Ltda. England. pp. 57

[32] Perales Martínez, I. A. (2015). *Síntesis de nanoestructuras a base de TiO_2 obtenidas por el método hidrotérmico asistido con microondas (Tesis de Doctorado)*. INSTITUTO

POTOSINO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y TECNOLOGICA A.C. San Luis Potosí, México.

[33] Ferreira, F., Cruz, T. G., Fantini, M., Tabacniks, M., Castro, S. C., Morais, J., & Landers, A. d. (2000). Lithium insertion and electrochromism in polycrystalline molybdenum oxide films. *ELSEVIER, Solid State Ionics*, 357-363.

[34] Prieto. O. (2000) Preparación y caracterización de óxidos de manganeso no estequiométricos. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ISSN 0366-3175, Vol. 39, Nº 3.

[35] V.A. Drits, E. Silvester, A.I. Gorshkov y A. Manceau. (1997) Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *Am. Mineral.*, 82 946-961.

[36] Y. Ohama, G.D. Van, (2001) "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials", United States of America, Editorial Springer.

[37] Scanlon D.O., et al. (2010) Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO₃ and MoO₂. *Journal of Physical Chemistry* 114, 4636 - 4645.

[38] N.P. Arias, M.E. Becerra, y O. Giraldo (2015) "Caracterización eléctrica de un óxido de manganeso laminar tipo birnesita". *Revista Mexicana de Física* 61 380–387

[39] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Lévy (1994). "Electronic structure of anatase TiO₂ oxide" *Journal of Applied Physics* 75, 2945 (1994); <https://doi.org/10.1063/1.356190>

[40] R Stoyanova, M Gorova, E Zhecheva, (2000) "EPR of Mn⁴⁺ in spinels Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ with 0 ≤ x ≤ 0.1" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 61, Issue 4, Pages 609-614. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00244-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00244-9).

[41] Mayén-Hernández, S. A., Paraguay-Delgado, F., Demoure-Flores, F., Casarrubias-Segura, G., Coronel-Hernández, J. J., & Santos-Cruz, J. (2015). Synthesis of TiO₂ thin films with highly efficient surface using a sol-gel technique. *Mater. Sci. Semicond Process.* 37, 207-2114. doi:10.1016/j.mssp.2015.02.075

[42] Ravuri Syamsai, Jassiel R. Rodriguez, Vilas G. Pol, Andrews Nirmala Grace. Reversible, stable Li-ion storage in 2 D single crystal orthorhombic α-MoO₃ anodes, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 565, 2020, Pages 197-204,

- [43] Williamson G. K., Hall W.H. 1953; 1: 22-31.
- [44] Liang Fang, Yuying Shu, Aiqin Wang, and Tao Zhang. Green Synthesis and Characterization of Anisotropic Uniform Single-Crystal α -MoO₃ Nanostructures The Journal of Physical Chemistry C 2007 111 (6), 2401-2408 DOI: 10.1021/jp065791r
- [45] Xia, Qing & Zhao, Hailei & Du, Zhihong & Zeng, Zhipeng & Gao, Chunhui & Zhang, Zijia & Du, Xuefei & Kulka, Andrzej & Świerczek, Konrad. (2015). Facile synthesis of MoO₃/carbon nanobelts as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 180. 947-956. 10.1016/j.electacta.2015.09.042.
- [46] Chithambararaj, A., Sanjini, N. S., Velmathi, S. & Chandra Bose, A. Preparation of h-MoO₃ and α -MoO₃ nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 14761 (2013).
- [47] Jansson, I., Suárez, S., García-García, F. J. & Sánchez, B. ZSM-5/TiO₂ Hybrid Photocatalysts: Influence of the Preparation Method and Synergistic Effect. *Top. Catal.* 60, 1171–1182 (2017)
- [48] Patil, R. S., Uplane, M. D., & Patil, P. S. (2006). *Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films. Applied Surface Science*, 252(23), 8050–8056. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.10.016
- [49] Balendhran, S., Deng, J., Ou, J. Z., Walia, S., Scott, J., Tang, J., ... Kalantar-zadeh, K. (2012). *Enhanced Charge Carrier Mobility in Two-Dimensional High Dielectric Molybdenum Oxide. Advanced Materials*, 25(1), 109–114. doi:10.1002/adma.201203346
- [50] Sun, Y., Wang, J., Zhao, B., Cai, R., Ran, R., & Shao, Z. (2013). *Binder-free α -MoO₃ nanobelt electrode for lithium-ion batteries utilizing van der Waals forces for film formation and connection with current collector. Journal of Materials Chemistry A*, 1(15), 4736. doi:10.1039/c3ta01285a
- [51] Pietrzak, T. K., Pawliszak, Ł., Michalski, P. P., Wasiucioneck, M., & Garbarczyk, J. E. (2014). *Highly Conductive 90V2O₅-10P2O₅ Nanocrystalline Cathode Materials for Lithium-ion Batteries. Procedia Engineering*, 98, 28–35. doi:10.1016/j.proeng.2014.12.483
- [52] Barudžija, T., Cvjetičanin, N., Bajuk-Bogdanović, D., Mojović, M., & Mitrić, M. (2017). *Vibrational and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of β -MnO*

2 and α - $KxMnO_2$ nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 259–270. doi:10.1016/j.jallcom.2017.09.015

[53] Barudžija, T., Kusigerski, V., Cvjetičanin, N., Šorgić, S., Perović, M., & Mitrić, M. (2016). *Structural and magnetic properties of hydrothermally synthesized β - MnO_2 and α - $KxMnO_2$ nanorods*. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 261–270. doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.024

[54] Miyata, N., Suzuki, T., & Ohyama, R. (1996). *Physical properties of evaporated molybdenum oxide films*. *Thin Solid Films*, 281-282, 218–222. doi:10.1016/0040-6090(96)08617-8

[55] Porto, Raul, Luis Torres G. (2009). Síntesis de óxido de manganeso nanoestructurado para capacitores electroquímicos. *Ingenierías*, Abril-Junio Vol. XII, No.43

[56] Brousse T., Bélanger d. , Toupin M. (2004). Charge Storage Mechanism of MnO_2 Electrode used in aqueous Electrochemical Capacitor *Chem. Mater.* 2004, 16, 3184-3190.

[57] Komaraiah, D., Radha, E., Sivakumar, J., Ramana Reddy, M. V., & Sayanna, R. (2019). *Structural, optical properties and photocatalytic activity of Fe^{3+} doped TiO_2 thin films deposited by sol-gel spin coating*. *Surfaces and Interfaces*, 100368. doi:10.1016/j.surfin.2019.100368

[58] Wu, C.-Y., Lee, Y.-L., Lo, Y.-S., Lin, C.-J., & Wu, C.-H. (2013). *Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO_2 thin films prepared by sol-gel spin coating*. *Applied Surface Science*, 280, 737–744. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.053

[59] J. Zhu, J. Ren, Y. Huo, Z. Bian, H. Li, Nanocrystalline Fe/TiO_2 visible photocatalyst with a mesoporous structure prepared via a nonhydrolytic sol-gel route, *J. Phys. Chem. C* 111 (51) (2007) 18965–18969.

[60] Dubed Geyla (2017), “Síntesis y caracterización fisicoquímica y fotoelectroquímica de membranas de nanotubos de TiO_2 modificadas con materiales electrocatalíticos”, centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.