

Caracterización eléctrica de un óxido de manganeso laminar tipo birnesita

N.P. Arias^a, M.E. Becerra^{a,b} y O. Giraldo^a

^aUniversidad Nacional de Colombia-Sede Manizales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Departamento de Física y Química,

Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales, 170004, Cra 27 No 64-60, Manizales-Colombia,
e-mail: ohgiraldo@unal.edu.co

^bUniversidad de Caldas, Departamento de Química,
Calle 65 No 26-10, Manizales-Colombia.

Received 20 February 2015; accepted 25 June 2015

En este trabajo se reporta la caracterización de un óxido de manganeso sintetizado por rutas de estado sólido, análogo al mineral natural denominado birnesita. Los análisis de difracción de rayos X y el estado promedio de oxidación del manganeso muestran que el material tiene una estructura laminar conteniendo manganeso en estados de oxidación (+4) y (+3). Los resultados de microscopía electrónica, área superficial y tamaño de poro revelan la presencia de micro y mesoporos en el material. La espectroscopía de impedancia sugiere que a altas frecuencias se presenta conducción eléctrica en el volumen y en la frontera de los agregados, en contraste a bajas frecuencias se presenta conductividad iónica asociada a los iones potasio ubicados en la región interlaminar. Los valores de conductividad AC a bajas frecuencias fue de $1.599 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y a altas frecuencias fue de $6.416 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ lo que se asoció a un aumento en la probabilidad de salto electrónico a medida que se incrementó la frecuencia. El material estudiado puede tener aplicaciones en el campo de las baterías, supercapacitores y catálisis heterogénea, entre otros, por lo que profundizar en la comprensión de los procesos de conducción eléctrica aporta información importante para establecer sus aplicaciones potenciales.

Descriptores: Birnesita; espectroscopia de impedancia; salto electrónico; conductividad iónica.

This paper records the characterization of a manganese oxide synthesized by solid state routes which is analogous to natural mineral called birnessite. The analysis of X-ray diffraction and average oxidation state of manganese show that the material has a lamellar structure containing manganese in oxidation states (+4) and (+3). The results of electron microscopy along with surface area and pore size measurements reveal the presence of micro and mesopores in the material. Impedance spectroscopy suggests that high frequency electrical conduction occurs in the volume and on the border of the aggregates; in contrast, ionic conductivity at low frequencies was associated with potassium ions located in the interlaminar region. AC conductivity values at low frequencies were $1.599 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and $6.416 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at high frequencies. These values are associated with an increased probability of electron jumping as frequency increases. These findings contribute to the understanding of electrical conduction processes and provides important information about its potential applications. As a result, this research will prove relevant in the field of batteries, supercapacitors and heterogeneous catalysis, among others.

Keywords: Birnessite; impedance spectroscopy; electron hopping; ionic conductivity.

PACS: 81.70.-q, 72.60.+g, 81.05.Rm,

1. Introducción

Los óxidos metálicos con estructura laminar tienen aplicaciones importantes en diversas áreas como el almacenamiento de energía [1-4], el desarrollo de sensores [5-8], catálisis heterogénea [9,10], entre otros, por su facilidad para hospedar especies iónicas o moleculares [11] dentro de sus poros bidimensionales que permiten la modulación de sus propiedades de forma sistemática. Dentro de los óxidos metálicos laminares de interés tecnológico se encuentran los filomanganatos [12], que presentan algunas propiedades fisicoquímicas [13] similares a los filosilicatos o arcillas catiónicas, pero con la ventaja que en su estructura se encuentran iones de manganeso en diferentes estados de oxidación [14,15] que permite una mayor diversidad en sus propiedades y comportamiento. En estas estructuras el manganeso forma unidades de MnO_6 con los oxígenos unidos al manganeso en coordinación octaédrica, en donde los octaedros se unen por los bordes o las caras para formar láminas que, debido a la presencia de manganeso en estado de oxidación (+4) y (+3), se gene-

ra un exceso de carga negativa. La compensación de carga se logra mediante la inserción de cationes mono o divalentes hidratados en la región interlaminar [12,13] su espaciado basal es de alrededor de 7 Å [12] y puede variar dependiendo del catión o la especie interlaminar [12,13], un esquema que representa la estructura se observa en la Fig. 1. Se ha reportado [13,16], que estas especies iónicas tienen la capacidad de moverse fácilmente en la región interlaminar dado que se pueden reemplazar por otros mediante intercambio iónico [17-22], produciendo en ocasiones ensanchamiento de la región interlaminar [23-26] para dar cabida a especies moleculares o iónicas más voluminosas [13,27] y a una mayor cantidad de agua de hidratación efectiva [23,26]. Las aplicaciones tecnológicas de mayor relevancia se encuentran en dispositivos de almacenamiento de energía como baterías de litio [28] y supercapacitores [29] en los que los procesos de conducción iónica son de importancia para el almacenamiento de energía y como catalizador en reacciones de oxidación [30-32], combustión de carbonilla [33], reacciones fotoelectroquímicas [34] que involucran transferencia de carga

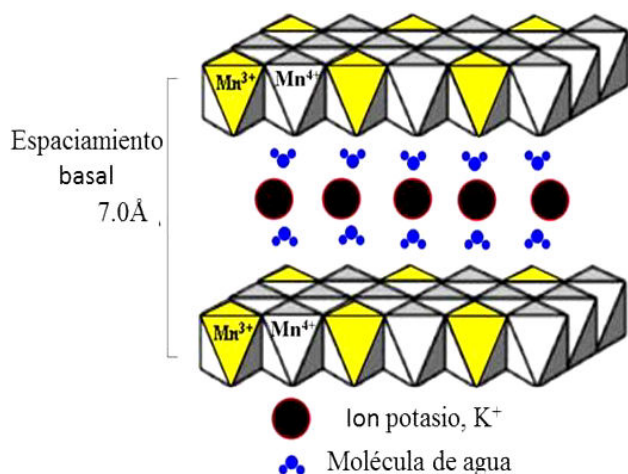


FIGURA 1. Diagrama de poliedros para un óxido de manganeso laminar tipo birnesita.

electrónica. La literatura describe que los óxidos de manganeso pueden adoptar diferentes estructuras y morfologías, y que parámetros como el tamaño de cristal, y el área superficial pueden variar dependiendo del método de síntesis que se utilice [16,27,35-42], permitiendo así modular propiedades del material para su aplicación final. Existen pocos estudios acerca del comportamiento eléctrico de este tipo de materiales en los que relacionen los procesos y mecanismos de transferencia de carga con otros parámetros fisicoquímicos intrínsecos al material [39,42-49]. Entre estos, Frunza y colaboradores [43] reportaron las variaciones de la conductividad a bajas temperaturas en función de la frecuencia en una birnesita sintetizada por una ruta de química suave (sol-gel), determinando que la rotación de las moléculas de agua influía en la respuesta eléctrica del material. Por otro lado, Arias y colaboradores [44], determinaron que la respuesta eléctrica de birnesitas preparadas por un método de química suave (óxido-reducción) dependía adicionalmente del tipo de catión alojado en la región interlaminar, de los procesos de conducción eléctrica intercrystalinos y entre los agregados de partículas.

El material laminar tipo birnesita objeto de este estudio, se sintetizó por reducción térmica de $KMnO_4$ [50,51] y ha sido estudiado principalmente desde el punto de vista estructural [12,51]. Considerando que el análisis eléctrico por espectroscopía de impedancia en materiales laminares de tipo birnesita sintetizadas por rutas de estado sólido es un área inexplorada, el propósito del presente trabajo es ahondar en el entendimiento de los fenómenos de transporte de carga eléctrica en este tipo de materiales, con el objeto de potencializar su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía y en procesos catalíticos.

El presente trabajo parte de la hipótesis de que en los óxidos de manganeso laminares estudiados es posible diferenciar conductividad de tipo electrónica y de tipo iónica, mediante fenómenos bien diferenciados en el material; ya que se esperaría que la presencia de iones manganeso en estado de oxidación (+4) y (+3) dentro de las láminas diera origen

a conductividad de tipo electrónico, proceso que estaría dominado por salto (hopping) de electrones, tal como se presenta en óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita [74-78]. Por otra parte, la conductividad iónica sería originada por la difusión de los iones hidratados presentes en la región interlaminar (iones K^+), teniendo en cuenta que éstos tienen facilidad para moverse y pueden ser reemplazados por procesos simples de intercambio iónico por otros cationes en este tipo de materiales [16-22]. Se espera que realizando medidas de impedancia compleja sea posible diferenciar los procesos de transporte de carga que concurren en el material y distinguir los rangos de frecuencia en los cuales predomina cada tipo de conductividad. Para realizar el estudio se sintetizó un material tipo birnesita, con una estructura bien establecida [12,51], por un ruta de estado sólido que involucra una simple reducción térmica de $KMnO_4$ [50,51].

2. Sección experimental

2.1. Síntesis

El material laminar tipo birnesita se sintetizó por reducción térmica de $KMnO_4$ (JT Baker) a 800°C en aire, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, siguiendo el método reportado por Becerra y colaboradores [33]. El material se secó en aire a 60°C por 24 h y se almacenó a 21°C .

2.2. Caracterización química, morfológica, estructural y textural

La relación K/Mn se determinó por absorción atómica en un espectrómetro Perkin Elmer 3110. Para el análisis, una muestra de 100 mg se disolvió en HCl 37 % y agua destilada desionizada en una relación 2:1 y se calentó hasta la evaporación de la mitad del volumen. El estado promedio de oxidación del manganeso se midió por titulación potenciométrica [52] y la fórmula estructural se calculó asumiendo que el material no contiene vacancias [12,53,54]. La estructura se identificó mediante difracción de rayos X usando un difractor RIGAKU MINIFLEX II equipado con un detector de NaI y radiación de $CuK\alpha$ en el rango de $3-70^\circ$ en 2θ a $2^\circ/\text{min}$. Los análisis de área superficial, tamaño de meso y microporo y las energías de interacción superficial se determinaron a partir de las isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K mediante BET, BJH, HK respectivamente en un equipo Micromeritics ASAP 2020 sobre la muestra previamente desgasificada a 120°C por 12 h. La distribución de energías de interacción superficial se calculó a partir de los datos de adsorción de nitrógeno a través de métodos de la Teoría del Funcional Densidad (DFT) incluidos por defecto en el equipo donde se realizaron las mediciones de adsorción-desorción de nitrógeno. La morfología del material se examinó mediante microscopía electrónica de barrido en un microscopio JEOL JSM 5910 LV con detector SEI a 15 KV.

2.3. Mediciones eléctricas

Para las mediciones eléctricas, el óxido de manganeso laminar tipo birnesita se prensó durante 5 min a 7500 psi. La pastilla de 1.57 mm de espesor se colocó en una celda SOLARTRON 12964A en una configuración de dos puntas. El diámetro del electrodo de trabajo fue de 20.00 mm y el espectro de impedancia se midió a 21°C y 50 % de humedad relativa en el rango de frecuencias comprendidas entre 10.0 MHz a 100 mHz y 100 mV rms amplitud de voltaje en un analizador de ganancia de fase SOLATRON 1260. Los datos se procesaron con el software Z-View® versión 3.0.

3. Resultados y Discusión

3.1. Composición Química, Estructura, Morfología y Textura

El patrón de difracción de rayos X que se muestra en la Fig. 2 presenta picos de difracción en los planos (001) y (002), con espaciamentos de 7.49 Å, 3.67 Å respectivamente, localizados en ángulos de difracción de 11.8°, 24.2° en 2θ . Su ordenamiento estructural, determinado entre 30° y 70° en 2θ como se reporta para materiales laminares [55], está determinado por los picos de difracción con índices de Miller (100), (003), (101), (102), (014), (015), (103), (110) a ángulos de 35.7°, 37.6°, 43.9°, 45.3°, 50.2°, 52.9°, 65.2° en 2θ correspondientes a espaciamentos interplanares de 2.51 Å, 2.39 Å, 2.06 Å, 2.00 Å, 1.82 Å, 1.73 Å y 1.42 Å. Para este material, las reflexiones localizadas en $d_{102}=2.06$ Å y $d_{103}=1.73$ Å son características de una birnesita con una estructura hexagonal [14,56], de acuerdo con lo reportado en la literatura [53,57]. El tamaño de cristal estimado por la ecuación de Debye-Scherrer fue de 61 nm. La relación molar K/Mn fue de 0.48 basado en los resultados de absorción atómica y el estado promedio de oxidación del manganeso medido por titulación potenciométrica [58] fue de 3.64. Teniendo en cuenta los resultados de absorción atómica, estado promedio de oxidación, en la pérdida de masa en nitrógeno hasta 250°C (9 %) y asumiendo que la birnesita no contiene vacancias, de

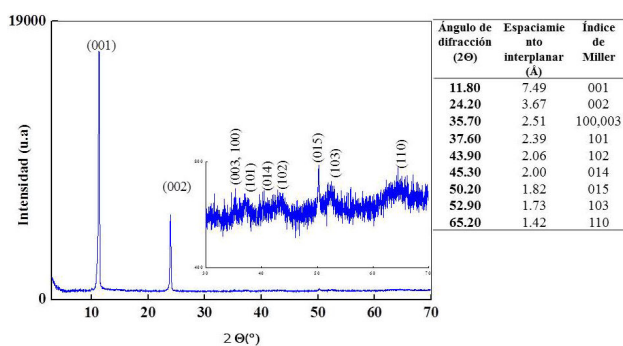


FIGURA 2. Patrón de Difracción de Rayos X obtenido de la Birnesita estudiada que concuerda con un patrón característico de un MnOx laminar. En la tabla se presentan los ángulos de difracción, el espaciamento interplanar y los índices de Miller.

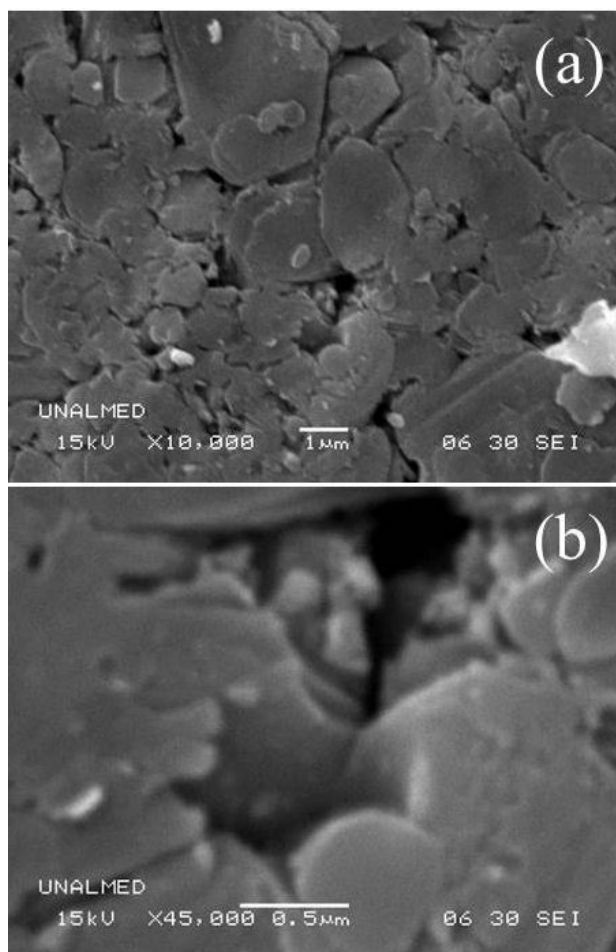


FIGURA 3. Microscopía Electrónica de Barrido para el material laminar (a) 10000X (b) 45000X. Se observan partículas planas de diferentes tamaños que forman agregados.

acuerdo con lo propuesto por Gaillot y colaboradores [53], la fórmula estructural del material sintetizado fue $K_{0.48}(Mn_{0.64}^{2+}Mn_{0.36}^{3+})O_{2.06} \cdot 0.5H_2O$.

La morfología observada para el material es característica de una estructura laminar ordenada con agregados cristalinos compactos (Fig. 3). Los bordes de la pastilla analizada muestran un ordenamiento en su eje transversal y un apilamiento homogéneo y compacto de la estructura en el eje z con respecto al plano de la micrografía con pequeñas fracturas producto del proceso de compresión al que fue sometido para formar la pastilla (Figs. 3a y 3b).

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 que se presenta en la Fig. 4a es del tipo II, que de acuerdo con la definición de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) es característico de materiales con poros de gran tamaño, y la aparición de un ciclo de histéresis del tipo H3 por encima de $P/P_0=0.45$, sugiere que estos poros tienen forma de rendija [59,60] lo cual es característico de los materiales del tipo laminar. La aparición del ciclo de histéresis indica una interacción diferente de las moléculas de nitrógeno con la superficie del material, debido a una evaporación más lenta

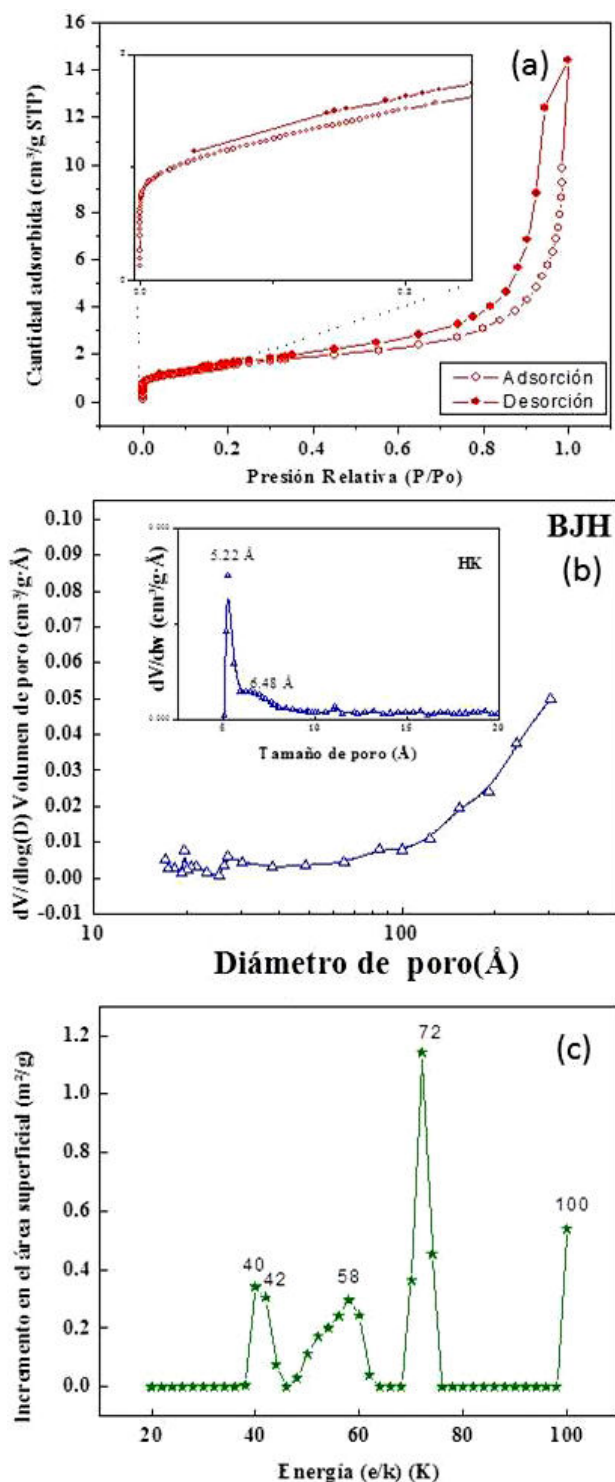


FIGURA 4. Análisis de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (a) isoterma de adsorción-desorción (b) distribución de tamaño de mesoporo obtenido por el método BJH y microporo obtenido por el método HK, (c) energía superficial del material calculada a partir de la interacción de la molécula de nitrógeno con la superficie de las partículas de birnesita mediante DFT.

de las moléculas de nitrógeno durante el proceso de desorción como resultado de los fenómenos de tensión superficial, asociado con el adsorbato (nitrógeno) condensado a la tem-

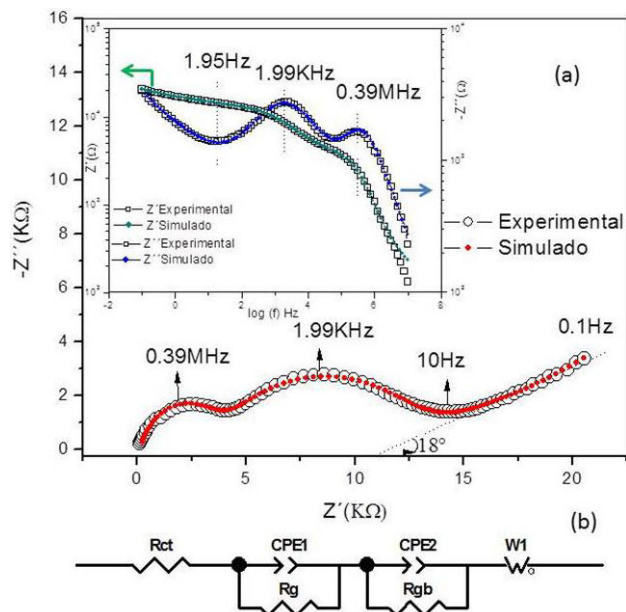


FIGURA 5. (a) Diagrama de Nyquist para la birnesita a 21°C y 50% de humedad relativa. En el inserto: Diagrama de Bode para la impedancia real e imaginaria, (b) Circuito equivalente que tiene significado físico y ajusta los datos experimentales de impedancia.

peratura de análisis [60]. A presiones relativas por encima de 0.9, el rápido incremento en el volumen adsorbido de gas se debe a la condensación del nitrógeno en los poros de mayor tamaño formados entre las partículas, que generan mesoporosidad. A presiones relativas menores de 0.1, la isoterma de adsorción muestra que el adsorbato presenta una gran afinidad por la superficie del sólido lo que sugiere la presencia de microporos. La distribución de mesoporo (Fig. 4b), presenta diversidad en los tamaños de poro que se distribuye entre 19.7 Å, 27.3 Å, 302.9 Å y son los que en mayor medida contribuyen a la adsorción de nitrógeno. La distribución de microporo (inserto en la Fig. 4b) muestra un comportamiento bimodal, propio de una estructura microporosa bien constituida [61], con una distribución aguda centrada en 5.22 Å, un hombro bien definido en 6.48 Å indicado una distribución homogénea de la microporosidad. La distribución de energías de interacción superficial (Fig. 4c), obtenidas mediante DFT, presenta máximos en 40 K, 42 K, 58 K, 72 K y 100 K, reflejando la heterogeneidad energética de la superficie [62]. La contribución energética más intensa la representa el pico en 72 K y corresponde a la interacción O-N₂ [63]. Las energías de interacción que aparecen por debajo de 58 K probablemente estén asociadas a la aparición de mesoporos y a un mejor ordenamiento de la estructura porosa.

3.2. Análisis eléctrico

El diagrama de Nyquist y los diagramas de Bode para las componentes real e imaginaria de la impedancia, se presentan en la Fig. 5a. En esta Figura se diferencian tres regiones, la región I, corresponde al rango de altas frecuencias y está

TABLA I. Parámetros de ajuste del circuito equivalente utilizado para modelar los datos experimentales. Los resultados presentados son el producto de 100 iteraciones y 10 optimizaciones.

Elemento circuital	Valor	Descripción
Rtc	99 $\mu\Omega$	Resistencia de contacto entre el electrodo y la muestra
Rg	3.1 k Ω	Resistencia en volumen
CPE1-T	0.68 nF	Capacitancia del proceso en volumen de acuerdo a la ecuación de impedancia del CPE
CPE1-P	0.88	Exponente para el CPE en volumen
Rgb	8.5 k Ω	Resistencia en frontera de grano
CPE3-T	0.29 μ F	Capacitancia del proceso en frontera de grano de acuerdo con la ecuación de impedancia para el CPE
CPE3-P	0.63	Exponente del CPE para el proceso en frontera de grano
W ₀ -R	22.1 k Ω	Resistencia a la difusión iónica de acuerdo con la ecuación para el elemento tipo Warburg
W ₀ -T	80.53 s	Coefficiente de la ecuación Warburg
W ₀ -P	0.21	Coefficiente de la ecuación Warburg

Ecuación de impedancia para el CPE (Elemento de Fase constante): $Z=1/[T(I*\omega)^P]$.

Ecuación de impedancia para el elemento de tipo Warburg: $Z=R*(ctgh[I*T*\omega]^P)/(I*T*\omega)^P$.

$W_0 - T = L^2/D$ (L es el espesor de difusión efectivo, D es el coeficiente de difusión de la partícula)

En ambas ecuaciones I = raíz cuadrada de (-1) and w = frecuencia angular de la señal AC.

está comprendido entre 10 MHz hasta 63095.73 Hz, la región II (frecuencias medias) entre 63095.73 Hz y 15.84 Hz y la tercera región (bajas frecuencias) desde 15.84 Hz hasta 0.1 Hz. En estas regiones se presentan dos semicírculos centrados bajo el eje real y un comportamiento del tipo Warburg a bajas frecuencias. Los semicírculos distorsionados dan cuenta de la heterogeneidad del sistema bajo estudio, puesto que su comportamiento no es del tipo Debye o ideal [64]. El primer semicírculo se relaciona con el transporte de carga en el volumen (“*bulk*”). El comportamiento a altas frecuencias sugiere un flujo de cargas móviles dentro del volumen del material, fenómeno asociado a un transporte de electrones en respuesta al campo aplicado [65]; la región II se ha asignado al transporte de carga y acumulación de las mismas en las fronteras de grano ó fronteras entre los agregados de partículas [66,67] observadas en los análisis de microscopía electrónica de barrido (Fig. 3). Estas fronteras entre los agregados de partículas pueden contribuir mayoritariamente a la mesoporosidad de acuerdo con las distribuciones de poro presentadas en el análisis textural de la Fig. 4; la región III, exhibe un comportamiento tipo Warburg [65,66] que sugiere difusión iónica, en este caso del ion potasio que se encuentra en la región interlaminar. El material tiene un fuerte efecto capacitivo en las fronteras de los granos debido a que el segundo semicírculo presenta una mayor reactancia capacitiva comparada con la reactancia capacitiva del primer semicírculo (Fig. 5a). Las dispersiones con frecuencias características de 0.39 MHz y 1.99 KHz representan las frecuencias máximas de los procesos de transferencia electrónica en el volumen y en la frontera de grano y sus fenómenos de relajación. La frecuencia donde el régimen pasa a ser de difusión iónica se estimó en 10 Hz con una línea recta que presentó una

pendiente de 18°, los valores de impedancia real e imaginaria para el material en la región I fueron de 2423.7 Ω y 1653.6 Ω tomados en el máximo del primer semicírculo. La impedancia real e imaginaria en la región II, calculada en el punto de máxima relajación, fue de 8144 Ω y de 2756.5 Ω respectivamente. A bajas frecuencias, las distorsiones de las nubes electrónicas del ion potasio provocadas por el campo eléctrico aplicado, inducen una polarización de la carga [65] mientras que a altas frecuencias la interacción del movimiento de los electrones y las deformaciones de la red, originarían una importante interacción electron-fonón (polaron) [68]. Por tanto, la facilidad con que el ion potasio se difunda dentro del material depende adicionalmente de la forma y tamaño de los poros debido a que las longitudes de penetración y la distribución de las líneas de campo eléctrico se ven alteradas por la heterogeneidad del material.

La simulación del circuito equivalente que represente los datos experimentales y que tenga sentido físico, se realizó teniendo en cuenta los resultados de caracterización del material, especialmente de microscopía electrónica de barrido (Fig. 3), que muestra que el material está formado por aglomerados de partículas que conforman estructuras de poros que es coherente con los análisis texturales (Figs. 4a y b) y con las energías de interacción superficial (Fig. 4c). El circuito equivalente resultante (Fig. 5b), es similar al reportado para materiales laminares tipo birnesita sintetizados por rutas de baja temperatura [44,55]. Para incluir las heterogeneidades superficiales, la existencia de poros y los procesos eléctricos que dan surgimiento a una respuesta no ideal en la impedancia capacitiva [69-71], se usaron dentro del circuito dos elementos de fase constante [64,72,69] (CPE1, CPE2) en el rango de altas frecuencias. Los CPE se conectaron en para-

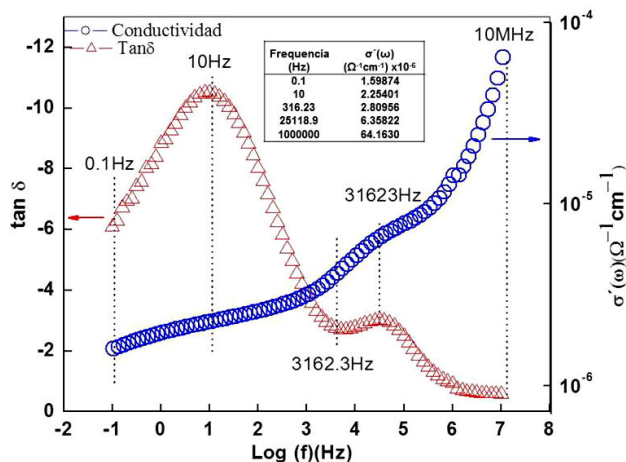


FIGURA 6. Conductividad real y $\tan \delta$ en función de la frecuencia para la birnesita. En la tabla las frecuencias indican los cambios en el comportamiento del transporte de carga en el material.

lelo con sus respectivas resistencias en volumen (R_g) y en frontera de grano (R_{gb}) de tal manera que el circuito en paralelo conformado por $CPE1-R_g$ ajusta los resultados experimentales de los procesos de transferencia de carga en el volumen en el cual están superpuestos procesos de transferencia intracrystalinos e intercrystalinos y el circuito en paralelo conformado por los elementos $CPE2-R_{gb}$, corresponde a los fenómenos en la frontera de grano. Se adicionó un elemento de tipo Warburg abierto ($W1$) (Fig. 5b) para describir el proceso de conducción iónica semi-infinita que sucede a bajas frecuencias y que se asoció a la difusión del ión potasio dentro de la región interlaminar como se ha reportado en estudios previos para difusión del ión sodio en materiales similares [44]. Finalmente, el elemento R_{ct} dentro del circuito representa la resistencia de transferencia de carga entre el electrodo y la muestra. Los circuitos que describen los procesos en volumen, en frontera de grano y de difusión iónica se conectaron en serie debido a que estos suceden de forma consecutiva, además porque los diagramas de Nyquist describen procesos en serie [73] en donde los procesos de transporte se dan por el movimiento de portadores de carga libres. Los resultados del ajuste circuital se presentan en la Tabla I.

La parte real de la conductividad AC (Fig. 6) presenta un comportamiento asintótico a bajas frecuencias y un aumento de la conductividad a medida que aumenta la frecuencia. Existe una diferencia de aproximadamente dos órdenes de magnitud en la conductividad cuando se comparan altas y bajas frecuencias. A frecuencias entre 0.1 y 10 Hz la conductividad aumenta de forma leve, en la región comprendida entre 10 Hz y 316.23 Hz su comportamiento es aproximadamente lineal y por encima de 25118.9 Hz y hasta 10 MHz el material presenta un comportamiento que sigue la “Ley de universal de Jonscher” [73], diferenciándose por tanto tres regiones en las cuales la conductividad tiene los siguientes comportamientos: conductividad iónica y conductividad electrónica de largo y corto alcance respectivamente. Comparando altas y bajas frecuencias se presentó un aumento de

40 veces la conductividad como puede observarse la Tabla inserta en la Fig. 6. El aumento de la conductividad real con el incremento en la frecuencia, en este caso por encima de los 316.23 Hz, sugiere que el proceso es dominado por salto (*hopping*) de electrones [74,75,76] favorecido por la presencia en el material de iones Mn^{3+} que sufren distorsiones Jahn Teller [15,77] y que son importantes para el proceso de salto de los electrones a través de la lámina, fenómeno común en materiales de óxido de manganeso del tipo perovskita (manganitas) y en algunos materiales para baterías recargables de litio tipo espinela [78].

En la Fig. 6, la tangente del ángulo de pérdidas ($\tan \delta$) evidencia dos procesos dispersivos siendo más pronunciado el efecto a 10 Hz. Los picos máximos se presentan a 39811 Hz y 10 Hz que corresponden a las frecuencias en las cuales la onda de campo eléctrico sinusoidal entra en resonancia con el proceso de relajación presentado por el sistema. Estudios que soportan esta idea fueron realizados sobre materiales con estructura tipo holandita [79], en los que además se identificó que existe un máximo en las pérdidas dieléctricas cuando la frecuencia del salto electrónico es igual a la frecuencia del campo eléctrico externo [79]. El mínimo, corresponde a una frecuencia de 3981.2 Hz que se asoció con la frecuencia característica para el paso de un proceso de conducción en volumen a conducción en frontera de grano como se ha reportado para materiales similares [44], lo que sugiere que la mayor contribución a la respuesta eléctrica se da en el volumen del material. Los valores de $\tan \delta$ fueron de -2.5, -1.2, -6.6 evaluados a 39811 Hz, 3981.21 Hz y 10 Hz respectivamente. El signo negativo que aparece en las tangentes del ángulo de pérdidas se refiere al retraso que sufre el vector de desplazamiento eléctrico con respecto a la corriente de desplazamiento y el factor $\tan \delta$ se puede correlacionar con la energía disipada probablemente por efecto Joule [80]. Los picos asimétricos en $\tan \delta$ (Fig. 6), indican que el fenómeno eléctrico involucra procesos de distribución de tiempos de relajación. En la región de altas frecuencias, el material laminar tipo birnesita requiere menor energía para el proceso de transporte electrónico, en contraste a bajas frecuencias requiere mayor energía para el transporte iónico como se evidenció en el aumento de $\tan \delta$. La disminución en la tangente del ángulo de pérdidas a bajas frecuencias puede estar relacionada con el contenido de agua y con las rotaciones que esta molécula sufre cuando es sometida a un campo eléctrico externo y que es importante en el proceso de conducción iónica en los óxidos metálicos tipo birnesita [44].

4. Conclusiones

Se sintetizó con éxito un óxido metálico nanoestructurado por rutas de alta temperatura, análogo al mineral birnesita, cuya estructura hexagonal de fórmula $K_{0.48}(Mn_{0.64}^{4+}Mn_{0.36}^{3+})O_{2.06}0.5H_2O$ presentó agregados de partículas con morfología tipo placa y poros en el rango de micro y el mesoporo. La variación en la respuesta eléctrica fue asociada a procesos de transporte de carga en volumen

y frontera de grano a alta frecuencia y de conducción iónica a baja frecuencia. La elección del circuito equivalente tuvo en cuenta las particularidades encontradas en los análisis fisicoquímicos y éste ajustó a los resultados experimentales. Los valores de la parte real de la conductividad a temperatura ambiente sugieren que el material es semiconductor y los máximos en $\tan \delta$ estuvieron asociados a los requerimientos energéticos para el paso de un proceso de transporte de carga a otro.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Exacta y Naturales y a la Dirección de Laboratorios de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales por la financiación de esta investigación.

1. R. A. Aziz, I. I. Misnon, K. F. Chong, M. M. Yusoff, and R. Jose, *Electrochim. Acta*, **113** (2013) 141.
2. B. L. Ellis and L. F. Nazar, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16** (2012) 168.
3. J. Zhao, J. Chen, S. Xu, M. Shao, D. Yan, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, *J. Mater. Chem. A*, **1** (2013) 8836.
4. J. Zhu, Q. Li, W. Bi, L. Bai, X. Zhang, J. Zhou, and Y. Xie, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 8154.
5. H. Terrones, F. López-Urías, and M. Terrones, *Scientific Reports* **3** (2013) 1549.
6. W. Li, D. Yan, R. Gao, J. Lu, M. Wei, and X. Duan, *J. Nanomater.* **2013** (2013) 1.
7. N. Cherchour, C. Deslouis, B. Messaoudi, and A. Pailleret, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 9746.
8. X. Cui, G. Liu, and Y. Lin, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **1** (2005) 130.
9. S. Cheng, *Catal. Today* **49** (1999) 303.
10. G. Centi and S. Perathoner, *Microporous Mesoporous Mater* **107** (2008) 3.
11. R. Bermejo and M. Deluca, *Handbook of Advanced Ceramics* (2013) pp. 733.
12. A.C. Gaillot, V. A. Drits, A. Manceau, and B. Lanson, *Microporous Mesoporous Mater* **98** (2007) 267.
13. S. L. Brock, N. Duan, Z. R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou, and S. L. Suib, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2619.
14. A. M. Ewen Silvester, and V. A. Drits, *Am. Mineral.* **82** (1997) 962.
15. E. S. Victor A. Drits, Anatoli I. Gorshkov, and Alain Manceau, *Am. Mineral.* **82** (1997) 946.
16. Steven L. Suib, *Acc. Chem. Res.* **41** (2008) 479.
17. W.-T. Jiang, P.-H. Chang, Y.-S. Wang, Y. Tsai, J.-S. Jean, Z. Li, and K. Krukowski, *J. Hazard. Mater.* **250-251** (2013) 362.
18. P. Le Goff, N. Baffier, S. Bach, and J. P. Pereira-Ramos, *Mater. Res. Bull.* **31** (1996) 63.
19. C. L. Lopano, P. J. Heaney, J. E. Post, J. Hanson, and S. Kormani, *Am. Mineral.* **92** (2007) 380.
20. C. L. Lopano, P. J. Heaney, J. Z. Bandstra, J. E. Post, and S. L. Brantley, *Geochim. Cosmochim. Acta* **75** (2011) 3973.
21. B. Ma, W. Hou, Y. Han, R. Sun, and Z.-H. Liu, *Solid State Sciences* **10** (2008) 141.
22. H. Yin, F. Liu, X. Feng, M. Liu, W. Tan, and G. Qiu, *J. Hazard. Mater.* **196** (2011) 318.
23. Z. Sun, D. Shu, H. Chen, C. He, S. Tang, and J. Zhang, *J. Power Sources* **216** (2012) 425.
24. M. Nakayama and M. Fukuda, *Mater. Lett.* **62** (2008) 3561.
25. D. T. Fortin, A. Awaluddin, E. J. Neth, W. S. Willis, S. L. Suib, and C.-L. O'Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2211.
26. H. Cui, X. Feng, W. Tan, J. He, R. Hu, and F. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **117** (2009) 41.
27. M. Nakayama, M. Shamoto, and A. Kamimura, *Chem. Mater.* **22** (2010) 5887.
28. X. Liu, C. Chen, Y. Zhao, and B. Jia, *J. Nanomater.* **2013** (2013) 1.
29. O. Ghodbane, J.-L. Pascal, B. Fraisse, and F. D. R. Favier, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2** (2010) 3493.
30. A. Iyer *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 6474.
31. J. Zhou, L. Yu, M. Sun, S. Yang, F. Ye, J. He, and Z. Hao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 9586.
32. T. Rennert, A. Pohlmeier, and T. Mansfeldt, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2004) 821.
33. M. E. Becerra, N. P. Arias, O. H. Giraldo, F. E. López Suárez, M. J. Illán Gómez, and A. Bueno López, *Appl. Catal. B: Environmental* **102** (2011) 260.
34. B. A. Pinaud, Z. Chen, D. N. Abram, and T. F. Jaramillo, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 11830.
35. E. Eren, H. Gumus, and A. Sarihan, *Desalination* **279** (2011) 75.
36. B. A. M. Figueira, R. S. Angélica, M. L. d. Costa, D. Biggemann, J. M. R. Mercury, and H. Pöllmann, *Microporous and Mesoporous Mater.* **179** (2013) 212.
37. M. Händel, T. Rennert, and K. U. Totsche, *J. Colloid Interface Sci.* **405** (2013) 44.
38. Y. Hu, H. Zhu, J. Wang, and Z. Chen, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 10234.
39. Y. Liu *et al.*, *J. Power Sources* **242** (2013) 78.
40. B. Ming, J. Li, F. Kang, G. Pang, Y. Zhang, L. Chen, J. Xu, and X. Wang, *J. Power Sources*, **198** (2012) 428.
41. L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, and G.-F. Cheng, *Mater. Res. Bull.* **42** (2007) 159.

42. X. Zhang, P. Yu, H. Zhang, D. Zhang, X. Sun, and Y. Ma, *Electrochim. Acta* **89** (2013) 523.
43. L. Frunza *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 5166.
44. N. P. Arias, M. T. Dávila, and O. Giraldo, *Ionics* **19** (2013) 201.
45. A. Cormie, A. Cross, A. F. Hollenkamp, and S. W. Donne, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 7470.
46. Z. Fan, M. Xie, X. Jin, J. Yan, and T. Wei, *J. Electroanal. Chem.* **659** (2011) 191.
47. S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, and N. Baffier, *J. Power Sources* **109** (2002) 262.
48. G. Wang, G. Shao, J. Du, Y. Zhang, and Z. Ma, *Mater. Chem. Phys.* **138** (2013) 108.
49. G. Zhu, L. Deng, J. Wang, L. Kang, and Z.-H. Liu, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **434** (2013) 42.
50. C. Kappenstein *et al.*, *Appl. Catal. A: General* **234** (2002) 145.
51. A.-C. Gaillot, D. Flot, V. A. Drits, A. Manceau, M. Burghammer, and B. Lanson, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4666.
52. J. Luo, Q. Zhang, A. Huang, O. Giraldo, and S. L. Suib, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 6106.
53. A.-C. Gaillot, D. Flot, V. A. Drits, A. Manceau, M. Burghammer, and B. Lanson, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4666.
54. A.-C. Gaillot, V. A. Drits, A. Plancon, and B. Lanson, *Chem. Mater.* **16** (2004) 1890.
55. V. A. Drits and C. Tchoubar, *X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures: Theory and Applications to Microdivided Silicates and Carbons* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990), 1 edn., pp. 371.
56. V. A. Drits, E. Silvester, A. I. Gorshkov, and A. Manceau, *Am. Mineral.* **82** (1997) 946.
57. S. H. Kim, S. J. Kim, and S. M. Oh, *Chem. Mater.* **11** (1999) 557.
58. G.-G. Xia *et al.*, *Chem. Mater.* **13** (2001) 1585.
59. K. S. W. Sing *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
60. J. B. Arnott, R. P. Williams, A. G. Pandolfo, and S. W. Donne, *J. Power Sources* **165** (2007) 581.
61. J. C. Villegas, O. H. Giraldo, K. Laubernds, and S. L. Suib, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 5621.
62. J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **437** (2013) 3.
63. M. W. Maddox, J. P. Olivier, and K. E. Gubbins, *Langmuir* **13** (1997) 1737.
64. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy. theory, Experiments and applications* (Wiley Interscience, 2005), Segunda edn.
65. M. S. Doescher *et al.*, *Anal. Chem.* **77** (2005) 7924.
66. S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, and N. Baffier, *J. Power Sources* **109** (2002) 262.
67. P. Knauth, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2495.
68. Professor Dr. Otfried Madelung, *Introduction to Solid-State Theory* (Springer Berlin Heidelberg, 1978), Vol. 2, Springer Series in Solid-State Sciences.
69. E. Horopanitis, G. Perentzis, and L. Papadimitriou, *J. Solid State Electrochem* **11** (2007) 1171.
70. K. Funke, *Solid State Ionics* **18-19** (1986) 183.
71. J. Ross Macdonald, *J. Non-Cryst. Solids* **212** (1997) 95.
72. D. D. Macdonald, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 1376.
73. A. K. Jonscher, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **32** (1999) R57.
74. C. Lee, S. Lee, C. Sul, and S. Bae, *Physica B: Condensed Matter* **239** (1997) 316.
75. J. R. Macdonald, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 052205.
76. M. Pollak, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** (1981) 2977.
77. L. Liu, Q. Feng, K. Yanagisawa, and Y. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000) 2047.
78. J. R. Dygas, M. Kopec, F. Krok, and C. M. Julien, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 4384.
79. M. A. Ahmed, N. Okasha, and M. A. Gabal, *Mater. Chem. Phys.* **99** (2006) 197.
80. J. M. Albella and J. M. Martinez-Duart, *Fundamentos de Electronica Fisica y Microelectronica* (Addison-Wesley Iberoamericana S.A, Wilmington-Delaware, 1996).