

# Síntesis de óxido de manganeso nanoestructurado para capacitores electroquímicos

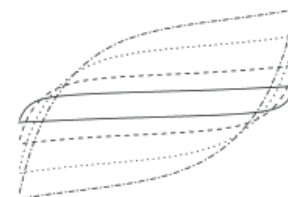
Raúl Lucio Porto, Luis Carlos Torres González

Facultad de Ciencias Químicas- UANL

rlucio@fcq.uanl.mx, ltorres@fcq.uanl.mx

## RESUMEN

Se obtuvo un óxido de manganeso mediante la síntesis dirigida por micelas y se evaluó su comportamiento pseudocapacitivo. Las partículas tienen un diámetro menor a 100 nm y un área específica de 190 m<sup>2</sup>/g. Mediante el análisis de FTIR y DRX se determina la estructura cristalina de KMnO<sub>2</sub>. La capacitancia específica del material es 140 F/g determinado por voltamperometría cíclica. El material soporta una velocidad de barrido de 10mV/s sin pérdida del comportamiento pseudocapacitivo. Al término de 200 ciclos de carga y descarga el material sólo pierde un 6% de la capacitancia inicial.



## PALABRAS CLAVE

Capacitor electroquímico, pseudocapacitancia, micelas, óxido de manganeso.

## ABSTRACT

Manganese oxide was synthesized by the micelle method. The pseudocapacitive behavior of the material was evaluated. Particles have a diameter lower than 100 nm and a specific surface of 190 m<sup>2</sup>/g. FTIR and XRD support that the structure of the compound is crystalline KMnO<sub>2</sub>. A specific capacitance of 140 F/g was measured by cyclic voltammetry. A pseudocapacitive behavior remains at scan rate of 10mV/s. Cycles of charge-discharge show a 6% of capacitance loss.

## KEYWORDS

Electrochemical capacitor, pseudocapacitance, micelles, manganese oxide.

## INTRODUCCIÓN

Las innovaciones tecnológicas de hoy en día demandan sistemas de almacenamiento de energía con una mayor eficiencia y un menor impacto al medio ambiente. Una de las alternativas contempladas entre las nuevas formas de almacenar y utilizar la energía son los sistemas electroquímicos.<sup>1</sup> Las baterías, celdas de combustible y los capacitores electroquímicos (también llamados supercapacitores o ultracapacitores) forman parte de las alternativas que se evalúan actualmente.

Un capacitor electroquímico (CE) es un dispositivo de almacenamiento de energía y carga eléctrica, que consta de dos electrodos que se sumergen en un electrolito y un separador entre los dos electrodos.<sup>2</sup> Los electrodos pueden ser



Artículo basado en la Tesis “Desarrollo de materiales estructurados a partir de micelas con uso potencial como electrodos en capacitores electroquímicos” de Raúl Lucio Porto, con la asesoría del Dr. Luis Carlos Torres González, la cual obtuvo el Premio a la Mejor Tesis de Maestría UANL defendida en el 2007, en la categoría de Ciencias Naturales y Exactas, el cual fue entregado en Noviembre de 2008.

fabricados con materiales que presentan una gran área superficial y una porosidad uniforme con diámetros de poro del orden de 2-50 nanómetros (mesoporos).<sup>3</sup> Carbono mesoporoso, nanotubos de carbono, óxidos de metales de transición y polímeros conductores son los materiales que comúnmente conforman los electrodos de un CE. Los electrolitos utilizados pueden ser acuosos y no acuosos.<sup>3</sup> Los CEs almacenan hasta 200 veces más carga y energía que un capacitor convencional.<sup>4</sup> Los CEs presentan una energía y potencia específica intermedias entre los capacitores dieléctricos (convencionales) y las baterías. Es decir, almacenan más energía que un capacitor convencional, pero la liberan más lentamente. En cambio almacenan menos energía que una batería pero la liberan más rápidamente.<sup>1</sup> Se espera que junto con las baterías y celdas de combustibles los CEs puedan formar sistemas híbridos que satisfagan las necesidades energéticas de manera sustentable.

Los capacitores electroquímicos se pueden clasificar en dos categorías según el mecanismo que presentan para almacenar la carga.<sup>3,5</sup> Los capacitores electroquímicos con doble capa eléctrica y los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.

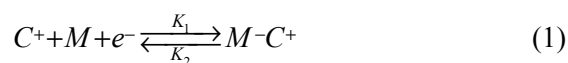
En un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica, la carga queda almacenada por un mecanismo electrostático. Al aplicar una diferencia de potencial al CE, uno de sus electrodos se carga positivamente y el otro negativamente. Esto provoca una difusión de los iones desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. En la interfase electrodo-electrolito se forma la doble capa eléctrica, donde los iones del electrolito son atraídos por las cargas opuestas de los electrodos. En este proceso no hay una transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito, por lo tanto no hay transformaciones químicas, no es un proceso faradaico.<sup>6</sup> La formación de la doble capa eléctrica implica solamente un reordenamiento de los iones del electrolito, un proceso que ocurre en un tiempo cercano a los  $10^{-8}$ s y que es mucho más rápido que muchas reacciones redox ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$ s).<sup>1</sup> Lo anterior, confiere a los CEs de doble capa eléctrica, propiedades como: una rápida respuesta a los cambios de potencial, lo que se traduce en una mayor velocidad de carga y descarga y, al ser un mecanismo



Los capacitores electroquímicos pueden almacenar más energía que un capacitor convencional en un espacio menor.

ausente de reacciones químicas no hay degradación de los materiales (idealmente, ya que siempre hay presencia, aunque mínima, de reacciones redox), con lo cual se aumenta el número de ciclos carga-descarga (su tiempo de vida).

Los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia, también llamados pseudocapacitores o capacitores redox,<sup>5</sup> almacenan la carga en la superficie del electrodo mediante un proceso de transferencia de electrones en la interfase electrodo-electrolito, que puede provocar cambios en los estados de oxidación tanto del electrolito como del electrodo, pero sin llegar a una transformación completa de los materiales como sucede en una batería. La pseudocapacitancia es un proceso faradaico, que en principio depende del área superficial del electrodo. El mecanismo propuesto<sup>7,8</sup> involucra la adsorción de iones en la superficie del electrodo. La ecuación general del proceso se describe a continuación.



Donde  $C^+$  = Catión adsorbido

$M$  = superficie del material activo ( $MnO_2$ )

La adsorción requiere que la energía libre de Gibbs de adsorción sea menor a cualquier otra energía libre correspondiente a otro proceso, por ejemplo la formación de hidrógeno (cuando el catión es  $H^+$ ), la energía de hidratación o la energía de un proceso redox, etc. El sistema se debe encontrar en equilibrio termodinámico para obtener un comportamiento pseudocapacitivo ideal. Esto implica que la velocidad de adsorción ( $K_1$ ) y la velocidad de desorción ( $K_2$ ) deben ser iguales y mayores a la velocidad de cualquier otro proceso ( $K_3$ ).

El mecanismo de pseudocapacitancia implica cambios en los estados de oxidación en el electrodo y electrolito, por lo que se pueden almacenar de 2 a 3 electrones por átomo, o incluso más, dependiendo de los estados de oxidación de los átomos accesibles en la superficie del electrodo. Esto incrementa la capacitancia de 10 a 100 veces el valor obtenido con los capacitores de doble capa eléctrica,<sup>7</sup> ya que en estos CE, se almacena un electrón por átomo accesible en la superficie del electrodo. Sin embargo, la velocidad de carga y descarga es menor en un pseudocapacitor debido a la naturaleza de sus mecanismos.

Actualmente los electrodos para capacitores electroquímicos (pseudocapacitancia y doble capa eléctrica) son fabricados con nanopartículas porosas,<sup>9</sup> ya que los materiales cambian sus propiedades a escala nanométrica y por su morfología.<sup>10</sup> Los poros incrementan el área superficial de la partícula, lo que favorece una mayor capacitancia del material. Los diámetros de poro normalmente miden de 2 a 50nm (mesoporos). Para sintetizar nanopartículas existen varios métodos químicos reportados en la literatura, algunos de ellos son: sol-gel, precipitación química y síntesis solvotermal.<sup>10</sup> Una de las metodologías que permite tener un control sobre la morfología y el tamaño de la partícula es la síntesis dirigida por micelas, ya sea empleando a las micelas como nanoreactores o como nanomoldes.<sup>11,12,13</sup> Las micelas adoptan diferentes morfologías, como micelas esféricas, helicoidal, cilíndrica, lamelar, cúbica, hexagonal cilíndrica y sus formas inversas.<sup>10,14,15</sup> Las morfologías de las micelas obedecen a diagramas de fase, de esta forma se pueden preparar composiciones que contengan a la morfología de interés.

Un ejemplo claro de cómo las micelas influyen en la nanoestructura de la partícula se puede encontrar en el trabajo de Yi Xie,<sup>16</sup> donde se obtuvieron nanotubos de CdS y nanoalambres del mismo compuesto, utilizando lauril sulfonato de sodio como surfactante en concentraciones para obtener una micela cilíndrica. Rao<sup>17</sup> obtuvo nanotubos de CdS y CdSe utilizando como surfactantes Triton 100-X y AOT. De Guire<sup>18</sup> obtuvo nanotubos de una mezcla de óxidos de titanio y vanadio utilizando como surfactante hexildecilamina. Peng sintetizó microtubos de TiO<sub>2</sub> con poros de forma cilíndrica que tienen un diámetro de 3.2nm y área específica de 390m<sup>2</sup>/g, utilizando laurilamina hidroclicorada como surfactante.<sup>19</sup>

En el presente trabajo se obtuvo un óxido de manganeso mediante la síntesis dirigida por micelas y se caracterizó electroquímicamente como electrodo en un capacitor electroquímico.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Síntesis del óxido de manganeso

El surfactante bromuro de hexadeciltrimetilamonio CTAB (Alfa-Aesar), por sus siglas en inglés, se disolvió en agua y posteriormente se agregó KMnO<sub>4</sub> (Alfa-Aesar) como precursor del óxido de manganeso y se elevó la temperatura a 70°C, manteniéndose constante por 24 horas. El óxido se lavó con agua deionizada, se filtró y se secó a temperatura ambiente. El óxido, al cual llamaremos K1-L, se lavó con 20ml de etanol a ebullición por 24 horas para remover el surfactante. Finalmente, se lavó de nuevo con agua deionizada y se secó a temperatura ambiente.

### Caracterización estructural

La preparación de la muestra para la microscopía electrónica de transmisión (MET), consistió en agitar el vial que contenía al óxido y tomar una pequeña muestra para dispersarla en 1 gota de etilenglicol. Posteriormente en el portamuestras se colocó la dispersión y se secó a 60°C por 1 minuto. Las muestras para espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se prepararon utilizando KBr para preparar la pastilla con una relación de 1:20 (muestra/KBr). Los análisis de FTIR se realizaron en un equipo Perkin Elmer, Paragon 1000 PC. La difracción de rayos X se realizó en un equipo Siemens D5000 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El barrido entre 5 y 90° (2 $\theta$ ) se llevó a cabo por 1 hora. Para el análisis textural, la muestra se desgasificó a 50°C. Las isothermas de adsorción-desorción se realizaron a una temperatura de 77 K. Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo Quantacrome, modelo Autosorb II.

### Preparación de los electrodos

Los electrodos se prepararon como compósitos con óxido de manganeso, carbón conductor (Degussa) 900m<sup>2</sup>/g y politetrafluoroetileno (PTFE, Aldrich), suspensión al 60%w. En los electrodos

de óxidos de manganeso se utilizó la siguiente composición en peso: 80%, 15% y 5% del óxido, carbón y PTFE. Una vez mezclados los materiales, se agregaron unas gotas de etanol para obtener una pasta y se pasó un rodillo sobre la pasta para obtener películas con un espesor entre 80 y 100 $\mu$ . Las películas se colocaron sobre una malla de acero inoxidable con tamaño de poro de 104 $\mu$ , que sirve como soporte. El área geométrica del electrodo es de 0.38cm<sup>2</sup>. Se utilizó un separador de fibra de vidrio humedecido con una solución 0.1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito. Los electrodos fueron ensamblados en una celda tipo Swagelok.

### Determinación de la capacitancia

Se realizaron estudios por voltamperometría cíclica (Gamry PC4/759) para determinar la capacitancia específica del material mediante la ecuación (2). Donde Q es la carga en coulombs, m es la masa en gramos del material activo y  $\Delta V$  es el potencial aplicado en voltios. La carga se estima a partir del área bajo una de las curvas del voltamperograma (región catódica o anódica).

$$C(F/g) = \frac{\int I dt}{m \Delta V} = \frac{Q}{m \Delta V} \quad (2)$$

Además, se estudió el efecto de la velocidad de barrido en la respuesta pseudocapacitiva y se realizaron ciclos de carga y descarga para observar la estabilidad de la capacitancia del material con respecto al ciclado.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1, muestra aglomerados de nanopartículas, los cuales presentan bordes con curvatura, por lo que posiblemente están conformados por partículas esféricas con tamaño menor a 100nm. La aglomeración de las partículas del óxido de manganeso se debe a que una vez realizado el lavado de material con etanol, el surfactante es removido (aunque no en su totalidad, como lo muestra su análisis de FTIR), permitiendo que las superficies del óxido entren en contacto y se aglomeren.

El espectro de infrarrojo (figura 2) muestra una señal débil en 2929 cm<sup>-1</sup>(A), y 2821 cm<sup>-1</sup>(B), en ambos casos por el estiramiento simétrico del C-H perteneciente a la cadena del surfactante.<sup>20</sup> La banda

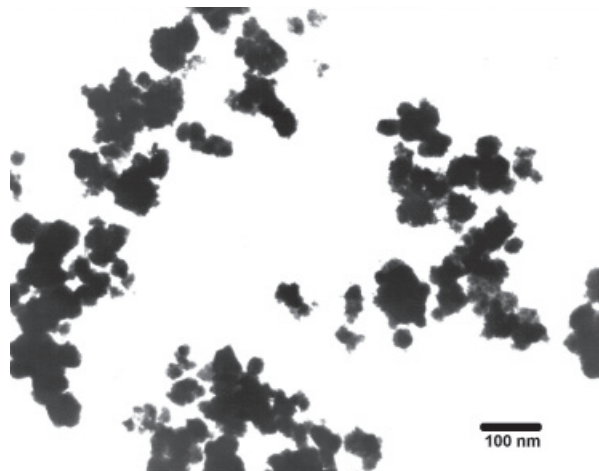


Fig. 1. Imágenes de MET del experimento K1-L.

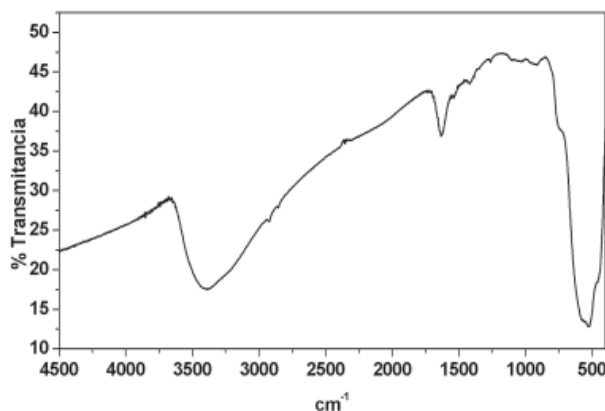


Fig. 2. FTIR del óxido de manganeso (K1-L). Pastilla de KBr:óxido, en relación 1:20.

en 3393 cm<sup>-1</sup> (C) es causada por la presencia del O-H en el óxido.<sup>20</sup> La banda en 1642 cm<sup>-1</sup> (D) indica la presencia de H<sub>2</sub>O en el óxido.<sup>20</sup> Potter y Rossman<sup>21</sup> sugieren que la anchura del pico entre 3464-3375 cm<sup>-1</sup> se debe a que las moléculas de agua no presentan un arreglo periódico en la estructura. Finalmente las bandas correspondientes al enlace Mn-O son 750 cm<sup>-1</sup> (E), 580 cm<sup>-1</sup>(F), 530 cm<sup>-1</sup> (G) y 445 cm<sup>-1</sup>(H).

Suib y colaboradores,<sup>22</sup> encontraron que el espectro de infrarrojo del criptomelano (KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>) con una simetría monoclinica, presenta bandas en 725, 573, 525 y 450 cm<sup>-1</sup>, las cuales son muy similares a las encontradas en los espectros de infrarrojo de K1-L (750, 580, 530 y 445 cm<sup>-1</sup>). Potter y Rossman<sup>21</sup> encontraron que no hay diferencia en el espectro de infrarrojo entre una muestra de criptomelano con simetría tetragonal y uno con simetría monoclinica. Por lo tanto podemos asignar a este compuesto la fase KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, sin que la simetría de la estructura

crystalina, tetragonal o monoclinica pueda ser determinada por FTIR. Sin embargo, el análisis de DRX (ver figura 3) apoya la simetría tetragonal del compuesto correspondiente a  $K_{1.33}Mn_8O_{16}$ , con patrón 77-1796 (JCPDS). La incertidumbre sobre la cristalinidad de las partículas presentada por un difractograma con picos anchos, es minimizada gracias al uso de espectroscopía de FTIR.

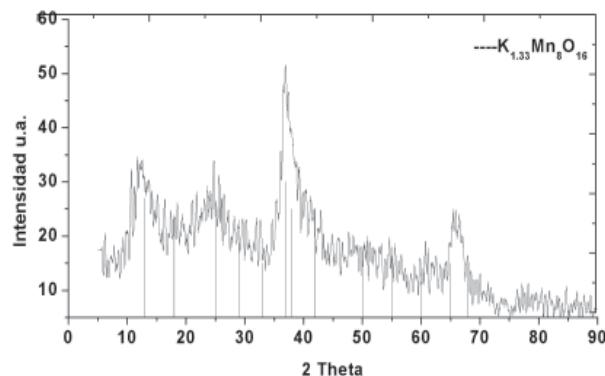


Fig. 3. Difractograma de las muestra K1-L. Barrido entre 5 y 90 ( $2\theta$ ).

La tabla I, muestra los parámetros obtenidos del análisis textural correspondientes al óxido de manganeso. El área específica ( $190 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y el volumen de poro ( $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) son obtenidos gracias a que la remoción del surfactante, genera poros en la estructura del óxido. El óxido no presentó microporos (poros con diámetro menor a 2 nm), por lo que toda el área obtenida puede ser accesible a los iones del electrolito que presentan radios de hidratación entre 0.3 y 0.4 nm.<sup>23</sup>

Tabla I. Análisis Textural de K1-L

Muestra	K1-L
Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	190
DTP (nm)	3.6
Área de microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	0
Área disponible ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	190
PDP (nm)	11
Volumen de Poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.5
DTP: distribución de tamaño de poro. PDP: promedio de diámetro de poro.	

El tipo de histéresis obtenida mediante el análisis textural (figura 4), se asocia con una morfología cilíndrica con ambas caras del cilindro abiertas.<sup>24</sup> El hecho de que la curva de la histéresis sea estrecha,

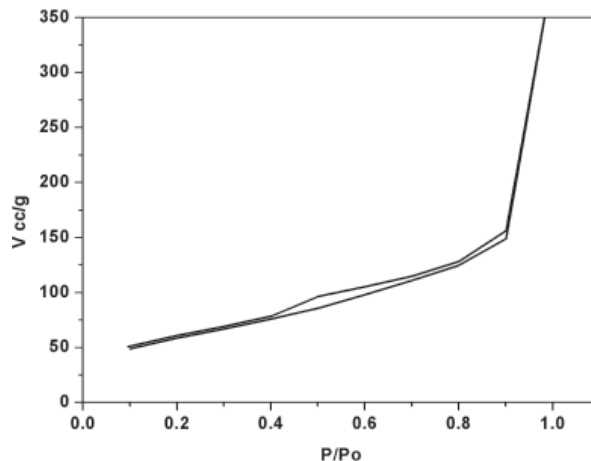


Fig. 4. Isothermas de adsorción-desorción del experimento K1-L.

es señal de que se obtuvieron mesoporos (poros con diámetros mayores a 2 nm) lo que facilita el acceso de los iones a la superficie del material. Sin embargo, como el promedio de diámetro de poro y la distribución de tamaño de poro difieren, es lógico pensar que la distribución de tamaño de poro no es estrecha.

En la figura 5, se presenta el voltamperograma correspondiente al óxido de manganeso K1-L a diferentes velocidades de barrido, el cual muestra un comportamiento pseudocapacitivo hasta una velocidad de barrido de 10 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.<sup>7</sup> En nuestro caso, el comportamiento pseudocapacitivo del

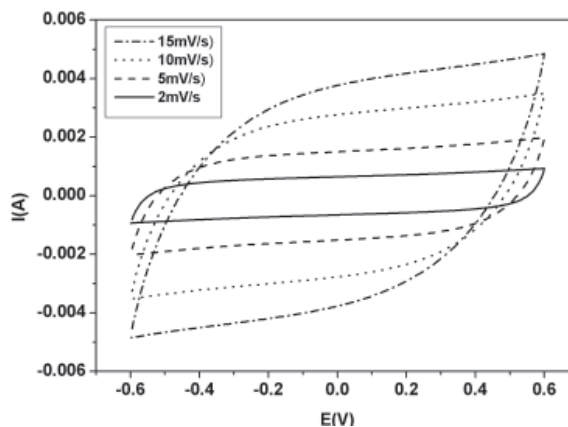


Fig. 5. Efecto de la velocidad de barrido en el comportamiento pseudocapacitivo de K1-L. ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.1\text{M}$ .)



material se debe principalmente 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 del material y que la adsorción de iones  $\text{Na}^+$  se lleva a cabo como lo demostró Bélanger.<sup>8</sup> En la tabla II, se reportan los valores de la capacitancia específica del óxido de manganeso a diferentes velocidades de barrido.

Tabla II. Capacitancia Específica de K1-L.

Velocidad de Barrido (mV/s)	Capacitancia (F/g)	$\Delta V$ (V)
2	140	1.2
5	118	1.2
10	102	1.2
15	86	1.2

Posiblemente la disminución de la capacitancia específica, al incrementarse la velocidad de barrido, se debe a que la velocidad de barrido excede la velocidad a la cual el proceso difusional se lleva a cabo. Bélanger y colaboradores<sup>25</sup> atribuyen la disminución de la capacitancia a una difusión lenta de los iones hacia los poros y grietas del material. Reddy y Ravinder<sup>26</sup> afirman que las altas velocidades de barrido evitan que los iones puedan migrar hacia el interior de los poros y grietas, quedando disponible solamente el área específica externa del material, por lo cual disminuye la capacitancia. A bajas velocidades de barrido, los iones tienen tiempo de migrar y de utilizar toda el área superficial del material (interna y externa) y la capacitancia es mayor.

En la figura 6 (a), se muestra la capacitancia específica del compuesto K1-L en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Al extrapolar la velocidad de barrido hacia el infinito<sup>25,26</sup> se obtiene la capacitancia específica externa del material ( $C_e$ ), que es la carga almacenada en el área específica del material. La figura 6 (b) muestra la capacitancia específica del compuesto K1-L en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. Al extrapolar la velocidad de barrido a cero, se obtiene la capacitancia específica total del material ( $C_T$ ), que es la carga almacenada en toda el área superficial del material. La diferencia de éstas dos capacitancias ( $C_T - C_e$ ) es la capacitancia específica interna ( $C_i$ ), la cual corresponde a la carga almacenada en el área superficial interna y

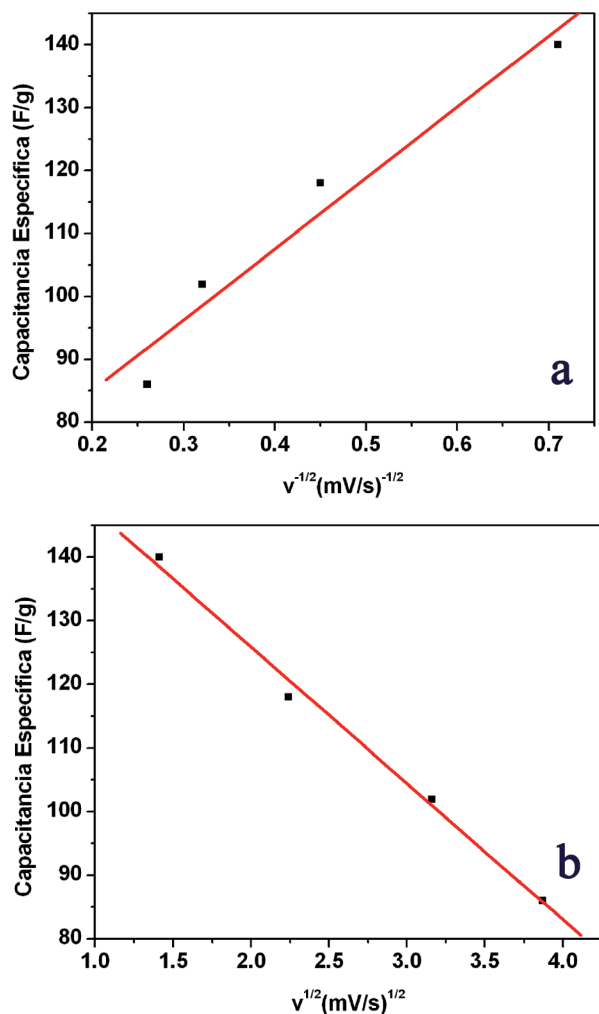


Fig. 6. Capacitancia vs (a)  $v^{-1/2}$  y (b)  $v^{1/2}$ .

menos accesible para los iones.<sup>26,25,27</sup> La capacitancia externa del material ( $C_e$ ) es de 62 F/g. La capacitancia específica total del material es 168 F/g, que sólo se puede obtener a bajas velocidades de barrido. La capacitancia específica interna es 106 F/g, la cual es difícil de obtener porque a altas velocidades de barrido los iones no pueden migrar hacia el área específica total. A una velocidad de barrido de 2 mV/s se alcanza el 84 % de la capacitancia total (140 F/g). La mayoría de los óxidos de manganeso reportados en la literatura como electrodos en capacitores electroquímicos soportan solamente una velocidad de barrido de 2 mV/s, ya que a mayores velocidades pierden el comportamiento pseudocapacitivo. Por lo que preparar un material que soporte una velocidad de 10 mV/s es un avance en el desarrollo de óxidos de manganeso para pseudocapacitores.

Al óxido K1-L se le realizaron 200 ciclos de carga-descarga para observar el comportamiento de la capacitancia en función del número de ciclos. La figura 7 muestra los resultados obtenidos. El compuesto K1-L aumenta su capacitancia (156 F/g) en los primeros ciclos y luego decae a 130 F/g. La variación de la capacitancia en función del número de ciclos puede ser causada por reacciones secundarias en el material lo que conlleva a un cambio en la estructura del material y a una disminución o pérdida de la pseudocapacitancia, que en este caso es del 6%.

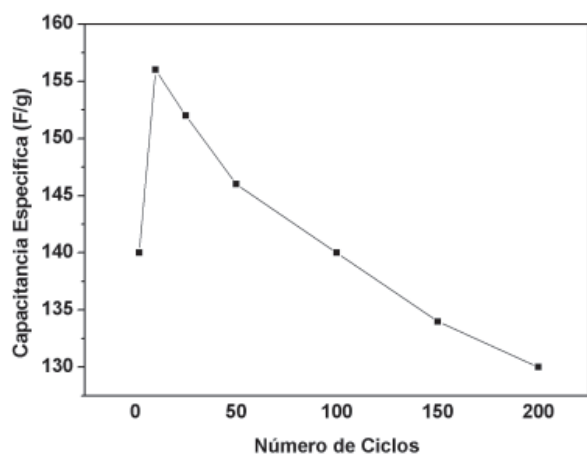


Fig. 7. Capacitancia en función del número de ciclos para K1-L. Velocidad de barrido de 2 mV/s.

## CONCLUSIONES

Se logró sintetizar un óxido de manganeso nanoestructurado mediante la síntesis dirigida por micelas, el cual presentó un comportamiento pseudocapacitivo con una buena estabilidad después de 200 ciclos de carga-descarga. La velocidad de barrido soportada (10 mV/s) indica que el óxido puede descargarse y cargarse más rápido que otros óxidos de manganeso reportados en la literatura. Los valores de capacitancia específica caen en los rangos reportados en la literatura. El análisis de FTIR fue determinante para asignar la fase cristalina al óxido sintetizado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UANL por su apoyo académico mediante los proyectos Paicyt del 2005-2007 y a la Facultad de Ciencias Químicas por la beca otorgada a uno de los autores (RLP).

## REFERENCIAS

1. M. Winter, R. J. Brod. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.* 2004, 104, 4245-4269.
2. Kalakodimi Rajendra Prasad, Kazumichi Koga,† and Norio Miura. Electrochemical Deposition of Nanostructured Indium Oxide: High-Performance Electrode Material for Redox Supercapacitors. *Chem. Mater.* 2004, 16, 1845-1847.
3. V. Subramanian, S. Devan, R. E. White. An Approximate Solution for a Pseudocapacitor. *Journal of Power Sources.* 2004, 135, 361-367.
4. Jiang Junhua, Anthony Kucernak. Electrochemical Supercapacitor Material Based on Manganese Oxide: Preparation and Characterization. *Electrochimica Acta.* 2002, 47, 2381-2386.
5. A. Burke. Ultracapacitors: Why, How, and Where is the Technology. *Journal of Power Sources.* 2000, 91, 37-50.
6. K. Shukla, S. Sampath and K. Vijayamohan. Electrochemical Supercapacitors: Energy Storage Beyond Batteries. *Current Science.* 2000, 79, 1656-1661.
7. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications.* Editorial Kluwer Academics/Plenum Publishers. Primera Edición. 1999.
8. Brousse T., Bélanger D., Toupin M. Charge Storage Mechanism of MnO<sub>2</sub> Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor. *Chem. Mater.* 2004, 16, 3184-3190.
9. Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* 2005, 105, 1025-1102.
10. Rahul P. Bagwe and Kartic C. Khilar. Effects of the Intermicellar Exchange Rate and Cations on the Size of Silver Chloride Nanoparticles Formed in Reverse Micelles of AOT. *Langmuir.* 1997, 13, 6432-6438.
11. Limin Qi, Jiming Ma, Humin Cheng, and Zhenguo Zhao. Reverse Micelle Based Formation of BaCO<sub>3</sub> Nanowires. *J. Phys. Chem. B.* 1997, 101, 3460-3463.

12. Dominic Walsh and Stephen Mann. Chemical Synthesis of Microskeletal Calcium Phosphate in Bicontinuous Microemulsions. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1944-1953.
13. J.H. Fendler. Atomic and Molecular Clusters in Membrane Mimetic Chemistry. *Chem. Rev.* 1907, 87, 877-899.
14. Dennis M. Vriezema, Marta Comellas Aragone`s, Johannes A. A. W. Elemans, Jeroen J. L. M. Cornelissen, Alan E. Rowan, and Roeland J. M. Nolte. Self-Assembled Nanoreactors. *Chem. Rev.* 2005, 105, 1445-1489.
15. Wei-Qiang Han and Alex Zettl. Functionalized Boron Nitride Nanotubes with a Stannic Oxide Coating: A Novel Chemical Route to Full Coverage. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2062-2063.
16. Yujie Xiong, Yi Xie, Jun Yang, Rong Zhang, Changzheng Wu and Guoan Du. In situ micelle-template-interface reaction route to CdS nanotubes and nanowires. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3712-3716.
17. C. N. R. Rao, A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, M. Nath. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78, 1853.
18. Jing-Jong Shyue† and Mark R. De Guire. Single-Step Preparation of Mesoporous, Anatase-Based Titanium-Vanadium Oxide and Its Application. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 12736-12742.
19. Tianyou Peng, Akira Hasegawa, Jianrong Qiu, and Kazuyuki Hirao. Fabrication of Titania Tubules with High Surface Area and Well-Developed Mesoporous Walls by Surfactant-Mediated Templating Method. *Chem. Mater.* 2003, 15, 2011-2016.
20. Silverstein RM. Webster FX. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* New York. John Wiley Sons, Inc. Sexta Edición. 1998.
21. Potter R.M., Rossman G.R. *The Tetravalent Manganese Oxides: Identification, Hydration, and Structural Relationships by Infrared Spectroscopy.* *American Mineralogist.* 1979, 64, 1199-1218.
22. Suib S.L., Aindow M., Shen X., Cai J., Son Y., Liu J. Size Control, Metal Substitution, and Catalytic Application of Cryptomelane Nanomaterials Prepared Using Cross-linking Reagents. *Chem Mater.* 2004, 16, 276-285.
23. Reddy R. G., Reddy R. N. Sol-Gel MnO<sub>2</sub> as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of Power Sources.* 2003, 124, 330-337.
24. De Boer J. *The Structure and Properties of Porous Materials* Editorial Butterworths, Primera Edición. Londres. 1958.
25. Mathieu Toupin, Thierry Brousse, and Daniel Bélanger. Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide. *Chem. Mater.* 2002, 14, 3946-3952.
26. Reddy R. G., Reddy R. N. Synthesis and Electrochemical Characterization of Amorphous MnO<sub>2</sub> Electrochemical Capacitor Electrode Material. *Journal of Power Sources.* 2004, 132, 315-320.
27. Patrick Soudan, J. Gaudet, Daniel Guay, Daniel Bélanger, Robert Schul. Electrochemical Properties of Ruthenium-Based Nanocrystalline Materials as Electrodes for Supercapacitors. *Chem. Mater.* 2002, 14, 1210-1215.

**Ingenierías**  
**en línea**  
<http://ingenierias.uanl.mx>