

**Caracterización química y morfológica  
del  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  nanoestructurado obtenido  
a partir de solución industrial de sulfato de níquel**

**Chemical and morphological characterization  
of nanostructured  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  obtained from nickel  
sulphate industrial solution**

Orleidy Loyola-Breffe<sup>1</sup>, Elvira Leyva-Navarro<sup>2</sup>, Deisy Cisneros-Sánchez<sup>2</sup>, Yunior Correa-Cala<sup>1</sup>, Daniel Alberto García-Torres<sup>1</sup>, Edelio Danguillecourt-Alvarez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Moa, Holguín, Cuba.

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones del Níquel, Moa, Holguín, Cuba.

\*Autor para la correspondencia: [edalvarez@ismm.edu.cu](mailto:edalvarez@ismm.edu.cu)

## Resumen

El propósito de este trabajo fue la obtención y caracterización química y morfológica del hidróxido de níquel funcionalizado con manganeso a partir de un licor industria de sulfato de níquel (II). La investigación se realizó a diferentes proporciones de Ni/Mn, bajo condiciones experimentales controladas. El hidróxido obtenido se caracterizó mediante espectrofotometría de absorción atómica, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con trasformada de Fourier (FTIR), microscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (MEB) y adsorción de  $\text{N}_2$ . Los patrones de DRX confirmaron la formación del hidróxido de níquel (II) en su fase beta, como fase mineralógica principal, a las diferentes relaciones molares estudiadas. Estos resultados fueron corroborados con las demás técnicas empleadas. El contenido de Ni varía en función de las proporciones molares desde 44,8 % hasta 51,5 %. Por su parte, las imágenes de MEB mostraron la formación de nanoláminas entrelazadas en forma de flores; a pH 11 y a pH 13 se forman aglomerados de partículas. Las isothermas de adsorción exhibieron materiales mesoporosos con área superficial adecuada. Por último, empleando soluciones industriales de sulfato de Ni, dopadas con solución de sulfato de manganeso (II) en las condiciones experimentales establecidas, se obtienen los hidróxidos dobles laminares (HDL) de Ni/Mn.

**Palabras clave:** hidróxido de níquel (II), hidróxidos dobles laminares de Ni/Mn, Baterías de Ni/Fe.

### Abstract

The purpose of this work was to obtain and characterize the chemical and morphological composition of manganese functionalized nickel hydroxide from a nickel (II) sulphate liquor. The research was carried out at different ratios of Ni/Mn under controlled experimental conditions. The hydroxide obtained was characterized by atomic absorption spectrophotometry, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman microscopy, scanning electron microscopy (REM) and N<sub>2</sub> adsorption. XRD standards confirm the formation of nickel (II) hydroxide in its beta phase, as the main mineralogical phase, at the different molar ratios studied. The results obtained were corroborated with the other techniques used in the study. The content of Ni varies according to molar proportions from 44.8% to 51.5%. The REM images showed forming flower-shaped intertwined nanosheets with PH 11 and 13, creating particle clusters. Adsorption isotherms show mesoporous materials with adequate surface area. Finally, Ni/Mn lamellar double hydroxides (HDL) are obtained using industrial Ni sulfate solutions doped with manganese (II) sulfate solution under the established experimental conditions.

**Keywords:** nickel (II) hydroxide, Ni/Mn double laminar hydroxides, batteries of Ni/Fe

## 1. INTRODUCCIÓN

Cuba apuesta por incrementar el aprovechamiento de la energía renovable, fundamentalmente la producida por la biomasa, la eólica y la fotovoltaica. Tal propósito requiere de bancos de dispositivos para el almacenamiento de la energía obtenida, como es el caso de las baterías de Ni/Fe diseñadas por Tomás Edison. Estas baterías recargables presentan valores de energía específica superiores a 50 Wh/kg, número de ciclos de carga/descarga por encima de 2 000 veces, manteniendo al menos el 80 % de la carga inicial; son de fácil mantenimiento y reciclaje. Las mismas están compuestas de hidróxido u oxihidróxido de níquel en las placas positivas e hidróxido u oxihidróxido de hierro en las negativas, con un electrolito de hidróxido de potasio (Warsi *et al.*, 2014).

El hidróxido de níquel (II) es un material de gran interés por sus diversas aplicaciones; por ejemplo, es el principal precursor de níquel, en la producción de aleaciones o acuñación de moneda y para obtener óxido de níquel, comúnmente utilizado como catalizador o en la industria cerámica (Silva *et*

*al.*, 2010; Polo, 2012). Por su alta capacidad específica teórica (289 mAh/g) y su relativamente bajo costo, se emplea en sistemas electroquímicos como, las baterías recargables, celdas de combustible y los supercondensadores asimétricos, electrolizadores, celdas electro-sintéticas, dispositivos electrocrómicos por ser un material electroquímicamente activo, con la capacidad de oxidarse y reducirse de forma reversible (Leyva-Navarro *et al.*, 2023). Se reporta como un semiconductor de tipo "p" y se caracteriza por su baja conductividad eléctrica ( $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  S/cm), lo que ha permitido se hayan desarrollado múltiples investigaciones encaminadas a mejorar esta propiedad, debido a su importancia para el buen desempeño de los sistemas electroquímicos (Shakir *et al.*, 2020). Algunos de los estudios realizados con este fin incluyen el dopaje con otros metales (Kulkarni *et al.*, 2013).

Las investigaciones que se vienen desarrollando en los últimos tiempos trabajan en el mejoramiento de las propiedades electroquímicas del material activo en los electrodos, para aumentar su rendimiento, obteniendo el hidróxido de níquel dopado con otros metales como el Co, Mn, Cr, Al y otros (Jayashree & Kamath, 2002).

El uso de elementos dopantes en el hidróxido de níquel (material activo) tiene como principal objetivo mejorar el rendimiento del electrodo, ya que este está limitado por las reacciones químicas de las especies participantes o por los efectos negativos que se producen durante los ciclos repetitivos de carga descarga. Como propósito se trata de incrementar la capacidad específica de carga práctica del material activo; mejorar las propiedades mecánicas y mejorar la conductividad eléctrica del material activo, especialmente en el estado reducido, mejorando así la reversibilidad de la reacción (Laipan, 2020).

La comunidad científica mundial trabaja en la obtención de microestructuras complejas, en el desarrollo de nuevos materiales o la unión de materiales conocidos, en forma de multicapas, recubrimientos (Polo, 2012) y otras estructuras (en la que predominen poros abiertos) que favorezcan la transferencia de electrones en los ciclos carga descarga. Con el uso de manganeso como dopante, solo y combinado con carbón u otros iones metálicos, o compuestos, se ha trabajado en el mejoramiento electroquímico, la capacitancia específica y otras propiedades de los electrodos en supercondensadores y baterías (Kosova *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2020).

Una de las tendencias en la preparación de los hidróxidos laminares de Ni/Mn ha sido la precipitación del HDL sobre un elemento conductor, con vista a mejorar las propiedades electroquímicas. Con este propósito se han usado metales y óxidos de metales soportados o no sobre espumas de níquel; sobre

carbón (Yu *et al.*, 2017); en compuestos sulfurados (Chen *et al.*, 2020; Guo *et al.*, 2022), entre otros.

Para la producción de hidróxido de níquel (II) tradicionalmente se han utilizado disoluciones de sales de alta pureza. Pero no se ha explorado el empleo de disoluciones industriales obtenidas a partir de productos intermedios o licores originados en los procesos químicos-metalúrgicos (Cisneros-Sánchez *et al.*, 2020; Cisneros-Sánchez *et al.*, 2021; Leyva-Navarro *et al.*, 2023).

Esto permite abaratar el costo de las materias primas, reducir el impacto medio ambiental de los procesos y aprovechar las diferentes especies metálicas contenidas en las disoluciones para mejorar el desempeño electroquímico de baterías.

Desde este punto de vista, se aprovecha una disolución multi-componente de sulfato de níquel, obtenida a partir del sulfuro de níquel de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara como materia prima para obtener hidróxido de níquel (II), sobre la base de algunas investigaciones realizadas con anterioridad, para la obtención del hidróxido de níquel dopado con manganeso.

Por tanto, el propósito de este trabajo fue caracterizar desde el punto de vista químico y morfológico el hidróxido de níquel dopado con manganeso, obtenido a partir de la disolución del sulfuro de níquel de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara, para su evaluación como material activo en los dispositivos de almacenamiento de energía del tipo Ni/Fe.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El hidróxido doble de níquel y manganeso se obtuvo a partir del licor industrial de sulfato de níquel, resultante de la lixiviación del sulfuro de níquel producido por el proceso Caron de Moa. Este licor presenta una concentración de 57,8 g/L de níquel, con otras especies metálicas disueltas; muy diferente a las concentraciones de los licores tradicionales usados con este fin en la producción de baterías recargables o super-condensadores, en el que se utilizan reactivos químicamente puros (Young *et al.*, 2017). En la Tabla 1 se muestra la composición química del licor.

Tabla 1. Composición química de la solución de sulfato de níquel (II)

Elementos	Ni	Co	Fe	Cu	Zn	Mg	Mn	Ca	Na
Concentración (g/L)	57,8	1,63	0,11	0,06	0,02	0,13	0,19	0,04	0,05

Los reactivos que se utilizaron en los experimentos fueron:

- Hidróxido de amonio (25 % en peso, Merck, Alemania)
- Hidróxido de sodio (98 % de pureza, Merck, Alemania)
- Sulfato de manganeso monohidratado ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 98% de pureza, Merck, Alemania), con el que se preparó una solución con 58 g/L de Mn en agua destilada
- Solución de sulfato de níquel industrial ( $\text{NiSO}_4$ ).

### 2.1. Procedimiento utilizado en la síntesis de los hidróxidos dobles de Ni/Mn

El hidróxido doble de níquel y manganeso se obtiene mediante precipitación química, a partir de las soluciones iniciales de  $\text{NiSO}_4$  y  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Las que reaccionan primeramente con hidróxido de amonio para formar un complejo amoniacal. Posteriormente, se adiciona una solución de hidróxido de sodio hasta alcanzar el pH requerido, y mantener en agitación durante 3 h, para obtener finalmente el  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  con pequeñas cantidades de otras especies metálicas. El proceso tiene lugar en un reactor de laboratorio, bajo condiciones controladas de temperatura (70 °C), pH (11 y 13), concentraciones de reactivos y frecuencia de agitación (1 000 rpm). Se utilizaron relaciones molares de Ni/Mn (%) de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50; con las que se experimentaron tanto a pH 11 como a pH 13. Los productos de la síntesis se filtraron y lavaron en cuatro etapas; posteriormente se secaron a temperatura constante de 80 °C durante 12 h, y luego de la pulverización se les realizó la caracterización química y morfológica.

### 2.2. Técnicas analíticas empleadas en la caracterización

La composición química de las materias primas y productos obtenidos se determinó en un espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo SOLAR 929, UNYCAM. Las fases mineralógicas presentes en el producto precipitado, se determinaron por difracción de rayos x, en un difractómetro X'PERT3 de PANalytical; y para el análisis cualitativo de fases se utilizó el programa *Crystallographica Search-Match*. Las muestras fueron analizadas, además, por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro de IR de marca Perkin-Elmer, Spectrum RXI en la región de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . La Microscopía Raman Confocal se realizó en un microscopio marca OLYMPUS, modelo BX-43 y un espectrómetro Raman de la marca HORIBA modelo XploRA PLUS. Las imágenes y espectros se procesaron mediante el software LabSpec 6. La morfología superficial y la

microestructura de los productos obtenidos se investigaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE SEM JEOL JSM-7600F), y un equipo ASAP 2020 V3.03 E de Micromeritics para la adsorción de  $N_2$  por el método volumétrico. Las áreas superficiales específicas y la distribución del tamaño de los poros se calcularon mediante los modelos BET (Brunauer-Emmet-Teller) y BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para evaluar la funcionalización del hidróxido de níquel con manganeso, se realizaron diferentes corridas experimentales, siguiendo el procedimiento propuesto. Los parámetros, temperatura, agitación mecánica, y tiempo de reacción se mantienen constantes para todos los experimentos. Como resultado del procedimiento de síntesis empleado, se obtiene un producto sólido marrón, que varía en su intensidad a medida que se incrementa el contenido de manganeso, correspondiente con lo reportado por Anandan *et al.* (2014).

La Tabla 2 muestra los resultados de la composición química de los productos obtenidos. Puede observarse que además de Ni y Mn como principales elementos, el precipitado obtenido, a diferentes pH y con diferentes relaciones Ni/Mn, presentan otros elementos metálicos en su composición química, los que por su contenido se pueden considerar como impurezas. Esto es consecuencia del empleo de licores industriales, lo que difiere de los trabajos reportados que se basan en la síntesis a partir de reactivos químicamente puros. Teniendo en cuenta que muchos trabajos (Gamil *et al.*, 2020; Jayashree & Kamath, 2002) informan la necesidad de dopar al hidróxido de níquel con otros elementos de transición como el Mn, Co, Cr, etc. consideramos que no deben influir de forma negativa en las propiedades electroquímicas del producto obtenido, no obstante es necesario evaluar la influencia de estas impurezas en las propiedades electroquímicas y eléctricas del HDL  $Ni_xMn_{(1-x)}(OH)_2$ , para su posible aplicación en los dispositivos de almacenamiento de energía.

En la Figura 1 se representa la variación de la relación molar Ni/Mn en función del contenido de los metales en el sólido precipitado a pH 11 y pH 13. Se aprecia que en la medida que varía la relación molar Ni/Mn, se incrementa el contenido de Mn (desde 5,47 % hasta 28,20 %), y se reduce el contenido de níquel (desde 59,52 % hasta 31,82 %) en ambos valores de pH. Se observa que el contenido de cobalto se comporta de forma similar al del níquel, disminuyendo con la disminución de la relación Ni/Mn.

Tabla 2. Composición química del  $Ni_xMn_{(1-x)}(OH)_2$  (%)

$NiMn(OH)_2$	pH	Ni	Mn	Co	Fe	Cu	Zn	Mg	Na	Ca	SO <sub>4</sub>	Cr
$Ni_{0,9}Mn_{0,1}(OH)_2$		59,52	5,47	1,13	0,08	0,02	0,03	0,39	0,02	0,58	1,04	0,01
$Ni_{0,8}Mn_{0,2}(OH)_2$		55,14	10,19	1,12	0,08	0,02	0,03	0,38	0,02	0,58	1,43	0,01
$Ni_{0,7}Mn_{0,3}(OH)_2$	11	50,17	15,51	1,08	0,04	0,01	0,01	0,08	0,05	0,44	0,78	0,01
$Ni_{0,6}Mn_{0,4}(OH)_2$		45,76	21,02	0,93	0,02	0,01	0,01	0,07	0,03	0,56	0,75	0,01
$Ni_{0,5}Mn_{0,5}(OH)_2$		39,34	24,38	0,04	0,02	0,00	0,00	0,06	0,03	0,13	-	0,00
$Ni_{0,9}Mn_{0,1}(OH)_2$		57,14	5,51	1,29	0,05	0,02	0,02	0,10	0,14	0,50	0,70	0,01
$Ni_{0,8}Mn_{0,2}(OH)_2$		52,16	10,32	1,18	0,02	0,01	0,01	0,09	0,04	0,58	0,78	0,01
$Ni_{0,7}Mn_{0,3}(OH)_2$	13	42,36	15,92	1,07	0,04	0,01	0,01	0,08	0,05	0,43	0,71	0,01
$Ni_{0,6}Mn_{0,4}(OH)_2$		36,92	18,52	0,82	0,02	0,00	0,00	0,07	0,03	0,15	0,54	0,00
$Ni_{0,5}Mn_{0,5}(OH)_2$		31,82	28,20	0,71	0,02	0,00	0,00	0,10	0,02	0,16	0,63	0,01

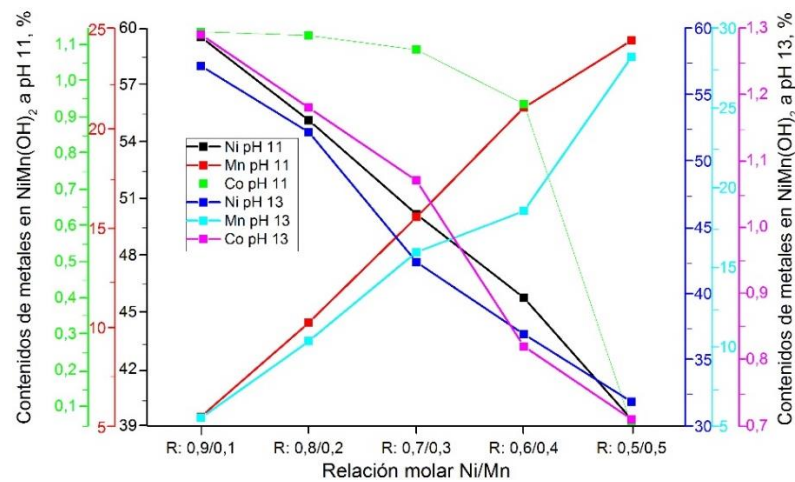


Figura 1. Comportamiento del Ni, Mn y Co en los  $Ni_xMn_{(1-x)}(OH)_2$  a pH 11 y 13.

Además, se puede apreciar que, para los dos valores de pH estudiados, la relación del contenido de Ni y Mn en el precipitado, se comporta de forma similar. Tal resultado sugiere que se ha producido la co-precipitación del Ni con el manganeso, además del cobalto, confirmando la posibilidad de la formación de un hidróxido doble laminar de níquel y manganeso independientemente del pH de precipitación.

Del análisis cualitativo por difracción de RX, de fases de las muestras obtenidas en las condiciones de trabajo (Figuras 2 y 3), se pudo precisar que el precipitado obtenido corresponde al hidróxido de níquel (II) en su fase cristalográfica  $\beta$ . Las difracciones que se producen a valores de  $2\theta$  de  $19,26^\circ$ ,  $33,06^\circ$ ,  $38,44^\circ$ ,  $51,82^\circ$ ,  $59,07^\circ$ ,  $62,63^\circ$ ,  $69,45^\circ$ ,  $72,78^\circ$  y  $82,53^\circ$  son típicas de la fase hexagonal del  $\beta$ - $Ni(OH)_2$  (JCPDS PDF: 14-0117), y se

refieren a los planos (001), (100), (101), (102), (110), (111), (200), (201) y (202) respectivamente, lo que confirma la formación de la fase  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (Silva *et al.*, 2010; Kosova *et al.*, 2007). La elevada intensidad y el ancho de los picos de difracción sugieren que el material es nanocrystalino, lo que debe favorecer sus propiedades electroquímicas cuando se evalúen como electrodos para baterías de Ni/Fe.

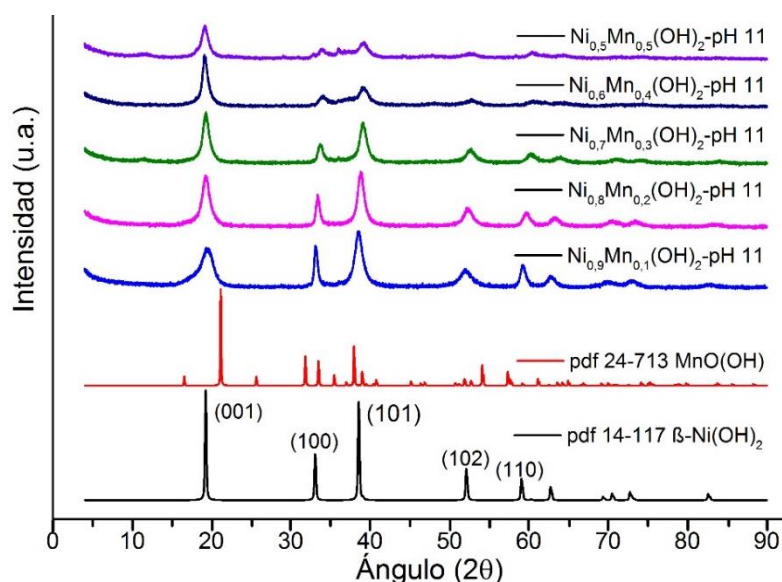


Figura 2. DRX de  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  a pH 11.

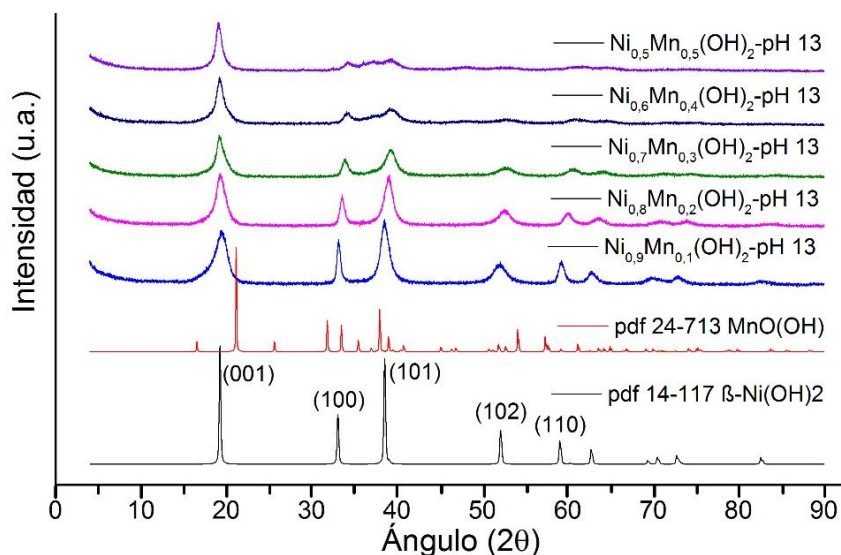


Figura 3. DRX de  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  a pH 13.

Todos los difractogramas, tanto a pH 11 como a 13, muestran que los productos obtenidos, mediante el método de síntesis en las condiciones establecidas, presentan características cristalográficas similares entre ellas, respecto a la posición angular y la intensidad de los picos de difracción,



independientemente del incremento del contenido de manganeso. Las intensidades relativas son variables, lo cual es consecuente con las diferencias en la cristalinidad.

Al comparar entre los patrones de difracción de las muestras obtenidas con el patrón reportado para el  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, se observa que en la medida que se incrementa el contenido de Mn desde 10 % hasta 50 % en el hidróxido, el máximo de difracción correspondiente al plano 001 ( $2\theta=19,26^\circ$ ) se desplaza ligeramente hacia ángulos menores. Este comportamiento se debe a la influencia del manganeso en la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (001) y está relacionado con la inserción y sustitución de átomos de níquel por los átomos de manganeso mediante un proceso de sustitución isomorfa. Por otra parte, los picos correspondientes a los ángulos de difracción  $2\theta=33,18^\circ$ ;  $38,52^\circ$ ;  $52,32^\circ$ ; y  $59,11^\circ$  se desplazan ligeramente hacia ángulos superiores. Igualmente, la intensidad de los picos va disminuyendo a medida que se incrementa el contenido de manganeso.

La baja intensidad de los picos puede atribuirse a que con el incremento del contenido de Mn en el hidróxido ocurre una disminución en el grado de cristalinidad del  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ . Este efecto de disminución de la cristalinidad de los hidróxidos dopados con manganeso puede tener una marcada influencia en el área superficial y la porosidad del material, lo que puede influir positivamente en las propiedades electroquímicas del material.

Independientemente del pH de síntesis, no se evidencia la formación de otras fases relacionada con compuestos del manganeso como el  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnO}(\text{OH})$  o el  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  de forma independiente, confirmado a partir de la comparación con lo reportado en el JCPDS pdf: 24-0713 como fase de oxihidróxido de manganeso. Lo antes mencionado fue corroborado realizando la síntesis bajo estas mismas condiciones, empleando la solución de  $\text{MnSO}_4$ , donde se logra precipitar como producto la espinela de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), (Figura 4). Sin embargo, cuando se realiza la precipitación del hidróxido de níquel, en presencia de sulfato de manganeso, solo es posible la formación del hidróxido doble laminar (HDL)  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ .

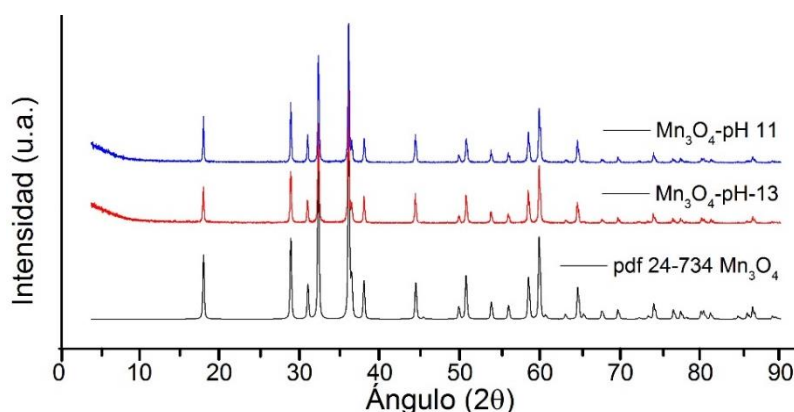


Figura 4. DRX de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pH 11 y 13.

Este análisis ha permitido confirmar que empleando soluciones industriales de sulfato de níquel, adicionando cantidades adecuadas de sulfato de manganeso, tanto a pH 11 como a pH 13, se forma el  $\beta$ -Ni<sub>x</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>(OH)<sub>2</sub> bajo las condiciones experimentales estudiadas, concordando con lo reportado por Cisneros-Sánchez *et al.* (2015).

Las estructuras químicas de los Ni<sub>x</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>(OH)<sub>2</sub> fueron estudiadas por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). En las Figuras 5 y 6 se muestra el espectro de infrarrojo FTIR de las muestras obtenidas a pH 11 y 13, respectivamente. Todas las muestras presentan bandas bien definidas a  $\sim 3637\text{ cm}^{-1}$ , que representan las vibraciones de estiramiento O-H del agua de humedad, muy característico en los  $\beta$  hidróxidos de níquel; las bandas de absorción a  $\sim 1631\text{ cm}^{-1}$  pertenecen al O-H del agua de absorción entre capas en Ni<sub>x</sub>Mn<sub>(1-x)</sub>(OH)<sub>2</sub>. Las bandas 529 y  $459\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los modos de vibración de los enlaces M-O-H y M-O, que es una propiedad típica del hidróxido de tipo  $\beta$  (Vidotti *et al.*, 2010). Mientras tanto, las bandas anchas en  $3435\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración del agua intercalada situada en la estructura interlamilar. Las bandas representadas entre  $1042\text{ cm}^{-1}$  y  $1112\text{ cm}^{-1}$  pueden corresponderse a los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  que quedan como impurezas en el sólido. Por tanto, los análisis de FTIR corroboran junto a la DRX la formación del hidróxido doble de Ni/Mn (Chen *et al.*, 2016).

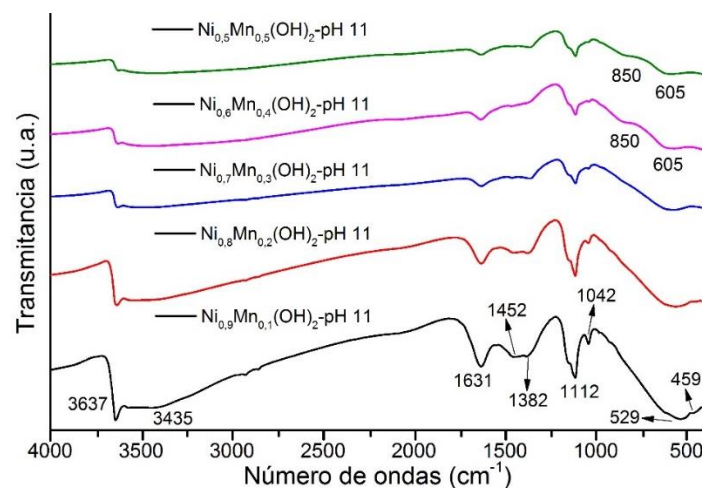


Figura 5. FTIR del  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  a pH 11.

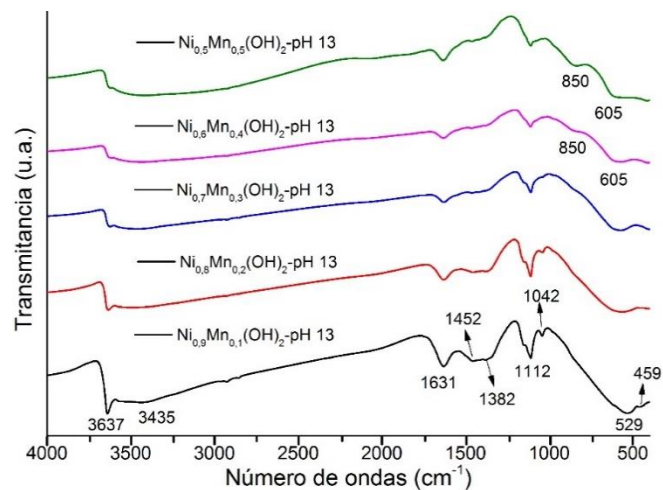


Figura 6. FTIR del  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  a pH 13.

Las muestras de  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  fueron analizadas además por espectroscopia Raman Confocal. En el análisis se denotan similitudes en grupos de muestras, respecto a su composición química, según la relación Ni/Mn. Los espectros Raman de las muestras a y d (Figura 7), con 10 % de Mn, presentan picos a una frecuencia de  $443 \text{ cm}^{-1}$ , lo que se debe al modo de estiramiento Ni-OH/Mn-OH, con abundante presencia de hidróxido de Níquel ( $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ).

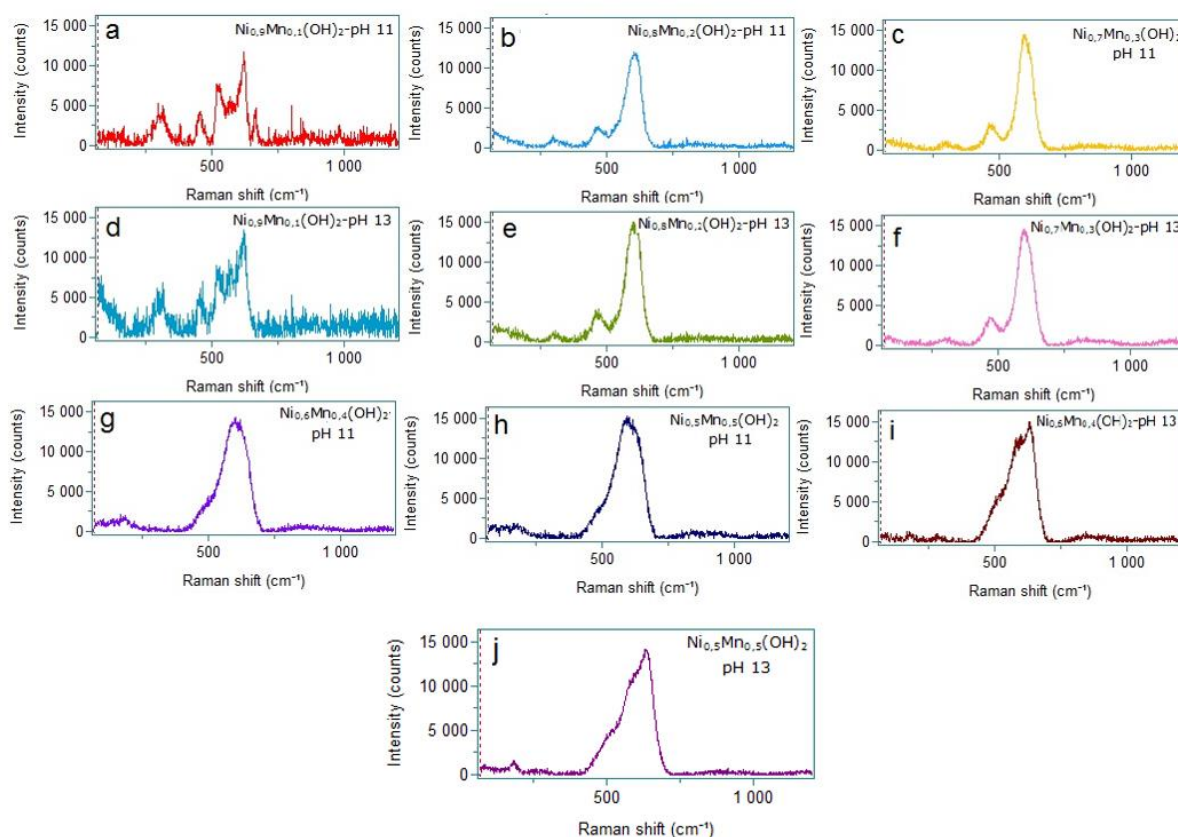


Figura 7. Espectrometría Raman de los  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$ .

Los espectros Raman de las muestras b, c, e y f (con 20 % y 30 % de Mn), presentan un pico a los  $597\text{ cm}^{-1}$  de frecuencia, lo que puede asignarse al enlace Me-O-Me. Por su parte, los espectros de las muestras con 40 % y 50 % de Mn (g, h, i, j), presentan estos picos en los  $627\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros Raman de las muestras estudiadas (Figura 6), en coincidencia con el infrarrojo, presentan características típicas del  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . En particular, los picos amplios desde  $443\text{ cm}^{-1}$  hasta  $627\text{ cm}^{-1}$  de todas las muestras pueden atribuirse al modo de estiramiento simétrico Ni-OH y a vibraciones del modo de estiramiento Ni-O y/o a modos asociados a defectos estructurales. De manera general, se evidencia un desplazamiento hacia mayores valores de longitudes de ondas en el Raman, desde  $443\text{ cm}^{-1}$  hasta  $627\text{ cm}^{-1}$ , lo que se debe al incremento del contenido de Mn en los (HDL)-Ni/Mn; confirmando la formación del  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  a partir del licor estudiado.

En las imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) de los HDL de Ni/Mn, puede observarse claramente que los productos obtenidos a pH 11 presentan una estructura de láminas entrelazadas en forma de flores (Figuras 8a-c), independientemente de la relación Ni/Mn. Sin embargo, cuando el pH se eleva hasta 13 (Figuras 8d-f), desaparece esa estructura, y

se forman partículas aglomeradas no uniformes; tal aspecto concuerda con lo planteado por Khan *et al.* (2011), quien confirma en su trabajo que el control del pH influye sobre las fases cristalinas y la morfología de los precipitados del hidróxido de níquel dopado con Mn. Este análisis concuerda con el resultado realizado por difracción de RX.

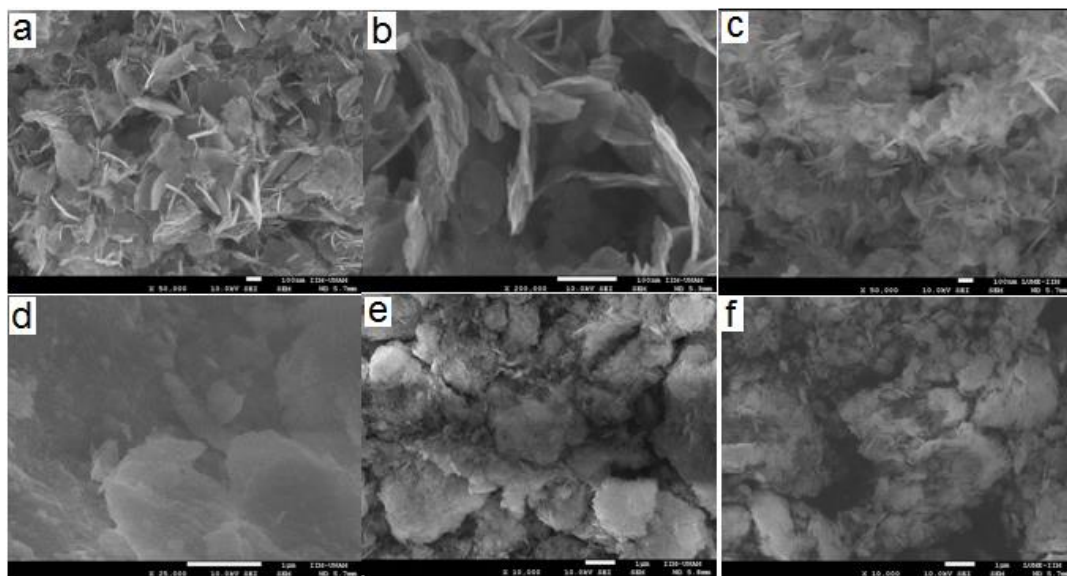


Figura 8. Imágenes MEB del  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  para 10 %; 20 % y 30 % de Mn a pH 11 (a-c) y pH 13 (d-f).

En tal sentido, los materiales obtenidos a pH 11 presentan láminas en el orden de los 100 nm, de tamaño uniforme, con una estructura porosa. Por lo que se espera que esta configuración pueda facilitar la penetración del electrolito y aumentar el área de contacto entre los sitios electroactivos y el electrolito para promover las reacciones del electrodo (Meng *et al.*, 2017).

El análisis del área superficial y de la distribución del tamaño de los poros de estos materiales se llevó a cabo mediante experimentos de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ . La Figura 9 presenta las isotermas de adsorción de nitrógeno de los  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  preparados con contenidos de Mn desde 10 % hasta 30 %, en las que se insertan las curvas de distribución de poros. Todos los hidróxidos presentan isotermas típicas del tipo IV, lo que indica las características de adsorción-desorción de los materiales mesoporosos.



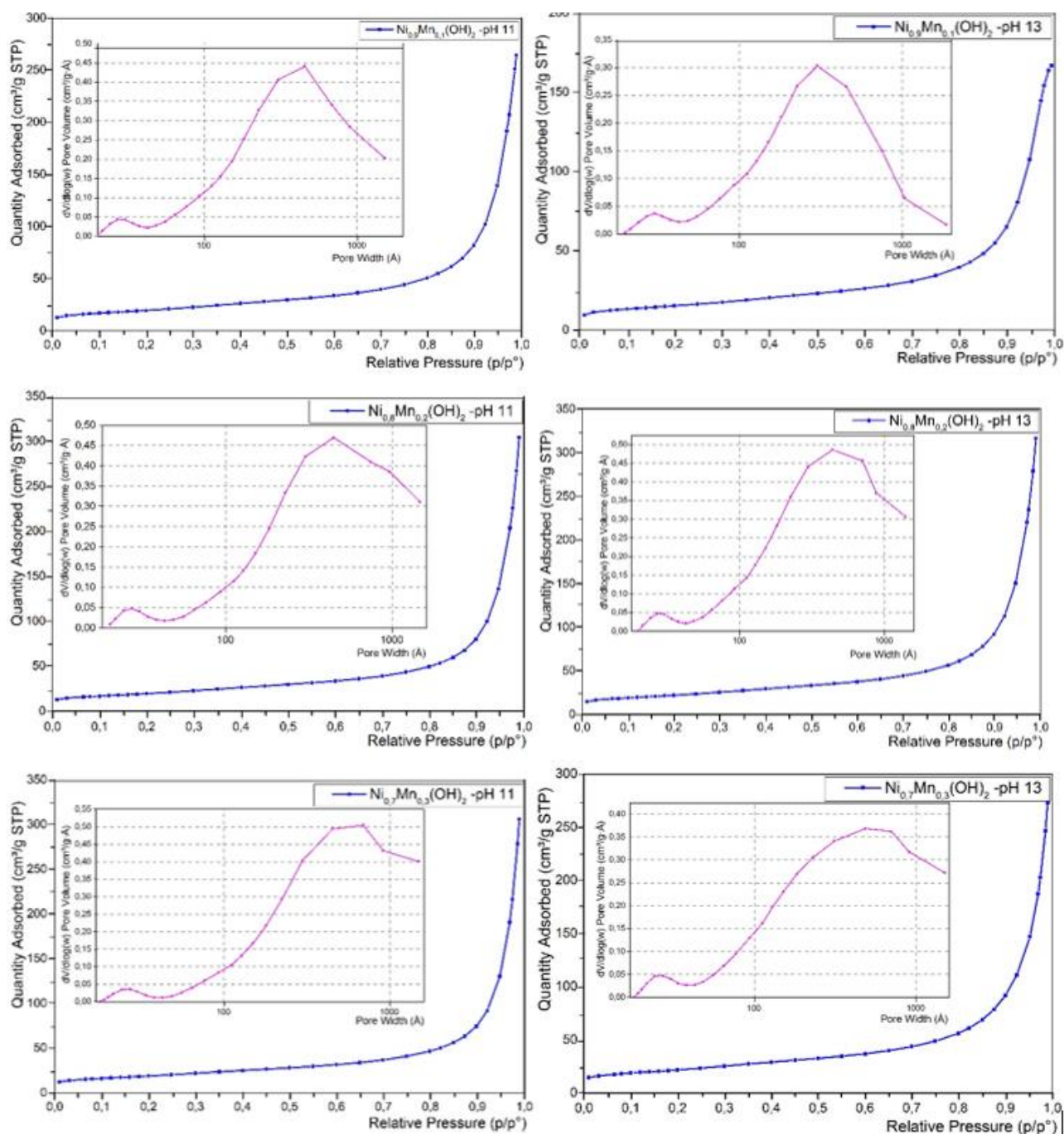


Figura 9. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  con 10 %; 20 % y 30 % de Mn, se insertan las curvas de distribución de poros.

Los  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{(1-x)}(\text{OH})_2$  preparados poseen una distribución mesoporosa estrecha en torno a 17-28 nm como se muestra en la Tabla 3, con área superficial que varía desde 54 m²/g hasta 78 m²/g, en dependencia del pH de síntesis. En la medida que se incrementa el contenido de manganeso en el hidróxido mixto, se incrementa el valor del área superficial del hidróxido, en mayor medida cuando se realiza la precipitación a pH 13. Tales valores reflejan una superficie específica y un volumen de poros elevado (Lang *et al.*, 2009) en

correspondencia con los resultados de MEB. Lo que supone una mejora del rendimiento electroquímico de los hidróxidos de níquel (II) dopados con manganeso, cuando se emplean como electrodos en baterías recargables de Ni/Fe y en supercondensadores. Considerando, además, que la variación del pH en el proceso de síntesis no influye de manera significativa en las características superficiales de estos materiales.

Tabla 3. Resultados de la caracterización morfológica de los  $Ni_xMn_{(1-x)}(OH)_2$

	$Ni_{0,9}Mn_{0,1}(OH)_2$		$Ni_{0,8}Mn_{0,2}(OH)_2$		$Ni_{0,7}Mn_{0,3}(OH)_2$		$Ni_{0,6}Mn_{0,4}(OH)_2$		$Ni_{0,5}Mn_{0,5}(OH)_2$	
	pH 11	pH 13	pH 11	pH 13	pH 11	pH 13	pH 11	pH 13	pH 11	pH 13
Área superficial ( $m^2/g$ )										
BET	68,95	53,91	68,80	78,03	67,01	77,51	70,31	62,59	60,81	76,56
Volumen de poros ( $cm^3/g$ )										
t-Plot	0,003 58	0,003 08	0,002 59	0,004 75	0,002 08	0,002 65	0,002 99	0,001 83	0,002 08	0,002 85
Tamaño de poros (nm)										
BJH	23,04	19,08	26,13	24,77	28,32	21,67	24,91	17,71	23,06	20,07

4. CONCLUSIONES

- Se sintetiza un hidróxido doble de níquel y manganeso a partir de la solución industrial estudiada, en las condiciones experimentales establecidas. Desde el punto de vista del análisis químico y de fases se obtienen productos con contenidos de níquel y manganeso que varían desde 31,82 % hasta 59,52 % y desde 5,47 % hasta 28,20 % a pH 11 y pH 13, respectivamente, con impurezas de Co, Fe, Cu, Zn, Mg, Na, Ca y Cr. Los análisis de DRX, FTIR y Microscopía Raman Confocal confirman la formación del  $\beta-Ni_xMn_{(1-x)}(OH)_2$ .
- La morfología de los productos obtenidos depende del pH de síntesis, a pH 11 se forman micro-partículas laminares entrelazadas en forma de flores, para cualquiera de las relaciones Ni/Mn; y conglomerados no uniformes para los productos obtenidos a pH 13. Sin embargo, no existe una variación significativa del área superficial y tamaño de poros, formando en todos los casos materiales mesoporosos, con valores entre 54  $m^2/g$  y 78  $m^2/g$ , y 17 nm a 28 nm, respectivamente.

5. REFERENCIAS

Anandan, S., Chen, C. Y. & Wu, J. J. (2014). Sonochemical Synthesis & Characterization of Turbostratic  $MnNi(OH)_2$  Layered Double Hydroxide Nanoparticles for Supercapacitor Applications. *RSC Advances*, 4(98), 55519-55523. <https://doi.org/10.1039/C4RA10816G>

- Chen, H., Ai, Y., Liu, F., Chang, X., Xue, Y., Huang, Q. & Han, S. (2016). Carbon-coated hierarchical Ni-Mn layered double hydroxide nanoarrays on Ni foam for flexible high-capacitance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 213, 55-65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.038>
- Chen, Z., Deng, H., Zhang, M., Yang, Z., Hu, D., Wang, Y. & Yan, K. (2020). One-step facile synthesis of nickel-chromium layered double hydroxide nanoflakes for high-performance supercapacitors. *Nanoscale Advances*, 2(5), 2099-2105. <https://doi.org/10.1039/d0na00178c>
- Cisneros-Sánchez, D., Leyva-Navarro, E., García-Frómata, L. A. & Capote-Flores, N. (2020). Obtención de hidróxido de níquel (II) para baterías recargables a partir de soluciones acuosas multicomponentes: efecto de las condiciones de síntesis. *Minería y Geología*, 36(1), 65-80. [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1993-80122020000100065](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1993-80122020000100065)
- Cisneros-Sánchez, D., Otero-Calvi, A., Quesada-González, O., Sosa-Martínez, M. & Capote-Flores, N. (2021). Síntesis del hidróxido de níquel (II) con disolución multicomponente de la lixiviación de sulfuro de la tecnología Caron. *Revista Colombiana de Química*, 50(2), 49-57. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v50n2.89644>
- Cisneros-Sánchez, D., Leyva-Navarro, E. & Capote-Flores, N. (2015). Obtención de hidróxido de níquel a escala de laboratorio. *Tecnología Química*, 35(3), 308-321. <https://tecnologiaquimica.uo.edu.cu/index.php/tq/article/view/389>
- Gamil, S., Antuch, M., Zedan, I. & El Roubi, W. M. (2020). 3D NiCr-layered double hydroxide/reduced graphene oxide sand rose-like structure as bifunctional electrocatalyst for methanol oxidation. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, 125067. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125067>
- Guo, Y., Hao, C., Yang, Y., Wu, X., Ni, C., Wang, X. & Wang, X. (2022). Convenient synthesis of Ni-Mn-S@rGO composite with enhanced performance for advanced energy storage applications. *Ceramics International*, 48(7), 9558-9568. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.154>
- Jayashree, R. S. & Kamath, P. V. (2002). Layered double hydroxides of Ni with Cr & Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells. *Journal of Power Sources*, 107(1), 120-124. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00994-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00994-6)



- Khan, Y., Durrani, S., Mehmood, M., Jan, A. & Abbasi, M. A (2011). PH-dependant structural & morphology evolution of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanostructures & their morphology retention upon thermal annealing to  $\text{NiO}$ . *Materials Chemistry & Physics*, 130(3), 1169-1174. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.052>
- Kosova, N. V., Devyatkina, E. T. & Kaichev, V. V. (2007). Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition. *Journal of Power Sources*, 174(2), 735-740. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.109>
- Kulkarni, S. B., Jagadale, A. D., Kumbhar, V. S., Bulakhe, R. N., Joshi, S. S. & Lokhe, C. D. (2013). Potentiodynamic deposition of composition influenced  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  LDHs thin film electrode for redox supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 4046-4053. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.047>
- Laipan, M., Yu, J., Zhu, R., Zhu, J., Smith A. T., He, H. & Sun, L. (2020). Functionalized layered double hydroxides for innovative applications. *Materials Horizons*, 7(3), 715-745. <https://doi.org/10.1039/C9MH01494B>
- Lang, J. W., Kong, L. B., Wu, W. J., Liu M., Luo, Y. C. & Kang, L. (2009). A facile approach to the preparation of loose-packed  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanoflake materials for electrochemical capacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13, 333-340, <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0560-0>
- Leyva-Navarro, E., Cisneros-Sánchez, D., Mune-Bera, P. D., Loyola-Brefe, O. & Danguillecourt-Álvarez, E. (2023). Caracterización y evaluación de propiedades físico-químicas y eléctricas del hidróxido de níquel (II), obtenido con licores industriales. *Revista Cubana de Química*, 35(2), 215-237. <https://cubanaquimica.uo.edu.cu/index.php/cq/article/view/5332>
- Meng, X., Feng, M., Zhang, H., Ma, Z. & Zhang, C. (2017). Solvothermal synthesis of cobalt/nickel layered double hydroxides for energy storage devices. *Journal of Alloys & Compounds*, 695, 3522-3529. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.419>
- Polo, S. C. (2012). *Síntesis asistida por ultrasonido de nanoestructuras de compuestos de níquel*. (Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid). <https://produccioncientifica.ucm.es/documentos/5d39994d2999520684441105>

- Shakir, Z., Almutairi, S., Shar, S. & Nafady, A. (2020). Nickel hydroxide nanoparticles & their hybrids with carbon nanotubes for electrochemical energy storage applications. *Results in Physics*, 17, 1031171-1031178. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103117>
- Silva, M. R., Ângelo, A. C. D. & Dall'Antonia, L. H. (2010). Hidróxido de níquel suportado em carbono: um catalisador de baixo custo para a eletro-oxidação de alcoóis em meio alcalino. *Química Nova*, 33, 2027-2031. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010001000004>
- Vidotti, M., Torresi, R. & Torresi, S. I. (2010). Eletrodos modificados por hidróxido de níquel: un estudio de revisión sobre sus propiedades estructurales y eletroquímicas con miras a su aplicaciones en electrocátalisis, electrocromismo y baterías secundarias. *Química Nova*, 33, 2176-2186. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010001000030>
- Warsi, F., Shakir, I., Shahid, M., Sarfraz, M., Nadeem, M. & Gilani, A. (2014). Conformal coating of cobalt-nickel layered double hydroxides nanoflakes on carbon fibers for high-performance electrochemical energy storage supercapacitor devices. *Electrochimica Acta*, 135, 513-518. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.020>
- Young, K. H., Wang, L., Yan, S., Liao, X., Meng, T., Shen, H. & Mays, W. C. (2017). Fabrications of High-Capacity Alpha-Ni(OH)<sub>2</sub>. *Batteries*, 3(1), 1-21. <https://doi.org/10.3390/batteries3010006>
- Yu, M., Liu, R., Liu, J., Li, S. & Ma, Y. (2017). Polyhedral-Like NiMn-Layered Double Hydroxide/Porous Carbon as Electrode for Enhanced Electrochemical Performance Supercapacitors. *Small*, 13(44), 1702616, 2017. <https://doi.org/10.1002/sml.201702616>

## Información adicional

### Conflicto de intereses

Los autores declaran que no tienen intereses financieros en competencia ni relaciones personales que pudieran haber influido en el trabajo presentado en este artículo.

### Contribución de autores:

OLB, ELN: experimentos, interpretación de resultados, redacción del original, revisión y aprobación de la versión final. EDA: experimentos, interpretación de resultados, redacción del original, referencias bibliográficas y aprobación de la versión final. YCC y DACT: parte experimental, interpretación de resultados y aprobación de la versión final. DCS: revisión, corrección y aprobación de la versión final.

**ORCID**OLB: <https://orcid.org/0000-0003-0664-5929>ELN: <https://orcid.org/0000-0003-1325-5419>DCS: <https://orcid.org/0000-0001-8664-842X>YCC: <https://orcid.org/0000-0003-2934-0001>DAGT: <https://orcid.org/0000-0002-9535-0753>EDA: <https://orcid.org/0000-0003-0805-6714>

Recibido: 18/05/2024

Aceptado: 15/07/2024