

NANOCOMPUESTOS DE ÓXIDO DE MANGANESO SOPORTADOS EN ESTRUCTURAS NANOCARBONADAS Y EN PRESENCIA DE LÍQUIDOS IÓNICOS

Cristina Melchor¹, Juan C. Fariñas², Arisbel Cerpa¹, Rodrigo Moreno²

¹Universidad Europea de Madrid, Tajo s/n, Villaviciosa de Odón, 28670 Madrid

²Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Kelsen 5, 28049 Madrid

jcfariñas@icv.csic.es, arisbel.cerpa@universidadeuropea.es

Resumen: Se ha llevado a cabo la síntesis de óxido de manganeso a partir de KMnO_4 soportado sobre nanoplaquetas de óxido de grafeno sin adición y con adición de líquidos iónicos (LI), habiéndose utilizado los siguientes tipos de LI: 1) Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, 2) cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio, 3) cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio en diferentes concentraciones. Posteriormente, se ha procedido a la caracterización estructural mediante microscopía de barrido (SEM) y transmisión (TEM) y la correspondiente correlación de las características fisicoquímicas de las nanopartículas obtenidas con las condiciones de síntesis. En el estudio de la estabilidad coloidal se observan diferencias en los valores de los puntos isoeléctricos cuando se utilizan LI a baja y alta concentración en comparación a cuando no hay presencia de éstos. La adición de LI desplaza el punto isoeléctrico hacia pH más básicos. En todos los casos estudiados por encima de $\text{pH}=6$ predomina la carga negativa con valores de potencial zeta comprendidos entre -20 y -50 mV. Por debajo de $\text{pH}=6$ los valores máximos de potencial zeta que se obtienen son de 30 mV.

Palabras clave: óxido de grafeno, nanoplaquetas de grafeno, óxido de manganeso, líquidos iónicos

1. INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo se basa en la necesidad de preparar recubrimientos conductores sobre soportes planos para la fabricación de materiales laminados a emplear como electrodos en supercondensadores, los cuales están siendo muy demandados actualmente debido a la necesidad de incrementar la capacidad de almacenar energía [1]. Dado que la mayoría de los supercondensadores tienen alta potencia específica comparada con baterías y pilas de combustible la comunidad científica está enfocada en el estudio de nuevos nanocompuestos con mayor energía específica [2, 3]. Existen estudios sobre varios materiales activos que pueden ser utilizados para ello pero algunos son caros y otros no son adecuados para su uso por su repercusión en el medioambiente [4-7]. Uno de los materiales activos a considerar para el uso de supercondensadores es el óxido de manganeso (MnO_2) [8-10]. En la literatura consultada no se reflejan datos de capacidad, ni energía específica del MnO_2 soportadas en nanoestructuras carbonadas. En este trabajo se propone la preparación de nanocompuestos de óxido de manganeso en nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP_{OX}) mediante síntesis hidrotermal asistida por horno microondas en presencia de líquidos iónicos. Muchos autores han descrito las ventajas de la síntesis hidrotermal [11]. Los LI son conocidos como solventes verdes y empleados en la industria debido a sus especiales propiedades [12-15]. Existen muy pocos trabajos que profundicen en el efecto que puede

producir su utilización en nanocompuestos soportados en nanoestructuras de carbono.

El trabajo describe la preparación y caracterización fisicoquímica y coloidal de las síntesis realizadas y de las suspensiones obtenidas, tanto para los óxidos aislados como para los soportados sobre nanoestructuras de carbono. Se ha llevado a cabo una síntesis sin adición de LI y utilizando distintos LI: cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio con distintas concentraciones con vistas a determinar sus posibles efectos en las características fisicoquímicas y coloidales de los nanocompuestos objeto de estudio.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

Síntesis de óxido de manganeso soportado en nanoestructuras de carbono.

Se basa en la reducción del permanganato de potasio en presencia del carbono disponible formando MnO_2 que se adsorbe específicamente en la nanoestructura de nanoplaquetas de grafeno, según la reacción:



Las concentraciones se establecen para obtener una suspensión coloidal con una concentración del 80% de óxido de manganeso (MnO_2) y un 20% de GNP_{OX} . La síntesis en presencia de LI se ha realizado teniendo en cuenta dos diferentes concentraciones: baja concentración, con una relación LI: MnO_2 de 0,075:1 en peso, es decir, 0,03g de LI, y alta concentración, con

una relación LI: MnO₂ de 2,5:1 en peso. A continuación, se describe el proceso de síntesis.

Síntesis hidrotermal en ausencia de LI.

Se añade agua desionizada a la mezcla de los reactivos pertinentes de cada reacción (50 ml) y se somete la mezcla a dispersión por ultrasonidos durante 30 minutos. Posteriormente, se deja la mezcla en agitación durante 20 minutos y se procede a añadir el permanganato potásico durante 2 minutos. Una vez adicionados todos los reactivos, se procede a introducir la mezcla en el microondas con las condiciones de síntesis siguientes: tiempo de subida a temperatura de 180°C, 10 minutos; tiempo de calentamiento a 180°C, 30 minutos; tiempo de enfriamiento, 60 minutos. Terminada la síntesis por microondas, se procede a centrifugar la suspensión obtenida a una velocidad máxima de 2000 rpm durante 5 minutos. Cada vez que se extrae la suspensión de la centrifugadora se procede a la retirada del líquido que queda en la parte superior, y se realiza un nuevo lavado con agua desionizada, hasta un máximo de 7 lavados. Concluidos los anteriores pasos, se introduce la suspensión en un horno de secado a una temperatura de 100°C durante 24 horas. Pasadas las 24 horas, se extrae del horno y se realiza una molienda manual para desagregar el polvo sintetizado

Síntesis hidrotermal con adición de LI:

Se emplearon los siguientes LI: 1) Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMI), 2) cloruro de 1-decil-3-metilimidazolio (DEMI), 3) cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio (BEMI), que se añadieron en diferentes concentraciones.

El proceso para la baja concentración (relación LI: MnO₂ de 0,075:1 en peso, es decir, 0,03g de LI), es similar al proceso descrito anteriormente para la elaboración de las síntesis sin LI, con la única variante de la adición de LI a la mezcla de los reactivos intervinientes. El proceso para alta concentración (relación LI: MnO₂ de 2,5:1 en peso), es ligeramente distinto, ya que se preparan, previamente a la síntesis, disoluciones en agua destilada de los distintos tipos de líquidos iónicos empleando la siguiente metodología:

Para cada uno de los LI (EMI, DEMI, BEMI) se prepararon soluciones madre disolviendo 5 g en 250 ml de agua desionizada. Para cada síntesis se utilizan 50 ml de las disoluciones de los LI que contienen 1 g de LI, por lo que las disoluciones tendrán una concentración aproximada de 40% (concretamente de 38,34%) respecto a la cantidad teórica de óxido de manganeso que se debería obtener (que es de 2,608 g). Es decir, se emplea una relación LI: MnO₂ de 0,38:1 en peso. Se preparó una solución patrón de la siguiente manera: se pesan 5 g de cada uno de los LI (EMI, DEMI, BEMI), se miden 250 ml de agua destilada y se disuelve cada LI en el agua destilada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados de caracterización de los nanocompuestos resultantes de cada síntesis. La caracterización estructural se ha

realizado mediante la determinación de las distribuciones de tamaño de partícula, difracción de rayos X (DRX, Bruker D8Advance)), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM, Hitachi 4700) de los polvos, así como, una caracterización coloidal de las suspensiones de dichos polvos (nanosizer NanoZS, Malvern).

Síntesis de MnO₂ soportado sobre GNP_{OX}.

Tamaño de partícula

En ausencia de líquidos iónicos, el peso del material obtenido en la síntesis es de 0,502g. Por otro lado, los pesos del material obtenido empleando baja concentración de LI (etilo, decilo, bencilo) fue 0,5765g, 1,1902g y 0,541g respectivamente, mientras que, en alta concentración, los pesos de material obtenido fueron, respectivamente, 0,4652 g, 0,441 g y 0,4525 g.

En la Tabla 1 se muestran los tamaños medios de partícula obtenidos para la síntesis realizada sin y con distintas concentraciones de los LI, observándose marcadas diferencias entre ellos. En general, el uso de LI, ya sea a baja o alta concentración, conduce a menor tamaño de las partículas, tal y como se observa en la tabla. Asimismo, se deduce la necesidad de la aplicación del tratamiento de sonicación al reducir los tamaños de cada especie según los minutos aplicados de US.

Tabla 1. Tabla comparativa de tamaño de partícula obtenida para MnO₂ soportado sobre GNP_{OX} sin LI y con los LI que contienen los distintos radicales (etilo, decilo, bencilo) a baja y alta concentración.

Tiempo de Ultrasonidos (Minutos)	Tamaño de Partículas (nm)					
	Sin LI	Baja Concentración		Alta Concentración		
		Radical Etilo	Radical Decilo	Radical Etilo	Radical Decilo	Radical Bencilo
1	987,6	518,9	479,5	723	735,6	815,7
2	735,7	460,7	528,2	578,3	832	728,2
3	778,2	501,7	444,7	549	607,5	561,8

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Síntesis hidrotermal en ausencia y baja concentración de LI

En la Figura 1 se muestra una micrografía obtenida por SEM del óxido de manganeso soportado en nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP_{OX}) sin LI. Se aprecian estructuras aglomeradas de forma redondeada formadas por agujas dispuestas según una configuración radial. Cuando se utilizan LI a baja concentración los resultados no muestran diferencias en su morfología. Se siguen observando agujas en todos los casos estudiados (resultados no mostrados).

Síntesis hidrotermal con alta concentración de LI.

En la Figura 2 (2a, 2b y 2c) se muestran las micrografías obtenidas con la adición de LI a alta concentración. Para los óxidos de manganeso soportados en nanoplaquetas de óxido de grafeno con los radicales etilo (Figura 2a)

se observa una morfología en forma de agujas (de longitud ≈ 100 nm, $\varnothing < 5$ nm), tablones y tubos (Longitud ≈ 5 μm , \varnothing 100-200 nm). Cuando se utiliza el radical decilo (Figura 2b) se aprecia una morfología algo distinta. Además, de las pocas agujas observadas (Longitud $\approx 1-2$ μm , \varnothing 100-200 nm), se observan cubos y rombos ($\approx 100 - 200$ nm) y cuando se emplea el radical bencilo (Figura 2c) la morfología es similar a las observadas, aunque en este caso las agujas presentan longitudes entre 10-50 nm y diámetro de 5-10 nm.

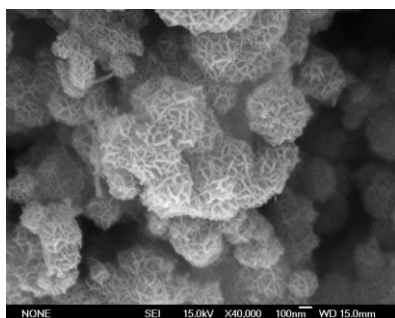


Figura 1. Micrografía obtenidas por SEM del óxido de manganeso soportado en nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP_{ox}) sin LI.

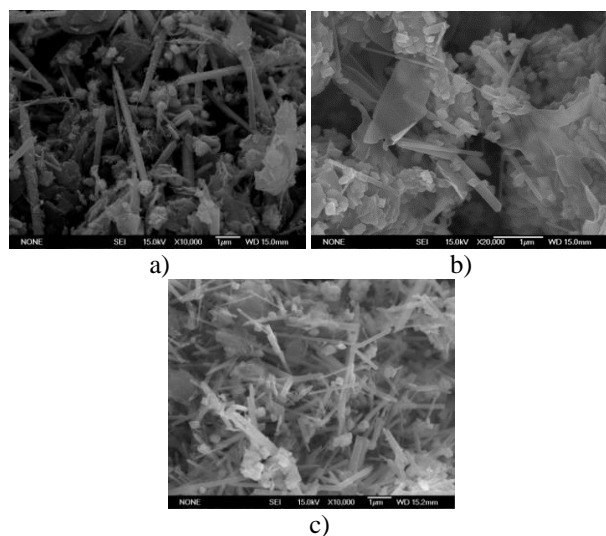


Figura 2. Micrografías obtenidas por SEM del óxido de manganeso soportado sobre GNP_{ox} con alta concentración de LI con radical a) etilo, b) decilo y c) bencilo.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la Figura 3 (muestra obtenida sin LI) se sigue observando la formación de bastones o agujas que no siguen un patrón aparente y con mayor densidad de las mismas en diferentes zonas, pareciendo agujas esparcidas al azar.

En los polvos sintetizados con LI con radical etilo y bencilo (Figura 4a y 4b) se observa la misma morfología observada mediante SEM, con la formación de bastones o agujas. En la muestra de los polvos sintetizados con alto contenido de LI con el radical decilo, al igual que en las imágenes SEM, se ve un

cambio drástico en la estructura. En estas imágenes (Figura 4b) se aprecian figuras de tipo romboidal.

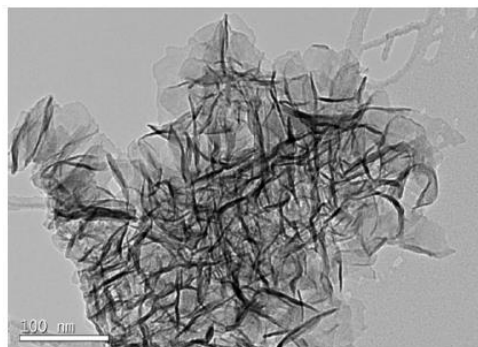


Figura 3. Micrografía obtenida por TEM del óxido de manganeso soportado en nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP_{ox}) sin LI.

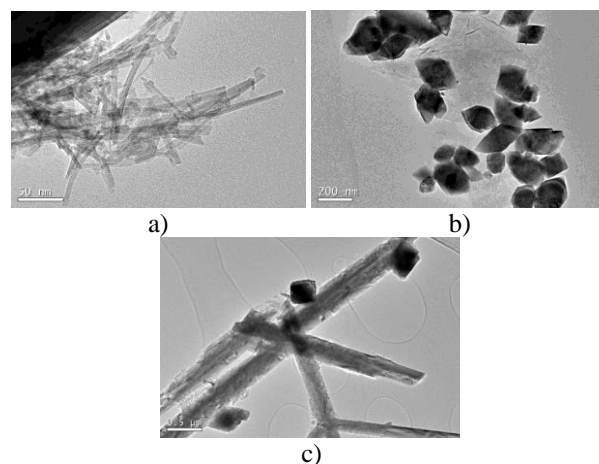


Figura 4. Micrografías obtenidas por TEM del óxido de manganeso soportado en nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP_{ox}) con LI a alta concentración de radical a) etilo b) decilo y c) bencilo.

Difracción de rayos X (DRX)

Los resultados (no mostrados) de los espectros de DRX cuando se utilizan LI a baja y a altas concentraciones difieren de los espectros de DRX sin presencia de LI. Cuando no se utiliza LI se detecta el pico característico de las nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP_{ox}) a $26,37^\circ$ correspondiente al plano (002). Los espectros de DRX obtenidos cuando se adicionan los diferentes LI a baja concentración muestran resultados semejantes entre ellos. La fase predominante es la $\delta\text{-MnO}_2$ (birnesita). En cambio, cuando se utilizan los diferentes LI a alta concentración, los espectros son diferentes y se detectan las fases $\alpha\text{-MnO}_2$ (hollandita), Mn_3O_4 (hausmanita) y Mn_2O_3 (bixbita).

Estabilidad coloidal

En la Tabla 2 se expone un resumen de los puntos isoeléctricos (PIE) medidos de las diferentes síntesis realizadas. Como se observa existen diferencias entre los valores de PIE obtenidos para las síntesis sin LI, con baja y alta concentración de LI. A baja concentración de LI se produce un desplazamiento de medio punto en el

valor de pH en comparación al PIE obtenido sin LI, mientras que para alta concentración el desplazamiento del punto isoelectrico a pH más básicos es mayor pasando de PIE=1,5 a 5,8 para el radical bencilo. A partir de pH= 6 predomina la carga negativa en todos los casos, alcanzando valores de potencial zeta comprendidos entre -20 mV a -50 mV. Por debajo de pH=6 el máximo valor de potencial zeta es de 30 mV.

Tabla 2. Comparativa de puntos isoelectricos (PIE) entre el óxido de manganeso soportado sobre GNP_{OX} sin LI y con los LI que contienen los distintos radicales (etilo, decilo, bencilo) a baja y alta concentración.

PIE	SIN LI	Etilo	Decilo	Bencilo
Baja Concentración	1,5	2	2	-
Alta Concentración		3,7	3,8	5,8

4. CONCLUSIONES

1. La adición de LI en baja concentración tiende a reducir el tamaño de partícula. Por otra parte, aunque no se puede generalizar el comportamiento respecto al tiempo de aplicación de US, ya que dependiendo del LI utilizado el comportamiento es distinto, la tendencia general (a excepción del radical etilo) es que las partículas van aglomerándose más según se va aplicando mayor tiempo de US.

2. En las imágenes obtenidas por SEM y TEM se observa una morfología muy similar sin LI o con baja concentración de estos. Se observan estructuras aciculares. A altas concentraciones de LI se observan morfologías diferentes, con estructuras planares, cúbicas, romboédricas y bastones.

3. Los resultados obtenidos por DRX no revelan cambios significativos entre la presencia de LI a baja concentración y sin LI, detectándose la fase δ -MnO₂ (birnesita). En todos los casos destaca el pico característico de las nanoplaquetas de óxido de grafeno (GNP_{OX}). Cuando se utilizan los LI a altas concentraciones aparecen otras las fases: α -MnO₂ (hollandita), Mn₃O₄ (hausmanita) y Mn₂O₃ (bixbita).

4. La estabilidad coloidal de las dispersiones estudiadas dependen de la presencia o no de LI, con valores de pH del PIE entre 1,5 y 5,8. La adición de LI desplaza el punto isoelectrico hacia pH más básicos. Por encima de pH= 6 en todos los casos estudiados predomina la carga negativa, con valores de potencial zeta comprendidos entre -20 y -50 mV. Por debajo de pH=6 los valores máximos de potencial zeta que se obtienen son de 30 mV.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado a través de los proyectos MAT2015-67586-CR-2-R (MINECO/FEDER) y proyecto 2016/UEM17 (Universidad Europea de Madrid) en el marco de una colaboración CSIC/UEM

5. REFERENCIAS

- [1] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, "Simple capacitors to supercapacitors. An Overview", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, pp. 1196–1217, 2008.
- [2] R. Kötz and M. Carlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors" *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2483–2498, May 2000.
- [3] Q. Ke and J. Wang, "Graphene-based materials for supercapacitor electrodes. A review", *J. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 37–54, 2016.
- [4] T. Brousse, D. Belanger, and J. W. Long, "To be or not to be pseudocapacitive?" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5185–A5189, 2015.
- [5] C. Hu and W. Chen, "Effects of substrates on the capacitive performance of RuO_x·nH₂O and activated carbon–RuO_x electrodes for supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol.1, 1, pp. 3469-3477, 2004.
- [6] J. Zheng and T. Jow, "A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142:1, L6, 1995.
- [7] I. D. Raistrick, *Electrochemical capacitors. In Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices.* New York, 1992.
- [8] J. Zhang, W. Chu, J. Jiang, and X. Zhao, "Synthesis, characterization and capacitive performance of hydrous manganese dioxide nanostructures," *Nanotechnology*, vol. 22, 11, 2011.
- [9] Y. Yang and C. Huang, "Effect of synthetical conditions, morphology, and crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical behavior," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, 7, pp 1293–1301, 2010.
- [10] S. P and G. Y, "Materials for electrochemical capacitors," *Nat Mater*, vol. 7, pp. 845–854, 2008.
- [11] S. Faraji and F. N. Ani, "Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors—a review," *J. Power Sources*, vol. 263, pp. 338–360, 2014.
- [12] A. Romero Salvador, "Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas", *Rev. Real Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. (Esp)*, vol. 102, no. 1, pp. 79–90, 2008.
- [13] D. Florianne C. Borja, "Ionic Liquids: Methods of Synthesis and Applications". *Conciencia Tecnológica* No. 49, Enero-Junio 2015.
- [14] J. C. Díaz Alvarez, R. Martínez Rey, and R. Barrero Acosta, "Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils", *Ion*, vol. 25, no. 1, pp. 61–87, 2012.
- [15] E. Garcia Bernal et al., "Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química", *Jornadas Introducción a la investigación de la UPCT*, pp. 66–68, 2011.