BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA

TESIS

ESTUDIO RAMAN *IN SITU* DE SUPERCAPACITORES CON ELECTRODOS DE MnO_2 y K-MnO_2

PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIATURA EN:

INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA:
ELIZABETH LÓPEZ LÓPEZ

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Israel Vivaldo de la Cruz- FCE
Dr. Enrique Quiroga González- IFUAP
Dra. Karina del Carmen Chávez Gómez- IFUAP

SINODALES
Dra. Castillo López Dulce Natalia- presidente
Dr. Davila Pintle Jose Antonio- secretario
Dra. Estevez Sánchez Karen Hariantty- Vocal

C. UNIVERSITARIA, PUEBLA. JULIO 2024

RESUMEN

Los supercapacitores, con tiempos de carga cortos, alta densidad de potencia y densidad de energía moderadamente alta, han atraído gran atención en todo el mundo como dispositivos prometedores de almacenamiento de energía debido a la creciente demanda de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos híbridos. La densidad de energía de los supercapacitores comerciales actuales sigue siendo baja, lo que los hace incapaces de satisfacer las crecientes demandas energéticas de los dispositivos electrónicos del futuro. En la actualidad se busca que los procesos de obtención y almacenamiento de energía sean amigables con el ambiente. Es por esto que la tesis se ha centrado en la construcción y caracterización de supercapacitores elaborados con óxido de manganeso (MnO_2) y óxido de manganeso con inserción de iones de potasio (K-MnO_2) empleando un electrolito a base de hidróxido de potasio. Estos materiales se destacan debido a su alta capacitancia, buen rendimiento de reacción y baja toxicidad.

Se elaboraron electrodos para supercapacitores a partir de pastas compuestas con el material activo. Estos electrodos se caracterizaron con diferentes técnicas. Utilizando las técnicas de espectroscopía Raman y difracción de rayos X, se identificaron las fases del óxido de manganeso. Además, se determinó el band gap de los materiales empleando la espectroscopía ultravioleta-visible. Mediante voltamperometría cíclica, se analizó la capacitancia del material activo, y también se observaron picos atribuidos a efectos faradaicos. Se realizó una comparación en las capacitancias obtenidas con estos materiales y se observó un incremento en el material que tiene inserción de iones de potasio de 17 veces más en comparación al material sin inserción de K^+, esto posiblemente al mejoramiento de la conductividad de óxido del manganeso.

En la literatura, existe una amplia discusión sobre los mecanismos de almacenamiento de energía del óxido de manganeso, pero escasa investigación acerca de las reacciones intermedias que ocurren durante este proceso. Por esta razón, se desarrolló un experimento que combina dos técnicas de caracterización: la voltamperometría cíclica y la espectroscopia Raman *in situ*. El objetivo es realizar un barrido de voltajes mientras se toman espectros Raman simultáneamente, con el fin de observar cambios en los espectros atribuidos a procesos de óxido-reducción a diferentes potenciales. Esto permite dilucidar las reacciones intermedias durante el proceso de carga y descarga del capacitor.

ABSTRACT

Supercapacitors, with short charging times, high power density, and moderately high energy density, have attracted significant attention worldwide as promising energy storage devices due to the increasing demand for portable electronic devices and hybrid electric vehicles. The energy density of current commercial supercapacitors remains low, making them unable to meet the rising energy demands of future electronic devices. Currently, obtaining and storing energy is sought to be environmentally friendly. This is why the thesis has focused on constructing and characterizing supercapacitors made with manganese oxide (MnO_2) and manganese oxide doped with potassium ions (K-MnO_2) using an electrolyte based on potassium hydroxide. These materials stand out due to their high capacitance, good reaction performance, and low toxicity.

Electrodes for supercapacitors were made from pastes composed of the active material. These electrodes were characterized with different techniques. Using Raman spectroscopy and X-ray diffraction techniques, the phases of manganese oxide were identified. In addition, the band gap of the materials was determined using visible ultraviolet spectroscopy. Using cyclic voltammetry, the capacitance of the active material was analyzed, and peaks attributed to faradaic effects were also observed. A comparison was made in the capacitances obtained with these materials, and an increase in the doped material of 17 times more was observed compared to the undoped material, possibly due to the improvement in the conductivity of manganese oxide.

In the literature, there is extensive discussion on the energy storage mechanisms of manganese oxide, but more research is needed on the intermediate reactions that occur during this process. For this reason, an experiment was developed that combines two characterization techniques: cyclic voltammetry and Raman spectroscopy. The objective is to perform a voltage sweep while simultaneously recording Raman spectra to observe changes in the spectra attributed to oxidation-reduction processes at different potentials. This allows us to elucidate the intermediate capacitor charging and discharging reactions.

Dedicatoria

A mis padres, mi hermano y hermanas.

Agradecimientos

A mi familia, mis padres y hermanos por su apoyo incondicional, paciencia y palabras de aliento durante todo este tiempo.

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y a la Facultad de Ciencias de la Electrónica por brindarme los espacios para mi formación profesional. También al laboratorio de energía del IFUAP por sus instalaciones, laboratorios y equipo para realizar el desarrollo experimental de este trabajo.

Al proyecto ciencia de frontera FORDECYT 21077de CONAHCYT por el apoyo financiero.

Mi más sincero agradecimiento para mis asesores;

> *Dr. Israel Vivaldo, por su apoyo, gracias por tomarse el tiempo de leer este trabajo y aportarme las correcciones y comentarios para mejorarlo.*
>
> *Dr. Enrique Quiroga, por brindarme el espacio de trabajo en el laboratorio, su tiempo para resolver mis dudas y sus aportes en el desarrollo de este trabajo.*
>
> *Dra. Karina, agradezco por su tiempo dedicado a resolver mis dudas, sus aportes, recomendaciones, por poner su plena atención durante todo el proceso, su disponibilidad y paciencia que me permitieron finalizar este trabajo. Sin su apoyo esto no hubiera sido posible.*

A mi comité sinodal, Dra. Dulce, Dra. Karen y Dr. José Antonio, por su tiempo dedico para leer este trabajo por sus recomendaciones y comentarios para enriquecerlo.

Al Dr. Xairo por dedicar su tiempo en leer esta tesis, por compartir sus conocimientos y consejos durante cada etapa de este trabajo.

Estoy profundamente agradecida con la vida, porque me ha brindado la oportunidad de rodearme de personas incondicionales a lo largo de este camino;

Compañeros y amigos del laboratorio, Sam, Javier y Farid por cada palabra de aliento, consejos y críticas a mi trabajo, por los buenos y malos momentos. Hicieron este proceso más ameno.

A mis amigos de la facultad, por su amistad, sus consejos, las pláticas, gracias por estar y compartir conmigo el final de esta etapa.

INDICE

CAPÍTULO 1 1
INTRODUCCIÓN 1
1.1 Antecedentes 1
1.2 Justificación 2
1.3 Objetivo general 3
1.3.1 Objetivos específicos 3
1.4 Hipótesis 3
CAPÍTULO 2 5
MARCO TEÓRICO 5
2.1 Supercapacitor 5
2.2 Tipos de supercapacitores 6
2.2.1 Supercapacitores electroquímicos de doble capa “EDLC”. 7
2.2.2 Supercapacitores híbridos. 9
2.2.3 Supercapacitores con pseudocapacitancia. 9
2.3 Electrodos 12
2.3.1 Electrodos basados en óxidos metálicos. 13
2.3.2 Óxido de manganeso (MnO_2). 13
2.4 Electrolito 14
2.4.1 Electrolito acuoso. 15
2.4.2 Mecanismo de almacenamiento del MnO_2 en supercapacitores. 15
2.5 Técnicas de caracterización 15
2.5.1 Difracción de rayos X (DRX). 15
2.5.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) 16
2.5.3 Espectroscopía Raman. 17
2.5.3.1 Raman in situ. 19
2.5.4 Voltamperometría cíclica. 19
2.5.5 Espectroscopía de impedancia (EIS). 20
CAPÍTULO 3 22
METODOLOGÍA 22
3.1 Obtención del material 23
3.1.1 Síntesis del K- MnO_2. 23
3.2 Fabricación de electrodos 23

3.2.1 Limpieza de la malla. 24
3.2.2 Pasta del electrodo. 24
3.3 Técnicas de caracterización 26
3.3.1 Difracción de rayos X. 26
3.3.2 Espectroscopía de absorción ultravioleta visible UV-Vis. 27
3.3.3 Voltamperometría cíclica. 28
3.3.4 Espectroscopía Raman in situ 29
3.3.5 Impedancia 30
CAPÍTULO 4 31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN 31
4.1 Caracterización química estructural de los óxidos de manganeso 31
4.1.1 Análisis DRX de los óxidos de manganeso. 31
4.1.2 Caracterización por espectroscopía Raman de los óxidos. 32
4.1.3 Caracterización por espectroscopía ultravioleta visible UV-vis. 33
4.2 Caracterización electroquímica de los electrodos 33
4.2.1 Voltamperometría cíclica de los electrodos. 33
4.2.2 Impedancia. 41
4.3 Espectroscopía Raman 44
4.3.1 Caracterización de los electrodos. 44
4.3.2 Espectroscopía Raman in situ $MnO_{2.}$ 46
4.3.3 Espectroscopía Raman in situ K-$MnO_{2.}$ 47
CAPÍTULO 5 49
CONCLUSIONES 49
Bibliografía 50

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La energía desempeña un papel fundamental en el desarrollo y el progreso, convirtiéndose en un componente esencial para diversos aspectos de la sociedad. En este contexto, el almacenamiento y suministro de energía adquieren una importancia crucial, especialmente en el marco del proceso de descarbonización de la economía energética global, que se llevará a cabo de manera progresiva.

El constante avance de los dispositivos electrónicos portátiles ha generado una creciente demanda de energía, impulsando así la innovación en los dispositivos de almacenamiento energético. Este fenómeno no solo responde a la necesidad de abastecer la creciente cantidad de dispositivos, sino que también se alinea con el objetivo más amplio de transitar hacia fuentes de energía más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

En la actualidad, enfrentamos el desafío de desarrollar sistemas de almacenamiento de energía que sean eficientes, estables y capaces de proporcionar una potencia elevada. Los supercapacitores se destacan entre otros dispositivos, como las baterías, gracias a su capacidad para ofrecer una potencia instantánea considerable, siendo capaces de suministrar grandes corrientes en un corto período de tiempo. Además, presentan una notable cantidad de ciclos de carga y descarga, como se destaca en otros estudios (Raza, 2018).

En 1957 se patentó el primer supercapacitor a manos del ingeniero eléctrico H.E. Becker, quien trabajaba para la compañía General Electric (GE) (Garbes, 2013). Para crear este primer supercapacitor, el ingeniero Becker se basó en el principio de aumento de área de las placas, cambiando totalmente la cerámica entre las placas por un material principalmente poroso de carbón en dispersión electrolítica, con el objetivo de aumentar la capacidad a través del aumento del área de las placas (Frackowiak, 2001). Posteriormente, se empezó a utilizar el dióxido de rutenio (RuO_2) como electrodo, obteniendo una disminución drástica en la resistencia interna que caracterizaba a los primeros supercapacitores, haciéndolos mucho más rentables y permitiendo su

uso como medios de almacenamiento de energía en el campo de la automatización (Brian, 2012; Conway, 1991).

Dadas las características mencionadas anteriormente, los capacitores electroquímicos se utilizan habitualmente en aplicaciones que requieran de una alta potencia en tiempos cortos. Los supercapacitores se están utilizando cada vez más para aplicaciones industriales, ya que compaginan con la energía verde. Al tener la propiedad de almacenar energía de manera rápida, una aplicación que se ha desarrollado es el freno regenerativo, el cual se emplea en los autos eléctricos. En esta aplicación, las cargas y descargas rápidas del supercapacitor permiten que el auto recobre parte de la energía perdida en el frenado con el objetivo de mejorar la autonomía. También existen sistemas híbridos con baterías y supercapacitores para mejorar la autonomía de carga de este tipo de vehículos (Powers, 2016). En el caso de los supercapacitores más pequeños, principalmente aquellos que se pueden integrar en módulos, estos se han implementado en el almacenamiento de energía (Yiou, 2015).

El desempeño de los supercapacitores se puede evaluar en términos de las propiedades electroquímicas, mismas que dependen de las propiedades de los electrodos y del electrolito (Raza, 2018). Se han probado diversos materiales que pueden acumular carga de forma rápida, que es la característica principal de los supercapacitores (Lobato, 2017). Además del carbón activado, el material más usado para los electrodos de supercapacitores ha sido el RuO_2, el cual presenta buenas propiedades de capacitancia específica; sin embargo, al ser un material costoso y con efectos negativos al medioambiente, se han buscado alternativas, como lo son otros óxidos metálicos, entre los que destaca el dióxido de manganeso (MnO_2).

Dado que éste presenta varios estados de oxidación, su síntesis por lote tiene mayor producción de material, genera menor impacto ambiental y tiende a ser un material con alta capacitancia en su uso para electrodos de supercapacitores, esto lo hace un material de interés para uso en supercapacitores.

1.2 Justificación

La demanda de dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes y con enfoque sustentable, ha convertido a los supercapacitores en una gran alternativa en aplicaciones donde se

requiere alta potencia instantánea. Sobre todo, están llamando la atención por su bajo costo, durabilidad y relativamente alta capacitancia específica los basados en electrodos de carbón/MnO_2. A pesar del buen desempeño del MnO_2 como almacenador de carga en un supercapacitor, aún no se conoce a ciencia cierta cuál es su mecanismo de almacenamiento. Podría ser por medio de intercalación superficial de iones, reacciones electroquímicas superficiales, o separación de cargas por la formación de una doble capa electroquímica en el electrolito cercano a la superficie del electrodo. Por lo que en este trabajo se propone estudiar la interacción electrodo-electrolito por medio de espectroscopía Raman *in situ*, con el objeto de obtener información de los procesos que se llevan a cabo para el almacenamiento de energía.

1.3 Objetivo general

Estudiar los cambios estructurales y composicionales en la superficie de electrodos de MnO_2 y K- MnO_2 en supercapacitores acuosos por medio de estudio Raman *in situ.*

1.3.1 Objetivos específicos

- Incorporar K^+ al óxido de manganeso mediante un tratamiento térmico.
- Caracterizar los óxidos de manganeso por diferentes técnicas, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis) y espectroscopía Raman.
- Ensamblar electrodos para supercapacitores acuosos empleando MnO_2 comercial y K-MnO_2.
- Evaluar electroquímicamente los supercapacitores ensamblados.
- Analizar e identificar los cambios en la química superficial en los electrodos de óxidos de manganeso durante el proceso de carga y descarga empleando espectroscopia Raman *in situ.*
- Correlacionar los resultados de los electrodos de MnO_2 comercial y K-MnO_2.

1.4 Hipótesis

El uso de óxidos de manganeso como electrodos para supercapacitores realizando una comparación entre MnO_2 comercial y K-MnO_2 nos entregará diferente capacitancia y procesos en la caracterización electroquímica. Así como diferentes reacciones que se podrán analizar con Raman *in situ.*

Obtener una comprensión precisa de la evolución de los procesos químicos en la superficie es esencial para entender a fondo el proceso de carga y descarga. Este conocimiento, aplicado con el propósito

específico de mejorar los supercapacitores, puede desempeñar un papel fundamental en el avance de estas tecnologías.

CAPÍTULO 2
MARCO TEÓRICO

2.1 Supercapacitor

El supercapacitor también llamado supercondensador o condensador electroquímico representa a una clase única de dispositivos de almacenamiento de energía que ofrece alta potencia, larga vida útil y rápidas velocidades de carga y descarga. Con una gama de aplicaciones que van desde la electrónica portátil, vehículos eléctricos híbridos, la gestión de la energía a escala industrial y centrales de energía renovable (Garbes, 2013).

Los supercapacitores están constituidos por un par de placas conductivas, generalmente llamados colectores de corriente que están cubiertos por algún material que funciona como electrodo, las cuales se encuentran separadas por un medio aislante o un dieléctrico. Su funcionamiento se asemeja al de un capacitor de mayor escala o alta capacidad (Frackowiak, 2001).

El capacitor presenta una relación lineal entre la carga almacenada (Q) y el voltaje de operación (V) como se representa en la ecuación (1).

$$Q = CV \quad \textbf{Ec.1}$$

Donde C es la capacitancia, una constante en el rango de voltaje aplicado. La capacitancia es una medida de la posibilidad de almacenar carga de un capacitor, así como uno de los parámetros clave para la evaluación de la eficiencia del dispositivo. Experimentalmente, la capacitancia se puede calcular con el área bajo la curva (dividida entre la velocidad de barrido) de un voltamperograma cíclico (Figura 2.1 a) obtenido con la técnica de voltamperometría cíclica (CV). Así mismo, la capacitancia se puede calcular con la pendiente de la curva de descarga por medio de la técnica de carga-descarga galvanostática (GCD) (Figura 2.1 b).

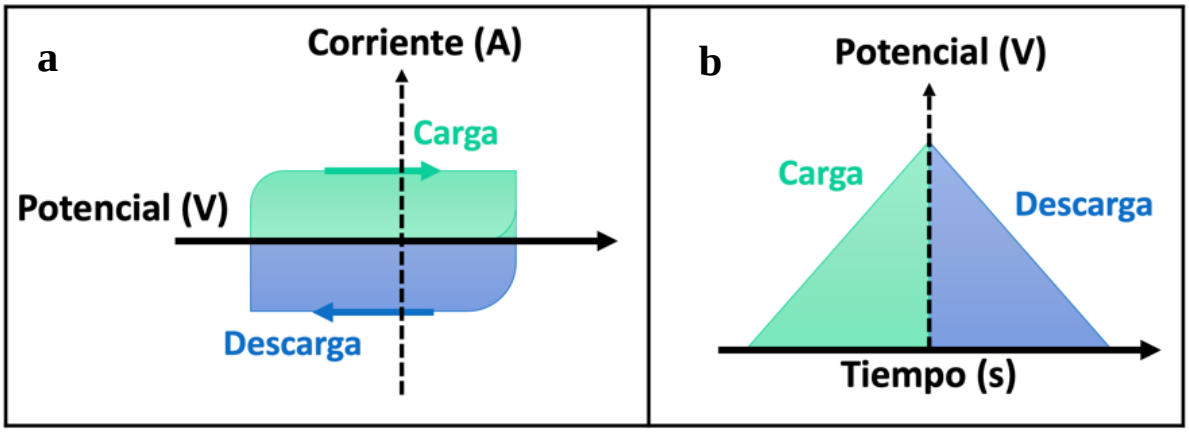


Figura 2.1 *Ilustración de las curvas de un capacitor electroquímico obtenidas con las técnicas de a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática.*

En la actualidad la baja energía específica (Wh/kg) de los capacitores electroquímicos es un impedimento para su aplicación generalizada. Entre las estrategias que se han propuesto y utilizado para aumentar la energía específica se incluyen: i) electrolitos que permiten una ventana de potencial mayor, ii) materiales de electrodo nanoestructurados, iii) materiales que almacenan carga a través de pseudocapacitancia; en la cual se almacena la carga mediante el uso de reacciones redox en el electrodo. Para favorecer estos procesos redox los materiales deben tener sitios activos que permitan reacciones reversibles superficiales y de intercalación. Esta característica de energía específica desfavorable en los capacitores electroquímicos es una oportunidad de mejora e investigación que se puede abordar con el estudio de los mecanismos de almacenamiento de energía.

2.2 Tipos de supercapacitores

Los supercapacitores se pueden clasificar según la composición del material dieléctrico o del conductor usado para su constitución, existen diferentes tipos de almacenamiento de energía en supercapacitores y a continuación se muestra un esquema de la clasificación de los supercapacitores en la figura 2.2.

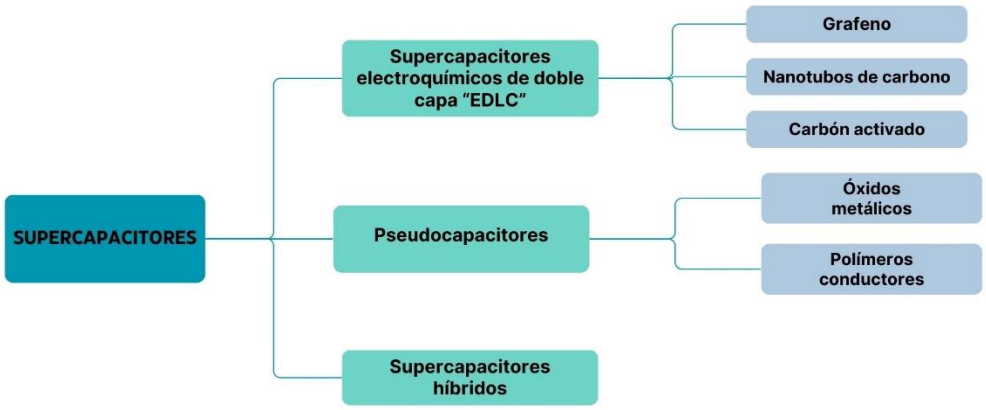


Figura 2.2. *Esquema de clasificación de los supercapacitores.*

2.2.1 Supercapacitores electroquímicos de doble capa "EDLC".

Los supercapacitores EDLC por sus siglas en inglés (Electrochemical Double-Layer Capacitor) tienen una densidad de energía más alta que los capacitores convencionales, debido a su máximo espacio superficial efectivo y sus pequeñas distancias en la separación de la carga, usan sus dos capas de carga cuando se le aplica un voltaje a un electrodo inmerso en una sustancia electrolítica. Los electrodos en un EDLC son construidos en carbono altamente poroso, dando como resultado una superficie con una amplia relación de volumen (Brian, 2012).

La figura 2.3 muestra el esquema de constitución de un supercapacitor electroquímico de doble capa (EDLC). Constituido por dos electrodos de carbono, cada uno con una doble capa de interfaz electrolítica de carga. La pequeña separación para las capas electrolíticas y la gran área de superficie producen capacitancias en el orden de los 40 - 60 F/cm^3 (A.Burke, 2009) (M.Conte, 2010) La energía necesaria para entrar en el campo de ruptura es extremadamente alta, en relación con los capacitores convencionales. Es necesario establecer que el EDLC, no debe ser confundido con un capacitor electrolítico, el capacitor electrolítico cuenta con dos láminas metálicas como electrodos, suele usarse tantalio o aluminio, una de ellas posee una superficie oxidada, separadas por un papel electrolítico húmedo y enrollado de forma tubular (Conway, 1991).

La capa de óxido forma el dieléctrico, la delgadez y el alto voltaje de ruptura entregan valores capacitivos relativos a un capacitor de lámina sólida. Un EDLC posee una capacitancia volumétrica en el orden de 10^6 y 10^8, comparado con un capacitor electrolítico del mismo tamaño. Sin embargo, el voltaje de trabajo de un EDLC está por 10^{-2}, comparado con un electrolítico, la

densidad energética de un EDLC comercial está por 10^2 y 10^3, con relación a un electrolítico (Mendez Garces, 2020).

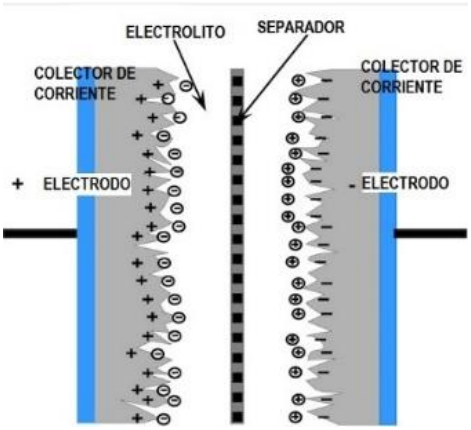


Figura 2.3. *Esquema de un supercapacitor EDLC* (Brian, 2012).

Por otro lado, el capacitor EDLC se identifica por la simetría en sus curvas CV y GCD (Figura 2.4 a y b). El voltamperograma cíclico tiene forma rectangular, lo cual indica que el electrodo tiene corrientes de carga y descarga reversibles, baja resistencia y reacciones redox no perceptibles (Dupont & Donne, 2015). La Figura 2.4 b muestra un gráfico GCD típico de un EDLC (Malaie & Ganjali, 2021), que se caracteriza por una variación lineal del potencial (3 electrodos) con el tiempo.

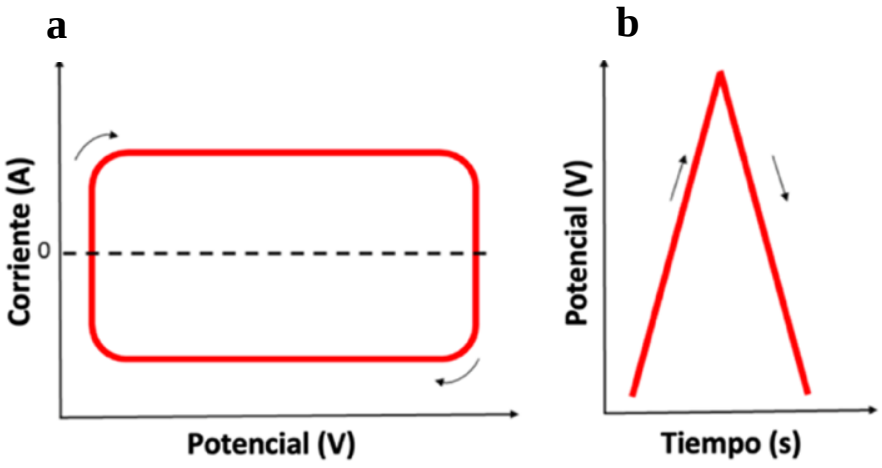


Figura 2.4. *Gráficos del comportamiento ideal de un capacitor EDLC en a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática (Tomada y modificada de Malaie y Ganjali, 2021).*

2.2.2 Supercapacitores híbridos.

Una alternativa son los sistemas híbridos que combinan procesos no farádicos y farádicos para almacenar carga. Un EDLC híbrido puede almacenar cantidades de energía mucho mayores al de un EDLC típico, sin la necesidad de sacrificar la estabilidad y el ciclo de accesibilidad, ambos consisten en las mayores limitaciones de los pseudocapacitores (Yoshida, 2013).

2.2.3 Supercapacitores con pseudocapacitancia.

El concepto de pseudocapacitancia surge por la propia necesidad de investigación en los supercapacitores y por la descripción de un nuevo modelo de almacenamiento de energía, dado que se descubrió que, si se trataba de explicar con la capacitancia clásica, la mayoría de la acumulación de carga en los supercapacitores era resultado de una deficiencia eléctrica, la cual se produce por la interacción que existe entre los iones de los materiales que interactúan (Powers, 2016).

El mecanismo de la pseudocapacitancia se basa en un proceso de carga Faradaica (transferencia de electrones a través de la interfaz del electrodo por oxidación o reducción de una especie química) que puede ser reversible o irreversible como se ilustra en la figura 2.5. En el proceso reversible, no se producen especies químicas nuevas durante las reacciones químicas (oxidación/reducción), y se producen especies nuevas en el proceso faradaico irreversible (Yiou, 2015) (Lobato, 2017).

La pseudocapacitancia depende intrínsecamente del tamaño y la morfología de las partículas. Por otro lado, la pseudocapacitancia extrínseca solo es accesible en superficies no estructuradas. Más adentro del bulto, el mismo material no muestra pseudocapacitancia debido a las transformaciones de fase durante el proceso de almacenamiento de iones (Ke, 2016).

Para construir este tipo de electrodos, los materiales más utilizados son polímeros conductores y óxidos metálicos estos últimos se emplean debido a sus propiedades morfológicas y estados de oxidación (Wang J. D., 2016) (Naoi, 2008). La pseudocapacitancia de este tipo de supercapacitores puede ser muchas veces (10 a 100) mayor que la capacitancia de un EDLC.

Una de las principales diferencias que existe entre los supercapacitores con pseudocapacitancia y los EDLC, es que en estos últimos la carga se almacena de manera electroestática, mientras que

en los supercapacitores con pseudocapacitancia las cargas se almacenan de forma faradaica, es decir, con la transferencia de carga entre un electrodo y un líquido electrolítico (Mendez Garces, 2020).

Las combinaciones de los materiales con los que se han realizado varias pruebas son: dióxido de rutenio (RuO_2), óxido de cobalto (CO_3O_4), óxido de níquel (NiO), óxido de vanadio (V_2O_5), hidróxido de níquel ($Ni(OH)_2$), óxido de manganeso (MnO_2); siendo el MnO_2 el que mejores cualidades presenta, además de ser un material abundante en la tierra y por lo tanto tiene menor costo ambiental (Wang J. D., 2016).

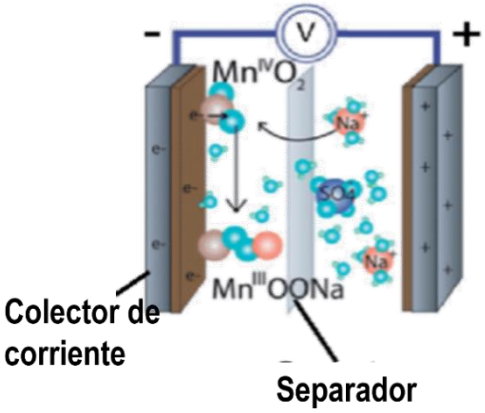


Figura 2.5. *Esquema de un supercapacitor (pseudocapacitancia)*

La Figura 2.6 muestra los gráficos con el comportamiento esperado de las 2.6 caracterizaciones electroquímicas de un pseudocapacitor. El perfil CV (Figura 2.6a) es similar a la de un EDLC, pero presenta procesos redox reversibles, distintos a los de una batería; aquí la reacción faradáica no ocurre en un potencial fijo sino en un intervalo continuo. Los procesos redox se pueden identificar en un voltamperograma como pares de picos anódicos y catódicos. El pico se produce a partir de los efectos combinados de altas tasas de transferencia de masa en el electrodo seguido por el agotamiento progresivo del reactivo en la capa de difusión (Elgrishi et al., 2018). En la curva GCD (Figura 2.6b) se presenta un comportamiento lineal y triangular (Malaie & Ganjali, 2021).

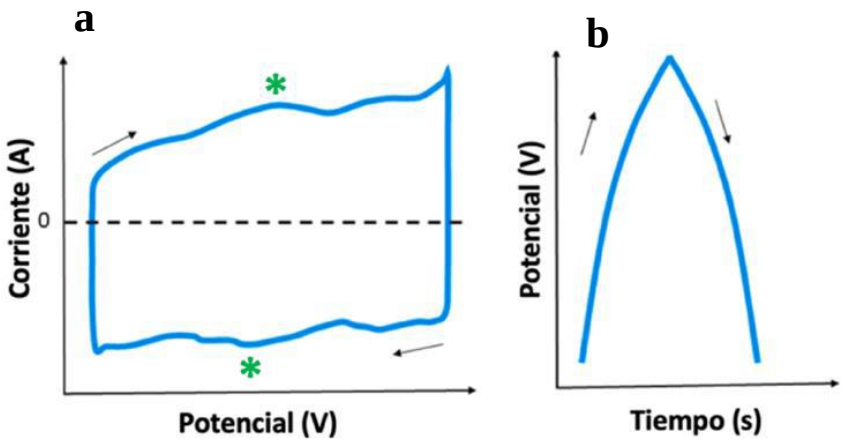


Figura 2.6. *Gráficos del comportamiento de un pseudocapacitor en a) voltamperometría cíclica y b) carga-descarga galvanostática (Tomada y modificada de Malaie y Ganjali, 2021).*

2.2.3.1 Supercapacitores basado en materiales polímeros conductores.

Los supercapacitores que disponen de materiales polímeros conductores disponen de las siguientes características:

- Pseudocapacitancia alta
- Bajo costo
- Buena conductividad eléctrica

El funcionamiento de estos se produce gracias a que después del proceso de carga del capacitor, también llamado proceso de dopado, los polímeros del capacitor se vuelven electrónicamente conductores (Naoi, 2008).

Cabe destacar que la finalidad principal de un supercapacitor de este tipo es la de entregar energía específica en un periodo de tiempo muy corto generalmente en el orden de los segundos o menos (Mangostino, 2001).

2.2.3.2 Supercapacitores basados en compuestos metal-óxidos.

Este tipo de supercapacitor puede generar una pseudocapacitancia en el proceso de carga, esto resulta beneficioso, ya que además de obtener capacitancia tradicional por la doble capa, se agrega la capacitancia generada de manera simultánea por las reacciones faradaicas. Un ejemplo es un metal-óxido es el dióxido de rutenio (RuO_2). Su capacitancia es muy alta en comparación a otros materiales, esto es debido a su estructura con protones que se intercalan entre sus enlaces. La densidad de almacenamiento de energía de este tipo de material es muy elevada (Halper, 2006)

En la figura 2.7, se muestran algunos materiales empleados en el desarrollo de supercapacitores con pseudocapacitancia. Diversos óxidos de la familia de los metales de transición, como los óxidos de níquel (NiO), el óxido de cobalto (CO_3O_4), el dióxido de rutenio (RuO_2), se puede observar que el dióxido de manganeso (MnO_2) resalta de otros al tener mayor capacitancia y que ha sido intensamente estudiado como material para electrodos de supercapacitores debido a sus estructuras mesoporosas (Wang Y. W.-W., 2015; Zhi, 2013). Convirtiéndolos, en materiales prometedores debido a las altas áreas superficiales específicas y sus distribuciones de tamaño de poro. Las interacciones efectivas entre electrodos y electrolitos favorecen una tasa de transporte rápida de especies iónicas en el electrodo a granel y en la interfaz electrodo/ electrolito, lo que les da a estos materiales altas capacitancias específicas (Chen, 2010).

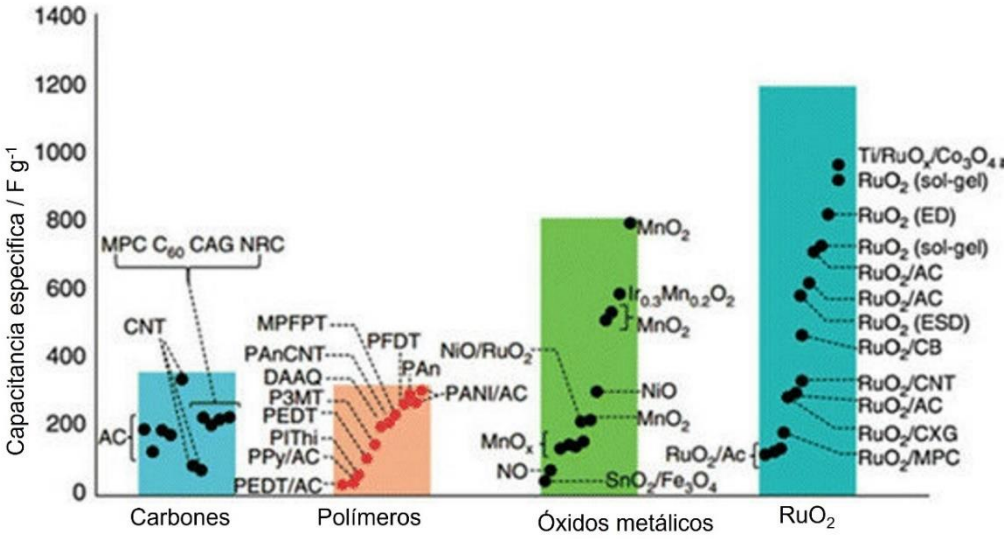


Figura 2.7. *Materiales en electrodos para pseudocapacitores* (Wang J. D., 2016)

2.3 Electrodos

Un electrodo en un supercapacitor es una superficie en donde ocurren reacciones de óxido-reducción. Por lo que los procesos que tienen lugar en la interfase metal-solución de cualquier metal en contacto con un electrolito, no se pueden medir de una manera absoluta. Los electrodos del supercapacitor no se encuentran independientes; estos se mantienen separados por una membrana permeable, la cual funciona como un aislante para proteger el supercapacitor de un posible cortocircuito (El-Kady, 2015).

Los electrodos se colocan junto con un electrolito, donde el electrolito debe tener la característica de ser un conductor iónico, ya que servirá como conexión conductora entre los electrodos a través del separador aislante. El electrodo y electrolito se colocan en una estructura hermética, con el objetivo de que el comportamiento a través de toda su vida útil sea estable. Pero las características del electrodo y el electrolito son diferentes dependiendo del tipo de supercapacitor (Zhong, 2015). En los supercapacitores del tipo EDLC suelen fabricarse como aerogeles o soles y en los pseudocapacitancia se pueden usar las técnicas mediante deposición de un óxido metálico (Faraldos, 2011).

2.3.1 Electrodos basados en óxidos metálicos.

Los electrodos con óxidos metálicos son los más utilizados en la actualidad para el desarrollo de supercapacitores, dado a sus propiedades estructurales, estabilidad química y porque cuentan con varios estados de oxidación (Vankeirsbilck, 2002).

2.3.2 Óxido de manganeso (MnO_2).

El manganeso se encuentra dentro de los elementos de la tabla periódica en el grupo de los metales de transición, así que pude formar compuestos con estados de oxidación desde +1 hasta +7, y los más comunes son +2, +4 y +7. Esto da origen a la formación de diferentes compuestos y uno de los más importantes en el óxido de manganeso (MnO_2) (Ipinza, 2007).

Al ser un metal de transición el óxido de manganeso (MnO_2) sus características eléctricas, magnéticas y electroquímicas nos da un comportamiento de tipo pseudocapacitivo. De los materiales más estudiados para pseudocapacitancia son el óxido de rutenio (RuO_2) y el óxido de manganeso (MnO_2) por su alta capacitancia específica, ciclabilidad y densidad. Sin embargo, el (MnO_2) tiene menor costo monetario y ambiental, también por su abundancia en la naturaleza (es el 12 elemento más abundante en la tierra) (Devi, 2023).

El óxido de manganeso (MnO_2) es uno de los materiales más prometedores por su potencial en aplicaciones de pseudocapacitancia, esto debido a la influencia de su estructura morfológica, el

óxido de manganeso (MnO_2) ya que presenta varias fases cristalinas (alpha (α), beta (β), gamma (γ) y delta (δ)) cada una de ellas con diferente capacitancia especifica (Burton B. B., 2009).

En la siguiente tabla se muestra la capacitancia específica de cada fase mencionada.

Tabla 2.1. *Capacitancias específicas de las distintas fases del óxido de manganeso (MnO_2)* (Devi, 2023)

Estructura/fase	*Capacitancia (F/g)*
α - MnO_2	168
β - MnO_2	5
γ - MnO_2	30

La importancia del estudio de los electrodos con óxidos metálicos es para el desarrollo de electrodos con alta densidad de energía y con ciclados estables en supercapacitores (Vankeirsbilck, 2002). Las propiedades del óxido de manganeso (MnO_2), como electrodo en supercapacitores es que a comparación con otros óxidos metálicos, éste tiene una mayor capacitancia y estabilidad en el ciclado, a excepción del RuO_2, que es el óxido por excelencia en capacitancia específica, pero si empleamos el MnO_2 con otro tipo de aditivos su conductividad como electrodo mejora (Bisquert, 2005).

2.4 Electrolito

El electrolito, que significa sal + disolvente, es un elemento importante de los supercapacitores, ya que proporciona conductividad iónica y la compensación de carga resultante en ambos electrodos de una celda (Brousse, 2007). Dentro de un supercapacitor, el electrolito no solo juega un papel fundamental en las reacciones redox reversibles para el almacenamiento de carga eléctrica, sino que también predice el rendimiento de un supercapacitor (Toupin, 2002).

Los factores importantes para elegir un electrolito son:

- El tamaño y tipo iónico.
- Los materiales del electrodo.
- La concentración de iones y solventes.
- La interacción de iones y solventes.
- La ventana de potencial.

Actualmente no se cuenta con el electrolito perfecto; los electrolitos líquidos y sólidos tienen tanto sus ventajas como desventajas técnicas.

2.4.1 Electrolito acuoso.

Los electrolitos acuosos generalmente se seleccionan por el tamaño de sus cationes hidratados y la movilidad de sus aniones. Estos factores afectan tanto la conductividad iónica como la capacitancia específica (Djurfors, 2005).

Por lo general, los electrolitos acuosos se agrupan en soluciones alcalinas, ácidas y neutras, de las cuales H_2SO_4, Na_2SO_3, KOH son los representantes más utilizados.

En la tecnología de los supercapacitores, los principales objetivos de los electrolitos son su fácil manejo, ausencia de fugas y alta capacitancia. En este sentido, los electrolitos acuosos se pueden modificar ligeramente agregando diferentes geles para crear un sistema electrolítico estable (Ipinza J., 2007).

2.4.2 Mecanismo de almacenamiento del MnO_2 en supercapacitores.

Los óxidos de metales de transición cuyo mecanismo de almacenamiento de carga de basa en reacciones redox (faradaicas) altamente reversibles involucran el movimiento de iones y electrones dentro del material (Beaudrouet, 2009). Las ecuaciones (Ec.1 y Ec.2) describen el proceso de oxidación y reducción del MnO_2 en un electrolito de KOH.

$$\boldsymbol{Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^{-} \rightarrow Mn^{4+} + e^{-}} \qquad \textbf{Ec. 2} \text{ Reducción}$$

$$\boldsymbol{Mn^{4+} + e^{-} \rightarrow Mn^{3+} + e^{-} \rightarrow Mn^{2+}} \qquad \textbf{Ec. 3} \text{ Oxidación}$$

Este tipo de procesos aún no se conocen en su totalidad. El comportamiento electroquímico del óxido de manganeso (MnO_2), usado por ser uno de los materiales de electrodo más prometedores para supercapacitores, está siendo ampliamente estudiado (Wang Y.-G. C.-Y., 2006).

2.5 Técnicas de caracterización

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que nos permite determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos. Implica el uso de radiaciones electromagnéticas, es decir,

rayos X, que son utilizados para poder calcular el espacio interatómico dentro de un cristal. Desde sus inicios, este método se ha utilizado ampliamente con fines de investigación científica en la caracterización de materiales cristalinos. Hoy en día, esta técnica de suma importancia se está aplicando eficazmente en diversos sectores industriales, como la fabricación de cemento, la metalurgia, elaboración de semiconductores y la industria farmacéutica (Yu, 2019).

Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por las diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Estos rayos difractados sufren interferencias constructivas o destructivas. Se dice que la interferencia constructiva ocurre cuando se suman los efectos de dos ondas "en fase" y se cumple la ley de Bragg, mostrada en la ecuación 3. Donde **n** es el orden de difracción. Si Θ es el ángulo de incidencia de los rayos X en una estructura cristalina que tiene una distancia entre planos *d*, entonces la longitud de onda λ de los rayos X difractados se calcula como:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad \textbf{Ec. 4}$$

Después de la difracción, la intensidad de los rayos X se puede evaluar con precisión y, por lo tanto, se puede generar un patrón de difracción en forma de gráfico. En caso de interferencia destructiva, la ley de Bragg no se cumple y, por lo tanto, la intensidad del haz de rayos X es demasiado baja para generar un pico. Sin embargo, cuando la orientación del material de muestra y/o el detector es tal que se cumple la ley de Bragg, se produce una interferencia constructiva y se forma un pico. Estos datos gráficos brindan información sobre el espaciado entre planos del material que se investiga. Además, esta distancia es característicamente específica para cada elemento cristalino, lo que nos permite utilizar DRX para analizar la composición de una sustancia (Du, 2009).

2.5.2 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).

La Espectroscopía UV-Vis se fundamenta en la transmisión y/o absorción de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia, en el entorno de longitudes de onda entre 190 y 900 nm, que se amplía en los equipos UV-Vis-NIR hasta 3300 nm. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes

en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas (Christian, 2014).

En el caso de muestras sólidas o polvos, el parámetro medido es la reflectancia difusa. Se usa principalmente en análisis medioambiental, farmacéutico y de alimentos, así como en la industria de polímeros y plásticos (Susila, 2013).

Las mediciones de reflectancia difusa se convierten en absorción (unidades arbitrarias) utilizando la función de Kubelka-Munk (F(R)) (e S. K., 2008) , representada en la Ecuación 4.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad \textbf{Ec. 5}$$

Donde R representa la reflectancia, K es la absorción de K-M y S es el coeficiente de dispersión (Rocha, Gomes, Lunardi, Kaliaguine, & Patience, 2018). El modelo de Kubelka-Munk es utilizado para obtener la energía de *band gap* de materiales semiconductores (Landi, y otros, 2022).

2.5.3 Espectroscopía Raman.

El efecto Raman se descubrió en 1928, y su aplicación para espectroscopía ha demostrado ser una técnica muy eficiente para determinar no solo la composición química, sino también la estructura molecular de los compuestos analizados. Así pues, se puede decir que esta técnica permite obtener la "huella dactilar" de las muestras analizadas (Hodwiewicz, 2013).

Esta es una técnica basada en el esparcimiento inelástico de luz monocromática. Se obtiene dispersión inelástica, cuando la frecuencia de los fotones en la luz monocromática cambia al interactuar con una muestra. Los fotones de la luz son absorbidos por la muestra y luego reemitidos. La frecuencia de estos fotones reemitidos se desplaza hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia monocromática original, lo que se denomina efecto Raman. Este cambio proporciona información sobre las transiciones vibracionales, rotacionales y otras de baja frecuencia en las moléculas (G. Genta., 2014).

La interacción entre la radiación incidente (el fotón) y la molécula en estudio da lugar a una excitación de la molécula. La molécula excitada se relaja, pero puede relajarse de dos maneras. Volviendo al estado energético en el que se encontraba o acabando en un estado energético

diferente. Si regresa al estado energético en el que se encontraba, se libera una energía igual a la absorbida.

Esto sucede en la inmensa mayoría de las interacciones y constituye la dispersión elástica o de Rayleigh. Sin embargo, una de cada millón o diez millones de veces la molécula no regresa a su estado inicial. En este caso, la energía liberada será distinta de la absorbida, de modo que ha habido un intercambio de energía, que es la dispersión inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético más elevado, de modo que la energía que se libera es menor que la que se absorbe, por lo tanto, aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina Stokes. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía que la que se absorbe; por tanto, disminuye la longitud de onda, aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión Raman se denomina anti-Stokes (E.K.Rahani., 2013). La separación que tienen la banda Stokes y anti-Stokes con respecto a la dispersión Rayleigh es idéntica ya que se corresponde al cambio entre dos niveles energéticos en un sentido o en el contrario como se ilustra en la figura 2.8. Por tanto, el espectro Raman de cualquier especie, que suele presentar más de una banda (Stokes), tiene un reflejo equivalente en la zona anti-Stokes. Sin embargo, como la intensidad en la zona anti-Stokes es inferior a la de la zona Stokes, los estudios Raman suelen realizarse en la zona Stokes.

La espectroscopía Raman es ampliamente utilizada en diferentes campos como: la ciencia de materiales, bioquímica/biología/medicina, química estructural, química de catalizadores, química combinatoria, ciencias de la tierra y otras aplicaciones (G. Genta., 2014). Además, es una técnica de caracterización no destructiva, la muestra no necesita preparación y es muy rápida a la hora de obtener resultados.

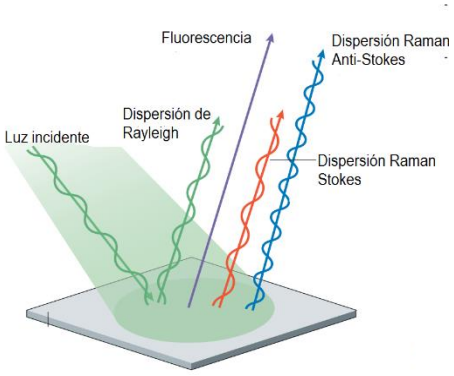


Figura 2.8. *Intensidades relativas de la dispersión Rayleigh, Stokes y anti-Stokes* (E.K.Rahani., 2013).

2.5.3.1 Raman in situ.

Para realizar mediciones Raman *in situ*, se utiliza una celda, diseñada para mantener fijos el electrodo de trabajo y contra electrodo, con una pequeña ventana, esta ventana dará acceso óptico a la superficie del electrodo, permitiendo así enfocar en diferentes áreas con el microscopio Raman y así obtener los espectros Raman. Las medidas *in situ* muestran los cambios químicos en la celda bajo operación y pueden observarse las reacciones del material activo bajo la influencia de varios potenciales aplicados. Una aplicación novedosa es en supercapacitores acuosos, debido a que empleando el Raman *in situ*, se pueden analizar las reacciones intermedias y los procesos superficiales que pueden ocurrir durante la carga y descarga del supercapacitor en los ciclos que se realiza. La celda se conecta al potenciostato para poder variar el voltaje de operación en varios ciclos y así obtener mediciones *in situ* en el Raman (Vankeirsbilc. T., 2002; Baddour-Hadjean. R., 2010). Particularmente, se espera elucidar qué compuestos se forman de manera superficial a ciertos potenciales. También se espera descubrir si estos compuestos se forman de manera reversible durante la carga y descarga.

2.5.4 Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica versátil e importante, ya que se emplea para estudiar mecanismos de reacción, procesos redox, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, actividad electrolítica, degradación e interacciones entre el electrodo y el electrolito de la celda en un rango de potencial. Dado que se trata de una técnica donde se analiza la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial, el nombre correcto es "voltamperometría".

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la figura 2.9. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_0 hasta un valor de corte denominado E_f (T. Gao., 2008). En un análisis típico el potencial se aplica sobre el electrodo de trabajo por unidad de tiempo ($V\ s^{-1}$) y simultáneamente se va registrando la corriente como respuesta.

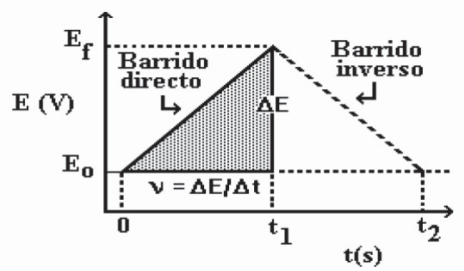


***Figura 2.9**. Señal triangular de voltamperometría cíclica* (T. Gao., 2008).

Al hacer más positivo el potencial, la exploración directa oxida especies en el electrolito o en el electrodo, mientras que, al hacerlo negativo se reducen los componentes activos; generando una corriente anódica y catódica.

Las corrientes de oxidación y reducción que involucran transferencia de carga a través de las interfases del electrolito y el electrodo muestran picos bien definidos en la corriente, como se observa en la figura 2.10. Los procesos redox se presentan por picos a valores de potencial específicos en las curvas CV, siendo la parte superior correspondiente a procesos de oxidación y la parte inferior a procesos de reducción.

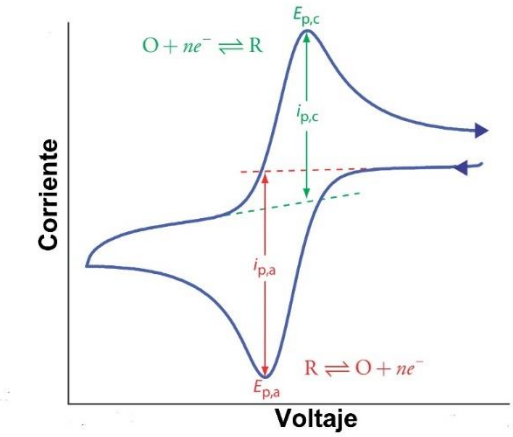


***Figura 2.10**. Representación esquemática de ciclos voltamperométricos.*

2.5.5 Espectroscopía de impedancia (EIS).

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) o espectroscopía dieléctrica es una técnica

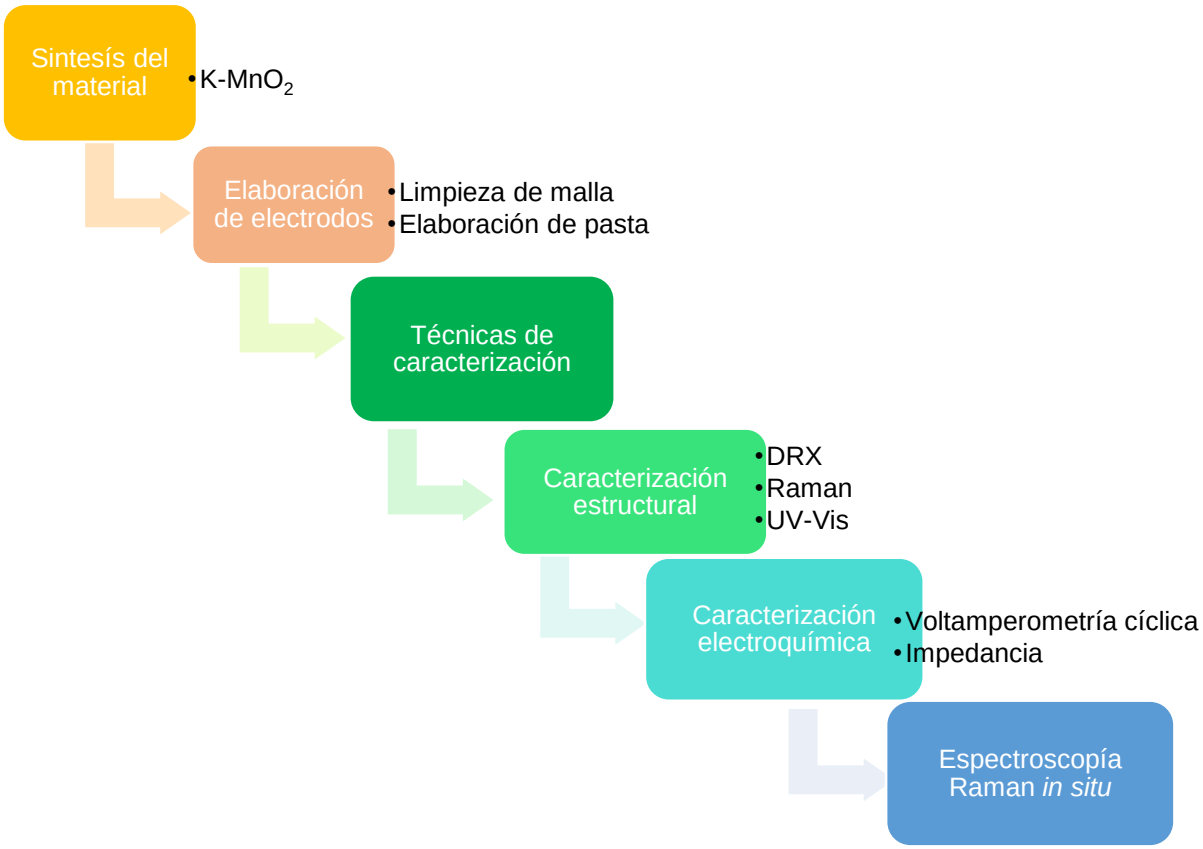
multidisciplinar ampliamente utilizada para caracterizar el comportamiento de sistemas electroquímicos complejos (Macdonald. J.R., 2006). Esta técnica comienza a florecer alrededor de los años setenta como consecuencia del desarrollo de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar señales de frecuencia y fase variables. A diferencia de otras técnicas electroquímicas que evalúan la interfase electrodo/solución alejándola del equilibrio mediante la introducción de una gran perturbación en el sistema (por ejemplo, la voltametría cíclica y técnicas derivadas), EIS aplica una pequeña perturbación en torno de la condición de equilibrio. Esto permite obtener información cinética prácticamente en ausencia de circulación de corriente, a partir de la relajación de los procesos variando la frecuencia de la perturbación. De esta forma EIS es una herramienta que permite caracterizar las contribuciones eléctricas y dieléctricas a la respuesta de un material en forma no-destructiva (Kelly. R.G., 2003).

EIS se emplea en el estudio de una variedad de sistemas complejos que incluyen baterías y supercapacitores. En los últimos años, EIS también se ha vuelto más popular para investigar interfaces de semiconductores y la difusión de iones a través de membranas.

CAPÍTULO 3
METODOLOGÍA

En el presente capítulo se describe cómo se llevó a cabo la elaboración de los electrodos, las técnicas de caracterización empleadas, el diseño del experimento para el ensamble de la celda, la aplicación evaluada mediante las caracterizaciones electroquímicas. En el siguiente diagrama se ilustra las etapas del proceso experimental de este trabajo.

Diagrama de bloques de la metodología



3.1 Obtención del material

Se emplearon polvos de óxido de manganeso (MnO_2) comerciales (Sigma Aldrich) como primer material. Y el MnO_2 comercial se usó como precursor para realizar la síntesis de un óxido de manganeso al que se le adicionaron iones de potasio ($KMnO_2$). El MnO_2 para garantizar una química reproducible y así correlacionar más fácilmente los resultados de las caracterizaciones electroquímicas con los mecanismos de almacenamiento y el K- MnO_2 para estudiar el efecto de los iones de potasio en la conducción de corriente (*i*) en el óxido de manganeso (MnO_2).

3.1.1 Síntesis del K- MnO_2.

Se empleó como precursor el MnO_2 comercial, al cual se le adicionaron hojuelas de hidróxido de potasio (KOH), ambos en proporción 1:1 molar. Primero se trituraron las hojuelas de KOH en un crisol, después se agregaron los polvos de MnO_2 y se integraron hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se realizó un tratamiento en una mufla a 800°C durante 2 horas, finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente, para después poder emplearse en la fabricación de los electrodos.

Fig 3.1. *Esquema de la síntesis de K-MnO_2*

3.2 Fabricación de electrodos

Se elaboraron 3 tipos de electrodos con diferentes materiales activos; óxido de manganeso con

iones de potasio (K-MnO_2), óxido de manganeso comercial (MnO_2) y Carbon black (CB).
La proporción en peso de los materiales mencionados fue de 60:30:10 y 70:20:10. Estas proporciones se han usado en estudios previos, con una buena relación de capacitancia específica-velocidad-proporción (Kumara B. K., 2019).

3.2.1 Limpieza de la malla.

La malla utilizada, es una malla de acero inoxidable T-316 (grado alimenticio) de 100 hilos/ pulgada calibre de alambre 49 (0.03 mm) y abertura de la malla 0.033 mm.
Se cortaron cuadros de 2x2 cm de la malla y se colocaron en un vaso de precipitado con etanol (C_2H_6O) y se llevaron a ultrasonido para realizar su lavado durante 10 minutos, después se retiraron y secaron con nitrógeno (N_2) para posteriormente colocarse en otro vaso de precipitado ahora con acetona (CH_3CH_3) para un segundo lavado en el ultrasonido durante 10 minutos, después se secaron con nitrógeno (N_2) para finalmente colocar la pasta de los electrodos sobre las mallas limpias. Este lavado se hace con la finalidad de eliminar todas las impurezas o partículas que tuviera la malla por la manipulación y evitar la intervención de estás en los procesos.

3.2.2 Pasta del electrodo.

El proceso de elaboración de la pasta para los electrodos consistió en pesar cada uno de los materiales en las cantidades que se indican en las tablas 1 y 2. Primero se agregó el fluoruro de polivinilideno (PVDF) a un mortero y como solvente 200 µL de 1-metil-2- pirrolidona y se mezcló hasta tener una pasta homogénea, enseguida se agregó el material activo óxido de manganeso comercial (MnO_2) y después el carbon black (CB) en una primera pasta y después se realizó el mismo procedimiento ahora cambiando el material activo por óxido de manganeso con iones de potasio (K-MnO_2). Los reactivos se mezclaron durante 5 minutos en el mortero hasta obtener una pasta homogénea.

Los electrodos para los supercapacitores del estudio se desarrollaron a partir de una mezcla de tres componentes: el material activo óxido de manganeso con potasio (K- MnO_2), óxido de manganeso (MnO_2) un aditivo conductor carbon black (CB) y un aglutinante (PVDF). La proporción en peso

de los materiales antes citados fue de 60:30:10 como primeras muestras y después se realizaron cambios con otras proporciones 70:20:10.

Las mallas empleadas se pesaron antes de colocar la pasta, y se identificaron según su peso que en promedio se estableció entre 225-230 mg y mediante una técnica similar a la de Dr. Blade, con ayuda de una máscara de acrílico con medidas de 1.5x1.5 cm se colocó la pasta obtenida para obtener un grosor de 0.23 mm en cada electrodo.

Los electrodos se dejaron secar a temperatura ambiente durante 1 hora y después se colocaron en el horno a 50 °C durante 12 horas antes de ser utilizados.

Los pesos de los electrodos obtenidos variaron según su composición entre 235-240 mg. Las proporciones usadas en la elaboración de los electrodos y composición:

Tabla 3.1. *Proporciones de electrodos primeras muestras proporciones 60:30:10.*

Material	***Porcentaje***	***Peso (mg)***
Material activo (K- MnO_2, MnO_2)	60%	20
Carbon black (CB)	30%	10
Floruro de polivinilideno (PVDF)	10%	3.3

Tabla 3.2. *Proporciones de electrodos segundas muestras proporciones 70:20:10.*

Material	***Porcentaje***	***Peso (mg)***
Material activo (K- MnO_2, MnO_2)	70%	23.31
Carbon black (CB)	20%	6.66
Floruro de polivinilideno (PVDF)	10%	3.3

En las tablas anteriores se muestran diferentes proporciones de los materiales activos, ya que se buscó realizar comparaciones sobre las aportaciones que tuvieron los materiales activos en los procesos variando sus proporciones.

Además de que también se realizó un electrodo de carbon black (CB) con las proporciones 90:10, el último porcentaje correspondiente al fluoruro de polivinilideno (PVDF), éste se realizó con el objetivo de observar la contribución del óxido de manganeso (MnO_2) en la pseudocapacitancia.

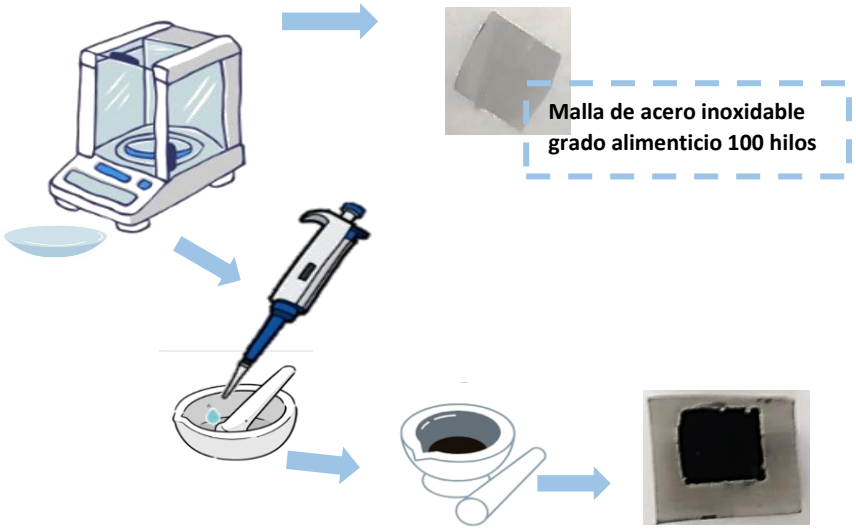


Fig 3.2. Esquema de proceso de elaboración de electrodos.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Difracción de rayos X.

El equipo usado para está caracterización es el difractómetro PANALYTICAL – EMPYREAN para el análisis de sus datos se realizó en HighScore Plus 4.0. En un rango de 20° a 80°. Mediante esta técnica también se estimó el tamaño promedio de los óxidos de manganeso, a través de la ecuación de Debye Scherrer´s (Ec.5) la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$\tau = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta_B)} \quad \textbf{Ec.6}$$

Donde se considera un factor de forma $K = 0.9, \lambda = 1.5406\, nm$, B es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y θ_B es el ángulo correspondiente con el máximo del pico $(2\theta_B)$.

Figura 3.3. *Difractómetro panalytical – empyrean*

3.3.2 Espectroscopía de absorción ultravioleta visible UV-Vis.

El espectrómetro que se usó para esta caracterización fue el Camry 2000. El rango espectral en longitud de onda (nm) empleado es de 200-800. Se empleó la técnica de reflectancia difusa para polvos, mediante está técnica se puede calcular en bandgap de las muestras analizadas utilizando la función de Kubelka-Munk.

Figura 3.4. *Equipo UV-Vis Camry.*

3.3.3 Voltamperometría cíclica.

Las pruebas de voltamperometría cíclica se realizaron en un potenciostato Zanner Zenium, usando el software del mismo equipo (Thales) para el análisis y adquisición de datos, la evaluación electroquímica se llevó a cabo en una celda de 3 electrodos. En la figura 3.5 muestra las partes que conforman la celda utilizada. Son 3 los electrodos empleados, el electrodo de trabajo (WE) que es el electrodo de pasta con el óxido metálico a estudiar (MnO_2, K-MnO_2), un electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl y el tercero que cierra el circuito eléctrico, denominado contraelectrodo (CE) de platino, en esta configuración el electrodo de trabajo esta referenciado al electrodo de referencia (Bard, 2001) y como electrolito se usó hidróxido de potasio [6 M] (KOH).

La ventana de trabajo en el potenciostato para el CB y el MnO_2 fue de -0.3 a 0.5 V y para el K-MnO_2 fue de -0.5 a 0.3 V. Las velocidades de medición rápidas fueron de 200 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s, 20 mV/s, 10 mV/s, con duración de 3 a 20 minutos y las velocidades lentas 5 mV/s, 4 mV/s, 3 mV/s y 2 mV/s con duración de 30 a 80 minutos por ciclo.

Como se muestra en la figura 3.5 la celda electroquímica utilizada para evaluar los materiales depositados. En esta celda, la malla obtenida con el material a evaluar se coloca entre 2 placas de teflón, tal como se muestra en la figura. Las dos placas de teflón se unen por dos tornillos, prensando así el electrodo de trabajo y exponiendo una superficie delimitada de la malla al electrolito.

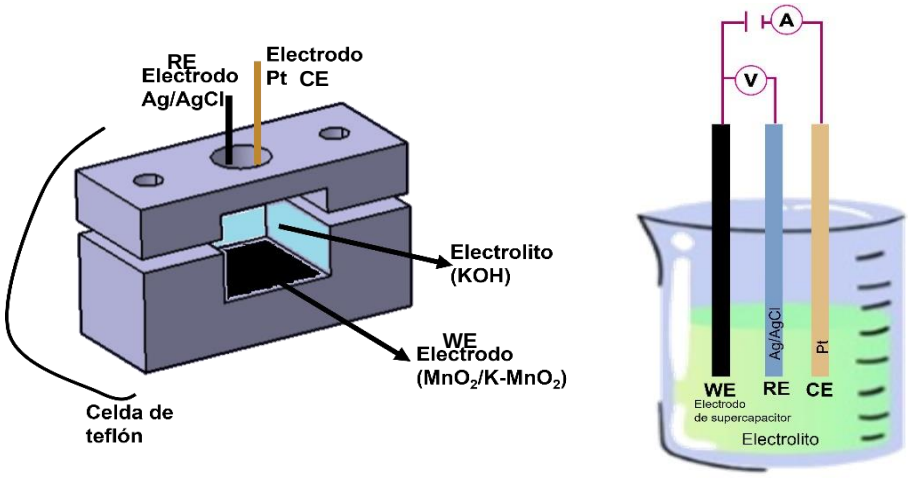


Figura 3.5. *Estructura de la celda de 3 electrodos y diagrama electroquímico*

3.3.4 Espectroscopía Raman in situ.

Para realizar las pruebas en Raman, se empleó un espectrómetro Raman Horiba LabRAM HR mostrado en la figura 3.6, el cual cuenta con un láser He-Ne de 632 nm. Se realizaron las pruebas *in situ* mientras ocurren los procesos de carga/descarga en el supercapacitor, usando una celda de 2 electrodos que se observa en la figura 3.6, donde el electrodo de trabajo debe ser visible para poder incidir el láser para la medición Raman.

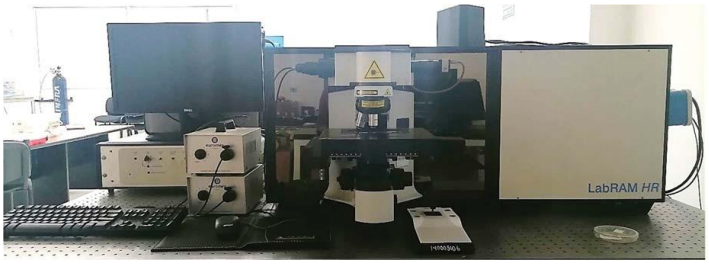


Figura 3.6. *Espectroscopio Raman Horiba LabRAM HR.*

Esta celda está conformada por 2 electrodos de platino (CE), 1 electrodo de trabajo (WE) de los fabricados y un separador de fibra de vidrio. Se agregaron 0.5 ml de electrolito hidróxido de potasio (KOH) dentro de la celda y se conectó en 2 terminales en el potenciostato Zanner Zenium para realizar las cargas y descargas, el cual opero a una velocidad de barrido de 3 mV/s con ventana de operación de -0.3 a 0.5 V para el electrodo de K-MnO_2 realizando 2 ciclos de donde se obtuvieron 12 mediciones por ciclo y el Raman operó en un rango de 100 a 1100 cm^{-1}.

Para el electrodo de MnO_2 se corrieron 2 ciclos con 10 mediciones por ciclo y con la ventana de operación en el potenciostato de -0.3 a 0.4 V a una velocidad de 5 mV/s y el Raman operando en el rango de 100 a 1100 cm^{-1}.

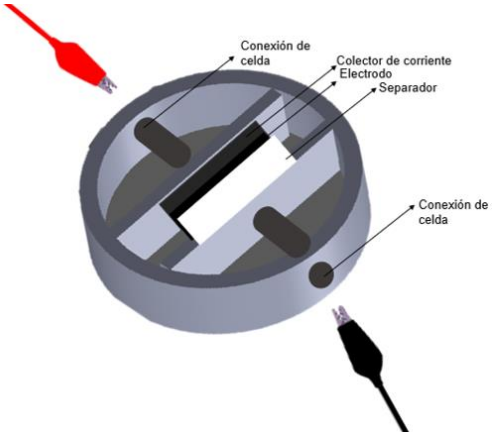


Figura 3.7. *Celda de 2 electrodos para mediciones Raman In situ*

3.3.5 Impedancia

Los espectros de impedancia se realizaron en un rango de frecuencias de 1 Hz a 100 kHz. Todas las mediciones de impedancia se llevaron a cabo en una celda con configuración de tres electrodos. Esta técnica fue utilizada de manera complementaria para estudiar el comportamiento electroquímico de los supercapacitores con los distintos electrodos.

En el mismo ensamble que se realizaron las mediciones de voltamperometría cíclica y en el mismo equipo (Potenciostato Thales) solo cambiando la configuración de medición del equipo se obtuvieron los diagramas.

Es importante mencionar que las mediciones se realizaron antes de que el electrodo fuera ciclado y también al final del ciclado, esto con el objetivo de ver los cambios producidos durante el ciclado de la celda.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados mediante la caracterización estructural, química y electroquímica del óxido de manganeso comercial y óxido de manganeso con K^+ (MnO_2 y K-MnO_2), se analizaron las muestras en polvos y como electrodos ensamblados en supercapacitores, además de comparar las diferencias que se presentan en los electrodos de trabajo analizados.

4.1 Caracterización química estructural de los óxidos de manganeso

4.1.1 Análisis DRX de los óxidos de manganeso.

La caracterización estructural del material se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, en la figura 4.1 se presentan los difractogramas correspondientes al MnO_2 comercial y al K-MnO_2 con tratamiento térmico e inserción de iones. En la figura 4.1a los picos de difracción corresponden a los característicos de la pirolusita, se pueden identificar los planos (110), (101), (200), (111), (200), (111), (210), (211), (220), (002), (310) y (301), se pueden indexar a la fase tetragonal β-MnO_2 (tarjeta JCPDS N° 24-0735). No se observan picos para otras fases, lo que indica alta pureza y cristalinidad en la muestra. Por su parte el difractograma de la figura 4.1b, presenta picos de difracción de 2 fases, una de ella es del β-MnO_2 como es el material precursor aún queda presente después del tratamiento térmico y la segunda fase resultante coincide con la fase tetragonal del criptomelano α-K$x$$MnO_2$ (tarjeta JCPDS N° 29-1020), identificándose los planos (110), (200), (220), (310), (211), (520) y (431). Comparando la intensidad de las reflexiones más altas de las dos fases presentes, cualitativamente es posible decir que esta muestra es predominantemente α-$K_x MnO_2$.

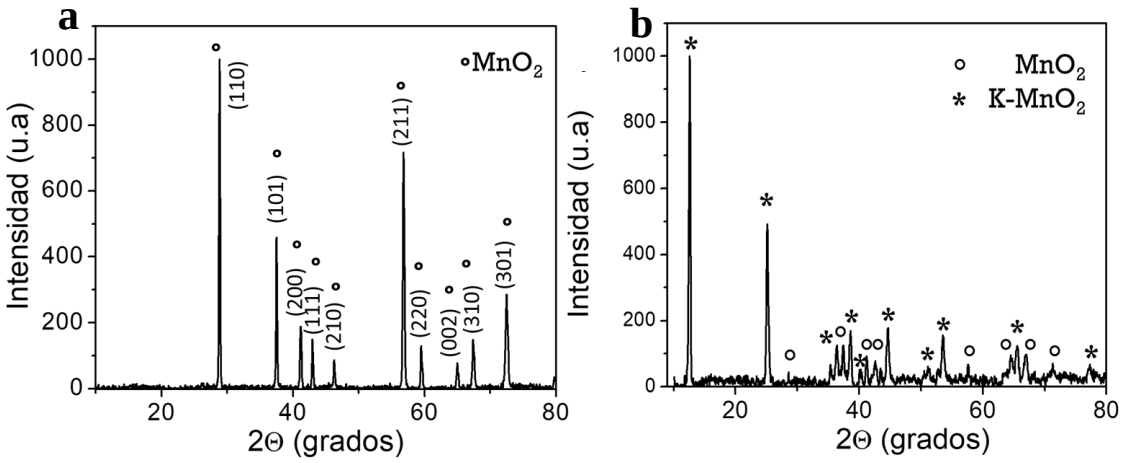


Figura 4.1 Patrones de DRX correspondientes al a) MnO_2 comercial y b) K-MnO_2.

4.1.2 Caracterización por espectroscopía Raman de los óxidos.

Las muestras se analizaron por medio de espectroscopía Raman, la figura 4.2 a) corresponde al MnO_2 comercial, se puede observar las bandas características bien definidas en 557 cm^{-1} y 668 cm^{-1} de la fase β-MnO_2. La figura 4.2 b) perteneciente a la muestra K-MnO_2, muestra las bandas del β-MnO_2, también aparecen las bandas correspondientes al α -K$xMnO_2$ posicionadas en 185, 376 y 576 cm-^{1}. Además, de las fases sintetizadas que concuerdan con los resultados de DRX, bandas localizadas en las posiciones 157, 284 y 411 cm^{-1} se pueden indexar a la fase correspondiente Mn-OOH.

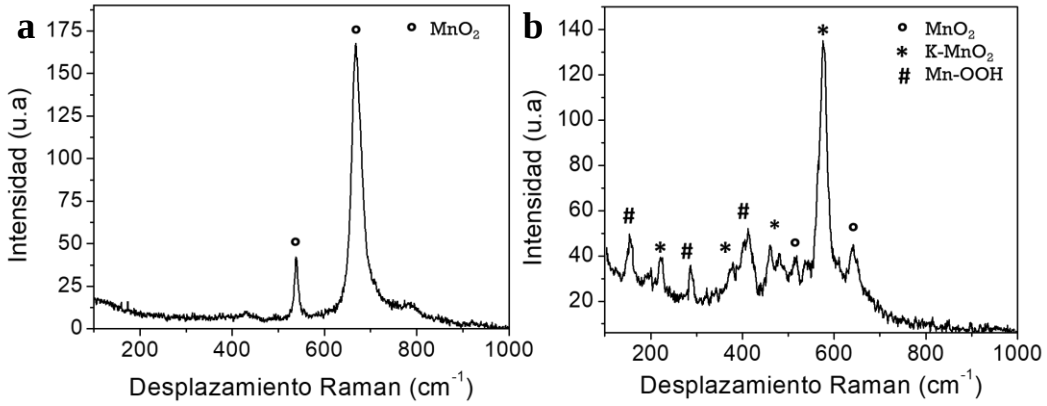


Figura 4.2. Espectros Raman correspondientes al a) MnO_2 comercial y b) K-MnO_2

4.1.3 Caracterización por espectroscopía ultravioleta visible UV-vis.

La figura 4.3 ilustra los espectros de UV-vis del MnO_2 y K-MnO_2, se realizaron las mediciones con la técnica de reflectancia difusa y se calculó el valor del band gap para cada óxido, empleando la ecuación de Kubelka-Munk, el valor aproximado para el MnO_2 4.3 a) es de 1.46 eV que es el referido en los reportados en la literatura (Fan, 2006) y para el K-MnO_2 el band gap calculado fue de 1.37 eV, la disminución en el band gap se asocia a la inserción de K^+ en el material. Recientes trabajos han demostrado que la inserción de iones de otros materiales es un método eficaz para ajustar la brecha de banda. (Y. Li and H. Xie, 2010; G. Wang., 2014) así lo ha demostrado Chen y sus colaboradores en sus publicaciones (J.Kang., 2013)

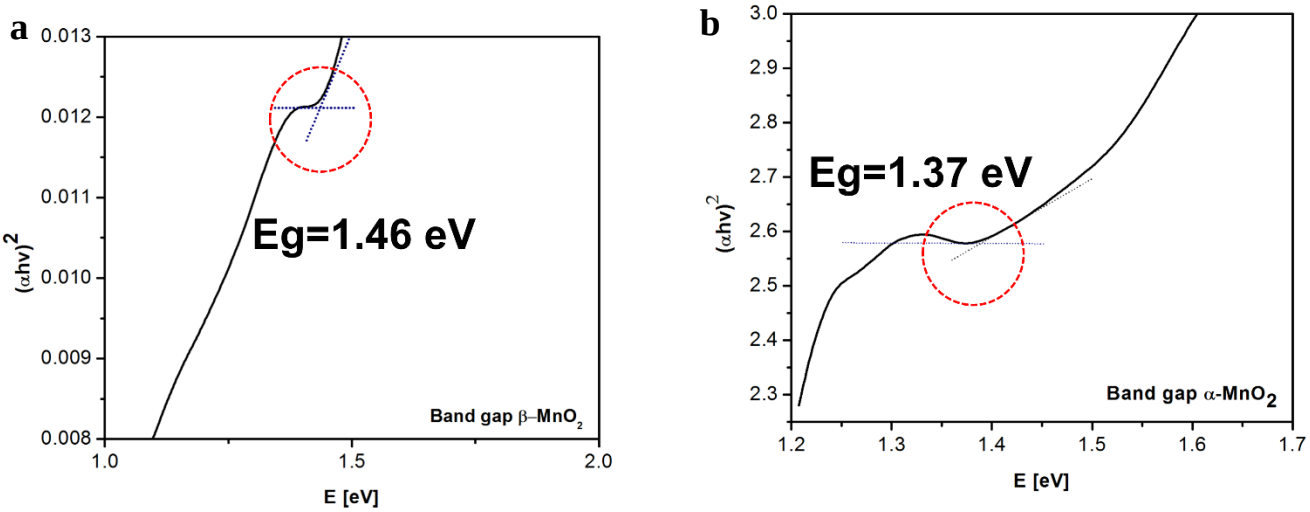


Figura 4.3. Band gap a) MnO_2 comercial y b) K-MnO_2.

4.2 Caracterización electroquímica de los electrodos

4.2.1 Voltamperometría cíclica de los electrodos.

Continuando con la caracterización se analizó el β-MnO_2 y una mezcla de fases α y β para el óxido con inserción de iones potasio (K^+). Para comprender el comportamiento electroquímico de los óxidos de manganeso, fueron probados como electrodos en supercapacitores en medio acuoso, a diferentes velocidades desde rápidas hasta lentas para observar el comportamiento en el

almacenamiento de energía, se analizó la capacitancia y los picos atribuidos a estados de oxidación y reducción del MnO_2. Se les realizó pruebas de voltamperometría en un electrolito de hidróxido de potasio (KOH). La caracterización se realizó empleando electrodos con 2 proporciones diferentes: 1) 60:30:10 y 2) 70:20:10 de material activo, carbón black y aglutinante, respectivamente.

4.2.1.1 MnO_2 con proporciones 60:30:10.

En las gráficas de la figura 4.4 se muestran voltamperogramas en una ventana de operación de -0.3 V hasta 0.5 V, variando la velocidad de barrido desde 200 hasta 2 mV/s. En la figura 4.4 a) no se observan procesos faradaicos, debido a que las velocidades más rápidas no permiten visualizarlas. Por lo tanto, la contribución de este efecto a la capacitancia no es significativa, lo más notorio es el ensanchamiento de los ciclos en estas velocidades, sin embargo, en la figura 4.4 b) a velocidades lentas se observan cambios en los voltajes -0.2 y 0.2, es un comportamiento simétrico y de acuerdo con la literatura (Kameshima, 2009) son reacciones que se relacionan con las características de un material que presenta pseudocapacitancia y reacciones redox en el electrodo.

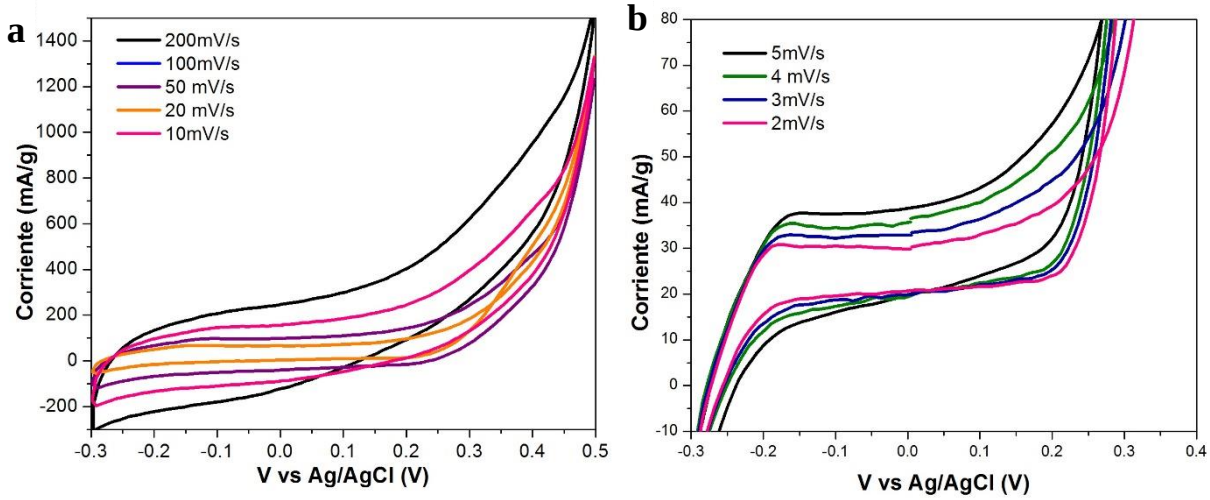


Figura 4.4. Gráficas de voltametría cíclica a) velocidades rápidas de barrido y b) velocidades lentas del MnO_2 con proporciones 60:30:10.

A partir del tratamiento de los voltamperogramas anteriormente descritos se obtienen las gráficas de capacitancia voltaje que se muestra en la figura 4.5.

Es posible obtener la capacitancia específica a partir de los datos de los voltamperogramas, partiendo de la hipótesis de que tenemos un dispositivo con respuesta de corriente capacitiva, es de la forma como se muestra en la ecuación 7, dado que la corriente en un capacitor es igual a la capacitancia multiplicada por la variación del voltaje con respecto al tiempo,

$$i = C\frac{dv}{dt} \qquad \textbf{Ec.7}$$

Por lo tanto:

$$C = \frac{i}{\frac{dv}{dt}} \qquad \textbf{Ec.8}$$

Donde i es la corriente, $\frac{dv}{dt}$ es la velocidad de barrido del voltaje y C es la capacitancia. Dividiendo la corriente entre la velocidad de barrido obtenemos la capacitancia, mostrado en la ecuación 8.

Sin embargo, como se observa en la figura 4.5 las capacitancias a velocidades rápidas muestran valores menores (F/g) a diferencia de las velocidades lentas, que se muestran en la figura 4.5 b.

Esto debido a qué a velocidades lentas, el proceso de difusión del electrolito en el electrodo se lleva a cabo de mejor manera.

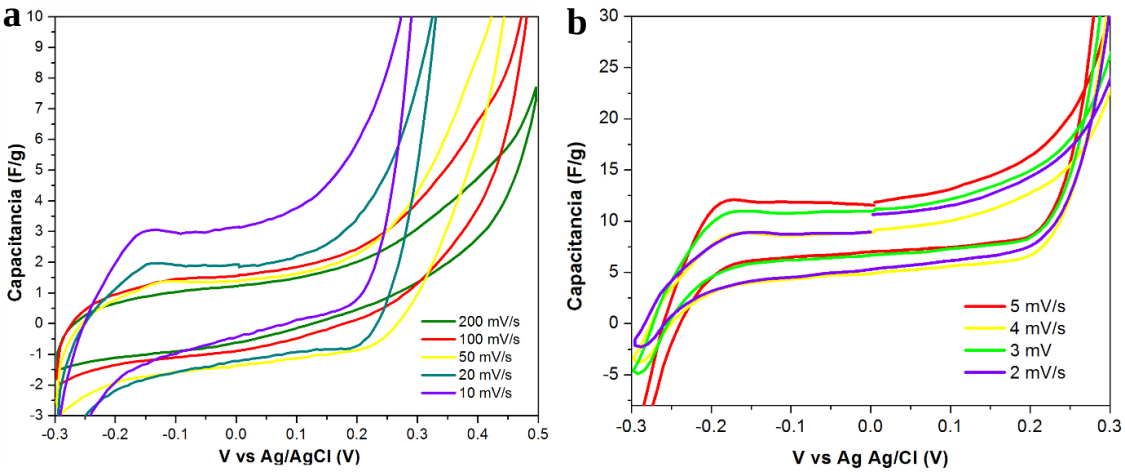


Figura 4.5. Gráficas de capacitancia a) velocidades rápidas de barrido y b) velocidades lentas del MnO_2 con proporciones 60:30:10.

4.2.1.2 K- MnO_2 con proporciones 60:30:10.

En la figura 4.6 se ilustran las curvas de voltamperometría cíclica del K-MnO_2, a velocidades rápidas no se observan procesos claros (Fig. 4.6 a), solo ensanchamientos en la curva, cuando se probó a velocidades más lentas (Fig. 4.6 b) se define claramente un pico 0.2 V y aparece uno ligeramente en 0 V, que puede atribuirse al par redox del $Mn^{+3,+4}$.

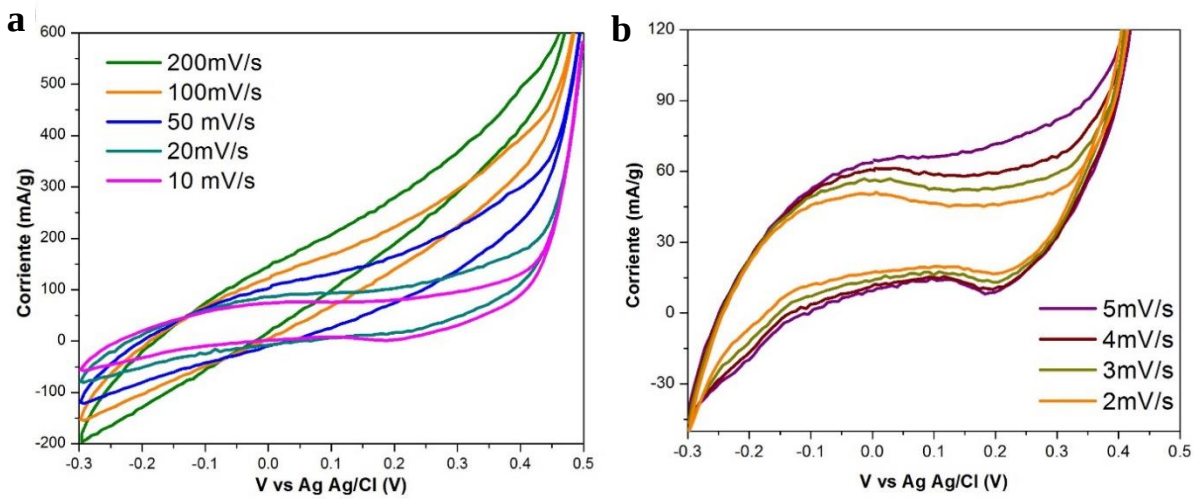


Figura 4.6. Gráficas de voltametría cíclica de la normalización a) velocidades rápidas de barrido y b) velocidades lentas de barrido del K-MnO_2 con proporciones 60:30:10.

En las figura 4.7 se ilustra el comportamiento de la capacitancia del K-MnO_2, a velocidades rápidas no hay cambios significativos en la gráfica (Fig. 4.7 a), sólo hay un ligero ensanchamiento, por el contrario cuando se analizan las velocidades más lentas (Fig. 4.7 b), se aprecian los picos a 0.2 y 0 V atribuidos a la reacción redox del Mn, además de una mayor contribución en la capacitancia a esos voltajes, esto debido a que a velocidad más lenta, se lleva a cabo un proceso de difusión y el material activo tiene más tiempo para reaccionar con los iones en solución. En general, la capacitancia obtenida con el K-MnO_2 es mayor a la obtenida con el MnO_2 ya que la inserción de K^+ aumenta la densidad de corriente en el material, actuando de manera favorable en el electrodo.

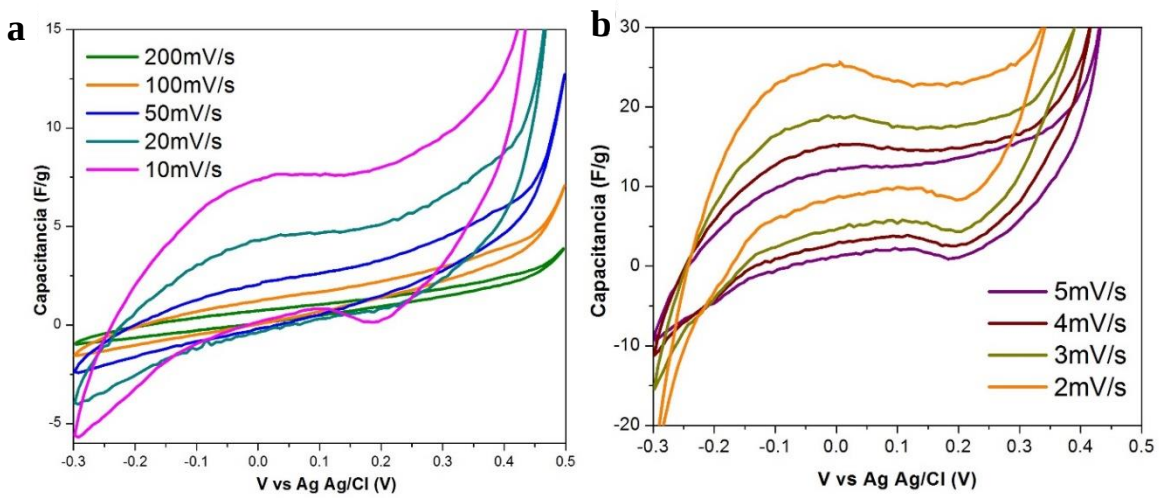


Figura 4.7. Gráficas de capacitancia a) velocidades rápidas de barrido y b) velocidades lentas de barrido del K-MnO_2 con proporciones 60:30:10.

4.2.2.2 MnO_2 con proporciones 70:20:10.

Con la finalidad de observar la contribución del material activo y como afecta su capacitancia, se aumentó en las proporciones la cantidad de óxido de manganeso empleado en el electrodo. En la figura 4.8 se aprecian las curvas de voltametría cíclica para el MnO_2 a diferentes velocidades de barrido. Se puede observar un par de picos redox aproximadamente simétricos en la curva en los voltajes 0.25 y 0.35 V, debido a la intercalación/desintercalación de protones o iones de metales alcalinos en el electrodo de MnO_2, lo que confirma las características pseudocapacitivas. A medida que aumenta la velocidad de exploración, aumenta la intensidad de la corriente, mientras que la posición (eje x) del pico redox sólo se desplaza ligeramente, lo que indica una buena reversibilidad electroquímica del sistema, se observa también en la figura 4.6 que a velocidades bajas el MnO_2 comercial pierde la forma característica de su voltamperogramas y no se definen bien los picos de oxidación y reducción.

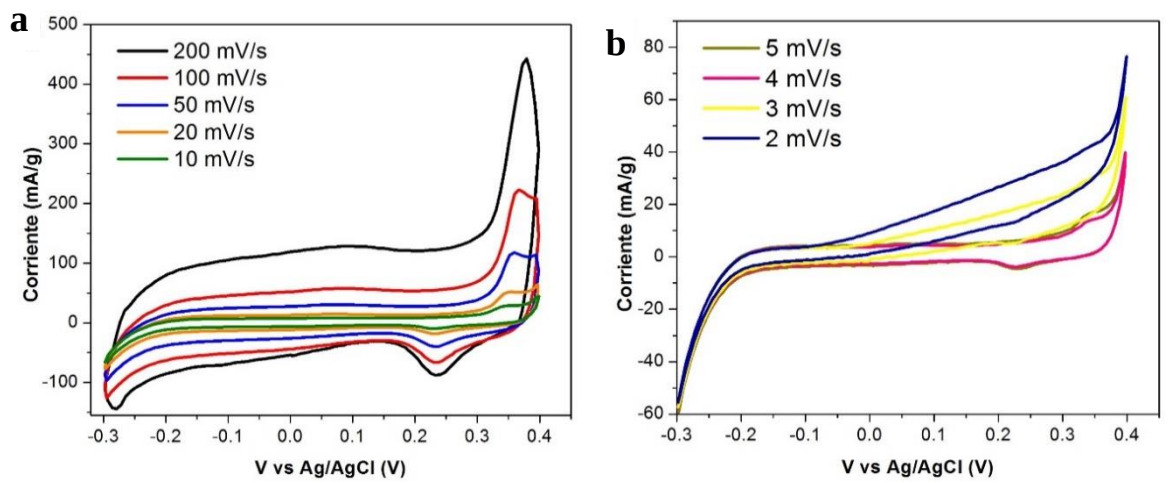


Figura 4.8. Gráficas de voltametría cíclica a) velocidades rápidas de barrido y b) a velocidades lentas de barrido del MnO_2 con proporciones 70:20:10.

La figura 4.9 presenta los gráficos de capacitancia del MnO_2, en los cuales se puede apreciar que este material tiene un par redox y que aumenta ligeramente su capacitancia, en este caso a velocidades rápidas se observa estabilidad en los voltamperogramas a diferencia de las velocidades más lentas, además de una notoria caída óhmica.

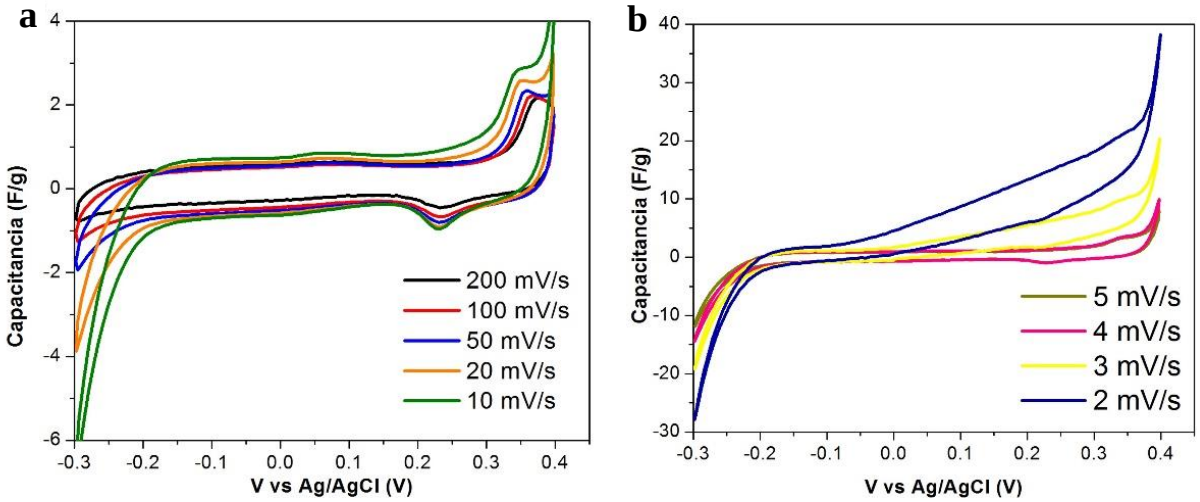


Figura 4.9. Gráficas de capacitancia a) velocidades rápidas de barrido y b) a velocidades lentas del MnO_2 con proporciones 70:20:10.

4.2.2.2 K-MnO_2 con proporciones 70:20:10.

Se realizó voltamperometría cíclica para conocer la actividad electrocatalítica del K-MnO_2 en KOH 6 M como electrolito. La figura 4.10 muestra los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido desde 200 mV/s hasta 2 mV/s. El comportamiento de la celda presenta un proceso redox con un pico de oxidación a -0.04 V y uno de reducción a -0.24 V, pero solo a velocidades bajas de barrido. Además, comparando los valores de corriente del K-MnO_2 con respecto a los de la figura 4.10, se observa un incremento considerable, con ello se comprueba que la inserción de K^+ en el electrodo actúa favorablemente para incrementar la densidad de corriente.

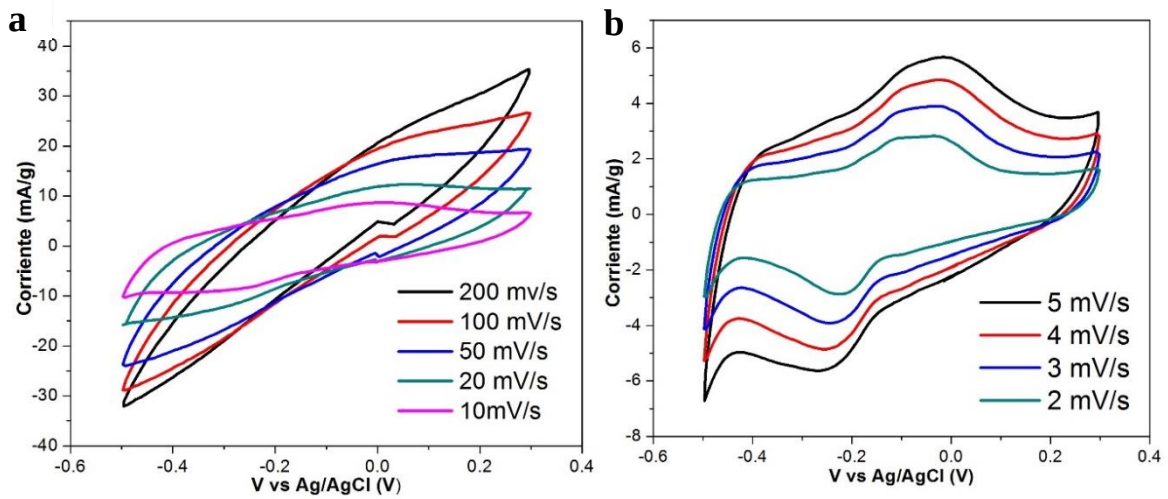


Figura 4.10 Gráficas de voltametría cíclica de normalización a) velocidades rápidas de barrido y b) a velocidades lentas de barrido del K-MnO_2 con proporciones 70:20:10.

En las gráficas de la figura 4.11 se ilustra la capacitancia especifica de los electrodos de K-MnO_2, para todas las velocidades hay un incremento considerable en los valores de capacitancia, es más notorio en las velocidades lentas, ya que se da más tiempo al material de mejorar su reactividad química y predomina un proceso de difusión.

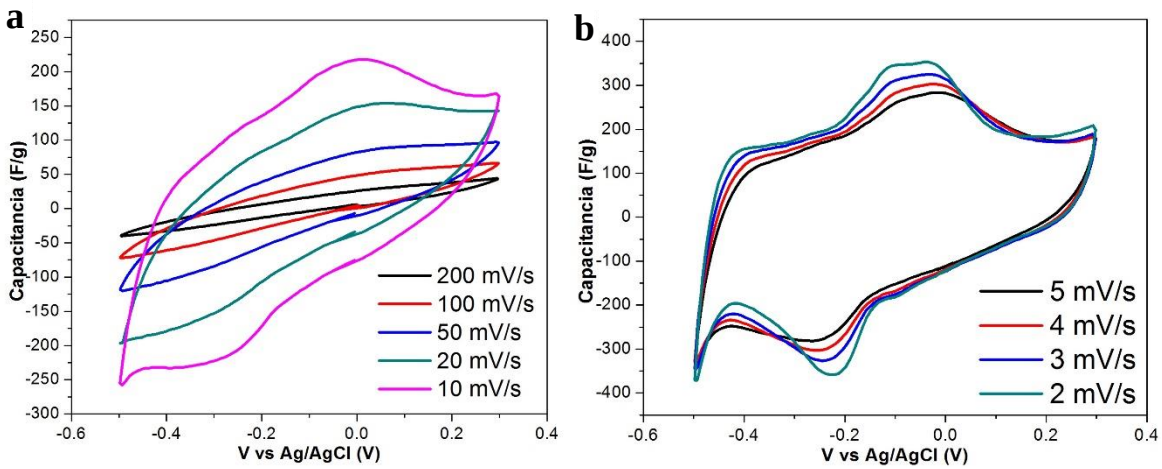


Figura 4.11. Gráficas de capacitancia a) velocidades rápidas de barrido y b) a velocidades lentas de barrido del K-MnO_2 con proporciones 70:20:10.

En la figura 4.12 se muestra la capacitancia específica del electrodo de MnO_2 y K- MnO_2 en función de la velocidad de barrido en 2 voltajes diferentes 0 y 0.2 V. Se observa el comportamiento de la capacitancia a diferentes velocidades de barrido, el cual a mayor velocidad de barrido la capacitancia especifica disminuye, pero se mantiene cte, esto se debe a que a mayores tiempos de barrido existe menor tiempo de difusión de los iones en el material del electrodo. Por el contrario, una mejor capacidad de almacenamiento es favorable a velocidades de barrido más bajas porque la propagación iónica lenta en el electrolito-electrodo puede mejorar su reactividad química. A velocidades rápidas de 200, 100 y 50 mV/s la capacitancia tiende a estabilizarse a un valor, la muestra MnO_2 (Fig.4.12a) sigue una tendencia de almacenamiento capacitivo hasta 20 mV/s donde comienza a incrementar moderadamente su capacitancia. En contraste, para el K-MnO_2 (Fig. 4.12b) a partir de 50 mV/s, deja de tener un comportamiento constante e incrementa su capacitancia, debido, a la presencia de fenómenos farádicos, a medida que la velocidad disminuye la capacitancia específica aumenta considerablemente sobre todo en 0 V, ya que ahí aparece un proceso de oxidación como se observa en la figura 4.11. Comparando las capacitancias de ambas muestras a la velocidad más lenta analizada de 2 mV/s, el MnO_2 posee una capacitancia específica de 20 F/g, mientras que para el K-MnO_2 es de 350 F/g (17 veces superior). Esto se atribuye a la incorporación de cationes K^+ en la estructura del MnO_2 mediante tratamiento térmico, que potencia la capacidad de inserción/extracción de iones en el material.

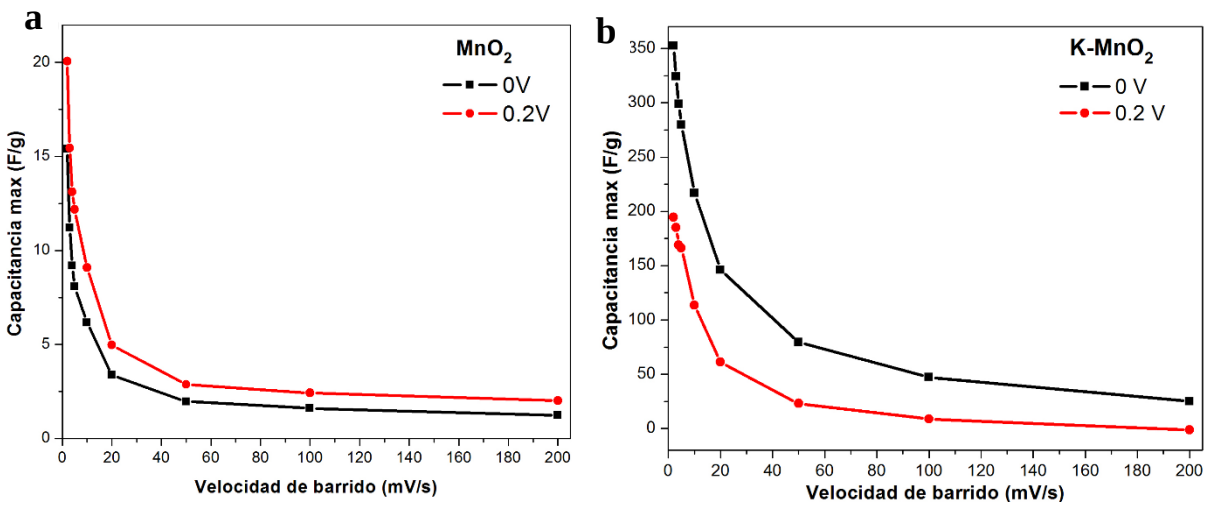


Figura 4.12. Gráfica comparativa de las capacitancias especificas vs las velocidades de barrido del a) MnO_2 y b) K-MnO_2.

4.2.2 Impedancia.

En los diagramas de Nyquist se puede observar en el semicírculo la resistencia de la transferencia de carga interfacial y en la recta inclinada en baja frecuencia, la región de la difusión iónica en el electrolito.

Las pruebas de impedancia se realizaron con el sistema estático antes de realizar las pruebas de voltamperometría cíclica, y después de haberlas realizado; esto con la finalidad de observar cambios en la respuesta del sistema estudiado.

En la figura 4.13 se muestran los resultados obtenidos en las mediciones del electrodo de CB, está medición se hizo con el objetivo de conocer los procesos propios de este material. Se aprecia un semicírculo formado en la región de las altas frecuencias en el ciclado inicial línea negra (CB_i) se observa que el radio es el doble de tamaño que el ciclado final línea roja (CB_f), y una diagonal para las frecuencias más bajas; este es un comportamiento típico de los sistemas con procesos de trasporte de carga y supercapacitores; la resistencia de transferencia de carga en CB_i tiene con valor de 1.3 Ω a CB_f un valor de 1.1 Ω, es notable la ligera disminución de la resistencia, esto porque después de realizar el ciclado de voltamperometría el electrodo de trabajo ya fue sometido a la interacción con la corriente.

El semicírculo formado en el ciclado inicial tiene mayor diámetro que el ciclado final, esto debido a qué antes de ser ciclado el supercapacitor aún no había interacción con la corriente, entonces aún no había ocurrido el proceso de almacenamiento, pues aún no había contribución en la difusión y almacenamiento.

Finalmente se tiene la diagonal formada en los dos ciclados, indicando el transporte de carga dentro del supercapacitor.

La recta que sobresale del semicírculo representa el trasporte de carga, en este caso al tener carbón, es un material poroso y por lo tanto existe almacenamiento del tipo doble capa. Este electrodo, en particular esta únicamente constituido por CB y aglutinante.

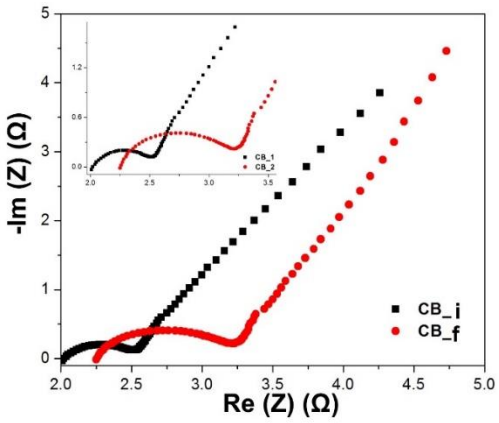


Figura 4.13. -. Diagrama Nyquist de EIS inicial y final del electrodo de Carbon Black (CB).

En la figura 4.14 se muestra el diagrama de Nyquist del supercapacitor con electrodo de MnO_2, en donde se observa el ciclado inicial y final, cada uno con resistencia de transferencia de carga diferente, con un valor inicial (MnO_{2_i}) de 2 Ω a (MnO_{2_f}) final de 2.25 Ω; es notable que la resistencia muestra un ligero aumento y que la magnitud es mayor, esto porque el MnO_2 no es un material meramente conductivo. Respecto al aumento de resistencia del sistema, del ciclado inicial al final, es debido a que el sistema aumenta su resistencia durante el ciclado la voltamperometría por la concentración del electrolito en el electrodo,

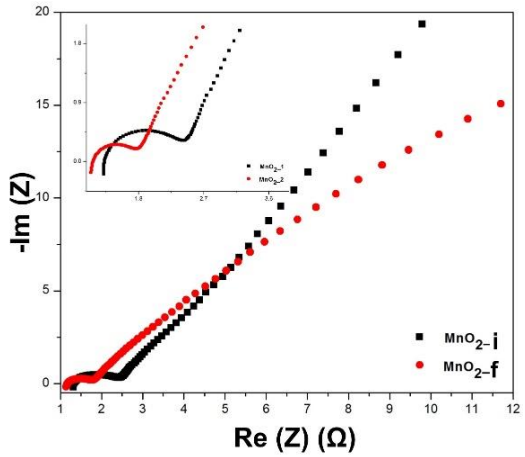


Figura 4.14. Diagrama Nyquist de EIS cíclica inicial y final del electrodo de MnO_2.

En la figura 4.15 se muestra el diagrama de Nyquist del supercapacitor con electrodo de K-MnO_2 y se observa un cambio con respecto al diagrama anterior en cuanto a la forma obtenida. Y es notable el cambio en la resistencia de transferencia de carga, ya que la final es mayor que la inicial

En el ciclado inicial se nota que no existe el proceso de transporte entre el electrodo y el electrolito, no hay reacción al principio. Mientras que, para el ciclado final, sí existen los procesos de almacenamiento y transporte de carga, en este caso su almacenamiento es más de tipo hibrido, ya que el electrodo de K-MnO_2 nos brinda este tipo de almacenamiento.

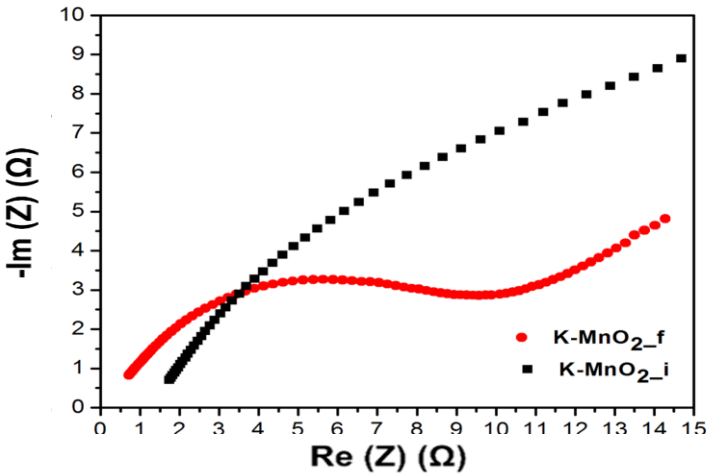


Figura 4.15. Diagrama Nyquist de EIS inicial y final del electrodo K-MnO_2.

En el análisis de los tres tipos de electrodos con EIS se aprecian diferencias en los diagramas de Nyquist cabe destacar que todos los ensambles fueron preparados en las mismas condiciones (masa del electrodo, área del electrodo, cantidad de electrolito y ciclados iniciales y finales)

4.3 Espectroscopía Raman

4.3.1 Caracterización de los electrodos.

Los electrodos fueron caracterizados por medio de espectroscopía Raman, cada uno de ellos en las dos formas; antes de ser usados en el ensamble de la celda para supercapacitor y después de haber sido ciclado, esto con la finalidad de observar si hay cambios en las bandas.

Se puede obtener una visión más profunda de la microestructura del CB a partir del análisis de los espectros Raman. Como se aprecia en la figura 4.16 aparecen 2 bandas en 1355 y 1580 cm^{-1} características de los materiales de carbón, la primera es la banda D, que se deben a la presencia de defectos en la estructura C-C y la segunda banda es la banda G asociada a la estructura de carbono grafitizado (M. Saravanan & Ganesan., 2014). Además de las bandas D y G, aparecen otras reflexiones en los espectros Raman a 1653, 1702 y 1768 cm^{-1} las cuales pertenecen al reflejo del porta muestras. En la muestra del electrodo nuevo (Fig. 4.16 a) la relación entre la banda D y G (I_D/I_G) es de 1.31, comparándola con la muestra después de ciclar (Fig. 4.16 b) las intensidades relativas fueron de 1.40, lo que indica un alto grado de desorden, ya que es un tipo de carbón amorfo lo cual se nota también porque sus bandas son anchas indicando poca cristalinidad, y que al término de los ciclos el carbón aumenta su grado de desorden.

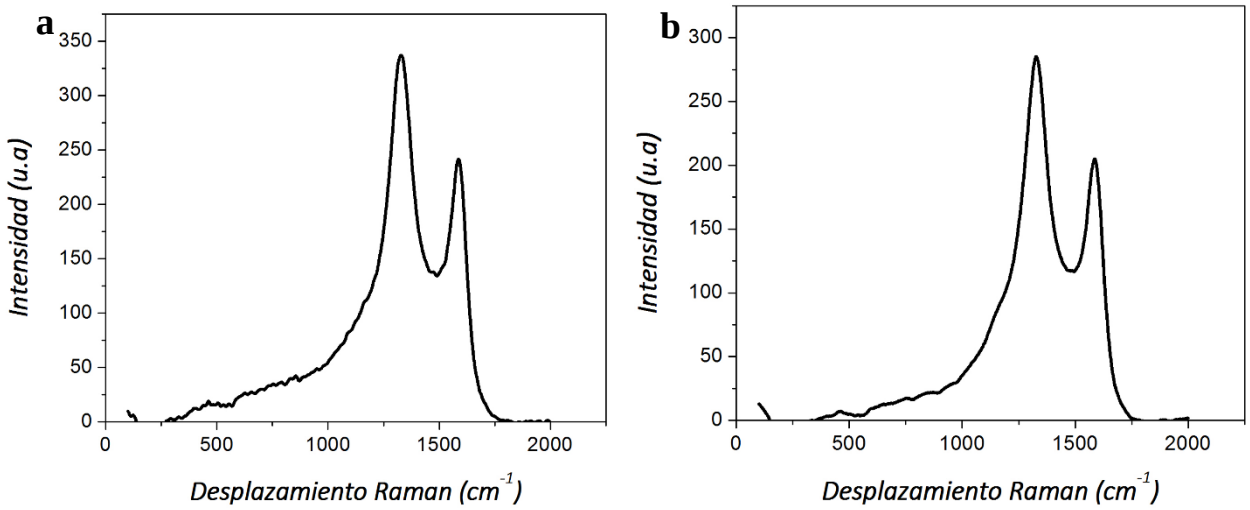


Figura 4.16. Espectros Raman del electrodo base carbon black (CB) a) nuevo y b) usado.

Los espectros Raman de los electrodos de MnO_2 se presentan en la figura 4.17 antes y después de ser ciclados, encontramos en los insertos de las figuras las bandas características del MnO_2 a 430, 715 y 840 cm^{-1}, además de las bandas D y G del carbón a 1355 y 1580 cm^{-1}. Al comparar ambos gráficos, no se observa aparición de nuevas bandas o cambios evidentes en las formas de los espectros, solo la intensidad de las bandas aumenta, después de ser cicladas.

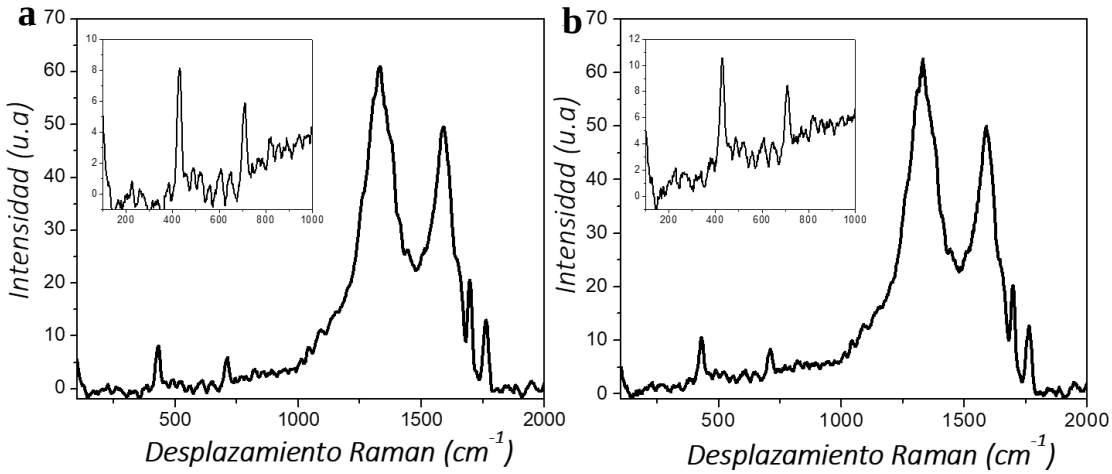


Figura 4.17. Espectros Raman del electrodo de MnO_2 a) nuevo y b) usado.

La figura 4.18 ilustra los espectros Raman de los electrodos a base de K-MnO_2 antes del ciclado (Fig. 4.18a) se aprecian las bandas del β-MnO_2 localizadas en 440 y 708 cm^{-1}, también se ilustran las del K-MnO_2 a 580 y 646 cm^{-1} y las del carbón black a 1330 y 1598 cm^{-1}. Se analizó el electrodo después de ser ciclado (Fig. 4.18b), en el espectro se observa que la intensidad de la banda de 590

cm^{-1} correspondiente al K-MnO_2 aumentó considerablemente en comparación al electrodo nuevo y a 642 cm^{-1} aparece un hombro que pertenece a otro modo vibracional del K-MnO_2. Además, se localiza una banda a 494 cm^{-1}, que se puede asignar a la formación de manganita (Mn-OOH).

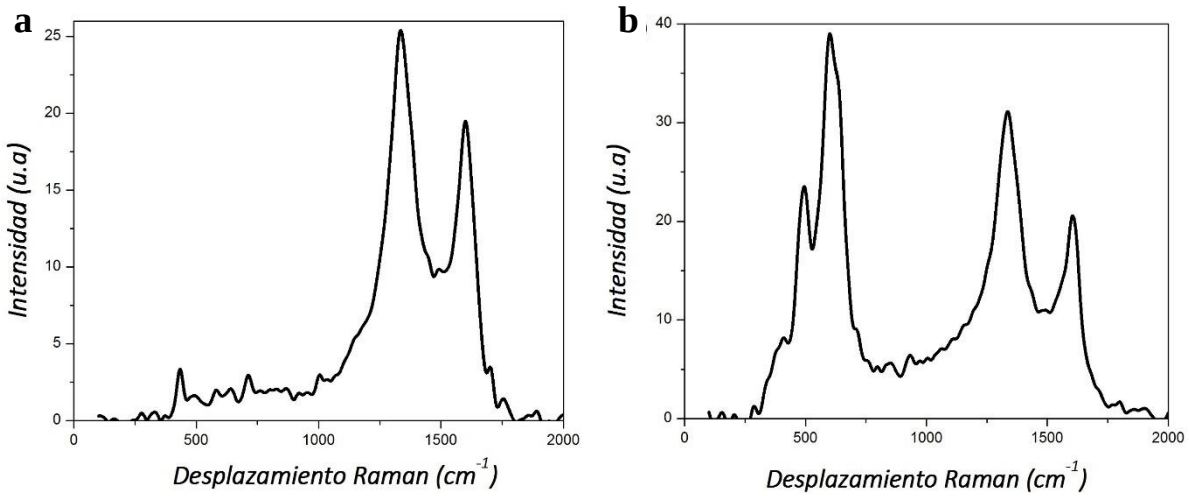


Figura 4.18. Espectros Raman del electrodo de K-MnO_2 a) nuevo y b) usado.

4.3.2 Espectroscopía Raman in situ MnO_2.

Se realizó Raman *in situ* para obtener un mejor entendimiento de la interacción entre el electrodo y el electrolito. En la figura 4.19 se ilustra el Raman *in situ* mientras ocurre el proceso de carga/descarga del supercapacitor, el electrodo a base de óxido de manganeso fue evaluado en un rango de potencial de -0.1 a 0.6 V, cuando el voltaje aumentaba era cargado positivamente a una velocidad de 5 mV/s, simultáneamente se registró el voltamperograma realizado en tiempo real (Fig 4.19b). En los espectros Raman, se observa las bandas características del β-MnO_2 en 430 y 708 cm^{-1}, también aparecen las bandas correspondientes a la manganita (Mn-OOH) en 536, 605 y 670 cm^{-1} el cual es un pseudomorfo de la pirolusita, que se forma con la hidrólisis del Mn^{+3}. De los cambios en las intensidades de los espectros Raman y de la aparición de una banda en 625 cm^{-1} correspondiente al K_xMnO_2, la cual es más evidente en los espectros de los voltajes 0 y -0.15 V y en 0.3 V (O_1 y R_1), lo que concuerda con los procesos que se observan ligeramente en 0 y 0.25 V del voltamperograma de la figura 4.20b. Se puede deducir que el proceso redox que conlleva a la pseudocapacitancia, se describe en las siguientes ecuaciones 6 y 7.

$$MnO_2 + K^+ + e^- \leftrightarrow MnO_2^- + K^+ \qquad \textbf{Ec.9}$$

$$K_xMnO_2 \leftrightarrow MnO_2 + xK^+ + xe^- \qquad \textbf{Ec.10}$$

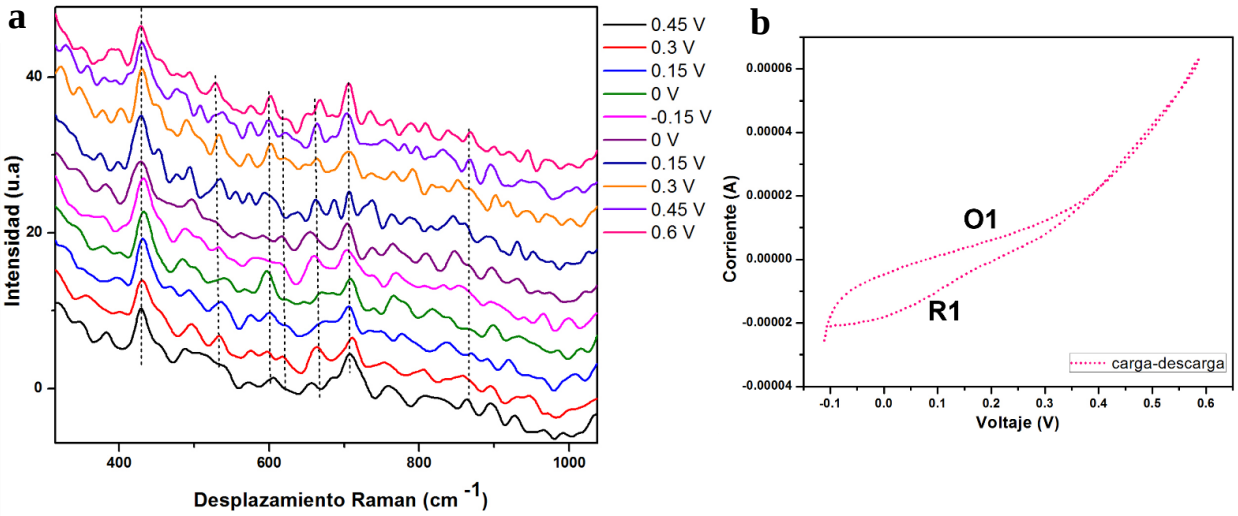


Figura 4.19. Espectros Raman *in situ* del electrodo de MnO_2 en KOH en el proceso de a) carga-descarga y b) voltamperograma de la ventana de operación medida.

4.3.3 Espectroscopía Raman in situ K-MnO_2.

Se continuó la caracterización por Raman *in situ* para el electrodo de K-MnO_2 como se muestra en la figura 4.21a, en una ventana de potencial de -0.25 a 0.55 V, empleando una velocidad de barrido de 5 mV/s, mientras se registraba el voltamperograma realizado en tiempo real (Fig. 4.20b). Las bandas que aparecen en 430 y 847 cm^{-1} pertenecen al β-MnO_2, al igual que con que la muestra anterior existe formación de Mn-OOH, la cual se observa más pronunciadamente a los voltajes de carga entre 0.1 y 0.2 V, en la posición 516 cm^{-1}. Las bandas pertenecientes del K-MnO_2 están posicionadas a 375, 586 y 640 cm^{-1}, se observa que a los voltajes de 0.2 V y 0.1 V la intensidad aumenta para la banda de 586 cm^{-1}, lo cual se atribuye a una mayor interacción entre los iones del $Mn^{+3/+4}$. Dado que los cambios más evidentes de intensidad de los espectros Raman se dan en los voltajes donde aparecen procesos en el voltamperograma (Fig 4.20b) .09 V y 0.21 V (O_1 y R_1). Se puede describir que el comportamiento del óxido de manganeso (K-MnO_2) y las cantidades de Mn^{+3} se determinan por la cantidad de iones potasio presentes, así como los sitios de intercalación de cationes electrocatalíticos, como se ilustra en la ecuación 11.

$$MnO_2 + K^+ + e^- \leftrightarrow MnOOK^+ \qquad \textbf{Ec.11}$$

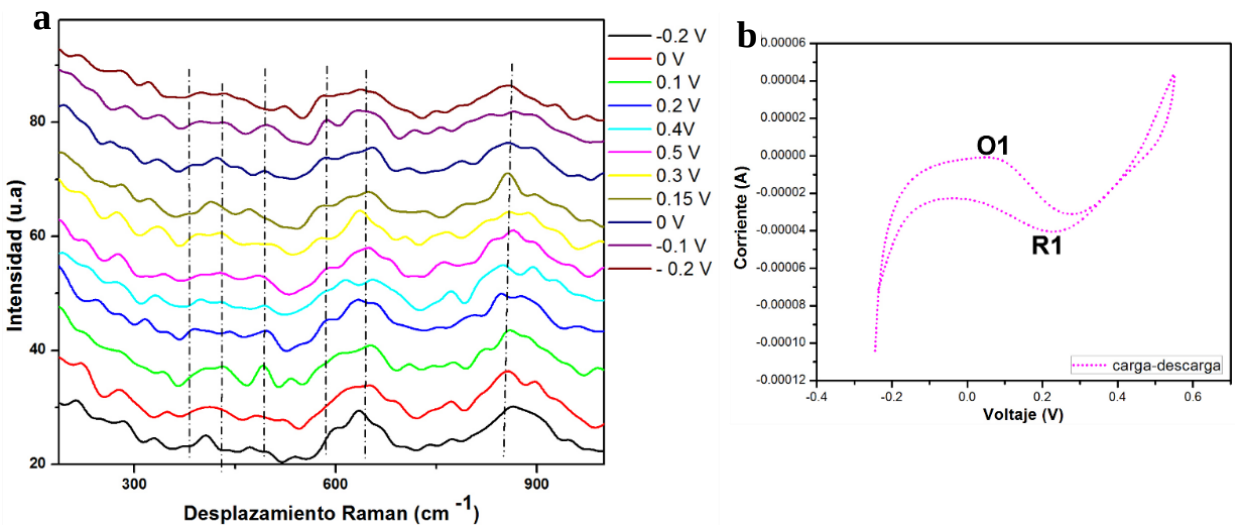


Figura 4.20. Espectros Raman *in situ* del electrodo de K-MnO_2 en KOH en el proceso de a) carga-descarga y b) voltamperograma de la ventana de operación medida.

CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES

En este trabajo se concluye que empleando un tratamiento térmico a un óxido de manganeso comercial como electrodo para supercapacitor, es posible aumentar su capacitancia inicial del material. De las curvas de voltamperometría se aprecia que las gráficas del K-MnO_2 presentan una densidad de corriente mayor respecto a la del MnO_2 comercial. La incorporación de iones en la estructura del material con el tratamiento térmico permite la inserción y extracción de iones de manera electroquímica al usarlo como electrodo de supercapacitores. Al analizar las gráficas de capacitancia específica se observa que a velocidades rápidas la capacitancia disminuye en forma exponencial, pero tiende a estabilizarse a velocidades lentas. Esto es un indicativo de que a velocidades lentas el proceso de almacenamiento está limitado por la difusión, y a velocidades rápidas es pseudocapacitivo. A pesar de que el material K-MnO_2 no es una fase pura, y que la fase con potasio es criptomelano (una fase con bajo contenido de cationes), su respuesta como almacenador electroquímico de energía es sumamente superior (17 veces mayor capacitancia gravimétrica) al MnO_2 comercial con estructura pirolusita. El mecanismo superficial que ocurre entre el electrodo y el electrolito fue posible visualizarlo gracias al estudio de Raman *in situ* donde la reacción redox que conlleva la pseudocapacitancia es del MnO_2 comercial con los iones de K, formando K_x-MnO_2 y también la formación de manganita. Para el K-MnO_2 sintetizado, la reacción principal es la oxidación reducción del $Mn^{+3/+4}$ pero al contener mayor cantidad de iones K, el mecanismo es basado en la intercalación de cationes.

Bibliografía

A.Burke. (2009). Encyclopedia of Electrochemical Power Souerces. *Elsevier*, 685-694.

Baddour-Hadjean. R., P.-R. J.-P. (2010). Raman Microspectrometry, Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium. Batteries. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.) 110*, 1278−1319.

Bard, A. J. (2001). 'Fundamentals and applications'. *Electrochemical methods, 2*, 580-632.

Beaudrouet, E. L. (2009). Nanostructured Manganeso Dioxides: Synthesis and Properties as Supercapacitor Electrode Materials. *Electrochimica Acta. Volumen 54. Número 4*, 1240-1248.

Bisquert, J. (2005). "Sistemas electroquímicos y nanotecnología para el almacenamiento de energía limpia ". *In, 27. Premios de Investigación sobre Energías Renovables: Universidad de Física Aplicada en el Departament de Ciències Experimentals, Universitat*.

Brian, E. (2012). Condensadores Electroquímicos; Su naturaleza, función y aplicaciones. *Electrochemistry Encyclopedia*.

Brousse, T. T.-L. (2007). Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO2 aqueous electrochemical supercitor. *Journal of Power Sources*. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.074

Burton, B. B. (2009). Atomic layer deposition of MnO using Bis(ethylcyclopentadienyl)manganese and H2O'. *Thin Solid Films, 517: 5658-65*.

Burton, B. B. (2009). Atomic layer deposition of MnO using Bis(ethylcyclopentadienyl)manganese and H2O. *Thin Solid Films, 517: 5658-65*.

Chen, S. Z. (2010). Graphene oxide-MnO2 nanocomposites for supercapacitors. *ACS Nano, 4(5)*, 2822–2830. doi:10.1021nn901311t

Christian, G. D. (2014). Analytical Chemistry. *Seventh Edition. New York: Wiley.*

Conway, B. (1991). Transición del comportamiento de “supercondensador” a “batería” en almacenamiento de energía electroquímica. *J. Electrochem Soc. 138 (6)*, 1539-1548.

Deepti Gangwar., C. R. (2021). Structural, optical and magnetic properties of α- and β MnO2 nanorods . *Applied Surface Science, Volume 557,149693, ISSN 0169-4332*.

Devi, R. K. (2023). Electrochemical Analysis of MnO2 (α, β, and γ)-Based Electrode for High-Performance Supercapacitor Application. . *Applied Sciences, 13(13), ,* 7907.

Djurfors, B. J. (2005). 'Electrochemical oxidation of Mn/MnO films: formation of an electrochemical capacitor'. *Acta Materialia, 53: 957-65.*

Du, X. W. (2009). Electrochemical performances of nanoparticle Fe3O4/activated carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces, 113(6),26*.

e S. K., &. J. (2008). Pavia, D. L., Gary M. L., GeorgIntroduction to Spectroscopy,. *Fourth Edition. USA: Brooks/Cole*.

E.K.Rahani., C. (2013). TheElectrochemical society. *Abstract #628,224thECSMeeting*.

El-Kady, M.-F. I. (2015). [19] Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and microsupercapacitors for high- performance integrated energy storage. . 4233–4238.

Fan, Z. J. (2006). Preparation and Characterization of Manganese Oxide/CNT Composites as Supercapacitive Materials. *Diamond & Related Materials. Volumen 15. Número 9.*, 1478 – 1483.

Faraldos, M. &. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales . *Madrid: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas*.

Frackowiak, e. (2001). Materiales de carbono para el almacenamiento electroquímico de energía en condensadores. *Beguin*, 937-950.

G. Genta., L. (2014). The Moter Car, part III. *Springer,Netherlands*, 515-534.

G. Wang., G. S. (2014). Ionics, 20. 1367–1375.

Garbes, L. (2013). VPA response in SMA is supressed by the fatty acid traslocase CD36. *Human Molecular Genetics*, 398-407. doi:https://doi.org/10.1093/hmg/dds437

Halper, S. E. (2006). Supercapacitors. *A Brief Overview. Mitre*.

Hodwiewicz, J. (2013). Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. *Thermo Fisher Scientic.*

Ipinza J., I. J. (2007). "Mecanismo de la formación de compuestos de manganeso en electrolitos ácidos (*). *In Revista de metalurgía, 9. Chile.*

Ipinza, J. I. (2007). Formation mechanism of manganese compounds in acidic electrolytes of copper. . *Revista De Metalurgia, 43(1)*, 11-19. doi: 10.3989/revmetalm.2007.v43.i1.46

J.Kang., A. Z. (2013). *Angew. Chem.,Int. Ed Engl.,*, 1664-1667.

Kameshima, Y. W. (2009). Preparation and Electrochemical Property of Manganese Oxide/Carbon Composites. *Third International Symposium on Atomic Technology. Journal of Physics: Conference Series 191, 012015*.

Ke, Q. (2016). Graphene-based materials for supercapacitor electrodes. *A review. Journal of Materiomics, 2*, 37-54. doi:10.1016/j.jmat.2016.01.001

Kelly. R.G., S. J. (2003). Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. *New York-Basel, Marcel Dekker*.

Kumara, B. K. (2014). Synthesis, Characterization of Nano MnO 2 and its Adsorption Characteristics Over an Azo Dye.

Kumara, B. K. (2019). Synthesis, Characterization of Nano MnO 2 and its Adsorption Characteristics Over an Azo Dye.

Landi, S., Rocha, I., Freitas, E., Vasilevskiy, M., Carneiro, J., & Tavares, C. J. (2022). Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, 114573.

Lobato, B. S. (2017). Capacitance and surface of carbons in supercapacitors. *Carbon*(122), 434-445. doi:10.1016/j.carbon.2017.06.083

M. Saravanan & Ganesan., M. &. (2014). An in situ generated carbon as integrated conductive additive for hierarchical negative plate of lead-acid battery. *Journal of Power Sources. 251*, 20-29. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.143.

M.Conte. (2010). Supercapacitors Technical Requirements for New Applications. *Fuel Cells 10*, 806-818.

Macdonald. J.R., J. W. (2006). *Fundamentals of impedance spectroscopy* (segunda ed.). (E. Barsoukov, & J. Macdonald, Eds.) Ney Jersey: John Wiley & Sons, Inc.,.

Mangostino, M. A. (2001). Polymerbased supercapacitors. *Journal of power Sources, 9798*, 821-815.

Mendez Garces, E. A. (2020). Supercapacitores como aporte al desarrollo energético, análisis comparativo mediante herramientas computacionales de simulación aplicadas. *Espacios,21,29.*

Naoi, K. &. (2008). Nuevos materiales y nuevas configuraciones para condensadores electroquímicos avanzados. *J. Electrochem Soc (JES), 17*, 34-37.

Pani, S. S. (2019). Synthesis and Characterization of MnO Nano-particles Using Thermal Plasma Technique. *Transactions of the Indian Institute of Metals, 72: 65-71.*

Pani, S. S. (2019). 'Synthesis and Characterization of MnO Nano-particles Using Thermal Plasma Technique'. *Transactions of the Indian Institute of Metals, 72: 65-71.*

Powers, N. (2016). Las baterías necesitan supercapacitores para la electrónica moderna.

Raza, W. A.-H. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. . *Nano Energy, 52*, 441-473. doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.013

Rocha, F. S., Gomes, A., Lunardi, C., Kaliaguine, S., & Patience, G. (2018). Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy—UV-Vis. *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, 2512-2517.

Susila, K. &. (2013). Handout Spektroskopi Ultra Violet dan Sinar Tampak. . *Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.*

T. Gao., M. G. (2008). Microstructures and spectroscopic properties of cryptomelane-type manganese dioxide nanofibers . *J. Phys. Chem. C 112 (34)*, 13134–13140. doi:10.1021/ jp804924f

Toupin, M. B. (2002). Influence of microestructure on the charge storage properties of chemically synthesized manganese dioxide. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemical Society*, 3946–3952.

Vankeirsbilc. T., V. A. (2002). Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis. *TrAC- Trends in Analytical Chemistry,21 (12)*, 869-877.

Vankeirsbilck, T. V. (2002). Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis. *Trends in Analytical Chemistry:TRAC, 21(12)*, 869-877. doi:10.1016/s0165-9936(02)01208-6

Wang, J. D. (2016). Pseudocapacitive materials for electrochemical capacitors: from rational synthesis to capacitance optimization. *National Science Review 4(1)*, 71-90. doi:10.1093/nsr/nww072

Wang, Y. W.-W. (2015). Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors. *Nanomaterials (Basel Switzerland)*, 1667-1689. doi:10.3390/nano5041667

Wang, Y.-G. C.-Y. (2006). Electrochemical profile of nano-particle CoAl double hydroxide/active carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution. *Journal of Power Sources, 153(1)*, 191–196.

Y. Li and H. Xie. (2010). Ionics, 16. 21–25.

Yiou, H. Z. (2015). An energy- based method for the assesment of baterry ans battery-altracapacitor energy storage systems in pulse-load applications.

Yoshida, N. Y.-I. (2013). Unveiling the origin of unusual pseudocapacitance of RuO2 H2O from its hierarchical nanostructure by small-angle Xray scattering. *J. Phys Chem,C.*, 117.

Yu, D. M. (2019). KOH activation of wax gourd-derived carbon materials with high porosity and heteroatom content for aqueous or all-solid-state supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science, 537*, 569–578.

Zhi, M. X. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors. *a review. Nanoscale, 5 (1)*, 72-88. doi:10.1039/c2nr32040a

Zhong, C. D. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 7484–7539. doi:10.1039/c5cs00303b