



Ciencia y Tecnología

Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

ELECTRODOS DE MnO_2 DE PELÍCULAS DELGADAS
OBTENIDOS POR CVD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA
PARA EL ESTUDIO DE LOS PROCESOS
FARADAICOS Y CAPACITIVOS EN UN CAPACITOR
ELECTROQUÍMICO

Tesis que presenta

PERLA JUDITH PÉREZ DÍAZ

En opción al título de

DOCTOR EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México

2025

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma: _____


Perla Judith Pérez Díaz

Mérida, Yucatán, México, a 12 de agosto de 2025



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Perla Judith Pérez Díaz titulado **Electrodos de MnO₂ de películas delgadas obtenidos por CVD a presión atmosférica para el estudio de los procesos faradaicos y capacitivos en un capacitor electroquímico**, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea tecnologías electroquímicas para la energía, en el laboratorio de electroquímica del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro y la codirección de la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos del Centro de Nanociencias y Nanotecnología- UNAM

Atentamente

Dr. José Luis Hernández Stefanoni
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 12 de agosto de 2025

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI), por la beca doctoral otorgada durante el desarrollo de esta investigación (No. CVU 952966).

Al proyecto titulado “*Develando el origen de los procesos faradaicos en sistemas rápidos de almacenamiento electroquímico de energía*” (número 21077), financiado por la entonces SECIHTI, del cual derivó este trabajo de investigación.

Al Laboratorio de Electroquímica y Síntesis de la Unidad de Energía Renovable (UER) del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), y al Laboratorio de Almacenamiento de Energía (LAE) del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNyN-UNAM), por el uso de sus instalaciones y el acceso a los equipos y herramientas necesarias para el desarrollo de esta investigación.

A mi directora de tesis, la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán, por aceptarme en su grupo de trabajo a través de este proyecto de investigación realizado en el CICY, por el financiamiento otorgado mediante reactivos y materiales, y por su dirección a lo largo del mismo.

A mi codirectora de tesis, la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos, por abrirme las puertas del CNyN-UNAM en distintos periodos de esta investigación, integrarme a su grupo de trabajo y brindarme constante apoyo desde la codirección en la realización de esta tesis.

A la Dra. Yasmín Esqueda Barrón, por la cálida acogida durante mis estancias en el CNyN-UNAM, por capacitarme en diversos equipos del centro, incluyendo los espectrómetros Raman, UV-VIS y el potenciostato Orignalys, por su acompañamiento cercano durante la experimentación, y, sobre todo, por la valiosa amistad construida.

Al personal técnico de la UER, en especial al M.C. José Martín Baas López, por su apoyo en el manejo de materiales, equipos de laboratorio y de caracterización, como el potenciostato Biologic y el espectrómetro Raman; y al M.C. Enrique Escobedo Hernández, por su asistencia técnica en el uso del microscopio de fuerza atómica (AFM).

Al comité tutorial, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y por sus comentarios constructivos a lo largo de estos cuatro años.

A mi familia, por su amor incondicional, por estar siempre a mi lado incluso en los momentos más difíciles, y sin cuyo apoyo absoluto no habría podido llegar hasta aquí.

CONTENIDO

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
GLOSARIO.....	xiii
SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO 1	5
ANTECEDENTES.....	5
1.1 Sistemas de almacenamiento electroquímico.....	6
1.2 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia.....	8
1.3 Pseudocapacitancia.....	10
1.3.1 Tipos de pseudocapacitancia.....	11
1.4 Materiales pseudocapacitivos.....	15
1.5 Óxido de Manganeso (MnO ₂).....	16
1.5.1 Mecanismo de almacenamiento de la birnessita.....	20
1.5.2 Métodos de síntesis de películas delgadas.....	21
1.5.2.1 Método de CVD.....	24
1.5.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas en este trabajo.....	27
1.5.3.1 Espectroscopía Raman.....	28
1.5.3.2 Difracción de rayos X de incidencia rasante (DXRIR).....	28
1.5.3.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X.....	29
1.5.3.4 AFM.....	30
1.5.3.5 SEM.....	30
1.5.4 Caracterización electroquímica.....	31
1.5.4.1 Voltamperometría cíclica.....	31
1.5.4.2 Carga/descarga galvanostática.....	34
1.5.4.3 Estabilidad cíclica.....	36
JUSTIFICACIÓN.....	38
HIPÓTESIS.....	38

OBJETIVO GENERAL	39
Objetivos particulares	39
CAPÍTULO 2	40
METODOLOGÍA	40
2.1 Reactivos y equipamiento utilizado.....	40
2.2 Preparación de sustratos	41
2.3 Síntesis de los electrodos de Mn_xO_x por AP-CVD.....	42
2.4 Caracterización fisicoquímica	43
2.4.1 Espectroscopía Raman	43
2.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	43
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	44
2.4.4 Difracción de rayos-X de ángulo rasante (GIDRX).....	44
2.4.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	44
2.4.6 Elipsometría	44
2.5 Electro-oxidación de los electrodos de Mn_xO_x a MnO_2	44
2.6 Evaluación electroquímica de las diferentes birnessitas sintetizadas en celda de tres electrodos.....	45
2.7 Evaluación electroquímica de las diferentes birnessitas ensambladas	47
CAPÍTULO 3	49
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
3.1 Caracterización fisicoquímica del precursor y de los sustratos.....	49
3.2 Caracterización fisicoquímica de los sustratos después del proceso de síntesis por CVD a presión atmosférica	50
3.2.1 Efecto del tiempo de reacción	50
3.2.2 Caracterización por espectroscopía Raman de la síntesis de Mn_xO_x en diferentes sustratos.....	53
3.2.3 Caracterización por DRX de la síntesis de Mn_xO_x en diferentes sustratos	56
3.2.4 Caracterización XPS de la síntesis sobre acero inoxidable.....	58
3.2.5 Caracterización morfológica por SEM de la síntesis sobre acero inoxidable	60
3.3 Oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 1 V vs Ag/AgCl de las películas de Mn_xO_y depositadas sobre acero inoxidable	61
3.3.1 Caracterización fisicoquímica después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 1 V	66
3.3.1.1 Microscopía óptica después de la oxidación electroquímica una ventana de potencial de 1 V	66

3.3.1.2 SEM después de la oxidación electroquímica una ventana de potencial de 1 V	66
3.3.1.3 Espectroscopía Raman después de la oxidación electroquímica una ventana de potencial de 1 V	69
3.3.1.4 XPS después de la oxidación electroquímica una ventana de potencial de 1 V	73
3.4 Oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V de las películas de Mn _x O _y depositadas sobre acero inoxidable	75
3.4.1 Caracterización fisicoquímica después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V	78
3.4.1.1 Microscopía óptica después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V vs Ag/AgCl.....	78
3.4.1.2 SEM después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V	79
3.4.1.3 Difracción de rayos-X después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V.....	81
3.4.1.4 Espectroscopía Raman después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V.....	82
3.5 Propiedades de Almacenamiento de Energía de diferentes birnessitas sintetizadas ..	85
3.6 Evaluación electroquímica de los diferentes ensambles.....	100
CONCLUSIONES.....	107
PRODUCTOS OBTENIDOS DERIVADOS DE ESTE TRABAJO.....	111
Artículos publicados	111
Participación en congresos	112
BIBLIOGRAFÍA	113
Anexos	124
A 1. Caracterización física de los sustratos	124
A 2. Estudio de estabilidad de oxidación de sustratos.....	125
A 1.2 Efecto de la distancia y flujo de gases	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Métodos de síntesis de MnO ₂ en diferentes sustratos.....	22
Tabla 1.2. Método de CVD como parte del proceso en la síntesis de electrodos de MnO ₂	22
Tabla 3.1 Desplazamiento Raman de diferentes sustratos.....	55
Tabla 3.2 <i>Rate capability</i> de cada electrodo evaluado en diferentes electrolitos	99
Tabla 1.1 Desplazamiento Raman de las pruebas de oxidación.....	129
Tabla 1.2 Desplazamiento Raman de las muestras.....	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de distribución del contenido de antecedentes.	5
Figura 1.2 Diagrama de Ragone de diferentes dispositivos de almacenamiento de energía [23].	6
Figura 1.3 Representación esquemática del mecanismo de almacenamiento de carga del EDLC en electrodo de carbono poroso [25].	7
Figura 1.4 Representación gráfica de la respuesta electroquímica de diferentes tipos de materiales de almacenamiento de energía. a) Respuesta típica de un EDLC. El material pseudocapacitivo generalmente presenta las características electroquímicas de una o una combinación de las siguientes categorías: b) materiales redox superficiales (p. ej., MnO_2 en medios acuosos neutros), d) materiales de intercalación (p. ej., inserción de litio en Nb_2O_3 en electrolitos orgánicos), o e) materiales de intercalación con picos redox amplios, pero electroquímicamente reversibles (p. ej., Ti_3C_2 en electrolitos acuosos ácidos). g) Corresponde a un proceso dominado por procesos faradaicos, y h) respuesta típica de un material tipo batería. c, f, i) curvas de descarga de cada proceso. Figura tomada de [26].	9
Figura 1.5 Diagrama esquemático de los diferentes procesos faradaicos [33,34].	13
Figura 1.6 Firmas electroquímicas de (A) VC, y (B) CDG de almacenamientos de carga capacitivos y faradaicos. Modificado de [21].	14
Figura 1.7 Representación esquemática de las dos formas de unión más comunes entre unidades MO_6 , donde M puede ser Mn. Tomado de [41].	16
Figura 1.8 Estructuras cristalinas de polimorfos MnO_2 (Mn: magenta y O: rojo) [22].	17
Figura 1.9 (a) Estructura en capa de birnessita de sodio. Los sitios prismáticos trigonales son ocupados por iones sodio. (b) Estructura en capas de birnessita libre de álcali. El espacio interlaminar define sitios antiprismáticos trigonales y piramidales. (c) Representación esquemática de iones metálicos insertados en sitios interlaminares de una estructura de birnessita hidratada. Modificada de [46].	19
Figura 1.8 Clasificación de los métodos de síntesis de películas delgadas [11].	23
Figura 1.9. Descripción gráfica de las etapas en el proceso fisicoquímico durante la CVD [14].	25
Figura 1.10 Pasos limitantes de la velocidad en una reacción CVD (a) control de la cinética de la reacción superficial, (b) control de la difusión. Reproducido de [10].	26
Figura 1.11 Control de la uniformidad de la deposición en un reactor tubular (a) sustrato paralelo al flujo de gas, (b) sustrato titulado. Reproducido de [10].	27
Figura 1.12 Esquema de: a) geometrías de la técnica de difracción de rayos X (XRD), b) difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD). Los rayos X emitidos por la fuente de rayos X se reflejan en la muestra y son registrados por el detector. Se presentan las condiciones angulares específicas para estas técnicas. Tomada de [67].	29
Figura 1.13 a) Barrido de potencial cíclico, voltamperograma cíclico resultante b) con procesos redox, y c) capacitor de doble capa eléctrica [72].	32

Figura 1.14 Diferentes tipos de técnicas de corriente constante [72].	35
Figura 2.1 Fórmula desarrollada del Mn(thd) ₃ [81].	40
.....	41
Figura 2.2 Sustratos a) cuarto de oblea de Si; b) acero inoxidable 316L; y c) vidrio de borosilicato.	41
Figura 2.3 Diseño del sistema de CVD acoplado con suministro de reactivos. a) evaporación del precursor, b) N ₂ como gas de arrastre, c) suministro de gas ozono, d) entrada de reactivos, e) cámara de reacción con el sustrato colocado, d) salida de los gases residuales hacia una trampa de agua.	42
Figura 2.4 Celda de tres electrodos y sus partes.	45
Figura 2.5 Celda de tres electrodos para la síntesis de electrodos de birnessitas de 1 cm ² .	47
Figura 2.6 a) Esquema del ensamble en celda de dos electrodos, b) fotografía del ensamble en celda de dos electrodos.	48
Figura 3.1 a) Espectro Raman, y b) Análisis termogravimétrico (TGA) de Mn(thd) ₃ .	50
Figura 3.2 Espectro Raman de oblea de Si.	50
Figura 3.3 Placas de acero inoxidable 316L después de CVD. Fotografías y micrografías de AFM de a) SS-Mn-3h, y b) SS-Mn-5h.	51
Figura 3.4 Espectro Raman de placas SS-Mn-3h y SS-Mn-5h.	52
Figura 3.5 Difractogramas de SS-Mn-3h (en azul) y SS-Mn-5h (en rojo). La fase α -Mn ₂ O ₃ marcada con •, mientras que el sustrato de acero inoxidable está marcado con *.	53
Figura 3.6 Fotografías de a) Vidrio-Mn, b) Si-Mn, c) SS-Mn-5h. d) Espectros Raman de Vidrio-Mn, Si-Mn, SS-Mn-5h. ♦ bandas de la oblea de Si.	55
Figura 3.7 Difractogramas de SS-Mn _x O _y , Vidrio-Mn _x O _y y Si-Mn _x O _y .	58
Figura 3.8 Espectros de XPS de a) Mn 2P, b) Mn 3s y c) C 1s de SS-Mn _x O _y .	59
Figura 3.9 Imagen, micrografía SEM (aumento de 20.000X) y espectros Raman de: a) sustrato de acero inoxidable, b) zona superior, c) zona media y d) zona inferior de la muestra de SS-Mn _x O _y .	61
Figura 3.10 Oxidación electroquímica de Mn _x O _y con diferentes electrolitos. a y d) Na ₂ SO ₄ , b y e) K ₂ SO ₄ , y c y f) Li ₂ SO ₄ .	64
Figura 3.11 Carga de las muestras a diferentes ciclos de VC.	65
Figura 3.12 Imagen de microscopio óptico con aumento de 4X. La región azul representa la deposición original sobre SS por CVD, mientras que la región marrón muestra el material después del proceso de EO para a) H-Na, b) H-K y c) H-Li.	66
Figura 3.13 Micrografías SEM. Antes de la electro-oxidación: a) H-Na, d) H-K, y g) H-Li. Después de la oxidación electroquímica: b), c) H-Na, e), f) H-K, y h), i) H-Li en 10000 y 20000 magnificaciones respectivamente. Histogramas de distribución de longitudes: j) H-Na, k) H-K, y l) H-Li.	68
Figura 3.14 Micrografías SEM. Antes de la electro-oxidación: a) B-Na, d) B-K, y g) B-Li. Después de la oxidación electroquímica: b), c) B-Na, e), f) B-K, y h), i) B-Li en 10000 y	

20000 magnificaciones respectivamente. Histogramas de distribución de longitudes: j) B-Na, k) B-K, y l) B-Li.	68
Figura 3.15 Espectros Raman de antes (obtenidos con un láser de 632 nm a 1mW) y después de EO (obtenidos con un láser de 530 nm a 1mW) de a) H-Na, b) B-Na, c) H-K, d) B-K, e) H-Li y f) B-Li.	72
Figura 3.16 XPS de H-Na y B-Na. a) survey, b) espectro de alta resolución de Mn 2p _{3/2} , c) espectro de alta resolución de Mn 3s, y d) espectro de alta resolución de Na 1s.	75
Figura 3.17 Oxidación electroquímica de M _x O _y con diferentes electrolitos. a) Na ₂ SO ₄ , b) K ₂ SO ₄ , y c) Li ₂ SO ₄ . d) Carga de cada material a diferentes ciclos de VC.	77
Figura 3.18 Imagen de microscopio óptico a diferentes aumentos. La región azul representa la deposición original sobre SS por CVD, mientras que la región marrón muestra el material después del proceso de EO para a-d) H-Na, e-h) H-K y i-l) H-Li a diferentes ciclos de VC.	79
Figura 3.19 Micrografías SEM. Evolución cada 1000 ciclos de las muestras de Mn _x O _y electro-oxidadas con a) Na ₂ SO ₄ , b) K ₂ SO ₄ y c) Li ₂ SO ₄	81
Figura 3.20 Difracción de rayos-X de las muestras electro-oxidadas después de 3000 ciclos de VC.	82
Figura 3.21 Espectroscopía Raman al inicio y cada 1000 ciclos de VC de las muestras de Mn _x O _y electro-oxidadas con a) Na ₂ SO ₄ , b) K ₂ SO ₄ y c) Li ₂ SO ₄	84
Figura 3.22 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de K-Bir en a), b), y c) K ₂ SO ₄ ; d), e) y f) Na ₂ SO ₄ ; g), h) e i) Li ₂ SO ₄	89
Figura 3.23 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de Na-Bir en a), b), y c) Na ₂ SO ₄ ; d), e) y f) Li ₂ SO ₄ ; g), h) e i) K ₂ SO ₄	91
Figura 3.24 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de Li-Bir en a), b), y c) Li ₂ SO ₄ ; d), e) y f) Na ₂ SO ₄ ; g), h) e i) K ₂ SO ₄	94
Figura 3.25 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de Na-Bir Monoc en a), b), y c) Na ₂ SO ₄ ; d), e) y f) Li ₂ SO ₄ ; g), h) e i) K ₂ SO ₄	95
Figura 3.26 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de K-Bir 0.8V en a), b), y c) K ₂ SO ₄ ; d), e) y f) Na ₂ SO ₄ ; g), h) e i) Li ₂ SO ₄	97
Figura 3.27 a) Capacitancias por unidad de área obtenidas de los voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido.	99
Figura 3.28 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de diferentes arreglos de dispositivos en diferentes electrolitos, con su respectivo gráfico de contribuciones de corriente: a, b) Na-Bir//Na-Bir en Na ₂ SO ₄ , c, d) Na-Bir//Li-Bir en Li ₂ SO ₄ , e, f) Na-Bir//Na-Bir en Li ₂ SO ₄ , g, h) Li-Bir//Li-Bir en Li ₂ SO ₄	101

Figura 3.29 Curvas galvanostáticas de carga/descarga a corriente constante de los diferentes arreglos de dispositivo a) Na-Bir//Na-Bir en Na ₂ SO ₄ , b) Na-Bir//Li-Bir en Li ₂ SO ₄ , c) Na-Bir//Na-Bir en Li ₂ SO ₄ , d) Li-Bir//Li-Bir en Li ₂ SO ₄	102
Figura 3.30 Gráfico de Ragone para los diferentes arreglos de dispositivo probados en este trabajo [132].	104
Figura 3.31 Capacitancia específica durante el ciclado galvanostático de los diferentes arreglos de dispositivos probados en este trabajo.	105
Figura 3.32 Eficiencia energética durante el ciclado galvanostático de los diferentes arreglos de dispositivo probados en este trabajo.	106
Imagen 1.1 Espectro Raman del acero inoxidable.....	124
Imagen 1.2 Micrografías de AFM de placa de acero inoxidable en a) 2D y b) 3D.....	125
Imagen 1.3 Placas de acero inoxidable 316L después de estar expuestas a O ₃ a temperaturas de 200, 300, 400 y 500°C, respectivamente.	126
Imagen 1.4 Micrografías de AFM 2D y 3D de las pruebas de oxidación de acero inoxidable 316L. a) SS-200- blanco, b) SS-300-blanco, c) SS-400-blanco, y d) SS-500-blanco.....	127
Imagen 1.5 Espectros Raman de las placas de acero inoxidable después de estar expuestas a O ₃ a temperaturas de 200, 300, 400 y 500°C respectivamente.....	129
Imagen 1.6 Espectro Raman de la prueba de oxidación de Oblea de si a 500 °C.	130
Imagen 1.7 Fotografías de a) SS-Mn-300-D2-5h-60G, b) SS-Mn-300-D1-5h-120G, c) SS-Mn-300-D1-5h-200G, y d) SS-Mn-300-D2-5h-200G.....	131
Imagen 1.8 Espectro Raman de SS-Mn-300-D2-5h-60G (rojo), SS-Mn-300-D1-5h-120G (azul), SS-Mn-300-D1-5h-200G (amarillo) y SS-Mn-300-D2-5h-200G (verde).	132

GLOSARIO

EES	Sistemas de almacenamiento de energía electroquímica
EDL	Doble capa eléctrica
α - MnO ₂	Holandita
β - MnO ₂	Pirolusita
γ - MnO ₂	Nusita
δ - MnO ₂	Birnessita
R- MnO ₂	Ramsdelita
λ - MnO ₂	Óxido de manganeso espinela
CVD	Deposición química por vapor
VC	Voltametría cíclica
CGD	Ciclos de carga-descarga a corriente constante
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
CA	Corriente alterna
EO	Electro oxidación
Na-Bir	Birnessita con ion sodio intercalado
K-Bir	Birnessita con ion potasio intercalado
Li-Bir	Birnessita con ion litio intercaldo

SÍMBOLOS

Δq	Carga eléctrica
ΔV	Cambio de potencial
C	Capacitancia
v	Velocidad de barrido
k	Constante cinética
$i(V)$	Corriente

RESUMEN

En esta tesis se presenta el desarrollo y evaluación de películas delgadas de birnesita (δ -MnO₂) obtenidas mediante la transformación electroquímica de precursores de óxidos de manganeso depositados por deposición química de vapor a presión atmosférica (AP-CVD, por sus siglas en inglés). La investigación explora el efecto de distintos cationes intercalados (Li⁺, Na⁺ y K⁺) en el comportamiento de almacenamiento de carga de las birnesitas.

En una primera etapa, se sintetizaron películas de Mn₃O₄/Mn₂O₃ sobre diferentes sustratos mediante AP-CVD, destacando la simplicidad, escalabilidad y bajo costo del proceso. Estas películas fueron posteriormente transformadas a δ -MnO₂ por oxidación electroquímica mediante voltamperometría cíclica en presencia de electrolitos con distintos cationes. La caracterización estructural y morfológica (Raman, GIXRD, XPS y SEM) confirmó la conversión exitosa a birnesita, y se observó que el tipo de catión influye en la cristalinidad, el espaciado interlaminar y la morfología del material.

Se realizó una evaluación electroquímica detallada de las birnesitas mediante voltamperometría cíclica, curvas de carga/descarga galvanostática y análisis de contribuciones de corriente. Los resultados revelaron diferencias significativas en la capacitancia específica, la reversibilidad redox y la *rate capability* dependiendo del catión intercalado. En particular, Na-Bir0.8V y Li-Bir1V mostraron el mejor rendimiento y fueron seleccionados para la fabricación de dispositivos.

Se ensamblaron supercapacitores en configuraciones simétricas y asimétricas utilizando los electrodos más prometedores, y se evaluaron en electrolitos de Na₂SO₄ y Li₂SO₄. El dispositivo Li-Bir//Li-Bir en Li₂SO₄ presentó la mayor capacitancia, tiempo de descarga y eficiencia energética, aunque su densidad de potencia se encuentra por debajo de los valores reportados en la literatura. No obstante, este estudio aporta una base experimental sólida para entender la contribución real de las birnesitas al almacenamiento de energía, con potencial de mejora mediante combinaciones con otros materiales, como alótropos del carbono.

ABSTRACT

This thesis presents the development and evaluation of birnessite (δ -MnO₂) thin films obtained by electrochemical transformation of manganese oxide precursors deposited by atmospheric pressure chemical vapor deposition (AP-CVD). The research explores the effect of different intercalating cations (Li⁺, Na⁺ and K⁺) on the charge storage behavior of birnessites.

First, Mn₃O₄/Mn₂O₃ films were synthesized on different substrates by AP-CVD, highlighting the simplicity, scalability and low cost of the process. These films were subsequently transformed to δ -MnO₂ by electrochemical oxidation using cyclic voltammetry in the presence of electrolytes with different cations. Structural and morphological characterization (Raman, GIXRD, XPS and SEM) confirmed the successful conversion to birnessite, and the type of cation was observed to influence the crystallinity, interlamellar spacing and morphology of the material.

A detailed electrochemical evaluation of the birnessites was performed by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge curves and current contribution analysis. The results revealed significant differences in specific capacitance, redox reversibility and rate capability depending on the intercalated cation. In particular, Na-Bir0.8V and Li-Bir1V showed the best performance and were selected for device fabrication.

Supercapacitors were assembled in symmetrical and asymmetrical configurations using the most promising electrodes and evaluated in Na₂SO₄ and Li₂SO₄ electrolytes. The Li-Bir//Li-Bir device in Li₂SO₄ presented the highest capacitance, discharge time and energy efficiency, although its power density is below the values reported in the literature. Nevertheless, this study provides a solid experimental basis for understanding the real contribution of birnessites to energy storage, with potential for improvement through combinations with other materials, such as carbon allotropes.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, uno de los tópicos más importantes es el abastecimiento energético y la descarbonización del planeta. Una manera de contribuir a estos objetivos es el empleo de las energías renovables. Para el año 2013, se reportó una producción de energía de 1560 GW a partir de estas fuentes [1], sin embargo, a pesar del gran avance que han logrado, existen desventajas que impactan directamente sobre su escalamiento, por ejemplo, su naturaleza intermitente. Una manera de abordar estas problemáticas es mediante el uso de sistemas de almacenamiento de energía [2]. El almacenamiento de energía se refiere al proceso de convertir la energía eléctrica a una forma que se pueda almacenar y después convertirla de nuevo a su forma inicial cuando sea necesario [3], un ejemplo son los sistemas de almacenamiento de energía electroquímica (EES, por sus siglas en inglés), de entre los cuales se encuentran las baterías y los capacitores electroquímicos. Estos últimos, también conocidos como supercapacitores, son una tecnología que pueden ofrecer de 1 hasta 2 órdenes de magnitud de densidad de potencia más que las baterías recargables (~ 10 kW/kg) y almacenar mucha más energía que los capacitores dieléctricos convencionales. Además, estos dispositivos llevan a cabo ciclos de carga/descarga de manera muy rápida, tienen una larga vida de ciclado, bajo costo de mantenimiento, un amplio rango de temperatura de operación y además son muy seguros. De este modo los capacitores electroquímicos tienen una amplia variedad de aplicaciones que van desde dispositivos electrónicos de consumo portátiles y vehículos eléctricos, hasta redes de servicios públicos a gran escala [4,5].

Existen dos tipos de mecanismos de almacenamiento de energía en o cerca de las interfaces electrodo/electrolito. Uno es la doble capa eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés) mediante la rápida formación de la doble capa eléctrica en la interfaz electrodo/electrolito, los cuales usan generalmente como electrodos materiales de carbón activado con gran área superficial. El otro tipo de mecanismo de almacenamiento es la pseudocapacitancia, la cual está basada en procesos de transferencia de carga (reacciones de oxidación/reducción) que son de origen faradaico y que ocurren una vez que se ha generado la doble capa eléctrica [5]. Comprender estos procesos requiere estudiar materiales activos de forma aislada y bien definida.

Por ello, el uso de películas delgadas de un solo material ofrece un sistema ideal para investigar los mecanismos electroquímicos intrínsecos, ya que permite exponer toda la superficie

activa y eliminar contribuciones asociadas al bulto del material o a combinaciones con otros compuestos.

En este sentido, los óxidos de manganeso, y en particular la fase δ -MnO₂ (birnesita) [6], es de interés debido a su estructura laminar formada por capas de octaedros MnO₆ separadas por aproximadamente 7 Å [7,8]. Esta fase requiere la presencia de moléculas de agua y/o cationes intercalados, como Na⁺, K⁺, Li⁺, Mg²⁺ o Zn²⁺, para estabilizarse, lo que favorece su comportamiento pseudocapacitivo mediante procesos de intercalación reversibles [7,9]. Para investigar los mecanismos de almacenamiento intrínseco de δ -MnO₂ es conveniente sintetizarlo como capa delgada.

Entre las técnicas disponibles para la síntesis de películas delgadas, la deposición química por vapor (CVD, por sus siglas en inglés) destaca por su versatilidad, siendo ampliamente utilizada en la fabricación de componentes semiconductores y recubrimientos resistentes al desgaste [10–14]. Dentro de sus variantes, la CVD a presión atmosférica (AP-CVD) ha atraído creciente interés por su simplicidad, bajo costo y escalabilidad, al prescindir de cámaras de vacío y permitir el depósito directo sobre sustratos metálicos y no metálicos como acero inoxidable, silicio y vidrio [15–17]. No obstante, la obtención directa de δ -MnO₂ mediante CVD es complicada debido a la necesidad de agua o cationes interlaminares, que esta técnica de deposición no proporciona.

Frente a este desafío, una ruta viable consiste en sintetizar precursores como Mn₃O₄ (hausmanita), Mn₂O₃ (bixbyita) o MnO (manganosita) en capa delgada, y posteriormente transformarlos en δ -MnO₂ por electro-oxidación (EO) en electrolitos adecuados [18–20]. Además, este enfoque permite obtener películas adherentes y homogéneas directamente sobre el colector de corriente, para usarse como electrodo en supercapacitores. Así, el objetivo principal de este trabajo es estudiar los procesos capacitivos y faradaicos involucrados en un capacitor electroquímico basado en películas delgadas de δ -MnO₂, para ser capaces de estudiar los mecanismos intrínsecos de almacenamiento de energía de este material, y de este modo en un futuro potencializar sus propiedades energéticas y/o diseñarlos para aplicaciones específicas. Así mismo, lo es establecer las condiciones óptimas de síntesis mediante AP-CVD, para facilitar la fabricación de electrodos en un solo paso y con potencial para aplicaciones específicas en almacenamiento de energía.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En el capítulo 1 se presenta el marco teórico que sustenta a este trabajo. Se describe la importancia del empleo de los sistemas de almacenamiento electroquímico prestando mayor atención a los supercapacitores y en específico a aquellos que utilizan electrodos de materiales pseudocapacitivos. La distribución de la información se presenta en el esquema de la Figura 1.1.

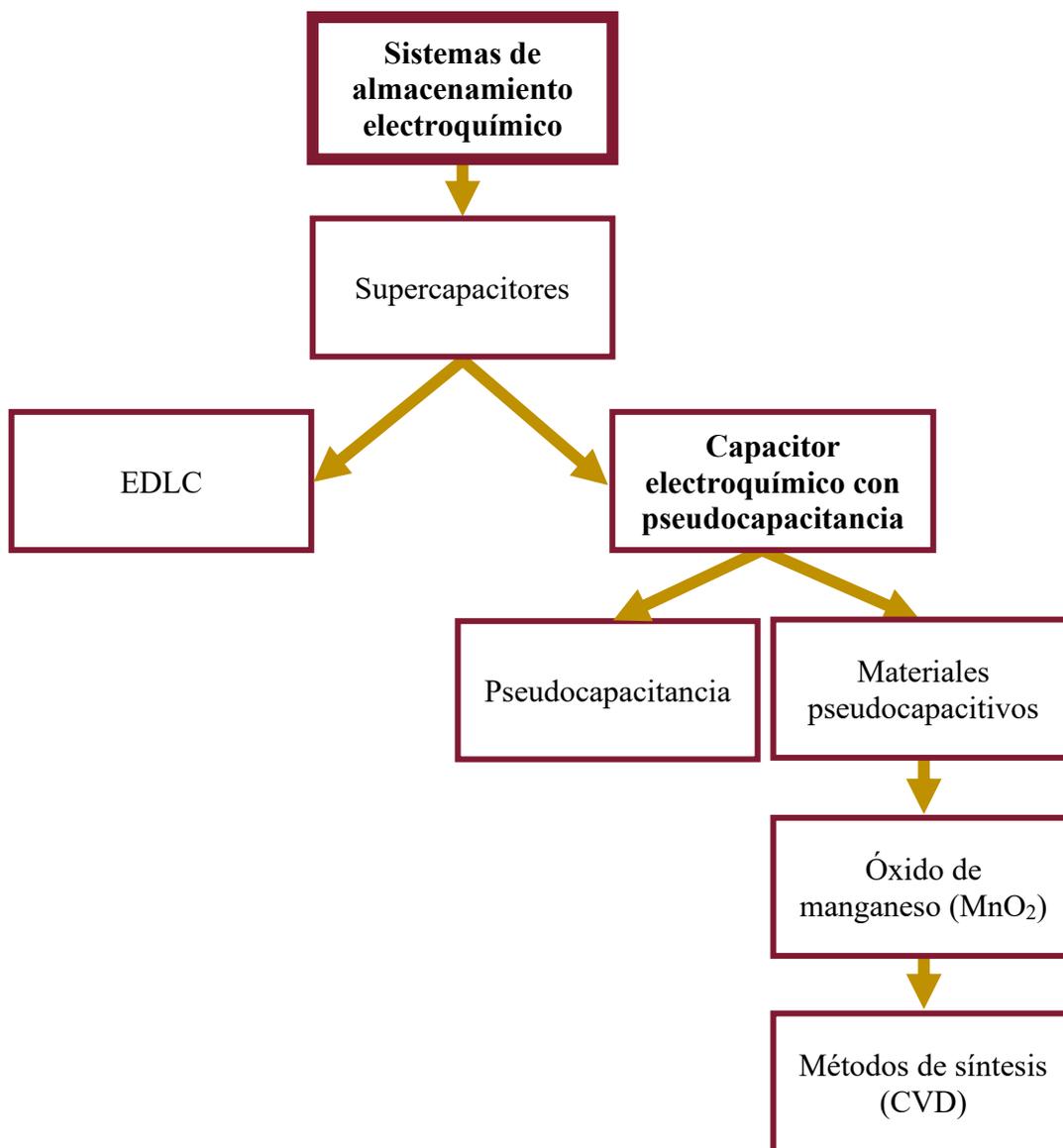


Figura 1.1 Esquema de distribución del contenido de antecedentes.

1.1 Sistemas de almacenamiento electroquímico

Los sistemas de almacenamiento electroquímico (EES, por sus siglas en inglés) juegan un papel muy importante en la carrera de la descarbonización del planeta, que trata de sustituir a los combustibles fósiles, transitando a una generación de energía limpia y renovable. El almacenamiento de carga de un EES depende de varios factores, como del mecanismo por el cual está ocurriendo el almacenamiento (electrostática o electroquímicamente), tipo de electrodo, tipo de electrolito y el ensamblaje del dispositivo (simétrico o asimétrico). Debido a que la carga se almacena en los electrodos, las propiedades intrínsecas de estos materiales como la porosidad, la cristalinidad, la estabilidad electroquímica, el área superficial específica, entre otros, tienen un impacto significativo en el rendimiento del dispositivo [21]. Por lo tanto, las investigaciones se centran en el mejoramiento de las reacciones electroquímicas. Entre los EES se encuentran las baterías y los capacitores electroquímicos. Estos últimos son de vital importancia en procesos en los cuales se necesite una alta densidad de potencia (10 kW/kg), ya que los supercapacitores se encuentran en el régimen de velocidad de carga de segundos/minutos, mientras que las baterías en el de horas. Sin embargo, a pesar de su ventaja de rápida velocidad de carga/descarga, estos dispositivos tienen una baja densidad de energía (5-10 Wh/kg) comparados con las baterías (Figura 1.2), por lo que su mercado es limitado [22].

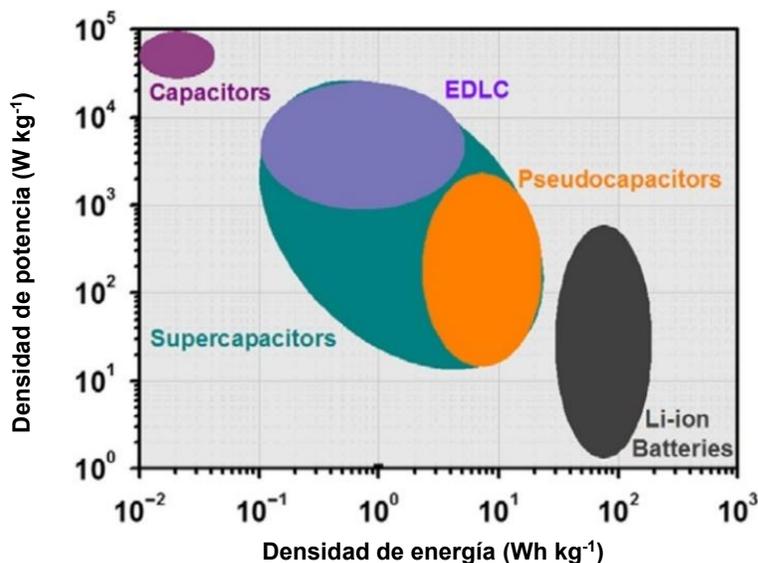


Figura 1.2 Diagrama de Ragone de diferentes dispositivos de almacenamiento de energía [23].

Los capacitores electroquímicos se pueden dividir en dos tipos, clasificados de acuerdo con el tipo de mecanismo con el que almacenan energía. Por un lado, está el capacitor electroquímico de doble capa eléctrica (EDLC), y por otro lado el capacitor electroquímico con pseudocapacitancia. En los primeros el almacenamiento de carga se lleva a cabo electrostáticamente (no faradaicamente), mediante la formación de la doble capa eléctrica o fuerzas de Van der Waals (Figura 1.3). El proceso electrostático ocurre cuando se aplica un potencial a los electrodos y estos se cargan positiva y negativamente, luego, los iones que se encuentran en el electrolito son atraídos por las cargas opuestas dando lugar a la doble capa eléctrica. En materiales como el carbón activado, la formación de la doble capa eléctrica (EDL) ocurre como se muestra en la Figura 1.3. Debido a que no se transfiere carga entre el electrodo y el electrolito, estos dispositivos son altamente reversibles y tienen una alta estabilidad de ciclado. Además, presenta una densidad de potencia sobresaliente debido a la adsorción/desorción extremadamente rápida de los iones del electrolito en la interfaz electrodo/electrolito que forma la EDL durante el proceso de carga/descarga del dispositivo. Los nanomateriales de carbono, como los aerogeles de carbono, los carbonos activados, los nanotubos de carbono, el grafeno, entre otros, son electrodos típicos para los capacitores electroquímicos de EDL debido a su gran área superficial específica, alta porosidad, excelente estabilidad mecánica y química y buena conductividad eléctrica [24,25]. En los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia el mecanismo de almacenamiento de energía involucra reacciones de transferencia de carga, conjuntamente con el almacenamiento electrostático (capacitivo). Este proceso será atendido con mayor detenimiento en la siguiente sección.

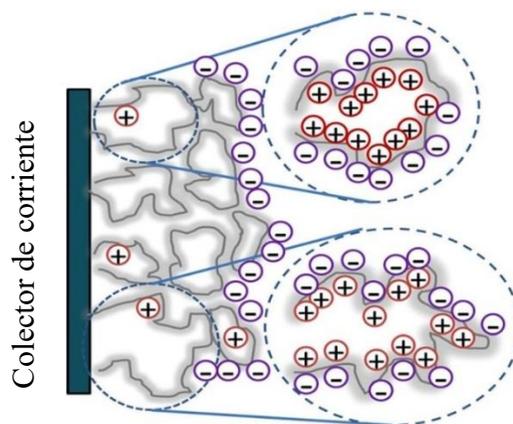


Figura 1.3 Representación esquemática del mecanismo de almacenamiento de carga del EDLC en electrodo de carbono poroso [25].

1.2 Capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia

Los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia surgieron como una alternativa para satisfacer la demanda de dispositivos de almacenamiento energético que combinen alta densidad de energía con alta densidad de potencia. A diferencia de los capacitores de doble capa eléctrica (EDLC), cuyo almacenamiento se basa únicamente en la formación de la EDL mediante separación electrostática de cargas, los materiales pseudocapacitivos almacenan energía mediante un mecanismo híbrido [22]. Este mecanismo incluye tanto procesos capacitivos como reacciones faradaicas superficiales rápidas y reversibles, sin alterar significativamente la estructura cristalina del material [4,25]. El almacenamiento de carga en estos sistemas ocurre por adsorción o intercalación de iones provenientes del electrolito, lo que permite la transferencia de carga hacia los centros redox del electrodo [23,26]. Como resultado, los pseudocapacitores ocupan un punto intermedio entre los EDLC y las baterías: combinan el carácter reversible y rápido de los capacitores con la participación faradaica típica de las baterías. Sin embargo, a diferencia de los materiales tipo batería, los procesos faradaicos en los pseudocapacitores son superficiales y no implican transformaciones estructurales profundas, por lo que su comportamiento electroquímico no debe confundirse con el de los sistemas de almacenamiento electroquímico convencionales [27].

En los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia, la reacción faradaica es indistinguible electroquímicamente de la reacción no-faradaica (electrostática). Es decir, los dos procesos son caracterizados por una corriente (i) que es directamente proporcional a la velocidad de carga/descarga ($i=Cv$) y las unidades en las que se reporta la capacitancia son las mismas [26]. Se usa el prefijo “pseudo” [23] para diferenciar al capacitor electroquímico con pseudocapacitancia del de EDLC, prefijo que proviene del griego $\psi\epsilon\ddot{\upsilon}\delta\omicron$ y significa “falso”, indicando una imitación o parecido engañoso [28]. De esta forma, un capacitor electroquímico con pseudocapacitancia se parece a un capacitor de EDLC, pero no lo es. Esta “conducta falaz” ocurre porque la transferencia de carga superficial o cercana a la superficie da lugar a una reacción faradaica superficial de pseudocapacitancia que es diferente de las baterías. Además, la cinética de reacción ultrarrápida es similar a la de la doble capa (Ver Figura 1.4), lo que da como resultado que los electrodos pseudocapacitivos exhiban perfiles de CV casi rectangulares (Figura 1.4b) y curvas GCD casi lineales [23] (Figura 1.4c),

características de capacitores con EDL. En la Figura 1.4 se puede identificar claramente el comportamiento de una batería, la cual muestra picos redox bien definidos (Figura 1.4h), lo que sugiere que la carga se almacena a través de reacciones redox faradaicas reversibles, implicando una transición de fase cristalina [25].

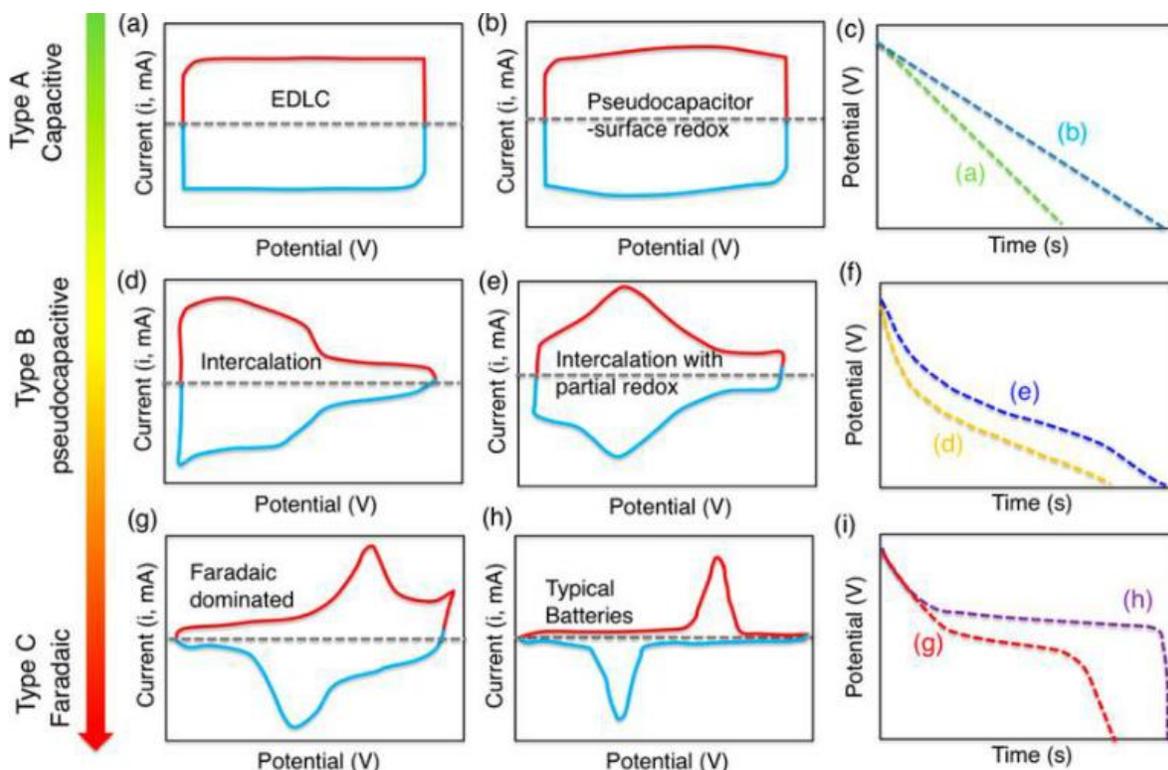


Figura 1.4 Representación gráfica de la respuesta electroquímica de diferentes tipos de materiales de almacenamiento de energía. a) Respuesta típica de un EDLC. El material pseudocapacitivo generalmente presenta las características electroquímicas de una o una combinación de las siguientes categorías: b) materiales redox superficiales (p. ej., MnO_2 en medios acuosos neutros), d) materiales de intercalación (p. ej., inserción de litio en Nb_2O_3 en electrolitos orgánicos), o e) materiales de intercalación con picos redox amplios, pero electroquímicamente reversibles (p. ej., Ti_3C_2 en electrolitos acuosos ácidos). g) Corresponde a un proceso dominado por procesos faradaicos, y h) respuesta típica de un material tipo batería. c, f, i) curvas de descarga de cada proceso. Figura tomada de [26].

Es evidente que en la actualidad han surgido nuevos conceptos para diferenciar los materiales pseudocapacitivos de los materiales tipo batería, así como nuevos métodos basados en las respuestas electroquímicas para identificar si las reacciones pseudocapacitivas corresponden a un material pseudocapacitivo o a un material tipo batería. Desafortunadamente, la comunidad científica enfrenta una gran controversia con respecto al

uso de los conceptos, lo que genera confusión dentro de la comunidad electroquímica actual. Por ello, es fundamental definir qué es la pseudocapacitancia y los tipos de pseudocapacitancia existentes.

1.3 Pseudocapacitancia

El término pseudocapacitancia se utiliza para designar materiales de electrodo cuyo comportamiento electroquímico es similar al de los electrodos capacitivos, pero en los cuales la carga a partir de diferentes mecanismos de reacción, siendo en este caso la transferencia de electrones, en lugar de depender únicamente de la acumulación de iones en la doble capa eléctrica [29]. Conway, 1999 [30] establece que la capacitancia de doble capa surge de la dependencia del potencial de la densidad superficial de las cargas almacenadas electrostáticamente (no faradaicamente) en las interfaces de los electrodos del capacitor. En cambio, la pseudocapacitancia surge en la superficie de los electrodos mediante un mecanismo de carga completamente diferente, de origen faradaico. Esto implica el paso de carga a través de la doble capa, como en la carga o descarga de baterías, pero la capacitancia surge debido a la relación termodinámica especial que puede originarse entre el grado de aceptación de la carga (Δq) y el cambio de potencial (ΔV). De este modo, la derivada $d(\Delta q)/d(\Delta V)$ o dq/dV es equivalente a una capacitancia y puede medirse experimentalmente.

Conceptualmente, la capacitancia puede definirse como la habilidad de un cuerpo de almacenar una carga eléctrica. Esta capacitancia es constante dentro de una ventana de potencial dada y puede ser usada para calcular la carga almacenada utilizando la ecuación 1.1

$$\Delta q = C \Delta V \quad (1.1)$$

donde Δq es la carga almacenada (C, coulomb), ΔV es el ancho de la ventana de potencial (V, volt) y C es la capacitancia (F, faradios). En este caso, la capacitancia representa la cantidad de carga almacenada en C cuando se tiene una ventana de potencial de 1 V [29]. Los electrodos que exhiben comportamiento capacitivo van desde los carbonos activados, que almacenan carga principalmente a través de la carga de la doble capa, hasta los óxidos

metálicos, como el MnO_2 , donde el almacenamiento de carga proviene de mecanismos faradaicos rápidos y superficiales [31].

El concepto de capacitancia, expresado en faradios (F), no es aplicable a sistemas que presentan comportamientos faradaicos no capacitivos, como ocurre en los materiales tipo batería. En estos casos, los procesos de almacenamiento involucran centros redox localizados que generan curvas voltamperométricas con picos pronunciados y perfiles de carga/descarga no lineales. Dado que la transferencia de electrones ocurre en potenciales redox bien definidos, el almacenamiento de energía no se distribuye de forma continua, como ocurre en un capacitor, lo que imposibilita una medición directa de la capacitancia[32]. En su lugar, la capacidad es la medida más apropiada [29]. La capacitancia puede medirse o representarse en F/g (capacitancia gravimétrica), F/cm^3 (capacitancia volumétrica) y F/cm^2 (capacitancia de área), mientras que la capacidad se expresa en C/g o mAh/g [31].

1.3.1 Tipos de pseudocapacitancia

El comportamiento pseudocapacitivo de los materiales puede deberse a cualquiera de los tres mecanismos que se enumeran a continuación: i) adsorción; ii) redox, y iii) intercalación. El tipo de pseudocapacitancia que presenten los materiales dependerá de sus propiedades intrínsecas, como su nanoarquitectura, conductividad y propiedades de hidratación [21]. Estos comportamientos se muestran en la Figura 1.5 y se explican a continuación.

- i. *Pseudocapacitancia por Adsorción*: se refiere a la capacidad de almacenamiento de carga asociada a la adsorción de especies electroquímicas en la superficie del electrodo. Este tipo de pseudocapacitancia se basa en la formación de una capa de carga en la interfaz electrodo/electrolito donde la capacitancia depende de los adsorbatos [33,34]. Este tipo puede causar la formación de picos en el voltamperograma, como se muestra en el ejemplo. Sin embargo, estos pares de picos aparecen en potenciales similares (marcados con líneas), lo que indica procesos altamente reversibles relacionados con la adsorción/desorción de iones, y no con reacciones de transferencia de carga (Ver Figura 1.5 a).
- ii. *Pseudocapacitancia redox*: Este tipo involucra reacciones faradaicas rápidas en las que los iones del electrolito se adsorben en la superficie del electrodo y actúan como

portadores de carga para compensar los cambios en el estado de oxidación del material activo. Es característico de óxidos metálicos como MnO_2 y RuO_2 , que están compuestos por iones con múltiples estados de oxidación. Estas reacciones superficiales ocurren casi simultáneamente y en intervalos de potencial muy cercanos, lo que genera una respuesta electroquímica similar a la de los EDLC (Ver Figura 1.5 b), pero con un mayor aprovechamiento del almacenamiento de carga por transferencia electrónica y cambios en la estructura química del material [33,35].

- iii. Pseudocapacitancia por intercalación: En este mecanismo, los iones del electrolito se intercalan en las capas del material del electrodo, asociándose con reacciones faradaicas sin alterar o distorsionar la estructura cristalina del material. Este tipo de pseudocapacitancia fue introducido por Dunn *et al.* [21] para esclarecer el mecanismo de almacenamiento de carga de los materiales pseudocapacitivos extrínsecos. Sin embargo, este tipo de pseudocapacitancia siempre da respuestas electroquímicas con picos, lo que hace que la diferenciación entre pseudocapacitores y baterías sea confusa y subjetiva (Ver Figura 1.5 c). Si los picos aparecen en potenciales similares (marcados con líneas), se estaría hablando de un proceso altamente reversible relacionado con la intercalación/desintercalación [33]. Para separar la contribución pseudocapacitiva de los procesos redox, Dunn propone la determinación del parámetro b , como se enuncia a continuación.

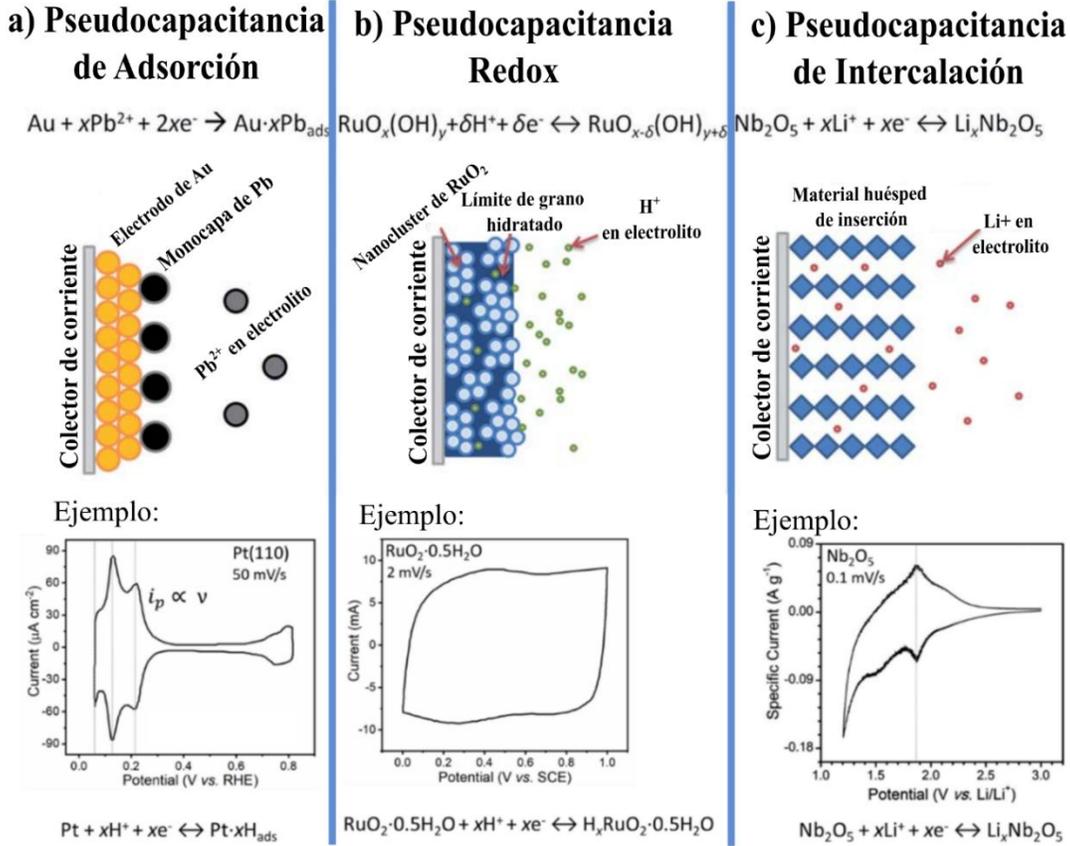


Figura 1.5 Diagrama esquemático de los diferentes procesos faradaicos [33,34].

La ecuación de Dunn se basa en un experimento de voltamperometría cíclica (VC), donde la escala de tiempo del experimento está controlada por la velocidad de barrido (v , mV s^{-1}). La respuesta de corriente a una velocidad de barrido aplicada variará dependiendo de si la reacción redox está controlada por la difusión o si es controlada por la superficie (capacitiva). Para una reacción redox limitada por difusión lineal semi infinita, la respuesta de corriente varía con $v^{1/2}$; para un proceso capacitivo, la corriente varía directamente con v . Así, para cualquier material, se puede escribir la siguiente relación general para la corriente a un potencial particular [33].

$$i(V) = k_1 v^{1/2} + k_2 v \quad (1.2)$$

La fórmula 1.2 se puede simplificar de la siguiente manera [21]:

$$i(V) = av^b \quad (1.3)$$

donde a y b son parámetros ajustables que fluctúan con el voltaje. Calculando el valor de b , que indica control capacitivo o de difusión, se puede estimar la contribución del

mecanismo de carga. Por ejemplo, si la corriente es proporcional a la velocidad de barrido (en un amplio intervalo de velocidades de barrido), el valor de b será 1. Esto significa que el almacenamiento de carga está controlado por procesos no difusivos o por reacciones de transferencia de carga confinadas en la superficie. Sin embargo, cuando la corriente es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, el valor de b será 0.5, lo que indica un proceso controlado por difusión [36].

El enfoque de Dunn para identificar la cinética de almacenamiento de carga se utiliza ampliamente para diferentes tipos de materiales. Sin embargo, el criterio fundamental debe ser la firma electroquímica que se debe tener en cuenta para identificar el tipo de material (Figura 1.6). Electroquímicamente, la pseudocapacitancia da lugar a respuestas específicas que podemos identificar mediante: i) un barrido de voltaje, como en la VC; ii) corriente constante, como en las curvas de carga/descarga galvanostática (CDG); y iii) corriente alterna, como en la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, los materiales con una huella electroquímica de una relación constante de dq/dV dentro de una ventana de potencial fija deben considerarse materiales capacitivos, mientras que los materiales con mesetas en CDG y picos en la curva de VC deben tratarse como material tipo batería con unidades físicas de C o mAh, tal y como se muestra en la Figura 1.6 [21,33].

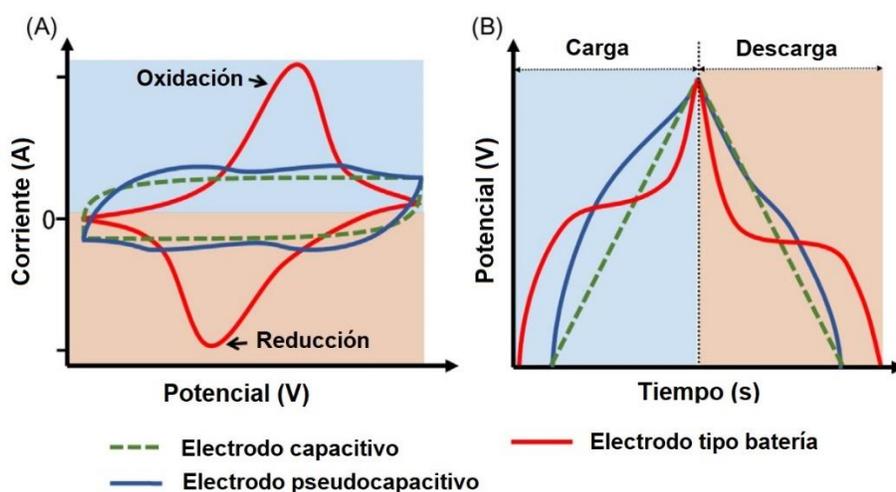


Figura 1.6 Firmas electroquímicas de (A) VC, y (B) CDG de almacenamientos de carga capacitivos y faradaicos. Modificado de [21].

1.4 Materiales pseudocapacitivos

Los materiales pseudocapacitivos son los responsables de las reacciones y fenómenos que ocurren en los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia, así como de las firmas electroquímicas asociadas a estos.

La razón de utilizar materiales pseudocapacitivos en los capacitores electroquímicos es que tienen el potencial de lograr una densidad de energía a nivel batería, combinada con la vida útil del ciclo y la densidad de potencia de un EDLC [37]. Por lo tanto, el capacitor electroquímico con materiales pseudocapacitivos es un híbrido, en término de energía y potencia, entre un EDLC y una batería.

Los materiales pseudocapacitivos como el RuO_2 y el MnO_2 , son capaces de almacenar carga mediante transferencia faradaica de electrones, accediendo a dos o más estados redox de los centros metálicos de estos óxidos, como Mn(III) y Mn(IV), además de la doble capa eléctrica que se forma en todos los materiales en la interfaz electro/electrolito.

Los centros metálicos que contribuyen a la pseudocapacitancia faradaica se localizan cerca de la superficie del óxido, a una distancia de $1 \ll (2Dt)^{1/2}$, donde D es el coeficiente de difusión para los iones compensadores de carga (cm^2/s) y t es el tiempo [26].

Algunos de los materiales pseudocapacitivos utilizados en capacitores electroquímicos son los óxidos de metales de transición, polímeros conductores intrínsecos, sulfuros y seleniuros metálicos, entre los cuales los óxidos de metales son objeto de estudio por sus buenos resultados. Un buen material pseudocapacitivo debe cumplir con ciertas especificaciones, como tener un proceso de síntesis simple y provenir de materiales de bajo costo, y tener una densidad de potencia y de energía altos (debido a su participación en las reacciones faradaicas). Entre los óxidos de metales de transición, el RuO_2 es el material que se usa como referencia, pues ha demostrado alcanzar los mejores resultados con capacitancias específicas de 450-700 F/g por más de varias decenas de miles de ciclos de carga/descarga. Esto, debido a sus propiedades como que presenta varias valencias (de 2^+ a 4^+), tiene una conductividad eléctrica similar a la de un metal y una excelente conductividad iónica basada en la movilidad de protones en estado sólido. Sin embargo, su toxicidad y su alto costo limita su uso y su escalabilidad industrial. De este modo, el mejor reemplazo para este material es el MnO_2 [38].

1.5 Óxido de Manganeso (MnO_2)

El óxido de manganeso (MnO_2) es un material pseudocapacitivo que ha captado gran atención como material prometedor para electrodos en pseudocapacitores, debido a sus ventajas, tales como bajo costo y escalabilidad industrial, ya que puede producirse utilizando rutas de síntesis accesibles y económicas. Otras de las ventajas más destacadas del MnO_2 son los resultados prometedores obtenidos en electrolitos neutros y alcalinos, lo que permite evitar el uso de electrolitos ácidos y los efectos secundarios asociados, como la disolución del óxido metálico después de un cierto número de ciclos [39]. Además, el MnO_2 presenta una gran diversidad de polimorfos, que incluyen α (holandita o criptomelano), β (pirolusita), γ (nsusita), λ (espinela) y δ (birnessita), y su comportamiento pseudocapacitivo es una función de la estructura cristalográfica [40]. Es decir, la capacitancia específica de cada polimorfo de MnO_2 varía según la facilidad con la que los iones interactúan con los túneles o láminas que componen la estructura. Cada estructura cristalina de MnO_2 está formada por unidades básicas de octaedros MnO_6 (Figura 1.7), las cuales están unidas de diferentes maneras para producir las distintas formas cristalográficas de los polimorfos. Así, las estructuras de túneles 1D, 2D y 3D se generan a partir de las interacciones entre los vértices y aristas de las unidades de octaedro de MnO_6 .

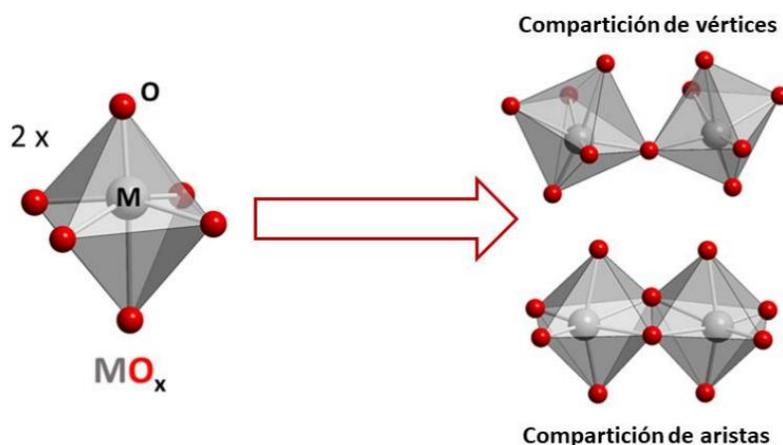


Figura 1.7 Representación esquemática de las dos formas de unión más comunes entre unidades MO_6 , donde M puede ser Mn. Tomado de [41].

Las formas cristalográficas están definidas por el tamaño del túnel formado por el número de subunidades de octaedro MnO_6 ($T_m \times n$), como se muestra en la Figura 1.8. La estructura cristalina desempeña un papel crucial en la capacitancia que un capacitor electroquímico pueda alcanzar, ya que afecta la accesibilidad del electrolito y, por lo tanto, influye en las reacciones que se están llevando a cabo [22]. Sin embargo, además de la morfología y el tipo de polimorfo, la química superficial del MnO_2 también influye en su capacitancia [39,40].

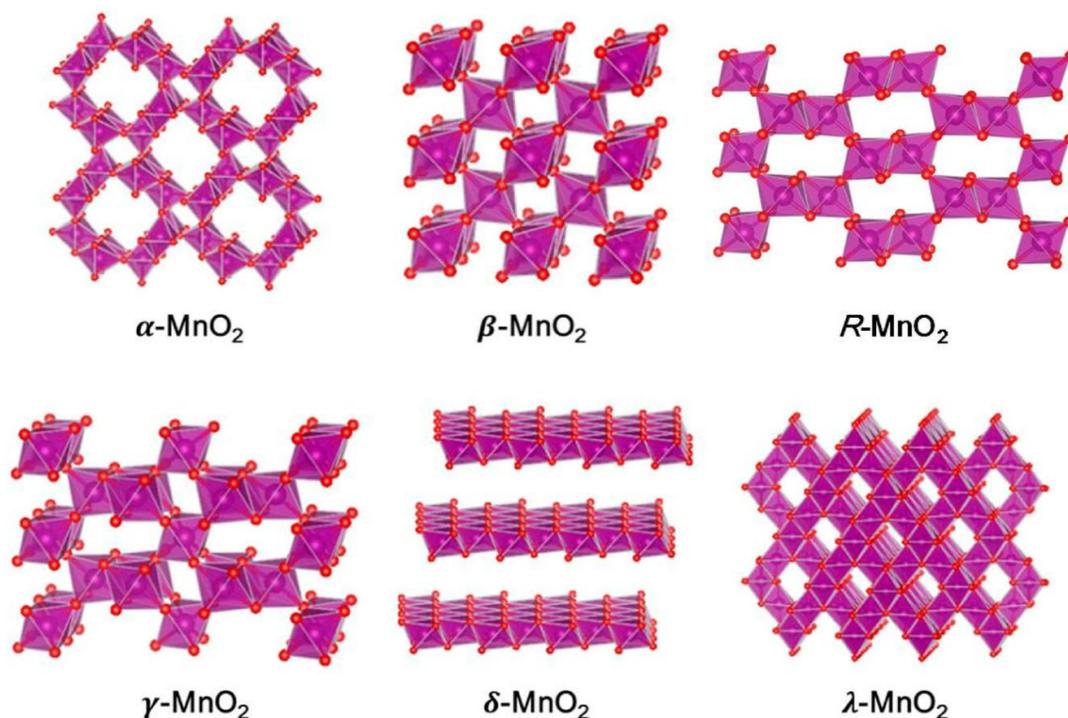


Figura 1.8 Estructuras cristalinas de polimorfos MnO_2 (Mn: magenta y O: rojo) [22].

De entre las diferentes fases cristalográficas, la birnesita (Figura 1.9) ha demostrado tener buena área superficial, sin embargo, no es la que presenta la mayor: $\gamma > \delta > \alpha > \lambda$ con valores de $31.56 > 20.93 > 17.29 > 5.21 \text{ m}^2/\text{g}$ [7,42]. El área superficial que tiene el δ - MnO_2 ayudará a mejorar la capacitancia específica debido a que permite que los diferentes mecanismos pseudocapacitivos (superficiales y de intercalación) se lleven a cabo en las estructuras de capas 2D. Se ha demostrado, que la birnesita, a pesar de no ser la de mayor área superficial, puede alcanzar valores de capacitancia específica (80-110 F/g) que γ con mayor área superficial (30 F/g) según lo reporta Devaraj *et al.*, 2008 [42].

La estructura general del MnO_2 de tipo birnessita consiste en capas de octaedros de MnO_6 que comparten aristas y presentan vacantes en uno de cada seis sitios octaédricos, lo que da lugar a una carga negativa en las capas, compensada por la intercalación de cationes monovalentes o divalentes (como Li^+ , Na^+ , Zn^{2+} o Mn^{2+}), junto con moléculas de agua más o menos hidratadas en el espacio interlaminar. Esta estructura en capas se mantiene, por ejemplo, en la birnessita $\text{MnO}_{1.85} \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$. Aunque los minerales naturales de birnessita presentan simetría hexagonal, las fases sintéticas tienden a una estructura triclínica o monoclínica (grupo espacial $P\bar{3}m1$) con parámetros de celda unitaria $a = b = 2.85 \text{ \AA}$ y $c = 7.25 \text{ \AA}$, debido a defectos estructurales como vacantes o sustituciones de Mn(IV) por Mn(III) o Mn(II) , e incluso desplazamientos de oxígeno por grupos OH. Estas imperfecciones en la cristalinidad dificultan la determinación exacta de la estructura cristalina y química del material, tanto en sus variantes naturales como sintéticas [43,44]. Debido a lo anterior, la birnessita no es un óxido de manganeso típico, sino un óxido de manganeso hidratado [8].

Existen diferentes tipos de birnessita de acuerdo con tipo de ion que se encuentre intercalado. Para el caso de la $\delta\text{-MnO}_2$ intercalada con sodio, se le conoce como $\text{Na-}\delta\text{-MnO}_2$ (sodio birnessita), que para este trabajo también se identificará como Na-Bir, y tiene una fórmula molecular de $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o de manera sintetizada $\text{Na}_{0.32}\text{MnO}_2 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$. Los iones de Na^+ se encuentran localizados en los sitios prismáticos trigonales entre las capas de octaedros MnO_6 superimpuestos (Figura 1.9). Cuando la birnessita está libre de iones, la orientación preferencial mostrada por la fuerte aparición de las líneas de las líneas de Bragg (001) y (002) corresponde a la alineación de las capas de MnO_6 paralelas al plano (a, b). Para este compuesto, las láminas formadas por los octaedros MnO_6 no están superpuestas, por lo que aparecen dos tipos de sitios: i) trigonal antiprismático, y ii) trigonal piramidal, como se muestra en la Figura 1.9 [45].

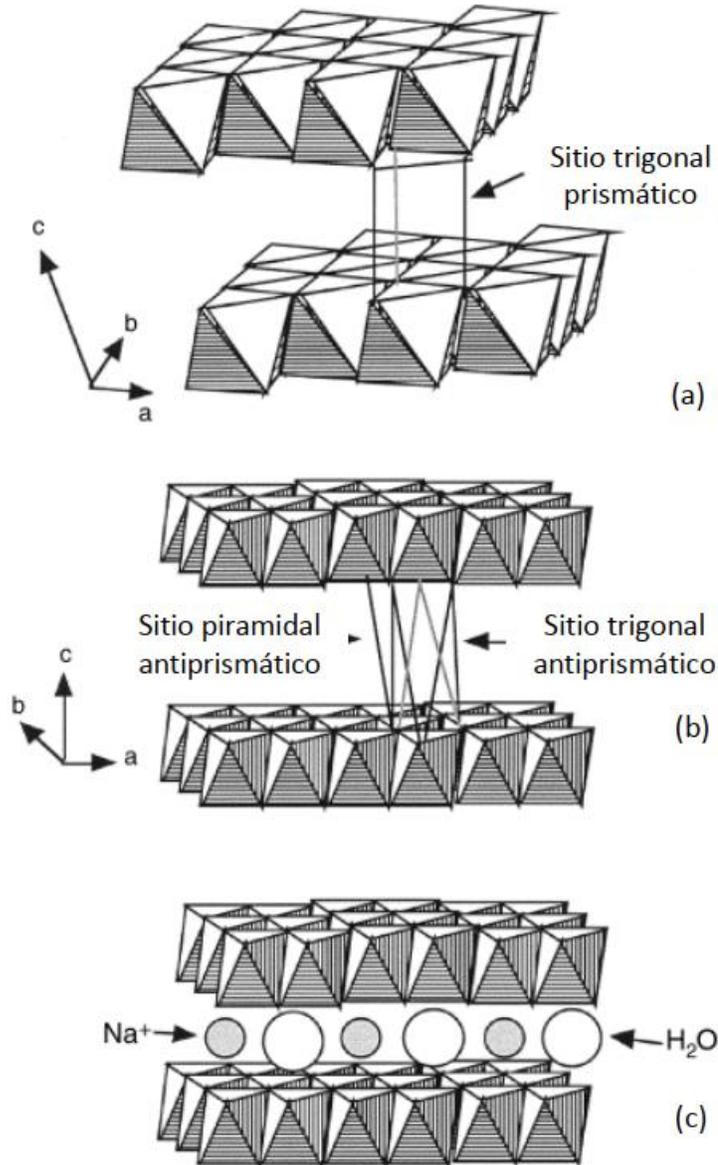


Figura 1.9 (a) Estructura en capa de birnessita de sodio. Los sitios prismáticos trigonales son ocupados por iones sodio. (b) Estructura en capas de birnessita libre de álcali. El espacio interlaminares define sitios antiprismáticos trigonales y piramidales. (c) Representación esquemática de iones metálicos insertados en sitios interlaminares de una estructura de birnessita hidratada. Modificada de [46].

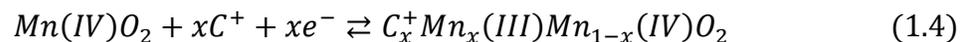
Además, la valencia de Mn en la birnessita no es única, sino que combina Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} en la fase a granel, correspondiente a la cantidad de carga de los cationes combinados, lo que mantiene la estabilidad de carga de la estructura cristalina. Por lo tanto, la Na-Bir puede expresarse como $Na_{0.3}[Mn^{4+}]_{0.68}[Mn^{3+}]_{0.32}O_2 \cdot 0.6H_2O$. No solo se puede alterar el espaciado de las capas, sino también las especies de cationes intercalados y la cantidad de agua entre las capas de birnessita. En los últimos años, las birnessitas se han utilizado

ampliamente como materiales activos para capacitores electroquímicos. Similar a otros óxidos basados en Mn, la capacitancia teórica de la birnessita también está cerca de 1370 F g⁻¹, pero se reduce debido a la baja valencia inherente del Mn en la mayor parte de la birnessita. Sin embargo, estos Mn de baja valencia siempre están acoplados con algunos cationes intercalados (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, etc.), que pueden intercalarse y desintercalarse durante el proceso de carga/descarga, generando posteriormente capacitancia o capacidad [8].

1.5.1 Mecanismo de almacenamiento de la birnessita

Como se mencionó anteriormente, el almacenamiento de energía en electrodos pseudocapacitivos, como el de la birnessita, ocurre mediante la capacitancia de doble capa eléctrica, así como por procesos faradaicos pseudocapacitivos. En el caso de la doble capa eléctrica formada, se observa un comportamiento de adsorción/desorción que ocurre en casi todos los electrodos.

En el almacenamiento por pseudocapacitancia, este fenómeno es producido por los cambios en los estados de valencia. Durante el proceso de carga/descarga, los cationes alcalinos (Na⁺, K⁺, H⁺, etc.) en el electrolito pueden ser absorbidos por los átomos de oxígeno en el octaedro de MnO₆, debido a las propiedades eléctricas opuestas entre los cationes alcalinos y los átomos de oxígeno, y luego se transfiere carga al átomo de Mn vecino, cambiando su estado de valencia de +4 a +3 (el Mn gana un electrón):

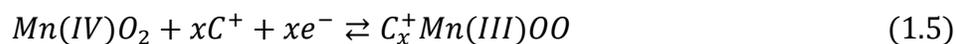


(C⁺ = Li⁺, Na⁺, K⁺ o H₃O⁺)

Este mecanismo de almacenamiento involucra únicamente la superficie de los cristalitos de la birnessita o una película delgada. Además, es un proceso tan rápido que no se puede diferenciar claramente de la EDLC. Sin embargo, a pesar de que este proceso es muy similar al mecanismo de adsorción/desorción, se trata de un proceso de reacciones electroquímicas (proceso faradaico), lo que permite incrementar la capacitancia específica del material. Específicamente, se trata de los iones del electrolito atravesando las redes cristalinas de la birnessita [8].

Además de la capacitancia de la EDLC y de la pseudocapacitancia causada por la reacción anterior, la birnessita también almacena energía mediante el mecanismo faradaico

no capacitivo, dando origen al segundo mecanismo de almacenamiento expresado en la ecuación (1.5), donde los cationes de metales alcalinos o protones (H^+) se pueden intercalar/desintercalar del seno del material después de la oxidación [8,39], como sigue:



($C^+ = Li^+, Na^+, K^+ \text{ o } H^+$)

Aquí, se puede decir que se trata de los iones del electrolito moviéndose a través del espacio de las redes cristalinas, ya que el espacio entre capas (plano 001) de la birnessita es lo suficientemente grande (0.72 nm) como para permitir este movimiento, además de que este espacio puede ajustarse según el tamaño de los cationes intercalados. Este proceso de intercalación/desintercalación aporta capacitancia o capacidad al electrodo de birnessita [8]. La separación de estas contribuciones puede realizarse utilizando la ecuación 1.2 antes presentada.

Debido a que la pseudocapacitancia de la birnessita ocurre en la superficie de los cristalitos, la fabricación de electrodos de birnessita en capas delgadas es crucial para exponer esta zona superficial. Para sintetizar películas delgadas de óxidos de manganeso, existen diferentes técnicas, entre las cuales se encuentra la CVD.

1.5.2 Métodos de síntesis de películas delgadas

De manera general, se consideran valores de espesor $\leq 1\mu m$ para incluirlos en la categoría de “película delgada”, aunque este valor límite entre delgada y gruesa no está claramente establecido en la bibliografía. En la Tabla 1.1 se puede observar que existe una variedad de técnicas para la síntesis de MnO_2 a partir de diferentes precursores, depositados sobre diversos sustratos. Cada método de síntesis utiliza distintas condiciones de presión y temperatura, lo que se refleja directamente en la morfología que el MnO_2 adopta al final del proceso. Se puede notar que el método de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) no es uno de los más destacados en la síntesis de MnO_2 . Sin embargo, es más común utilizar CVD en un segundo paso, que involucra el depósito del MnO_2 (ya sintetizado) sobre un sustrato [47–50] o donde el MnO_2 actúa como sustrato para ser recubierto con otro material [51,52], como se resume en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1. Métodos de síntesis de MnO₂ en diferentes sustratos

Método de síntesis	Precursor	Sustrato	Aplicación	Ref
PECVD	Metileiclopentadienil manganeso tricarbonilo	Vidrio de borosilicato, obleas de silicio, papeles de fibra de carbono	Supercapacitores	[53]
PECVD	Mn(hfa) ₂ TMEDA	Vidrio recubierto de óxido de flúor	---	[54]
PACVD	Mn(hfa) ₂ TMEDA	Cristales de MgAl ₂ O ₂ (100), YAlO ₃ (010), Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (100)	---	[55]
Hidrotérmico	KMnO ₄	Tela de carbón	Supercapacitores	[56]
Hidrotérmico	KMnO ₄	Espuma de níquel	Supercapacitores	[57]
Hidrotérmico	KMnO ₄	Silicio	Supercapacitores	[5]
Deposición de baño químico	KMnO ₄	Acero inoxidable	Supercapacitores	[58]
Método de pirólisis por pulverización	Mn(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 4H ₂ O	Vidrio	Sensor de aldehídos	[59]
ALD	Mn(thd) ₃ Ozono	Oblea de silicio	---	[60]
ALD	Mn(thd) ₃ Ozono	Si (100)	Baterías de ion-Li	[61]
ALD	Mn(thd) ₃ Ozono	Silicio	Electrólisis de agua	[62]
Electrodeposición hidrotérmica	---	Tejido de carbono	Supercapacitores	[52]
Ultrasonido	KMnO ₄	Grafeno	Supercapacitores	[49]

CVD = Deposición química por Vapor; PECVD = CVD mejorada con plasma; ALD = Deposición de capa atómica

Tabla 1.2. Método de CVD como parte del proceso en la síntesis de electrodos de MnO₂

Método de síntesis de MnO ₂	Precursor	Método de síntesis electrodos/sustratos	Sustrato	Aplicación	Ref
Hidrotérmico	Mn ₃ O ₄	CVD	CNT	LIB's	[47]
Electrodeposición en Au	---	CVD	Grafeno	Supercapacitores	[48]
Ultrasonido	KMnO ₄	CVD	Grafeno	Supercapacitores	[49]
Reducción con CTAB	KMnO ₄	CVD	PPy	Supercapacitores	[51]
Hidrotérmico	---	Electrodeposición hidrotérmica y CVD	Tejido de carbono y PPy	Supercapacitores	[52]

Ultrasonido y proceso térmico	KMnO ₄	CVD	Grafeno dopado con nitrógeno	Supercapacitores y catalizador de RRO	[63]
Electrodeposición	---	CVD	Grafeno	Supercapacitores	[48]
CBD	KMnO ₄	CVD	PFC/Ni	Supercapacitores	[64]

CTAB= bromuro de hexadeciltrimetilamonio; CNT=Nanotubos de carbono; LIB= Batería de ion Litio; PPy= polipirrol; CBD= deposición por baño químico (Chemical Bath Deposition); PFC= película de carbono poroso, RRO= reacción de reducción de oxígeno.

Por otro lado, existen varios métodos para la deposición de capas delgadas, lo cuales pueden clasificarse en métodos físicos, fisicoquímicos, químicos en fase gaseosa, y químicos en fase líquida [11] como se muestra en el esquema de la Figura 1.8.

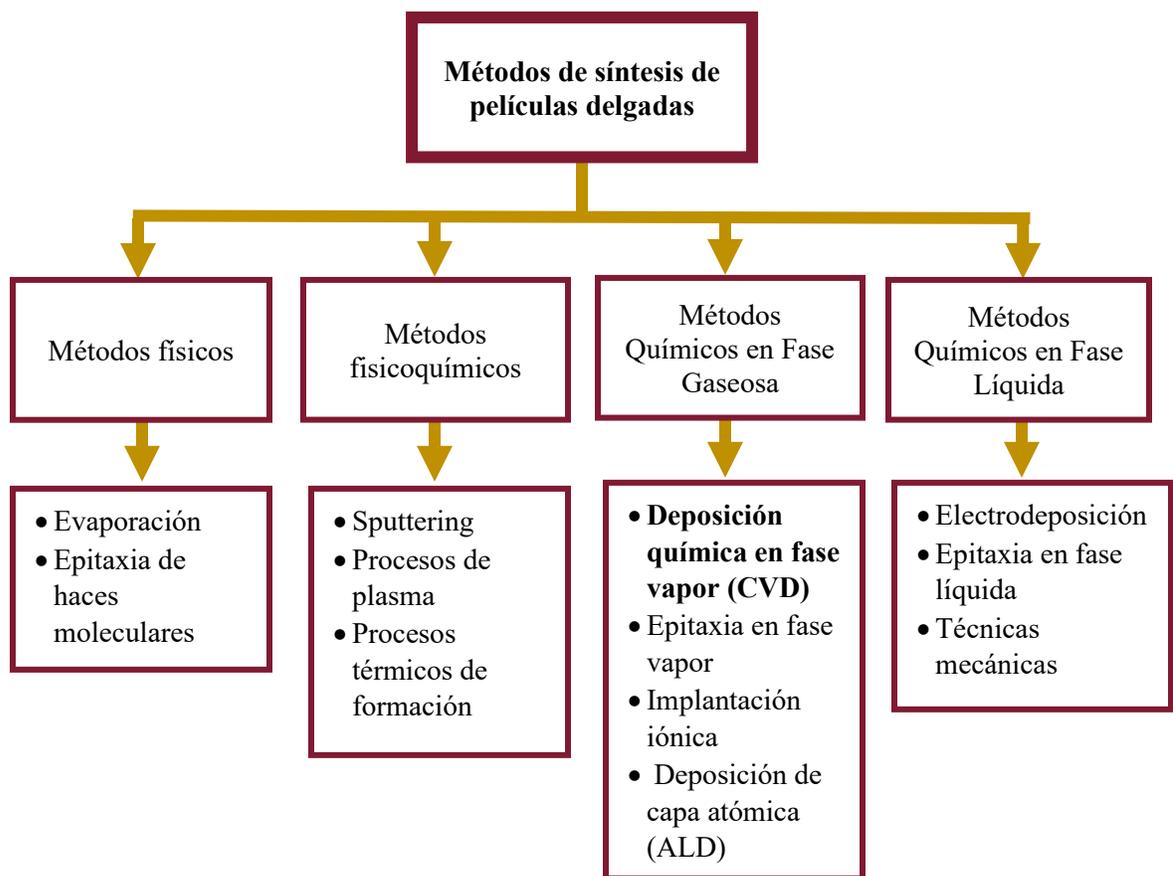


Figura 1.8 Clasificación de los métodos de síntesis de películas delgadas [11].

En este trabajo de investigación, se utilizará el método de CVD como técnica de síntesis del MnO₂ y como método de deposición sobre un sustrato metálico en un solo paso.

Esta elección se debe a que se requiere de una película delgada del material, con el objetivo de estudiar las propiedades pseudocapacitivas intrínsecas del MnO_2 , sin intervención de aportes por parte del sustrato ni de aditivos comúnmente utilizados en la fabricación de electrodos a partir de materiales en polvo. A continuación, se presentan las generalidades de este método, los pasos que se llevan a cabo y los componentes del equipo involucrado.

1.5.2.1 Método de CVD

La CVD es un proceso versátil adecuado para la fabricación de recubrimientos y deposición de películas delgadas, polvos, fibras y componentes monolíticos, con el cual es posible producir la mayoría de los metales, muchos elementos no metálicos como el carbono y el silicio, así como una amplia gama de compuestos, incluyendo carburos, nitruros, óxidos, intermetálicos y muchos otros. Esta tecnología es esencial en la fabricación de semiconductores y otros componentes electrónicos, en el recubrimiento de herramientas, rodamientos y otras piezas resistentes al desgaste, así como en numerosas aplicaciones ópticas, optoelectrónicas y de corrosión [50].

En su sentido más amplio, la CVD puede definirse como la deposición de un sólido, formando una película delgada, sobre la superficie de un material de sustrato calentado, a partir de una reacción química con precursores en fase de vapor [10]. Por lo tanto, se distingue de los procesos físicos de deposición de vapor (PVD), como la evaporación y la pulverización reactiva, que implican la adsorción de especies atómicas o moleculares en el sustrato [12].

Los pasos fisicoquímicos básicos (Figura 1.9) en una reacción general de CVD incluyen varios pasos clave [12,14]:

- 1) *Evaporación de reactivos (precursores)*. Para el caso particular de este trabajo de investigación, el precursor utilizado es sólido, por lo que su gasificación es el primer paso.
- 2) *Transporte de los gases reactivos dentro del reactor*. Para ello, se puede utilizar un gas inerte de arrastre, como el N_2 en este caso.
- 3) *Reacciones en fase gaseosa de los precursores en la zona de reacción*. Estas reacciones producen productos intermedios reactivos y subproductos gaseosos. Por ejemplo, en la reacción de formación de óxido de manganeso a partir del precursor

sólido utilizado en este trabajo, es necesario un agente oxidante como el ozono. Este gas reacciona con el gas precursor para dar lugar al producto deseado (reacción homogénea, ver paso 3b). El óxido de manganeso, entonces, reacciona con el sustrato sólido (reacción heterogénea) en la zona de la capa límite, entendiendo esta como la zona donde el movimiento de los gases se ve perturbado por la presencia de un sólido con el que está en contacto (paso 3b).

- 4) *Transporte masivo de reactivos a la superficie del sustrato.* Adsorción de los reactivos en la superficie del sustrato.
- 5) *Difusión superficial a los sitios de crecimiento, nucleación y reacciones químicas superficiales.* Estas conducen a la formación de películas delgadas. En este paso ocurre la formación de las películas delgadas del material que estamos depositando, por ejemplo, el óxido de manganeso sobre el sustrato de acero inoxidable 316L.
- 6) *Desorción y transporte masivo de fragmentos restantes de la descomposición.* Estos se transportan lejos de la zona de reacción.
- 7) Salida de gases residuales.

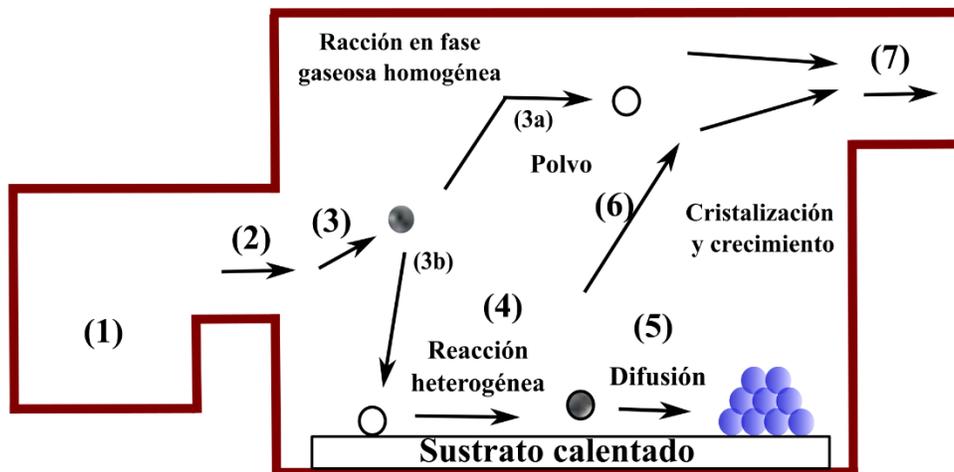


Figura 1.9. Descripción gráfica de las etapas en el proceso físico-químico durante la CVD [14].

Haciendo especial énfasis al paso 4, relativo al transporte de masa, es importante mencionar que cuando se trabaja a presiones y temperaturas altas, como en este caso en el que se trabaja a presión atmosférica y no a alto vacío, la velocidad del gas es baja debido a

la falta de un gradiente de presión. Esto da como resultado una capa límite gruesa, lo que dificulta que los reactivos alcancen la superficie del depósito (Figura 1.10 b). Además, la reacción de descomposición ocurre más rápidamente debido a la mayor temperatura, y cualquier molécula que llega a la superficie reacciona instantáneamente (Figura 1.10 a). De este modo, la velocidad de difusión a través de la capa límite se convierte en el paso limitante del transporte de masa hacia la superficie del sustrato.

Por otro lado, el espesor del depósito disminuirá a medida que aumente la distancia desde la entrada del tubo (Figura 1.11 a). Sin embargo, esta disminución de espesor puede ser compensada para obtener un espesor más constante simplemente inclinando el sustrato (Figura 1.11 b). Esto provocaría el aumento de la velocidad del gas debido a la constricción del flujo; la turbulencia del flujo aumentaría, la capa límite disminuiría y, por lo tanto, la velocidad de deposición sería más uniforme [50]. Siguiendo este modelo, en este trabajo de investigación se inclinará el sustrato con la ayuda de cemento refractario hecho a mano.

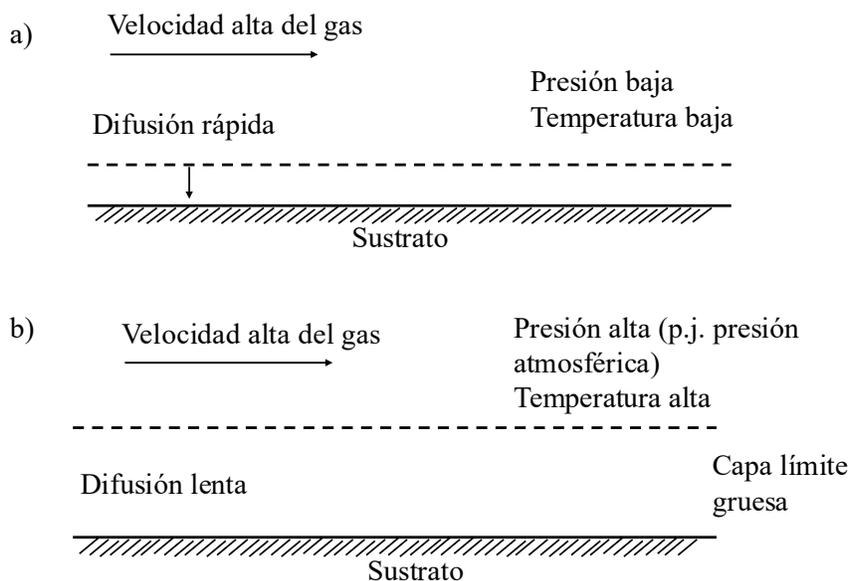


Figura 1.10 Pasos limitantes de la velocidad en una reacción CVD (a) control de la cinética de la reacción superficial, (b) control de la difusión. Reproducido de [10].

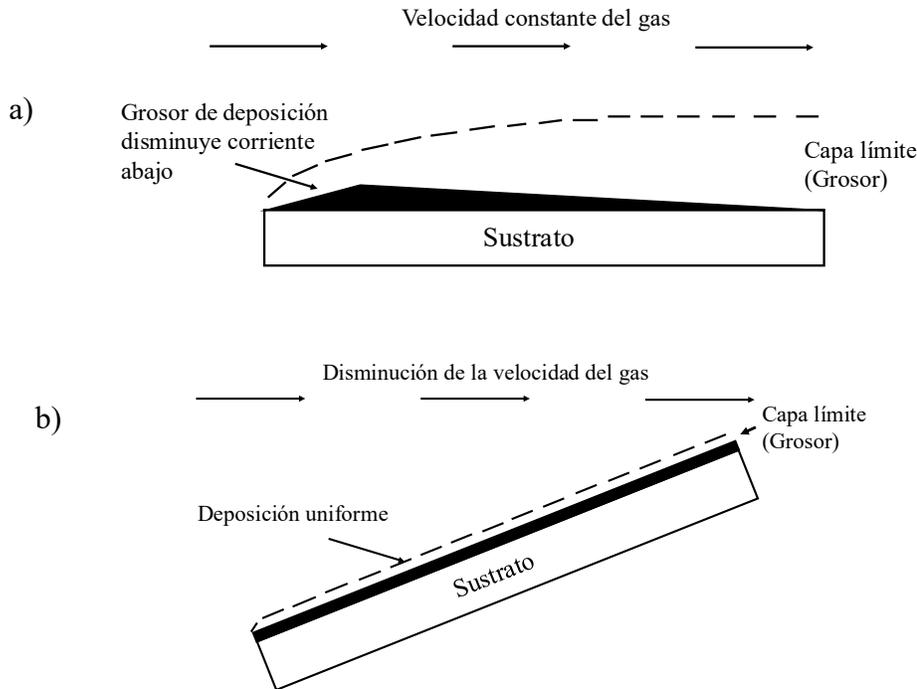


Figura 1.11 Control de la uniformidad de la deposición en un reactor tubular (a) sustrato paralelo al flujo de gas, (b) sustrato titulado. Reproducido de [10].

Los parámetros del proceso, como la presión parcial del precursor, la temperatura superficial, los rangos de los componentes, el flujo del gas, la geometría del reactor, etc., pueden ser optimizados para obtener deposiciones de los materiales de alta calidad a la velocidad adecuada [11]. En este caso particular, la optimización de estos parámetros ayudará a obtener la fase cristalina deseada del MnO_2 .

Las ventajas de usar este método para el depósito de películas delgadas son las siguientes: se logra un buen recubrimiento, es decir, homogéneo y cubriendo toda la superficie del metal; se puede trabajar a un amplio intervalo de temperaturas, desde $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; se evita el depósito de partículas cargadas; es posible tener selectividad en el proceso al variar los parámetros de operación; se puede alcanzar un rendimiento (muestra/hora) del 100%; y una ventaja muy importante es que el costo por muestra es relativamente bajo en comparación con otros métodos de deposición de capas delgadas como sputtering o evaporación [11].

1.5.3 Técnicas de caracterización fisicoquímicas empleadas en este trabajo

1.5.3.1 Espectroscopía Raman

Es un método óptico, no destructivo, utilizado para estudiar los modos de vibración, rotación y otros modos de baja frecuencia y las energías vibratorias de las moléculas. Los parámetros de las bandas Raman, como la posición, el ancho y las intensidades de los picos brindan información sobre los enlaces moleculares y sus modos de vibración, el entorno químico y el estado cristalino/amorfo en materiales nanoestructurados de superficies, películas delgadas y recubrimientos [65]. Como principio básico, la espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango visible. La luz interactúa con los fonones u otras excitaciones en el sistema, lo que provoca que la energía de algunos de los fotones incidentes se desplace hacia arriba o hacia abajo. Este cambio de energía ocurre por las frecuencias vibratorias de las moléculas o átomos en la red cristalina y se conoce como dispersión Raman [66]. El espectro Raman es único para cada compuesto, por lo que se trata de una técnica clave para identificar el tipo de óxido de manganeso que se obtiene en las diferentes partes del proceso.

1.5.3.2 Difracción de rayos X de incidencia rasante (DXRIR)

Para realizar un estudio cristalográfico, se utiliza la técnica de difracción de rayos X. Sin embargo, al tratarse de películas delgadas, la técnica más conveniente es la DRXIR. Esta consiste en una modificación de la técnica estándar de difracción de rayos X (DRX), que maximiza la señal de la superficie debido al bajo ángulo de incidencia del haz de rayos X y, como resultado, permite realizar análisis de fase de capas delgadas y perfiles de profundidad de la composición de fase de muestras en capas [67].

En la geometría DRX, la fuente de rayos X y el detector giran alrededor de la muestra, mientras que el ángulo en el que la radiación se dirige hacia la muestra (ω) y el ángulo entre la muestra y los rayos X difractados (θ) son iguales (configuración $\theta/2\theta$ o de Bragg-Brentano). En la técnica DRXIR, el ángulo de incidencia (ω) (normalmente por debajo de 5°) se fija, mientras el detector gira alrededor de la muestra (Figura 1.12).

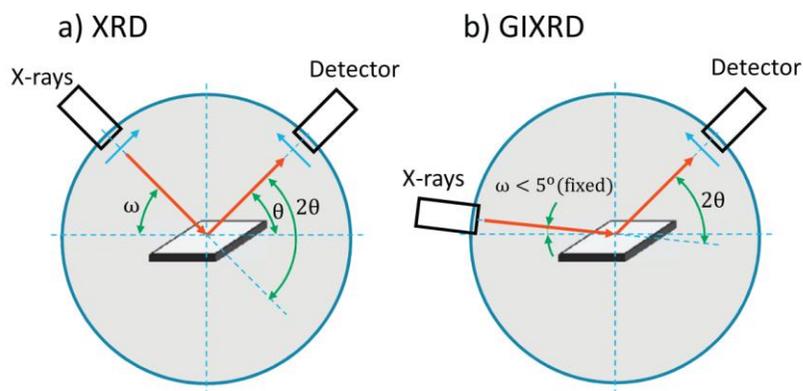


Figura 1.12 Esquema de: a) geometrías de la técnica de difracción de rayos X (XRD), b) difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD). Los rayos X emitidos por la fuente de rayos X se reflejan en la muestra y son registrados por el detector. Se presentan las condiciones angulares específicas para estas técnicas. Tomada de [67].

1.5.3.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica superficial basada en el efecto fotoeléctrico, que permite estudiar la composición elemental y el entorno químico de los elementos presentes en la superficie de un material. Esta técnica se fundamenta en el proceso directo de “un fotón entra, un electrón sale”.

Para llevar a cabo el análisis, la muestra se introduce en un entorno de ultra-alto vacío y se expone a una fuente de rayos X monocromática de baja energía. Los fotones incidentes interactúan con los átomos del sólido, provocando la expulsión de electrones desde los niveles internos (o de núcleo) hacia el vacío. Para que esto ocurra, la energía del fotón debe ser suficiente para que el electrón supere la función de trabajo del sólido [68].

Los electrones emitidos, conocidos como fotoelectrones, poseen una energía cinética (KE) que se mide con un analizador de energía electrónica. A partir de esta energía cinética y de la energía del fotón incidente, se puede calcular la energía de enlace (binding energy, BE) del electrón, la cual es característica de cada elemento y del orbital desde el cual fue expulsado [69]. Este principio constituye la base del análisis XPS.

El espectro resultante del análisis registra el número de electrones detectados en función de su energía. Cada pico observado en el espectro corresponde a un elemento específico presente en la superficie de la muestra (típicamente los primeros 5 a 10 nm). El

área bajo cada pico está relacionada con la cantidad relativa del elemento correspondiente, mientras que la forma y la posición precisa de los picos permiten determinar su estado químico, es decir, su entorno electrónico y nivel de oxidación [68,69].

Una de las ventajas clave de la XPS es su capacidad cuantitativa, ya que la sección eficaz para la emisión de un fotoelectrón es independiente del entorno químico del átomo, lo que permite realizar comparaciones directas de concentración relativa entre distintos elementos.

1.5.3.4 AFM

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) es una técnica de medida superficial que se basa en la interacción de una punta con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica e incluso atómica. Como principal ventaja, tiene la capacidad de realizar medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra y sin la necesidad de emplear vacío. El AFM proporciona información sobre las propiedades topográficas, eléctricas, magnéticas, químicas, ópticas, mecánicas, etc. de la superficie del MnO₂ [70].

1.5.3.5 SEM

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es un método de caracterización que utiliza un haz de electrones de alta energía para examinar la superficie de una muestra. Este haz interactúa con la muestra, generando diversos tipos de electrones y radiaciones que permiten obtener imágenes de alta resolución y profundidad, revelando detalles estructurales y topográficos a nivel micro y nano [71].

Las imágenes en SEM se crean mediante la interacción del haz de electrones de alta energía con la superficie de la muestra. Primero, un cañón de electrones produce un haz de electrones enfocado mediante lentes electromagnéticas, formando un punto de alta resolución en la superficie de la muestra. Cuando los electrones del haz inciden en la

superficie, interactúan con los átomos del material, produciendo diferentes señales, principalmente electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE), además de radiación X cuando hay emisión de rayos X (en presencia de EDS). Los detectores recogen estas señales: los electrones secundarios para detalles superficiales y electrones retrodispersados para información de composición y contraste, y las convierten en señales eléctricas. Luego, las señales detectadas se procesan y transforman en una imagen en escala de grises que representa la superficie del espécimen. La intensidad de la señal en cada punto se relaciona con las propiedades de la superficie, como topografía, composición y carga. Finalmente, la imagen es formada, mostrando detalles estructurales con alto nivel de resolución, dependiendo de la magnificación y las condiciones de análisis[71].

1.5.4 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica es fundamental, ya que mediante técnicas como la voltamperometría cíclica (VC) y ciclabilidad de carga/descarga galvanostática (CGD), es posible evaluar el desempeño de los electrodos e identificar los fenómenos que ocurren cuando éstos estén en operación.

1.5.4.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica de barrido reversible que consiste en aplicar una variación lineal del potencial en el tiempo $t = \lambda$ (o en el potencial de conmutación, E_λ), primero en una dirección y luego en sentido opuesto, con una velocidad de barrido v (en V/s) (Figura 1.13 a). En un experimento típico, si se comienza el barrido a un potencial más positivo que el potencial estándar de reducción (E°), inicialmente solo fluyen corrientes no faradaicas, en caso de que la especie en solución no se encuentre en estado reducido. De lo contrario, la especie reducida se oxidaría hasta que el barrido de potencial alcance el potencial estándar de reducción de la especie.

Al alcanzar el potencial de reducción, se inicia el proceso electroquímico y se genera una corriente catódica que aumenta conforme el potencial se hace más negativo. Este incremento se debe a que el sobrepotencial aplicado durante el barrido acelera la cinética del

proceso redox, dado que la corriente electroquímica depende exponencialmente del sobrepotencial. La corriente alcanza un máximo cuando la reacción en la superficie del electrodo está cinéticamente favorecida, pero posteriormente disminuye cuando la velocidad de difusión de los iones desde la solución hacia la superficie se convierte en el factor limitante del proceso.

Si se invierte el sentido del barrido, la especie reducida presente cerca del electrodo se reoxida, generando una corriente anódica con forma similar a la del pico catódico. El resultado es una curva de corriente-potencial con forma de pico, característica de esta técnica (Figura 1.13 b) [72].

Cuando la voltamperometría cíclica se aplica a un material capacitivo, el potencial aplicado varía linealmente con el tiempo: $E = E_0 + vt$. Aplicando esto a la ecuación 1.1, definimos la capacitancia $C = \frac{q}{E} \Rightarrow C = \frac{\left(\frac{dq}{dt}\right)}{\left(\frac{dE}{dt}\right)} \Rightarrow C = \frac{i}{v} \Rightarrow i = vC$. Entonces, la corriente (i) que fluye a través de un supercapacitor está en una relación lineal con v , pero es independiente del potencial, y varía con el tiempo, como se muestra en la Figura 1.13 c. La respuesta voltamperométrica en la gráfica corriente vs potencial resulta en un comportamiento rectangular, como se muestra en la Figura 1.13 d.

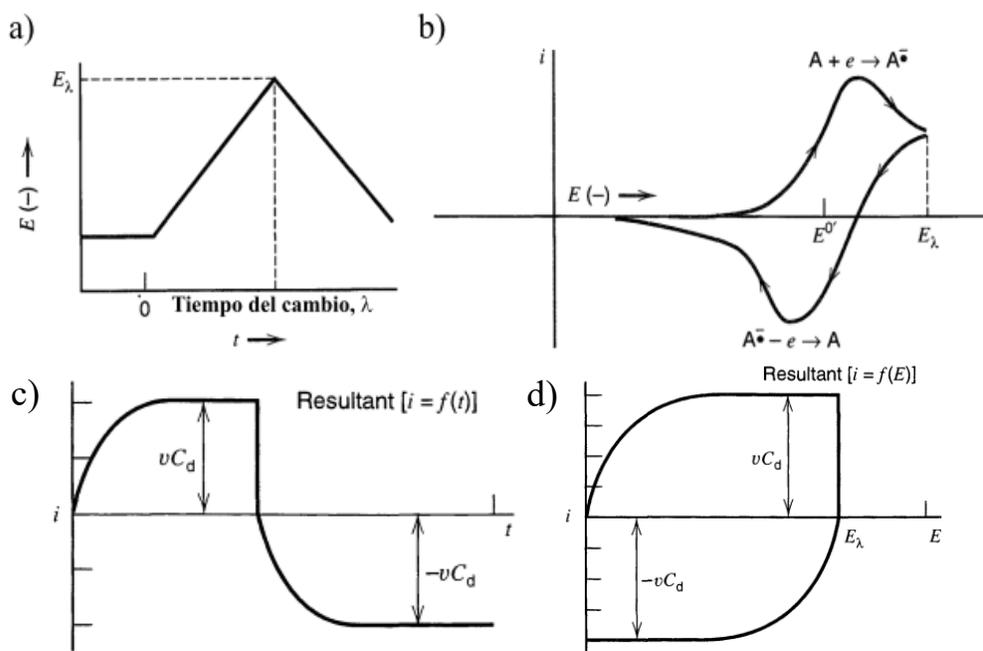


Figura 1.13 a) Barrido de potencial cíclico, voltamperograma cíclico resultante b) con procesos redox, y c) capacitor de doble capa eléctrica [72].

La VC puede proporcionar información acerca de la ciclicidad preliminar del proceso, la capacitancia total del electrodo mediante la integración de la corriente voltamperométrica con respecto al tiempo, la ventana de potencial óptima, la cinética electroquímica de los electrodos y la capacidad de distinguir los mecanismos de almacenamiento de carga capacitiva (faradaico y capacitivo) y de difusión limitada alterando la velocidad de barrido [27].

Para las pruebas de VC se utiliza una celda de tres electrodos. Uno de los tres electrodos es el de trabajo, cuyo potencial se hace variar linealmente con el tiempo (el barrido de potencial), en este caso el electrodo de trabajo será el acero inoxidable con la película de MnO_2 depositada sobre su superficie. El segundo electrodo es el de referencia, para esta ocasión se usó uno de $Ag/AgCl$ $NaCl$ 3 M, cuyo potencial (195 mV) permanece constante durante todo el experimento. El tercero es un contraelectrodo (alambre de Pt) que simplemente conduce la electricidad desde la fuente de la señal, a través de la solución, hasta el electrodo de trabajo. El circuito de control ajusta esta corriente de manera que la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia es idéntica al voltaje de salida procedente del generador de voltaje lineal. Por lo tanto, la corriente resultante, se convierte entonces en un voltaje que el sistema de adquisición de datos registra en función del tiempo [73].

Una vez teniendo la respuesta de la prueba de VC es posible obtener los voltamperogramas, el cual es una gráfica de potencial (V vs referencia) contra corriente (A). De aquí se puede calcular la capacitancia por unidad de área como en la ecuación 1.4 [74]

$$C_a = \frac{\int i(V)dV}{v A \Delta V} \quad (1.4)$$

Donde $\int i(V)dV / v$ es la carga y corresponde al área bajo la curva (área del voltamperograma) entre la velocidad de barrido (v) dando unidades de Coulombs, ΔV es la ventana de potencial, y A es el área del electrodo, y la capacitancia tiene unidades de Faradio por cm^2 (F/cm^2).

Se ha comprobado que las diferentes fases del óxido de manganeso como Mn_2O_3 , MnO y Mn_3O_4 presentan una transformación a MnO_2 durante ciclos de potencial electroquímico, es decir, mediante VC, en presencia de electrolito de Na_2SO_4 debido a la

intercalación/desintercalación de Na^+ tal como lo reporta Desai *et al*, 2021 [75] y Dubal *et al.*, 2010 [76] y Young *et al.*, 2015 [77]. En este trabajo de investigación, se parte de esta idea y se realizará esta transformación de diferentes óxidos de manganeso hasta MnO_2 con diferentes electrolitos.

Las mediciones voltamperométricas en supercapacitores se realizan a diferentes velocidades de barrido para evaluar sus características como la capacitancia, y la dinámica de transferencia de carga. Las curvas resultantes permiten realizar el cálculo de las contribuciones de la corriente aplicando las ecuaciones 1.2 y 1.3.

1.5.4.2 Carga/descarga galvanostática

La carga/descarga galvanostática consiste en una cronopotenciometría a corriente constante la cual es una técnica electroquímica en la que se aplica una corriente fija al electrodo. Durante este proceso, el potencial del electrodo varía en el tiempo conforme cambia la relación de concentraciones entre la especie original y su producto reducido. También existen variantes como la cronopotenciometría con rampa de corriente, con inversión de corriente o cíclica (Figura 1.14), que permiten explorar con mayor detalle los mecanismos de reacción y la reversibilidad del sistema electroquímico. Para este caso de estudio, la técnica empleada es la cronopotenciometría cíclica, conocida como carga/descarga galvanostática o CGD. En la Figura 1.14 d se puede observar la respuesta que se obtiene de una cronopotenciometría cíclica al aplicar una corriente constante, teniendo como límites la ventana de potencial de trabajo seleccionada [72] cuando se tienen especies en solución. Sin embargo, para cuando se aplica una corriente constante a un capacitor aplica la relación $q = i \int dt$, ya que i , que es la corriente es constante que varía con respecto al tiempo. Esto resulta en que el potencial incrementa linealmente con el tiempo para un paso de corriente resultando en una pendiente recta como se muestra en la Figura 1.14 a, y para el caso de la carga/descarga galvanostática se aplicaría una corriente de igual magnitud, pero de signo contrario, por lo que la respuesta sería una pendiente negativa, formando triángulos.

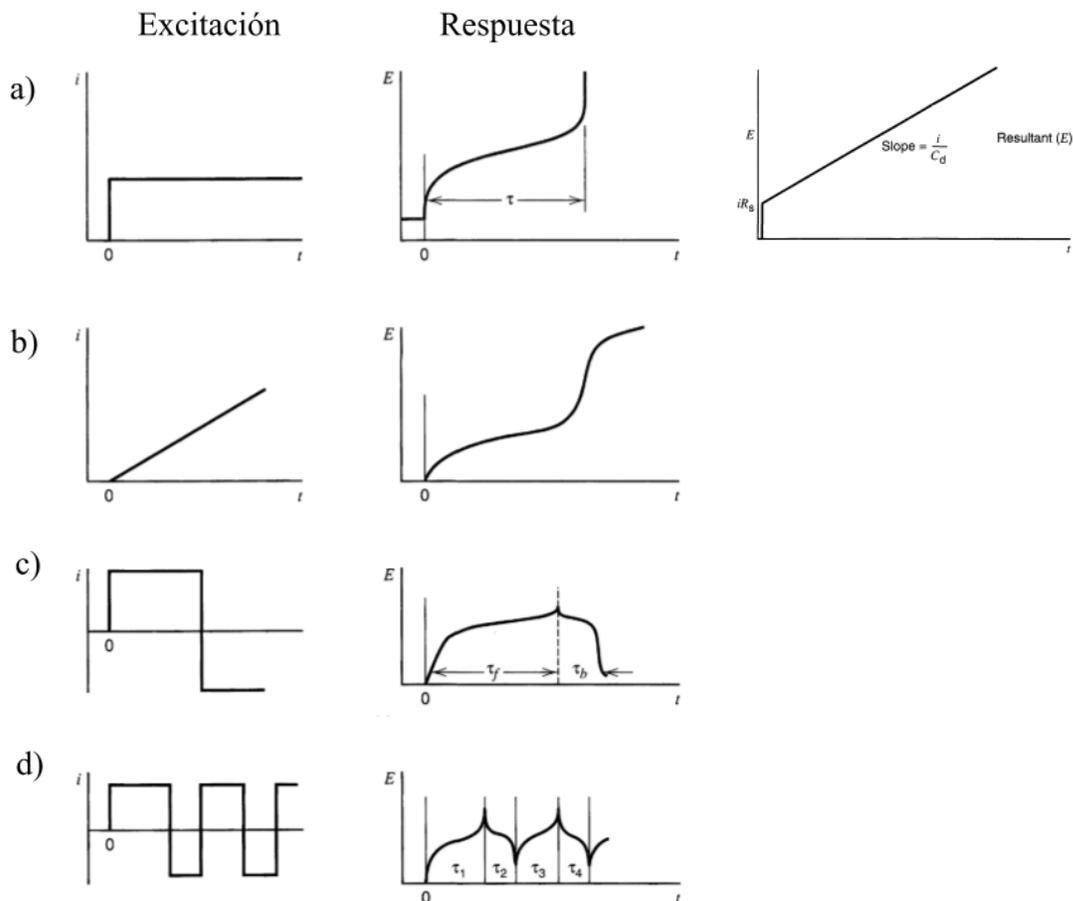


Figura 1.14 Diferentes tipos de técnicas de corriente constante [72].

La capacitancia de un electrodo de un EDLC ideal se calcula utilizando el tiempo de descarga de las curvas de CGD, como se describe en la ecuación 1.5:

$$C_a = \frac{I t_d}{V A} \quad (1.5)$$

Donde I es la corriente aplicada, t_d es el tiempo de descarga sin contar la caída óhmica en segundos (s), V es la ventana de potencial establecida, y A es el área (1 cm^2). Este cálculo se realizó para cada electrodo individual, teniendo unidades de F/cm^2 . Sin embargo, cuando se trata de un dispositivo el valor de A corresponderá al área total de los electrodos, y de aquí se calcula la energía por unidad de área, como se describe en la ecuación 1.6 [78]:

$$E_a = \frac{1}{2} \frac{C_a V_{max}^2}{0.36} \quad (1.6)$$

Donde C_a es la capacitancia por unidad de área y 0.36 es el factor de conversión para las unidades en Wh/m².

De acuerdo con Lahäär *et al.* [79], para supercapacitores ensamblados con procesos faradaicos, como los que involucran los óxidos metálicos, las curvas de carga/descarga presentan curvaturas sobre las cuales se puede sobre o subestimar el valor de la capacitancia, por lo que para los ensambles realizados se siguió el cálculo de la capacitancia de la forma que lo propone Lahäär *et al.* Primero calcular la energía por unidad de área con la ecuación 1.7.

$$E_a = \frac{I \int V(t)dt}{0.36 A} \quad (1.7)$$

Donde la integral $\int V(t)dt$ corresponde al área bajo la curva de descarga con unidades de V s, A en cm², y 0.36 es el factor de conversión para tener que E_a tenga unidades de Wh/m². De aquí, se calcula la capacitancia despejando el valor de la ecuación 1.6, resultando en la ecuación 1.8 para tener unidades de capacitancia en F/cm².

$$C_a = \frac{2 (0.36) E_a}{V_{max}^2} \quad (1.8)$$

La densidad de potencia puede ser calculada desde la Energía, como en la ecuación 1.9 [80]

$$P_a = \frac{E_a}{t} \quad (1.9)$$

Donde el tiempo empleado es el tiempo de descarga (el tiempo involucrado en la integral de la ecuación 1.7) en h, para tener unidades de W/m².

1.5.4.3 Estabilidad cíclica

La estabilidad cíclica es uno de los parámetros más importantes a evaluar, ya que representa una de las mejores características de los capacitores electroquímicos, por lo que además de la CV se realizará un estudio de CGD en el ensamble del capacitor electroquímico.

La técnica consiste en realizar miles de ciclos a corrientes altas soportadas por el material y obtener la capacitancia a lo largo de los ciclos para conocer su estabilidad. Así mismo, de este análisis de estabilidad cíclica es importante el cálculo de la eficiencia

cuolombica (η_t) determinada por la relación $Q_{Descarga}/Q_{Carga}$ y que puede calcularse como la ecuación 1.8:

$$\eta_t = \frac{t_D}{t_C} \quad (1.8)$$

Sin embargo, para las CGD no ideales, la eficiencia coulombica y la eficiencia energética (η_E) pueden diferir significativamente, por lo que Lahäär *et al.* [79] recomiendan reportar la eficiencia energética como la ecuación 1.9 utilizando la integral de la ecuación 1.6:

$$\eta_E = \frac{E_{descarga}}{E_{carga}} \quad (1.9)$$

El objetivo de este trabajo es sintetizar películas delgadas de Mn_xO_y mediante CVD a presión atmosférica. Posteriormente, se realizará una oxidación electroquímica de estas películas para obtener películas delgadas de $\delta\text{-MnO}_2$ con diferentes iones intercalados. Se emplearán técnicas de caracterización física, como las descritas en este trabajo, para confirmar la correcta síntesis, así como caracterización electroquímica con las técnicas mencionadas para evaluar su desempeño como electrodo en un supercapacitor.

JUSTIFICACIÓN

El óxido de manganeso es un material de interés como electrodo en pseudocapacitores debido a sus características pseudocapacitivas, sus múltiples fases cristalográficas, su abundancia y su baja toxicidad. Por otro lado, los capacitores electroquímicos con pseudocapacitancia representan una tecnología clave en el ámbito del almacenamiento de energía, con aplicaciones tanto estacionarias, como en redes de suministro eléctrico provenientes de fuentes renovables para las ciudades, como portátiles, como en autos eléctricos. Debido a la relevancia de estas tecnologías, es necesario entender el aporte pseudocapacitivo real del MnO_2 , separando las contribuciones capacitivas y faradaicas en el almacenamiento de carga, tarea que no es sencilla desde el punto de vista electroquímico. En un pseudocapacitor, los procesos de inserción/desinserción ocurren principalmente en la superficie debido a las altas velocidades a las que se llevan a cabo. Por lo tanto, es conveniente utilizar capas delgadas para exponer toda la superficie y minimizar la resistencia que material en polvo pudiera estar causando. Uno de los métodos químicos en fase gaseosa más utilizados para la deposición de capas delgadas es la técnica de CVD. Sin embargo, hasta la fecha, se carece de referencias metodológicas para la deposición de capas delgadas de MnO_2 sobre sustratos metálicos, lo que hace necesario el establecimiento de una metodología adecuada.

HIPÓTESIS

Se plantea que, mediante la técnica de deposición química en fase vapor (CVD), es posible obtener capas delgadas de óxidos de manganeso (Mn_xO_y) sobre sustratos conductores. Posteriormente, estos óxidos pueden ser transformados electroquímicamente en la fase $\delta\text{-MnO}_2$ (birnessita), permitiendo así la formación controlada de una capa delgada activa. Esta estrategia facilitará el estudio del mecanismo de almacenamiento de carga intrínseco de $\delta\text{-MnO}_2$, haciendo posible distinguir y cuantificar las contribuciones capacitivas y faradaicas.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar los fenómenos faradaicos y capacitivos de electrodos de MnO_2 en capas delgadas sintetizados por deposición química por vapor.

Objetivos particulares

- Establecer las condiciones de operación de la técnica de CVD (temperatura de sublimación de precursor, temperatura de reacción y tiempo de reacción) para la síntesis de los electrodos de Mn_xO_y .
- Establecer las condiciones de la oxidación electroquímica para la síntesis de $\delta\text{-MnO}_2$ con diferentes iones intercalados, usando las películas delgadas de Mn_xO_y como precursor.
- Conocer las propiedades intrínsecas de los materiales sintetizados mediante análisis fisicoquímicos y electroquímicos.
- Cuantificar las contribuciones capacitivas y faradaicas del mecanismo de almacenamiento de carga intrínseco de la $\delta\text{-MnO}_2$ con diferentes iones intercalados y diferentes electrolitos.
- Determinar la capacitancia gravimétrica, la densidad de potencia y la densidad de energía por unidad de área máximas alcanzadas en un capacitor electroquímico con arreglo simétrico.

CAPÍTULO 2 METOLOGÍA

En este capítulo se presentan los reactivos y materiales utilizados, así como las configuraciones de los experimentos llevados a cabo. Más adelante, se proporciona una descripción de las técnicas de caracterización empleadas para los materiales obtenidos y las condiciones de operación de los equipos utilizados.

2.1 Reactivos y equipamiento utilizado

Como precursor del MnO_2 se utiliza el reactivo Tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato) manganeso (III) ($\text{Mn}(\text{thd})_3$) grado reactivo, y para la formación del óxido de manganeso se emplea ozono (O_3) como agente oxidante. Para el sistema de CVD, se utiliza nitrógeno (N_2) como gas de arrastre, con una pureza del 99%.

El precursor $\text{Mn}(\text{thd})_3$ (Figura 2.1) es cristalino y de color negro, tiene un intervalo de fusión entre 160 y 170 °C y su punto inicial de ebullición es a 255 °C a 1 atm, según su hoja de seguridad [81]. Por otro lado, su punto de sublimación se ha reportado alrededor de 135 °C [82–84].

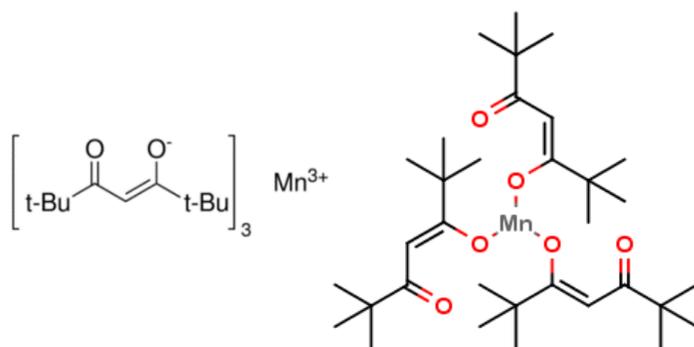


Figura 2.1 Fórmula desarrollada del $\text{Mn}(\text{thd})_3$ [81].

Como se puede observar en la Figura 2.1, el precursor de MnO_2 contiene una parte orgánica que debe desprenderse para dar paso al Mn y a su posterior oxidación. Para ello, es

necesario un agente oxidante como el ozono (O_3), según lo reportado por diversos grupos de trabajo (Tabla 1.2).

Como sustrato, se utilizó una oblea de Si de 2'' de 300-350 μm de grosor (Figura 2.2 a) y placas de acero inoxidable 316L de 1 x 2 x 0.2 cm (Figura 2.2 b). Adicionalmente, se realizó una síntesis con vidrio de borosilicato (Figura 2.2 c) como parte de las pruebas de reproducibilidad del experimento.

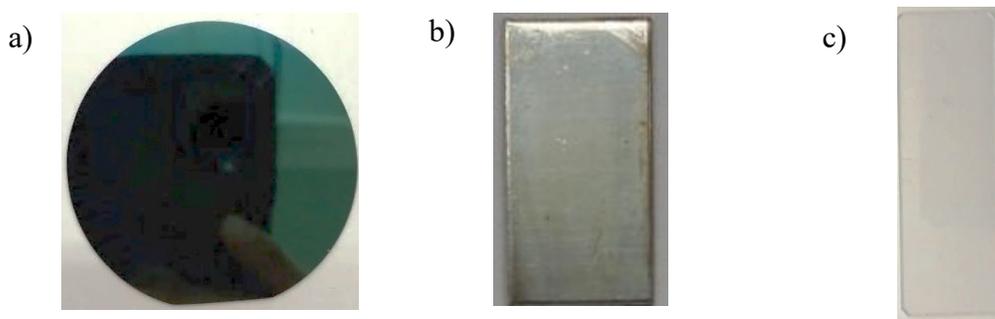


Figura 2.2 Sustratos a) cuarto de oblea de Si; b) acero inoxidable 316L; y c) vidrio de borosilicato.

La cámara de reacción es un tubo de cuarzo 50 mm de diámetro colocado dentro de un horno tubular. Para el calentamiento, se utilizó un reactor tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M modelo STF55346C-1, que cuenta con tres zonas de calentamiento. Finalmente, como soporte de los sustratos, se construyó un soporte de cemento refractario con una inclinación de aproximadamente 45° , con el fin de asegurar un control sobre la homogeneidad del depósito, tal como se presenta en la Figura 1.11.

2.2 Preparación de sustratos

Antes de ser utilizados, los sustratos de acero inoxidable pasan por un pretratamiento. Este consiste en someterlos a un baño ultrasónico en una solución de H_2SO_4 al 10% durante 2h. Luego, se lavan con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 5.5 (pH del agua). Finalmente, se someten a un baño ultrasónico en etanol durante 1 h. Después, se retiran los sustratos del alcohol y se dejan secar.

En el caso de los sustratos de oblea de silicio y vidrio, estos se limpian con acetona antes de su uso.

2.3 Síntesis de los electrodos de Mn_xO_x por AP-CVD

En la Figura 2.3 se presenta gráficamente el sistema de CVD a presión atmosférica con el suministro de reactivos. El primer paso consiste en colocar 0.2 g del precursor $Mn(thd)_3$ en un baño de aceite a 160 °C (temperatura de fusión) [61,81], con el fin de generar vapores. Este vapor del precursor es transportado a la cámara de reacción con N_2 a 60 sscm (Figura 2.3a). Al mismo tiempo, el O_3 es suministrado a la cámara de reacción (Figura 2.3b). Dentro de la cámara de reacción se encuentra el sustrato sobre el cual se realiza el depósito de Mn_xO_x . Este sustrato se encuentra a 20 cm de la entrada de reactivos (Figura 2.4c), debido a que se ha encontrado que a esta distancia se realizan los depósitos óptimos (Anexo A1.2).

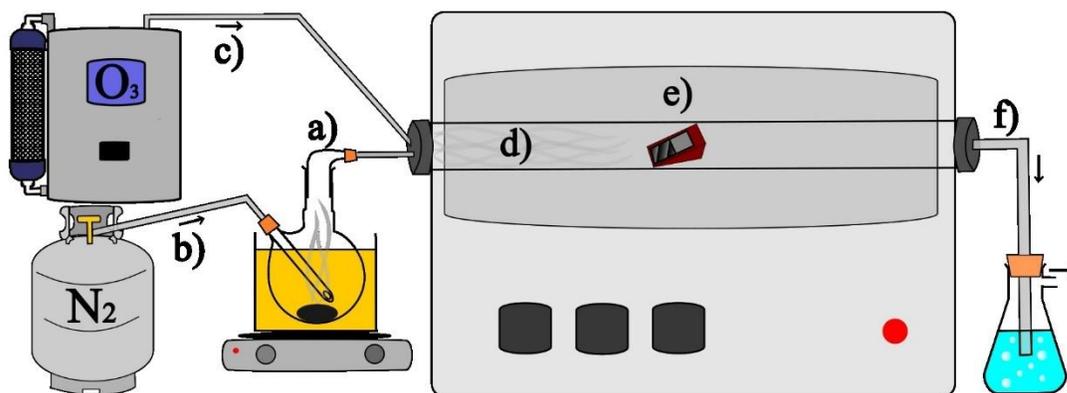


Figura 2.3 Diseño del sistema de CVD acoplado con suministro de reactivos. a) evaporación del precursor, b) N_2 como gas de arrastre, c) suministro de gas ozono, d) entrada de reactivos, e) cámara de reacción con el sustrato colocado, f) salida de los gases residuales hacia una trampa de agua.

La reacción se efectúa a 300 °C, con un flujo de O_3 de 60 sscm, durante 3 y 5 horas. La variación del tiempo fue la primera variable estudiada. Para este experimento, las muestras fueron denominadas *SS-Mn-3h*, y *SS-Mn-5h*, para los tiempos de 3 y 5 h, respectivamente. De este modo, se seleccionó el tiempo que proporciona el mejor depósito, de acuerdo con su caracterización fisicoquímica. Posteriormente, se repitió el mismo experimento con el mejor tiempo de reacción seleccionado, utilizando diferentes sustratos. Las muestras correspondientes son *Vidrio- Mn_xO_y* , *Si- Mn_xO_y* y *SS- Mn_xO_y* , para los sustratos de vidrio de borosilicato, oblea de Si y acero inoxidable, respectivamente. La caracterización fisicoquímica de estas muestras se compara con la de la muestra seleccionada anteriormente.

Como resultado, se obtienen dos fases de óxido de manganeso. Estos materiales son utilizados como electrodo de trabajo en una celda de tres electrodos para realizar la oxidación electroquímica, como se explica más adelante (sección 2.5).

2.4 Caracterización fisicoquímica

Los materiales sintetizados se caracterizaron fisicoquímicamente mediante diversas técnicas de caracterización para determinar su morfología, estado de oxidación, ordenamiento de la red cristalina, orientación, composición, entre otras propiedades. Las técnicas empleadas para esta esta caracterización son: espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), difracción de rayos X de ángulo rasante (GIRXD) y elipsometría.

2.4.1 Espectroscopía Raman

El equipo utilizado es un Thermo Scientific DXR Raman microscope co-focal con un láser de 633 nm, trabajando en un intervalo de 50 a 3500 cm^{-1} , con un tiempo de exposición de 5 s, y 50 repeticiones de exposición de la muestra, a una potencia de 1 mW. Para la medición de las muestras, se coloca el sustrato sobre un portaobjetos, se enfoca con el microscopio usando un objetivo de 50X, se posiciona en el punto seleccionado y se irradia con el láser bajo las condiciones mencionadas anteriormente.

Los espectros Raman de las muestras obtenidas después de la oxidación electroquímica se obtuvieron con un láser de 532 nm usando un Raman Lamda Solutions con un objetivo de 100X, aplicando los mismos parámetros de obtención.

2.4.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se empleará un AFM Bruker Multimode8, utilizando la técnica de contacto con puntas modelo SNL-10 de la marca Bruker. Se tomaron imágenes de la topografía de las muestras mediante un escaneo en la ventana de 1x1 μm .

2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó una microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un JOEL JIB-4500 (SEM + FIB) a 15 kV.

2.4.4 Difracción de rayos-X de ángulo rasante (GIDRX)

Se realizó GIDRX con un sistema Bruker D8 Advance XRD, escaneando desde 20° hasta 70° 2 θ .

2.4.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se utilizó XPS para determinar los estados de oxidación del manganeso. Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro XPS-SPECS equipado con un analizador de electrones hemisférico PHOIBOS 150 WAL utilizando una fuente de rayos X AlK α . Para el análisis XPS, se aplicó una corrección con carbono adventicio a 284,8 eV para todos los espectros. El ajuste de la envolvente utilizó el fondo de Shirley, y se utilizaron curvas gaussianas-lorentzianas (GL30) para ajustar la envolvente.

2.4.6 Elipsometría

Se realizó una elipsometría para medir el espesor de la película utilizando un elipsómetro M-2000 de J.A. Woollam Co. a un ángulo de 60°, cubriendo un rango de longitudes de onda de 192,1 nm a 1688,4 nm. Se aplicó el modelo de ajuste de Tauc-Lorentz dentro del espectro visible.

2.5 Electro-oxidación de los electrodos de Mn_xO_x a MnO₂

Para la oxidación electroquímica (EO) de las películas sintetizadas por CVD, se realizó una VC en electrolitos de Na₂SO₄ 1M, K₂SO₄ 0.5 M y Li₂SO₄ 1M, a una velocidad de escaneo de 100 mV/s durante 3000 ciclos, en una celda de teflón para películas delgadas de tres electrodos (Figura 2.4). Se utilizó un alambre de Pt como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, y las películas delgadas de Mn_xO_x

depositadas sobre acero inoxidable como electrodo de trabajo. Se trabajó en una ventana de potencial de 1 V (-0.1 a +0.9 V) y de 0.8V (0 a +0.8 V). El equipo utilizado fue un potenciostato Orignalys de 3 canales.

La configuración de esta celda consiste en prensar el sustrato con la película delgada y exponer la película al electrolito en un área delimitada por el empaque circular, en este caso, se trabajó con un área de 0.502 cm². Desde la parte superior de la celda se colocan los otros dos electrodos para que estén en contacto con el electrolito.

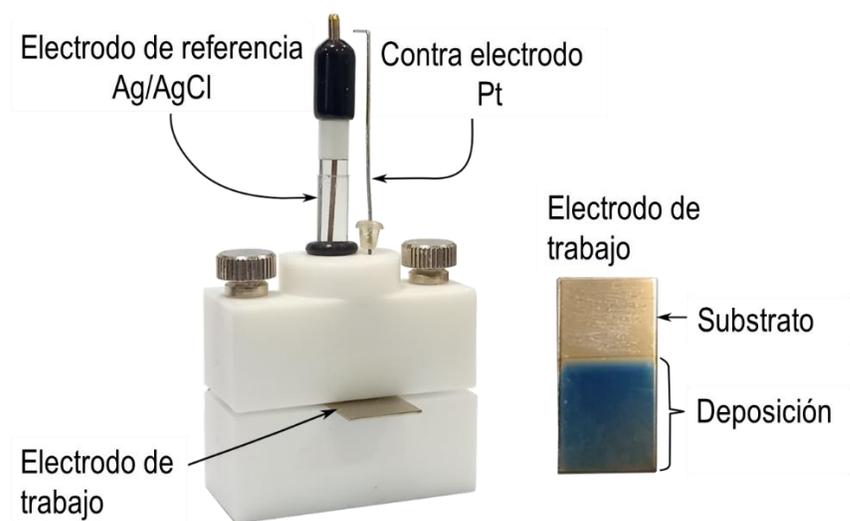


Figura 2.4 Celda de tres electrodos y sus partes.

Es importante señalar que, para este punto de la metodología, ya se cuenta con la caracterización de Mn_xO_y , por lo que la nomenclatura de las muestras empleadas aquí fue H-Na, B-Na, H-K, B-K, H-Li y B-Li, donde H representa la fase obtenida Hausmanita, y B de la fase Bixbyita, mientras que Na, K y Li corresponden a los cationes del electrolito. Después de la correspondiente caracterización fisicoquímica, las muestras son renombradas como Na-Bir0.8V, K-Bir0.8V o Li-Bir0.8V para la ventana 0.8 V, y Na-Bir1V, K-Bir1V o Li-Bir1V para la ventana de 1 V.

2.6 Evaluación electroquímica de las diferentes birnessitas sintetizadas en celda de tres electrodos

Después de la síntesis de birnessita con diferentes iones, estas son evaluadas con diferentes electrolitos. Por ejemplo, un material de Na-Bir (birnessita con iones sodio intercalados en su estructura) se evalúa mediante VC a diferentes velocidades de barrido utilizando diferentes electrolitos como Na_2SO_4 , Li_2SO_4 y K_2SO_4 .

El experimento de VC se realizó a 10, 20, 50, 100, 200 y 300 mV/s. Previamente, se realizó la evaluación de la ventana de potencial mediante una VC a 20 mV/s para encontrar la ventana de potencial óptima donde ocurren los procesos de almacenamiento de energía en estudio. Esta ventana se fijó de 0 a 1.1 V para todos los casos de estudio.

De la VC resultante, se realiza el análisis de las contribuciones al almacenamiento de carga mediante el método de Dunn. El primer paso es verificar que todas las curvas cuenten con la misma cantidad de datos. Luego, se realiza el cálculo de k_1 y k_2 de la ecuación 1.2 previamente establecida, en cada punto de potencial para cada velocidad de barrido. Al obtener los valores de las constantes, se aplica la ecuación 1.2 para calcular la corriente total, cuyo valor debe estar muy cercano del valor de la corriente experimental.

$$i(V) = k_1 v^{1/2} + k_2 v \quad (1.2)$$

Para obtener la gráfica de las contribuciones, se grafica el potencial vs $k_1 v^{1/2}$ (contribución de procesos dependientes de la difusión) y potencial vs $k_2 v$ (contribución de los procesos independientes de la difusión) para cada velocidad de barrido. De esta gráfica, se calcula el área bajo la curva de cada una, y se obtiene un valor, donde la suma de estos equivale al 100 %.

En el caso en que las respuestas voltamperométricas de los materiales no sean todas pseudocapacitivas, y se apliquen las ecuaciones de EDLC, la comparación se hará con la carga obtenida del voltamperograma usando la integral de la ecuación (1.4).

Por otro lado, de esta misma VC se obtienen los valores de las corrientes con los cuales se evaluará el material para las curvas de CGD. De esta gráfica se obtienen los valores del tiempo de descarga, y se realiza el cálculo de la capacitancia específica del material en los diferentes electrolitos, empleando la ecuación 1.5.

2.7 Evaluación electroquímica de las diferentes birnessitas ensambladas

Para ensamblar los electrodos de birnessitas en una celda de dos electrodos, se sintetizaron birnessitas con un área mínima de 1 cm^2 . Debido a esta necesidad, no se utilizó la celda de teflón de tres electrodos; sin embargo, esta resultó muy útil para establecer las condiciones de síntesis, asegurando la eliminación de cualquier contribución del sustrato. En su lugar, se empleó una celda convencional de tres electrodos (Figura 2.5a), utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de Pt, y como electrodo de trabajo, las películas de Mn_xO_y depositadas por CVD sobre acero inoxidable. Para evitar la contribución y posible oxidación del acero inoxidable expuesto al electrolito en las zonas no recubiertas con Mn_xO_y , estas zonas se recubrieron con resina o cinta aislante.

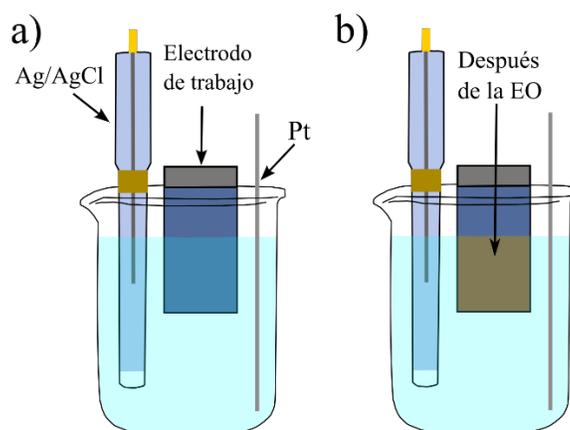


Figura 2.5 Celda de tres electrodos para la síntesis de electrodos de birnessitas de 1 cm^2 .

Se realizó el proceso de EO como se estableció antes en la sección 2.5. Una vez que se obtuvieron los electrodos de birnessitas deseados (Figura 2.5b), se extendió una lámina de cobre para facilitar el doblado y permitir el agarre con el caimán. Para asegurar el contacto con el acero, se colocó un punto de pintura de plata entre el cobre y el acero. Posteriormente, el área de 1 cm^2 de birnessita se delimitó (en caso de haber obtenido un área mayor) con cinta de teflón, abarcando hasta el doblado del cobre para evitar que los electrodos hicieran contacto durante el experimento (ver Figura 2.6a). Se utilizó papel filtro como separador, y toda esta configuración se colocó dentro de una celda plástica, que se llenó con el electrolito. La configuración final se muestra en la Figura 2.6b.

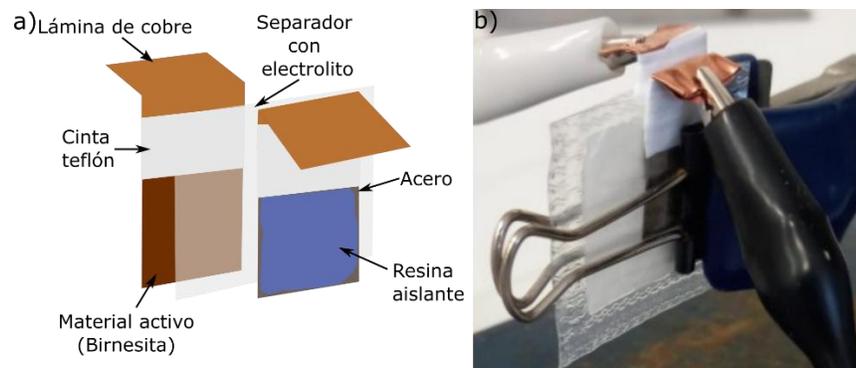


Figura 2.6 a) Esquema del ensamble en celda de dos electrodos, b) fotografía del ensamble en celda de dos electrodos.

Se realizaron diferentes ensambles, seleccionados a partir de los resultados de la evaluación electroquímica de los electrodos individuales. Estos fueron caracterizados mediante VC a 10, 20, 50, 100, 200 y 300 mV/s, obteniéndose los gráficos de las contribuciones de la corriente correspondientes. Posteriormente, se realizó la prueba de carga/descarga galvanostática a corrientes fijas obtenidas de los voltamperogramas. De estos gráficos se generó el gráfico de Ragone y la capacitancia por unidad de área, para lo cual fue necesario calcular la energía y la potencia por unidad de área.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica del precursor y de los sustratos

La caracterización del precursor y de los sustratos se llevó a cabo por diferentes técnicas. Primero, la Figura 3.1a muestra al espectro Raman del precursor del MnO_2 , $\text{Mn}(\text{thd})_3$, en el que se lograron identificar 5 bandas principales alrededor de 250, 506, 823, 2924 y 2964 cm^{-1} . En este espectro, el intervalo de 2700-3000 cm^{-1} corresponde a la región de los enlaces C-H [85]. El intervalo de 700 cm^{-1} a 1260 cm^{-1} es la región de las vibraciones C-C, con bandas que corresponden a la deformación de C-C por debajo de 600 cm^{-1} . El pico intenso a 507 cm^{-1} puede estar relacionado con las vibraciones de las cadenas de alcanos, que ocurren en el intervalo de 485-540 cm^{-1} [86]. Las bandas entre 1250 y 1650 cm^{-1} podrían corresponder a las vibraciones características de $\text{Mn}(\text{thd})_3$. Conocer este espectro es útil para comprobar su posterior transformación, especialmente en la región por debajo de 1000 cm^{-1} , donde los óxidos metálicos exhiben modos activos Raman [87,88].

Posteriormente, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de este mismo material calentando de 50 a 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de N_2 de 20 mL/min, mostrado en la Figura 3.1b, donde se confirma que la temperatura de sublimación del precursor comienza a los 133 °C, tal como se describió anteriormente. Sin embargo, el intervalo de temperaturas utilizado en este trabajo es de 160-170 °C, correspondiente a su temperatura de fusión. Como se observa en la Figura 3.1b, el desprendimiento de la materia orgánica es más evidente a esta temperatura, y el precursor se mantiene hasta los 224 °C.

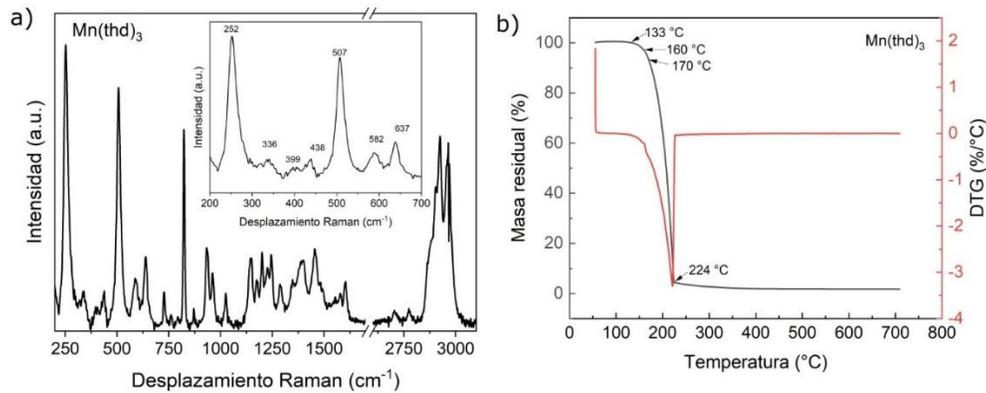


Figura 3.1 a) Espectro Raman, y b) Análisis termogravimétrico (TGA) de $\text{Mn}(\text{thd})_3$.

Así mismo, se obtuvo el espectro Raman de la oblea de Si (Figura 3.2) donde se observa el pico característico del Si a 521 cm^{-1} [89] y señales a 302 y 941 cm^{-1} que se atribuyen a la presencia de óxido de silicio superficial que se forma por contacto con el ambiente.

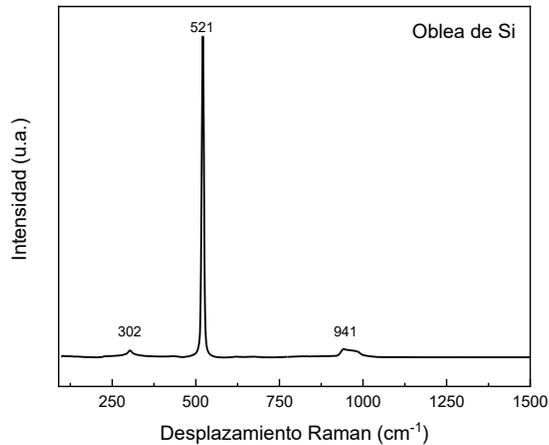


Figura 3.2 Espectro Raman de oblea de Si.

3.2 Caracterización fisicoquímica de los sustratos después del proceso de síntesis por CVD a presión atmosférica

3.2.1 Efecto del tiempo de reacción

Después de realizar la síntesis de los electrodos de óxido de manganeso con la técnica de CVD previamente descrita, se observa que los sustratos presentan cambios físicos en su

superficie. A continuación, se presentan los resultados de las placas SS-Mn-3h (Figura 3.3a) y SS-Mn-5h (Figura 3.3b), cuya principal diferencia radica en el tiempo de reacción de 3 y 5 h, respectivamente. Se puede observar en las fotografías que la placa SS-Mn-3h presenta una coloración más homogénea pero más tenue en comparación con la placa SS-Mn-5h, que muestra un depósito de dos tonalidades diferentes, pero visiblemente de mayor intensidad.

Por otro lado, se confirma el depósito de material sobre la superficie del sustrato mediante las micrografías de AFM presentadas en la Figura 3.3a y b para SS-Mn-3h y SS-Mn-300-5h, respectivamente. Esto corrobora lo inferido anteriormente sobre la homogeneidad del depósito. Así, la micrografía de la Figura 3.3a (SS-Mn-3h) muestra una distribución más homogénea en comparación con la micrografía de la Figura 3.3b (SS-Mn-5h), con una rugosidad de $Ra_{1\mu}=9.24$ nm contra $Ra_{1\mu}=28.6$ nm, respectivamente. Además, haciendo un análisis de profundidad, se observa que SS-Mn-3h tiene una profundidad de 1.76 nm, mientras que SS-Mn-5h presenta una profundidad de 3.89 nm, lo que demuestra que a 5 h el depósito es mayor que a 3 h, pero menos homogéneo.

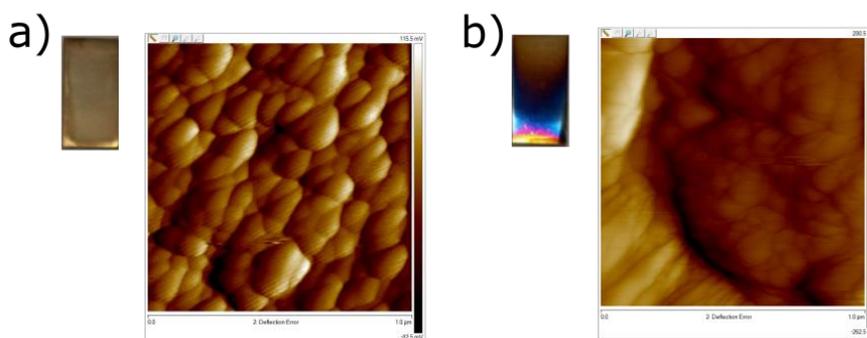


Figura 3.3 Placas de acero inoxidable 316L después de CVD. Fotografías y micrografías de AFM de a) SS-Mn-3h, y b) SS-Mn-5h.

Al realizar un análisis Raman de los sustratos con diferentes tiempos de síntesis, se obtuvo un espectro mejor definido para SS-Mn-5h que para SS-Mn-3h, como se muestra en la Figura 3.4. Esto indica que el grosor de la película depositada es mayor en el caso de la síntesis realizada a 5 h. Se puede concluir que, a mayor tiempo de reacción, mayor es el crecimiento de la película. Se observaron señales a desplazamientos Raman de 197, 317, 403, 659 y 707 cm^{-1} , correspondientes al Mn_2O_3 (bixbyita), según lo reportado por Soldatova *et al.*, 2019. En particular, las bandas a 659 y 707 cm^{-1} son características de la fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$

[90]. Por otro lado, para el sustrato sometido a 3 horas de reacción, solo se observa un pico ancho entre 640 y 740 cm^{-1} , que se atribuye a la presencia del Mn_2O_3 , dado que las bandas más intensas se encuentran en este intervalo. Un análisis más detallado de los modos vibracionales de este material se llevará a cabo más adelante.

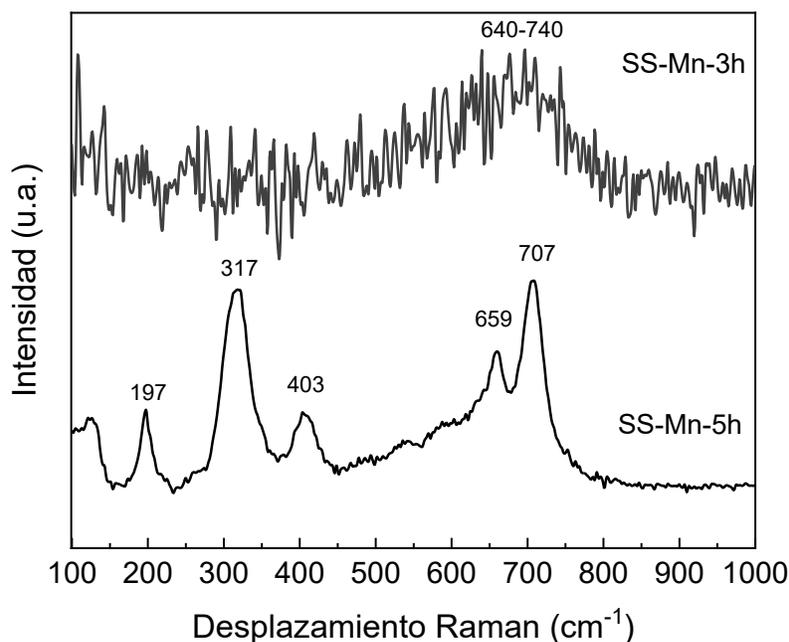


Figura 3.4 Espectro Raman de placas SS-Mn-3h y SS-Mn-5h.

Para comprobar la formación de Mn_2O_3 se llevó a cabo un análisis por GIRXD, cuyo difractograma se presenta en la Figura 3.5. La muestra con 5 h de reacción (línea roja) presenta 2 picos en los planos cristalográficos que pueden corresponder a Mn_3O_4 o $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, debido a la cercanía de los picos, según lo reportado por Jin *et al.*, 2016 y otros grupos de trabajo [91,92]. Estos planos se encuentran en los ángulos 2θ de 23.02° y 32.84° para los planos (211) y (222), respectivamente. Para el caso de la muestra a 3 h (línea azul), los picos a los ángulos más bajos, correspondientes al óxido de manganeso, desaparecen, lo que indica que esta fase no se formó, o que la técnica no fue capaz de detectarlos debido a su escasa presencia. Los picos alrededor de 43° y 51° en 2θ corresponden al acero inoxidable, marcados con asterisco (*) [93].

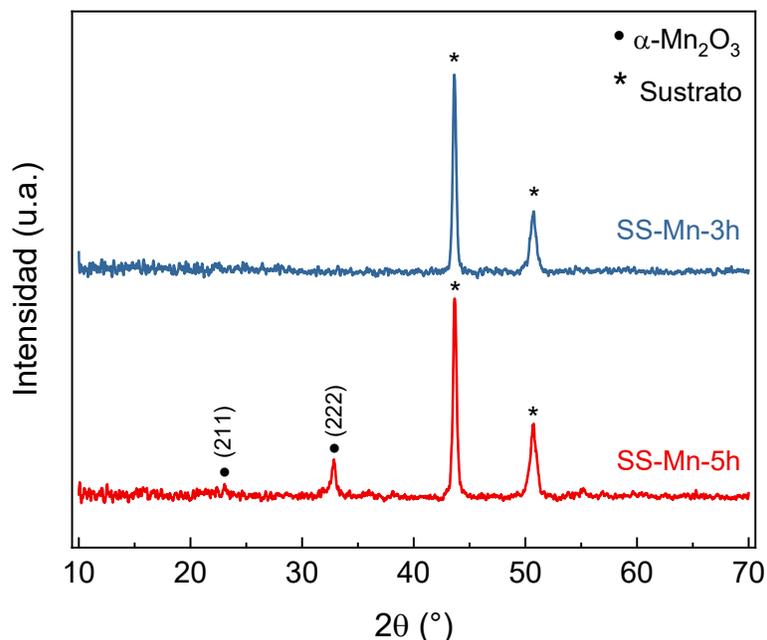


Figura 3.5 Difractogramas de SS-Mn-3h (en azul) y SS-Mn-5h (en rojo). La fase $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ marcada con •, mientras que el sustrato de acero inoxidable está marcado con *.

Con base a estos resultados, se establece 5 h como el tiempo de reacción que permite la formación de una película de óxido de manganeso con suficiente grosor para ser detectado por GIDRX, utilizando el precursor calentado a 160 °C, transportado a 60 sscm con N_2 , y reaccionando con O_3 a 60 sscm. En el Anexo A 1.2 se proporciona información sobre los parámetros evaluados para determinar las mejores condiciones de síntesis.

3.2.2 Caracterización por espectroscopía Raman de la síntesis de Mn_xO_x en diferentes sustratos

Seguido se evaluó la reproducibilidad de la síntesis, variando el sustrato a vidrio de boro silicato, y oblea de Si. Las condiciones de operación fueron las mismas: N_2 a 60 sscm, como gas inerte que transporta el precursor calentado a 160 °C a la cámara de reacción, con O_3 suministrado a 60 sscm, y con una temperatura de reacción de 300 °C por 5 h. De este modo, las muestras fueron nombradas de acuerdo con el tipo de sustrato utilizado: SS- Mn_xO_y , Vidrio- Mn_xO_y y Si- Mn_xO_y , para los sustratos de vidrio de borosilicato y oblea de Si, respectivamente.

En las fotografías de la Figura 3.6a, b y c se muestran los sustratos después de la síntesis. Se observa un cambio visual en los sustratos, sugiriendo el depósito de material sobre su superficie. En el caso de la oblea de Si, se comprobó previamente que a altas temperaturas no se producen óxidos sobre su superficie en presencia de ozono (Anexo A.2), por lo que se sugiere que el cambio observado no se debe a la temperatura, sino a la formación de una capa delgada de óxido de manganeso. En el caso del vidrio, ocurre una situación similar.

La Figura 3.6 d muestra los espectros Raman de las muestras preparadas, donde todas presentan una banda intensa alrededor de 657 cm^{-1} , asociada con el modo vibracional A_{g1} . Esta banda es característica de estructuras tipo espinela y corresponde a los enlaces de estiramiento Mn-O en la estructura tetraédrica de Mn_3O_4 , relacionados con el manganeso divalente de esta fase. El pico observado coincide con los valores reportados en la literatura, en los que esta banda típicamente aparece en el intervalo de $650\text{-}668\text{ cm}^{-1}$ [43]. Adicionalmente, se identificaron modos vibracionales de baja intensidad en 320 cm^{-1} y 370 cm^{-1} (modo vibracional T_{g2}), junto con una banda en forma de hombro en 290 cm^{-1} y una banda débil en 480 cm^{-1} , características también de Mn_3O_4 [43,90,94–97]. Los desplazamientos de la banda a 320 cm^{-1} a 316 cm^{-1} y 318 cm^{-1} (Tabla 3.1) en las muestras SS- Mn_xO_y y Si- Mn_xO_y , respectivamente, podrían atribuirse a cambios estructurales inducidos por la interacción con el sustrato, ya que estos presentan superficies cristalinas en comparación con el vidrio.

Las bandas a $192, 304, 404, 634$ y 700 cm^{-1} (Ver Tabla 3.1) se atribuyen a la fase α - Mn_2O_3 , siendo las bandas a 700 cm^{-1} y 304 cm^{-1} las más representativas [90,98]. Las bandas a 196 cm^{-1} y 404 cm^{-1} están asociadas con las vibraciones del octaedro MnO_6 , que forma parte de la estructura de Mn_2O_3 [43]. Además, al comparar la Figura 3.6d con la Figura 3.1a, se observa que las bandas del precursor por debajo de 900 cm^{-1} han cambiado completamente. Por encima de 900 cm^{-1} , las bandas correspondientes a enlaces C-C y C-H han desaparecido, lo que indica la transformación del precursor $Mn(thd)_3$ en óxido de manganeso debido a la interacción con O_3 . Sin embargo, es posible que queden residuos del precursor en la superficie del sustrato, ya que todos los espectros presentan una banda ancha entre 400 cm^{-1} y 600 cm^{-1} .

En este contexto, SS-Mn_xO_y corresponde a una mezcla de las fases Mn₃O₄ y Mn₂O₃, como lo confirman los resultados de GIRDRX, con Mn₃O₄ como fase predominante debido a la menor intensidad de las bandas características de Mn₂O₃. Por otro lado, Si-Mn_xO_y también presenta una mezcla de estas fases, y la intensidad de la banda a 656 cm⁻¹ (correspondiente a Mn₃O₄) en relación con la banda a 700 cm⁻¹ (correspondiente a Mn₂O₃) sugiere que Mn₃O₄ es la fase dominante. En el caso de Glass-Mn_xO_y, aunque también se detecta una mezcla de fases, la naturaleza amorfa del vidrio favorece la formación de Mn₂O₃.

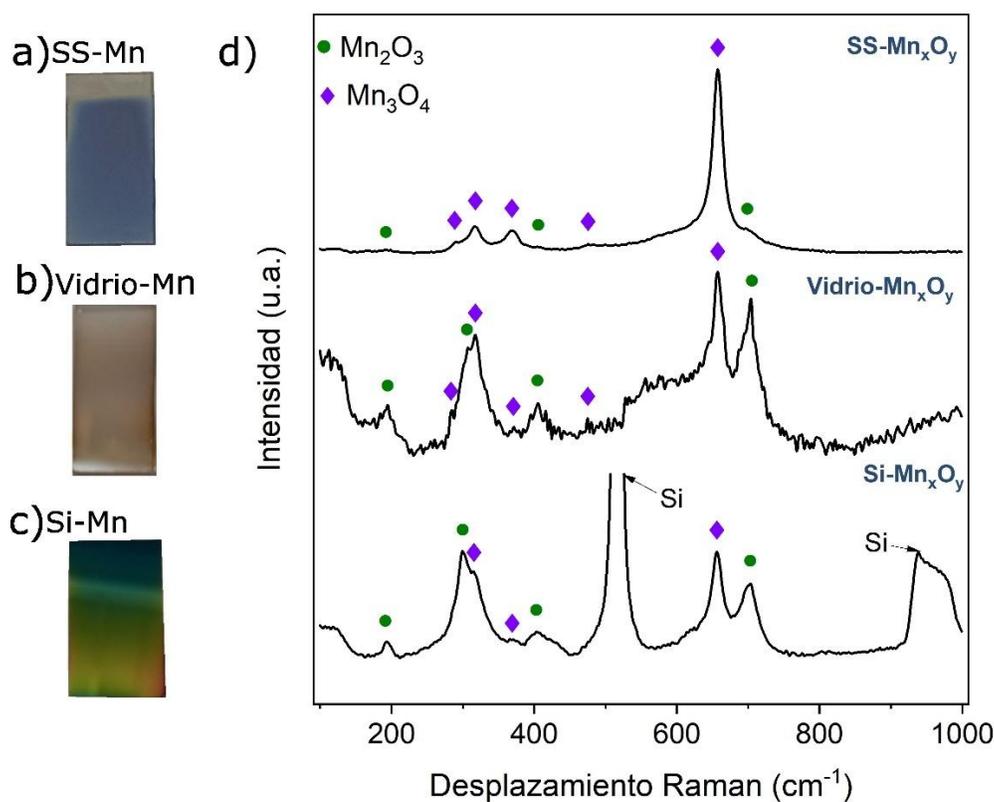


Figura 3.6 Fotografías de a) Vidrio-Mn, b) Si-Mn, c) SS-Mn-5h. d) Espectros Raman de Vidrio-Mn, Si-Mn, SS-Mn-5h. ♦ bandas de la oblea de Si.

Tabla 3.1 Desplazamiento Raman de diferentes sustratos

Desplazamiento Raman				Refs.
SS-Mn _x O _y	Si-Mn _x O _y	Vidrio-Mn _x O _y	Id.	
192	193	194	Mn ₂ O ₃	[43,90,98]

291	298	285	Mn ₃ O ₄	[43,90,94–97]
-	-	304	Mn ₂ O ₃	[90,98]
316	318	320	Mn ₃ O ₄	[43,90,94–97]
368	368	370	Mn ₃ O ₄	[43,90,94–97]
402	404	404	Mn ₂ O ₃	[43]
483	482	480	Mn ₃ O ₄	[43,90,94–97]
634	628	636	Mn ₂ O ₃	[90,98]
657	656	657	Mn ₃ O ₄	[43]
702	700	703	Mn ₂ O ₃	[90,98]

3.2.3 Caracterización por DRX de la síntesis de Mn_xO_x en diferentes sustratos

Los resultados de Difracción de Rayos-X de ángulo rasante (GIDRX) de las muestras SS-Mn_xO_y, Si-Mn_xO_y y Glass-Mn_xO_y se presentan en la Figura 3.7. Los picos correspondientes al sustrato de acero inoxidable (SS) se marcaron con un asterisco (*) [93], mientras que los picos del sustrato de silicio (Si) se señalaron con una flecha (↓) según la carta cristalográfica PDF 95-005-1702.

El difractograma de la muestra SS-Mn_xO_y reveló planos cristalográficos (112), (020), (103), (121), (004), (123), (024) y (015) en posiciones 2θ de 28.93°, 29.48°, 32.38°, 36.02°, 38.05°, 45.53°, 49.75° y 50.70°, respectivamente, correspondientes a la fase Mn₃O₄, según la referencia JCPDS 24-0734 [99,100]. Adicionalmente, los planos (222), (123) y (044) en 32.84°, 35.67° y 55.22°, respectivamente, se identificaron como parte de la fase Mn₂O₃, según la tarjeta de datos 98-006-1271 [101]. Los parámetros de red para Mn₃O₄ en la muestra SS-Mn_xO_y se calcularon como a = b = 5.75 Å y c = 9.44 Å, lo que corresponde a un sistema cristalino tetragonal y al grupo espacial I41/amd, utilizando los planos (004) y (121) para estas estimaciones. Para Mn₂O₃, los parámetros de red fueron a = b = c = 9.42 Å, consistentes con un sistema cristalino cúbico y grupo espacial Ia-3, empleando el plano (222). El tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

donde D es el tamaño del cristalito, $k = 0.94$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, β es el ancho de la altura media (FWHM), y θ es la mitad de la posición del pico. Los tamaños de cristalitos para Mn_3O_4 y Mn_2O_3 fueron de 24.2 nm y 23.7 nm, respectivamente, valores que coinciden con los reportados en la literatura [102,103] para muestras a granel.

En el patrón de difracción de la muestra Vidrio- Mn_xO_y , la fase Mn_3O_4 se identificó con los planos (112), (222), (024) y (132) en posiciones 2θ de 28.52° , 32.37° , 49.36° y 53.43° , respectivamente. Los parámetros de red para Mn_3O_4 se calcularon como $a = b = 5.94 \text{ \AA}$ y $c = 9.37 \text{ \AA}$, utilizando los planos (013) y (112). Además, se observaron planos cristalográficos (112), (222), (233), (143), (044), (116) y (226) en posiciones 2θ de 23.03° , 32.89° , 38.14° , 45.17° , 55.30° , 60.41° y 65.35° , correspondientes a la fase Mn_2O_3 , con parámetros de red $a = b = c = 9.42 \text{ \AA}$, según la tarjeta PDF 98-006-1271. Los tamaños de cristalitos para Mn_3O_4 y Mn_2O_3 se determinaron como 21.5 nm y 22.6 nm, respectivamente.

En el XRD de Si- Mn_xO_y , se identificaron planos cristalográficos de la fase Mn_3O_4 en (020), (013), (123), (132), (033) y (125), a posiciones 2θ de 31.38° , 32.51° , 45.23° , 53.50° , 56.23° y 60.97° , respectivamente. Los parámetros de red para Mn_3O_4 se calcularon como $a = b = 5.69 \text{ \AA}$ y $c = 9.42 \text{ \AA}$, utilizando los planos (020) y (013). Además, se observaron planos (112), (222), (004), (224) y (044) en posiciones 2θ de 23.22° , 32.99° , 38.26° , 47.19° y 55.44° , correspondientes a Mn_2O_3 , con parámetros de red $a = b = c = 9.38 \text{ \AA}$. El tamaño de cristalito de Mn_2O_3 fue de 21.8 nm; sin embargo, no se pudo determinar el tamaño de cristalito de Mn_3O_4 debido a la baja intensidad de sus picos.

Por lo tanto, la deposición por CVD de Mn_xO_y produce una mezcla de fases Mn_3O_4 y Mn_2O_3 , correspondientes a sistemas cristalinos tetragonal y cúbico, respectivamente. La predominancia de fase varía según el sustrato, con un tamaño promedio de cristalito para ambas fases de aproximadamente 22 nm, lo que indica que el sustrato no tiene un efecto significativo en el tamaño de los cristalitos.

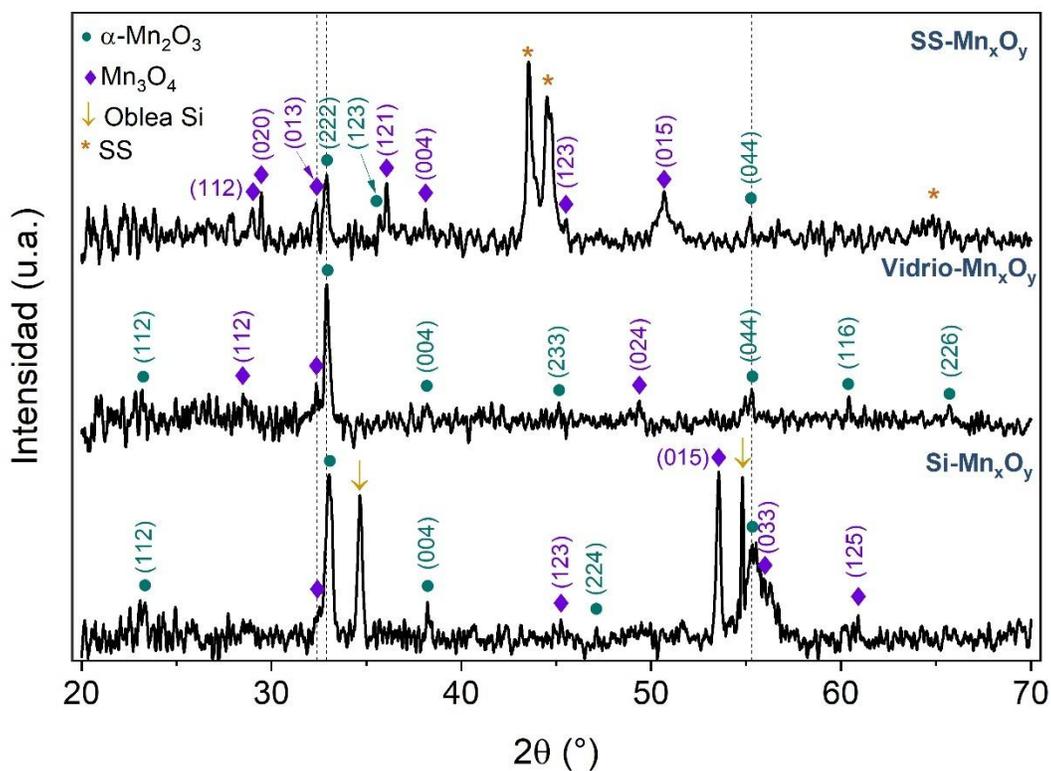


Figura 3.7 Difractogramas de SS-Mn_xO_y, Vidrio-Mn_xO_y y Si-Mn_xO_y.

A partir de los resultados obtenidos, se establece el acero inoxidable como el sustrato para continuar con las siguientes fases de experimentación, ya que el vidrio y la oblea de Si no son materiales conductores que puedan ser utilizados como colectores de corriente en una celda electroquímica, por lo que no cumplen con los objetivos de este trabajo de investigación. Sin embargo, fueron útiles para demostrar que la formación de la película de óxido de manganeso puede llevarse a cabo en diferentes sustratos, con variaciones en las fases obtenidas.

3.2.4 Caracterización XPS de la síntesis sobre acero inoxidable

El análisis de XPS se llevó a cabo para determinar los estados de oxidación del manganeso en la muestra SS-Mn_xO_y. La Figura 3.8 muestra los espectros de alta resolución de Mn 2p, Mn 3s y C 1s, incluyendo la descomposición del foto-pico de C 1s.

El pico relacionado con Mn 2p_{3/2} se encuentra centrado en 641.58 eV, mientras que el pico correspondiente a Mn 2p_{1/2} está posicionado en 653.35 eV, lo que da una separación energética entre los picos de espín-órbita de $\Delta = 11.7$ eV, como se observa en la Figura 3.8 a. Este valor es consistente con lo reportado en la literatura, que menciona valores de Δ entre 11.5 y 12 eV para los estados Mn³⁺ y Mn²⁺ [104–108], confirmando la mezcla de fases observada en los resultados de XRD y espectros Raman.

Un análisis más detallado del doblete de Mn 3s proporciona información adicional sobre el estado químico del manganeso. La separación del pico de Mn 3s es más sensible al estado de oxidación del manganeso que el de Mn 2p [108,109]. Una disminución en la separación de Mn 3s indica un incremento en el estado de oxidación del manganeso [105,110]. En la Figura 3.8b, el espectro de Mn 3s mostró una separación de 5.54 eV, valor que coincide con lo reportado para mezclas de Mn₂O₃ y Mn₃O₄ en la literatura [108,110], lo que corresponde a estados de valencia de 2 y 3 para Mn.

La descomposición del espectro de C 1s, mostrada en la Figura 3.8c, reveló un pico agudo en 284.76 eV, atribuido a átomos de carbono con enlaces C-C. Además, se observaron picos secundarios en 285.96 eV y 288.01 eV, correspondientes a enlaces C-O y C=O-C, respectivamente [111]. La presencia de átomos de carbono es significativa, ya que probablemente corresponden a residuos del precursor, siendo el enlace C-C el más común, junto con los enlaces de carbono con oxígeno. Esto corrobora la presencia de residuos del precursor en la superficie de la película, como se observó en los espectros Raman en el intervalo de 400-600 cm⁻¹ en la Figura 3.6.

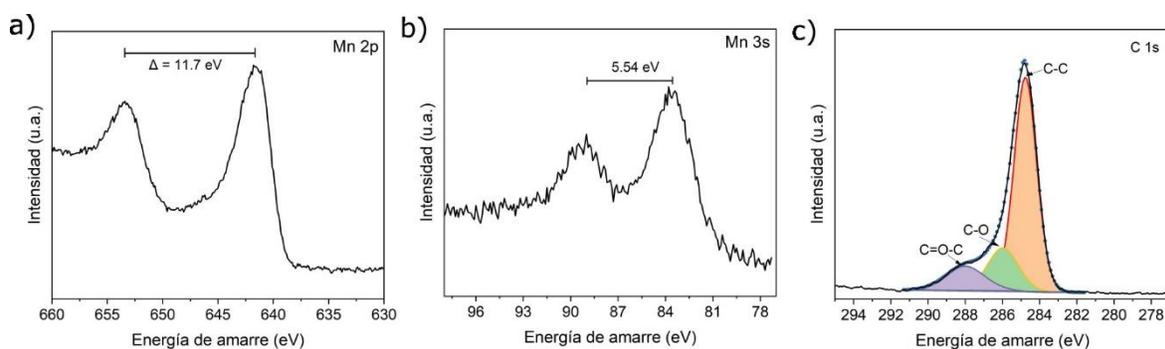


Figura 3.8 Espectros de XPS de a) Mn 2P, b) Mn 3s y c) C 1s de SS-Mn_xO_y.

3.2.5 Caracterización morfológica por SEM de la síntesis sobre acero inoxidable

La Figura 3.9 corresponde a la fotografía de la muestra, las micrografías SEM y los espectros Raman correspondientes a cuatro zonas distintas de una muestra SS-Mn_xO_y. La Figura 3.9a muestra la imagen del sustrato de acero inoxidable (SS) sin depósito. Su micrografía SEM revela una superficie homogénea y plana con líneas características del acero inoxidable, mientras que el espectro Raman no muestra señales, ya que el metal carece de modos vibracionales (Ver anexo A1).

La Figura 3.9b corresponde a la zona superior, cercana al límite con el sustrato de SS, y la Figura 3.9c representa la zona media de la muestra SS-Mn_xO_y. Ambas imágenes presentan un color azul similar; sin embargo, las micrografías SEM revelan la presencia de granos en la superficie, cuya cantidad aumenta de la zona superior a la zona media. Los espectros Raman de ambas zonas indican una mezcla de Mn₃O₄ y Mn₂O₃, predominando Mn₃O₄, ya que la banda a 700 cm⁻¹, característica de Mn₂O₃, aparece débil, en concordancia con los resultados presentados en la Figura 3.6d.

La Figura 3.9d muestra la imagen de la zona inferior de la muestra, donde también se observa el mismo color azul. La micrografía SEM evidencia una superficie cubierta de granos, mientras que el espectro Raman revela una mayor contribución de Mn₂O₃ en comparación con las zonas superiores. Estos resultados confirman que la deposición de Mn_xO_y mediante AP-CVD sobre SS produce una mezcla de Mn₃O₄ y Mn₂O₃, siendo Mn₃O₄ la fase predominante. La mayor presencia de Mn₂O₃ en la zona inferior se asocia a la densidad de los gases. El Mn(thd)₃ transportado por N₂ desciende a lo largo del tubo de cuarzo, reaccionando con O₃ y depositándose en la parte inferior del sustrato, con un contenido significativo de Mn₂O₃, mientras que Mn₃O₄ se forma principalmente en las regiones superiores. Los granos observados en las micrografías SEM se atribuyen a la fase Mn₂O₃, mientras que la fase Mn₃O₄ forma un recubrimiento más homogéneo.

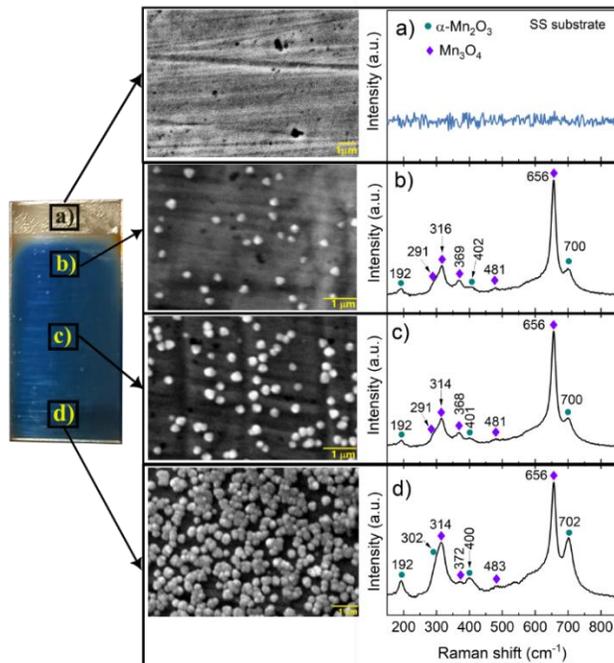


Figura 3.9 Imagen, micrografía SEM (aumento de 20.000X) y espectros Raman de: a) sustrato de acero inoxidable, b) zona superior, c) zona media y d) zona inferior de la muestra de SS-Mn_xO_y.

3.3 Oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 1 V vs Ag/AgCl de las películas de Mn_xO_y depositadas sobre acero inoxidable

La Figura 3.10 muestra los resultados de la oxidación electroquímica (EO) de Mn_xO_y, en la que se presentan los voltamogramas de diferentes ciclos de la VC con los distintos electrolitos utilizados. Como se demostró en la sección anterior, el depósito por CVD produce una mezcla de óxidos de manganeso. Así, cuando el material predominante (según lo indicado por la espectroscopía Raman) es hausmanita (Mn₃O₄), las muestras fueron nombradas H-Na, H-K y H-Li, de acuerdo con los electrolitos de Na₂SO₄, K₂SO₄ y Li₂SO₄ respectivamente.

En la Figura 3.10a, los voltamogramas para H-Na muestran que la densidad de corriente aumenta con el número de ciclos, lo que indica la transformación del Mn₃O₄ a MnO₂ [75]. En el segundo ciclo, la forma del CV es rectangular, lo que indica un comportamiento predominantemente capacitivo, típico de la hausmannita en un electrolito de Na₂SO₄ [112]. A medida que avanzan los ciclos, aparecen picos redox, que se hacen evidentes alrededor del ciclo 100 a 0.55/0.50 V, lo que sugiere la intercalación de iones Na⁺ en la estructura que se está formando. Para el ciclo 500, los picos redox alcanzan su máximo

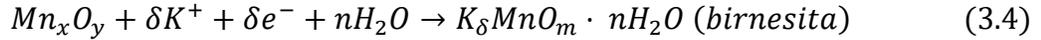
en 0.63/0.43 V, y la parte capacitiva muestra un aumento en la densidad de corriente de aproximadamente 0.2 mA/cm², sugiriendo la oxidación de la hausmannita hasta MnO₂. En el ciclo 1000, la forma del CV se vuelve más rectangular, lo que indica un comportamiento pseudocapacitivo del nuevo material. Sin embargo, los picos redox se desplazan a 0.68/0.39 V, lo que implica un crecimiento continuo de MnO₂. Más allá de los 2000 ciclos, la densidad de corriente disminuye y los picos se desplazan a 0.71/0.36 V, posiblemente indicando la transformación completa de las capas de MnO₂ o a la dificultad de los iones para llegar hasta la Mn_xO_y tras el crecimiento de MnO₂. Este proceso complejo e irreversible puede representarse mediante la ecuación (3.2) [18,113], es decir, Mn_xO_y se transforma a Na_δMnO_m, pero Na_δMnO_m no puede regresar a Mn_xO_y. La aparición de los picos redox se explica por la intercalación/desintercalación de iones Na⁺ del electrolito que a su vez involucra una reacción redox parcial en donde Mn⁴⁺ pasa a Mn³⁺ durante la intercalación y de Mn³⁺ a Mn⁴⁺ durante la desintercalación. Este proceso podría ocurrir de manera simultánea. Este proceso reversible se debe a la formación de una nueva fase de óxido de manganeso, como se muestra en la ecuación (3.3) [113].



Con $0 < x \leq 3$, $y \geq 1$, $\delta \geq 1$, $m = 2$, $n \geq 1$ y $z \geq 1$.

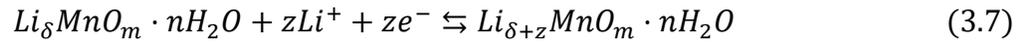
En la Figura 3.10b, el voltamograma para H-K muestra un patrón diferente al de H-Na. Inicialmente, la forma del CV es rectangular, como se ha reportado previamente [114], con pequeñas bandas amplias alrededor de ~0.63/0.50 V que aparecen después del ciclo 1000, posiblemente relacionadas con el mecanismo de intercalación o la reacción redox parcial del Mn. Sin embargo, este proceso ocurre en un intervalo amplio de potenciales, lo que resulta en una huella electroquímica sin picos definidos. Además, el mayor radio iónico del K⁺ (166 pm) en comparación con el Na⁺ (152 pm) puede causar picos más amplios y menos detectables [115]. La densidad de corriente aumenta con el número de ciclos de CV, y después del ciclo 1000, la forma del voltamperograma se vuelve más rectangular. La transformación del Mn_xO_y y el proceso de inserción/desinserción pueden representarse mediante las ecuaciones (3.4) y (3.5), basadas en las ecuaciones (3.2) y (3.3). En particular, la ecuación (3.4) describe la transformación del hausmannita en otra fase de óxido de

manganeso con potasio como parte de su estructura, y la ecuación (3.5) describe el proceso reversible de intercalación/desintercalación de K^+ .



Con $0 < x \leq 3$, $y \geq 1$, $\delta \geq 1$, $m = 2$, $n \geq 1$ y $z \geq 1$.

En la Figura 3.10c, el voltamograma para H-Li muestra dos pares de procesos redox. En el segundo ciclo, la forma del CV es rectangular, similar a la del hausmannita, y la densidad de corriente aumenta con el número de ciclos. Este aumento es mucho menor en comparación con H-Na y H-K. Para el ciclo 100, aparece un proceso de oxidación amplio y, después de 1000 ciclos, aparecen dos procesos de reducción y dos de oxidación, persistiendo hasta los 3000 ciclos en 0.45/0.43 V y 0.8/0.68 V. La ausencia de desplazamientos en el potencial sugiere la reversibilidad de estos procesos, indicando la inserción de iones Li^+ en las capas de MnO_2 formadas. Los mecanismos se representan de forma análoga:



Con $0 < x \leq 3$, $y \geq 1$, $\delta \geq 1$, $m = 2$, $n \geq 1$ y $z \geq 1$.

Se llevaron a cabo experimentos similares en películas donde Mn_2O_3 (bixbyita) es la fase predominante, etiquetadas como B-Na, B-K y B-Li. Estas muestras mostraron comportamientos similares a H-Na, H-K y H-Li (Figura 3.10a, b y c), indicando que se logró la misma transformación bajo las mismas condiciones.

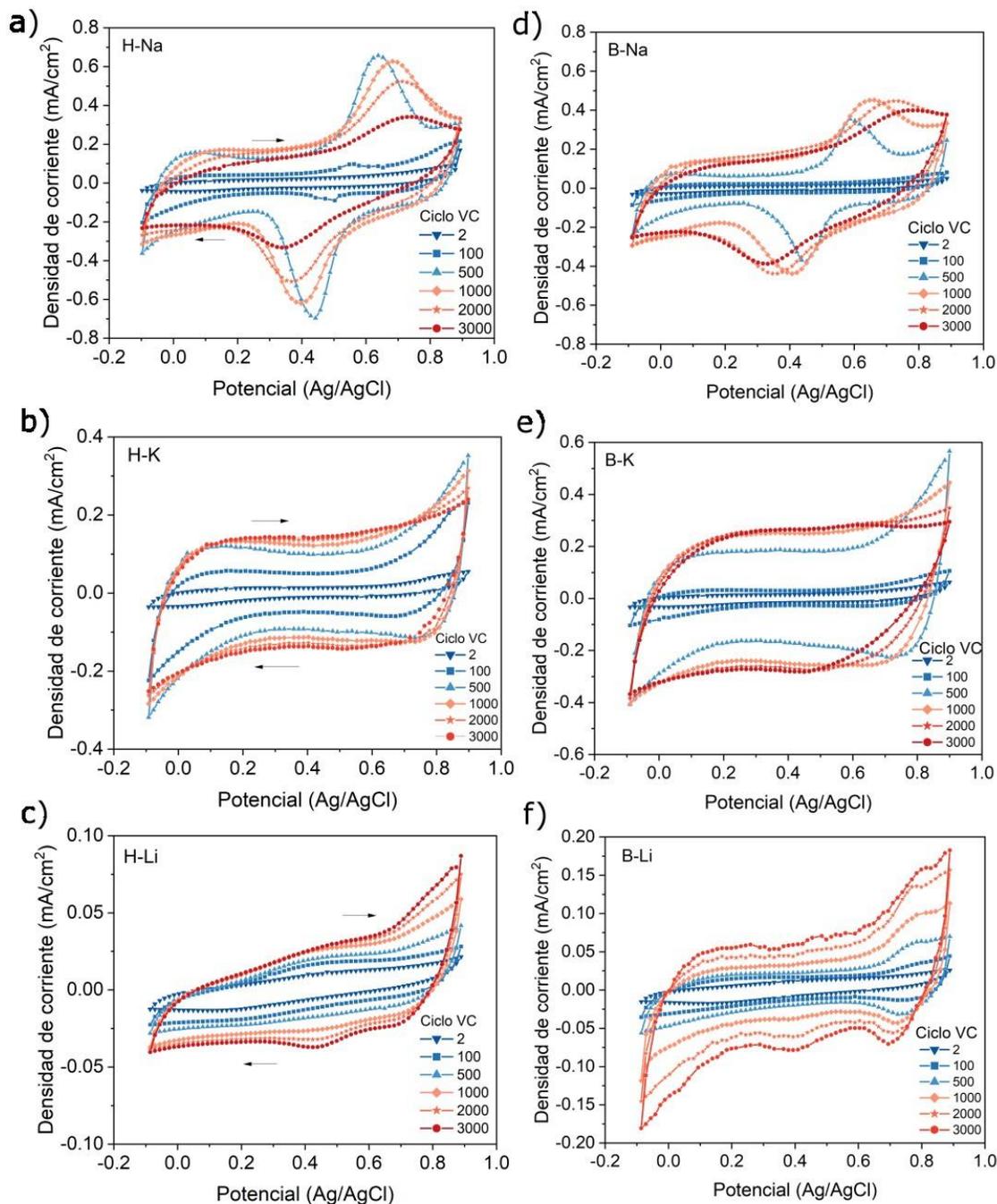


Figura 3.10 Oxidación electroquímica de Mn_xO_y con diferentes electrolitos. a y d) Na_2SO_4 , b y e) K_2SO_4 , y c y f) Li_2SO_4 .

La carga Q_a de los CV se calculó utilizando el área bajo las curvas para diferentes ciclos. La Figura 3.11 muestra el comportamiento de carga de las muestras H con los tres cationes. H-Na presentó el valor más alto de Q_a , aunque disminuyó un 39 % después de 1000

ciclos, lo cual está directamente relacionado con la disminución en la corriente de los picos redox (Figura 3.10a). El pico máximo de carga en H-Na podría estar relacionado con la transformación completa de Mn_3O_4 a MnO_2 , debido a que la disminución de corriente que le sigue podría estar relacionada con la dificultad de los iones del electrolito de alcanzar la película de Mn_xO_y al tener que difundirse entre MnO_2 formado. H-K mostró un incremento mínimo en Q_a (0.38 %) después de 1000 ciclos, lo que indica estabilización o transformación completa del hausmannita sin degradación adicional. Sin embargo, en el ciclo 3000, la Q_a de H-K fue menor que el de H-Na (2.6 vs 3.1 mC/cm^2). H-Li tuvo la Q_a más baja (0.48 mC/cm^2), pero permaneció estable. Las Q_a de B-Na, B-K y B-Li siguieron una tendencia similar, siendo B-K la que mostró el mayor Q_a , seguida de B-Na, que, aunque disminuyó respecto a H-Na, resultó más estable. B-Li tuvo la Q_a más baja, similar al de H-Li, lo que probablemente se deba a que el intervalo de potencial, la velocidad de barrido o el número de ciclos de CV empleados en este estudio no favorecen la transformación completa de Mn_xO_y en Li_2SO_4 .

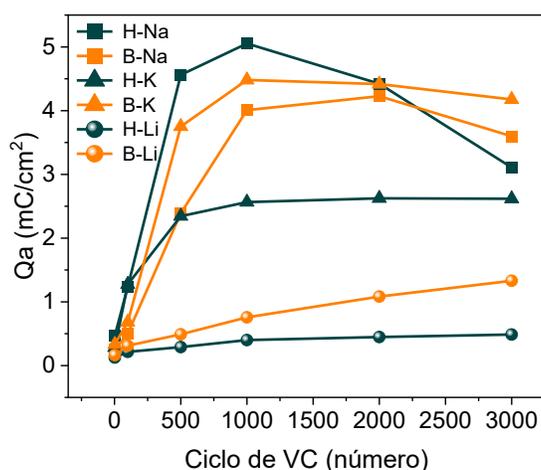


Figura 3.11 Carga de las muestras a diferentes ciclos de VC.

De este modo, se logró comprobar la transformación de películas delgadas de Mn_3O_4 y Mn_2O_3 mediante ciclado voltamperométrico utilizando diferentes electrolitos. Se demuestra que, independientemente de la fase de óxido de manganeso, los procesos redox que ocurren en cada caso con un determinado electrolito son los mismos. Para determinar la fase final de óxido de manganeso alcanzada, son necesarias caracterizaciones fisicoquímicas adicionales.

3.3.1 Caracterización fisicoquímica después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 1 V

3.3.1.1 Microscopía óptica después de la oxidación electroquímica una ventana de potencial de 1 V

Todos los depósitos sintetizados por CVD, independientemente de la fase predominante, mostraron cambios evidentes tras la EO. Inicialmente, presentaban un color azul, como se muestra en la Figura 3.9, sin embargo, después de 3000 ciclos de VC, adquirieron un color marrón, característico de los óxidos de manganeso, entre ellos la birnessita [53]. La Figura 3.12a muestra el cambio en una muestra de H-Na, la Figura 3.12b el cambio de la muestra H-K, y la Figura 3.12c el cambio de la muestra de H-Li.

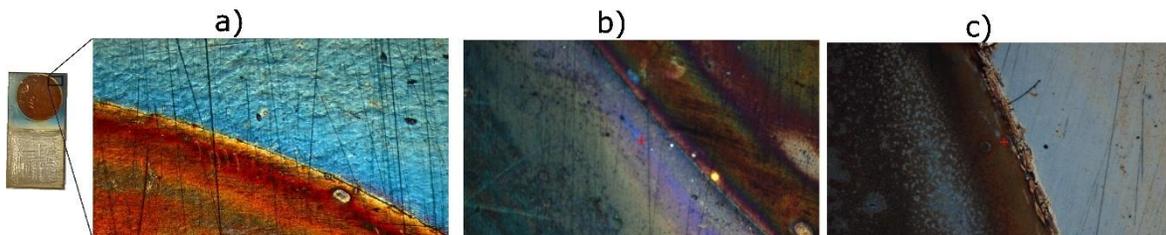


Figura 3.12 Imagen de microscopio óptico con aumento de 4X. La región azul representa la deposición original sobre SS por CVD, mientras que la región marrón muestra el material después del proceso de EO para a) H-Na, b) H-K y c) H-Li.

3.3.1.2 SEM después de la oxidación electroquímica una ventana de potencial de 1 V

La Figura 3.13 presenta imágenes de SEM tomadas antes y después de 3000 ciclos de voltamperometría cíclica (CV) para observar los cambios en la superficie de las películas de hausmanita (Mn_3O_4) tras la EO. Los histogramas de la distribución de la longitud fueron obtenidos con la magnificación de x20,000. Las Figuras 3.13a, 3.13d y 3.13g corresponden a la película de hausmanita original depositada en SS, asociada a la región azul de la Figura 3.12. En la Figura 3.13a se observan esferas en la superficie, ausentes en las Figuras 3.13d y 3.13g. Estas esferas están relacionadas con la fase bixbyita (Mn_2O_3), como se demostró en la Figura 3.9. Las líneas visibles en las imágenes provienen del sustrato.

En la Figura 3.13b se observa la muestra H-Na tras la EO, donde se han formado estructuras alargadas en la superficie. Estas estructuras se asemejan a nano-paredes que

crecen desde el fondo, como se aprecia en la Figura 3.13c, con una longitud promedio de 0.4 μm (ver Figura 3.13 j). Una transformación similar se observa en la muestra B-Na (ver Figura 3.14a y 3.14b), donde se formaron nano-paredes en la superficie electrooxidada, sobre esferas previamente identificadas. Las nano-paredes en B-Na también tienen una longitud promedio de 0.4 μm (Figura 3.14 j), pero son más abundantes que en H-Na tras la EO. Es importante mencionar que estas estructuras se denominan nano-hojas, debido a que las películas de las que forman parte no superan los 100 nm; sin embargo, el espesor de estas películas y, por tanto, el de las hojas no fue medido.

Las Figura 3.13e y f presentan la muestra H-K después de la EO. La transformación es similar a la de H-Na, pero H-K presenta una mayor densidad de nano-paredes, con una longitud promedio de 0.25 μm (ver Figura 3.13 k). Las Figura 3.13h e i presentan imágenes de H-Li tras la EO a diferentes aumentos. También se formaron estructuras grandes con una longitud promedio de 0.25 μm (ver Figura 3.13 l), pero su densidad es menor que en H-Na y H-K, lo que sugiere una transformación menos completa de la película de hausmanita. Esto indica que podrían ser necesarios más ciclos de CV o condiciones diferentes para completar el proceso de EO. Este comportamiento coincide con los resultados electroquímicos, donde el voltamograma de H-Li (ver Figura 3.10c) muestra la menor densidad de corriente durante la EO. La baja eficiencia de transformación puede atribuirse al menor radio iónico de Li^+ (90 pm), que dificulta la ruptura de la estructura espinela de la hausmanita y la formación de nano-paredes. Un patrón similar se observó al electro-oxidar películas con bixbyita (Mn_2O_3) como fase predominante en K_2SO_4 y Li_2SO_4 (Figura 3.14 d-f y Figura 3.14 g-i).

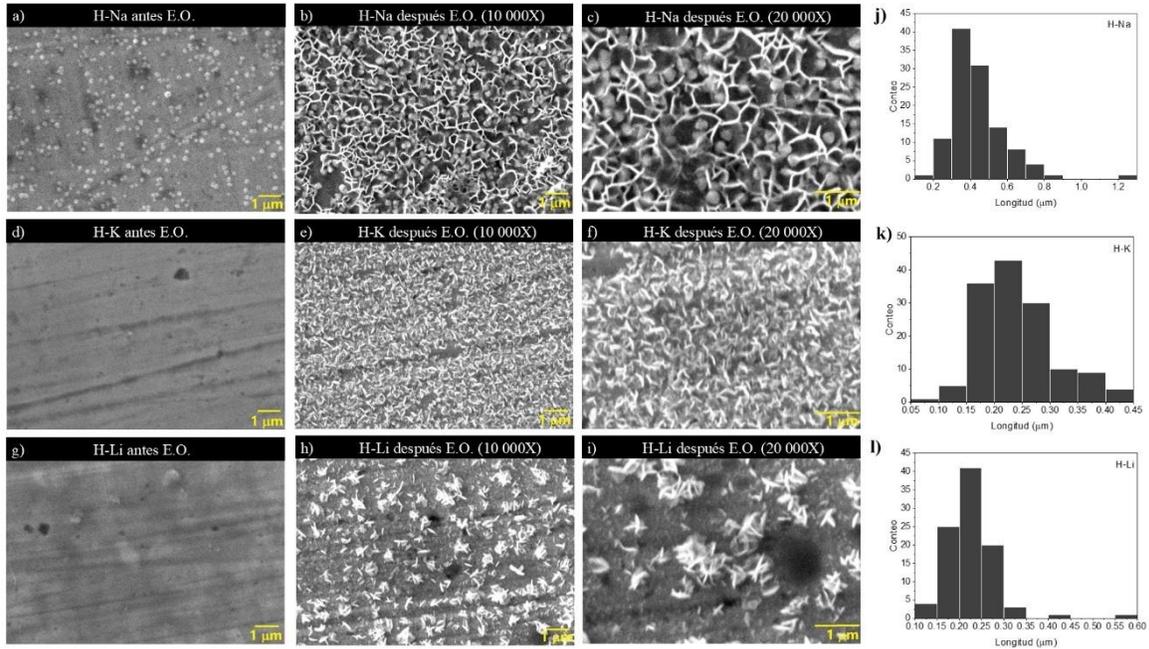


Figura 3.13 Micrografías SEM. Antes de la electro-oxidación: a) H-Na, d) H-K, y g) H-Li. Después de la oxidación electroquímica: b) c) H-Na, e) f) H-K, y h) i) H-Li en 10000 y 20000 magnificaciones respectivamente. Histogramas de distribución de longitudes: j) H-Na, k) H-K, y l) H-Li.

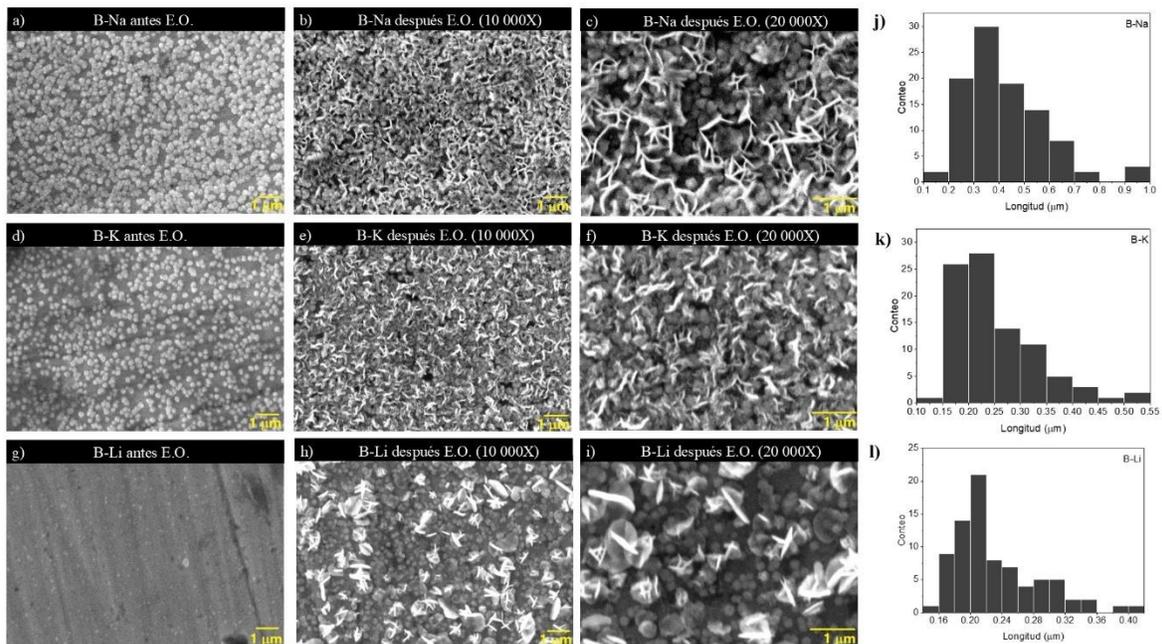


Figura 3.14 Micrografías SEM. Antes de la electro-oxidación: a) B-Na, d) B-K, y g) B-Li. Después de la oxidación electroquímica: b) c) B-Na, e) f) B-K, y h) i) B-Li en 10000 y 20000 magnificaciones respectivamente. Histogramas de distribución de longitudes: j) B-Na, k) B-K, y l) B-Li.

3.3.1.3 Espectroscopía Raman después de la oxidación electroquímica una ventana de potencial de 1 V

En la Figura 3.15 se presentan los espectros Raman de las muestras antes y después de la OE. Las Figuras 3.15 a, 3.15c y 3.15e corresponden a los espectros de las muestras donde la hausmanita (Mn_3O_4) predomina, utilizadas para realizar la oxidación electroquímica con diferentes electrolitos. Se puede observar que las bandas corresponden bien con aquellas de la Figura 3.16a en 290, 317, 370, 477 y 657 cm^{-1} . Después del proceso electroquímico, se observan cambios en los espectros para cada electrolito utilizado. Estos espectros concuerdan con la fase δ - MnO_2 , conocida como birnessita, para la cual el cálculo teórico de grupos espectroscópicos predice nueve modos activos de Raman [116]. Sin embargo, una de las características vibracionales de δ - MnO_2 es su baja actividad de Raman, con tres bandas principales en 500-510, 575-585 y 625-650 cm^{-1} , la primera de baja intensidad, y las dos últimas de mayor intensidad. La ausencia de las otras seis bandas se debe a su baja intensidad [116]. Las bandas más intensas se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de Mn-O de las interconexiones del octaedro MnO_6 [117], mientras que las bandas menos intensas corresponden a las vibraciones de flexión de Mn-O-Mn en la red octaédrica de MnO_2 [118].

Debido a que la birnessita puede ser de diferentes tipos según el ion intercalado, puede adoptar diferentes nombres como Na-Bir, K-Bir y Li-Bir para birnessita con Na^+ , K^+ y Li^+ , respectivamente.

En la Figura 3.15 a se encuentra el espectro Raman de H-Na, en el cual se utilizó Na_2SO_4 como electrolito. Los modos vibracionales se identifican en 283, 405, 507, 584 y 645 cm^{-1} , lo que concuerda con lo reportado en la literatura como Na-Bir [75,116,119]. Las bandas arriba de 500 cm^{-1} , en específico la de 584 y 645 cm^{-1} , hacen referencia a las vibraciones de los enlaces Mn-O. La banda a 645 cm^{-1} corresponde a la vibración simétrica de Mn-O perpendicular a las láminas de la birnessita, a lo largo de la dirección entre capas. También está relacionado con las vibraciones de la interacción del octaedro MnO_6 con los cationes interlaminares y el agua [120]. Por otro lado, la banda a 584 cm^{-1} corresponde a la vibración del estiramiento de Mn-O en el plano basal de las láminas del octaedro MnO_6 [45,90]. La banda alrededor de 500 cm^{-1} , que en este caso se presenta en 507 cm^{-1} , está relacionada con las vibraciones del octaedro MnO_6 , la cual brinda información sobre la

simetría de las láminas de la birnessita. En este caso particular, al tener solo una banda en 507 cm^{-1} , se trata de una simetría hexagonal. Finalmente, las bandas en 405 y 283 cm^{-1} se refieren a la vibración de estiramiento asimétrico de los cationes intercalados en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente [120], que en este caso corresponden a los cationes de Na^+ .

Para el caso de H-K, el espectro Raman presenta modos vibracionales en 498 , 576 , y 653 cm^{-1} (Figura 3.15 c), lo que está muy cerca de los intervalos de las bandas principales de la birnessita, y concuerda con lo reportado por Soldatova et al., 2019 [90] y Ogata et al., 2008 [118] para el espectro de K-Bir. Las bandas por encima de 500 cm^{-1} concuerdan con el tipo de vibración descrito anteriormente para Na-Bir. Adicionalmente, la banda en 653 cm^{-1} muestra un corrimiento hacia un mayor desplazamiento Raman. Se ha reportado que las vibraciones correspondientes a esta banda son sensibles a la distancia entre láminas, resultante de las sustituciones de cationes hidratados entre capas [90], lo que justifica este corrimiento por el tamaño del catión K, cuyo radio iónico es mayor que el de Na^+ y Li^+ , provocando una distancia interlaminar más grande. Del mismo modo, la banda en 576 cm^{-1} es sensible al tamaño del catión entre capas, desplazándose en la dirección opuesta con respecto a la banda de 653 cm^{-1} [90]. Esta es la razón por la que la banda en 576 cm^{-1} de H-K se encuentra a un desplazamiento Raman menor que la banda reportada en 584 cm^{-1} por H-Na, y posiblemente también está relacionada con la intensidad de estas.

Por otro lado, la Figura 3.15 e corresponde al espectro Raman de la muestra H-Li, con bandas en 410 , 490 , 510 , 586 y 630 cm^{-1} , las cuales concuerdan con los intervalos de las bandas de la birnessita, y en específico con Li-Bir, según lo reportado por Julien et al., 2003 [45] y Scheitenberger et al., 2021 [120]. Se observa que la banda en 630 cm^{-1} se presenta más como un hombro que como una banda definida, como en los otros dos casos anteriores. Sin embargo, la forma del espectro es consistente con lo reportado en la literatura [45]. La baja intensidad de esta banda puede ser debido al tamaño del ion intercalado, ya que el radio iónico de Li^+ es más pequeño comparado con K^+ y Na^+ , y, como se discutió anteriormente, las vibraciones de estas dos bandas son sensibles a la distancia entre capas y, por lo tanto, al tamaño del ion intercalado. Por otro lado, la banda alrededor de 500 cm^{-1} presenta un desdoblamiento, resultando en las bandas de 490 y 510 cm^{-1} , lo que hace referencia a una simetría más baja que en los casos anteriores (Na-Bir y K-Bir). En este caso en particular, se

está refiriendo a una simetría triclínica o monoclínica y no hexagonal. Las bandas en 410 y 286 cm^{-1} se refieren a los iones de Li^+ intercalados en sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente [120].

En las Figuras 3.15b, 3.15d y 3.15f se presentan los espectros Raman de las muestras donde Mn_2O_3 es la fase predominante, utilizadas para la oxidación electroquímica con diferentes electrolitos. Los espectros presentan las bandas características de bixbyita en 193, 317, 402, 659 y 702 cm^{-1} , marcados con círculos. Las bandas de Mn_3O_4 están marcadas con diamantes.

La Figura 3.15b, correspondiente a la muestra B-Na, presenta un espectro Raman característico de Na-Bir, como en la Figura 3.15a, con bandas en 283, 403, 505, 583 y 641 cm^{-1} . La explicación de cada una de las bandas es similar a las de H-Na. Con esta información se puede concluir que, partiendo de Mn_3O_4 o de Mn_2O_3 , se obtiene Na-Bir mediante oxidación electroquímica con Na_2SO_4 bajo las condiciones de ciclado antes descritas. De manera análoga ocurre con las muestras de hausmanita y bixbyita cuando se oxidan electroquímicamente con K_2SO_4 , ya que el espectro Raman de B-K (Figura 3.15d) presenta modos vibracionales característicos de K-Bir en 501, 577 y 648 cm^{-1} , similares a las de H-K.

Para el caso del espectro Raman de B-Li, este no es similar al espectro característico de Li-Bir. La banda que se presenta en 660 cm^{-1} es la más intensa en el espectro de la muestra antes de la EO. Sin embargo, las bandas en 585 y 509 cm^{-1} pertenecen a vibraciones de Li-Bir. Esto indica la presencia de una mezcla de óxidos y puede deberse a que la transformación de Mn_2O_3 a $\delta\text{-MnO}_2$ no se completó con el número de ciclos realizados, lo que sugiere la necesidad de más ciclos de voltamperometría cíclica.

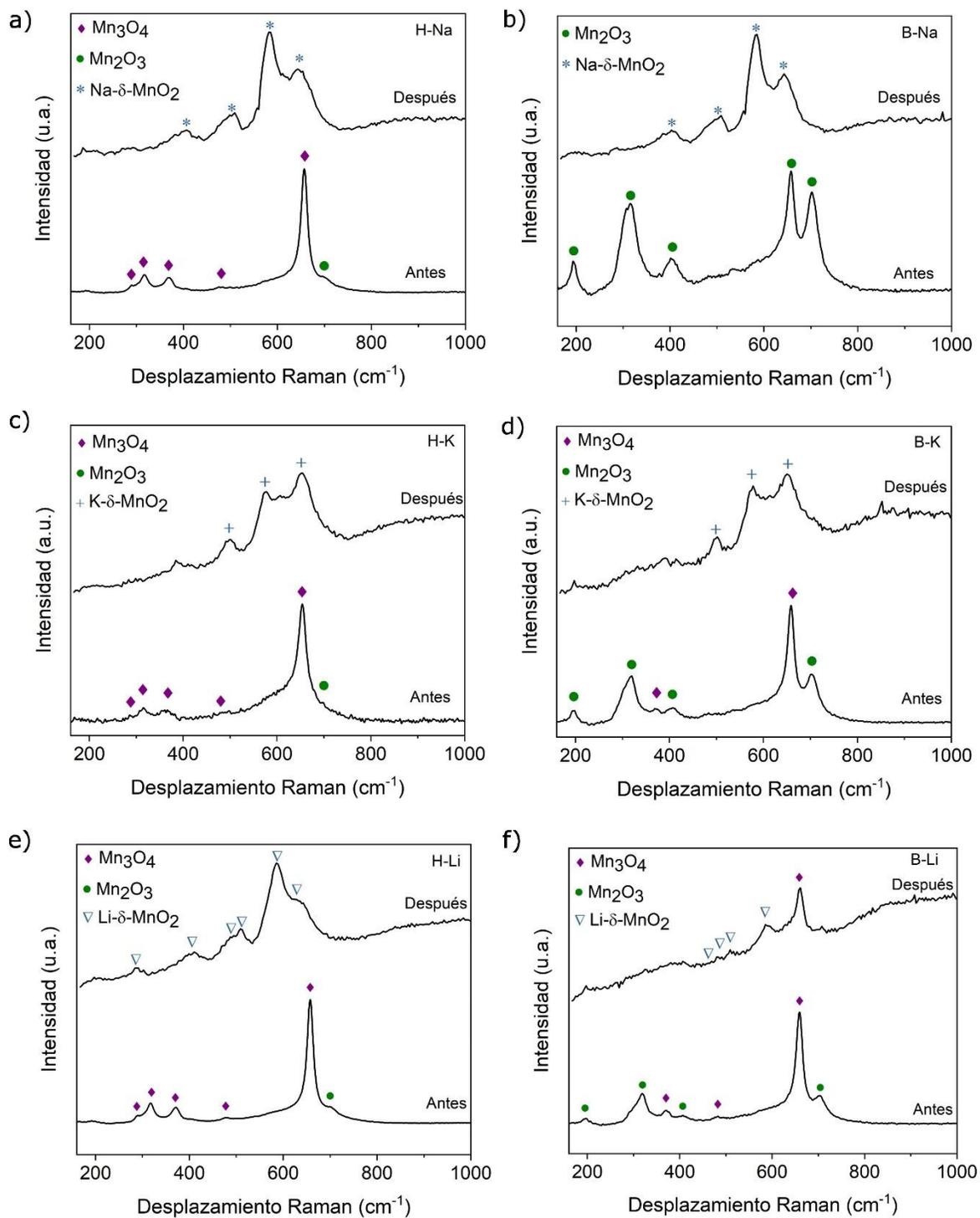


Figura 3.15 Espectros Raman de antes (obtenidos con un láser de 632 nm a 1mW) y después de EO (obtenidos con un láser de 530 nm a 1mW) de a) H-Na, b) B-Na, c) H-K, d) B-K, e) H-Li y f) B-Li.

De este modo, se confirma mediante espectroscopía Raman la formación de Na-Bir, K-Bir y Li-Bir, cuando se oxidan electroquímicamente películas delgadas de Mn_3O_4 y Mn_2O_3 .

3.3.1.4 XPS después de la oxidación electroquímica una ventana de potencial de 1 V

La Figura 3.16 muestra el análisis de XPS de las diferentes estructuras de birnessita para confirmar los estados de oxidación y la presencia de diversos iones en la estructura. En la Figura 3.16a se presentan los espectros de alta resolución de Mn 2p para Na- δ - MnO_2 , K- δ - MnO_2 y Li- δ - MnO_2 , junto con la descomposición del Mn 2p_{3/2} para cada una. Tanto Na- δ - MnO_2 como K- δ - MnO_2 muestran una descomposición similar, con picos a 642.11 y 642.01 eV correspondientes a Mn^{4+} , y a 640.74 y 640.59 eV correspondientes a Mn^{3+} [109,121]. El análisis de superficie química revela que Na- δ - MnO_2 contiene 72.3% Mn^{4+} y 27.7% Mn^{3+} , mientras que K- δ - MnO_2 tiene 80.4% Mn^{4+} y 19.6% Mn^{3+} . La presencia de Mn^{3+} sugiere que se intercalan más Na^+ en Na- δ - MnO_2 que K^+ en K- δ - MnO_2 . La alta concentración de Mn^{4+} indica una transformación casi completa a MnO_2 , mientras que Mn^{3+} refleja la interacción con los iones intercalados [44]. En contraste, Li- δ - MnO_2 muestra picos de Mn^{4+} y Mn^{3+} a 642.22 y 640.67 eV, con 59.62% Mn^{4+} y 40.4% Mn^{3+} , indicando una transformación menos efectiva de Mn_3O_4 a MnO_2 en comparación con las variantes de Na y K. Esta transformación incompleta es consistente con las imágenes de SEM en la Figura 3.13h, que también indican una conversión limitada para Li- δ - MnO_2 .

La Figura 3.16b presenta los espectros de alta resolución de Mn 3s para Na- δ - MnO_2 , K- δ - MnO_2 y Li- δ - MnO_2 , destacando la separación energética entre las bandas. Las separaciones observadas son de 4.91 eV para Na- δ - MnO_2 , 5.21 eV para K- δ - MnO_2 y 5.34 eV para Li- δ - MnO_2 . La separación de 4.91 eV para Na- δ - MnO_2 está cerca del valor típico asociado con MnO_2 , mientras que los 5.34 eV para Li- δ - MnO_2 están más cerca de los de Mn_3O_4 [110,111]. La separación de 5.21 eV para K- δ - MnO_2 se encuentra entre estos valores, lo que indica que la transformación a MnO_2 es más completa con Na_2SO_4 , seguida de K_2SO_4 , que tiene ligeramente menos iones K^+ intercalados. Li_2SO_4 muestra la transformación menos efectiva.

Las Figuras 3.16c y 3.16d muestran los espectros de alta resolución para Na y K, respectivamente. En la Figura 3.16c, se detecta sodio en Na- δ -MnO₂, confirmando la presencia de iones intercalados observados también en los espectros Raman (Figura 3.15a). De manera similar, la Figura 3.16d confirma la presencia de potasio en K- δ -MnO₂, aunque los espectros Raman no mostraron vibraciones asociadas a iones intercalados. La ausencia de Li en los espectros sugiere una baja concentración de Li⁺ intercalado en la superficie, lo que dificulta su detección mediante XPS.

Hasta ahora, este trabajo ha demostrado que, incluso si la película delgada es principalmente Mn₃O₄ (hausmanita) o Mn₂O₃ (bixbyita), pueden ser electro oxidadas a MnO₂. Esto confirma que la técnica AP-CVD es adecuada para la deposición inicial de películas delgadas de óxidos de manganeso, y que el proceso de EO es una buena técnica para la síntesis de δ -MnO₂ en películas delgadas.

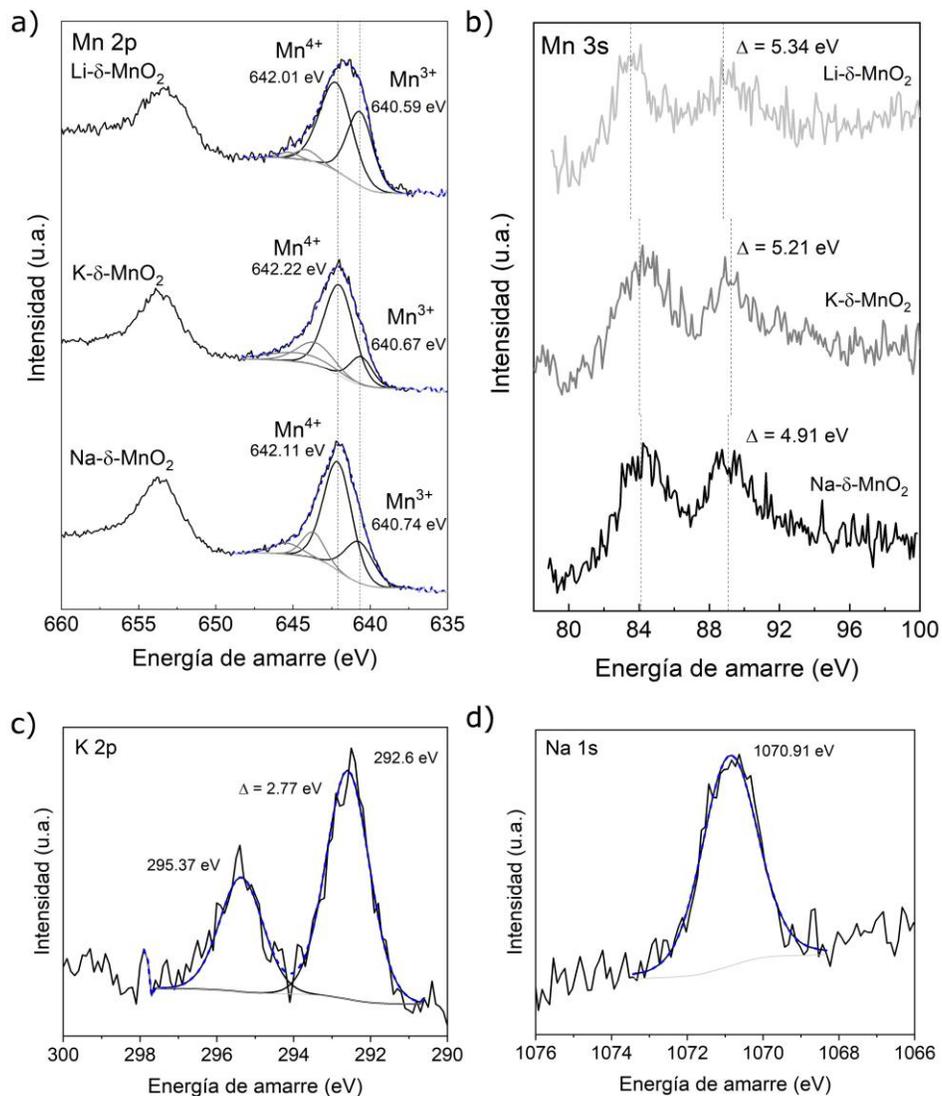


Figura 3.16 XPS de H-Na y B-Na. a) survey, b) espectro de alta resolución de Mn 2p_{3/2}, c) espectro de alta resolución de Mn 3s, y d) espectro de alta resolución de Na 1s.

3.4 Oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V de las películas de Mn_xO_y depositadas sobre acero inoxidable

Se repitió el experimento, modificando la ventana de potencial de la electro-oxidación a 0.8 V., manteniendo los mismos electrolitos y concentraciones. En la Figura 3.17a se presenta el voltamperograma cuando Mn_xO_y fue electro-oxidado en presencia de Na₂SO₄. A diferencia de la Figura 3.10a, con una ventana de 0.8 V se definen dos pares redox, lo que podría indicar que los procesos redox a esta ventana de potencial se definen mejor. Al inicio

de la EO, el voltamperograma tiene la forma rectangular característica de Mn_3O_4 . Para el ciclo 100 de la EO, se comienzan a formar los pares redox en 0.50/0.56 y 0.45/0.49 V vs Ag/AgCl, lo que indica la transformación de Mn_3O_4 hacia otra fase de óxido de manganeso. En el ciclo 1000, los pares redox presentan una mayor densidad de corriente en 0.59/0.45 y 0.64/0.48 V. Después de este ciclo, los pares redox se vuelven más anchos y se desplazan a 0.63/0.43 y 0.68/0.47 V.

En Figura 3.17 b se presenta el voltamperograma de la EO a 0.8 V con K_2SO_4 . En este caso, el comportamiento es muy similar al comportamiento registrado en una ventana de 1 V (Figura 3.10b y e), donde se observa un comportamiento rectangular sin pares redox evidentes. Con el paso de los ciclos, se observa un incremento en la densidad de corriente.

La Figura 3.17c muestra el voltamperograma de la EO en una ventana de potencial de 0.8 V, cuando se usó Li_2SO_4 como electrolito. Se observan dos pares redox en 0.46/0.44 y 0.8/0.74 V, que apenas experimentan cambios de potencial con el paso de los ciclos. Es importante señalar que el pico de 0.8 V en la oxidación está incompleto, lo que sugiere que se necesita una ventana de potencial más amplia para definir el pico redox, como ocurre en la Figura 3.10c y f.

En la Figura 3.17d se presentan las cargas obtenidas desde el voltamperograma a diferentes ciclos de EO. Se observa que tanto para las muestras con Na como con K, después de 1000 ciclos, la carga disminuye, lo que puede indicar que, a ese número de ciclos, se alcanza la conversión completa de Mn_3O_4 a la nueva fase de óxido de manganeso.

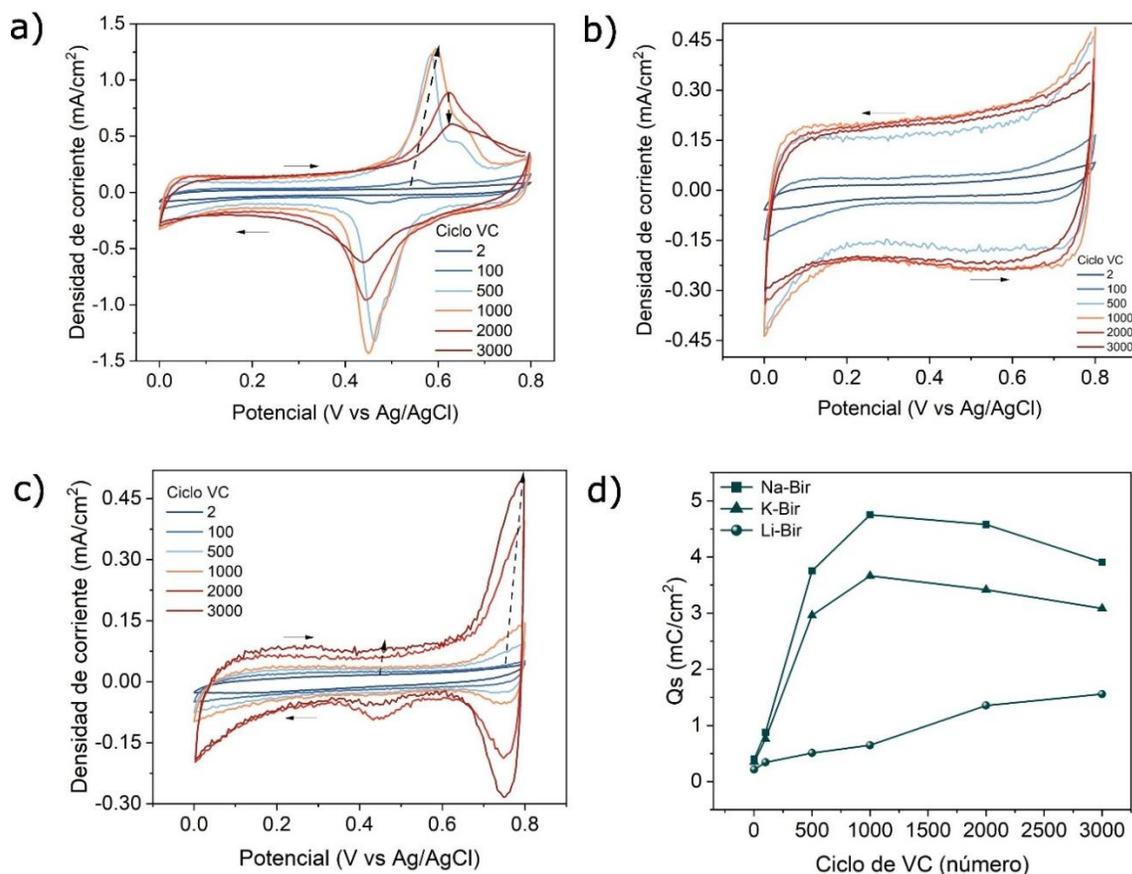


Figura 3.17 Oxidación electroquímica de Mn_xO_y con diferentes electrolitos. a) Na_2SO_4 , b) K_2SO_4 , y c) Li_2SO_4 . d) Carga de cada material a diferentes ciclos de VC.

A partir de lo presentado en las secciones 3.4 y 3.5, se corrobora que el ion presente en el electrolito influye significativamente en la huella electroquímica durante la EO de las películas de Mn_xO_y . En particular, el electrolito de K_2SO_4 genera un comportamiento casi rectangular, sin la presencia de pares redox definidos. Por otro lado, el uso de Na_2SO_4 da lugar a una huella electroquímica con dos pares redox bien definidos dentro de una ventana de potencial de 0.8 V y un par redox ancho en una ventana de potencial de 1V que podría estar asociado a las reacciones de oxidación/reducción del Mn. Finalmente, el electrolito de Li_2SO_4 presenta una huella electroquímica con un par redox definido y otro incompleto dentro de una ventana de 0.8 V, y dos pares redox definidos en una ventana de 1 V debido a que la ventana de potencial se acortó.

3.4.1 Caracterización fisicoquímica después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V

Después de la EO, se procedió a caracterizar los materiales utilizando las mismas técnicas empleadas anteriormente.

3.4.1.1 Microscopía óptica después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V vs Ag/AgCl

La microscopía óptica mostrada en la Figura 3.18 revela cambios significativos en la coloración desde los primeros 1000 ciclos de VC para todas las muestras. En el caso de las muestras electro-oxidadas con Na_2SO_4 (Figura 3.18 a y b) y K_2SO_4 (Figura 3.18 e y f), se observa una transformación homogénea desde los primeros 1000 ciclos, cambiando su coloración de azul a un color marrón/naranja característico de la birnessita. En las Figuras 3.18 b y f, que corresponden a las fotografías a un aumento de 100x, se observa un recubrimiento homogéneo con lo que parecen ser pequeños puntos, los cuales con el paso de los ciclos (Figuras c y g, y d y h), se vuelven más evidentes.

En el caso de las muestras electro-oxidadas con Li_2SO_4 , los recubrimientos se presentan una menor homogeneidad. Durante los primeros 1000 ciclos (Figuras 3.18 i y j), se observan sitios aislados donde se logra apreciar la transformación de la película azul, correspondiendo al color característico de la birnessita. Para los ciclos 2000 (Figura 3.18 k) y 3000 (Figura 3.18 l), el recubrimiento se presenta más homogéneo, pero los puntos que se observan en las otras muestras no son tan evidentes.

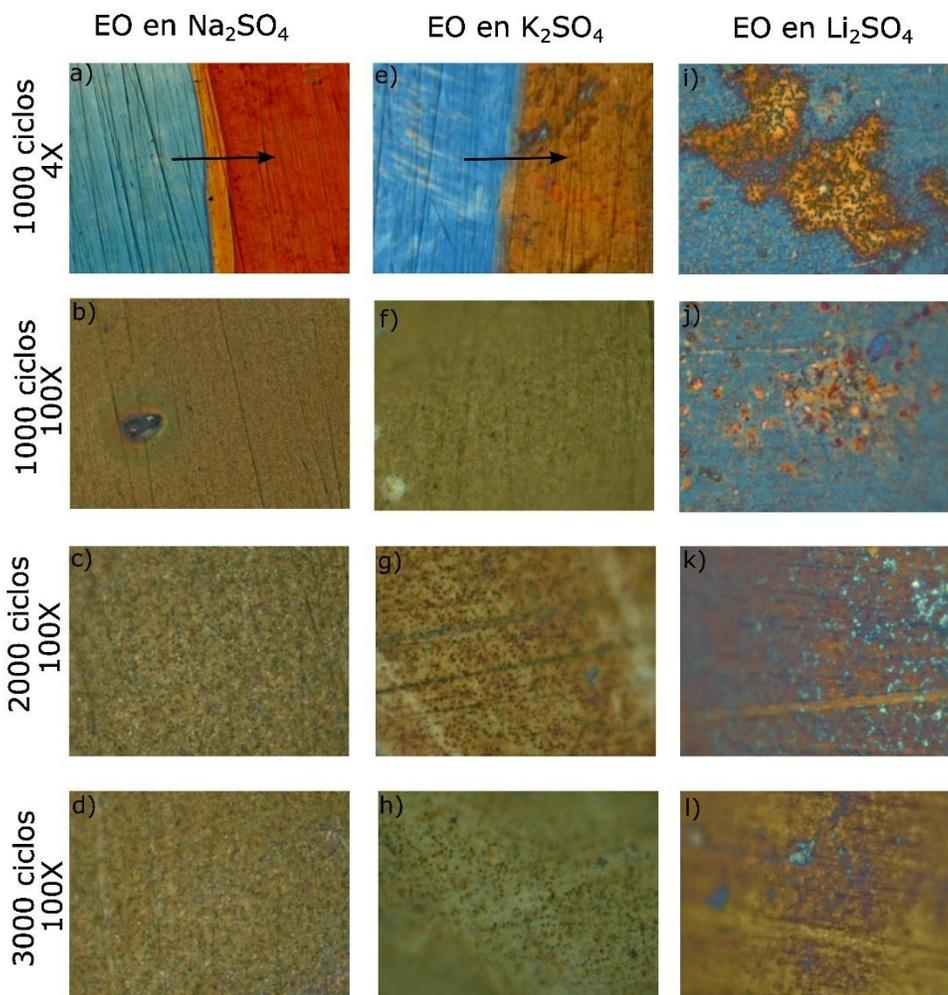


Figura 3.18 Imagen de microscopio óptico a diferentes aumentos. La región azul representa la deposición original sobre SS por CVD, mientras que la región marrón muestra el material después del proceso de EO para a-d) H-Na, e-h) H-K y i-l) H-Li a diferentes ciclos de VC.

3.4.1.2 SEM después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V

Las micrografías de SEM presentadas en la Figura 3.19 se obtuvieron cada 1000 ciclos de VC para este conjunto de muestras. La Figura 3.19a corresponde a la muestra electro-oxidada con Na₂SO₄. Desde los primeros 1000 ciclos, se observa la formación de nano-paredes en crecimiento horizontal. A los 2000 ciclos, estas mismas estructuras muestran un aumento de la densidad. Para el ciclo 3000, las nano-paredes se presentan más

juntas y pequeñas. Estas diferencias en las micrografías están relacionadas con la superficie punteada que se observa en la microscopía óptica.

Las micrografías de la Figura 3.19b corresponden a la muestra electro-oxidada con K_2SO_4 , tomadas cada 1000 ciclos de la VC. Estas micrografías muestran diferencias con las de Na_2SO_4 y las obtenidas en una ventana de potencial de 1 V (Figura 3.13c y 3.14d). Las nano-paredes en esta muestra se encuentran superpuestas y presentan un mayor desorden. Con el paso de los ciclos, las nano-paredes pierden verticalidad y parecen disponerse de manera más horizontal.

Por otro lado, las micrografías SEM de la Figura 3.19c corresponden a la muestra electro-oxidada con Li_2SO_4 . En los primeros 1000 ciclos, se observan estructuras que asemejan hojuelas, aunque estas son muy escasas en la superficie. El mismo comportamiento es evidente en la microscopía óptica. Las estructuras esféricas observadas corresponden a la bixbyita (Mn_2O_3), como se mencionó en la sección 3.2.5 y 3.3.1.2. A los 2000 ciclos de VC, estas hojuelas se perciben en disposición horizontal, con un recubrimiento diferente debajo de ellas en comparación con la micrografía obtenida a los 1000 ciclos. Aunque a los 3000 ciclos de VC, la microscopía óptica muestra un recubrimiento homogéneo, la micrografía SEM de esta muestra indica que el recubrimiento es una superficie lisa con relieve, lo cual no es característico de la birnessita. En esta micrografía, las hojuelas no fueron identificadas.

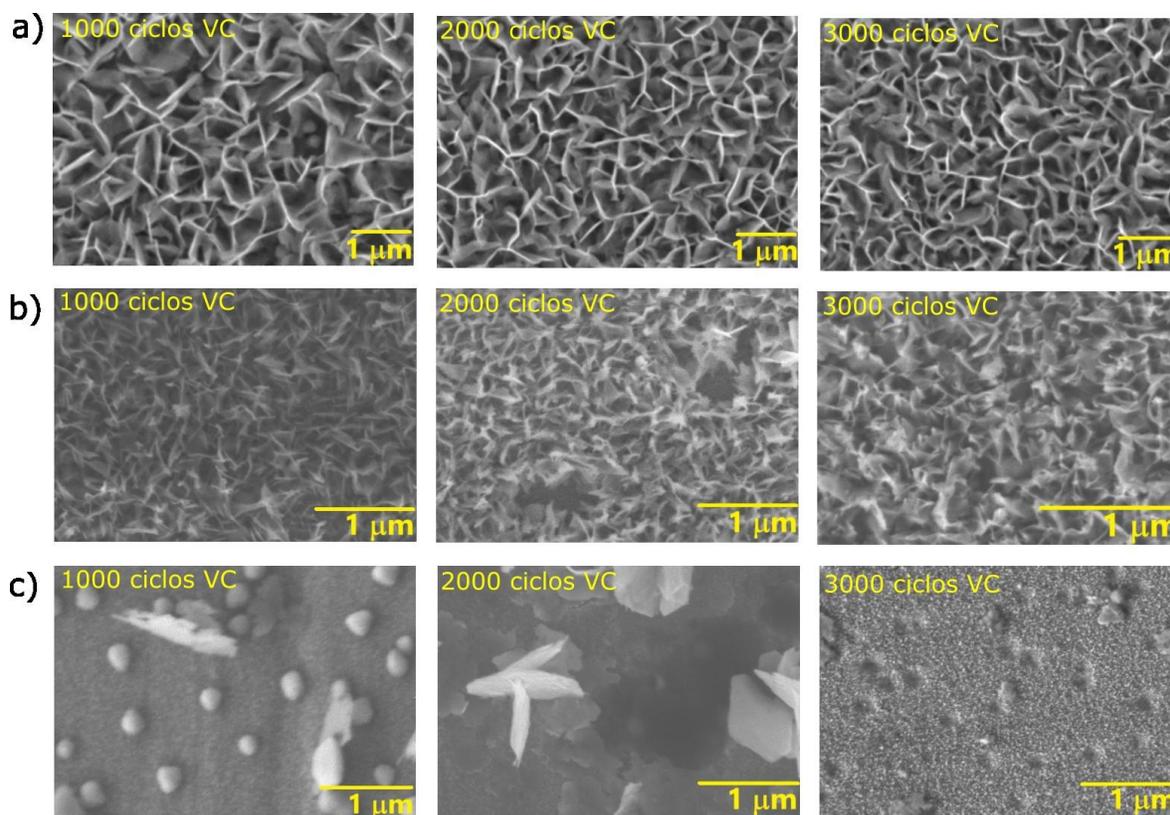


Figura 3.19 Micrografías SEM. Evolución cada 1000 ciclos de las muestras de Mn_xO_y electro-oxidadas con a) Na_2SO_4 , b) K_2SO_4 y c) Li_2SO_4 .

3.4.1.3 Difracción de rayos-X después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V

La técnica de difracción de rayos-X (Figura 3.20) se realizó al finalizar de la electro-oxidación, es decir, después de los 3000 ciclos de VC para todas las muestras en los diferentes electrolitos. Todos los difractogramas muestran dos picos alrededor de 43° y 44° de 2θ , marcados con un asterisco, que corresponden al acero inoxidable (substrato) [93]. El pico alrededor de 12° de 2θ en las muestras electro-oxidadas con Na_2SO_4 y K_2SO_4 (difractogramas verde y naranja, respectivamente) corresponde al pico característico de la birnessita (δ - MnO_2) [122], lo que indica un espaciado interlaminar de aproximadamente 7 \AA , lo cual es consistente con esta fase cristalográfica.

Para la muestra electro-oxidada con Li_2SO_4 (difractograma morado), no fue posible observar picos relacionados con ninguna fase de óxido de manganeso. Esto refuerza lo

observado en las micrografías SEM, donde se presenta una escasez de las nano-paredes que podrían estar generando un patrón de difracción.

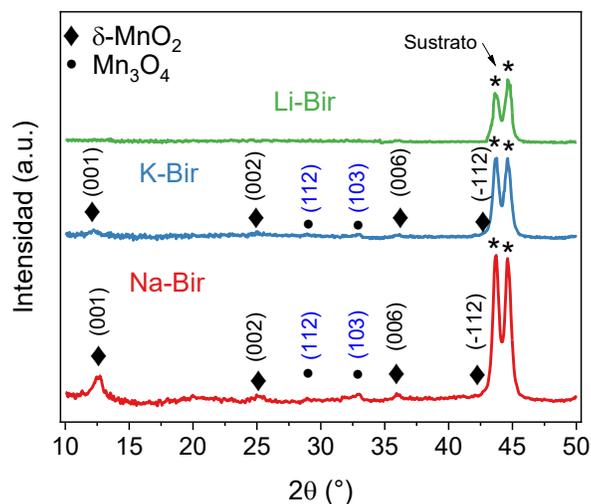


Figura 3.20 Difracción de rayos-X de las muestras electro-oxidadas después de 3000 ciclos de VC.

Estos difractogramas constituyen la primera evidencia de que la EO se llevó a cabo correctamente, logrando la formación de la fase deseada de óxido de manganeso (δ - MnO_2) cuando se utilizaron Na_2SO_4 y K_2SO_4 1 M como electrolitos.

3.4.1.4 Espectroscopía Raman después de la oxidación electroquímica en una ventana de potencial de 0.8 V

El análisis por espectroscopía Raman de la Figura 3.21 se realizó después de cada 1000 ciclos de electro-oxidación para cada muestra con los diferentes electrolitos utilizados. En la Figura 3.21a se presenta la muestra electro-oxidada con Na_2SO_4 , donde se observa que, desde el ciclo 1000, el espectro presenta bandas consistentes hasta el ciclo 3000 de VC. Además, se observa una mejora en la calidad del espectro, lo que indica un aumento en la cantidad de material y una mejora en la calidad cristalina del mismo. Las bandas se encuentran alrededor de 640, 584, 509, 480, 406, y 283 cm^{-1} , las cuales son consistentes con $\text{Na-}\delta$ - MnO_2 . Sin embargo, a diferencia de los espectros obtenidos en la Figura 3.15 a y b para la misma fase de óxido de manganeso, este espectro presenta la banda a 480 cm^{-1} . Esta banda es un tipo de desdoblamiento de la banda a 509 cm^{-1} , lo que indica que la estructura de

birnessita tiene una orientación monoclinica o triclinica, en lugar de hexagonal, como se mencionó en la sección anterior [75,116,119]. Para diferenciarla de la anterior, esta muestra fue nombrada Na-Bir Monoc.

En la Figura 3.21b se presentan los espectros Raman de la muestra electro-oxidada con K_2SO_4 . Los espectros muestran una consistencia en las bandas a lo largo de los ciclos de VC; sin embargo, estas mejoran la calidad del espectro, lo que indica un aumento en la cantidad de material. Las bandas se encuentran en 648 , 574 , y 501 cm^{-1} , consistentes con $K\text{-}\delta\text{-MnO}_2$ [90].

En la Figura 3.21c se presentan los espectros Raman de la muestra electro-oxidada con Li_2SO_4 . El espectro a 1000 ciclos muestra bandas en 660 , 591 , 510 , 483 , 407 , y 287 cm^{-1} . La banda a 660 cm^{-1} corresponde a la película del precursor de Mn_xO_y . Este resultado es posible debido a la transformación parcial que presenta este material, como se muestra en la microscopía óptica. Todas las otras bandas son consistentes con $Li\text{-}\delta\text{-MnO}_2$. Sin embargo, con el paso de los ciclos, las bandas que corresponden a la birnessita disminuyen, y para el ciclo 3000 desaparecen por completo, tal como se observa en los resultados de DRX y SEM.

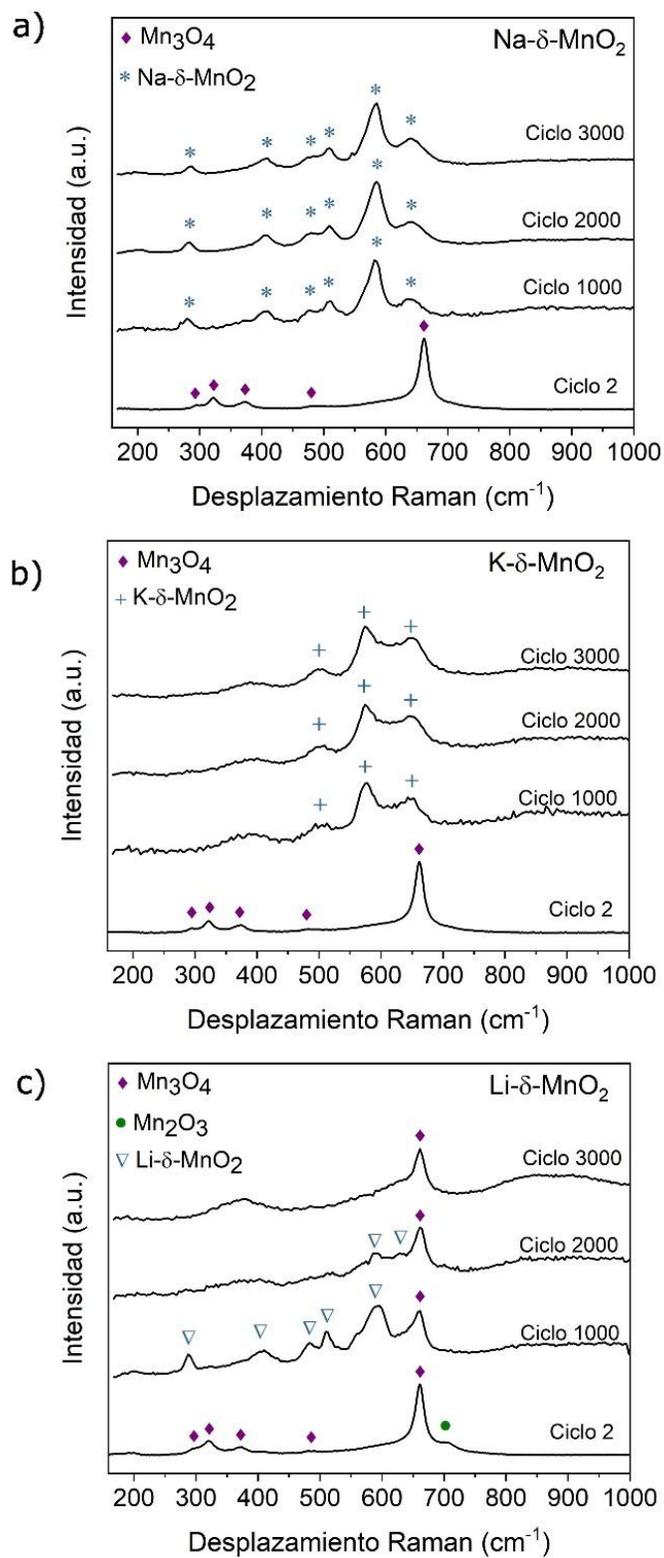


Figura 3.21 Espectroscopía Raman al inicio y cada 1000 ciclos de VC de las muestras de Mn_xO_y electro-oxidadas con a) Na₂SO₄, b) K₂SO₄ y c) Li₂SO₄.

De este modo, se confirma la síntesis exitosa de δ -MnO₂ con diferentes iones intercalados. Se observó que tanto la ventana de potencial como el electrolito utilizado influyen directamente en la calidad de las películas tipo birnessita. Por ejemplo, en el caso del electrolito de Na₂SO₄, una ventana de potencial de 1 V favorece la formación de la fase cristalina hexagonal, mientras que a 0.8 V se obtiene una birnessita con estructura monoclinica. En el caso de K₂SO₄, el tipo de birnessita obtenido, según el análisis por espectroscopía Raman, es el mismo; sin embargo, morfológicamente, a 0.8 V las nanoparedes presentan una apariencia similar a hojuelas, lo cual no es una morfología esperada para la K- δ -MnO₂, ya que se esperaban las nanoparedes verticales. Por último, cuando se utiliza Li₂SO₄ como electrolito, la ventana de potencial determina si se forma o no la fase birnessita. A 0.8 V se observa una oxidación incompleta, lo que sugiere que los procesos de intercalación no se llevan a cabo adecuadamente, mientras que a 1 V dichos procesos parecen completarse de manera efectiva.

3.5 Propiedades de Almacenamiento de Energía de diferentes birnessitas sintetizadas

Las evaluaciones electroquímicas se realizaron en una celda de teflón de tres electrodos, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de alambre de Pt, y como electrodo de trabajo las diferentes birnessitas sintetizadas, como se explicó en la sección 2.6 de la metodología.

Para todos los materiales de birnessita utilizados, se estableció una ventana de potencial de trabajo en 1.1 V vs Ag/AgCl para determinar sus propiedades de almacenamiento de energía. Esta ventana se determinó inicialmente utilizando una ventana más pequeña (de 0.8 V vs Ag/AgCl) y luego se incrementó gradualmente (0.9 V, 1 V, 1.1 V) para asegurar que no hubiera resistividad (perfil voltamperométrico inclinado), manteniéndose por debajo del potencial de descomposición del agua, dado que se utilizó un electrolito acuoso. Posteriormente, se realizó una voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido: 10, 20, 50, 100, 200 y 300 mV/s. Al finalizar, se realizó una prueba de carga/descarga galvanostática. Cada uno de los materiales fue evaluado mediante estas dos técnicas en tres electrolitos diferentes: Na₂SO₄ 1M, K₂SO₄ 0.5 M, y Li₂SO₄ 1 M. A partir de la voltamperometría cíclica, se analizó las contribuciones de los mecanismos de

almacenamiento utilizando el método de Dunn [33]. El área de estudio fue la misma para todos los casos, empleando la celda de teflón mostrada en la Figura 1.13.

Los materiales empleados serán renombrados para facilitar su identificación. Las birnessitas sintetizadas a una ventana de potencial de 1 V con diferentes iones intercalados fueron denominadas: K-Bir1V, Na-Bir1V y Li-Bir1V. Las birnessitas sintetizadas a 0.8 V con diferentes iones intercalados fueron nombradas: K-Bir0.8V y Na-Bir0.8V. Dado que los resultados obtenidos de la birnessita de litio sintetizada en 0.8 V no fueron representativos, se omiten a partir de esta sección.

La Figura 3.22a, d y g muestra los voltamperogramas de K-Bir1V en K_2SO_4 0.5M, Na_2SO_4 1M y Li_2SO_4 1M. Los experimentos se realizaron en este orden, comenzando con el catión presente en la estructura, seguido del Na^+ y Li^+ , respectivamente, de acuerdo con el tamaño del radio iónico. Se observa un comportamiento similar para los 3 electrolitos a diferentes velocidades de barrido. Todos muestran un comportamiento pseudocapacitivo, lo que indica procesos faradaicos rápidos y superficiales; de no ser así, se observarían picos bien definidos [123]. Se aprecia un aumento casi proporcional en la densidad de corriente con el incremento con el aumento de la velocidad de barrido. Al comparar K-Bir en los tres electrolitos a 0.6 V vs Ag/AgCl, se encuentra que a 50 mV/s la densidad de corriente alcanzada es de 0.140, 0.150, y 0.170 mA/cm² para los electrolitos K_2SO_4 , Na_2SO_4 y Li_2SO_4 como electrolito, respectivamente. Esto sugiere que el material K-Bir alcanza corrientes más altas cuando se utiliza Li_2SO_4 como electrolito debido a que más cargas de Li^+ pueden adsorberse en la superficie de la K-Bir1V o bien a que el Li^+ puede intercalarse/desintercalarse más favorablemente en la estructura de birnessita por la diferencia de radios iónicos.

De las voltamperometrías se obtuvieron los gráficos de contribuciones, presentados en la Figura 3.22b, e, h. Estos porcentajes se calcularon separando las contribuciones de la ecuación 1.2, previamente presentada (sección 1.3.1):

$$i(V) = k_1v^{1/2} + k_2v \quad (1.2)$$

Donde $k_1v^{1/2}$ corresponde a la contribución difusiva, dependiente de la difusión o de procesos lentos, mientras que k_2v representa el aporte capacitivo, independiente de la difusión o procesos rápidos. El procedimiento consistió en obtener un valor de $i(V)$ para cada punto de potencial a las diferentes velocidades de barrido, para lo cual es necesario

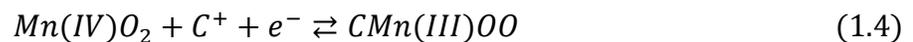
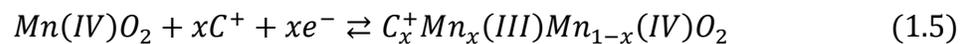
determinar los valores de k_1 y k_2 para cada punto de potencial medido. Posteriormente, se reorganizaron las ecuaciones de manera que tuvieran el formato de la ecuación de la recta:

$$k_2 = \left(\frac{i}{v}\right) - k_1 v^{-0.5} \text{ y } k_1 = \left(\frac{i}{v^{0.5}}\right) - k_2 v^{0.5}.$$

Así al graficar $\frac{i}{v}$ vs $v^{-0.5}$, y $\frac{i}{v^{0.5}}$ vs $v^{0.5}$, se obtuvieron los valores de k_1 y k_2 para cada punto de potencial evaluado. Con los valores de las constantes, se calculó la corriente total utilizando la ecuación 1.2 para cada velocidad de barrido, y se determinaron los porcentajes de cada una de las contribuciones. El método tiene mayor exactitud a velocidades altas, sin embargo, para estos materiales en particular, el modelo de la corriente calculada vs la corriente experimental presentó un buen ajuste incluso a bajas velocidades. Todo este procedimiento fue realizado en hojas de cálculo en Excel.

Es importante mencionar que para que el método funcione correctamente, cada velocidad de barrido debe contar con el mismo número de datos de potencial. Es decir, el paso de potencial debe ser igual para cada una de las velocidades de barrido evaluadas. No obstante, los equipos potenciostatos en ocasiones dan saltos de potencial, lo que implica que algunas mediciones no se realizan, lo cual debe corregirse antes de aplicar el método.

De acuerdo con las ecuaciones 1.4 y 1.5, el mecanismo de almacenamiento esperado del óxido de manganeso es el siguiente:



($C^+ = Li^+, Na^+, K^+ \text{ o } H^+$)

La ecuación 1.4 contribuye a la corriente como un proceso rápido, dado que la transferencia de carga ocurre de manera rápida y superficial. Además, como se observa en la reacción, se trata de una transferencia incompleta y reversible. No obstante, debido a la estructura cristalina en capas de la birnessita, los iones pueden difundirse dentro de la matriz, generando una transferencia de carga dependiente de la difusión, lo que resulta en un proceso más lento, sobre todo cuando combinamos cationes. Es decir, cuando la evaluación electroquímica se realiza con electrolitos que contienen cationes de radio iónico más grande

que aquel que da soporte a la estructura de la birnessita, esto podría generar resistencia a la difusión.

Por otro lado, la ecuación 1.5 involucra una transferencia de carga completa, ya que la interacción del catión con el Mn(IV) cambia su estado de oxidación por completo a Mn(III). Esta reacción faradaica puede estar contribuyendo como un proceso lento, ya que, al retirarse el catión, el Mn(III) se oxida por completo a Mn(IV).

Asimismo, la atracción electrostática o capacitiva siempre está presente, sumando a la contribución de los procesos rápidos. Se observa que, al aumentar la velocidad de barrido, los procesos difusivos disminuyen porque los iones del electrolito tienen menos tiempo para difundirse en los electrodos. En el caso de K-Bir1V, esta tendencia es evidente, mostrando que a velocidades bajas predominan los mecanismos de almacenamiento dependientes de la difusión. Sin embargo, a partir de 50 mV/s en los tres electrolitos evaluados, las contribuciones están dominadas por procesos rápidos.

La Figura 3.26c, f, i muestra los gráficos de carga/descarga galvanostática, donde para los tres casos se observa un comportamiento cuasi-rectangular, lo que indica el comportamiento pseudocapacitivo de la birnessita con los diferentes electrolitos. A 0.1 mA, el tiempo de descarga mayor fue de 18.5 s para la K-Bir1V evaluada en Na₂SO₄ y Li₂SO₄.

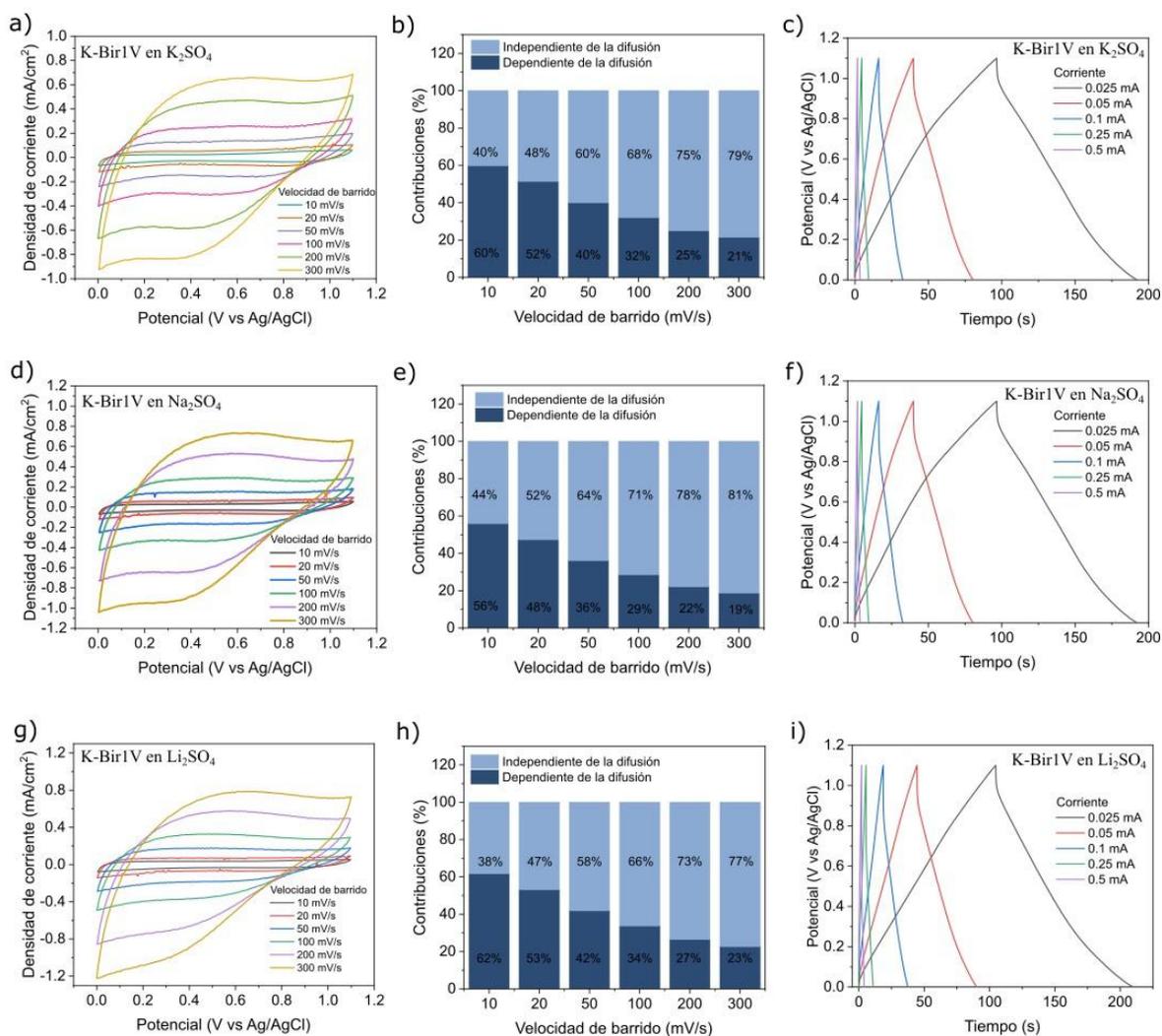


Figura 3.22 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de K-Bir en a), b), y c) K_2SO_4 ; d), e) y f) Na_2SO_4 ; g), h) e i) Li_2SO_4 .

En las Figuras 3.23a, d, g se presentan los voltamperogramas de Na-Bir1V en Na_2SO_4 1M, Li_2SO_4 1M y K_2SO_4 0.5M. Los experimentos se realizaron en ese orden, comenzando con el ion presente en la estructura (Na^+), seguido de Li_2SO_4 , que contiene el ion con el radio iónico más pequeño, y finalmente K_2SO_4 , con el ion más grande (K^+). De estos gráficos se observan diferencias en la forma del voltamperograma, dependiendo del catión presente en el electrolito. Sin embargo, no se identifican procesos faradaicos definidos, lo que indica un comportamiento pseudocapacitivo del material. Al comparar Na-Bir1V en los tres electrolitos a 0.6 V vs Ag/AgCl, se observa que a 50 mV/s, la densidad de corriente alcanzada es de 0.136, 0.146, y 0.099 mA/cm^2 para Na_2SO_4 , Li_2SO_4 y K_2SO_4 , respectivamente. Esto

sugiere que el material Na-Bir alcanza corrientes más altas cuando se emplea Li_2SO_4 , al igual que ocurre con K-Bir1V.

Por otro lado, las gráficas en la Figura 3.23b, e, h muestran una tendencia similar a la observada en el material anterior. A partir de 50 mV/s, la contribución mayoritaria proviene de los procesos rápidos en Na-Bir, independientemente del electrolito utilizado. Sin embargo, en todo el intervalo de velocidades de barrido, cuando se empleó K_2SO_4 como electrolito, se presentan mayores contribuciones de los procesos lentos (dependientes de la difusión) en comparación con los procesos observados al usar Na_2SO_4 y Li_2SO_4 fueron empleados. Este comportamiento podría estar relacionado con el mayor tamaño del K^+ (166 pm) en comparación con el Na^+ (152 pm), lo que dificulta la difusión en las capas de Na-Bir1V, resultando en un proceso más lento.

Las gráficas de la Figura 3.23c, f, i muestran las evaluaciones de carga/descarga galvanostática a diferentes corrientes, obtenidas de los voltamperogramas. Se observa que los tiempos de carga/descarga más largos corresponden al Na-Bir1V evaluada en Li_2SO_4 (Figura 3.23f). Específicamente, a 0.1 mA, los tiempos de descarga alcanzados son 13.8, 15.9, y 12.6 s para Na_2SO_4 , Li_2SO_4 y K_2SO_4 , respectivamente.

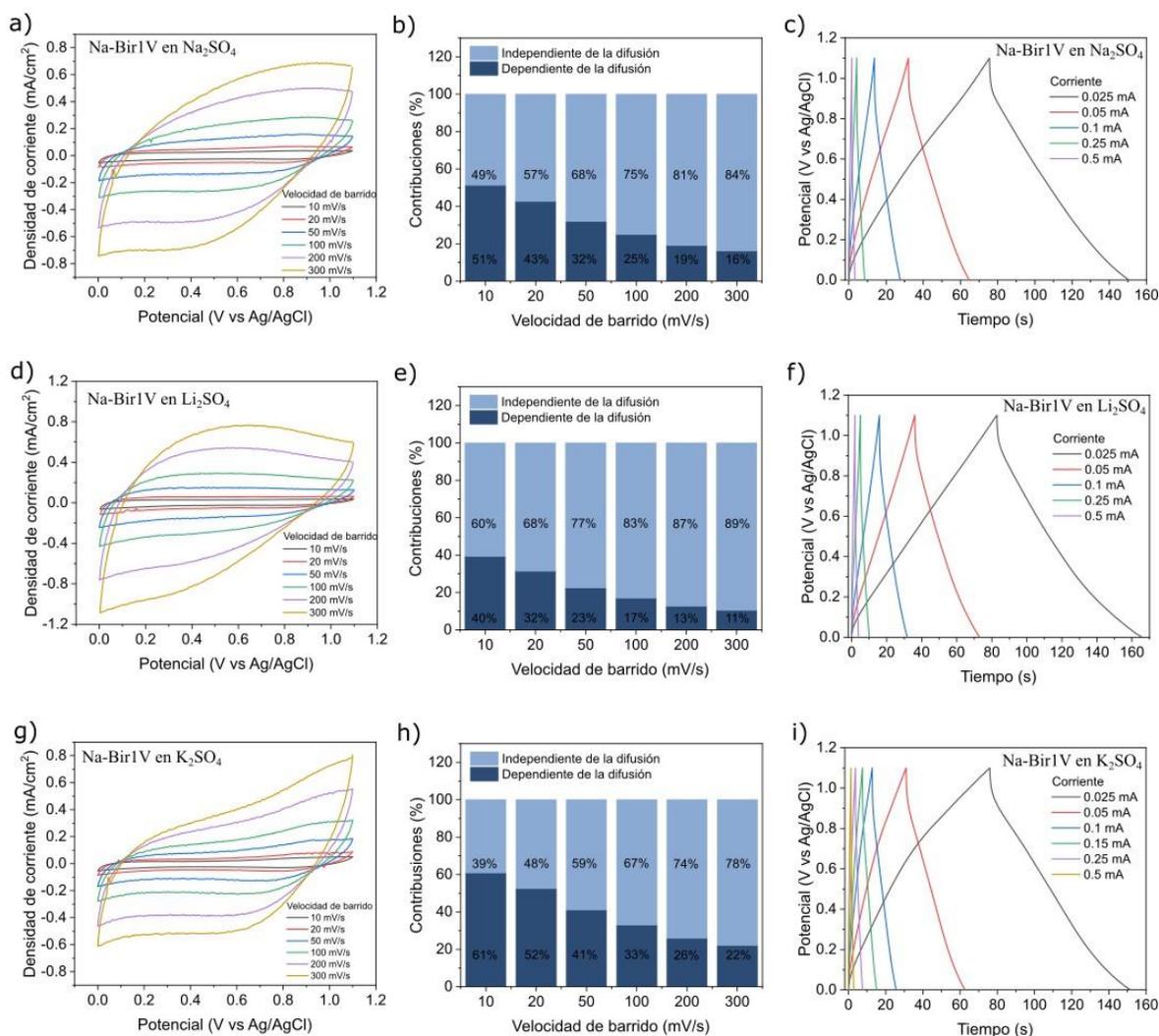


Figura 3.23 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de Na-Bir en a), b), y c) Na_2SO_4 ; d), e) y f) Li_2SO_4 ; g), h) e i) K_2SO_4 .

En la Figura 3.24a, d, y g se presentan las VC de Li-BirIV en Li_2SO_4 1 M, Na_2SO_4 1 M y K_2SO_4 0.5 M. Los experimentos se realizaron en ese orden. Se observan cambios significativos en el voltamperograma resultante en comparación con los anteriores. Como se discutió en la Sección 1 y según la ecuación 1.5, este proceso describe el mecanismo de intercalación/desintercalación de cationes en la estructura de birnessita, lo que da lugar a una pseudocapacitancia por intercalación, representada gráficamente en la Figura 1.5c.

En este contexto, los voltamperogramas mostrados en la Figura 3.24 pueden atribuirse al comportamiento característico de un pseudocapacitor con mecanismos de intercalación.

En particular, la Figura 3.24a muestra pares de picos anódico/catódico en potenciales cercanos. Por ejemplo, a 50 mV/s los picos se encuentran en 0.77/0.75 V y 0.92/0.90 V vs Ag/AgCl, lo que son valores muy cercanos. De acuerdo con Liu *et al.*, 2020 [124], en una estructura túneles de MnO₂ con un electrolito a base Li⁺ se hallaron dos pares redox, como en este caso, en potenciales cercanos a los reportados en este trabajo, atribuidos a la intercalación/desintercalación del Li⁺ representada por la ecuación 1.4. Sin embargo, la presencia de dos pares redox puede estar asociado a las dos reacciones características del almacenamiento del MnO₂ en las que ocurre una transferencia de carga de Mn(IV) a Mn(III), es decir, cada par redox corresponde a la ecuación 1.4 y 1.5. De primera instancia, la ecuación 1.4 al tratarse de la representación de la intercalación de iones en las capas de la birnessita involucraría más energía con respecto a la ecuación 1.5, que representa la adsorción superficial de los cationes a la estructura del MnO₂. Por consiguiente, el par redox 0.77/0.75 V vs Ag/AgCl podría asociarse a la ecuación 1.5, mientras que el par redox en 0.92/0.90 V vs Ag/AgCl se asociaría a la ecuación 1.4.

En las Figuras 3.24d y g, cuando se emplean diferentes electrolitos, se observan picos más anchos y menos definidos. Sin embargo, los picos anchos presentes también son indicativos de procesos pseudocapacitivos [33]. La baja definición de los pares redox con los otros electrolitos podría atribuirse a la dificultad de los cationes de Na⁺ y K⁺ para desintercalarse en la estructura de la birnessita.

Este cambio de comportamiento se atribuye al Li⁺ en la estructura, ya que, al realizar la evaluación electroquímica con el mismo ion (Li₂SO₄), los resultados son similares a los obtenidos durante la EO, pero en una ventana de potencial más amplia.

Por otro lado, cuando Li-Bir1V fue evaluada con un ion diferente (Na₂SO₄ o K₂SO₄), el proceso de intercalación/desintercalación se ve afectado por la diferencia de los iones involucrados, lo que da lugar a picos anchos, y a los procesos de transferencia de carga.

De los voltamperogramas, se obtuvieron los gráficos de la Figura 3.24b, e, h donde se observa que para Li-Bir1V evaluada en los tres electrolitos, en todas las velocidades de barrido empleadas, la contribución dominante son los procesos independientes de la difusión. Incluso, para Li-Bir1V evaluada en Li₂SO₄ y Na₂SO₄, las contribuciones de procesos lentos son casi nulas. Esto implica que el comportamiento del voltamperograma, está dominado

por el proceso de intercalación/desintercalación, que es rápido y superficial, por lo que no podría categorizarse como un electrodo tipo batería.

Por último, las gráficas de la Figura 3.24c, f, i contienen las evaluaciones de carga/descarga galvanostática a diferentes corrientes. Se observa que los tiempos más largos de descarga los obtiene Li-BirIV evaluada en Li_2SO_4 , sin embargo, las evaluaciones en los otros dos electrolitos arrojan tiempos de descarga muy similares. En cuanto a la forma de las curvas, se nota que, a diferencia de los sistemas anteriores, estas presentan curvaturas más marcadas, resultado de los procesos responsables de los picos observados en los voltamperogramas. No obstante, el comportamiento general sigue siendo consistente con el de un pseudocapacitor, como se explicó previamente en la Sección 1.2.

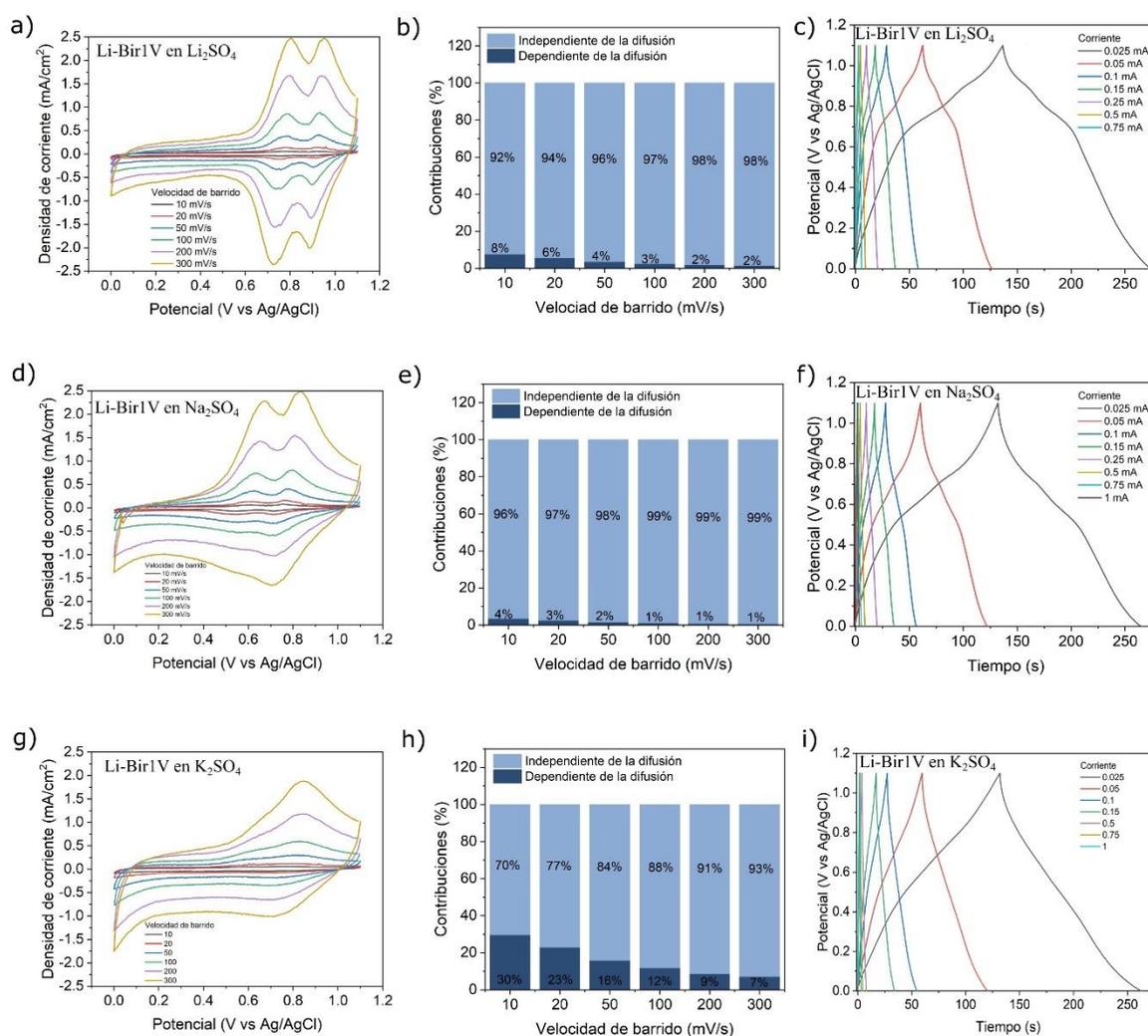


Figura 3.24 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de Li-Bir en a), b), y c) Li_2SO_4 ; d), e) y f) Na_2SO_4 ; g), h) e i) K_2SO_4 .

La Figura 3.25 corresponde a la evaluación electroquímica de Na-Bir0.8V. En la Figura 3.225a, d, y g se presentan las VC en Na_2SO_4 1M, Li_2SO_4 1M y K_2SO_4 0.5M. Los experimentos se realizaron en ese orden, comenzando con el mismo ion que se encontraba en la estructura, seguido de Li_2SO_4 (con el ion de menor radio iónico), y terminando con el ion más grande, K^+ , de K_2SO_4 . En todos los casos, la forma del voltameprograma presenta un comportamiento pseudocapacitivo, en el cual se pueden observar picos anchos. Estos picos son más evidentes cuando el material se evaluó en Na_2SO_4 . Las corrientes más altas a 50 mV/s en 0.6 V vs Ag/AgCl se obtienen con Na_2SO_4 , seguido de Li_2SO_4 , y por último con K_2SO_4 , con valores de 0.28, 0.25, 0.22 mA/cm², respectivamente.

Por otro lado, en las gráficas de la Figura 3.23b, e, h se presentan las contribuciones de la corriente a diferentes velocidades de barrido. Al comparar las 3 gráficas, todas muestran una predominancia de los procesos rápidos desde las velocidades más lentas. Sin embargo, Na-Bir0.8V evaluada en Li_2SO_4 (Figura 3.25e) presenta las aportaciones más bajas de los procesos lentos para todas las velocidades de barrido, lo que indica que, además del almacenamiento por cambio de carga, la pseudocapacitancia por intercalación está presente y se lleva a cabo de manera más rápida y superficial, atribuido al tamaño del Li^+ , en comparación con el tamaño del Na^+ .

Las gráficas de la Figura 3.25c, f, i contienen las evaluaciones de carga/descarga galvanostática a diferentes corrientes obtenidas de los voltamperogramas. Los tiempos de descarga más largos se obtienen con Na-Bir0.8V evaluada en Na_2SO_4 . Específicamente, a 0.1 mA, los tiempos de descarga alcanzados son 27.7, 27, y 26.4 s para los electrolitos Na_2SO_4 , Li_2SO_4 y K_2SO_4 , respectivamente.

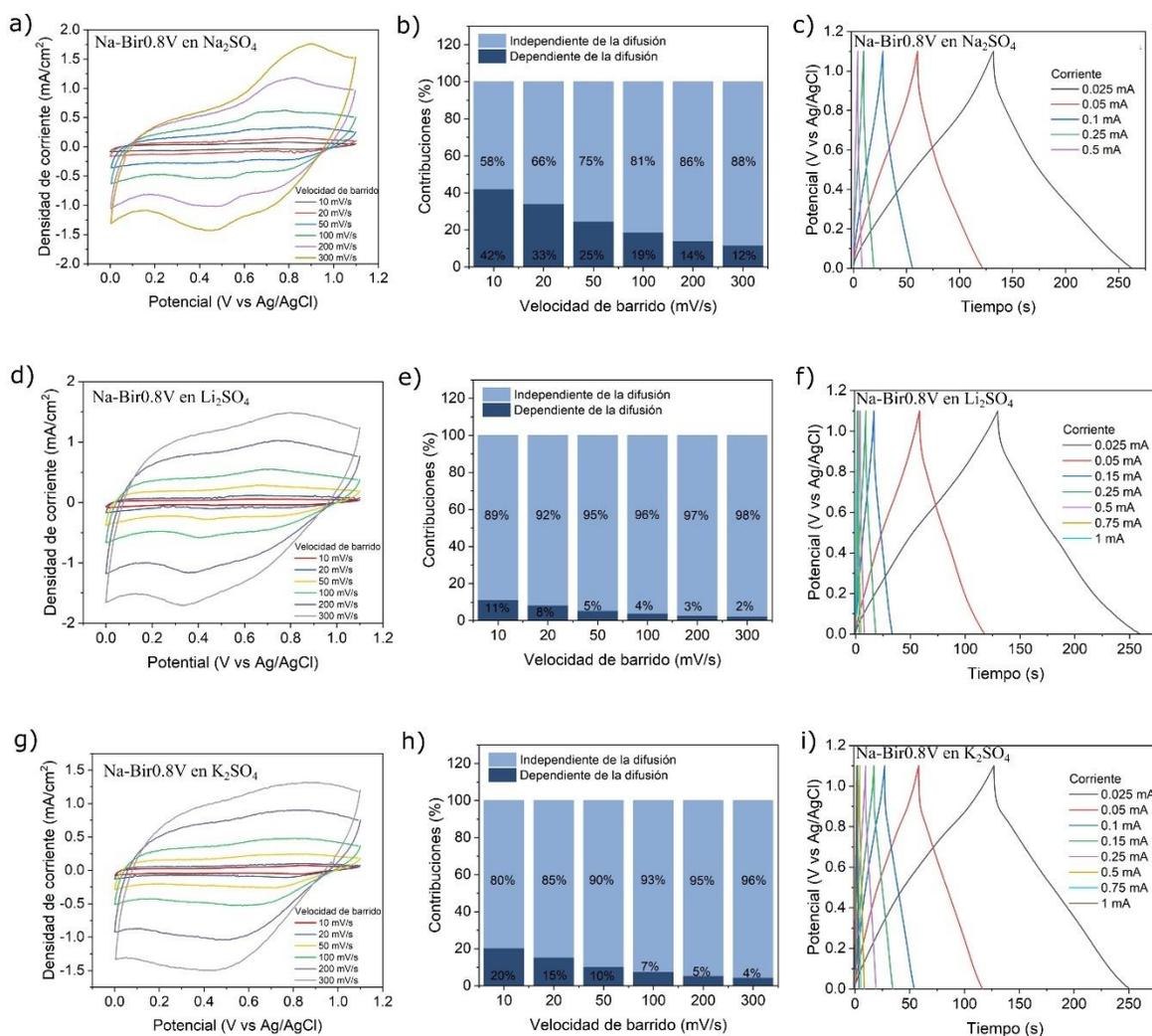


Figura 3.25 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de Na-Bir Monoc en a), b), y c) Na₂SO₄; d), e) y f) Li₂SO₄; g), h) e i) K₂SO₄.

La Figura 3.26a, d y g corresponden a la evaluación electroquímica por VC de K-Bir0.8V en K₂SO₄ 0.5M, Na₂SO₄ 1M y Li₂SO₄ 1M. Los experimentos se realizaron en ese orden. Los voltamperogramas presentan cambios en la forma con respecto al electrolito utilizado. Sin embargo, las tres gráficas muestran un comportamiento pseudocapacitivo. Al comparar K-Bir0.8V en los tres electrolitos a 0.6 V vs Ag/AgCl, se observe que a 50 mV/s la densidad de corriente alcanzada es de 0.198, 0.153, y 0.215 mA/cm² cuando se usaron K₂SO₄, Na₂SO₄ y Li₂SO₄ como electrolito, respectivamente. Esto indica que las mayores corrientes se obtienen cuando se emplea Li₂SO₄.

De los voltamperogramas se obtuvieron las gráficas de la Figura 3.26b, e, h donde se observa que para la K-Bir0.8V evaluada en Na_2SO_4 , las contribuciones de la corriente son principalmente procesos lentos o dependientes de la difusión, lo que podría indicar una resistencia a la difusión de los iones en la estructura de la K-Bir0.8V. Por otro lado, cuando se emplea Li_2SO_4 como electrolito, las contribuciones de la corriente son principalmente independientes de la difusión, lo que sugiere que el Li^+ se mueve con mayor facilidad por la estructura debido a su tamaño.

La Figura 3.26c, f, i contiene los gráficos de carga/descarga galvanostática, donde la rectangularidad se pierde, Además, cuando se emplean electrolitos de K_2SO_4 y Na_2SO_4 , las gráficas presentan una caída óhmica representativa, lo que indica que con estos electrolitos la resistencia interna del material es alta [125]. Esto podría estar relacionado con la morfología del material (Ver sección 3.5.1.2, Figura 3.19b), que se aleja de las nanoparedes buscadas. Sin embargo, cuando se emplea Li_2SO_4 como electrolito, la resistencia disminuye, lo que sugiere que la K-Bir0.8V presenta una baja resistencia en presencia de Li^+ , a pesar de su morfología. Además, con este electrolito se obtienen los tiempos de descarga más altos.

De acuerdo con todos los resultados anteriores, cuando se emplea Li_2SO_4 , se obtienen las corrientes más altas y las contribuciones de corriente de procesos rápidos. Por lo tanto, independientemente del electrodo, el Li_2SO_4 se perfila como el electrolito a utilizar en los ensambles.

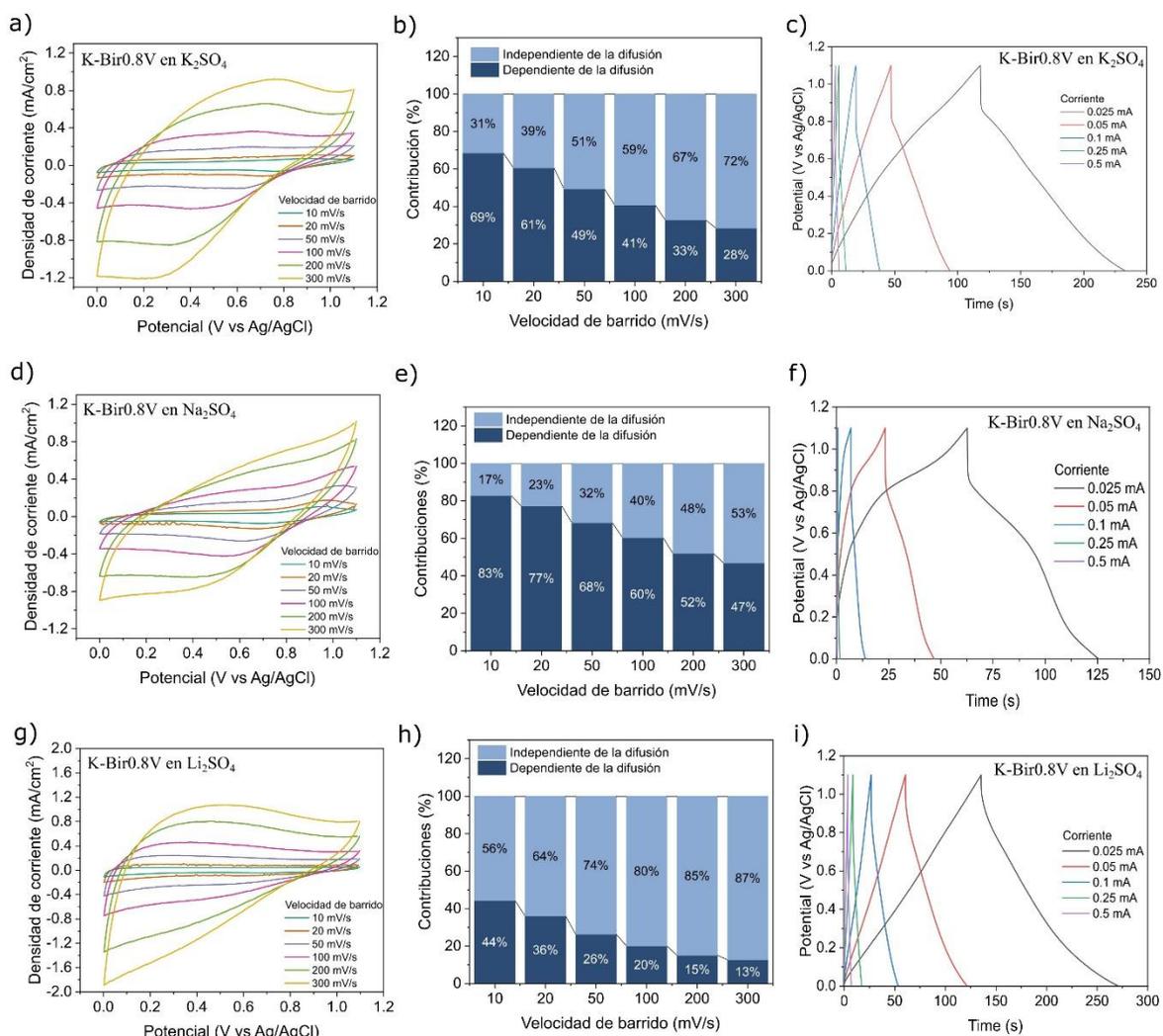


Figura 3.26 Evaluación electroquímica con VC a diferentes velocidades de barrido, contribuciones del almacenamiento, carga/descarga galvanostática de K-Bir 0.8V en a), b), y c) K₂SO₄; d), e) y f) Na₂SO₄; g), h) e i) Li₂SO₄.

Para todos los casos, es evidente que la respuesta voltamperométrica de las birnessitas difiere de la respuesta observada durante la electro-oxidación. En la síntesis de las birnessitas a partir de las películas de Mn_xO_y, cuando los voltamperogramas presentan pares redox, estos reflejan el cambio en la cristalografía de la película de Mn_xO_y a δ-MnO₂, con potenciales específicos para los electrolitos de Na₂SO₄ y Li₂SO₄. En el caso particular de K₂SO₄, no se observan pares redox evidentes, pero se asume que existe un cambio cristalográfico debido al incremento en la densidad de corriente durante el ciclado. En todos los casos, después de cierto número de ciclos, la densidad de corriente disminuye y/o los pares redox se hacen más anchos, lo que indica dificultades en la difusión de los iones debido

al sobreposicionamiento de las capas de birnessita formadas, como se observa en las micrografías de SEM de la Figura 3.19. También podría indicar que ya no hay más Mn_xO_y disponible para continuar con la electro-oxidándolo.

De este modo, en esta sección se parte de las capas de birnessitas ya formadas. La falta de pares redox tan definidos como los observados inicialmente indica que no hay un cambio significativo en la cristalografía del material, lo que es común en los supercapacitores y pseudocapacitores. Sin embargo, estos no están exentos de procesos de intercambio de carga, como lo demuestran las gráficas de las contribuciones de corriente para todos los casos de estudio.

La Figura 3.27 presenta los resultados de las capacitancias por unidad de área obtenidas para cada electrodo a diferentes velocidades de barrido en los distintos electrolitos, calculadas con la ecuación 1.5 previamente discutida. Del análisis gráfico, se observa que las mayores capacitancias por unidad de área son alcanzadas por el electrodo Na-Bir0.8V, seguido de Li-Bir1V evaluado en los diferentes electrolitos. En contraste, los valores más bajos de capacitancia corresponden a Na-Bir1V y K-Bir1V.

La Tabla 3.2 presenta la *rate capability* de cada electrodo evaluado, definida como la capacidad de retener la capacitancia al aumentar la velocidad de barrido desde el valor más bajo hasta el más alto. Se destaca que los electrodos Li-Bir1V evaluados en soluciones de Li_2SO_4 y Na_2SO_4 presentan valores superiores al 100 % de *rate capability*, lo que indica una mejora en el desempeño a altas velocidades de barrido. El segundo mejor desempeño en este aspecto lo muestra el electrodo Na-Bir evaluado en Li_2SO_4 , con un *rate capability* del 87.8%. Cabe destacar que, en su mayoría, las birnessitas presentan la mayor *rate capability* cuando se utiliza Li_2SO_4 como electrolito, lo que sugiere que, a pesar del aumento en la velocidad de barrido, la capacitancia no disminuye. Este comportamiento está relacionado con la facilidad con que el Li^+ se incorpora en la estructura de Na-Bir o K-Bir, cuyos espaciados interlaminares son mayores debido al tamaño del radio iónico de los iones en cuestión (Na^+ y K^+), lo que permite que el Li^+ se mueva con la misma facilidad tanto a bajas como a altas velocidades de barrido, como se demuestra con las gráficas de las contribuciones de la Figura 3.24b, e y h.

Por otro lado, según lo reportado por Delesma *et. al* [126], la interacción del Li con los octaedros de MnO_6 forma un enlace más fuerte que con Na y K. Es decir, la birnessita

que presenta menor distorsión por el proceso de intercalación/desintercalación es Li-Bir. Esta característica explica por qué, aunque no alcanza las capacitancias más altas, sí es la más estable.

Por lo tanto, considerando tanto la alta capacitancia específica como la excelente *rate capability*, los electrodos Na-Bir0.8V y Li-Bir1V se seleccionan como los más prometedores para la fabricación de dispositivos ensamblados. Los ensambles probados fueron ensambles simétricos de Na-Bir//Na-Bir evaluados en Na₂SO₄ y Li₂SO₄, y Li-Bir//Li-Bir evaluados en Li₂SO₄. Asimismo, se llevó a cabo un ensamble asimétrico Li-Bir//Na-Bir en Li₂SO₄.

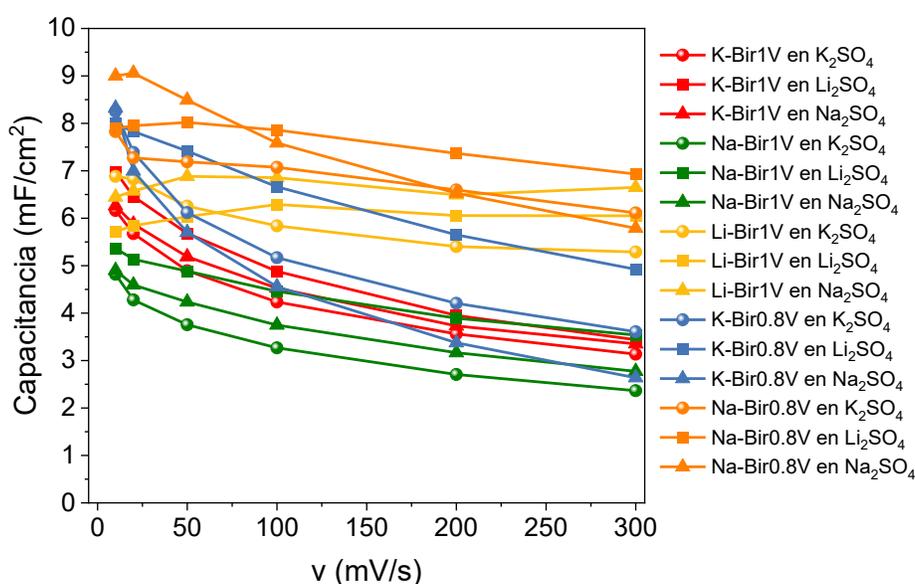


Figura 3.27 a) Capacitancias por unidad de área obtenidas de los voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido.

Tabla 3.2 *Rate capability* de cada electrodo evaluado en diferentes electrolitos

Electrodo	Rate capability (%)
K-Bir1V en K ₂ SO ₄	50.8
K-Bir1V en Li ₂ SO ₄	49.3
K-Bir1V en Na ₂ SO ₄	53.5
Na-Bir1V en K ₂ SO ₄	49.0
Na-Bir1V en Li ₂ SO ₄	65.9
Na-Bir1V en Na ₂ SO ₄	56.6

Li-Bir1V en K ₂ SO ₄	76.8
Li-Bir1V en Li ₂ SO ₄	105.8
Li-Bir1V en Na ₂ SO ₄	103.1
K-Bir0.8V en K ₂ SO ₄	43.7
K-Bir0.8V en Li ₂ SO ₄	61.6
K-Bir0.8V en Na ₂ SO ₄	31.7
Na-Bir0.8V en K ₂ SO ₄	78.0
Na-Bir0.8V en Li ₂ SO ₄	87.8
Na-Bir0.8V en Na ₂ SO ₄	64.3

3.6 Evaluación electroquímica de los diferentes ensambles

La Figura 3.28 presenta los resultados de las VC junto con los gráficos de las contribuciones de corriente de los diferentes ensambles evaluados en este trabajo de investigación. A partir de los voltamperogramas, se puede observar que el ensamble Na-Bir//Na-Bir, probado con los diferentes electrolitos Na₂SO₄ y Li₂SO₄ (Figura 3.28a y Figura 3.28e, respectivamente), presenta una forma similar. Sin embargo, cuando se utiliza Li₂SO₄, los procesos difusivos tienen alrededor de un 10% más de contribución al almacenamiento en todas las velocidades de barrido.

La respuesta voltamperométrica del ensamble asimétrico Na-Bir//Li-Bir en Li₂SO₄ (Figura 3.28c) muestra evidencia de procesos redox a los voltajes de 0.43/0.77 V a 10 mV/s y 0.37/0.9 V a 20 mV/s. No obstante, a velocidades más altas, estos procesos ya no son evidentes. Estos procesos se categorizan como redox debido a que los voltajes en los que se presentan están separados entre sí. Además, se trata de un proceso de transferencia de carga de Mn(IV) a Mn(III) según la ecuación 1.4, que es dependiente de la difusión, debido a los diferentes electrodos con iones intercalados (Na-Bir y Li-Bir).

Finalmente, la respuesta de Li-Bir//Li-Bir en Li₂SO₄ muestra corrientes más elevadas, y su forma corresponde al de un pseudocapacitor. A diferencia de su comportamiento como electrodo individual, en el dispositivo ensamblado, la respuesta voltamperométrica no presenta picos.

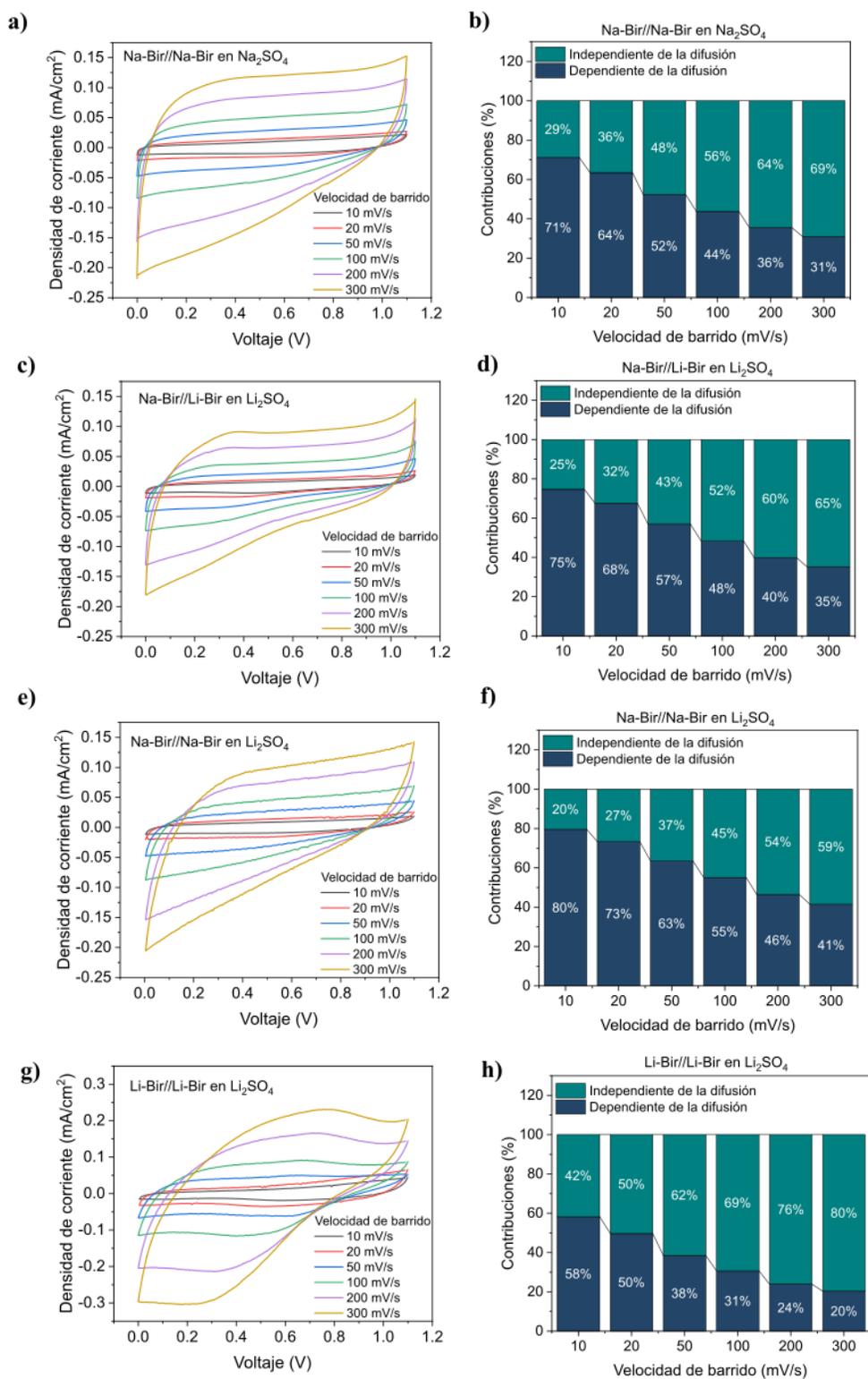


Figura 3.28 Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de diferentes arreglos de dispositivos en diferentes electrolitos, con su respectivo gráfico de contribuciones de corriente: a, b) Na-

Bir//Na-Bir en Na_2SO_4 , c, d) Na-Bir//Li-Bir en Li_2SO_4 , e, f) Na-Bir//Na-Bir en Li_2SO_4 , g, h) Li-Bir//Li-Bir en Li_2SO_4 .

La Figura 3.29 presenta la comparación de las curvas de carga/descarga de los diferentes arreglos de dispositivos probados. Las corrientes máximas aplicadas dependieron de la respuesta voltamperométrica, sin exceder la cantidad de corriente que el dispositivo podía soportar para evitar daños en el material. A una corriente de 0.1 mA aplicada, los tiempos de descarga fueron de 10.0, 6.3, 9.9 y 32.02 s para Na-Bir//Na-Bir en Na_2SO_4 , Na-Bir//Li-Bir en Li_2SO_4 , Na-Bir//Na-Bir en Li_2SO_4 y Li-Bir//Li-Bir en Li_2SO_4 , respectivamente. Estos resultados evidencian la superioridad del ensamble Li-Bir//Li-Bir frente a Na-Bir//Na-Bir o Na-Bir//Li-Bir, ya que el tiempo de descarga está directamente relacionado con la capacitancia del dispositivo.

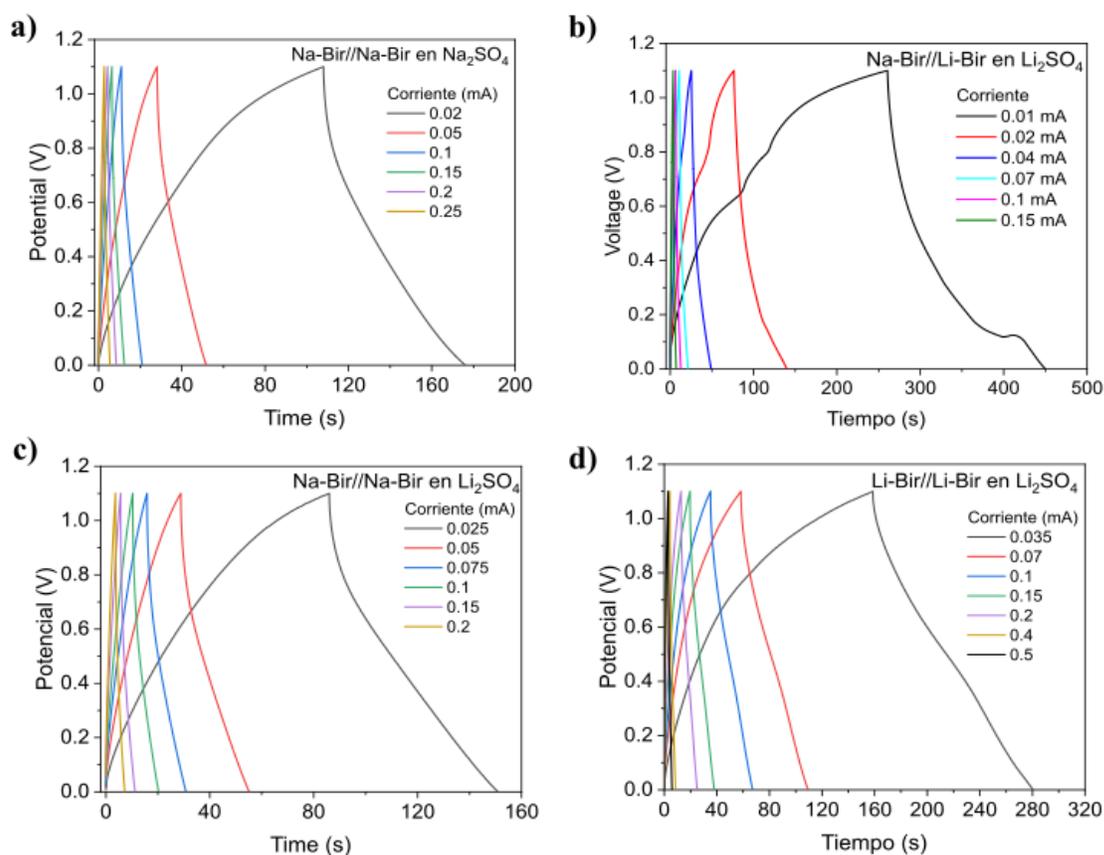


Figura 3.29 Curvas galvanostáticas de carga/descarga a corriente constante de los diferentes arreglos de dispositivo a) Na-Bir//Na-Bir en Na_2SO_4 , b) Na-Bir//Li-Bir en Li_2SO_4 , c) Na-Bir//Na-Bir en Li_2SO_4 , d) Li-Bir//Li-Bir en Li_2SO_4 .

La Figura 3.30 muestra el gráfico Ragone donde se comparan las densidades de energía y potencia por unidad de área obtenidas en este trabajo de investigación con los resultados de dispositivos reportados en la literatura. Los resultados para los materiales evaluados en este estudio se muestran en líneas con esferas en color negro, azul, rojo y verde en un ovalo amarillo. Esta figura muestra que el ensamble Li-Bir//Li-Bir evaluado en Li_2SO_4 alcanzó las mayores densidades de energía y potencia, mientras que el ensamble asimétrico Na-Bir//Li-Bir presentó la menor relación energía-potencia entre todos los dispositivos probados en este estudio.

En este gráfico, se comparan los dispositivos de este trabajo con los reportados en la literatura, como el trabajo de Lin et al., 2012 [127], que fabricaron un supercapacitor compuesto por un material híbrido de grafeno y nanotubos de carbono (G/CNTCs), evaluado en Na_2SO_4 (ver línea azul con pentágonos). Meng et al., 2013 [128] diseñaron un micro-supercapacitor flexible de estado sólido con electrodos de nanohilos de polianilina (PANI), utilizando un electrolito en gel de H_2SO_4 en PVA (ver línea café con triángulos). Maher et al., 2013 [129] fabricaron un micro-supercapacitor de grafeno (LSG-MS) con inogel como electrolito (ver línea azul claro con rombos). Pech et al, 2010 [130] presentaron un microsupercapacitor interdigital basado en electrodos de carbono tipo cebolla (OLC) y un electrolito de tetrabromuro de etileno (Et_4NBF_4) disuelto en propilenglicol anhidro (ver línea gris con cuadrados). Este dispositivo fue comparado con uno de electrodos de carbón activado (AC) en el mismo electrolito, mostrando un mejor rendimiento energético, pero menor densidad de potencia (ver línea rosa con pentágonos). El-Kady et al., 2015 [131] diseñaron un supercapacitor híbrido tridimensional basado en electrodos de grafeno (LSG) y MnO_2 en Na_2SO_4 como electrolito (ver línea azul claro con triángulos acostados). Huang et al., 2016 [132] desarrollaron micro-supercapacitores de alto desempeño basados en películas de carbono derivado de carburo (CDC) y compuestos de TiC, utilizando un electrolito 2 M $\text{EMI}\cdot\text{BF}_4$ en acetonitrilo (ver líneas naranja con estrellas, morada con hexágonos, y azul oscuro con triángulos invertidos para diferentes grosores de TiC). Beidaghi et al., 2012 [133] reportaron un micro-supercapacitor con electrodos de óxido reducido de grafeno (rGO) utilizando un electrolito de KCl 3 M (ver línea amarilla con estrellas).

Los resultados muestran que los supercapacitores basados en birnessitas desarrollados en este trabajo presentan densidades de energía y potencia inferiores a las reportadas para

otros sistemas de capa delgada en la literatura. No obstante, lo relevante de estos resultados es que reflejan de manera precisa y directa la contribución real de diferentes birnessitas evaluadas en electrolitos acuosos. Aunque no compiten aún con los valores más altos reportados, este estudio representa un punto de partida fundamental para entender la cantidad real de energía almacenada por estos materiales. A partir de esta base, la incorporación de birnessitas en ensamblajes asimétricos con otros materiales, como alótropos de carbono, permitirá una cuantificación más precisa de la contribución pseudocapacitiva específica del MnO_2 .

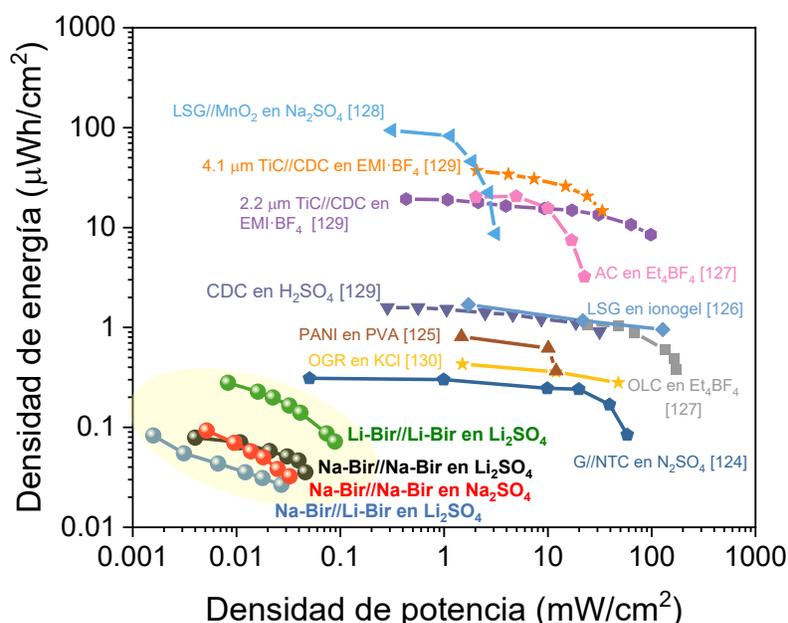


Figura 3.30 Gráfico de Ragone para los diferentes arreglos de dispositivo probados en este trabajo [132].

La Figura 3.31 muestra la evolución de la capacitancia por unidad de área durante el ciclado galvanostático. Aunque los análisis se llevaron a cabo en distintos momentos, lo que impide una comparación directa del número de ciclos, sí es posible comparar las tendencias generales. Se observa una disminución inicial de la capacitancia para los ensamblajes Na-Bir//Li-Bir, Li-Bir//Li-Bir y Na-Bir//Na-Bir en Li_2SO_4 seguida de una estabilización o desaceleración en la pérdida de capacitancia. En cambio, el dispositivo Na-Bir//Na-Bir en Na_2SO_4 mantuvo su capacitancia constante al inicio del ciclado. Es importante señalar que

no se compararon los valores absolutos debido a que cada ensamble fue evaluado con diferentes corrientes máximas.

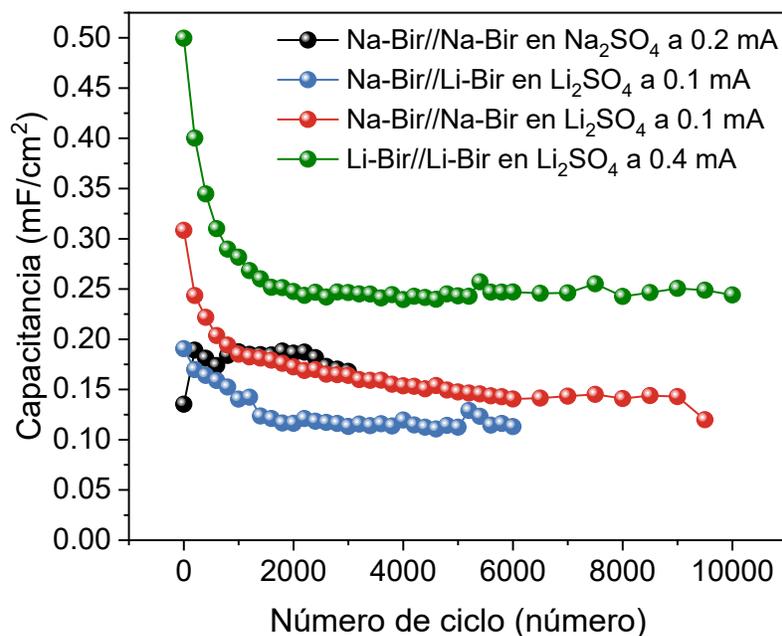


Figura 3.31 Capacitancia específica durante el ciclado galvanostático de los diferentes arreglos de dispositivos probados en este trabajo.

Finalmente, la Figura 3.32 presenta la eficiencia energética durante el ciclado. Se observa que el único dispositivo cuya eficiencia disminuyó fue el Na-Bir//Na-Bir en Na₂SO₄. En contraste, los ensambles evaluados en Li₂SO₄ mostraron un aumento progresivo en eficiencia, estabilizándose alrededor del 50%. Por lo tanto, aunque Na-Bir//Na-Bir en Na₂SO₄ presenta buena estabilidad en el ciclado galvanostático, es el ensamble menos eficiente y, de los cuatro arreglos evaluados, sería el material que se descartaría para su posterior implementación. Esto refuerza la conclusión de que el electrolito más eficiente es Li₂SO₄, y que el dispositivo más prometedor es el Li-Bir//Li-Bir, debido a su estabilidad cíclica, su capacitancia y su relación densidad de potencia-densidad de energía.

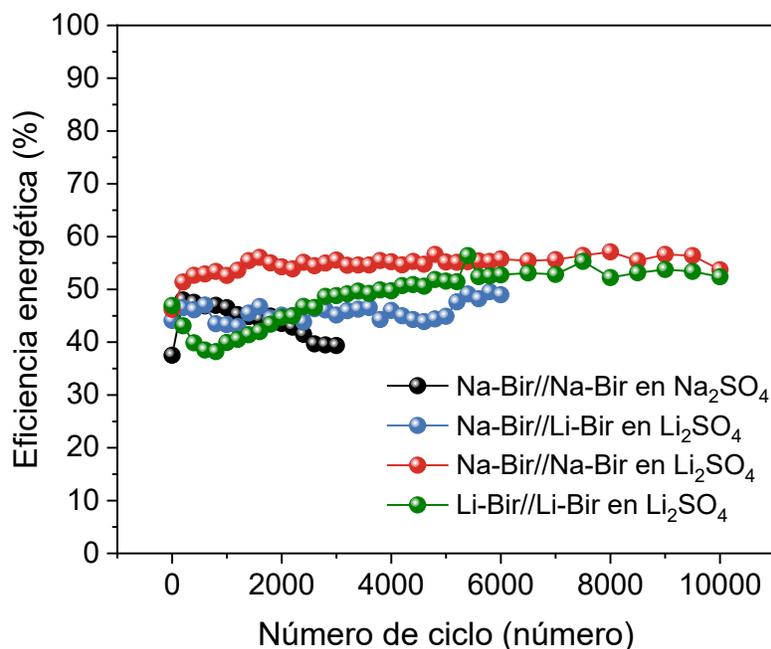


Figura 3.32 Eficiencia energética durante el ciclado galvanostático de los diferentes arreglos de dispositivo probados en este trabajo.

Los valores alcanzados ($\sim 0.20 \text{ mF/cm}^2$ o $200 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$) indican que estos materiales son prometedores para aplicaciones de almacenamiento de energía en micro y nanoelectrónica, como dispositivos inalámbricos (audífonos, micrófonos), redes de sensores, implantes biomédicos, sistemas de memoria, etiquetas de identificación por radiofrecuencia activas y sensores embebidos. Asimismo, pueden emplearse en el almacenamiento de energías renovables a pequeña escala, donde su capacidad de carga y descarga rápida representa una ventaja para la gestión energética en redes inteligentes o paneles solares miniaturizados. Estos dispositivos ofrecen soluciones compactas y eficientes para tecnologías portátiles y sistemas electrónicos que requieren una recuperación rápida de energía y filtrado de ruido eléctrico. Además, su capacidad para integrarse en configuraciones en serie y paralelo los hace adecuados para mejorar la estabilidad y gestión de energía en redes eléctricas [127–133].

CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación se desarrolló en tres etapas. La primera consistió en la síntesis de películas delgadas de Mn_3O_4/Mn_2O_3 sobre diferentes sustratos utilizando CVD a presión atmosférica, lo cual representa una alternativa de bajo costo, escalable y energéticamente eficiente frente a métodos tradicionales de depósito que requieren alto vacío. En esta etapa se comprobó que:

- La transformación del precursor $Mn(thd)_3$ hasta diferentes óxidos de manganeso (Mn_xO_x) es posible mediante la técnica de AP-CVD.
- La fase de óxido de manganeso de las películas delgadas corresponde a una mezcla de Mn_3O_4 (hausmanita) y $\alpha-Mn_2O_3$ (bixbyita), comprobado por espectros Raman, difracción de rayos X en incidencia rasante (GIXRD) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).
- Los sustratos empleados demostraron tener una preferencia sobre la fase de Mn_xO_x sintetizada, siendo para el acero inoxidable la de Mn_3O_4 (Hausmanita).
- Las condiciones a las que se logra la transformación del precursor a Mn_xO_x son: 300°C para la temperatura de reacción, un flujo de 60 sccm de N_2 como gas de arrastre, 60 sccm de O_3 como agente oxidante y colocado a 20 cm de la entrada de reactivos. Bajo estas condiciones, se logró la reproducibilidad del experimento haciendo el depósito de Mn_xO_x sobre diferentes sustratos.

Estas películas sirvieron como precursores estructurales ideales para su transformación controlada hacia la fase birnessita $\delta-MnO_2$ a través de un proceso de electrooxidación asistido por cationes intercalados. Lo que correspondió a la segunda etapa, donde se tomaron como variables los electrolitos y las ventanas de potencial vs $Ag/AgCl$ utilizadas. Los hallazgos de esta etapa son:

- Se confirmó la transformación electroquímica de Mn_3O_4 (hausmanita) y Mn_2O_3 (bixbyita) en $\delta-MnO_2$ (birnessita) mediante voltamperometría cíclica, obteniendo birnessitas con iones intercalados de sodio, potasio y litio (Na-Bir, K-Bir y Li-Bir). La formación de la fase birnessita fue verificada mediante espectroscopía Raman, GIXRD y XPS, mientras que los cambios estructurales fueron evidenciados mediante

microscopía electrónica de barrido (SEM). Este hallazgo es relevante, ya que demuestra por primera vez que una mezcla de óxidos de manganeso puede servir como precursor eficaz para la obtención de birnessita mediante oxidación electroquímica, independientemente de la proporción de fases presentes.

- Se demostró que la elección del catión (Na^+ , K^+ o Li^+) no solo afecta la estructura cristalina final de la birnessita, sino también su morfología, reversibilidad electroquímica y propiedades energéticas específicas.
- El uso de diferentes electrolitos permitió estudiar la evolución morfológica de las nanoestructuras formadas, destacando la sensibilidad del sistema al tipo de ion intercalado y a la ventana de potencial aplicada. Esta relación ion-ventana de potencial no había sido probada en la literatura, lo que hace este hallazgo relevante para futuros trabajos. Con esta variable (ventana de potencial de 1 o 0.8 V vs Ag/AgCl) se sintetizaron seis tipos de materiales Na-Bir1V, K-Bir1V, Li-Bir1V, Na-Bir0.8V, K-Bir0.8V y Li-Bir0.8V, y se determinó que la ventana de potencial de 1 V permite sintetizar las tres birnessitas con los diferentes iones intercalados. Sin embargo, la ventana de potencial de 0.8 V solo permite la síntesis de Na-Bir0.8V y K-Bir0.8V; es decir, que la síntesis con Li_2SO_4 requiere de ventanas de potencial más amplias.
- Na-Bir1V presentó una estructura cristalina hexagonal, mientras que Na-Bir0.8V una estructura cristalina monoclinica, revelando el efecto que tiene la ventana de potencial en la electro-oxidación de Mn_xO_y cuando se emplea Na_2SO_4 como electrolito.
- La evaluación electroquímica de los cinco electrodos sintetizados con éxito se llevó a cabo con tres diferentes electrolitos K_2SO_4 , Na_2SO_4 y Li_2SO_4 para cada uno. De los voltamperogramas resultantes fue posible desglosar las contribuciones de la corriente. Los resultados revelaron que el electrolito más eficiente es el Li_2SO_4 , ya que revela contribuciones de la corriente rápidas y superficiales, incluso de intercalación/desintercalación.
- Las birnessitas obtenidas muestran comportamiento pseudocapacitivo estable, destacando Na-Bir0.8V y Li-Bir1V por su alta capacitancia y excelente *rate capability*, lo que las posiciona como candidatas óptimas para la integración en dispositivos tipo supercapacitor.

- Se demostró que, entre Na-Bir1V y Na-Bir0.8V, esta última presenta un mejor desempeño para el almacenamiento de energía. Esto corresponde a la birnessita de sodio con estructura cristalina monoclinica. En las birnessitas con simetría hexagonal, la capa de MnO₂ posee carga negativa debido a vacantes de Mn(IV). En cambio, las birnessitas con estructura monoclinica presentan defectos asociados a la sustitución de Mn(IV) por Mn(III). Esta sustitución favorece la adsorción de una mayor cantidad de cationes en la superficie, lo que incrementa la capacitancia por unidad de área. Además, el análisis de las contribuciones de la corriente mostró que en la birnessita monoclinica predominan procesos rápidos, lo que indica una mayor facilidad para la intercalación/desintercalación de cationes. Esto se atribuye a la distorsión cristalina característica de esta fase ($a \neq b \neq c$). Por el contrario, en la estructura hexagonal ($a = b \neq c$) el proceso de intercalación se manifiesta con un carácter más difusivo.
- Los comportamientos electroquímicos observados en las diferentes birnessitas con distintos cationes intercalados corresponden exclusivamente a la respuesta intrínseca de la fase δ -MnO₂. Esto se debe a que, al tratarse de películas delgadas, toda la superficie activa del material está expuesta al electrolito, y no existe ninguna otra contribución significativa a la corriente que no provenga del propio electrodo de birnessita.

Finalmente, el trabajo culminó con la tercer etapa que consistió en la evaluación comparativa de birnessitas con diferentes iones intercalados, estableciendo criterios objetivos para la selección de materiales candidatos a ser utilizados como electrodos funcionales. Se ensamblaron dispositivos tipo supercapacitor con los electrodos para evaluar su desempeño, incluyendo configuraciones simétricas (Na-Bir//Na-Bir, Li-Bir//Li-Bir) y asimétricas (Na-Bir//Li-Bir), probadas en electrolitos de Na₂SO₄ y Li₂SO₄. Esta evaluación permitió identificar tanto la influencia del tipo de birnessita como del electrolito en el comportamiento electroquímico global. Los hallazgos de esta etapa son:

- El electrolito Li₂SO₄ demostró ser el más eficiente, mejorando la eficiencia energética y favoreciendo procesos pseudocapacitivos más estables en todos los ensambles.
- El ensamble simétrico Li-Bir//Li-Bir evaluado en Li₂SO₄ presentó el mejor desempeño en general, al alcanzar la mayor capacitancia, el mayor tiempo de

descarga y las mejores densidades de energía y potencia. Esto lo posiciona como el candidato más prometedor para aplicaciones prácticas.

- Aunque el ensamble Na-Bir//Na-Bir en Na₂SO₄ mostró buena estabilidad durante el ciclado, fue el único con caída en eficiencia energética, lo que lo descarta como opción viable para futuras implementaciones.
- La aparición de procesos redox en el ensamble asimétrico Na-Bir//Li-Bir evidencia la interacción diferenciada entre los materiales con distintos cationes intercalados. Sin embargo, su menor relación energía-potencia lo posiciona por debajo de los ensambles simétricos.
- Los valores de capacitancia alcanzados ($\sim 200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$), la estabilidad cíclica y la eficiencia energética de los mejores ensambles o supercapacitores respaldan el uso de estas birnessitas como materiales activos para aplicaciones en micro y nanoelectrónica.
- Este estudio establece una base experimental clara para comprender la contribución real al almacenamiento de energía de las diferentes birnessitas, abriendo camino a futuras mejoras mediante configuraciones asimétricas con materiales complementarios.

PRODUCTOS OBTENIDOS DERIVADOS DE ESTE TRABAJO

Artículos publicados

1. Synthesis of manganese oxide thin films deposited on different substrates via atmospheric pressure-CVD. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131440>

Surface & Coatings Technology 494 (2024) 131440



Synthesis of manganese oxide thin films deposited on different substrates via atmospheric pressure-CVD

P.J. Pérez-Díaz^a, Y. Esqueda-Barrón^b, J.M. Baas-López^a, A.K. Cuentas-Gallegos^{b,*}, D.E. Pacheco-Catalán^{a,*}

^a Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. Carretera Sierra Papacal-Chuburná Puerto, km 5. Sierra Papacal, Mérida, Yucatán C.P. 97302, Mexico

^b Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, B.C., C.P. 22800, Mexico

2. Impact of alkaline cation intercalation on the electron-oxidation of chemical vapor deposition-derived manganese oxides to form δ -MnO₂ structures for supercapacitor applications. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115570>

Journal of Energy Storage 112 (2025) 115570



Research papers

Impact of alkaline cation intercalation on the electro-oxidation of chemical vapor deposition-derived manganese oxides to form δ -MnO₂ structures for supercapacitor applications

P.J. Pérez-Díaz^a, Y. Esqueda-Barrón^b, A.K. Cuentas-Gallegos^{b,*}, D.E. Pacheco-Catalán^{a,*}

^a Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. Carretera Sierra Papacal-Chuburná Puerto, km 5. Sierra Papacal, Mérida, Yucatán CP 97302, Mexico

^b Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, BC CP 22800, Mexico

Participación en congresos



TO WHOM IT MAY CONCERN
Present

This is to certify that Perla Judith Pérez Díaz, Karime Itzel Carrera Gutiérrez, Yasmín Esqueda, Daniella Pacheco Catalán, Ana Karina Cuentas Gallegos presented the contribution: **ELECTROLYTE INFLUENCE ON ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CVD-DERIVED Mn₂O₃ TO γ -MnO₂ as Poster modality, in the D2. Functional Metal and Related Oxide Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Applications Symposium at the 32nd International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23rd, 2024.**

Sincerely,

Jesus González Hernández
Jesus González Hernández
 President



SMM 2024

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Chawla, C. Lins, A. McCrone, E. Musolino, L. Riahi, J.L. Sawin, R. Sims, J. Skeen, F. Sverrisson, Renewables 2014 global status report, in: REN21, París, 2014.
- [2] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, J. Maddy, The survey of key technologies in hydrogen energy storage, *Int J Hydrogen Energy* 41 (2016) 14535–14552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>.
- [3] A. V. Olympios, J.D. McTigue, P. Farres-Antunez, A. Tafone, A. Romagnoli, Y. Li, Y. Ding, W.D. Steinmann, L. Wang, H. Chen, C.N. Markides, Progress and prospects of thermo-mechanical energy storage-a critical review, *Progress in Energy* 3 (2020). <https://doi.org/10.1088/2516-1083/abdbba>.
- [4] J.G. Wang, F. Kang, B. Wei, Engineering of MnO₂-based nanocomposites for high-performance supercapacitors, *Prog Mater Sci* 74 (2015) 51–124. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.04.003>.
- [5] L. Yan, L. Niu, C. Shen, Z. Zhang, J. Lin, F. Shen, Y. Gong, C. Li, X. Liu, S. Xu, Modulating the electronic structure and pseudocapacitance of δ -MnO₂ through transitional metal M (M = Fe, Co and Ni) doping, *Electrochim Acta* 306 (2019) 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.174>.
- [6] J. Shin, J.K. Seo, R. Yaylian, A. Huang, Y.S. Meng, A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems, *Int Mater Rev* 65 (2020) 356–387. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1653520>.
- [7] O. Ghodbane, J.L. Pascal, F. Favier, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors, *ACS Appl Mater Interfaces* 1 (2009) 1130–1139. <https://doi.org/10.1021/am900094e>.
- [8] S. Zhu, W. Huo, X. Liu, Y. Zhang, Birnessite based nanostructures for supercapacitors: Challenges, strategies and prospects, *Nanoscale Adv* 2 (2020) 37–54. <https://doi.org/10.1039/c9na00547a>.
- [9] E.A. Johnson, J.E. Post, Water in the interlayer region of birnessite: Importance in cation exchange and structural stability, *Am Min* 91 (2006) 609–618. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2090>.
- [10] H.O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology, and applications*, Noyes Publications, 1999.
- [11] E. Nieto, J.F. Fernández, P. Durán, C. Moure, Películas delgadas: Fabricación y aplicaciones, *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 5 (1994) 245–258.
- [12] A.C. Jones, M.L. Hitchman, Overview of Chemical Vapour Deposition, in: A.C. Jones, M.L. Hitchman (Eds.), *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009: pp. 1–33.
- [13] A.C. Jones, M.L. Hitchman, *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- [14] K. Choy, Chemical vapour deposition of coatings, *Prog Mater Sci* (2003) 57–170. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3).
- [15] S.M. Rossnagel, Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (2003) S74–S87. <https://doi.org/10.1116/1.1600450>.

- [16] J.A. Oke, T.C. Jen, Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: From principles to film properties, *Journal of Materials Research and Technology* 21 (2022) 2481–2514. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.064>.
- [17] X.-T. Yan, Y. Xu, *Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials (Engineering Materials and Processes)*, Springer, London, 2010.
- [18] P. Suktha, N. Phattharasupakun, P. Dittanet, M. Sawangphruk, Charge storage mechanisms of electrospun Mn₃O₄ nanofibres for high-performance supercapacitors, *RSC Adv* 7 (2017) 9958–9963. <https://doi.org/10.1039/c6ra28499j>.
- [19] L. Yang, S. Cheng, X. Ji, Y. Jiang, J. Zhou, M. Liu, Investigations into the origin of pseudocapacitive behavior of Mn₃O₄ electrodes using in operando Raman spectroscopy, *J Mater Chem A Mater* 3 (2015) 7338–7344. <https://doi.org/10.1039/c5ta00223k>.
- [20] N. Zhao, H. Fan, M. Zhang, J. Ma, C. Wang, A.K. Yadav, H. Li, X. Jiang, X. Cao, Beyond intercalation-based supercapacitors: The electrochemical oxidation from Mn₃O₄ to Li₄Mn₅O₁₂ in Li₂SO₄ electrolyte, *Nano Energy* 71 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104626>.
- [21] A. Numan, Y. Zhan, M. Khalid, M. Hatamvand, Introduction to supercapattery, in: N. Arshid, M. Khalid, G. Andrews Nirmala (Eds.), *Advances in Supercapacitor and Supercapattery: Innovations in Energy Storage Devices*, Amsterdam, 2021: pp. 45–62.
- [22] J. Shin, J.K. Seo, R. Yaylian, A. Huang, Y.S. Meng, A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems, *International Materials Reviews* 65 (2020) 356–387. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1653520>.
- [23] Y. Jiang, J. Liu, Definitions of Pseudocapacitive Materials: A Brief Review, *Energy and Environmental Materials* 2 (2019) 30–37. <https://doi.org/10.1002/eem2.12028>.
- [24] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, *J Energy Storage* 21 (2019) 801–825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>.
- [25] S. Balasubramaniam, A. Mohanty, S.K. Balasingam, S.J. Kim, A. Ramadoss, Comprehensive Insight into the Mechanism, Material Selection and Performance Evaluation of Supercapatteries, *Nanomicro Lett* 12 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0413-7>.
- [26] Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?, *ACS Nano* 12 (2018) 2081–2083. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914>.
- [27] M. Forghani, S.W. Donne, Method Comparison for Deconvoluting Capacitive and Pseudo-Capacitive Contributions to Electrochemical Capacitor Electrode Behavior, *J Electrochem Soc* 165 (2018) A664–A673. <https://doi.org/10.1149/2.0931803jes>.
- [28] Real Academia Española, Seudo-, (2023).
- [29] T. Brousse, D. Bélanger, J.W. Long, To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, *J Electrochem Soc* 162 (2015) A5185–A5189. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- [30] B.E. Conway, *Electrochemical Capacitors: Scientific Fundamentals and Technology Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [31] A. Balducci, D. Belanger, T. Brousse, J.W. Long, W. Sugimoto, Perspective—A Guideline for Reporting Performance Metrics with Electrochemical Capacitors:

- From Electrode Materials to Full Devices, *J Electrochem Soc* 164 (2017) A1487–A1488. <https://doi.org/10.1149/2.0851707jes>.
- [32] L. Guan, L. Yu, G.Z. Chen, Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage, *Electrochim Acta* 206 (2016) 464–478. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.213>.
- [33] V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ Sci* 7 (2014) 1597–1614. <https://doi.org/10.1039/c3ee44164d>.
- [34] S. Fleischmann, J.B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D.E. Jiang, V. Presser, V. Augustyn, Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials, *Chem Rev* 120 (2020) 6738–6782. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170>.
- [35] S. Sagadevan, A.R. Marlinda, Z. Zaman Chowdhury, Y.B. Abdul Wahab, J. Podder, M. Rafie Johan, Fundamental electrochemical energy storage systems, in: N. Arshid, M. Khalid, A. Nirmala Grace (Eds.), *Advances in Supercapacitor and Supercapattery: Innovations in Energy Storage Devices*, Elsevier, Amsterdam, 2021: pp. 27–44.
- [36] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles, *J Phys Chem C* 111 (2007) 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>.
- [37] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where do batteries end and supercapacitors begin?, *Science* (1979) 343 (2014) 1208–1210. <https://doi.org/10.1126/science.1248080>.
- [38] P. (Patrice) Simon, T. Brousse, F. Favier, *Supercapacitors based on carbon or pseudocapacitive materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2017.
- [39] V. Subramanian, H. Zhu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, B. Wei, Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of MnO₂ nanostructures, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20207–20214. <https://doi.org/10.1021/jp0543330>.
- [40] M. Islam, S. Javed, M.A. Akram, M. Usman, Metal/metal oxide thin film electrodes for supercapatteries, in: N. Arshid, M. Halid, A. Nirmala Grace (Eds.), *Advances in Supercapacitor and Supercapattery: Innovations in Energy Storage Devices*, Elsevier, Amsterdam, 2021: pp. 175–198.
- [41] L. Menéndez, *Polioxometalatos heterometálicos que contienen metales 3d y 4f*, Universidad del País Vasco, 2020.
- [42] S. Devaraj, N. Munichandraiah, Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 4406–4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>.
- [43] C.M. Julien, M. Massot, C. Poinson, Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 60 (2004) 689–700. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00279-8).
- [44] B.A. Pinaud, Z. Chen, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, Thin films of sodium birnessite-type MnO₂: Optical properties, electronic band structure, and solar photoelectrochemistry, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 11830–11838. <https://doi.org/10.1021/jp200015p>.
- [45] C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, Raman spectra of birnessite manganese dioxides, *Solid State Ion* 159 (2003) 345–356. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00035-3).
- [46] *Capítulo II. Manganeso. Generalidades.*, (2022) 19–42.

- [47] C. Dai, M. Wang, J. Yang, L. Hu, M. Xu, Fabrication of MnO@C-CNTs composite by CVD for enhanced performance of lithium ion batteries, *Ceram Int* 42 (2016) 18568–18572. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.198>.
- [48] H. Lee, J. Kang, M.S. Cho, J.B. Choi, Y. Lee, MnO₂/graphene composite electrodes for supercapacitors: The effect of graphene intercalation on capacitance, *J Mater Chem* 21 (2011) 18215–18219. <https://doi.org/10.1039/c1jm13364k>.
- [49] L. Han, Z. Xu, J. Wu, X. Guo, H. Zhu, H. Cui, Controllable preparation of graphene/MnO₂/Co₃O₄ for supercapacitors, *J Alloys Compd* 729 (2017) 1183–1189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.251>.
- [50] R. Lei, H. Zhang, Q. Fang, H. Ni, H. Gu, MnO₂ nanowires electrodeposited on freestanding graphenated carbon nanotubes as binder-free electrodes with enhanced supercapacitor performance, *Mater Lett* 249 (2019) 140–142. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.04.063>.
- [51] N. Wang, P. Zhao, K. Liang, M. Yao, Y. Yang, W. Hu, CVD-grown polypyrrole nanofilms on highly mesoporous structure MnO₂ for high performance asymmetric supercapacitors, *Chemical Engineering Journal* 307 (2017) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.074>.
- [52] P. Zhao, N. Wang, M. Yao, H. Ren, W. Hu, Hydrothermal electrodeposition incorporated with CVD-polymerisation to tune PPy@MnO₂ interlinked core-shell nanowires on carbon fabric for flexible solid-state asymmetric supercapacitors, *Chemical Engineering Journal* 380 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122488>.
- [53] A.R. Merritt, R. Rajagopalan, J.D. Carter, Synthesis of electro-active manganese oxide thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 556 (2014) 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.12.054>.
- [54] D. Barreca, G. Carraro, E. Fois, A. Gasparotto, F. Gri, R. Seraglia, M. Wilken, A. Venzo, A. Devi, G. Tabacchi, C. Maccato, Manganese(II) Molecular Sources for Plasma-Assisted CVD of Mn Oxides and Fluorides: From Precursors to Growth Process, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 1367–1375. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10277>.
- [55] L. Bigiani, C. Maccato, A. Gasparotto, C. Sada, E. Bontempi, D. Barreca, Plasma-assisted chemical vapor deposition of f-doped MnO₂ nanostructures on single crystal substrates, *Nanomaterials* 10 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.3390/nano10071335>.
- [56] P.A. Shinde, V.C. Lokhande, T. Ji, C.D. Lokhande, Facile synthesis of hierarchical mesoporous weirds-like morphological MnO₂ thin films on carbon cloth for high performance supercapacitor application, *J Colloid Interface Sci* 498 (2017) 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.013>.
- [57] T. Zhu, Z. He, G. Zhang, Y. Lu, C. Lin, Y. Chen, H. Guo, Effect of low magnetic fields on the morphology and electrochemical properties of MnO₂ films on nickel foams, *J Alloys Compd* 644 (2015) 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.185>.
- [58] A.M. Patil, V.C. Lokhande, U.M. Patil, P.A. Shinde, C.D. Lokhande, High Performance All-Solid-State Asymmetric Supercapacitor Device Based on 3D Nanospheres of β -MnO₂ and Nanoflowers of O-SnS, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 787–802. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03136>.

- [59] S. Balamurugan, A. Rajalakshmi, D. Balamurugan, Acetaldehyde sensing property of spray deposited β -MnO₂ thin films, *J Alloys Compd* 650 (2015) 863–870. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.063>.
- [60] Y.W. Li, Q. Qiao, J.Z. Zhang, Z.G. Hu, J.H. Chu, Influence of post-annealing on structural, electrical and optical properties of manganese oxide thin films grown by atomic layer deposition, *Thin Solid Films* 574 (2015) 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.091>.
- [61] H.E. Nieminen, V. Miikkulainen, D. Settapani, L. Simonelli, P. Hönicke, C. Zech, Y. Kayser, B. Beckhoff, A.P. Honkanen, M.J. Heikkilä, K. Mizohata, K. Meinander, O.M.E. Ylivaara, S. Huotari, M. Ritala, Intercalation of Lithium Ions from Gaseous Precursors into β -MnO₂ Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition, *Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 15802–15814. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03039>.
- [62] F. Mattelaer, T. Bosserez, J. Rongé, J.A. Martens, J. Dendooven, C. Detavernier, Manganese oxide films with controlled oxidation state for water splitting devices through a combination of atomic layer deposition and post-deposition annealing, *RSC Adv* 6 (2016) 98337–98343. <https://doi.org/10.1039/c6ra19188f>.
- [63] Q.J. Le, M. Huang, T. Wang, X.Y. Liu, L. Sun, X.L. Guo, D. Bin Jiang, J. Wang, F. Dong, Y.X. Zhang, Biotemplate derived three dimensional nitrogen doped graphene@MnO₂ as bifunctional material for supercapacitor and oxygen reduction reaction catalyst, *J Colloid Interface Sci* 544 (2019) 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.089>.
- [64] M. Hu, Y. Liu, M. Zhang, H. Wei, Y. Gao, MnO₂/porous carbon film/Ni electrodes with high-quality interface for high rate and performance flexible supercapacitors, *Electrochim Acta* 218 (2016) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.111>.
- [65] S. Kumar, A.K. Ojha, R.K. Singh, Synthesis and Raman signature for the formation of CdO/MnO₂ (core/shell) nanostructures, *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (2014) 717–722. <https://doi.org/10.1002/jrs.4537>.
- [66] D.R. Baer, S. Thevuthasan, Characterization of Thin Films and Coatings, in: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, Oxford, 2010: pp. 749–856.
- [67] I. Stabrawa, A. Kubala-Kukuś, D. Banaś, G. Pepponi, J. Braziewicz, M. Pajek, M. Teodorczyk, Characterization of the morphology of titanium and titanium (IV) oxide nanolayers deposited on different substrates by application of grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectometry techniques, *Thin Solid Films* 671 (2019) 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.034>.
- [68] Materials Evaluation and Engineering. Inc., *Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)*, (2020).
- [69] M. Aziz, A.F. Ismail, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in: *Membrane Characterization*, Elsevier Inc., 2017: pp. 81–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00005-X>.
- [70] Nano and More, What is Atomic Force Microscopy (AFM), (n.d.).
- [71] A. Mohammed, A. Abdullah, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW, in: *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, 2018: pp. 77–85.

- [72] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods and applications*, in: David Harris (Ed.), *Electrochemical Methods*, Second, Wiley-Interscience, 2001: pp. 226–260.
- [73] A. Dicks, D. Rand, *Operational Fuel Cell Voltages*, in: *Fuel Cells Systems Explained*, Jhon Wiley & Sons, West Sussex, 2018: pp. 43–68.
- [74] H. Vijeth, S.P. Ashokkumar, L. Yesappa, M. Niranjana, M. Vandana, H. Devendrappa, Flexible and high energy density solid-state asymmetric supercapacitor based on polythiophene nanocomposites and charcoal, *RSC Adv* 8 (2018) 31414–31426. <https://doi.org/10.1039/c8ra06102e>.
- [75] M.A. Desai, A.S. Vedpathak, A.R. Bhapkar, G.D. Saratale, S.D. Sartale, An investigation of chemical and electrochemical conversion of SILAR grown Mn₃O₄ into MnO₂ thin films, *J Environ Manage* 299 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113564>.
- [76] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, C.D. Lokhande, Conversion of Chemically Prepared Interlocked Cubelike Mn₃O₄ to Birnessite MnO₂ Using Electrochemical Cycling, *J Electrochem Soc* 157 (2010) A812. <https://doi.org/10.1149/1.3428675>.
- [77] M.J. Young, M. Neuber, A.C. Cavanagh, H. Sun, C.B. Musgrave, S.M. George, Sodium Charge Storage in Thin Films of MnO₂ Derived by Electrochemical Oxidation of MnO Atomic Layer Deposition Films, *J Electrochem Soc* 162 (2015) A2753–A2761. <https://doi.org/10.1149/2.0671514jes>.
- [78] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, *Chem Soc Rev* 41 (2012) 797–828. <https://doi.org/10.1039/c1cs15060j>.
- [79] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin, Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors, *Electrochem Commun* 60 (2015) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.07.022>.
- [80] H.D. Asfaw, A. Kucernak, E.S. Greenhalgh, M.S.P. Shaffer, Electrochemical performance of supercapacitor electrodes based on carbon aerogel-reinforced spread tow carbon fiber fabrics, *Compos Sci Technol* 238 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110042>.
- [81] Sigma-Aldrich, SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa, *Ficha de Datos de Seguridad* (2023) 1–10.
- [82] O. Nilsen, H. Fjellvag, A. Kjekshus, Growth of manganese oxide thin films by atomic layer deposition, 2003.
- [83] O. Nilsen, E. Rauwel, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, Growth of La_{1-x}CaxMnO₃ thin films by atomic layer deposition, *J Mater Chem* 17 (2007) 1466–1475. <https://doi.org/10.1039/b616982a>.
- [84] F. Mattelaer, P.M. Vereecken, J. Dendooven, C. Detavernier, Deposition of MnO anode and MnO₂ cathode thin films by plasma enhanced atomic layer deposition using the Mn(thd)₃ precursor, *Chemistry of Materials* 27 (2015) 3628–3635. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00255>.
- [85] S. Corsetti, T. Rabl, D. McGloin, J. Kiefer, Intermediate phases during solid to liquid transitions in long-chain n-alkanes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19 (2017) 13941–13950. <https://doi.org/10.1039/c7cp01468f>.

- [86] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Third edition, John Wilwy and Sons Ltd, West Sussex, 2001.
- [87] S. Bernardini, F. Bellatreccia, G. Della Ventura, A. Sodo, A Reliable Method for Determining the Oxidation State of Manganese at the Microscale in Mn Oxides via Raman Spectroscopy, *Geostand Geoanal Res* 45 (2021) 223–244. <https://doi.org/10.1111/ggr.12361>.
- [88] A. Cua, J.S. Vrettos, J.C. De Paula, G.W. Brudvig, D.F. Bocian, Raman spectra and normal coordinate analyses of low-frequency vibrations of oxo-bridged manganese complexes, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 8 (2003) 439–451. <https://doi.org/10.1007/s00775-002-0433-4>.
- [89] S. Narayanan, S.R. Kalidindi, L.S. Schadler, Determination of unknown stress states in silicon wafers using microlaser Raman spectroscopy, *J Appl Phys* 82 (1997) 2595–2602. <https://doi.org/10.1063/1.366072>.
- [90] A. V. Soldatova, G. Balakrishnan, O.F. Oyerinde, C.A. Romano, B.M. Tebo, T.G. Spiro, Biogenic and Synthetic MnO₂ Nanoparticles: Size and Growth Probed with Absorption and Raman Spectroscopies and Dynamic Light Scattering, *Environ Sci Technol* 53 (2019) 4185–4197. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05806>.
- [91] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose, Electrolyte selection for supercapacitive devices: A critical review, *Nanoscale Adv* 1 (2019) 3807–3835. <https://doi.org/10.1039/c9na00374f>.
- [92] B. Akkopru-Akgun, S. Trolier-McKinstry, M.T. Lanagan, MnO₂ Thin Film Electrodes for Enhanced Reliability of Thin Glass Capacitors, *Journal of the American Ceramic Society* 98 (2015) 3270–3279. <https://doi.org/10.1111/jace.13774>.
- [93] Y. Cai, X. Luo, M. Maclean, Y. Qin, M. Duxbury, F. Ding, A single-step fabrication approach for development of antimicrobial surfaces, *J Mater Process Technol* 271 (2019) 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.04.012>.
- [94] B.J. Rani, M. Ravina, G. Ravi, S. Ravichandran, V. Ganesh, R. Yuvakkumar, Synthesis and characterization of hausmannite (Mn₃O₄) nanostructures, *Surfaces and Interfaces* 11 (2018) 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.02.007>.
- [95] H. Radinger, P. Connor, R. Stark, W. Jaegermann, B. Kaiser, Manganese Oxide as an Inorganic Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction Studied by X-Ray Photoelectron and Operando Raman Spectroscopy, *ChemCatChem* 13 (2021) 1175–1185. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001756>.
- [96] T. Gao, H. Fjellvåg, P. Norby, A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂, *Anal Chim Acta* 648 (2009) 235–239. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.059>.
- [97] G.C. Silva, F.S. Almeida, M.S.S. Dantas, A.M. Ferreira, V.S.T. Ciminelli, Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn₃O₄ magnetic composites, in: *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2013: pp. 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.04.061>.
- [98] R. Naeem, M. Ali Ehsan, R. Yahya, M. Sohail, H. Khaledi, M. Mazhar, Fabrication of pristine Mn₂O₃ and Ag-Mn₂O₃ composite thin films by AACVD for photoelectrochemical water splitting, *Dalton Transactions* 45 (2016) 14928–14939. <https://doi.org/10.1039/c6dt02656g>.

- [99] H. Jin, D. Hagen, M. Karppinen, Low-temperature atomic layer deposition of crystalline manganese oxide thin films, *Dalton Transactions* 45 (2016) 18737–18741. <https://doi.org/10.1039/c6dt03040h>.
- [100] C. Liu, Y. Chen, H. Huang, C. Duan, X. Ma, G. Wang, J. Luo, H. Luo, J. Li, Controllable electrochemical activation of Mn₃O₄: Anion effect on phase transition, morphology and capacitive performance, *Electrochim Acta* 416 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140281>.
- [101] L. Kartal, Y. Kılıç, S. Timur, Synthesis of nano-manganese oxide (Mn₂O₃) particles by using high frequency-induction system, in: 2014. <https://www.researchgate.net/publication/303446675>.
- [102] A. Ginsburg, D.A. Keller, H.N. Barad, K. Rietwyk, Y. Bouhadana, A. Anderson, A. Zaban, One-step synthesis of crystalline Mn₂O₃ thin film by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 615 (2016) 261–264. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.050>.
- [103] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, S.M. Pawar, C.D. Lokhande, A novel chemical synthesis and characterization of Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application, *Appl Surf Sci* 256 (2010) 4411–4416. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.057>.
- [104] P.C. Nagajyothi, R. Ramaraghavulu, K. Munirathnam, K. Yoo, J. Shim, One-pot hydrothermal synthesis: Enhanced MOR and OER performance using low-cost Mn₃O₄ electrocatalyst, *Int J Hydrogen Energy* 46 (2021) 13946–13951. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.147>.
- [105] L. Bigiani, A. Gasparotto, T. Andreu, J. Verbeeck, C. Sada, E. Modin, O.I. Lebedev, J.R. Morante, D. Barreca, C. Maccato, Au–Manganese Oxide Nanostructures by a Plasma-Assisted Process as Electrocatalysts for Oxygen Evolution: A Chemico-Physical Investigation, *Adv Sustain Syst* 5 (2021). <https://doi.org/10.1002/adsu.202000177>.
- [106] Y.F. Han, F. Chen, Z. Zhong, K. Ramesh, L. Chen, E. Widjaja, Controlled synthesis, characterization, and catalytic properties of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ nanoparticles supported on mesoporous silica SBA-15, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 24450–24456. <https://doi.org/10.1021/jp064941v>.
- [107] T. Wagner, D. Valbusa, L. Bigiani, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, XPS characterization of Mn₂O₃ nanomaterials functionalized with Ag and SnO₂, *Surface Science Spectra* 27 (2020). <https://doi.org/10.1116/6.0000331>.
- [108] L. Bigiani, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Sada, S. Martí-Sánchez, J. Arbiol, C. Maccato, Controllable vapor phase fabrication of F:Mn₃O₄ thin films functionalized with Ag and TiO₂, *CrystEngComm* 20 (2018) 3016–3024. <https://doi.org/10.1039/c8ce00387d>.
- [109] E. Hastuti, A. Subhan, P. Amonpattaratkit, M. Zainuri, S. Suasmoro, The effects of Fe-doping on MnO₂: phase transitions, defect structures and its influence on electrical properties, *RSC Adv* 11 (2021) 7808–7823. <https://doi.org/10.1039/d0ra10376d>.
- [110] B. Djurfors, J.N. Broughton, M.J. Brett, D.G. Ivey, Electrochemical oxidation of Mn/MnO films: Formation of an electrochemical capacitor, *Acta Mater* 53 (2005) 957–965. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.10.041>.

- [111] L. Huang, X. Luo, C. Chen, Q. Jiang, A high specific capacity aqueous zinc-manganese battery with a ϵ -MnO₂ cathode, *Ionics* (Kiel) 27 (2021) 3933–3941. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04160-4>.
- [112] A.A. Yadav, S.N. Jadhav, D.M. Chougule, P.D. Patil, U.J. Chavan, Y.D. Kolekar, Spray deposited Hausmannite Mn₃O₄ thin films using aqueous/organic solvent mixture for supercapacitor applications, *Electrochim Acta* 206 (2016) 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.096>.
- [113] S. Guo, M. Zhang, G. Zhang, L. Zheng, L. Kang, Z.H. Liu, Synthesis of novel Mn₃O₄ microsphere and its distinctive capacitance change during electrochemical cycling, *Powder Technol* 228 (2012) 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.055>.
- [114] D.P.M.D. Shaik, P. Rosaiah, O.M. Hussain, Electrical and electrochemical performance of Mn₃O₄ nanoparticles synthesized by hydrothermal method, in: *AIP Conf Proc*, American Institute of Physics Inc., 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4946552>.
- [115] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst* 32 (1976) 751. <https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [116] C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, Raman spectra of birnessite manganese dioxides, *Solid State Ion* 159 (2003) 345–356. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00035-3).
- [117] G. Ren, M. Sun, Y. Sun, Y. Li, C. Wang, A. Lu, H. Ding, A cost-effective birnessite-silicon solar cell hybrid system with enhanced performance for dye decolorization, *RSC Adv* 7 (2017) 47975–47982. <https://doi.org/10.1039/c7ra08468d>.
- [118] A. Ogata, S. Komaba, R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, N. Kumagai, Doping effects on structure and electrode performance of K-birnessite-type manganese dioxides for rechargeable lithium battery, *Electrochim Acta* 53 (2008) 3084–3093. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.038>.
- [119] L. Yang, S. Cheng, J. Wang, X. Ji, Y. Jiang, M. Yao, P. Wu, M. Wang, J. Zhou, M. Liu, Investigation into the origin of high stability of δ -MnO₂ pseudo-capacitive electrode using operando Raman spectroscopy, *Nano Energy* 30 (2016) 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.10.018>.
- [120] P. Scheitenberger, S. Brimaud, M. Lindén, XRD/Raman spectroscopy studies of the mechanism of (de)intercalation of Na⁺ from/into highly crystalline birnessite, *Mater Adv* 2 (2021) 3940–3953. <https://doi.org/10.1039/d1ma00161b>.
- [121] M. Wang, K. Chen, J. Liu, Q. He, G. Li, F. Li, Efficiently enhancing electrocatalytic activity of α -MnO₂ nanorods/N-doped ketjenblack carbon for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction using facile regulated hydrothermal treatment, *Catalysts* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8040138>.
- [122] Y. Sun, L. Wang, Y. Liu, Y. Ren, Birnessite-type MnO₂ nanosheets with layered structures under high pressure: Elimination of crystalline stacking faults and oriented lamellar assembly, *Small* 11 (2015) 300–305. <https://doi.org/10.1002/sml.201400892>.
- [123] N. Jabeen, Q. Xia, S. V. Savilov, S.M. Aldoshin, Y. Yu, H. Xia, Enhanced Pseudocapacitive Performance of α -MnO₂ by Cation Preinsertion, *ACS Appl Mater Interfaces* 8 (2016) 33732–33740. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12518>.

- [124] N. Liu, M. K., J. Pan, Y. Hu, Y. Sun, X. Liu, A Facile Preparation of λ -MnO₂ as Cathode Material for High-Performance Zinc-Manganese Redox Flow Battery, *J Electrochem Soc* 167 (2020) 040517. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab75c2>.
- [125] R. Yuan, Y. Dong, R. Hou, S. Zhang, H. Song, Review—Influencing Factors and Suppressing Strategies of the Self-Discharge for Carbon Electrode Materials in Supercapacitors, *J Electrochem Soc* 169 (2022) 030504. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac56a1>.
- [126] C. Delesma, C.A. Celaya, J.A. Jiménez-Juárez, D.E. Pacheco-Catalán, L.E. Sansores, A.K. Cuentas-Gallegos, J. Muñoz, Tailoring aqueous electrolytes based on M = Li, Na and K for the α -MnO₂ electrode and its applications for energy storage devices: A DFT approach, *Appl Surf Sci* 686 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.162141>.
- [127] J. Lin, C. Zhang, Z. Yan, Y. Zhu, Z. Peng, R.H. Hauge, D. Natelson, J.M. Tour, 3-dimensional graphene carbon nanotube carpet-based microsupercapacitors with high electrochemical performance, *Nano Lett* 13 (2013) 72–78. <https://doi.org/10.1021/nl3034976>.
- [128] C. Meng, J. Maeng, S.W.M. John, P.P. Irazoqui, Ultrasmall integrated 3d micro-supercapacitors solve energy storage for miniature devices, *Adv Energy Mater* 4 (2014). <https://doi.org/10.1002/aenm.201301269>.
- [129] M.F. El-Kady, R.B. Kaner, Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage, *Nat Commun* 4 (2013). <https://doi.org/10.1038/ncomms2446>.
- [130] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.L. Taberna, P. Simon, Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon, *Nat Nanotechnol* 5 (2010) 651–654. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.162>.
- [131] M.F. El-Kady, M. Ihns, M. Li, J.Y. Hwang, M.F. Mousavi, L. Chaney, A.T. Lech, R.B. Kaner, Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high-performance integrated energy storage, *Proc Natl Acad Sci U S A* 112 (2015) 4233–4238. <https://doi.org/10.1073/pnas.1420398112>.
- [132] P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Laloo, V. Turq, M. Respaud, B. Daffos, P.L. Taberna, B. Chaudret, A. Demortere, Y. Gogotsi, P. Simon, On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors, *Science* (1979) 351 (2016) 691–695. <https://doi.org/10.1126/science.aac7820>.
- [133] M. Beidaghi, C. Wang, Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance, *Adv Funct Mater* 22 (2012) 4501–4510. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201292>.
- [134] R.K.S. Raman, B. Gleeson, D.J. Young, Laser Raman spectroscopy: a technique for rapid characterisation of oxide scale layers, 1998.
- [135] P. Kumar, H. No-Lee, R. Kumar, Synthesis of phase pure iron oxide polymorphs thin films and their enhanced magnetic properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 25 (2014) 4553–4561. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2203-9>.
- [136] S.-H. Shim, T.S. Duffy, Raman spectroscopy of Fe₂O₃ to 62 GPa, *American Mineralogist* 87 (2002) 318–326.
- [137] P.M. Kouotou, Z.Y. Tian, H. Vieker, A. Beyer, A. Götzhäuser, K. Kohse-Höinghaus, Selective synthesis of α -Fe₂O₃ thin films and effect of the deposition temperature

and lattice oxygen on the catalytic combustion of propene, *J Mater Chem A Mater* 1 (2013) 10495–10504. <https://doi.org/10.1039/c3ta11354j>.

Anexos

A 1. Caracterización física de los sustratos

Por otro lado, se realizó un espectro Raman al sustrato (placa de acero inoxidable 316L) blanco. En la Imagen 1.1 se muestra el espectro recolectado y lo que se observa es ruido o interferencia por el material, sin ninguna señal característica. Esto permite saber que las mediciones posteriores a la reacción corresponden por completo al material que se deposite sobre la placa de acero inoxidable. Así mismo, se realizó una prueba de AFM. Las micrográficas obtenidas se presentan en la Imagen 1.2, donde no se logra observar ninguna forma característica del material, de estas micrografías fue posible determinar que el sustrato tiene una rugosidad de $Ra_{1\mu}=5.72$ nm.

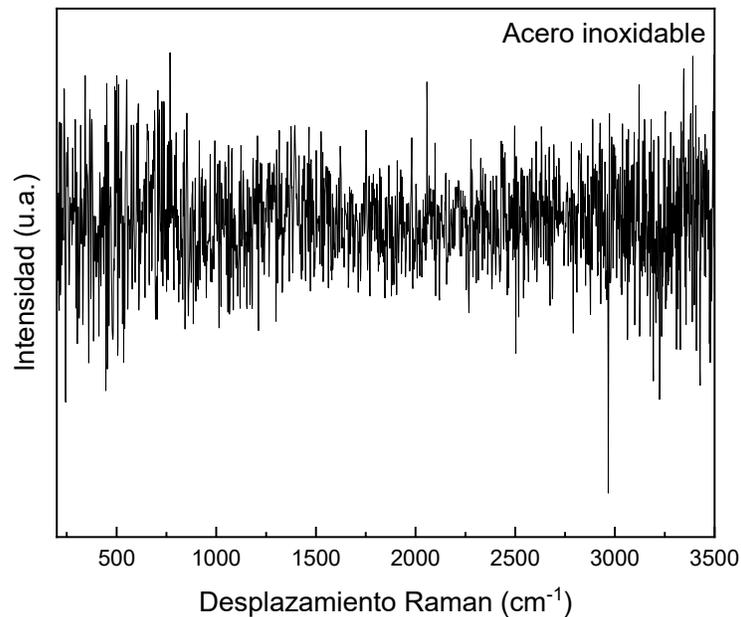


Imagen 1.1 Espectro Raman del acero inoxidable.

a)

b)

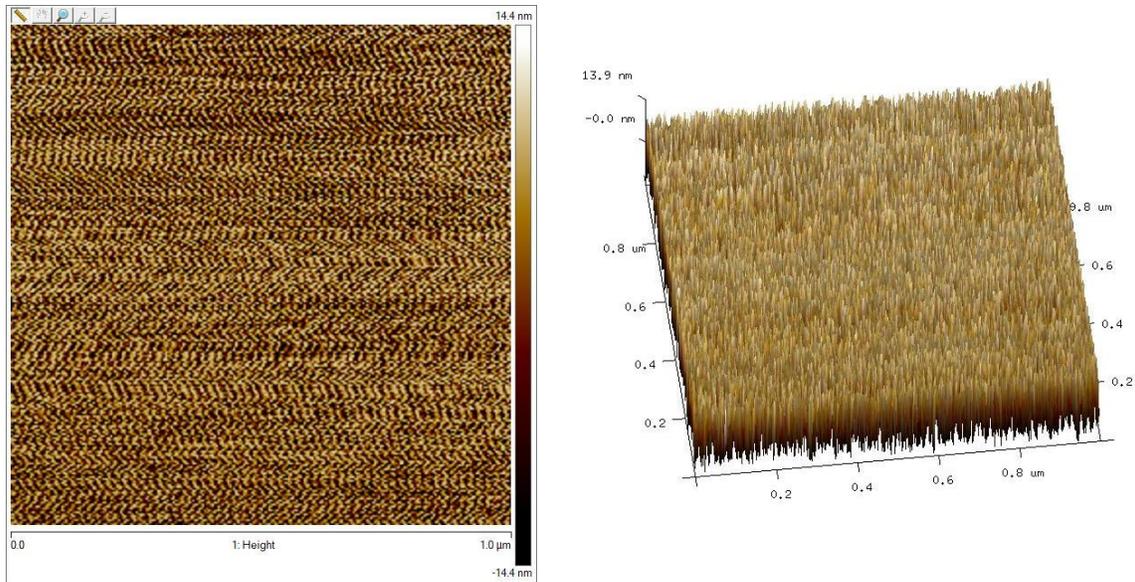


Imagen 1.2 Micrografías de AFM de placa de acero inoxidable en a) 2D y b) 3D.

A 2. Estudio de estabilidad de oxidación de sustratos

Para conocer la estabilidad del acero inoxidable en una atmosfera con el agente oxidante, se sometió el sustrato a diferentes temperaturas: 200, 300, 400 y 500 °C. Así mismo la oblea de Si se sometió a 500 °C. Para esto, se colocó el sustrato correspondiente sobre un soporte de cemento refractario dentro del tubo en el horno tubular con un flujo constante de N₂ a 60 sscm y de O₃ a 60 sscm por 3 h. Estas muestras fueron nombradas SS-200-blanco, SS-300-blanco, SS-400-blanco y SS-500-blanco, respectivamente para el caso del acero inoxidable, y Si-500-blanco para la oblea de Si.

Las placas de acero inoxidable después de estar expuestas a O₃ a diferentes temperaturas presentaron diferencias físicas como se muestra en las fotografías de la Imagen 1.3. La placa SS-200-blanco presenta cambios insignificantes en coloración, a diferencia de todas las demás. La placa SS-300-blanco presenta un tono dorado homogéneo, igual que la placa SS-400-blanco, pero de un color más intenso. Por otro lado, la placa SS-500-blanco es la que presenta la degradación física más evidente presentando una coloración dorado rojizo con algunas manchas.

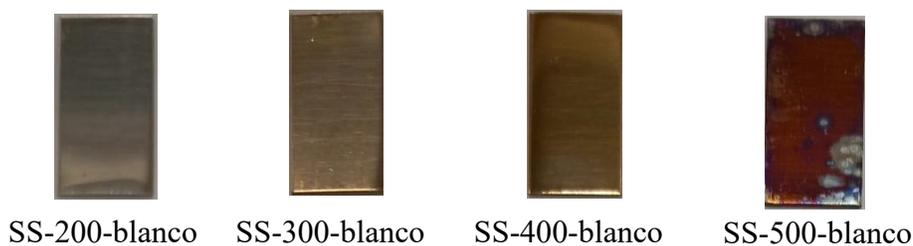


Imagen 1.3 Placas de acero inoxidable 316L después de estar expuestas a O_3 a temperaturas de 200, 300, 400 y 500°C, respectivamente.

Para comprobar la formación de un material sobre la superficie del sustrato se analizaron las superficies mediante micrografías de AFM, presentadas en la Imagen 1.4. Se observa que en todas ellas existe un cambio significativo en comparación con la Imagen 1.2, correspondiente a la micrografía del acero inoxidable 316L blanco. Así mismo, se observa que la muestra SS-200-blanco (Imagen 1.4a) presenta la formación de un material sobre la superficie con bandas poco definidas en comparación con las muestras SS-300-blanco (Imagen 1.4b) SS-400-blanco (Imagen 1.4c) y SS-500-blanco (Imagen 1.4d), quienes presentan la formación de un material sobre la superficie más notable y de manera más homogéneo. El tamaño de las partículas formadas varía entre 75 a 85 nm para SS-300-blanco, SS-400-blanco y SS-500-blanco, mientras que para SS-200-blanco no es posible realizar esta medición por la falta de partículas definidas.

De estas micrografías se obtuvo la rugosidad de los materiales con valores de $Ra_{1\mu}$ de 9.48, 8.69, 6.55 y 7.45 nm, para temperaturas de 200, 300, 400 y 500, respectivamente. Lo anterior puede estar relacionado con la homogeneidad del depósito del material, a mayor rugosidad menor homogeneidad del material formado. De este modo, SS-200-blanco es el material una superficie menos homogénea. Haciendo un análisis de profundidad al diferenciar el valor más alto del valor más bajo en 1μ de área de estudio, se obtuvieron alturas de 2.96, 1.72, 3.74 y 3.36 nm para SS-200-blanco, SS-400-blanco y SS-500-blanco, respectivamente. Estas profundidades corresponden al promedio de mínimo 4 micrografías. Se deduce que la temperatura no es un factor para el crecimiento de este material formado en la superficie ya que los valores presentan una diferencia de 0.78 nm, una diferencia poco significativa.

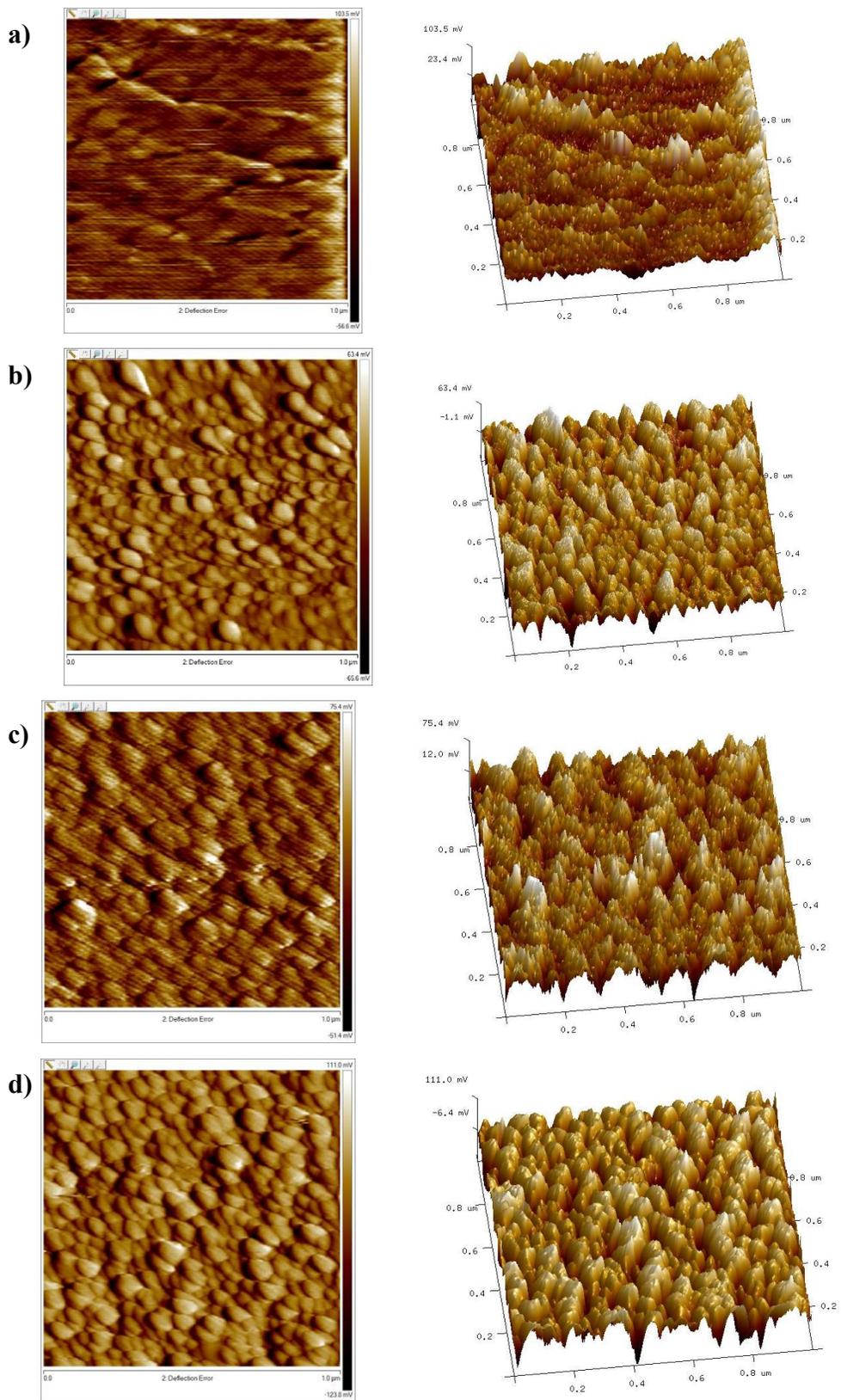


Imagen 1.4 Micrografías de AFM 2D y 3D de las pruebas de oxidación de acero inoxidable 316L. a) SS-200-blanco, b) SS-300-blanco, c) SS-400-blanco, y d) SS-500-blanco.

Para realizar el análisis del material formado sobre la superficie del sustrato a diferentes temperaturas se realizó la espectroscopía Raman. Los resultados se presentan en la Figura 3.8. Se encontró que sobre la superficie de todas las placas se formó un óxido de hierro. Para el caso del sustrato SS-200-blanco (línea roja) se identificó al Fe_3O_4 [134] con bandas poco definidas, presentando señales en 550 cm^{-1} con modo espectroscópico T_{2g} y una banda ancha entre 622 y 671 cm^{-1} con modo espectroscópico E_g característicos de Fe_3O_4 . La poca definición de las bandas de Raman puede ocurrir por la capa de óxido tan delgada y no homogénea (Figura 3.7 a) que se formó, ya que el láser del Raman puede estar llegando a detectar al sustrato, lo que ocasiona bandas poco definidas del material formado.

Para el caso de las placas SS-300-blanco (línea azul), SS-400-blanco (línea amarilla) y SS-500-blanco (línea verde) se encontró la formación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [134] con bandas bien definidas en desplazamientos Raman presentados en la tabla 3.1. Estas bandas coinciden bien con la literatura reportadas en 229 , 294 , 410 , 499 , 609 y 661 cm^{-1} [135,136]. Para el caso de la banda marcada como 1 presenta un modo espectroscópico A_{1g} , mientras que las bandas 2, 3, y 5 presentan un modo espectroscópico E_g [135,137]. La banda 6 alrededor de 670 cm^{-1} es representativo del desorden de la estructura cristalina del óxido de hierro. De este modo, la muestra SS-500-blanco representa una estructura cristalina más desordenada que hace que la banda débil a su lado (la banda 5) sea indetectable. Por otro lado, si bien el aumento de temperatura no influye directamente sobre el grosor de la película de óxido formada sobre la superficie del sustrato, sí afecta directamente sobre el tipo de óxido que se forma en su superficie variando de Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

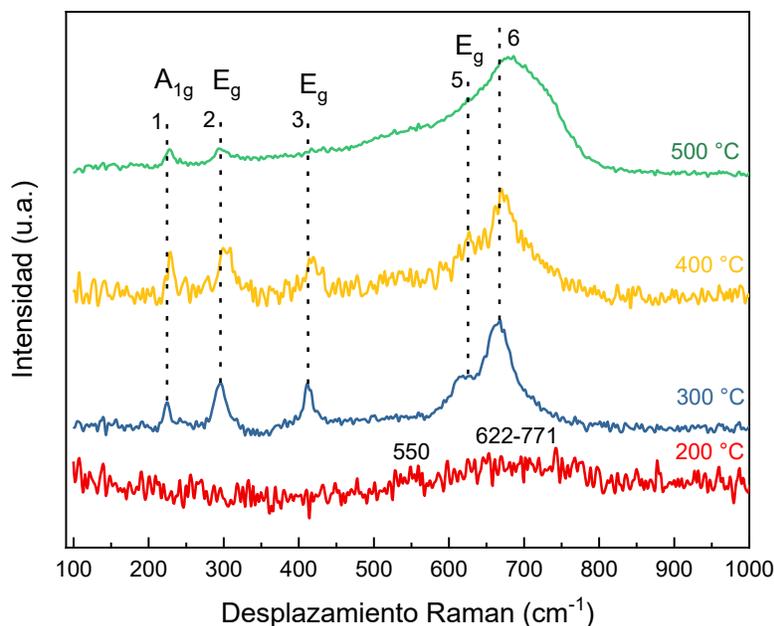


Imagen 1.5 Espectros Raman de las placas de acero inoxidable después de estar expuestas a O₃ a temperaturas de 200, 300, 400 y 500°C respectivamente

Tabla 1.1 Desplazamiento Raman de las pruebas de oxidación

Muestra	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)					
	1	2	3	4	5	6
SS-300-blanco	227	295	411	-	621	666
SS-400-blanco	227	304	420	-	627	670
SS-500-blanco	225	294	-	-	624	683
α -Fe ₂ O ₃ [135]	229	294	410	499	609	662

Finalmente, se realizó una prueba de oxidación con el sustrato de oblea de Si a 500 °C. Seguido se realizó su caracterización mediante espectroscopía Raman. Su espectro resultante se presenta en la Imagen 1.6. De aquí se pueden localizar las bandas características de la Oblea de Si, donde 520 cm⁻¹ corresponde a la presencia del Si, y 302 y 940 cm⁻¹ son señales intrínsecas de la oblea. Este espectro no muestra diferencias con aquel presentado en la Figura 3.5, lo que es indicación de la alta tolerancia de este sustrato contra la oxidación al interactuar con O₃ a 500 °C. Debido a este resultado, se omitieron pruebas a temperaturas inferiores.

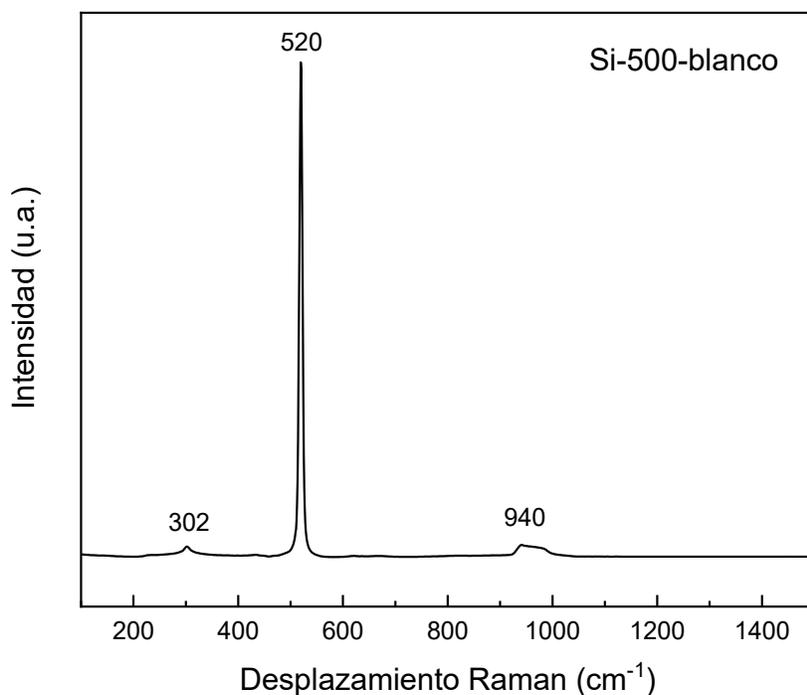


Imagen 1.6 Espectro Raman de la prueba de oxidación de Oblea de si a 500 °C.

A 1.2 Efecto de la distancia y flujo de gases

Se realizaron cambios en la distancia en la que se colocó el soporte refractario con el sustrato y cambios en el flujo de los gases. En la figura 3.13 se presentan las fotografías de las pruebas realizadas. Primero la Figura 3.13 a. corresponde a la variación de distancia, colocándose en la posición 2 (D2) como se mostró en la Figura 2.4. Se observa una coloración dorada suave. La Figura 3.13 b. corresponde a la placa de acero inoxidable 316L que fue llevada a reacción con un aumento de flujo de los gases a 120 sscm colocada en la posición 1. Esta muestra presenta una coloración e intensidad similar. Finalmente, las Figuras 3.13 c. y 3.13 d. corresponden a aquellas placas de acero inoxidable en reacción a 200 sscm de flujo de gases en las posiciones 1 y 2, respectivamente. La coloración de aquella en la posición 1 (Figura 3.13 c) presenta una coloración dorado más intenso que aquella en la posición 2. Para conocer el material que está depositado sobre la superficie de la placa del acero inoxidable son necesarias pruebas de caracterización física.

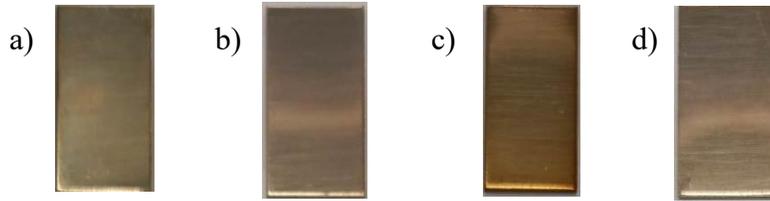


Imagen 1.7 Fotografías de a) SS-Mn-300-D2-5h-60G, b) SS-Mn-300-D1-5h-120G, c) SS-Mn-300-D1-5h-200G, y d) SS-Mn-300-D2-5h-200G

Se realizó la espectroscopía Raman para evaluar el material sobre la superficie y se encontraron señales que concuerdan con la formación de Fe_2O_3 según lo discutido en la sección 3.2. Las bandas particulares de cada espectro se encuentran en la tabla 3.2. Para el caso del SS-Mn-300-D2-5h-60G solo presentó dos bandas características del Fe_2O_3 , mientras que las bandas más débiles desaparecen. La desaparición de estas puede estar relacionada a la cristalinidad del material formado, recordando que se trata de un óxido de hierro formado sobre la superficie del acero inoxidable por la presencia del ozono y no del depósito de F_2O_3 proveniente de algún precursor. De este modo, puede estar ocurriendo que, al alejar el sustrato de la entrada de reactivos, el producto de la reacción (Mn_2O_3) no llega a la superficie de acero inoxidable, en cambio el ozono que no reacciona con el precursor alcanza la superficie y comienza el proceso de oxidación a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Pero, al tratarse de un flujo de gases de 60 sscm la oxidación puede estarse llevando a cabo de manera más lenta, de aquí que el espectro Raman no esté bien definido. Así mismo, la manera de que el producto no llegue hasta el sustrato en la posición 2 puede estar ocurriendo por la lenta evaporación del precursor, por lo que estaría llegando una cantidad de moléculas de este material tales que se vuelven el factor limitante, mientras que el ozono se halla en exceso. Tal exceso es el que estaría alcanzando al sustrato.

En el caso particular de la muestra que se realizó bajo un flujo de gases a 120 sscm, el espectro Raman muestra las 5 bandas características del Fe_2O_3 (Figura 3.14), tal como lo hacen SS-Mn-300-D1-5h-200G y SS-Mn-300-D2-5h-200G. El desfavorecimiento del incremento del flujo de gases sobre la reacción y el depósito de Mn_2O_3 puede deberse a la evaporación lenta que tiene el precursor. La razón de esto puede ser explicada de la misma manera que el caso anterior. Sin embargo, los espectros Raman se encuentran mejor definidos al haber más disposición de moléculas de O_3 al incrementar el flujo.

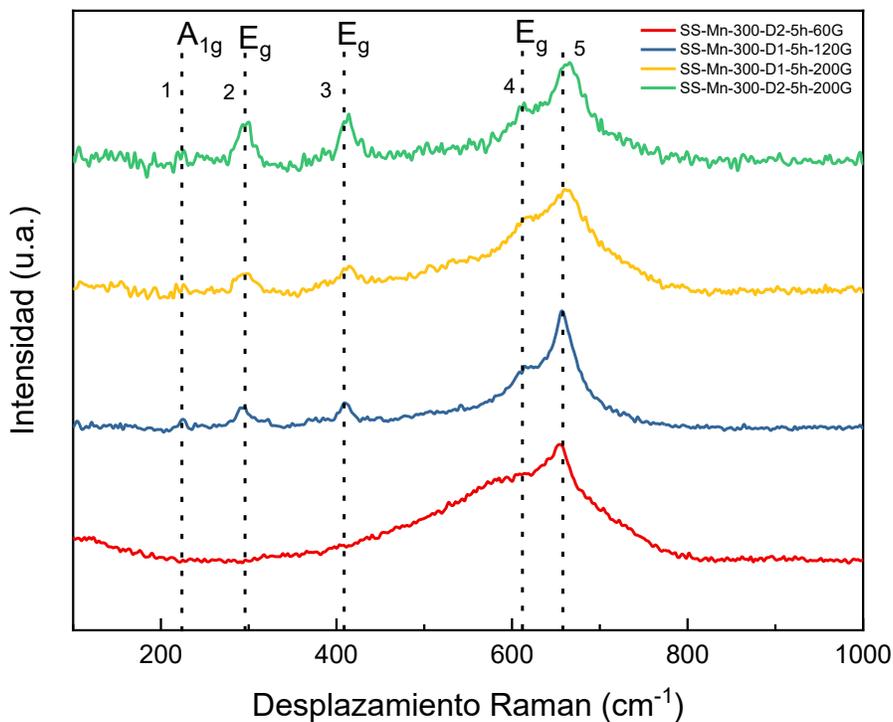


Imagen 1.8 Espectro Raman de SS-Mn-300-D2-5h-60G (rojo), SS-Mn-300-D1-5h-120G (azul), SS-Mn-300-D1-5h-200G (amarillo) y SS-Mn-300-D2-5h-200G (verde).

Tabla 1.2 Desplazamiento Raman de las muestras.

Muestra	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)				
	1	2	3	4	5
SS-Mn-300-D2-5h-60G				607	653
SS-Mn-300-D1-5h-120G	224	292	409	619	657
SS-Mn-300-D1-5h-200G	221	298	415	621	660
SS-Mn-300-D2-5h-200G	225	298	412	613	664

Tras los resultados obtenidos, se establece como ruta de reacción la que ocurre a 300 °C por 5 h, usando 0.2 g de $\text{Mn}(\text{thd})_3$ en un contenedor externo en un baño de aceite a 160 °C con un gas de arrastre de N_2 a 60 sscm y como agente oxidante O_3 a 60 sscm.