

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, BC.). La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de lo Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

CICESE@ 2022. Todos los derechos reservados

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



Maestría en Ciencias en Nanociencias

**Procesos de almacenamiento electroquímico de energía en
películas delgadas de óxido de manganeso**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Gres Estefania Pérez Gutiérrez

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por

Gres Estefania Pérez Gutiérrez

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Directora de tesis

Dr. Javier Alonso López Medina

Dr. José Valenzuela Benavides

Dr. Heriberto Márquez Becerra



Dr. José Manuel Romo Herrera

Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon

Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Gres Estefania Pérez Gutiérrez como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

“Procesos de almacenamiento electroquímico de energía en películas delgadas de óxido de manganeso”

Resumen aprobado por:

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Directora de tesis

En la actualidad existe una necesidad energética mundial para desarrollar sistemas de almacenamiento de energía a gran escala y de bajo costo. En este sentido, los sistemas de almacenamiento electroquímico son de interés debido a su capacidad de almacenar diferentes cantidades de energía, así como a su flexibilidad para aplicarlos a demandas de uso práctico. Los supercapacitores son un ejemplo de dispositivos que permiten este tipo de almacenamiento, y en los cuales se han estudiado diferentes materiales, siendo los óxidos metálicos los principales materiales para la fabricación de electrodos mejorados. En esta tesis se estudia al óxido de manganeso (MnO_2) para una posible aplicación en estos dispositivos, ya que es un material de bajo costo, abundante en la corteza terrestre y amigable con el ambiente. Una capacitancia específica alta de este óxido se obtiene cuando se deposita como película delgada, por lo cual se emplea la técnica de Depósito por Capa Atómica (ALD), permitiendo obtener películas delgadas con espesor controlado. Se realizó el estudio de la tasa de crecimiento por ciclo del precursor $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$ en el equipo BENEQ TFS 200 para la síntesis de películas delgadas de MnO como punto de partida para el posterior estudio de parámetros y medios adecuados para la oxidación de las películas por medio de voltamperometría cíclica y obtención de MnO_2 . Además, se determinó el espesor de las películas obtenidas por ALD por medio de Elipsometría, y se llevaron a cabo caracterizaciones por espectroscopia de dispersión de energía (SEM-EDS), reflexión total atenuada (ATR), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) con erosión iónica, difracción de rayos X con ángulo rasante (GIXRD) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para determinar la morfología, composición química elemental y estado de oxidación del material. Este trabajo permitió encontrar los parámetros adecuados de ALD para crecer películas delgadas de MnO sobre sustratos conductores, y diseñar un programa de oxidación para la obtención de MnO_2 .

Palabras Clave: Supercapacitores; Óxido de manganeso; Depósito por Capa Atómica.

Abstract of the thesis presented by Gres Estefania Pérez Gutiérrez as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

"Electrochemical energy storage processes in manganese oxide thin films"

Abstract approved by:

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos
Thesis Director

Currently, there is a global energy demand to develop large-scale and low-cost energy storage systems. Thus, electrochemical storage systems are the prime interest due to their ability to store different amounts of energy and flexibility to adjust them to practical use. Supercapacitors are an example of devices that allow this type of storage, and of which different materials have been studied, being metal oxides the principal source for improved electrodes manufacture. In this thesis, manganese oxide (MnO_2) is studied for a possible application to these devices, since it is a low-cost material, abundant in the earth's crust and environmentally friendly. A high specific capacitance of this oxide is obtained when it is deposited as a thin film, for which the Atomic Layer Deposition (ALD) technique is used, allowing to obtain thin films with controlled thickness. The study of the growth rate per cycle of the precursor $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$ was performed in the BENEQ TFS 200 tool for MnO thin films synthesis as a starting point. A study of parameters and suitable means for the oxidation of the films by applying the cyclic voltammetry electrochemical technique in order to obtain MnO_2 was performed. The films thickness obtained by ALD were determined by ellipsometry (SE), and characterizations were performed by Energy Dispersion Spectroscopy (SEM-EDS), Attenuated Total Reflection (ATR), X-ray emitted photoelectron spectroscopy (XPS) with Ionic erosion, X-ray grazing incidence X-ray angle diffraction (XRD), and Atomic Force Microscopy (AFM) to determine the morphology, elemental chemical composition, and oxidation state of the material. This work allowed us to find the appropriate ALD settings to grow thin films of MnO on conductive substrates, and to design an oxidation path to obtain suitable MnO_2 electrodes.

Keywords: Supercapacitors; Manganese Oxide; Atomic Layer Deposition.

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico especialmente a mis padres que me han apoyado e impulsado en todo momento para que cumpla mis sueños. Gracias por darme estas enormes alas, les prometo siempre volar muy alto.

Agradecimientos

Un agradecimiento especial al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, de Baja California (CICESE) por ser mi casa de estudio durante mi posgrado. Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por aportarme los conocimientos y medios necesarios para mi formación profesional.

Un agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo del proyecto CONACyT: 21077, así como también, el apoyo financiero otorgado a través de los programas de becario de posgrado de calidad.

Este trabajo fue financiado parcialmente a través de los proyectos de ciencia básica 2017-2018 A1-S-21084, A1-S21323, FORDECyT-CONACyT 272894 y proyectos DGAPA-UNAM, PAPIIT (IN103220, IN112117, IN110018, IN113219).

A mi directora de tesis, la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos por dirigir y apoyarme en la realización de esta tesis; también por su paciencia y confianza al permitir unirme a su grupo de investigación. A mi codirector, el Dr. Javier Alonso López Medina, por el apoyo y paciencia en cada proceso del proyecto, por capacitarme y aportar ideas fundamentales de mi proyecto de investigación.

Al Dr. José Valenzuela Benavides y Dr. Heriberto Márquez Becerra, por sus sugerencias y aportaciones en cada uno de los avances de tesis, y por aceptar formar parte del comité sinodal.

Estoy profundamente agradecida al grupo de trabajo del laboratorio de Ingeniería de Superficies del CNyN, por brindarme el espacio e insumos para la culminación de mi proyecto. Agradezco al Dr. Hugo Tiznado por permitirme trabajar con su equipo de investigación, al Dr. Hugo Borbón, por su retroalimentación y capacitación en el equipo de infrarrojo, así como también por su apoyo con las mediciones en SEM, al M.C. Jorge Vázquez, M.C. Oscar Romo y M.C. Luis Enrique López por su capacitación, paciencia y análisis sobre diferentes temas que fortalecieron la investigación.

Quiero agradecer a los técnicos Dr. David Domínguez por su apoyo en mediciones de XPS, al Dr. Uriel Caudillo por su apoyo en mediciones IR-ATR.

También agradezco a la Dra. Patricia Altuzar perteneciente al Instituto de Energías Renovables (IER), por su apoyo con las mediciones de XRD.

Agradezco a M.C. David Iván Villalva por su apoyo, paciencia y aportación en conocimientos electroquímicos y M.C. Edgar Obed Pérez Reyes por su retroalimentación en el análisis de XPS; pertenecientes al Laboratorio Nacional de Conservación y Almacenamiento de Energía (LNCAE).

Quisiera agradecer infinitamente a mi familia y amigos por sus palabras de motivación. Especialmente quisiera agradecer a mis padres por su apoyo y amor incondicional que me brindaron en esta etapa tan importante en mi vida.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	i
Resumen en inglés.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes.....	2
1.1.1 Tipos de sistemas electroquímicos para reducir el impacto ambiental.....	2
1.1.2 Sistema de almacenamiento de energía de supercapacitores	3
1.1.3 Fases cristalinas del óxido de manganeso y su correlación para su aplicación en sistemas de almacenamiento electroquímico	8
1.1.4 El rol del MnO ₂ en dispositivos de energía.....	12
1.2 Hipótesis.....	23
1.3 Objetivos	23
1.3.1 Objetivo general.....	23
1.3.2 Objetivos específicos.....	23
Capítulo 2. Metodología y materiales.....	24
2.1 Principio de funcionamiento del equipo BENEQ TFS 200	24
2.2 Características y manipulación de precursor Mn(CpEt) ₂	26
2.4 Crecimiento de películas delgadas por ALD	32
2.4.1 Características de sustratos	33
2.5 Obtención de películas delgadas de MnO.....	35
2.6 Caracterización de películas delgadas.....	38
2.6.1 Tratamiento electroquímico para la oxidación de las películas delgadas.....	40
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	46

3.1 Calibración del flujo del precursor Mn(CpEt ₂).....	46
3.2 Caracterización estructural de películas delgadas de MnO por difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD)	51
3.3 Caracterización de películas delgadas de MnO por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	53
3.4 Películas de MnO ₂ derivadas de la oxidación electroquímica.....	54
3.5 Caracterización estructural de MnO ₂ por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)	59
3.6 Análisis químico de películas delgadas de MnO y MnO ₂ por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	60
Capítulo 4. Conclusiones	64
4.1 Trabajo a futuro.....	65
Literatura citada	66
ANEXOS.....	70
ANEXO. Ficha cristalográfica de la manganosita (MnO)	70
ANEXO. Manual de usuario BENEQ TSF 200	71
ANEXO. Algoritmo para el depósito de Mn(CpEt ₂) ₂ en el equipo BENEQ TSF 200	73
ANEXO. Imágenes SEM de películas delgadas de MnO sobre acero inoxidable 316 BA.	78
ANEXO. Limpieza de sustratos	83

Lista de figuras

Figura		Página
1	Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de almacenamiento de energía.....	2
2	Representación esquemática de un supercondensador con estructura de doble capa eléctrica.....	4
3	Esquema del mecanismo de almacenamiento de carga en un supercapacitor EDCL.	5
4	Representación esquemática de un material poroso a base de carbono.....	6
5	Esquema del mecanismo de almacenamiento de carga en un pseudocapacitor.....	7
6	Mineral de MnO ₂	8
7	Estructuras cristalinas de polimorfos de MnO ₂ (Mn: magenta y O: rojo). Las moléculas de agua y los cationes invitados se omiten por claridad.	9
8	Estructura cristalina de la todorokita.....	11
9	Estructura cristalina de ε-MnO ₂ . Imagen recuperada de (Kim et al., 2006).....	11
10	Síntesis sistemática de óxidos de manganeso con tamaños controlados.....	12
11	Diagrama de Ragone que compara baterías alcalinas, LIB, supercondensador y un MAB que utiliza dióxido de manganeso.....	12
12	Mecanismo de reacción del cátodo γ-MnO ₂ en una batería alcalina estándar	14
13	Estructura cristalina de LiMn ₂ O ₄ (izquierda) con intercalación en los sitios intersticiales y λ-MnO ₂ (derecha).....	15
14	Representación esquemática del almacenamiento de carga del MnO ₂ , donde la carga se puede almacenar en la superficie de MnO ₂ o en bulto del material.	16
15	Estructuras cristalográficas de (a) pirolusita MnO ₂ , (b) ramsdelita, (c) criptomelano, (d) todorokita de Ni, (e) OMS-5, (f) birnesita y (g) espinela	17
16	Comparación de capacitancia específica, conductividad iónica y áreas de superficie Brunauer-Emmett-Teller de varios polimorfos de MnO ₂ (de izquierda a derecha es 1D a 3D. Las mediciones se realizaron en un electrolito acuoso de K ₂ SO ₄	

	0.5 M (99%, Aldrich), que se desoxigenó burbujeando gas N ₂ durante 15 minutos.	18
17	Esquema de los cuatro pasos principales que componen un ciclo ALD.....	19
18	Esquema del estudio de la temperatura de crecimiento para determinar la tasa de crecimiento.....	20
19	Estructuras cristalinas (a) holandita y (b) birnesita. Las esferas rojas indican al oxígeno, las esferas azules al manganeso y las esferas amarillas al sodio.....	21
20	Micrografía SEM de (a) película de MnO ALD crecida usando ciclos de 400 MnO ALD en acero inoxidable y (b) película de MnO ₂ formada después de la oxidación electroquímica de la película de MnO ALD. El recuadro en (a) muestra la imagen de microscopía de fuerza atómica de la película de MnO ALD.....	22
21	Equipo BENEQ TSF 200.....	25
22	Representación esquemática del funcionamiento del equipo BENEQ TSF 200.....	25
23	Estructura química del Bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II).....	26
24	Contenedor metálico del precursor Bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II). ...	27
25	Contenedor metálico instalado en el equipo BENEQ TSF 200 en el área de fuentes calientes.	27
26	Representación esquemática del flujo de gases del precursor bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II) con dirección a la cámara del reactor..	28
27	Representación esquemática de la cámara del reactor del equipo BENEQ TSF 200, donde la flecha roja indica la dirección del flujo de gases.....	29
28	Representación esquemática de la colocación de los sustratos para la calibración del precursor bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II) en el equipo BENEQ TSF 200.....	29
29	Sustrato de acero inoxidable 316 BA.	34
30	Representación esquemática del proceso de obtención de obleas de silicio.....	34
31	Obleas de silicio (100)	35
32	Sustratos de vidrio ITO	35
33	Arreglos experimentales para fabricar las películas delgadas con diferentes grosores, (a) depósitos en los tres sustratos seleccionados y (b) depósitos para obtención de películas delgadas por triplicado para acero inoxidable 316 BA y Si (100).	36

34	Equipo de evaporación térmica de alto vacío.	37
35	Representación esquemática del proceso de evaporación térmica de oro. (a) postes de acero que soportan la canastilla con el metal (oro), (b) evaporación del oro, (c) recubrimiento del sustrato con oro.	38
36	Película de MnO con recubrimiento de oro en la parte superior.	38
37	Representación esquemática de análisis por rayos X (a) $\theta/2\theta$ y (b) 2θ con un ángulo de incidencia rasante.	39
38	Representación esquemática de la configuración experimental de una celda electroquímica de tres electrodos	40
39	Representación esquemática de la celda de teflón.	41
40	Representación esquemática de ciclos voltamperométricos.	42
41	Diagrama de Pourbaix para del manganeso	43
42	Representación de celdas electroquímicas empleadas para el tratamiento electroquímico, siendo (a) celda tradicional y (b) celda de teflón.	44
43	Representación esquemática de la secuencia empleada para el programa 1.	44
44	Representación esquemática de la secuencia empleada del programa 2.	45
45	(a) Representación esquemática del arreglo experimental, Tasa de crecimiento en función de (b) temperatura, (c) exposición del precursor y (d) número de ciclos para la posición 1.	48
46	Representación esquemática del arreglo experimental para la fabricación de películas delgadas.	48
47	Películas delgadas de MnO sobre un sustrato de acero inoxidable 316 BA.	49
48	Películas delgadas de MnO sobre sustratos de acero inoxidable 316 BA, vidrio ITO y Si (100) con grosores de 10, 20, 30, 40 y 50 nm.	50
49	Patrón de difracción de película delgada de MnO sobre silicio (100) para un grosor de 10 nm y 50 nm. En la parte inferior se anexan los picos de difracción de la manganosita (MnO) y del sustrato de Si.	51
50	Estructura cristalina de la manganosita	52
51	Patrón de difracción de película delgada de MnO sobre acero inoxidable 316 BA. En la parte inferior se anexan los picos de difracción correspondientes.	53
52	Espectro de FTIR-ATR de la manganosita sobre sustratos de silicio (100).	54

53	Voltamperogramas de películas delgadas derivadas de la oxidación electroquímica empleando la celda de teflón en (a) sustrato de silicio (100) y (b) sustrato de acero inoxidable 316 BA.....	55
54	Determinación de la ventana de potencial por la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica llevada a cabo en una celda de 3 electrodos a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Depósito de MnO sobre (a) sustrato de Si, y (b) sustrato de acero inoxidable.....	56
55	Voltamperogramas obtenidos del proceso de oxidación de los depósitos de MnO obtenidos por ALD sobre los sustratos de (a) silicio y (b) acero inoxidable con acabado espejo. Las imágenes indican como se ven los electrodos al inicio del proceso de oxidación y como después de ciertos ciclos la película se desprende. .	57
56	Voltamperogramas obtenidos durante el proceso de oxidación 1 de la película de MnO obtenida por ALD sobre vidrio ITO, utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.	59
57	Espectros de FTIR-ATR de película delgada fabricada por ALD sobre vidrio/ITO MnO y posterior al tratamiento electroquímico.....	60
58	Espectro XPS (a) general, (b) de alta resolución Mn 2p y (c) de alta resolución O 1s, correspondientes a la película fabricada por ALD sobre vidrio/ITO.....	61
59	Espectros XPS (a) general, (b) de alta resolución Mn 2p y (c) de alta resolución O 1s, correspondientes a la película posterior al tratamiento electroquímico.....	62
60	Espectro XPS para Mn 3s de la película de MnO (obtenida por ALD) y MnO ₂ (oxidada electroquímicamente).....	63
61	Caracterización SEM del sustrato de acero inoxidable 316 BA	78
62	Caracterización SEM de película sobre acero inoxidable 316 BA con grosor de 10 nm.....	79
63	Caracterización SEM de película sobre acero inoxidable 316 BA con grosor de 20 nm.....	80
64	Caracterización SEM de película sobre acero inoxidable 316 BA con grosor de 30 nm.....	81
65	Caracterización SEM de película sobre acero inoxidable 316 BA con grosor de 50 nm.....	82
66	Representación esquemática del proceso de limpieza de los sustratos.....	83

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Relación reportada de la formación de la fase cristalina del MnO ₂ con relación en el tipo de sustrato.....	21
2	Conteo de electrones para el precursor Mn(CpEt) ₂	27
3	Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 1 para la calibración del precursor Mn(CpEt) ₂	30
4	Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 2 para la calibración del precursor Mn(CpEt) ₂	30
5	Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 3 para la calibración del precursor Mn(CpEt) ₂	31
6	Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 4 para la calibración del precursor Mn(CpEt) ₂	31
7	Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 2 variando la temperatura del precursor Mn(CpEt) ₂	32
8	Características de los sustratos de acero inoxidable.....	33
9	Número de ciclos empleados para obtener diferentes grosores de las películas delgadas.....	36
10	Detalles experimentales del proceso de oxidación electroquímico.....	41
11	Parámetros empleados para la fabricación de películas delgadas de MnO por ALD.....	46
12	Tasa de crecimiento por ciclo para la posición 1 del precursor Mn(CpEt) ₂ a 60°C..	47
13	Número de ciclos empleados para obtener películas delgadas con diferentes grosores.....	49

Capítulo 1. Introducción

El crecimiento acelerado de la población en los últimos años ha generado un aumento en la demanda de energía a nivel mundial, estimando que para el año 2050 se requiera un 80% más de energía (Seetharaman et al. **2019**). Esto ocasiona que la economía mundial dependa de la sobreexplotación de recursos naturales y de la alteración de los procesos biogeoquímicos que sustentan la vida (Lampert **2019**). Por ello, es de suma importancia impulsar fuentes que logren alcanzar un desarrollo sostenible.

Las energías renovables son las más prometedoras para un avance de economía eléctrica, sin embargo, estas presentan intermitencia. Por esta razón, surge la necesidad de desarrollar dispositivos capaces de almacenar la electricidad producida a partir de fuentes naturales, que posteriormente puedan ser adaptados a demandas específicas cuando lo requiera el consumidor (Koohi-Fayegh and Rosen **2020**).

Existen diferentes formas de almacenar energía, las cuales se clasifican de acuerdo con su funcionamiento, capacidad y tiempo de respuesta para generar energía y uso (Simon and Gogotsi **2013**). Los dispositivos electroquímicos como las baterías y los capacitores electroquímicos (supercapacitores), han desarrollado gran relevancia debido a sus aplicaciones en diferentes áreas. En la actualidad, las baterías son los dispositivos más utilizados para el almacenamiento de la electricidad, ya que tienen una energía específica alta. Sin embargo, los supercapacitores han atraído gran interés e importancia por su alta densidad de potencia (mayor que las baterías ion-litio) (Breeze **2018**).

En la figura 1 se muestra por medio de un gráfico de Ragone la densidad de energía y potencia de varios sistemas de almacenamiento y conversión de energía. Los supercapacitores proporcionan una alta densidad de potencia, mientras que las baterías una alta densidad de energía. Los supercapacitores se clasifican según su mecanismo de carga, dependiendo del material del electrodo utilizado, ofreciendo una mejor densidad de energía, potencia y durabilidad a largo plazo en comparación a otros dispositivos.

Si bien, aunque estos sistemas ya existen, no son “verdes” para el medio ambiente, por lo que se han realizado importantes avances en la búsqueda de implementar materiales más amigables con el medio ambiente para la fabricación de electrodos. El propósito de este trabajo es evaluar un material de bajo costo y amigable con el ambiente para la fabricación de electrodos, que sirva como una base para el diseño de dispositivos capaces almacenar y generar energía eléctrica, y que al mismo tiempo reduzcan el impacto ambiental.

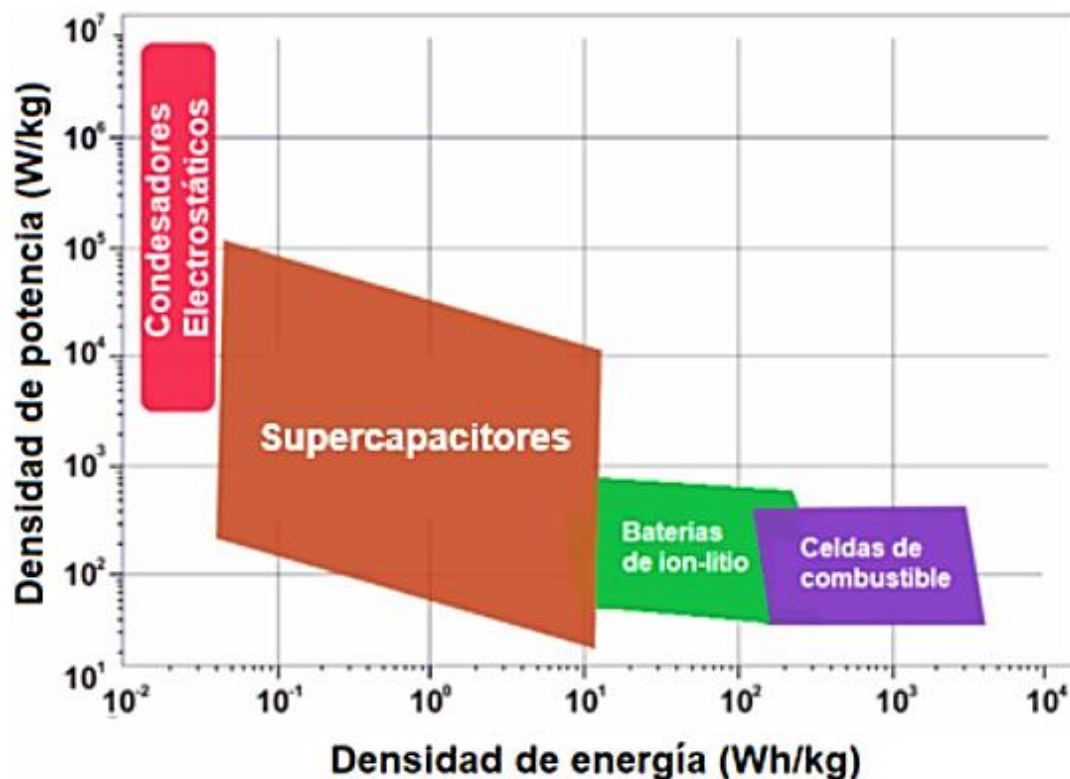


Figura 1. Diagrama de Ragone para diferentes dispositivos de almacenamiento de energía. Adaptado de referencia (Raza et al., 2018).

1.1 Antecedentes.

1.1.1 Tipos de sistemas electroquímicos para reducir el impacto ambiental

Los sistemas electroquímicos para el almacenamiento de energía permiten una mejor introducción a las energías renovables ya que reducen las pérdidas de energía en el sistema de distribución, aumentan la confiabilidad y mejoran el desempeño económico. El desarrollo de dispositivos electroquímicos permite nivelar la carga, reducir los picos, regular la frecuencia, amortiguar las oscilaciones y mejorar la calidad de la energía. Su funcionamiento se clasifica en dos periodos, el de carga y descarga. En el periodo de carga la red eléctrica se utiliza fuera de los intervalos pico, y en el periodo de descarga se utiliza la energía almacenada (Siostrzonek and Piróg).

Existen diversas tecnologías que permiten este tipo de almacenamiento, como por ejemplo, las baterías y los capacitores electroquímicos (supercapacitores o ultracapacitores)(Guacaneme, Velasco, and Trujillo

2014). La diferencia en el mecanismo de carga da como resultado definiciones y unidades diferentes de la energía almacenada en estos dos tipos de electrodo (batería=capacidad y supercapacitor=capacitancia). La capacitancia (C) evalúa la capacidad de un electrodo para almacenar carga, y se estima por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta U} \quad (1)$$

Donde ΔQ es la carga almacenada y ΔU es una ventana de voltaje aplicado al dispositivo.

La capacitancia se calcula evaluando la capacidad de almacenamiento de carga dentro de una ventana de voltaje específica, y está dada por la unidad faradio (F). En cambio, la capacidad en una batería es la cantidad de almacenamiento de carga debido a una reacción farádica, dados en unidades de amperios por hora (A*h).

1.1.2 Sistema de almacenamiento de energía de supercapacitores

Los supercapacitores son una categoría de dispositivos de almacenamiento de energía que funcionan con procesos capacitivos y en ocasiones con procesos farádicos adicionales. Consisten en un electrodo positivo y uno negativo, sumergidos en un electrolito y separados por un separador de aislamiento electrónico permeable a los iones como se muestra en la figura 2. El régimen en el que operan estos dispositivos es de segundos a minutos, y tienen una vida útil extremadamente larga, ya que se pueden cargar y descargar mínimo 100,000 ciclos.

La densidad de energía es uno de los parámetros claves utilizados para evaluar la eficiencia electroquímica de un supercapacitor, y la forma de calcularse es la siguiente:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

Donde C es la capacitancia del dispositivo y V la ventana de un voltaje operativo. El creciente interés hacia los supercapacitores con el fin de satisfacer demandas de uso práctico ha hecho que se estudien muchos materiales activos para producir electrodos. Actualmente sus aplicaciones son en vehículos pesados, plataformas híbridas para autobuses, sistemas de nivelación de carga para fuentes intermitentes de

energía renovable y para almacenar energía de frenado regenerativo de vehículos eléctricos y trenes ligeros (Permatasari et al, 2021).

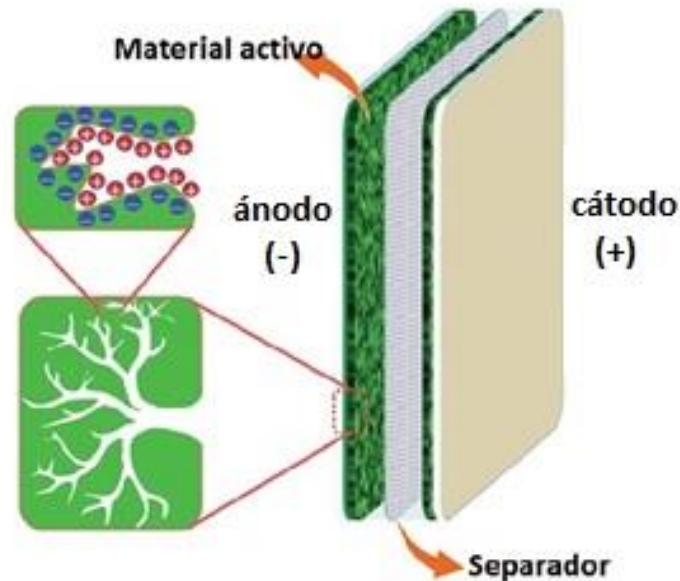


Figura 2. Representación esquemática de un supercondensador con estructura de doble capa eléctrica. Imagen adaptada de (Noori, El-Kady, Rahmanifar, Kaner, & Mousavi, 2019).

Tipos de supercapacitores y mecanismo de almacenamiento de carga

Los procesos de almacenamiento de carga y descarga en los materiales activos utilizados en los electrodos que conforman un supercapacitor son diferentes a los de baterías. Generalmente son comparados entre sí, pero las baterías tienen una mejor capacidad de almacenamiento en más de 30 veces por unidad de masa que los supercapacitores. Sin embargo, los supercapacitores pueden entregar hasta mil veces la potencia de una batería de la misma masa porque acumulan energía mediante reacciones de adsorción en la superficie del electrodo (Koochi-Fayegh and Rosen 2020). La eficiencia de los dispositivos depende en gran medida de los materiales de los electrodos, por ello recientemente se han desarrollado nuevos materiales para mejorarlos. La evaluación del mecanismo de carga de estos materiales puede realizarse por medio de técnicas electroquímicas ('What Nano Can Do for Energy Storage' 2014).

En los supercapacitores los procesos de almacenamiento de carga proceden mediante dos mecanismos principales: (1) en capacitores de doble capa eléctrica (EDLC) que tienen acumulación de carga estática en

la interfaz del electrodo, y (2) en pseudocapacitores que tienen reacciones redox faradaicas en la superficie del electrodo.

Los EDLC son los supercapacitores más simples y comercialmente disponibles, donde el mecanismo de almacenamiento de energía se basa en la adsorción electrostática de los iones del electrolito en la superficie de los materiales activos del electrodo como se muestra en la figura 3.

Existen varios modelos para describir este mecanismo, siendo el primero y el más simple el modelo de Helmholtz. En este modelo, bajo un voltaje aplicado, un electrodo que se encuentra sumergido en el electrolito atrae iones positivos y negativos, formando dos capas compactas de cargas interfaciales electrodo-electrolito, a lo cual se le denominan “doble capa eléctrica”. En estos dispositivos no se producen procesos faradaicos (Zhang and Zhao 2009b)

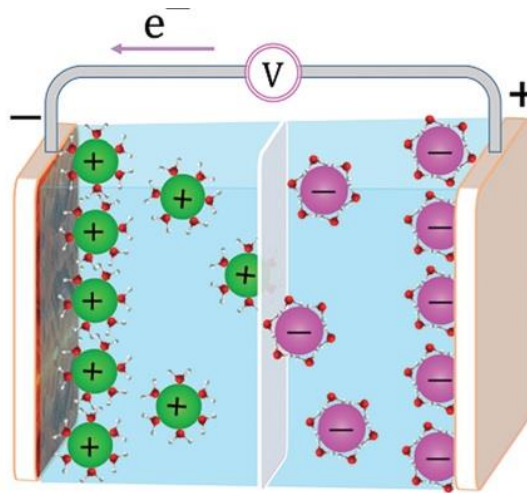


Figura 3. Esquema del mecanismo de almacenamiento de carga en un supercapacitor EDCL. Imagen adaptada de (Noori, El-Kady, Rahmanifar, Kaner, & Mousavi, 2019).

Principalmente se emplean estructuras nanoporosas para incrementar la superficie electroquímicamente activa (Bisquert 2005), como lo son materiales a base de carbono por su gran área superficial, estabilidad electroquímica y porosidad abierta a iones de electrolitos (Lota, Fic, and Frackowiak 2011). Los carbones porosos son materiales de electrodo ideales para dispositivos de almacenamiento en comparación con otros materiales porosos. Entre los materiales convencionales de carbono se encuentran el carbón activado, las fibras de carbono, los aerogeles de carbono, nanotubos de carbono y el grafeno (Zhang and Zhao 2009a).

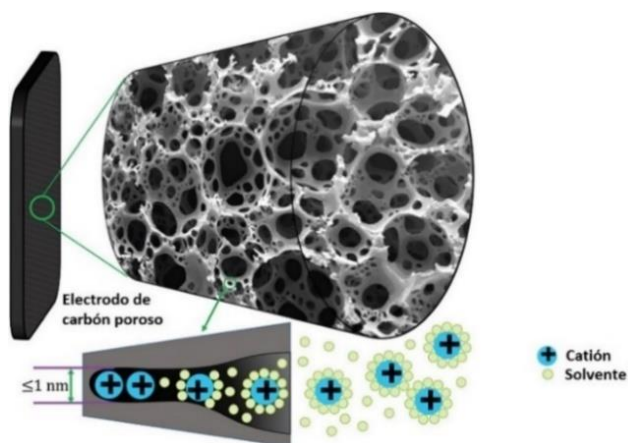


Figura 4. Representación esquemática de un material poroso a base de carbono. Imagen adaptada de (Noori et al., 2019)

En la figura 4 se representa la distribución de carga en un material poroso a base de carbono, donde el movimiento de iones en el electrolito es diferente del que ocurre dentro de los poros del material activo. En este caso, el tamaño de los poros tiene una gran influencia en la movilidad de los iones, donde un tamaño apropiado mejora la capacitancia cuando coincide con el radio de los iones solvatados en el electrolito (Chmiola et al. 2006).

A pesar de las mejoras en las propiedades de los materiales a base de carbono, su energía se limita a aplicaciones que requieren entrega de energía durante solo unos segundos. Por ello se ha buscado diseñar otros materiales activos para electrodos que superen la baja energía de los supercapacitores basados en EDLC, buscando realizar supercapacitores con densidades de energía más altas mediante el uso de materiales pseudocapacitivos.

Los supercapacitores con pseudocapacitancia, o también llamados pseudocapacitores, almacenan la carga de forma faradaica en lugar de electrostática mediante transferencia de carga entre un electrodo y el electrolito (Brousse, Bélanger, and Long 2015). Se emplean dos tipos de materiales principales para realizar electrodos en este tipo de supercapacitores, que son los polímeros conductores y óxidos metálicos.

Los materiales poliméricos conductores son polímeros orgánicos que conducen la electricidad en sus redes conjugadas de electrones a través de la estructura (Li, Bai, and Shi 2009). Los materiales más comunes para la fabricación de electrodos en supercapacitores son la polianilina (PANI) (Cai et al. 2013), polipirrol (PPy) (Song, Xu, and Liu 2014), politiofeno (PTh) (Fu et al. 2012) y poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) (Ajjan

et al. **2016**). Su síntesis se lleva a cabo por medio de una polimerización electroquímica de monómeros, en la cual se crecen polímeros conductores sobre sustratos conductores, este es un proceso reciente que aumenta el desempeño electroquímico ya que elimina la adición de aglutinantes y aditivos conductores cuando se preparan los electrodos.

Por otro lado, existen diversos óxidos metálicos que han sido ampliamente investigados como materiales avanzados de almacenamiento de energía en supercapacitores. El óxido de rutenio (RuO_2) fue el primer material en demostrar pseudocapacitancia. Su comportamiento se muestra en la figura 5, el cual se basa en reacciones redox en la superficie o cerca de la superficie

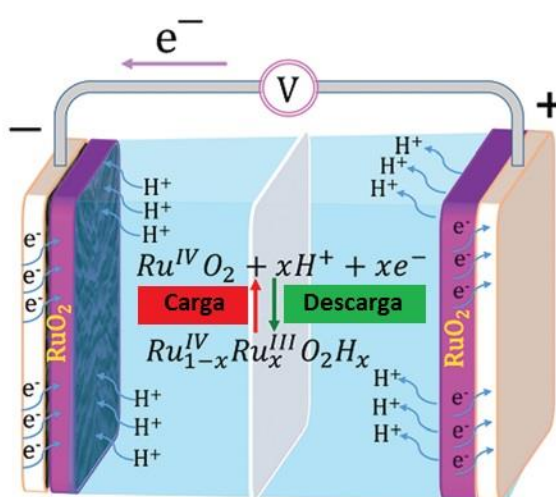


Figura 5. Esquema del mecanismo de almacenamiento de carga en un pseudocapacitor. Imagen adaptada de (Noori, El-Kady, Rahmanifar, Kaner, & Mousavi, **2019**).

Aunque el RuO_2 presenta buena conductividad y alta capacitancia específica (Liu, Pell, and Conway **1997**), su aplicación a gran escala se encuentra limitada por el alto costo y la rareza del elemento Ru. Por ello, se han buscado óxidos metálicos amigables con el ambiente, como el NiO, el Co_3O_4 y el MnO_2 , los cuales exhiben una buena actividad redox y son abundantes en la naturaleza (Zhang et al. **2015**), siendo posible obtener una alta capacitancia de almacenamiento de energía a un bajo costo.

El MnO_2 es de los materiales principales para aplicaciones de diseño estratégico y fabricación de electrodos. Ha sido utilizado en una gran diversidad de dispositivos electroquímicos, como lo son principalmente baterías y supercapacitores (Shin et al. **2019**). Esto ha sido posible debido a su gran diversidad de fases cristalinas y propiedades químicas, que determinan su utilidad específica para cada uno de estos dispositivos. Sin embargo, muchas preguntas fundamentales siguen sin respuesta,

especialmente con respecto a los procesos de la interfaz electroquímica, por lo que estudiar las propiedades del óxido de manganeso, su variedad de estructuras cristalinas y su comportamiento redox podría dar un futuro prometedor de este material para su aplicación.

1.1.3 Fases cristalinas del óxido de manganeso y su correlación para su aplicación en sistemas de almacenamiento electroquímico

El manganeso es un elemento químico que se encuentra en la tabla periódica en el grupo de metales de transición, puede formar compuestos con estados de oxidación desde +1 hasta +7, siendo los más comunes los estados +2, +4 y +7. Dentro de los compuestos que forma, se encuentra el manganato, permanganato y diferentes óxidos, siendo el dióxido de manganeso (MnO_2) uno de los más importantes (J. Ipinza **2007**).

El MnO_2 se encuentra en la naturaleza en estado sólido, este mineral presenta cristales finos y afilados con bordes triangulares o en bloques rectangulares como se muestra en la figura 6 (Barrón and Torrent **2013**). Es un material de bajo costo, abundante en la corteza terrestre y amigable con el ambiente. Es utilizado como pigmento en industrias de cerámica, vidrio y pinturas. En química se utiliza como catalizador para la oxidación de hidrocarburos, en reacciones redox del óxido nítrico y en la descomposición de ozono. Además, presenta propiedades interesantes electroquímicas, por lo que comúnmente es utilizado como oxidante y como material catódico en baterías



. **Figura 6.** Mineral de MnO_2 . Imagen recuperada de (Pirolusita, **2019**).

La mineralogía del manganeso es complicada debido al gran número de óxidos formados, en los que generalmente se producen por sustitución de Mn^{2+} y Mn^{3+} por Mn^{4+} . Debido a la variabilidad en el número de oxidación del manganeso, es difícil obtener una fórmula de composición para cada mineral, ya que la mayoría de los compuestos son no estequiométricos. En la naturaleza se encuentra al MnO_2 en diferentes grupos de minerales, siendo seis los polimorfos estructurales primarios, y muestran en la figura 7.

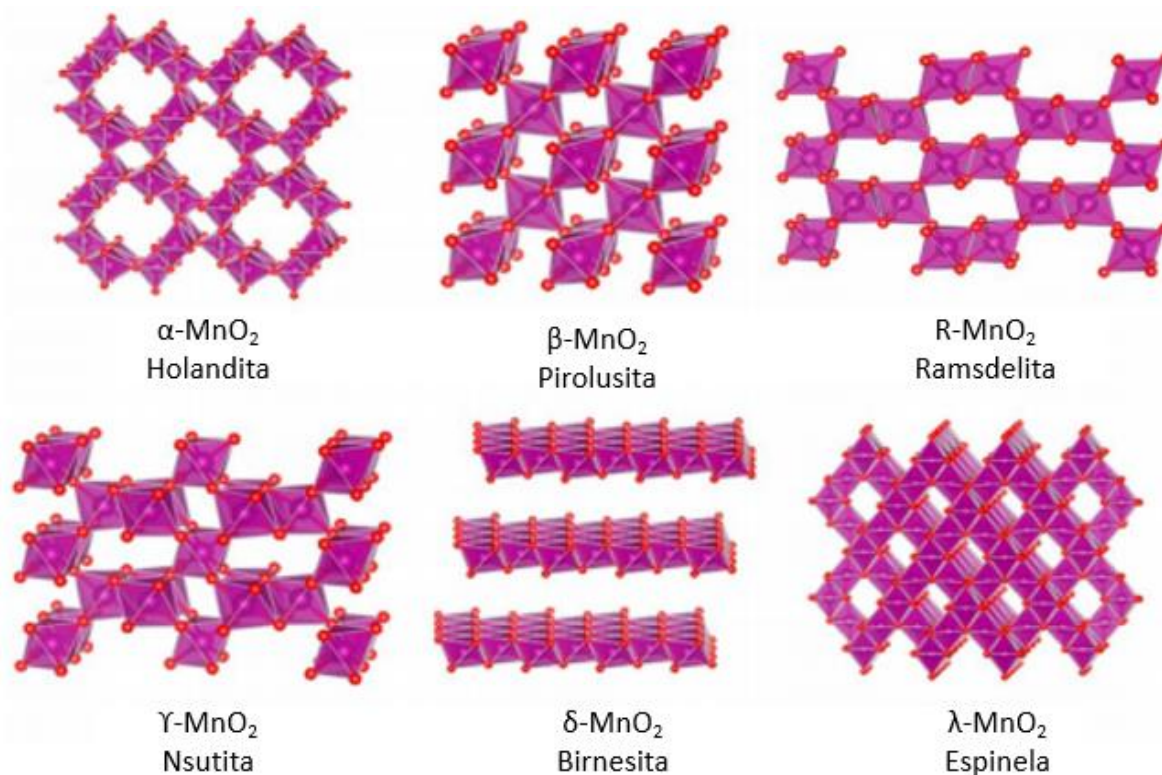


Figura 7. Estructuras cristalinas de polimorfos de MnO_2 (Mn: magenta y O: rojo). Las moléculas de agua y los cationes invitados se omiten por claridad. Imagen adaptada de (Shin, Seo, Yaylian, Huang, & Meng, 2020).

Las estructuras cristalográficas consisten en formas alotrópicas de octaedros de MnO_6 que pueden compartir esquinas, caras o bordes atómicos distintivos que resultan en varios tipos de poros o túneles dentro de la estructura cristalina (Shin et al. 2019)(Brousse et al. 2006).

La estructura holandita del MnO_2 (α - MnO_2) presenta una red cristalina tetragonal y en algunos casos se encuentra distorsionada a monoclinica, formando túneles 2x2, que por lo general se encuentran parcialmente ocupados por cationes grandes. Su composición general es $A_x(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8(O,OH)_{16}$ donde A puede ser Ba^{2+} (holandita) o K^+ (criptomelano). Su aplicación es en catálisis, adsorción-separación e

intercambio iónico, y actualmente se hace investigación para utilizarlos como huéspedes de cationes para el almacenamiento de energía en baterías alcalinas (Housel et al. 2018).

La pirolusita (**β -MnO₂**) posee una red tetragonal tipo rutilo formada por cadenas infinitas de octaedros de MnO₆ unidos por los vértices. Tiene túneles 1x1 los cuales se forman por la unión de los vértices de los octaedros de otras capas. Es el polimorfo más abundante y estable termodinámicamente, y es utilizado principalmente como fuente del metal Mn. La ramsdelita (**R -MnO₂**) se basa en dos octaedros unidos por los lados y estos unidos a otros dos octaedros por el vértice, los túneles por lo general se encuentran vacíos.

Es el polimorfo menos abundante, ya que generalmente ocurre en depósitos hidrotermales a baja temperatura. La nsutita (**Υ -MnO₂**) se basa en una matriz de ramsdelita con unidades de pirolusita, posee defectos químicos y estructurales. Pueden formar túneles 1x3 o 3x3, lo que permite una buena intercalación de iones. Es uno de los polimorfos más utilizados industrialmente en contraelectrodos de baterías ion-litio secundarias (SEDICI), como material catódico importante para baterías de celda seca (Post 1999) y en baterías alcalinas.

El polimorfo birnesita (**δ -MnO₂**) se conforma de octaedros que comparten aristas y se pueden sintetizar con diferentes tamaños de túneles. Se encuentra en la naturaleza en suelos y depósitos de minerales, por lo que participa fácilmente en las reacciones redox e intercambio catiónico en la química de suelos y aguas subterráneas.

Finalmente, el polimorfo espinela (**λ -MnO₂**) presenta un empaquetamiento cúbico compacto de aniones de oxígeno donde el manganeso ocupa los sitios octaédricos, formando túneles 1x1. Se obtiene a partir de la espinela LiMn₂O₄ por la extracción de Li⁺. Su aplicación es en baterías de alta energía como, por ejemplo, las baterías ion-litio (Walanda 2010).

Los óxidos de manganeso producen naturalmente como minerales al menos 30 estructuras cristalinas (Robinson et al. 2013), siendo otros minerales de interés la todorokita, el dióxido de manganeso electrolítico (**EMD / ϵ -MnO₂**) y óxidos octaédricos moleculares (OMS). La todorokita es una estructura construida por triples cadenas de octaedros de MnO₆ unidos por los vértices, como se muestra en la figura 8. Forma túneles (3x3) en los cuales se encuentran cationes como Na⁺, Ca²⁺ y K⁺, estos son empleados como tamices moleculares ya que presentan propiedades similares a las zeolitas y arcillas (SEDICI).

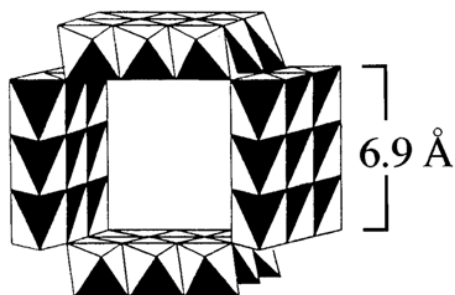


Figura 8. Estructura cristalina de la todorokita. Imagen recuperada de (Ching S et al, 1999).

La estructura EMD (ϵ - MnO_2) involucra octaedros MnO_6 que se unen por las aristas y vértices. Forma túneles (2x1) que se encuentran vacíos, como se muestra en la figura 9. Esta estructura no es muy reportada, por lo que actualmente se estudia su actividad electroquímica (Kim et al. 2006).

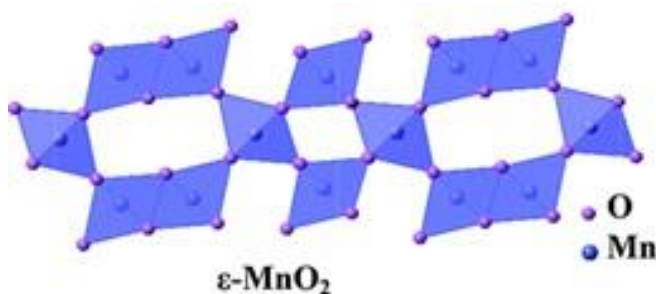


Figura 9. Estructura cristalina de ϵ - MnO_2 . Imagen recuperada de (Kim et al., 2006).

Los óxidos octaédricos moleculares (OMS) son estructuras sintetizadas por métodos hidrotérmicos de Nabirnesita en condiciones de pH creciente (Shen et al. 2005). Presentan túneles (1x1), (2x3) y (2x4) como se muestra en la figura 10. La aplicación del OMS-5 es en materiales para electrodos en supercapacitores (Zhang et al. 2014).

Cada una de estas estructuras cristalinas, también llamados polimorfos de MnO_2 presentan superficies y cavidades diferentes, provocando que almacenen diferentes cantidades de energía. Por lo tanto, es de suma importancia indagar en como las diversas estructuras cristalinas que puede adoptar el MnO_2 influyen en las propiedades de almacenamiento electroquímico.

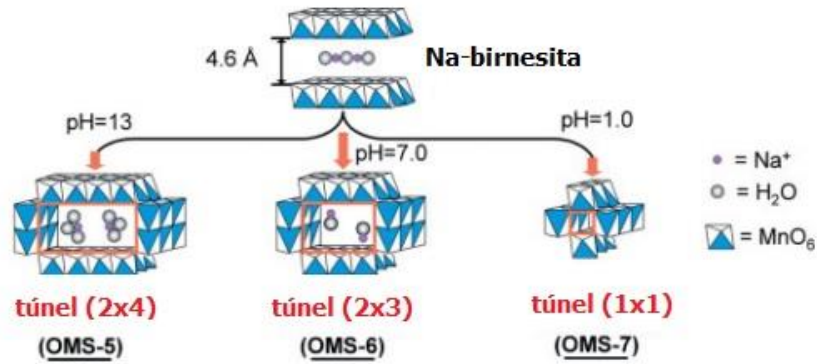


Figura 10. Síntesis sistemática de óxidos de manganeso con tamaños controlados. Imagen recuperada de (X. Zhang et al., 2014).

1.1.4 El rol del MnO_2 en dispositivos de energía

En la actualidad hay cuatro sistemas principales de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica (EESS por sus siglas en inglés Electrochemical Energy Storage Systems) que utilizan MnO_2 . En la figura 11 se muestra un gráfico de Ragone el cual describe estos dispositivos en términos de potencia y energía específica.

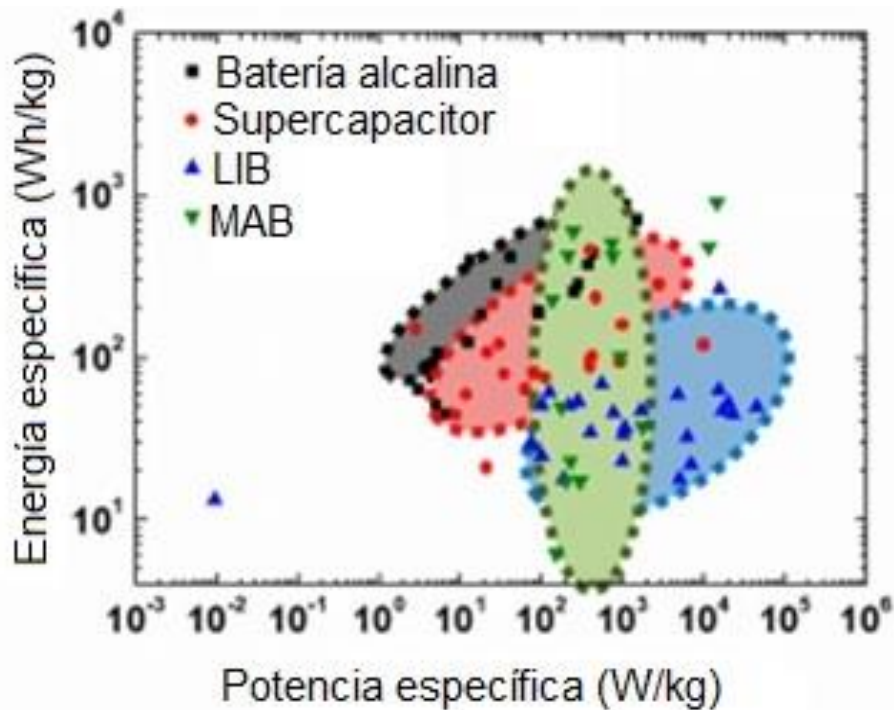


Figura 11. Diagrama de Ragone que compara baterías alcalinas, LIB, supercondensador y un MAB que utiliza dióxido de manganeso. Los datos se actualizan en junio de 2019. Imagen adaptada de (Shin, Seo, Yaylian, Huang, & Meng, 2020).

Estos dispositivos son las baterías alcalinas, las baterías de iones litio (LIB), los supercapacitores y la batería de metal aire (MAB) (Shin et al. 2019). Lo que se aprecia en el gráfico de estos sistemas basados en MnO_2 es que curiosamente las LIB presentan una baja energía comparado a un supercapacitor, la batería alcalina tiene alta energía, pero menor potencia y las MAB tienen una amplia gama de energía específica pero una potencia limitada. En cambio, un supercapacitor presenta mayor potencia, exhibiendo un rango moderado de densidad de energía y potencia superior al de los LIB. Es por ello por lo que han ganado interés para su aplicación en almacenamiento de energía debido a su rendimiento comparable con los LIB.

El MnO_2 en baterías alcalinas

Las baterías alcalinas se han desarrollado con el fin de satisfacer las necesidades del mercado, y su demanda aumentó con el desarrollo de cámaras, reproductores de música portátiles y artículos del hogar (Herbert 1952). Este tipo de baterías son primarias y se introdujeron comercialmente utilizando un cátodo de MnO_2 y un ánodo de Zn, siendo la estructura cristalina $\gamma\text{-MnO}_2$ la predominante en estos dispositivos debido a su capacidad de facilitar la intercalación de los iones Zn^{+2} dentro del material de manganeso (Chabre and Pannetier 1995)(Ingale et al. 2015). La reacción de óxido-reducción que se lleva a cabo en cada electrodo en este tipo de baterías se rige por las siguientes reacciones:

Cátodo (reducción de Mn(IV) a Mn(III): $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- + 2 \gamma\text{-MnO}_2 \leftrightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$

Ánodo (oxidación): $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Esta configuración ha sido utilizada principalmente en baterías primarias como ya se mencionó, pero recientemente está recibiendo atención para desarrollar baterías secundarias o recargables. Esto se debe a que la fase ZnMn_2O_4 regresa al $\gamma\text{-MnO}_2$, lo que indica las reacciones que suceden en el cátodo son reversibles.

El mecanismo de reacción demuestra que hay dos tipos de reacciones, una homogénea y otra heterogénea (Chabre and Pannetier 1995). La reacción homogénea es una reacción de solución sólida que muestra un cambio en la red. Por otro lado, la reacción heterogénea es una reacción de múltiples fases con un voltaje meseta. (McBreen 1975).

En un estudio in-situ realizado para conocer las fases durante la intercalación de los iones Zn^{+2} , se confirma que dicha intercalación en la fase γ - MnO_2 se transforma gradualmente a tipo espinela formando $ZnMn_2O_4$ y dos fases intermedias de Mn (II) ($MnOOH$ y $Mn(OH)_2$) (Alfaruqi et al. 2015). Con la extracción de iones zinc, la mayoría de las fases regresan a γ - MnO_2 y por esta razón se contempla este sistema para baterías recargables. Se ha mostrado la influencia de la estructura cristalina γ - MnO_2 en una batería alcalina estándar (Shin et al. 2019).

Los mecanismos de almacenamiento de carga implicados se muestran en la figura 12, donde en la primera descarga la intercalación en los túneles 2×2 y 1×1 del mineral γ - MnO_2 genera la formación de las fases α - $MnOOH$ y γ - $MnOOH$. Durante la recarga, los iones MnO^{3+} en los polimorfos provocan una desproporción y forman las especies MnO^{4+} y MnO^{2+} , que al disolverse con complejos coordinados OH^- sufren una pérdida de capacidad en la batería. Al experimentar una segunda descarga, se forma la fase Mn_3O_4 , la cual presenta una estructura cristalina tipo espinela generando pérdidas de capacidad en la batería.

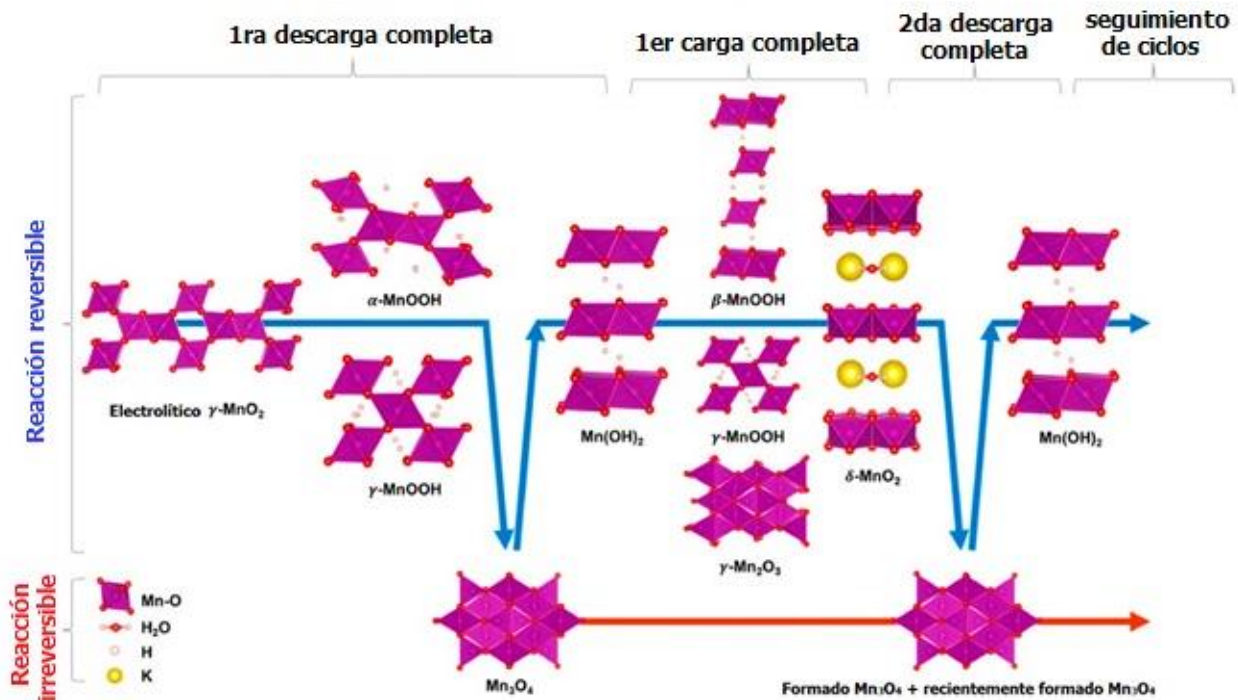


Figura 12. Mecanismo de reacción del cátodo γ - MnO_2 en una batería alcalina estándar. Imagen adaptada de (Hertzberg et al., 2016).

Esto es debido a que es una estructura espinela distorsionada e impide extraer los iones a esta fase se llama no activa. Posterior en la segunda descarga se produce una reducción parcial a $Mn(OH)$, donde el

hidróxido (Mn(OH)) toma un papel importante contribuyendo a la reversibilidad parcial. Sin embargo, la capacidad de la batería disminuye significativamente posterior al primer ciclo, debido a la mayor cantidad de Mn_3O_4 . Con este estudio se pudo observar que para poder tener una mejor reversibilidad en la batería es importante evitar que se formen las fases Mn_3O_4 y ZnMn_2O_4 .

El MnO_2 en baterías de ion litio (LIB)

En las baterías de ion litio se lleva a cabo la intercalación reversible de iones Li^+ dentro y fuera de la estructura huésped, presentando buena densidad de energía. Sin embargo, sufren de altos costos de fabricación y problemas de seguridad. El mecanismo de almacenamiento de energía implica la difusión de iones Li^+ dentro y fuera de los sitios intersticiales del material de electrodo, haciendo que el estado de oxidación del huésped cambie (reducción) con un cambio mínimo en la estructura cristalina (Li 1994). La estructura cristalina λ - MnO_2 presenta las propiedades requeridas para ser utilizada como material de cátodo en las LIB. En la figura 13 observamos esta estructura, donde los iones Li^+ ocupan los sitios tetraédricos. Durante la intercalación (descarga) el Li^+ se difunde a través de los sitios intersticiales, generando la estructura espinela LiMn_2O_4 .

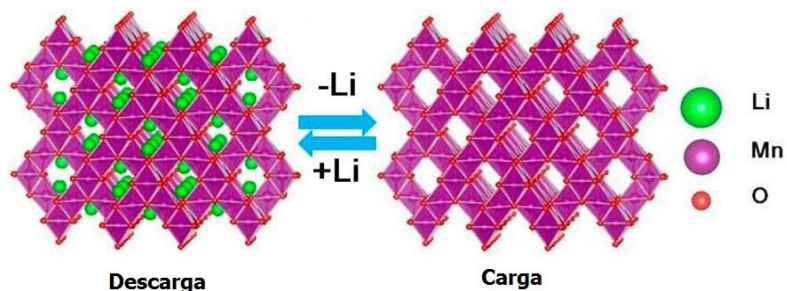


Figura 13. Estructura cristalina de LiMn_2O_4 (izquierda) con intercalación en los sitios intersticiales y λ - MnO_2 (derecha). Imagen adaptada de (Shin, Seo, Yaylian, Huang, & Meng, 2020).

El MnO_2 en Supercapacitores

Debido al intervalo de tiempo en el que operan estos dispositivos (segundos a minutos), el interés en cuanto a investigación se ha centrado en mejorar la densidad energética (Shin et al. 2019). Por lo tanto, se ha dirigido la atención a materiales pseudocapacitivos, como lo es el MnO_2 . Un material pseudocapacitivo lleva a cabo reacciones faradaicas rápidas, teniendo la ventaja de almacenar carga en la superficie y en el bulto como se muestra en la figura 14 para el caso del MnO_2 . Esto ayuda definitivamente a aumentar la

densidad energética del dispositivo. Sin embargo, se demostró que el almacenamiento en el bulbo del MnO_2 solo ocurre cuando se deposita en capas delgadas en la superficie del electrodo (Shin et al., 2019).

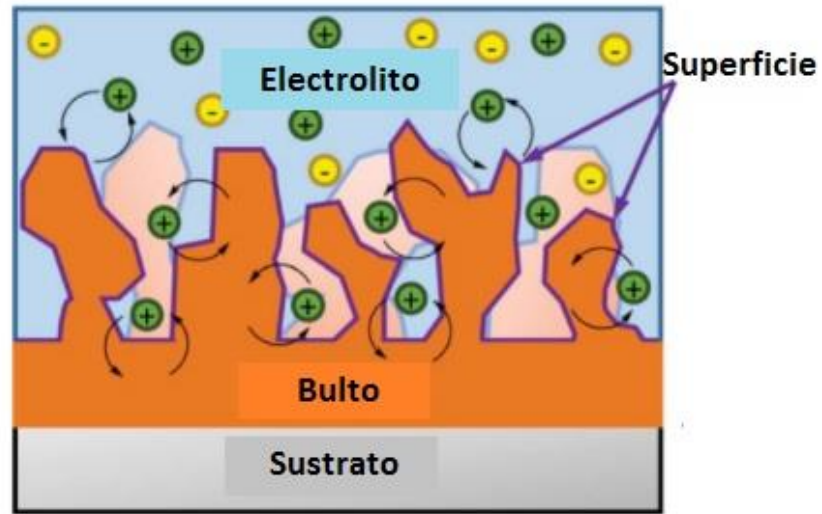


Figura 14. Representación esquemática del almacenamiento de carga del MnO_2 , donde la carga se puede almacenar en la superficie de MnO_2 o en bulbo del material. Imagen adaptada de (Young et al., 2015).

Una capacitancia obtenida a velocidades de carga y descarga rápidas va a depender de la geometría del material activo de los electrodos, donde el transporte de electrones e iones es determinante. Por consecuencia, es necesario examinar las propiedades de transporte iónico en función del tamaño respecto a los túneles donde se llevará el proceso de difusión. En la figura 15 se pueden observar las distintas fases cristalinas de MnO_2 , las cuales han sido clasificadas en los siguientes grupos:

- 1D: pirolusita, ramsdelita, criptomelano, todorokita de Ni y OMS-5.
- 2D y 3D: birnesita y espinela.

Se han estudiado los mecanismos de almacenamiento de carga en supercapacitores de estas fases cristalinas basadas en canales 1D, capas 2D y túneles 3D (Ghodbane, Pascal, and Favier 2009). Se observó una tendencia general en que la conductividad iónica, el área superficial y la capacitancia específica aumentan a medida que las dimensiones de red se expanden. Cuando se ven bloqueadas las vías de conducción iónica, el área superficial se ve afectada por la accesibilidad del electrolito.

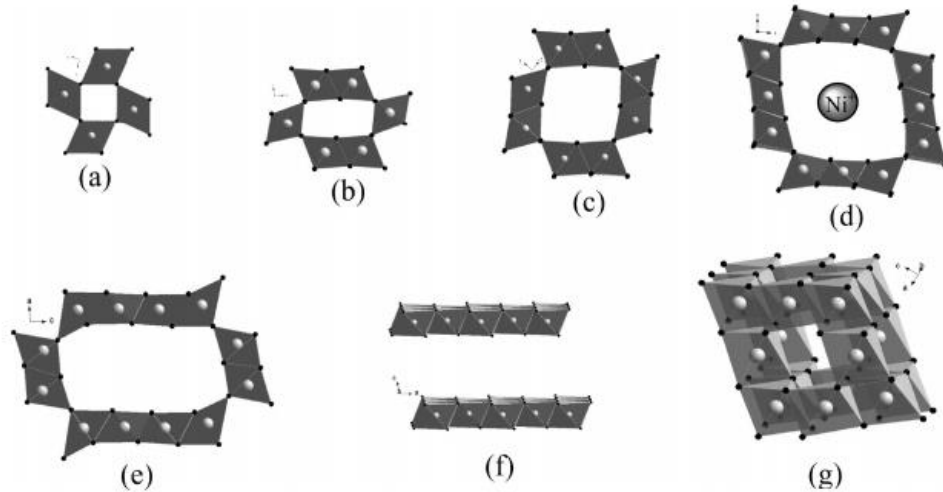


Figura 15. Estructuras cristalográficas de (a) pirolusita MnO_2 , (b) ramsdelita, (c) criptomelano, (d) todorokita de Ni, (e) OMS-5, (f) birnesita y (g) espinela. (Ghodbane et al., 2009).

En la figura 16 se presenta la correlación de las estructuras cristalinas con la conductividad iónica, área superficial y capacitancia específica. La capacitancia específica para cada fase del MnO_2 no sigue una tendencia con el área superficial, comúnmente esperado en un material capacitivo ya que cuando hay mucha área superficial el material está más expuesto al electrolito, no solo para generar la doble capa, sino para llevar a cabo las reacciones farádicas. Por ejemplo, la ramsdelita se observa una capacitancia y conductividad iónica baja, con una alta área superficial. Comparando esto con el OMS-5, se obtienen valores de capacitancia altas a pesar de su menor área superficial. La espinela muestra el valor más alto de capacitancia específica, seguido de la birnesita. En las estructuras 1D, se observa que mientras mayor sea la cavidad mayor será la conductividad iónica, con excepción de la todorokita de Ni, que muestra un valor bajo de capacitancia debido a los iones solvatados de Ni en su interior. Por lo tanto, las estructuras cristalinas más importantes para supercapacitores son la OMS-5, birnesita y espinela, ya que presentan mejor capacitancia específica.

Otro factor importante para considerar y obtener valores altos de capacitancia específica es que el MnO_2 debe encontrarse depositado como película delgada. Hasta el momento se han obtenido películas delgadas de óxidos de manganeso mediante procesos de oxidación anódica, pirolisis por aspersión, métodos sol-gel, depósito químico de vapor, pulverización reactiva y depósito pulsado con láser (Livage et al. 1989). Sin embargo, con estos métodos se ha obtenido solo la pirolusita (fase $\beta\text{-MnO}_2$), que como ya se mencionó presenta pequeños túneles 1x1 y no se sugiere su aplicación en supercapacitores.

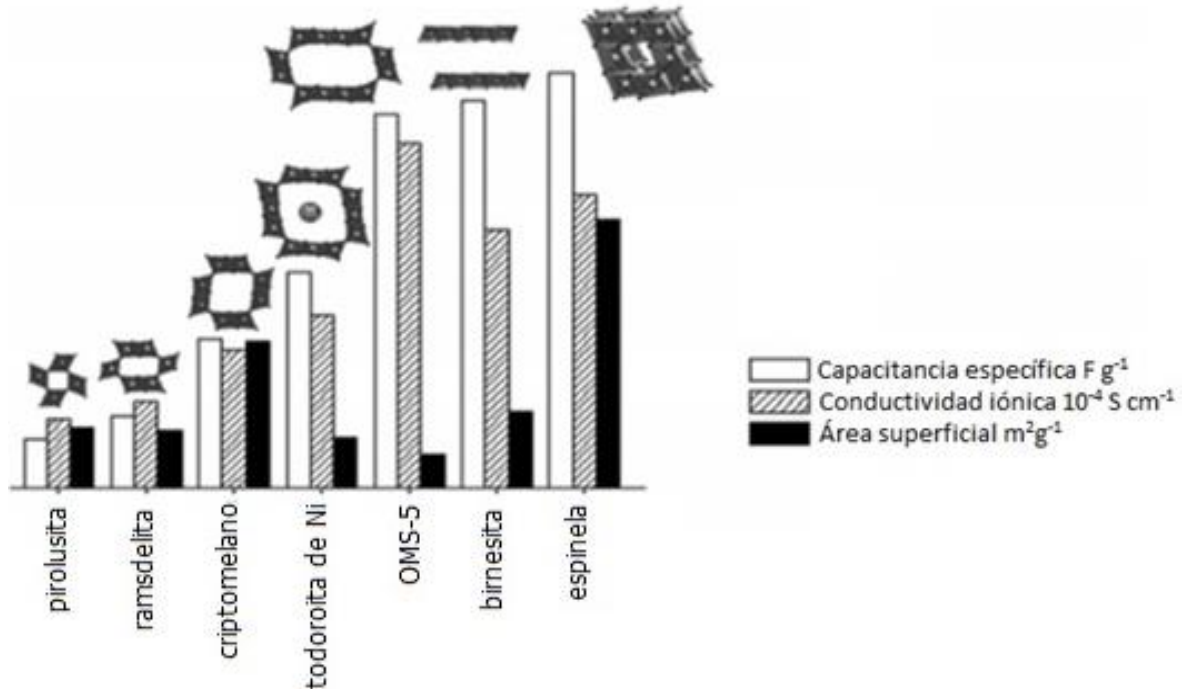


Figura 16. Comparación de capacitancia específica, conductividad iónica y áreas de superficie Brunauer-Emmett-Teller de varios polimorfos de MnO₂ (de izquierda a derecha es 1D a 3D. Las mediciones se realizaron en un electrolito acuoso de K₂SO₄ 0.5 M (99%, Aldrich), que se desoxigenó burbujeando gas N₂ durante 15 minutos. Imagen adaptada de (Ghodbane, Pascal, and Favier 2009).

Recientemente han surgido nuevos métodos para sintetizar MnO₂ con morfologías controladas, como lo es el método de depósito de capa atómica (ALD por sus siglas en inglés Atomic Layer Deposition). Esta técnica permite controlar el grosor de las películas, siendo este un factor importante ya que también se ha reportado que electrodos muy gruesos influyen en bajas capacidades teóricas. Para películas delgadas y superficies con características interfaciales, la técnica ALD se ha desarrollado con éxito para la modificación superficial de materiales en electrodos, mostrando un gran potencial en la construcción de nuevos materiales activos nanoestructurados que de otro modo difícilmente podrían obtenerse mediante otras técnicas de procesamiento; tales como el procesamiento basado en soluciones y las técnicas de depósito químico de vapor (CVD) (Guan, C. y Wang, J, **2016**).

1.1.5 Fabricación de películas delgadas de MnO₂ por la técnica ALD

La técnica ALD es una técnica de depósito donde las reacciones en fase gaseosa se eliminan mediante purga y pulso secuencial de los precursores en la cámara de reacción. En la figura 17 se muestra un ciclo

completo de este método, el cual consta de cuatro pasos: 1) Exposición del precursor, 2) Purga del precursor no adsorbido, 3) Exposición del reactante y 4) Purga del reactante en exceso y productos de reacción. En la primera etapa, se dosifica el reactor donde se encuentra el sustrato con una cantidad específica de precursor (compuesto químico que contiene el metal a depositar). Posteriormente, se purga del sistema por medio del arrastre con gas inerte y vacío para desechar el exceso de precursor (en fase gas) no adsorbido, evitando la contaminación con especies químicas no deseadas y permitiendo el crecimiento homogéneo de la película. Después se dosifica el reactante (agente oxidante) para inducir la reacción química con las moléculas del precursor, que previamente interaccionaron y se adhirieron a la superficie del sustrato. Finalmente, se purga nuevamente el reactor con gas inerte para desechar el exceso de reactante y los productos secundarios de la reacción en la superficie. El producto principal permanece sobre el sustrato y este ciclo se repite para crecer la película.

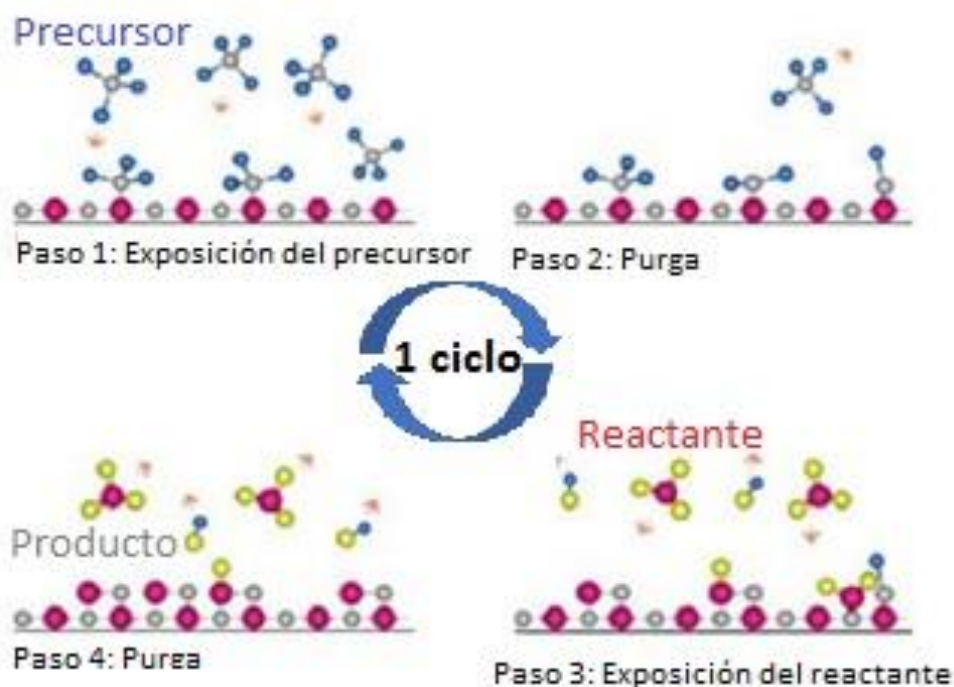


Figura 17. Esquema de los cuatro pasos principales que componen un ciclo ALD. Imagen adaptada de (Kim, Lee, & Maeng, 2009).

Dentro de los problemas que se tiene para crecer películas por ALD con un nuevo precursor, es que no se conocen sus parámetros de depósito. En la Figura 18 se muestra la ventana de ALD en términos de tasa de crecimiento y temperatura, donde se requiere hacer un estudio amplio para poder determinar tiempos de exposición de purga, agua y precursor para un depósito ideal (Kim, Lee, & Maeng, 2009). Existen

temperaturas por debajo de la ventana que podrían generar una reacción incompleta o un proceso de condensación. Por el contrario, al aumentar de más la temperatura, podría ocurrir un proceso de descomposición.

Para el crecimiento de películas delgadas es necesario hacer un estudio de la influencia de diferentes sustratos, ya que estos influyen en la cinética de nucleación, y con ello en las fases formadas del MnO_2 . La fabricación de películas delgadas de MnO_2 sobre sustratos amorfos de vidrio de sosa y cal, y $\text{Si}(100)$ han sido reportados logrando un crecimiento de tipo ALD (Nilsen, Fjellvåg, and Kjekshus 2003). En este sentido, Nilsen et. al. (Nilsen et al. 2004) encontraron que existe una relación entre las fases obtenidas de óxidos de manganeso y los sustratos seleccionados por la técnica ALD. Los sustratos utilizados fueron de naturaleza amorfa, óxidos monocristalinos y cristales de haluro de metal alcalino (vidrio de sosa y cal, silicio, moscovita, cloruros de sodio y potasio). El precursor de Mn utilizado fue el compuesto $\text{Mn}(\text{thd})_3$ ($\text{thd}=2,2,6\text{-}6\text{-tetrametilheptano-}3,5\text{-diona}$) y ozono como el oxidante. En la Tabla 1 se muestran las 4 fases cristalinas de MnO_2 que se lograron obtener en los diferentes sustratos las cuales fueron $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, mezclas de $\beta\text{-MnO}_2$ - $\beta'\text{-MnO}_2$ y $\epsilon\text{-MnO}_2$.

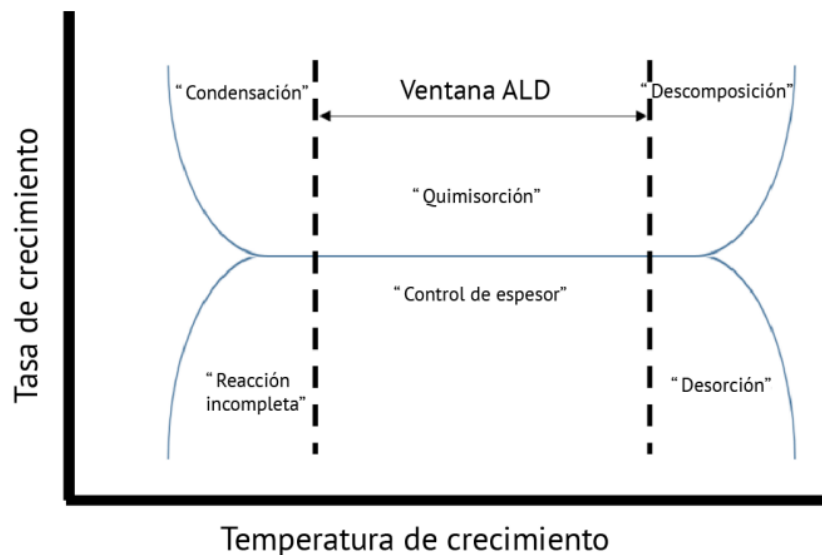


Figura 18. Esquema del estudio de la temperatura de crecimiento para determinar la tasa de crecimiento. (Kim, Lee, & Maeng, 2009).

Al encontrar los parámetros adecuados es posible obtener películas delgadas más estables por ALD, pero aún es necesario indagar más acerca de la relación que existe entre la nucleación y cristalización para el crecimiento de las películas delgadas.

Una de las observaciones del MnO_2 es que es difícil obtenerlo directamente por ALD, ya que al hacer la síntesis de las películas delgadas se obtiene en la superficie MnO . Por esta razón, es necesario llevar a cabo un tratamiento de oxidación que implique una transferencia de carga de hasta ~ 2 electrones por Mn . En este sentido, el trabajo publicado por Matthias J et. al (Young et al. 2015) muestra la síntesis de películas delgadas de MnO por ALD y su oxidación electroquímica posterior para obtener MnO_2 . Este proceso de oxidación implicó la inserción de iones sodio durante la transformación de MnO a MnO_2 . Al parecer las estructuras obtenidas fueron la Holandita ($\alpha\text{-MnO}_2$) y la birnesita ($\delta\text{-MnO}_2$) con inserción de los iones sodio, tal como se muestra en la figura 19. Estas fases se determinaron por pulverización catódica aplicada en el análisis de XPS, mostrando que por esta metodología es posible obtener la birnesita, la cual es de interés para supercapacitores.

Tabla 1. Relación reportada de la formación de la fase cristalina del MnO_2 con relación en el tipo de sustrato. (Nilsen et al., 2004).

Tipo de sustrato	Sustrato	Fase cristalina
Amorfos	Vidrio de sosa y cal	Pirolusita
	Si (100)	(Mezclas $\beta\text{-MnO}_2$ y $\beta'\text{-MnO}_2$)
Óxidos monocristalinos	$\alpha\text{-SiO}_2$ (001)	Pirolusita
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (012)	($\beta\text{-MnO}_2$)
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001)	Dióxido de manganeso electrolítico
	Moscovita (001)	($\epsilon\text{-MnO}_2$)
	MgO (100)	Pirolusita
Cristales de haluro de metal alcalino	NaCl (100)	($\beta\text{-MnO}_2$)
	KCl (100)	Holandita
	KBr (100)	($\alpha\text{-MnO}_2$)

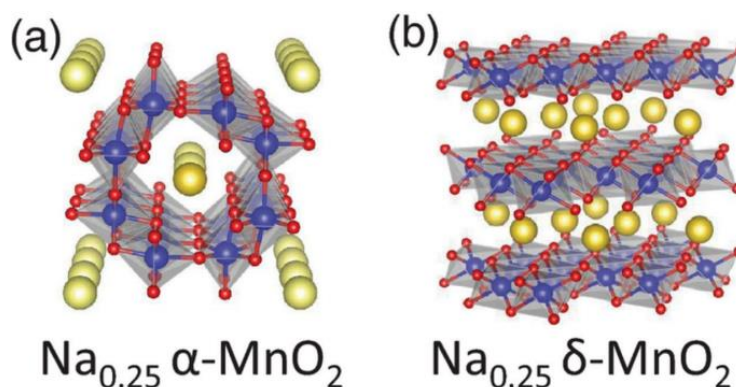


Figura 19. Estructuras cristalinas (a) holandita y (b) birnesita. Las esferas rojas indican al oxígeno, las esferas azules al manganeso y las esferas amarillas al sodio. (Young et al., 2015).

Una observación notable del estado de oxidación del óxido de manganeso se refleja en los cambios morfológicos de la película cuando se tiene depositado MnO y MnO₂ sobre acero inoxidable. En la figura 20 se muestra en la parte superior el análisis de la película con MnO, donde ésta se aprecia prístina y plana. Por el contrario, en la parte inferior se tiene MnO₂ con una microestructura de nano hojas, a las cuales se les atribuye el aumento de las propiedades de almacenamiento de carga.

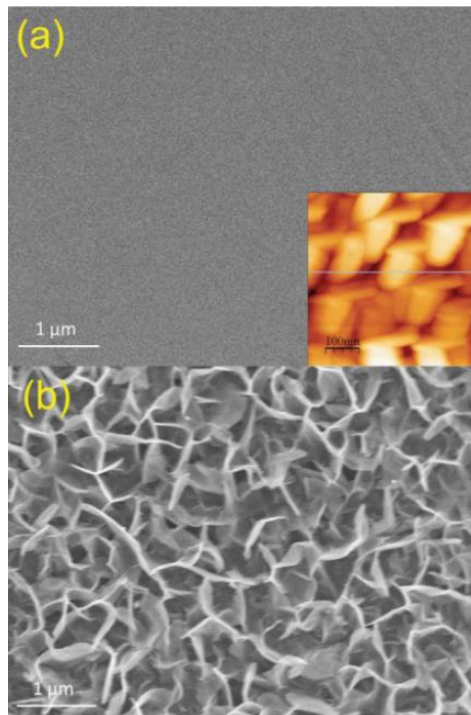


Figura 20. Micrografía SEM de (a) película de MnO ALD crecida usando ciclos de 400 MnO ALD en acero inoxidable y (b) película de MnO₂ formada después de la oxidación electroquímica de la película de MnO ALD. El recuadro en (a) muestra la imagen de microscopía de fuerza atómica de la película de MnO ALD. (Young et al. **2015**).

La dirección del trabajo fue el encontrar las condiciones adecuadas para el crecimiento de películas delgadas de MnO₂, inicialmente haciendo variaciones en la dosis y temperatura del precursor empleando un contenedor metálico diseñado para el equipo ALD BENEQ TSF 200. Este estudio se llevó a cabo en diferentes sustratos para lograr establecer una correlación con la nucleación y crecimiento, y con ello una relación con su comportamiento electroquímico.

1.2 Hipótesis

Se espera encontrar los parámetros adecuados de ALD para crecer una película delgada de MnO_2 para revelar su comportamiento electroquímico intrínseco, sin la intervención de aglutinantes y aditivos normalmente utilizados en la fabricación de electrodos para dispositivos de almacenamiento de energía.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Obtener películas delgadas de MnO por ALD sobre sustratos conductores para su posterior electro oxidación a MnO_2 .

1.3.2 Objetivos específicos

- a) Determinar el estado del arte del MnO_2 crecido por ALD.
- b) Determinar los parámetros adecuados para el crecimiento de películas delgadas de MnO .
- c) Diseñar un tratamiento electroquímico para la obtención de películas delgadas de MnO_2 .
- d) Caracterizar fisicoquímicamente las películas delgadas obtenidas.
- e) Conocer las propiedades de almacenamiento de energía.

Capítulo 2. Metodología y materiales

La parte experimental se llevó a cabo en dos etapas, donde la primera etapa consistió en la fabricación de películas delgadas de MnO por ALD y la segunda en la oxidación electroquímica para obtener MnO₂. Para adquirir los parámetros adecuados y producir películas delgadas por ALD, se procedió a la calibración del flujo del precursor para obtener una tasa de crecimiento por ciclo. Las películas fabricadas de MnO fueron caracterizadas fisicoquímicamente para corroborar su presencia en la superficie de los sustratos, para posteriormente llevar a cabo el tratamiento electroquímico para la obtención de MnO₂. De igual manera, una vez finalizado este proceso, se caracterizaron fisicoquímicamente las películas para confirmar que se logró realizar la oxidación deseada.

A continuación, se describirán los procesos generales llevados a cabo durante la etapa experimental, como también, se darán a conocer las especificaciones de los materiales utilizados en la síntesis de las películas delgadas.

2.1 Principio de funcionamiento del equipo BENEQ TFS 200

El equipo BENEQ TSF 200 (figura 21) es un reactor semi industrial de ALD, que se utiliza para recubrimientos de obleas, objetos planos, materiales a granel porosos y objetos 3D complejos. Su funcionamiento se lleva a cabo por medio de un software que controla el sistema de tuberías, válvulas neumáticas, bomba mecánica, algoritmos de depósito y contenedores de precursores (fuentes frías y calientes). La cámara del reactor es la parte interior donde se lleva a cabo el depósito y se encuentra conectada a una bomba mecánica que mantiene una presión de vacío de ~7 mTorr.

El sistema del equipo se mantiene siempre bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar contaminación en el ambiente y, por ende, en las películas a obtener. En la figura 22 se muestra de manera simplificada el área de las fuentes calientes que fueron empleadas en este trabajo. El equipo cuenta con cuatro fuentes calientes (FC) las cuales consisten cada una de ellas en un contenedor metálico con un precursor en su interior. Cada precursor puede ser manipulado a diferentes temperaturas que provocan un aumento en su presión de vapor para ser transportado a la cámara del reactor. Las válvulas neumáticas que se encuentran enumeradas del 1 al 13 tienen como función restringir el flujo de los gases, como lo son el

nitrógeno, el precursor y el reactante. En la unidad de suministro de gases, se lleva a cabo el paso individual de los gases hacia la cámara del reactor.

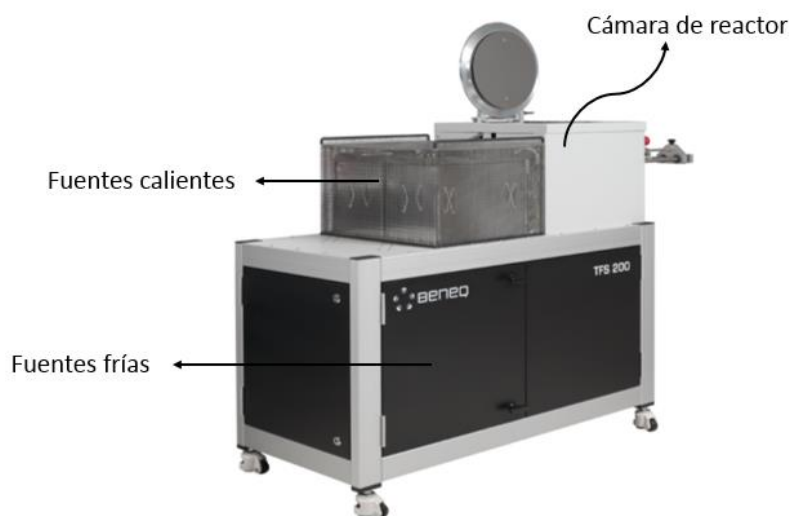


Figura 21. Equipo BENEQ TSF 200. Imagen recuperada de LaNNAFab-CNyN (2018).

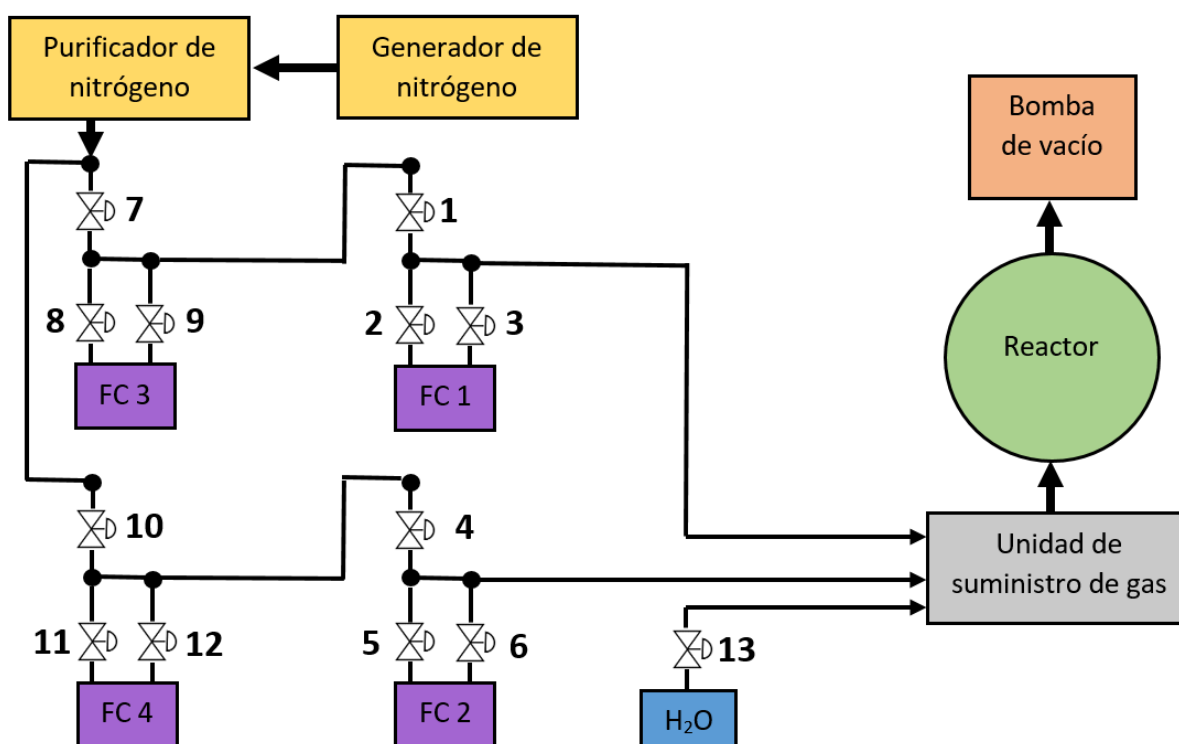


Figura 22. Representación esquemática del funcionamiento del equipo BENEQ TSF 200.

2.2 Características y manipulación de precursor $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$

El precursor Bis-etilciclopentadienil de manganeso (II) ($\text{Mn}(\text{CpEt})_2$) es un compuesto organometálico que se encuentra en estado líquido y presenta una coloración rojo intenso. Su manejo debe llevarse a cabo bajo vacío o una atmósfera inerte ya que es altamente sensible al aire y humedad. Su estructura se muestra en la figura 23, esta consta de un complejo “sándwich” de dos ciclopentadienilos enlazados a un manganeso generando en la molécula una propiedad llamada hapticidad. Esta propiedad se refiere a que los ciclopentadienilos se encuentran unidos a través de los cinco átomos de carbono directamente con el metal.

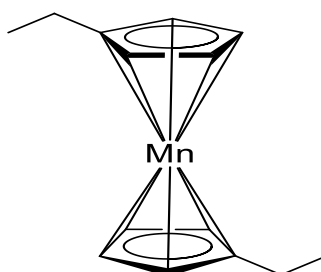


Figura 23. Estructura química del Bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II).

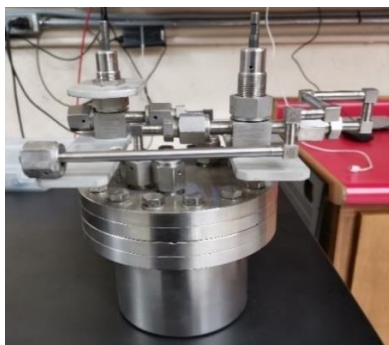
El punto de ebullición de este precursor de Mn es de 80 °C y exhibe una presión de vapor baja a comparación con precursores similares de aluminio o zinc. Su temperatura de descomposición se reporta en aproximadamente 500 °C. Sin embargo, es necesario llevar a cabo un análisis más profundo en el estudio de temperatura, ya que hay varios trabajos que reportan que el precursor comienza a descomponerse a partir de 200° C. Por lo tanto, será necesario encontrar una temperatura favorable para la estabilización del precursor al emplear un mecanismo en la formación de MnO_x por ALD.

El conteo de electrones por medio del número atómico efectivo (NAE) para saber si el compuesto organometálico cumple con la regla de los 18 electrones se realiza para conocer la estabilidad del compuesto. En la tabla 2 se muestra el conteo de electrones dando un total de 17 electrones, y esto se debe a que se muestra una química principalmente iónica. Este factor también puede verse manifestado en la reactividad y estabilidad del precursor.

Tabla 2. Conteo de electrones para el precursor $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$

Ligando y Metal	Fórmula	Conteo de electrones	Aportación final de electrones
Ciclopentadienilo	$[\text{C}_5\text{H}_5^-]$	6 (x 2)	12
Manganeso	Mn (II)	5	5
			Total= 17

Debido a la reactividad que presenta el precursor, su manipulación se llevó a cabo dentro de una caja de guantes con atmosfera inerte. Se envasó dentro de un contenedor metálico como el que se muestra en la figura 24, al cual se le hicieron pruebas previas de vacío para asegurar que no existiera ninguna fuga.

**Figura 24.** Contenedor metálico del precursor Bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II).

Una vez envasado el precursor, el contenedor se instala en el equipo BENEQ TFS 200 dentro de las fuentes calientes como se muestra en la figura 25. Posterior a la instalación se llevaron a cabo una serie de secuencias de purga con nitrógeno en las mangueras que transportan al precursor para asegurar un ambiente inerte.

**Figura 25.** Contenedor metálico instalado en el equipo BENEQ TSF 200 en el área de fuentes calientes.

En la figura 26 se ilustra como el precursor fluye hacia la cámara del reactor una vez instalado en el equipo. El método se divide en tres pasos: carga, permanencia y descarga. En el primer paso se abre la válvula que permite el flujo de N_2 hacia el contenedor metálico. Una vez cerrada la válvula se da tiempo para permitir que la presión se equilibre, siendo este el paso de permanencia. Este paso es el más importante para precursores con baja presión de vapor, ya que suelen tener una evaporación lenta y requieren de tiempo para regenerar las moléculas precursoras en la fase gaseosa dentro del contenedor. Finalmente, se abre la válvula que da paso al precursor para ser descargado en la cámara del reactor.

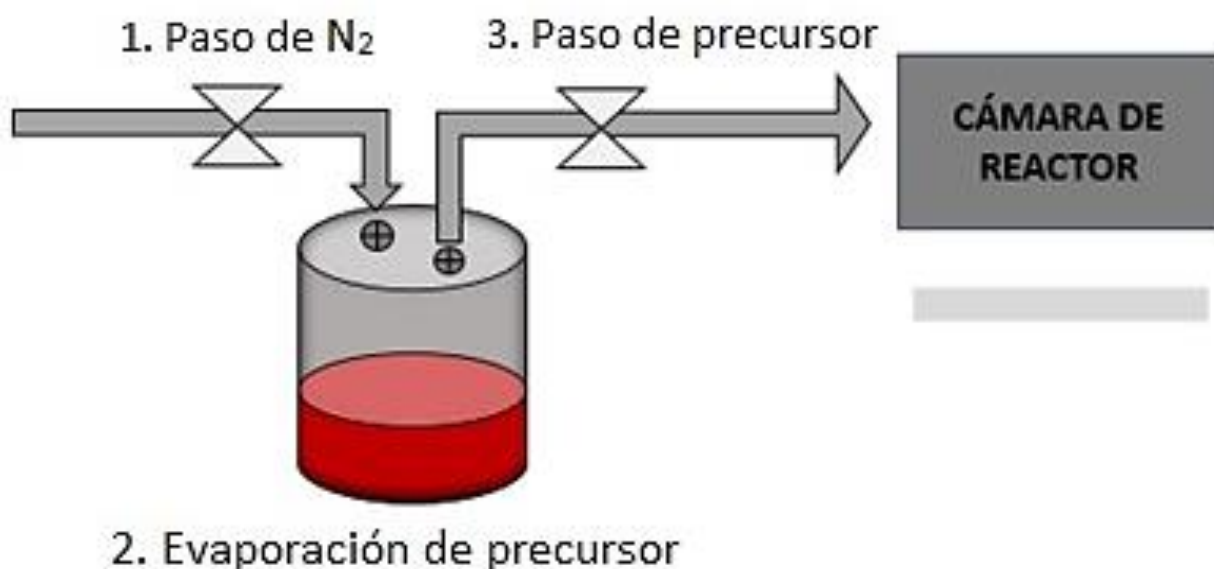


Figura 26. Representación esquemática del flujo de gases del precursor bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II) con dirección a la cámara del reactor.

2.3 Proceso de calibración del flujo del precursor $Mn(CpEt)_2$ en el equipo BENEQ TFS 200

Para la calibración del flujo del precursor en el reactor, se llevaron a cabo varias pruebas donde se variaron los pulsos secuenciales del precursor y reactante, como también los tiempos de purga. Dentro del reactor hay una dirección de flujo de los gases tal como se muestra en la figura 27, siendo de gran importancia una exploración de área colocando en diversas zonas los sustratos y lograr encontrar la posición adecuada para obtener un depósito uniforme. Para este proceso se utilizaron sustratos de silicio (100) cortados en dimensiones de 1x1 cm.

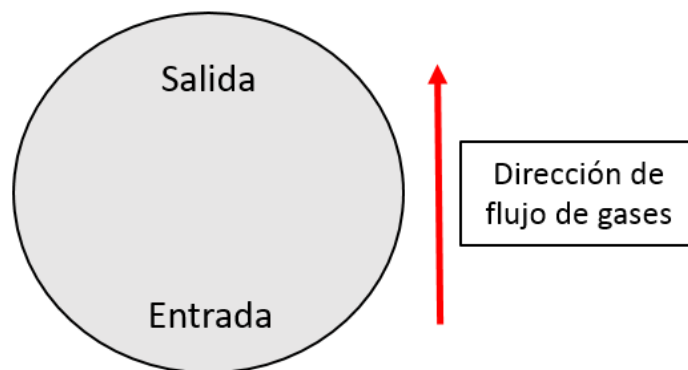


Figura 27. Representación esquemática de la cámara del reactor del equipo BENEQ TSF 200, donde la flecha roja indica la dirección del flujo de gases.

Se diseñaron cuatro arreglos experimentales para la colocación de los sustratos como se muestra en la figura 28, donde en cada uno de ellos se obtuvieron depósitos con diferentes pulsos y números de ciclos para estimar la tasa de crecimiento y reproducibilidad en cada posición de los sustratos. Para estos experimentos se tomó como punto de partida la temperatura del precursor reportada en la literatura (90 °C). En las tablas 3, 4, 5 y 6 se muestran los detalles experimentales realizados para cada arreglo.

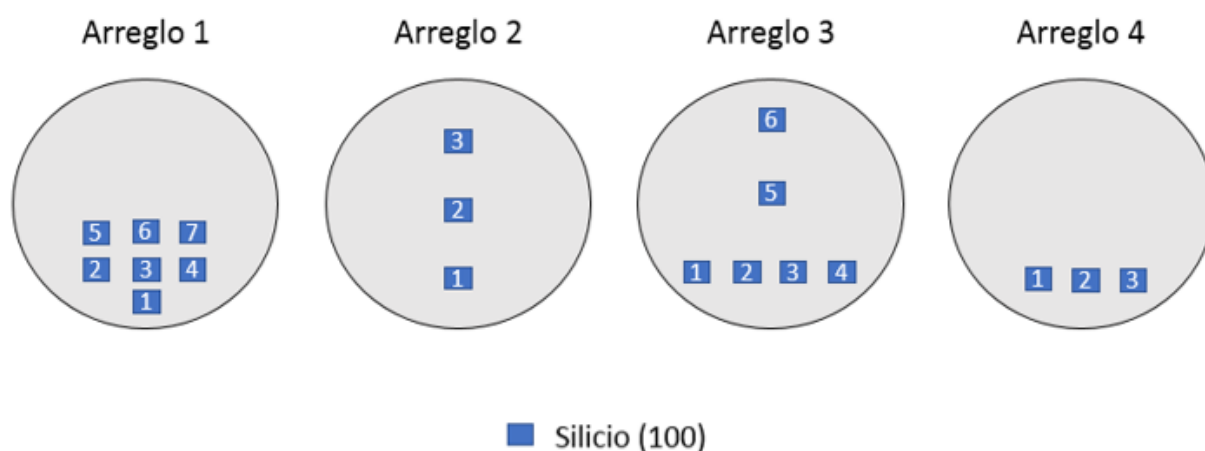


Figura 28. Representación esquemática de la colocación de los sustratos para la calibración del precursor bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II) en el equipo BENEQ TSF 200.

Tabla 3. Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 1 para la calibración del precursor $Mn(CpEt)_2$.

Experimento	Ciclos	$Mn(CpEt)_2$		H_2O	
		Pulso (ms)	Purga (s)	Pulso (ms)	Purga (s)
A1	100	50	2	200	3
A2	100	75	2	200	3
A3	100	100	2	200	3
A4	100	150	2	200	3
A5	100	250	2	200	3
A6	100	500	2	200	3
A7	200	50	2	200	3
A8	200	75	2	200	3
A9	200	100	2	200	3
A10	200	150	2	200	3
A11	200	250	2	200	3
A12	200	500	2	200	3
A13	200	750	2	200	3
A14	200	250	3	200	3
A15	200	500	3	200	3
A16	200	750	3	200	3
A17	300	100	2	200	3
A18	300	150	2	200	3
A19	300	200	2	200	3
A20	300	250	2	200	3
A21	300	500	2	200	3
A22	300	750	2	200	3
A23	300	1000	2	200	3
A24	500	30	2	200	3

Tabla 4. Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 2 para la calibración del precursor $Mn(CpEt)_2$.

Experimento	Ciclos	$Mn(CpEt)_2$		H_2O	
		Pulso (ms)	Purga (s)	Pulso (ms)	Purga (s)
B1	100	100	2	200	3
B2	100	200	2	200	3
B3	100	750	2	200	3
B4	100	500	2	200	3
B5	100	750	2	200	3
B6	200	100	2	200	3
B7	200	200	2	200	3
B8	200	250	2	200	3

B9	200	500	2	200	3
B10	200	750	2	200	3
B11	300	150	2	200	3
B12	300	200	2	200	3
B13	300	250	2	200	3
B14	300	500	2	200	3

Tabla 5. Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 3 para la calibración del precursor $Mn(CpEt)_2$.

Experimento	Ciclos	$Mn(CpEt)_2$		H_2O	
		Pulso (ms)	Purga (s)	Pulso (ms)	Purga (s)
C1	200	50	2	200	3
C2	200	75	2	200	3
C3	200	100	2	200	3
C4	200	150	2	200	3
C5	200	250	2	200	3
C6	200	500	2	200	3

Tabla 6. Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 4 para la calibración del precursor $Mn(CpEt)_2$.

Experimento	Ciclos	$Mn(CpEt)_2$		H_2O	
		Pulso (ms)	Purga (s)	Pulso (ms)	Purga (s)
D1	100	100	2	200	3
D2	100	150	2	200	3
D3	100	250	2	200	3
D4	100	500	2	200	3
D5	200	100	2	200	3
D6	200	150	2	200	3
D7	200	250	2	200	3
D8	200	500	2	200	3
D9	500	200	2	200	3

Una vez seleccionado el arreglo experimental óptimo, se procedió a estudiar la variación de la temperatura del precursor, esto haciendo incrementos en el contenedor que contiene al bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II). En la tabla 7 se muestran los detalles experimentales que se emplearon, iniciando con una temperatura de 40 °C hasta 70 °C con incrementos de 5 °C entre cada depósito.

Tabla 7. Matriz de diseño experimental llevado a cabo por ALD utilizando el arreglo experimental 2 variando la temperatura del precursor $Mn(CpEt)_2$.

Experimento	Temperatura (°C)	Ciclos	$Mn(CpEt)_2$		H_2O	
			Pulso (ms)	Purga (s)	Pulso (ms)	Purga (s)
E1	40	100	250	2	200	3
E2	45	100	250	2	200	3
E3	50	100	250	2	200	3
E4	55	100	250	2	200	3
E5	60	100	250	2	200	3
E6	65	100	250	2	200	3
E7	70	100	250	2	200	3
F1	40	200	250	2	200	3
F2	45	200	250	2	200	3
F3	50	200	250	2	200	3
F4	55	200	250	2	200	3
F5	60	200	250	2	200	3
F6	65	200	250	2	200	3
F7	70	200	250	2	200	3
G1	40	300	250	2	200	3
G2	45	300	250	2	200	3
G3	50	300	250	2	200	3
G4	55	300	250	2	200	3
G5	60	300	250	2	200	3
G6	65	300	250	2	200	3
G7	70	300	250	2	200	3

2.4 Crecimiento de películas delgadas por ALD

El crecimiento de películas de MnO por el método ALD se llevó a cabo sobre sustratos conductores utilizando las condiciones óptimas de temperatura del precursor y la calibración del flujo del precursor. Los sustratos conductores seleccionados fueron de acero inoxidable 316 BA y el vidrio con capa delgada de ITO. El silicio (100) se utilizó como testigo para mediciones de elipsometría.

2.4.1 Características de sustratos

Acero inoxidable 316 BA

El acero inoxidable es una aleación a base a hierro y carbón, con otros metales como el cromo que producen una resistencia a la corrosión. En el mercado existen diferentes tipos de acero inoxidable, cada uno con diferentes proporciones en su composición que dotan al material con determinadas características. Existen cuatro tipos de aceros inoxidables; **AISI 420** para los martensíticos; **AISI 430** para los ferríticos; **AISI 304** y **AISI 316** para los austeníticos; y por último **AISI 201** y **AISI 202** para los austenoferríticos. Además, dentro de estos aceros existen diferentes calidades y acabados superficiales, los cuales dependen del tratamiento que se les aplique. En este trabajo se seleccionó un acabado tipo espejo (BA) de la aleación 316. Este acero se lamina en frío y se somete a un recocido en un horno de atmósfera no oxidante controlada para relaminar en frío muy suavemente y lograr el acabado brillante.

Los sustratos se adquirieron por medio del proveedor de materiales Goodfellow, con las características que se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Características de los sustratos de acero inoxidable.

Acero inoxidable	
AISI	316L
Acabo de superficie	Espejo pulido en ambas caras
Grosor	2.0 mm +/- 10%
Ancho	10 mm +/- 0.5 mm
Largo	30 mm +/- 0.5 mm

En la figura 29 se muestra una imagen del tipo de sustratos de acero inoxidable utilizados en la técnica de ALD. Este tipo de acero se seleccionó debido a que es más estable en diferentes pH, lo cual es de suma importancia para llevar a cabo las caracterizaciones electroquímicas.



Figura 29. Sustrato de acero inoxidable 316 BA.

Silicio (100)

El silicio es uno de los elementos químicos que compone alrededor del 20% de la corteza terrestre. Sin embargo, no se encuentra en la naturaleza en estado puro, sino combinado con oxígeno formando óxidos de silicio y silicatos. Puede presentarse de forma cristalina o amorfa, donde silicio cristalino es el material base de la industria microelectrónica y de celdas solares, tiene un aspecto metalizado y una dureza alta. A pesar de ser un material aislante, se denomina un material semiconductor, ya que sus enlaces pueden romperse si se excitan lo suficiente como por ejemplo con un fotón proveniente al sol. La técnica más usada para obtener monocristales de silicio se muestra en la figura 30, y es conocida como crecimiento Czochralski. En este proceso, inicialmente se funde el silicio en un horno bajo atmosfera inerte y se introduce una semilla (monocristal de silicio con la orientación deseada), generando que los átomos de silicio se peguen a la semilla y copien la estructura cristalina, esto permite obtener un lingote cilíndrico con dimensiones aproximadas de 15.3 cm x 100-200 cm de silicio monocristalino.



Figura 30. Representación esquemática del proceso de obtención de obleas de silicio. Imagen adaptada de (Martínez Bogado, 2011).

Posteriormente, el lingote es cortado en obleas de aproximadamente 300 micras de grosor como las que se muestran en la figura 31, y finalmente se elimina el daño superficial por medio de un ataque químico.



Figura 31. Obleas de silicio (100). Imagen recuperada de (Martínez Bogado, 2011).

Vidrio ITO

El vidrio ITO es básicamente óxido de indio (In) dopado con estaño (Sn) y es un material semiconductor tipo n de alta área superficial. Se utiliza principalmente para dispositivos electrónicos. Este óxido se encuentra revestido sobre un sustrato de vidrio, obteniendo una película conductora transparente como se muestra en la figura 32. Este vidrio contiene en la superficie la fase In_2O_3 , donde el estaño dopado sustituye al indio en la estructura reticular. Este material pertenece al grupo de óxidos conductores transparentes (TCO) y es de los más utilizados en la industria electrónica por sus propiedades de conductividad eléctrica y transparencia óptica.



Figura 32. Sustratos de vidrio ITO. Imagen recuperada de (Huanyu Instrument, 2022).

2.5 Obtención de películas delgadas de MnO

Para la preparación de las películas de óxido de manganeso (MnO), se seleccionaron tres sustratos: acero inoxidable 316 BA, vidrio ITO y silicio (100) como testigo. Los sustratos se limpiaron en un baño de ultrasonido con metanol durante 30 minutos y se enjuagaron con acetona. Posteriormente, los sustratos se secaron por soplado utilizando aire seco de alta pureza para ser cargados en el reactor.

El proceso de ALD se llevó a cabo a una temperatura en la cámara del reactor de 200 °C y con una presión de gas N_2 de ~1 Torr con una purga continua. El óxido de manganeso se depositó utilizando exposiciones

secuenciales de (A)=(Mn(CpEt)₂) y (B)=H₂O de grado HPLC; siendo la secuencia utilizada para un ciclo de A:Purga:B:Purga con tiempos de 1s:2s:2s:3s. El número de ciclos empleados para obtener cada grosor se muestra en la tabla 9, donde se puede observar que se fabricaron películas con grosores de 10, 20, 30, 40 y 50 nm para cada sustrato.

Tabla 9. Número de ciclos empleados para obtener diferentes grosores de las películas delgadas.

Tasa de crecimiento : 0.74 Å/ciclo	
Número de ciclos	Grosor (nm)
135	10
270	20
405	30
540	40
675	50

Los depósitos se llevaron a cabo empleando el arreglo experimental 4, en donde los sustratos se ubicaron en la posición 1 como se muestra en la figura 33. El proceso se dividió en dos pasos, primero se llevaron a cabo depósitos para cada grosor seleccionado empleando un sustrato de vidrio ITO, Si (100) y acero inoxidable 316 BA, como se muestra en el inciso (a) respectivamente. En el caso de los sustratos de acero inoxidable, se les colocó cinta kapton de 2 cm de largo, para evitar depósito en esa área y pueda emplearse como contacto eléctrico en las pruebas electroquímicas. Una vez obtenidos todos los grosores para cada sustrato, se procedió a obtener por triplicado las películas para todos los grosores en sustratos de Si (100) y acero inoxidable, por lo que se llevaron a cabo los depósitos como se muestra en el inciso (b).

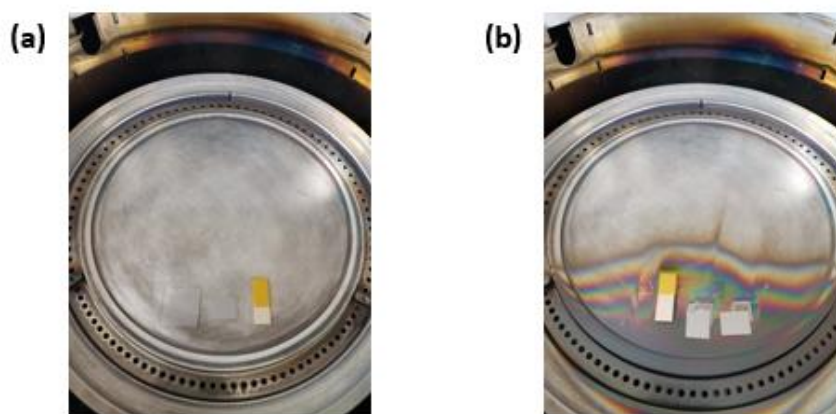


Figura 33. Arreglos experimentales para fabricar las películas delgadas con diferentes grosores, (a) depósitos en los tres sustratos seleccionados y (b) depósitos para obtención de películas delgadas por triplicado para acero inoxidable 316 BA y Si (100).

2.6 Elaboración de contacto eléctrico por la técnica de evaporación térmica con alto vacío.

Esta técnica se basa en tecnología de alto vacío que permite la evaporación de metales como oro, plata, cobre y aluminio entre otros, sobre diferentes sustratos tales como vidrios, plásticos y cerámicas. El equipo utilizado se muestra en la figura 34, dentro del sistema de evaporación térmica se tienen como componentes una fuente de corriente regulada, un control de la fuente, filamentos calefactores, una cámara de vacío, bomba mecánica rotatoria y una bomba difusora de aceite.



Figura 34. Equipo de evaporación térmica de alto vacío.

La conducción se da por medio de dos postes de acero que funcionan como medio del alto amperaje como se muestra en la figura 35-a. Para evaporar el metal, en este caso oro (Au), se lleva la cámara a la presión mínima, posterior se calienta un filamento de tungsteno haciendo pasar alta corriente que se incrementa poco a poco hasta alcanzar la temperatura necesaria de evaporación del material como se observa en el inciso b. Esto genera una nube de vapor que forma partículas del metal que viajan por la cámara y recubren el sustrato de interés como muestra en el inciso c.

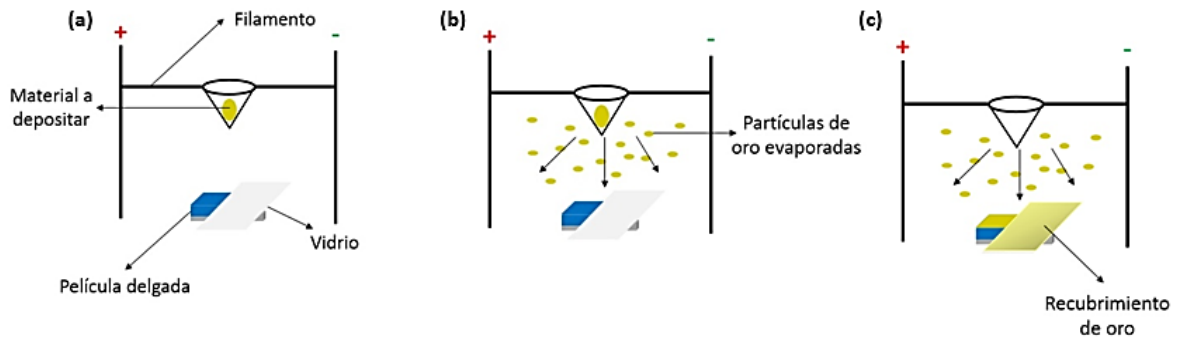


Figura 35. Representación esquemática del proceso de evaporación térmica de oro. (a) postes de acero que soportan la canastilla con el metal (oro), (b) evaporación del oro, (c) recubrimiento del sustrato con oro.

El objetivo de implementar esta técnica fue para obtener un contacto eléctrico sobre una película delgada de MnO obtenida sobre un sustrato de silicio (100), ya que esta carece de suficiente conductividad eléctrica. En la figura 36 se muestra la película de oro obtenida por evaporación sobre la mitad de la superficie superior y así tener el contacto eléctrico. En la parte inferior se encuentra el MnO que será expuesto a un tratamiento electroquímico de oxidación.

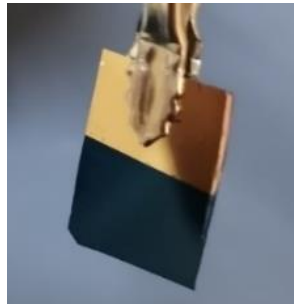


Figura 36. Película de MnO con recubrimiento de oro en la parte superior.

2.6 Caracterización de películas delgadas

El espesor de las películas se obtuvo utilizando la técnica de Elipsometría Espectroscópica, utilizando un equipo M-2000 de la marca J.A Woollam. Los resultados experimentales están basados en el modelo Tauc-Lorentz, donde el ajuste del modelo se llevó a cabo utilizando el software Complete EASE. Con base a los modelos creados se determinó el espesor de todas las muestras sobre sustratos de silicio (100), que se colocaron como testigos en cada depósito ALD.

Se utilizó la espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR) para identificar los modos vibracionales de los enlaces químicos relacionados con los óxidos de manganeso. Esta técnica permite analizar muestras sólidas, donde la energía de la radiación incidente pasa a través del material. Los análisis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro modelo Bruker *Tensor 27* con accesorio ATR acoplado, y se utilizó el software Opus para la adquisición de los espectros.

La composición química de las películas obtenidas fue determinada por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), utilizando un equipo SPECS equipado con un analizador de electrones hemisférico modelo PHOIBOS 150 WAL y una fuente de rayos X no monocromático modelo XRC 1000. Este análisis se realizó ya que algunos estados electrónicos de los metales de transición dan origen a la división de multipletes, que surgen cuando un átomo contiene electrones desapareados. Cuando se forma una vacante de electrones en el núcleo debido a la fotoionización, puede haber un acoplamiento entre el electrón no apareado en el núcleo con el electrón no apareado de la capa exterior. Para analizar los espectros se utilizó el software casa XPS.

Finalmente, por difracción de rayos X de haz rasante se analizaron algunos depósitos obtenidos por ALD de óxido de manganeso. Se utilizó la técnica GIXRD, para evitar obtener una señal intensa del sustrato, que se obtiene en métodos de exploración $\theta/2\theta$ convencionales. Para obtener una señal más fuerte de la propia película se debe realizar un escaneo de 2θ con un ángulo de incidencia rasante fijo, conocido como GIXRD. La figura 37 muestra una comparación de un análisis $\theta/2\theta$ convencional (XRD) y de un análisis 2θ con un ángulo de incidencia (GIXRD).

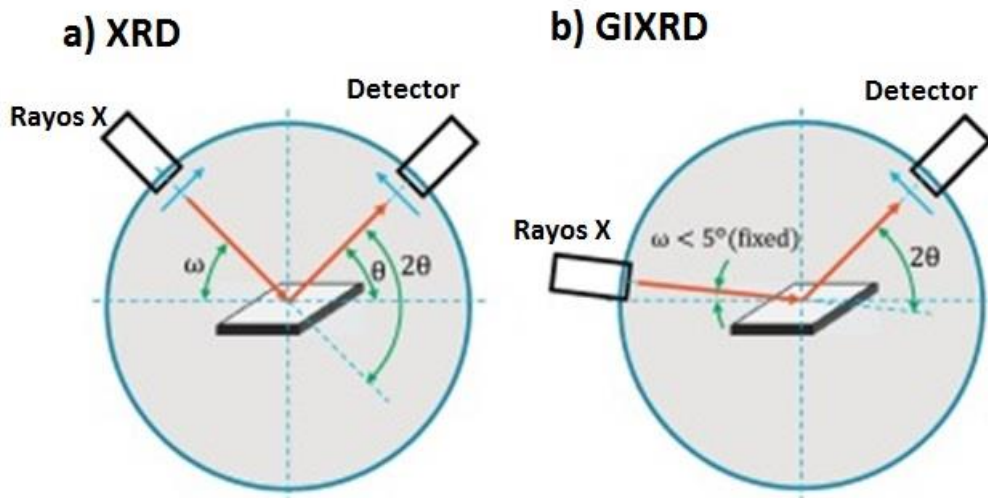


Figura 37. Representación esquemática de análisis por rayos X (a) $\theta/2\theta$ y (b) 2θ con un ángulo de incidencia rasante.

Por medio de los difractogramas obtenidos, es posible determinar el tamaño del cristal mediante la ecuación de Scherrer. Esta ecuación es empleada para estimar el tamaño promedio de partículas nanométricas por medio de la anchura del pico de difracción, ya que éste varía inversamente con el tamaño de la partícula de la muestra según la ecuación:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (3)$$

Donde λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de Bragg, L es el tamaño del cristal (nm), β es la anchura a media altura del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer. Despejando la ecuación tenemos:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

2.6.1 Tratamiento electroquímico para la oxidación de las películas delgadas

La evaluación electroquímica se llevó a cabo en un potenciostato multicanal marca OrigaFlex. En este trabajo se empleó una celda de tres electrodos común, la cual consta de un electrodo de trabajo (WE), un contraelectrodo (CE) y un electrodo de referencia (RE), como se muestra en la figura 38. En esta configuración, el electrodo de trabajo está referenciado al electrodo de referencia (Bard and Faulkner 2001).



Figura 38. Representación esquemática de la configuración experimental de una celda electroquímica de tres electrodos. Imagen adaptada de (Kelly, Scully, Shoesmith, & Buchheit, 2002).

Cabe mencionar que se utilizó también una celda electroquímica de 3 electrodos para evaluar materiales depositados en un sustrato. En esta celda la película delgada obtenida por ALD en los sustratos conductores se coloca entre 2 placas de teflón, tal como se muestra en la figura 39. Las dos placas de teflón se unen por dos tornillos, prensando el electrodo de trabajo y exponiendo una superficie delimitada de la película al electrolito seleccionado para su evaluación.

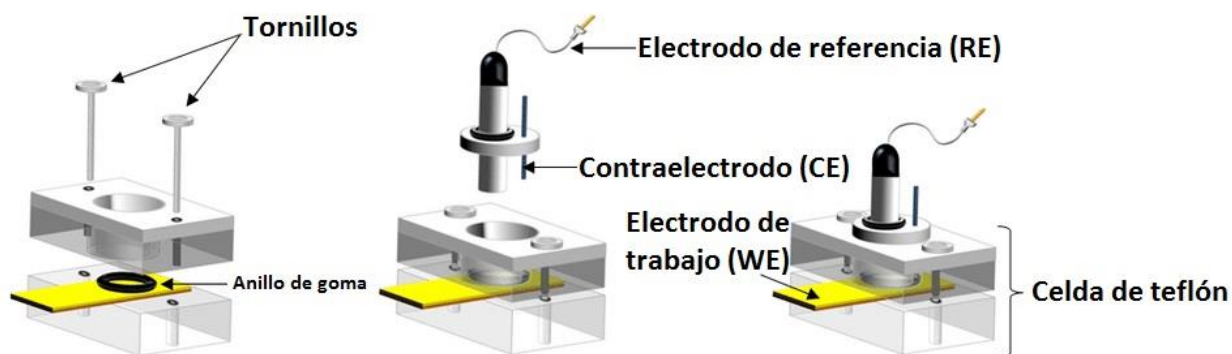


Figura 39. Representación esquemática de la celda de teflón. Imagen adaptada de (Baraket et al., 2014).

Los detalles experimentales para llevar a cabo la oxidación electroquímica en ambas configuraciones de celdas electroquímicas se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Detalles experimentales del proceso de oxidación electroquímico.

Celda electroquímica de tres electrodos	
Electrolito	Na_2SO_4 (0.5 M)
Electrodo de trabajo	Película delgada de MnO
Electrodo de referencia	Ag/AgCl
Contraelectrodo	Hilo de platino

La técnica electroquímica utilizada fue voltamperometría cíclica, y se basa en variar el potencial del electrodo de trabajo haciendo una rampa de voltaje dentro de una ventana de potencial, y simultáneamente se va registrando la corriente como respuesta (Gosser 1993). 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 reacciones de oxidación o reducción que involucran transferencia de carga a través de las interfaces del electrolito y electrodo muestran picos bien definidos en la corriente, como se observa en la figura 40. 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.

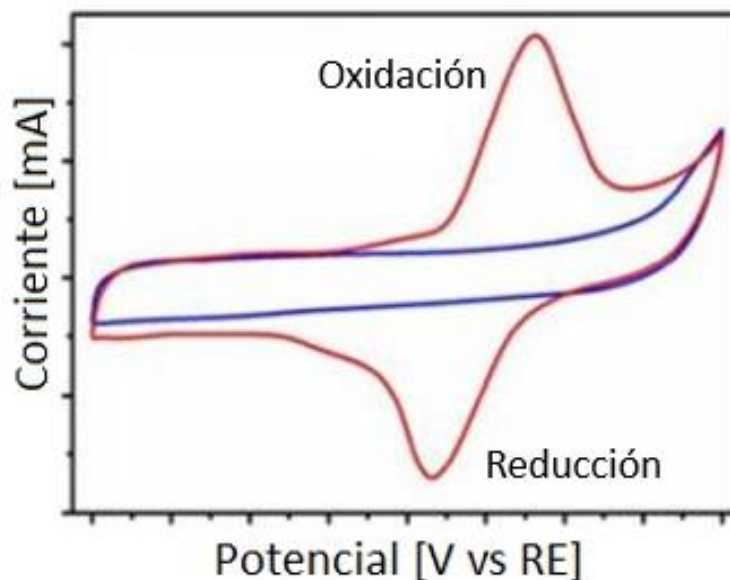


Figura 40. Representación esquemática de ciclos voltamperométricos. Imagen adaptada de (Zhang L et al, 2020).

Para llevar a cabo este proceso, primero se revisó la zona termodinámicamente estable en un diagrama de Pourbaix del Mn como el que se muestra en la figura 41. Estos diagramas son una representación gráfica del potencial en función del pH para un metal bajo condiciones termodinámicas; y se utilizan para conocer los estados más estables de un metal en una solución acuosa en diferentes pH. En el gráfico se encontrarán tres tipos de líneas (horizontales, verticales y oblicuas) que representan un equilibrio entre dos especies. Las líneas horizontales indicarán reacciones con dependencia únicamente al potencial, las líneas verticales serán reacciones con dependencia del pH y las líneas oblicuas se refieren a la dependencia tanto del potencial como del pH.

De acuerdo con el diagrama, en medio acuoso surgen diversos estados de oxidación del manganeso (2+, 3+ y 4+), dando origen a diferentes fases del óxido (Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y MnO_2).

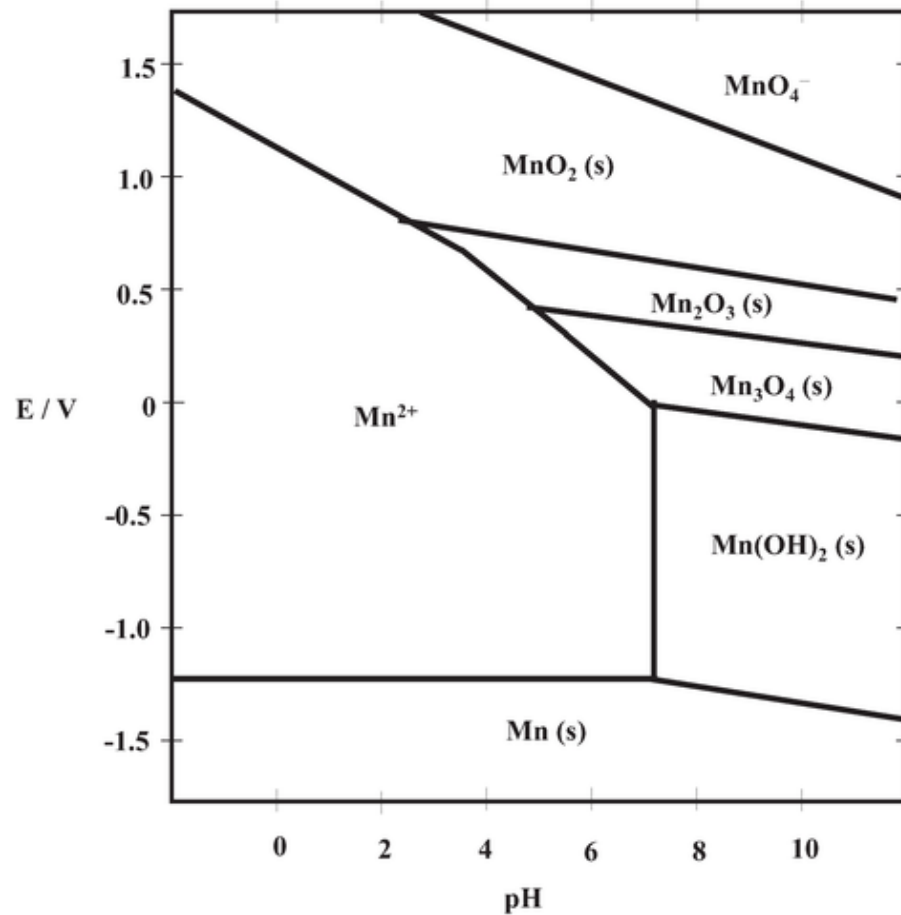


Figura 41. Diagrama de Pourbaix para del manganeso. (Livage et al., 1989).

Una vez orientados por medio del gráfico de pourbaix, se conocieron los límites de potencial para las primeras pruebas experimentales y obtener el MnO₂. Primero se hace una medición del potencial a circuito abierto (OCP) para obtener información cualitativa de la interfase, la cual tiene que ser estable para asegurar que no se esté llevando a cabo una reacción química. Posteriormente, se diseñaron dos programas experimentales para llevar a cabo la transformación de los depósitos de MnO obtenidos por ALD a MnO₂. Las configuraciones empleadas se muestran en la figura 42, correspondiendo el inciso (a) a la celda electroquímica tradicional y el inciso (b) a la celda electroquímica de teflón.

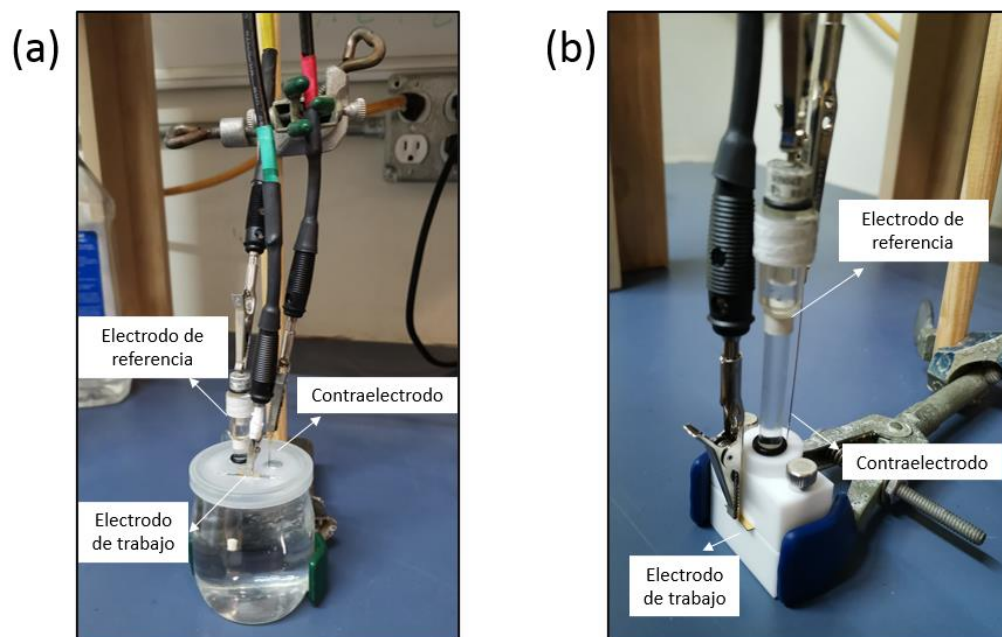


Figura 42. Representación de celdas electroquímicas empleadas para el tratamiento electroquímico, siendo (a) celda tradicional y (b) celda de teflón.

El primer programa consistió en llevar a cabo varios ciclos sucesivos voltamperométricos entre 0 y 0.8 V a una velocidad de barrido de $v=20$ mV/s empleando la secuencia que se muestra en la figura 43.

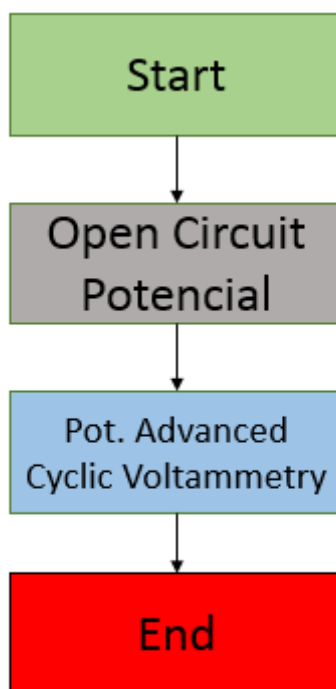


Figura 43. Representación esquemática de la secuencia empleada para el programa 1.

En el segundo programa se llevaron a cabo 3 ciclos voltamperométricos sucesivos entre 0 V y 0.8 V vs Ag/AgCl 3 M con una velocidad de barrido de $v=20$ mV/s, seguido de una cronoamperometría utilizando una corriente constante de $1 \mu\text{A}$ durante 2 minutos. Este proceso se llevó a cabo 10 veces para lograr la oxidación. La secuencia utilizada en el equipo se muestra en la figura 44.

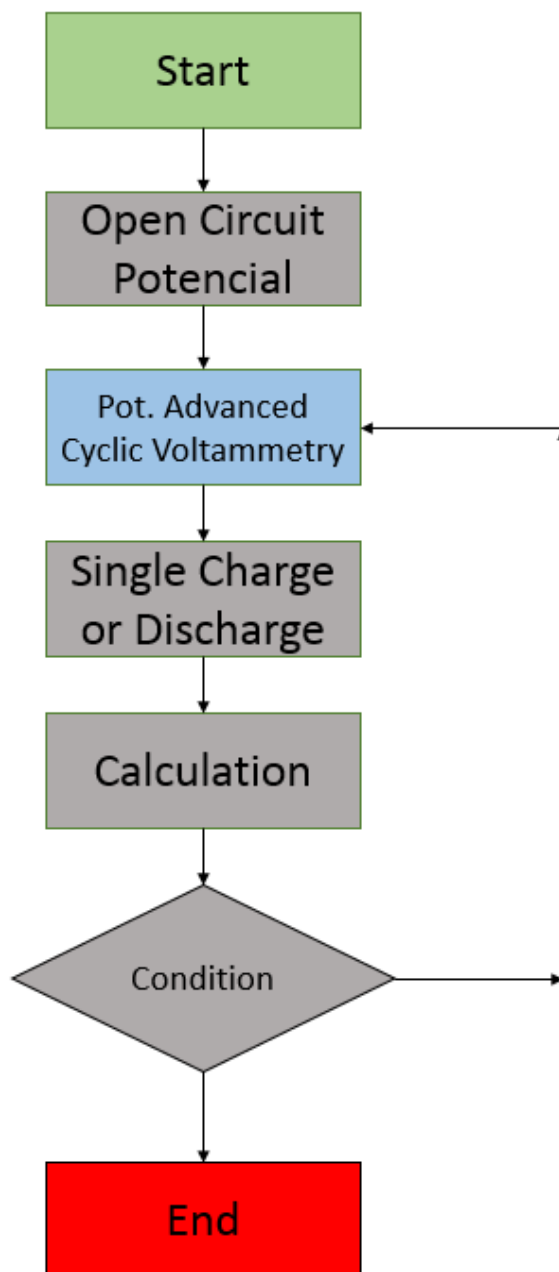


Figura 44. Representación esquemática de la secuencia empleada del programa 2.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Calibración del flujo del precursor Mn(CpEt)₂

La calibración del precursor se llevó a cabo empleando el arreglo experimental 2 (figura 28) y variando la temperatura del precursor en un rango definido de 40° C a 70 ° C, los parámetros seleccionados se muestran en la tabla 11. El propósito de estos experimentos fue conocer la trayectoria del depósito que se tenía dentro de la cámara del reactor al variar la presión de vapor del precursor, a través de la variación de temperatura.

Tabla 11. Parámetros empleados para la fabricación de películas delgadas de MnO por ALD.

Receta: <i>112 MnO[EtCp]2-H2O 200C R1 08-05-2021</i>	
Reactor Temperatura (°C)	2 200
Precursor (A) Dosis/Purga (ms) Temperatura (°C)	Mn(CpEt) ₂ 250 60
Reactante (B) Dosis/Purga (ms) Temperatura (°C)	H ₂ O 200 Ambiente
Sustratos	Acero inoxidable 316 BA Vidrio ITO
Testigo	Si (100)

El primer paso consistió en determinar los espesores por elipsometría de las películas obtenidas de MnO, que posteriormente los resultados se graficaron en función de la temperatura, tiempo del pulso/dosis y número de ciclos para conocer el crecimiento por ciclo (GPC). Estos gráficos se muestran en la figura 45-a, el arreglo experimental dentro de la cámara del reactor. Los valores obtenidos de GPC (crecimiento por ciclo) se muestran la tabla 12.

Tabla 12. Tasa de crecimiento por ciclo para la posición 1 del precursor $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$ a 60 °C.

Ecuación: $y = a + b * x$	
Dosis (ms)	GPC (Å^* ciclo)
150	0.47
250	0.74
500	0.80

En la figura 45-b, se observa la tasa de crecimiento obtenida en las películas en función de la temperatura en las diferentes posiciones donde se acomodaron los sustratos. En la posición 1 a partir de los 55°C se comienza a estabilizar la tasa de crecimiento, observando una ligera variación de $\pm 0.1 \text{ Å}^*$ ciclo cuando se aumenta hasta los 70°C. En el caso de la posición 2 se requiere una mayor temperatura para aumentar la presión de vapor del precursor y observar un incremento en el grosor del depósito; y en la posición 3 no se obtiene depósito en la película hasta que se aplica un incremento en la temperatura superior a los 65 °C. De acuerdo con estos resultados, se seleccionó la temperatura de 60°C como la óptima para la obtención de los depósitos.

En la Figura 45-c se muestra la dependencia de la tasa de crecimiento con el tiempo de exposición del precursor. Esto se llevó a cabo para encontrar la dosis adecuada de exposición, observando la misma tendencia en las posiciones de los sustratos. En el caso de la posición 1, se puede observar una estabilidad a partir de dosis de 250 ms, por lo que no es necesario tener una exposición mayor a esta. Para el caso de la posición 2, se comienza a observar depósito a partir de 250 ms sin llegar a observar una estabilidad, lo que indica que se tendría que aumentar el tiempo de exposición; y en la posición 3 no se tiene depósito alguno.

En la Figura 45-d se puede observar la dependencia de la tasa de crecimiento con el número de ciclos de ALD, de donde se calcula la pendiente de las rectas obtenidas para conocer la tasa de crecimiento por ciclo. Esto se llevó a cabo para la posición 1, ya que esta posición fue la que exhibió el mejor comportamiento en cuanto a la cantidad de depósito obtenido.

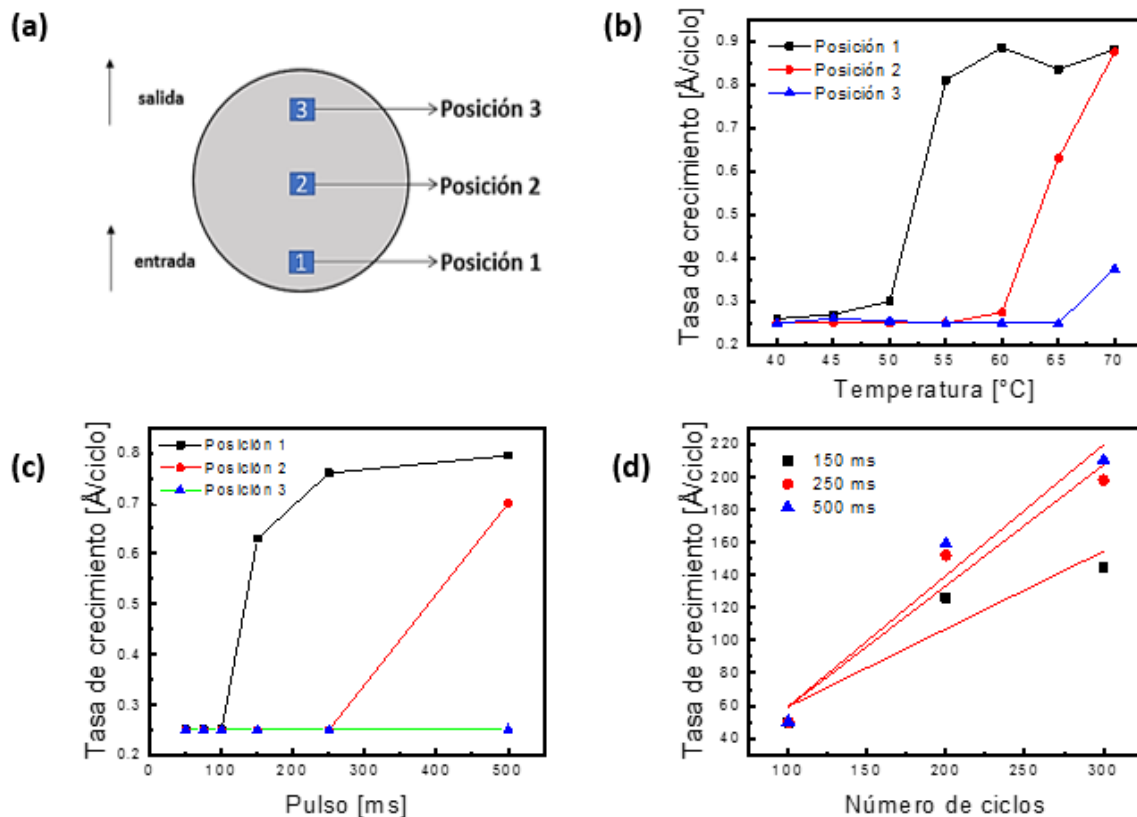


Figura 45. (a) Representación esquemática del arreglo experimental, Tasa de crecimiento en función de (b) temperatura, (c) exposición del precursor y (d) número de ciclos para la posición 1.

Con base a este análisis se pudieron establecer los parámetros adecuados para la fabricación de las películas delgadas de MnO, los cuales se muestran de manera resumida en la tabla 11. A partir de haber seleccionado la posición 1, se colocaron varios sustratos en esa posición como se muestra en la figura 46.

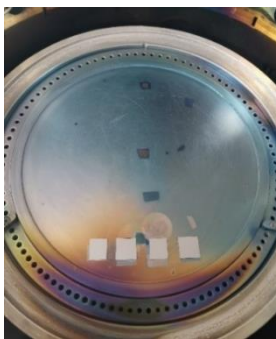


Figura 46. Representación esquemática del arreglo experimental para la fabricación de películas delgadas.

Inicialmente, solo se consideró obtener los depósitos sobre sustratos de acero inoxidable 316 BA. Sin embargo, fue muy complicado obtener depósitos uniformes (figura 47); por lo tanto, se incorporó en la experimentación sustratos de vidrio ITO como un sustrato conductor alternativo para la obtención de depósitos con mayor uniformidad. Se fabricaron películas con grosores de 10, 20, 30, 40 y 50 nm sobre sustratos de acero inoxidable 316 BA, silicio (100) y vidrio/ITO, las especificaciones se muestran en la tabla 13.

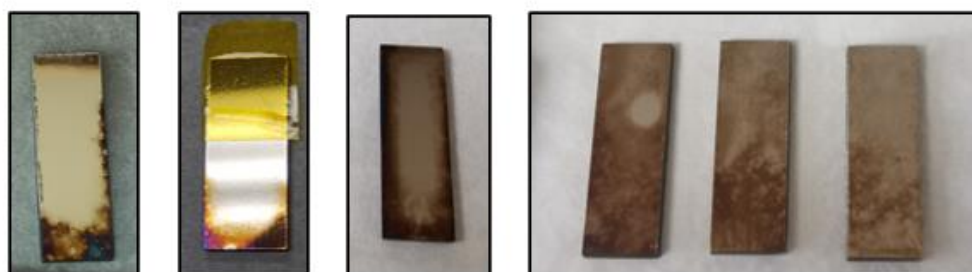


Figura 47. Películas delgadas de MnO sobre un sustrato de acero inoxidable 316 BA.

Tabla 13. Número de ciclos empleados para obtener películas delgadas con diferentes grosores.

Tasa de crecimiento: 0.74 Å*ciclo	
Grosor (nm)	Número de ciclos
10	135
20	270
30	405
40	533
50	675

Las películas obtenidas se observan en la figura 48, donde las películas sobre sustratos de silicio presentaron una superficie uniforme y reproducible en todos los grosores. Una observación notable, es que, para mejores resultados, es necesario hacer los depósitos en lotes del mismo sustrato. Esto debido, a que en los depósitos en los que se introducían otro tipo de sustratos con un grosor mayor (como el acero inoxidable y vidrio/ITO), afectaba en la uniformidad de la superficie como se muestra en las películas correspondientes a 50 nm. En este caso, se introdujo a la cámara del reactor sustratos de acero inoxidable y silicio, obteniendo películas con pequeñas manchas.

Las películas sobre sustratos conductores de acero inoxidable 316 BA presentaron depósitos no uniformes con manchas. En este caso, lo que pudiera estar sucediendo es que, al tener un terminado espejo de la superficie, estos sustratos carecen de puntos de nucleación provocando problemas de adhesión. Además, el espacio limitado entre el sustrato de acero (2 mm de grosor) y la tapa de la cámara del reactor (~1 mm), pudiera estar limitando la difusión del disparo del precursor y provocando una dispersión no homogénea al tener contacto con el sustrato. Para el caso de las películas delgadas de 50 nm, no fue posible tener reproducibilidad en los experimentos, ya que estas presentaban un grosor diferente a pesar de aplicar el mismo número de ciclos.

En las películas obtenidas sobre los sustratos de vidrio ITO al ser transparentes, se pudo observar fácilmente un cambio físico en la coloración, exhibiendo una superficie uniforme. Los depósitos presentan reproducibilidad, sin embargo, se requiere adherir los sustratos en un área delimitada dentro de la cámara del reactor, ya que estos se mueven al momento de aplicar alto vacío. Esto puede afectar en el grosor final, ya que se adquiere una posición diferente durante los ciclos de depósito en regiones no calibradas. También se pudo observar que se ve afectada la uniformidad de la película al introducir sustratos de acero inoxidable, como se observa en la figura de 20 nm. Una vez obtenidas las películas delgadas, se continuó con la caracterización fisicoquímica para confirmar la presencia de los depósitos de MnO.

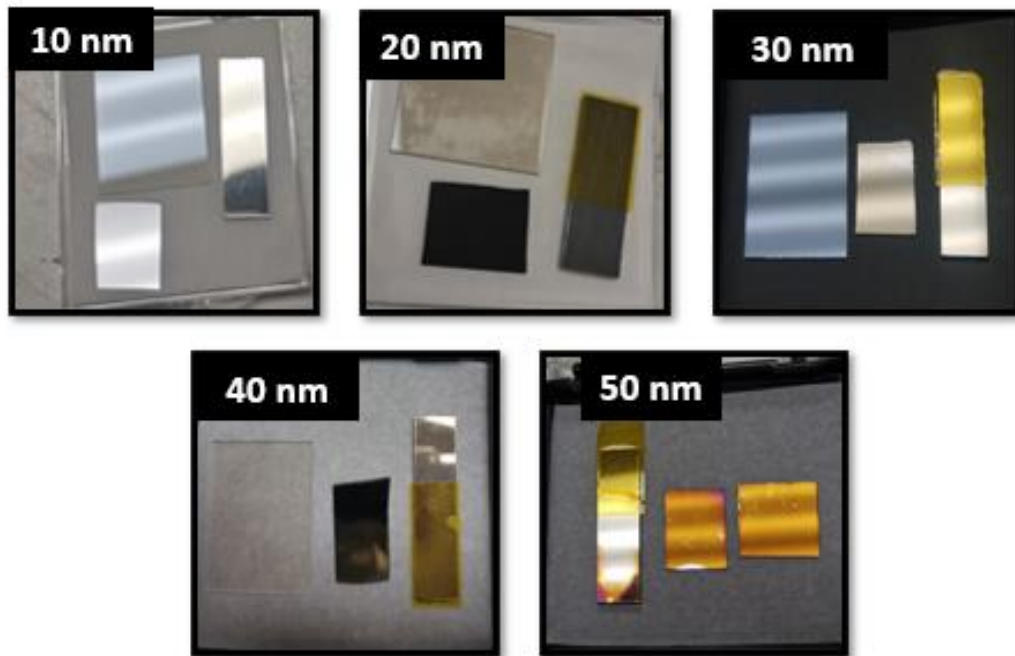


Figura 48. Películas delgadas de MnO sobre sustratos de acero inoxidable 316 BA, vidrio ITO y Si (100) con grosores de 10, 20, 30, 40 y 50 nm.

3.2 Caracterización estructural de películas delgadas de MnO por difracción de rayos X de incidencia rasante (GIXRD)

Se estudió por medio de difracción de rayos X de incidencia rasante la cristalinidad de las películas de MnO obtenidas por ALD sobre sustratos de silicio (100) con espesor de 50 nm y películas sobre sustratos de acero inoxidable 316 BA con grosor de 53 nm. Esta técnica fue seleccionada para evitar obtener una señal intensa del sustrato, que se obtiene en métodos de exploración $\theta/2\theta$ convencionales. Para obtener una señal más fuerte de la propia película se debe realizar un escaneo de 2θ con un ángulo de incidencia rasante fijo, conocido como GIXRD.

En la figura 49 se presentan el difractograma obtenido para la película sobre silicio (100), donde se han anexado los picos de difracción relacionados con el sustrato y con la manganosita (MnO). Solo en el depósito de 50nm se ve la presencia de los picos de difracción a 2θ de 35° , 40° y 58° relacionados con los índices (111), (200) y (220) (JCPDS, tarjeta No. 07-0230)(Wang, Peng, Wang, Tang, & Zheng, **2013**), correspondientes a la fase cristalina del MnO llamada manganosita.

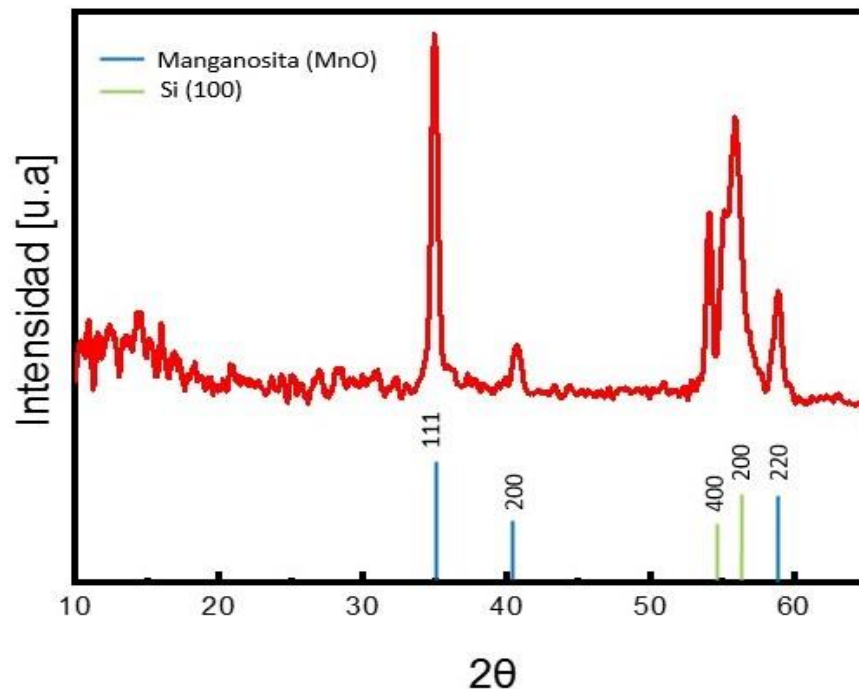


Figura 49. Patrón de difracción de película delgada de MnO sobre silicio (100) para un grosor de 10 nm y 50 nm. En la parte inferior se anexan los picos de difracción de la manganosita (MnO) y del sustrato de Si.

Este mineral (figura 50), presenta una estructura cúbica centrada en la cara (grupo espacial $Fm\bar{3}m$). Adicional a la fase de manganosita, se detectaron los picos de difracción en el intervalo de 2θ entre 55 y 57° relacionados con el sustrato de Si (100) (Ramay et al. 2009), debido a que por medio de esta técnica no fue posible detectar fases cristalinas en grosores menores a 50 nm.

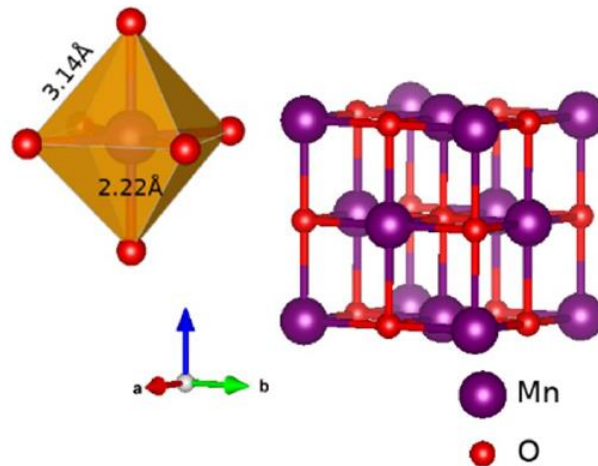


Figura 50. Estructura cristalina de la manganosita. Imagen recuperada de (Pussi et al., 2020).

Adicionalmente, se calculó el tamaño de cristal obtenido para la manganosita en la película de 50 nm a partir del pico más intenso relacionado con el plano 111 ($2\theta = 35^\circ$) utilizando la ecuación de Scherrer (Martínez Goyeneche, 2018) dando un tamaño de 12.69 nm. Se puede mencionar que esta técnica de caracterización no es adecuada para la detección de depósitos de manganosita por debajo de 50 nm sobre sustratos de silicio, aunque por elipsometría si pudimos detectar presencia de depósito.

En la figura 51 se presenta el difractograma del depósito sobre el sustrato de acero inoxidable 316 BA obtenido con 675 ciclos de ALD con un grosor de 53 nm. En este caso se observa la presencia de los picos intensos correspondientes a las fases cristalinas del sustrato como es la austenita (plano 111 a 2θ de 43° y el plano 200 a 51°) y la ferrita (plano 110 a 2θ a 45°) (Dadfar et al. 2007). Sin embargo, se alcanza a distinguir un pico de baja intensidad alrededor de $2\theta = 35^\circ$ que corresponde al pico principal de la fase MnO (manganosita) relacionado con el plano (111).

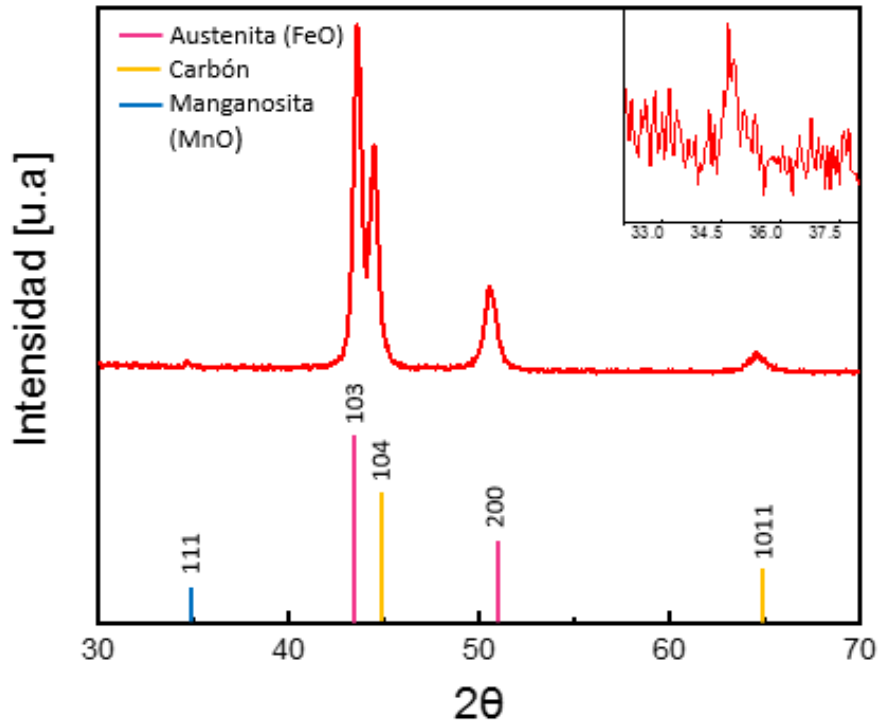


Figura 51. Patrón de difracción de película delgada de MnO sobre acero inoxidable 316 BA. En la parte inferior se anexan los picos de difracción correspondientes.

Estos difractogramas de los depósitos por ALD, tanto en sustratos de Si como en acero inoxidable, confirman la presencia del mineral manganosita (MnO) en el sistema cristalino cúbico. La ficha cristalográfica se encuentra en el anexo.

3.3 Caracterización de películas delgadas de MnO por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Mediante la técnica de espectroscopia infrarroja se estudiaron los modos vibracionales para el MnO (II), donde se espera observar bandas en la región entre 400 y 1000 cm^{-1} correspondientes al enlace Mn-O (Pani, Singh, and Mohapatra 2019). En la figura 52 se muestra el espectro infrarrojo de la película MnO obtenida sobre Si (100) con un grosor de 50 nm, analizada en una configuración de ATR en un intervalo de 600-1200 cm^{-1} . Se observa una banda a 700 cm^{-1} , 797 cm^{-1} y 938 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento del Mn-O (Burton, Fabreguette, and George 2009) (Pani, Singh, and Mohapatra 2019),

confirmando la presencia de este compuesto. Además, se observa un modo vibracional a (798) correspondiente al sustrato de silicio.

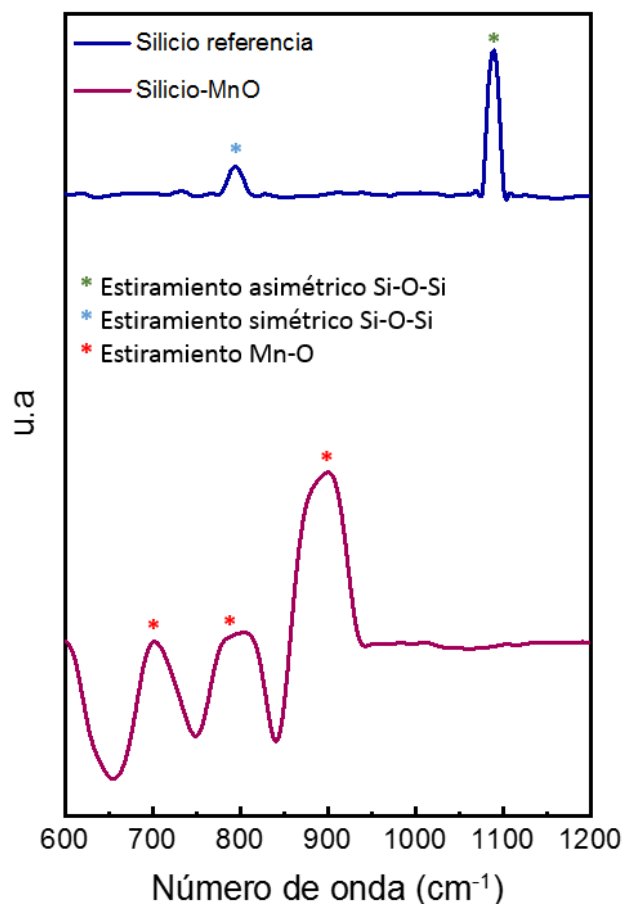


Figura 52. Espectro de FTIR-ATR de la manganosita sobre sustratos de silicio (100).

3.4 Películas de MnO₂ derivadas de la oxidación electroquímica

Una vez confirmada la presencia de MnO en las películas fabricadas por ALD, se llevó a cabo una oxidación electroquímica para la obtención del MnO₂. Se utilizaron diferentes metodologías de oxidación utilizando dos celdas electroquímicas de 3-electrodos diferentes y dos programas de oxidación electroquímica como se muestra en la sección 2.6.1 de la metodología experimental. El primer programa de oxidación electroquímica que se utilizó fue la técnica de voltamperometría cíclica y una cronoamperometría (programa 1, figura 43), tal como se comprobó previamente la oxidación efectiva de MnO a MnO₂ (Young et al. 2015). Se utilizó en una celda electroquímica tradicional de 3- electrodos (figura 42-a), utilizando los depósitos de MnO sobre el sustrato de Si o acero inoxidable como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como contraelectrodo un hilo de platino. En el programa 1 de oxidación, se

utilizaron 3 ciclos en la voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV/s, seguido de una corriente galvanostática de 5 μA durante 2 minutos. Este procedimiento para la oxidación de la película de MnO se repitió 10 veces. Sin embargo, los depósitos en ambos sustratos se desprendieron.

Con base en estos resultados, se llevó a cabo este mismo proceso de oxidación, disminuyendo la corriente galvanostática a 1 μA con el propósito de suavizar la oxidación e impedir el desprendimiento de la película. Además, se utilizó la celda electroquímica para evaluar capas delgadas (figura 42-b) empleando los mismos 3 electrodos, con el fin de disminuir la cantidad de electrolito y estandarizar el área de oxidación de la película. En la figura 53 se muestran las películas posteriores a la oxidación electroquímica, donde se puede observar que la parte que fue expuesta al electrolito perdían por completo el depósito de MnO, confirmando una mala adhesión del MnO sobre los sustratos.

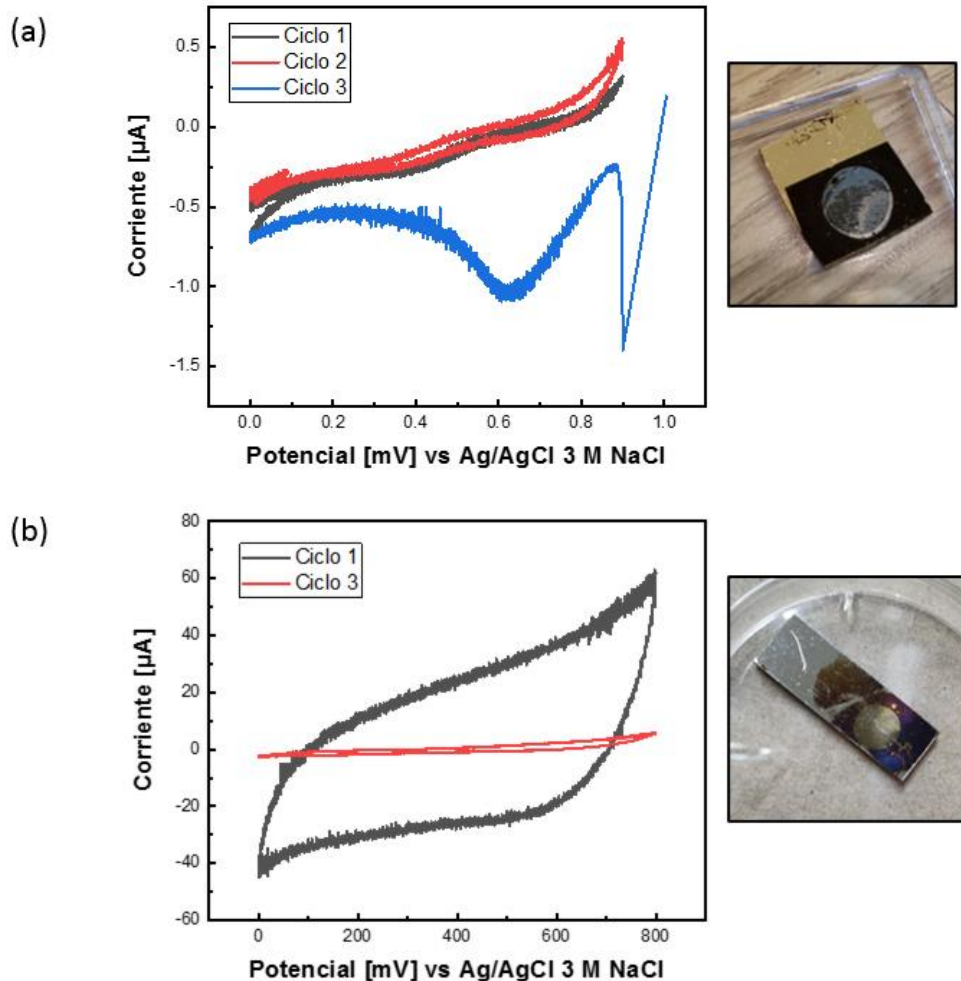


Figura 53. Voltamperogramas de películas delgadas derivadas de la oxidación electroquímica empleando la celda de teflón en (a) sustrato de silicio (100) y (b) sustrato de acero inoxidable 316 BA.

Se cambió la estrategia del proceso de oxidación con el propósito de evitar el desprendimiento de los depósitos sobre los diferentes sustratos, utilizando condiciones electroquímicas de oxidación aún más suaves. En este sentido, se utilizó una voltamperometría cíclica (programa 2, figura 44) a una velocidad de barrido de 20mV/s y utilizando la celda electroquímica convencional (figura 42-b). Las películas seleccionadas para la oxidación electroquímica fueron las de un grosor de 87 nm sobre el sustrato de silicio y de 50 nm sobre el sustrato de acero inoxidable.

El primer paso fue medir el potencial a circuito abierto y posteriormente utilizando la técnica de voltamperometría cíclica se determinó la ventana de potencial para conocer los límites en los cuales se evita la descomposición del electrolito. En la figura 54 se muestran las diferentes ventanas de potencial de exploración, las cuales se fueron abriendo en incrementos entre 100 mV y 300 mV. Se puede observar que la ventana óptima para el caso del depósito de MnO sobre el sustrato de Si fue de 0 mV a 900mV (figura 54-a), de acuerdo con publicaciones previas (Young et al. 2015). En el caso del depósito de MnO sobre el sustrato de acero inoxidable, el potencial máximo fue de 800 mV, ya que al abrir el potencial hasta 900 mV se puede observar que la corriente se dispara a valores positivos, indicando la descomposición del electrolito acuoso utilizado. Se determinó como ventana de trabajo de 0 mV a 800 mV, ya que en 900 mV ya se comenzaba a tener hidrólisis de agua.

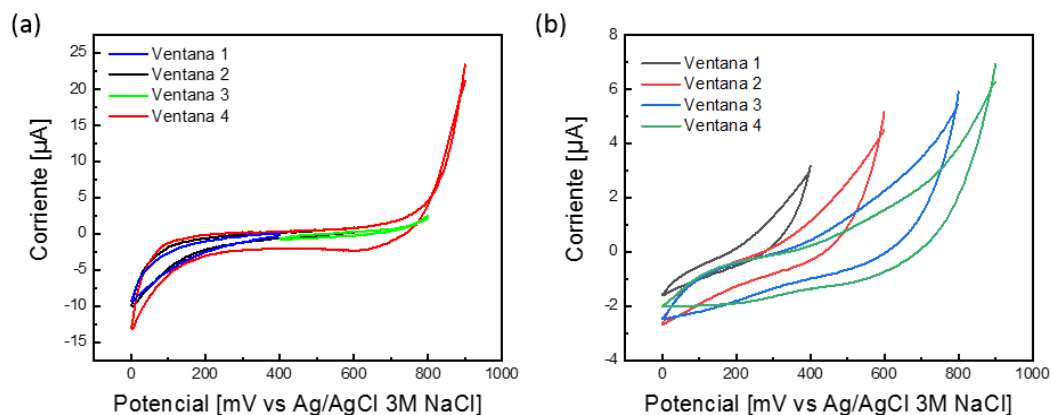


Figura 54. Determinación de la ventana de potencial por la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica llevada a cabo en una celda de 3 electrodos a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Depósito de MnO sobre (a) sustrato de Si, y (b) sustrato de acero inoxidable.

Una vez determinada la ventana de potencial estable para cada película depositada en los diferentes sustratos, se utilizó el programa 2 (figura 44) para la oxidación electroquímica de los depósitos de MnO a MnO₂. En la figura 56 se pueden observar los voltamperogramas obtenidos en diferentes ciclos para los

depósitos sobre los diferentes sustratos. En el caso del depósito sobre el sustrato de acero inoxidable, la película de MnO cambió de un color morado a un tono marrón (figura 55-a), típico del compuesto MnO_2 . Esta observación es una evidencia de que el proceso de oxidación se llevó a cabo. Al observar los voltamperogramas se puede detectar cómo el perfil voltamperométrico se va ensanchando, mostrando una forma cada vez más rectangular. Este comportamiento es característico de un proceso capacitivo, que además viene acompañado de un proceso redox pseudocapacitivo alrededor de los 400 mV. Este proceso farádico es característico de la presencia de la fase MnO_2 (Abolhassan Noori et al, 2019). Sin embargo, a partir del ciclo 23 la película se desprendió del sustrato, debido a la mala adhesión de la película al sustrato de acero inoxidable con acabado espejo. Para el caso del sustrato de Si, la película se fue desprendiendo durante los primeros ciclos, resistiendo hasta 6 ciclos (imágenes en la figura 56-b). Estos resultados indican que la oxidación no se llevó a cabo mediante este procedimiento.

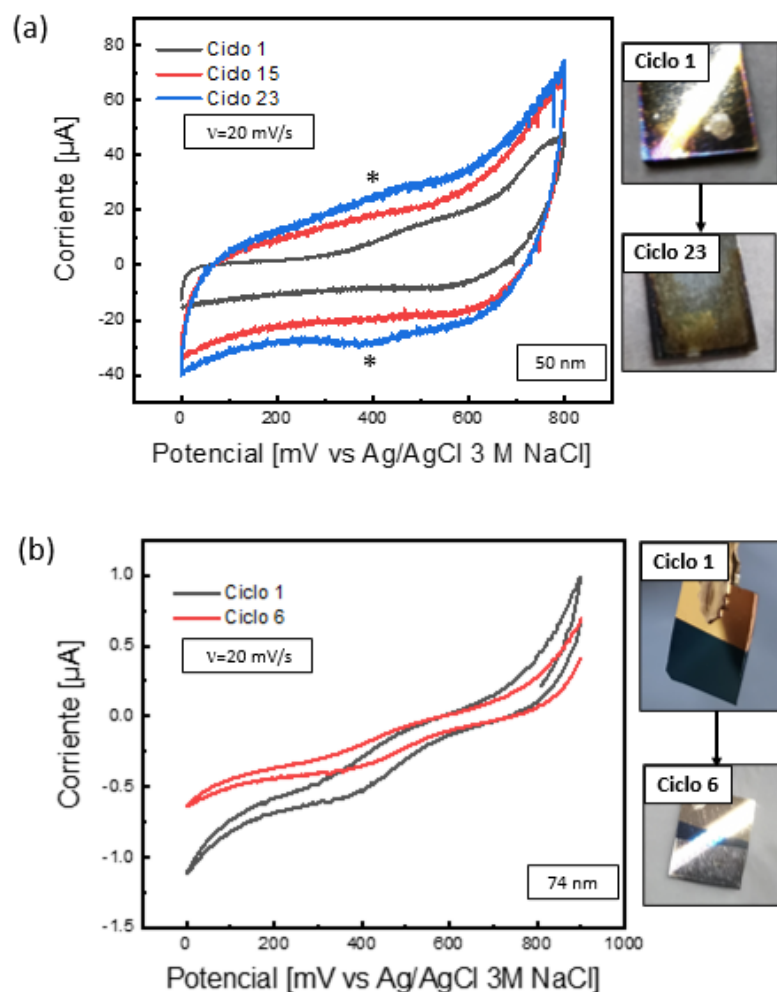


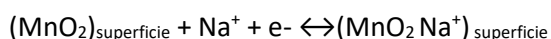
Figura 55. Voltamperogramas obtenidos del proceso de oxidación de los depósitos de MnO obtenidos por ALD sobre los sustratos de (a) silicio y (b) acero inoxidable con acabado espejo. Las imágenes indican como se ven los electrodos al inicio del proceso de oxidación y como después de ciertos ciclos la película se desprende.

Debido a la mala adhesión de las películas de MnO sobre los sustratos de silicio (100) y acero inoxidable 316 BA mostrada durante los procesos de oxidación electroquímica, las películas depositadas sobre vidrio/ITO fueron consideradas para llevar a cabo el estudio de la oxidación del MnO. En este caso se seleccionó la película de MnO con un menor grosor (20 nm), ya que mostró mayor uniformidad.

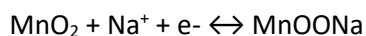
Para el proceso de oxidación electroquímica se utilizó la celda electroquímica tradicional (figura 42-a) y el procedimiento 1 (figura 43). El método de oxidación consistió en llevar a cabo tres ciclos sucesivos de voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de 20 mV/s en una ventana de potencial de 0 mV a 800 mV, seguido por la aplicación de una corriente galvanostática de 1 μ A durante 2 minutos, repitiendo este procedimiento hasta observar picos redox característicos del MnO₂. Es importante enfatizar que la corriente galvanostática se disminuyó para evitar que el tratamiento de oxidación resultara en el desprendimiento del depósito, como se observó previamente.

En la figura 56 se muestran las curvas de voltamperometría cíclica, donde fueron aplicados 11 ciclos del programa 1. El depósito de MnO cambió de color café a un tono amarillo/dorado, en el cual, este cambio físico adicionado a la aparición del par de picos redox, confirman que se está llevando a cabo un proceso de oxidación en el material.

El par redox observado entre 400 mV y 500 mV corresponde al proceso de intercalación del ion sodio del electrolito. Esa intercalación sucede una vez se ha formado el MnO₂, lo que confirma la oxidación efectiva de MnO a MnO₂ (Munaiah et al. **2013**). Este proceso de intercalación implica primero la adsorción del catión Na⁺ del electrolito en la superficie:



Posteriormente se lleva a cabo la intercalación de Na⁺ durante la reducción, seguido de su desintercalación en el proceso de oxidación:



Una vez obtenida la película de MnO₂ sobre el sustrato de vidrio conductor ITO a partir de la oxidación electroquímica del depósito de MnO obtenido por ALD, se procedió a la caracterización fisicoquímica. Cabe mencionar que esta caracterización se llevó a cabo en las películas obtenidas antes y después del tratamiento electroquímico, para confirmar la obtención del MnO₂.

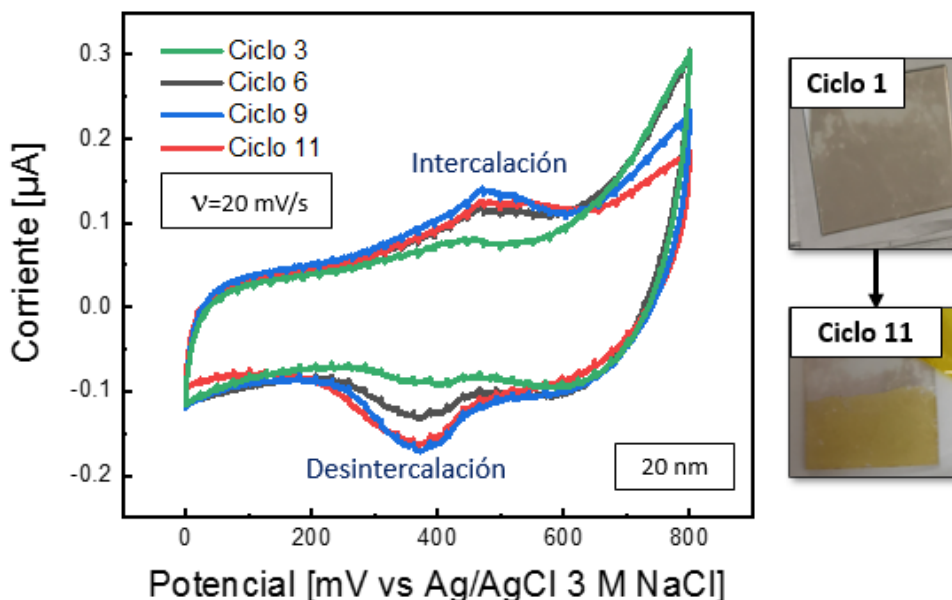


Figura 56. Voltamperogramas obtenidos durante el proceso de oxidación 1 de la película de MnO obtenida por ALD sobre vidrio ITO, utilizando una velocidad de barrido de 20mV/s.

3.5 Caracterización estructural de MnO₂ por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Las películas delgadas fabricadas sobre vidrio/ITO antes y después de la oxidación electroquímica se caracterizaron por la técnica FTIR-ATR para observar los modos vibracionales característicos del MnO y MnO₂. En la figura 57 se muestran los espectros obtenidos para ambos depósitos en un intervalo de 400-600 cm⁻¹, ya que es el intervalo que permite diferenciar entre ambas estructuras. La película de MnO fabricada por ALD presenta tres bandas a 407, 437 y 475 cm⁻¹, donde las primeras dos corresponden a un modo vibracional de balanceo y la última a un modo vibracional de flexión del enlace Mn-O (Nilsen, Fjellvåg, and Kjekshus 2003).

En el espectro del depósito sometido a la oxidación electroquímica sobre el sustrato de vidrio/ITO (MnO₂), se observa la aparición de tres bandas adicionales a 454, 481 y 496 cm⁻¹ asociadas a vibraciones de flexión asimétricas del enlace Mn-O-Mn. Esto parece estar relacionado con la presencia de la fase cristalina δ-MnO₂ (birnesita) (Julien, Massot, and Poinsignon 2004).

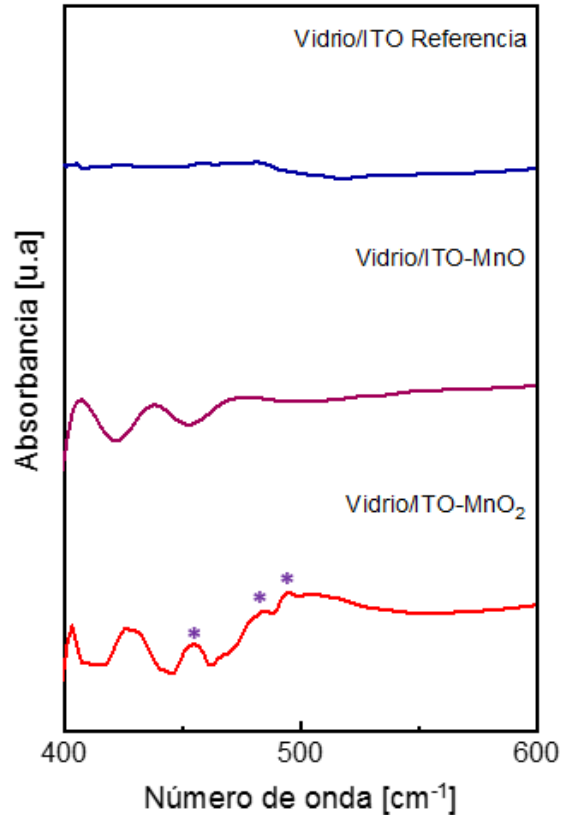


Figura 57. Espectros de FTIR-ATR de película delgada fabricada por ALD sobre vidrio/ITO MnO y posterior al tratamiento electroquímico.

3.6 Análisis químico de películas delgadas de MnO y MnO₂ por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El análisis de los estados de oxidación de los átomos de manganeso de las películas sobre sustratos de vidrio/ITO se llevó a cabo por la técnica de XPS. En la figura 58-a se muestra el espectro general de la película fabricada por ALD (MnO), en donde se puede identificar la presencia de manganeso, oxígeno y carbono. El espectro de alta resolución para el Mn 2p (figura 58-b) exhibe un doblete de picos relacionados con Mn 2p_{1/2} y Mn 2p_{3/2}, los cuales se encuentran en 652.40 eV y 640.61 eV con una separación de energía de 11.8 eV. Adicionalmente, en el espectro se observa un pico satélite en 645 eV característico del estado de oxidación Mn²⁺. Por lo tanto, de acuerdo a las posiciones de los picos Mn 2p y el pico satélite se puede confirmar la presencia de Mn²⁺, confirmando la obtención de MnO por ALD (Zeng et al. 2016). De igual manera, se analizó el espectro de alta resolución de O 1s (figura 58-c) para obtener información sobre el estado del enlace del oxígeno, y de la hidratación de la muestra. Este pico se divide en tres componentes,

el enlace Mn-O-Mn (529.80 eV) relacionado con óxido de manganeso anhidro, el enlace Mn-OH (531.55 eV) relacionado con el óxido de manganeso hidratado y el enlace H-O-H (533.59 eV) proveniente del agua cristalográfica (Xie et al. 2017) (Djurfors et al. 2005). Es importante mencionar que el oxidante utilizado para la obtención de MnO fue vapor, por lo que no es sorpresa encontrar el compuesto parcialmente hidratado.

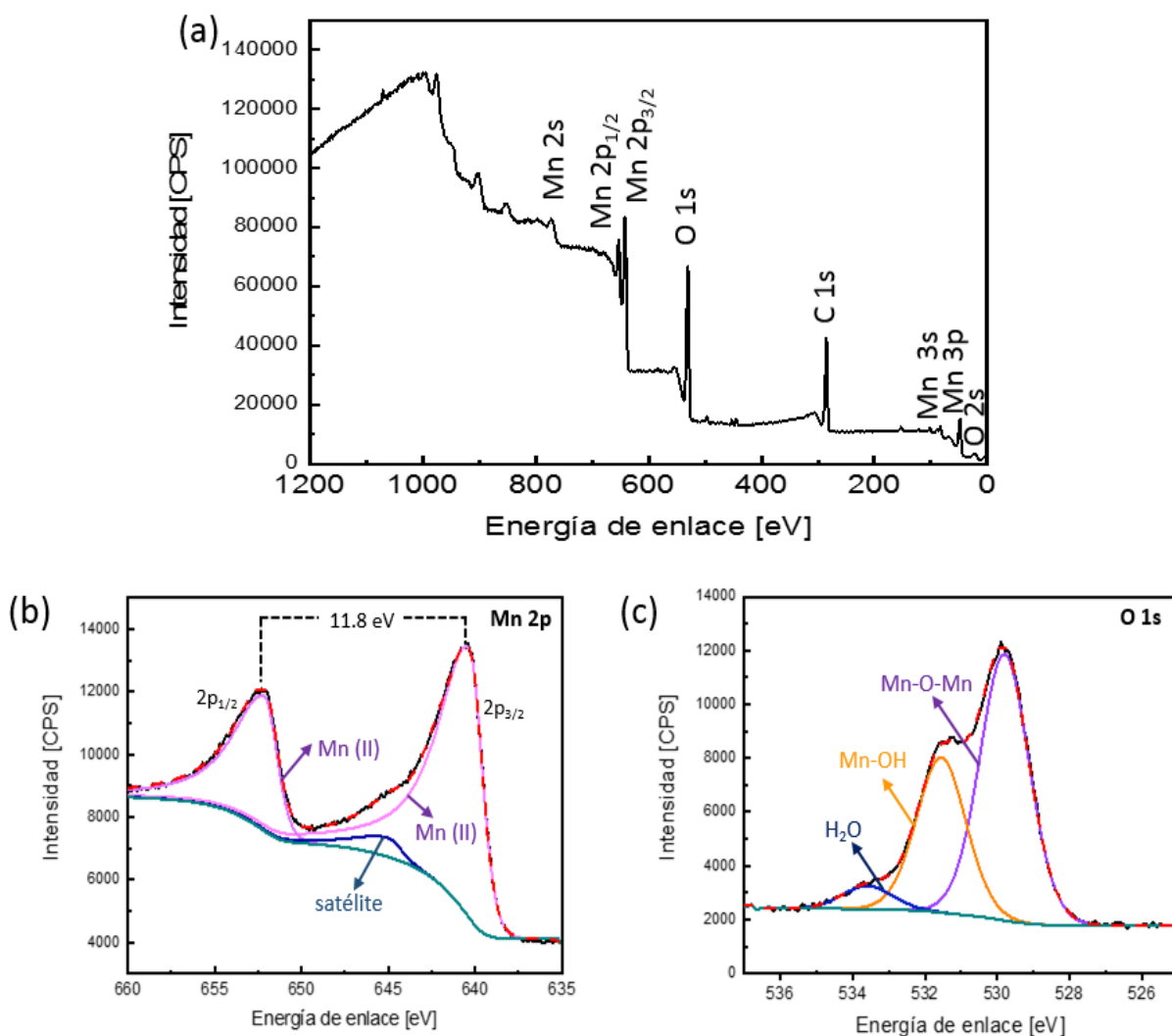


Figura 58. Espectro XPS (a) general, (b) de alta resolución Mn 2p y (c) de alta resolución O 1s, correspondientes a la película fabricada por ALD sobre vidrio/ITO.

Los espectros correspondientes de la película que se sometió al tratamiento de oxidación electroquímica se muestran en la figura 59. En el espectro general (figura 59-a) se puede identificar la presencia de manganeso, oxígeno, carbón y sodio. La presencia de sodio confirma que durante el proceso de oxidación electroquímica en el electrolito neutro de Na_2SO_4 , el ion Na^+ se intercala en la estructura del óxido de

manganeso tal como se observó en el proceso redox de la figura 56. Esta intercalación parece evidenciar la formación del polimorfo birnesita del MnO_2 durante el proceso de oxidación. En este sentido, se presenta el espectro de alta resolución de Mn 2p (figura 59-b). Se observa un doblete de picos en 654.27 eV para Mn $2p_{1/2}$ y 642.55 eV para Mn $2p_{3/2}$, con una separación de enlace de 11.7 eV confirmando la presencia del estado de oxidación +4 del manganeso (Subramanian et al. 2005). Sin embargo, se puede observar en el pico correspondiente a Mn $2p_{1/2}$ un hombro que se puede asociar a la presencia de Mn $^{+3}$. Por lo que se llevó a cabo una deconvolución de ambos picos considerando la energía de enlace de 654.6 eV y 642.8 eV para el Mn $^{+4}$ y 653.4 eV y 641.7 eV para el Mn $^{+3}$ de los orbitales Mn $2p_{1/2}$ y Mn $2p_{3/2}$, respectivamente (Zeng et al. 2016). No se consideró en la deconvolución la presencia de Mn $^{+2}$ debido a la ausencia del pico satélite observado anteriormente (figura 58-c).

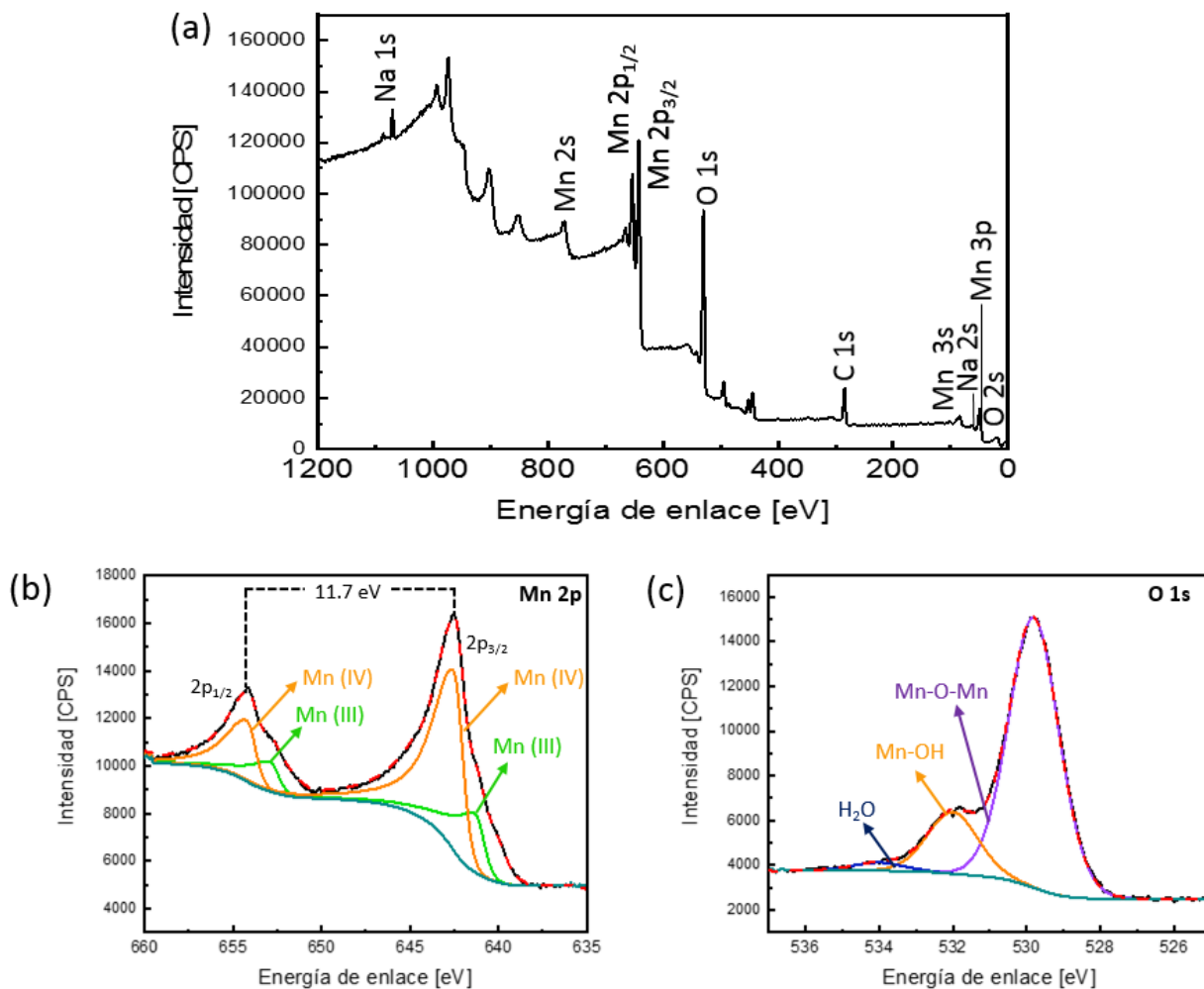


Figura 59. Espectros XPS (a) general, (b) de alta resolución Mn 2p y (c) de alta resolución O 1s, correspondientes a la película posterior al tratamiento electroquímico.

En la figura 59-c se presenta el espectro de alta resolución de O 1s y su deconvolución (figura 58-c). Se observa claramente un aumento en la intensidad del pico relacionado con el enlace Mn-O-Mn (529.81 eV), respecto al sustrato previo a la oxidación electroquímica (figura 58-c). Además, se detecta una ligera disminución de los picos asociados al enlace H-O-H (534.02 eV) y al enlace Mn-OH (532.04 eV) (Zeng et al. 2016), (Djurfors et al. 2005). Esto confirma nuevamente que la oxidación del sustrato con MnO se llevó a cabo con el método electroquímico seleccionado.

A partir del espectro general de ambas películas se localizó el duplete de picos asociados al Mn 3s, ya que ayuda a corroborar el cambio de valencia del manganeso. Se ha observado anteriormente que la distancia entre estos picos tiende a disminuir a medida que el Mn se oxida. En la figura 60 se pueden detectar los picos en 89.09 eV/83.13 eV con una separación de 5.96 eV para la película obtenida por ALD, y en 88.26 eV/84.29 eV con una separación de enlace de 4.2 eV para la película oxidada. Esto confirma la presencia de Mn^{2+} en la película obtenida por ALD (Djurfors et al. 2005) y su efectiva oxidación electroquímica a Mn^{4+} , debido a la disminución de la separación de dichos picos (Djurfors et al. 2005)

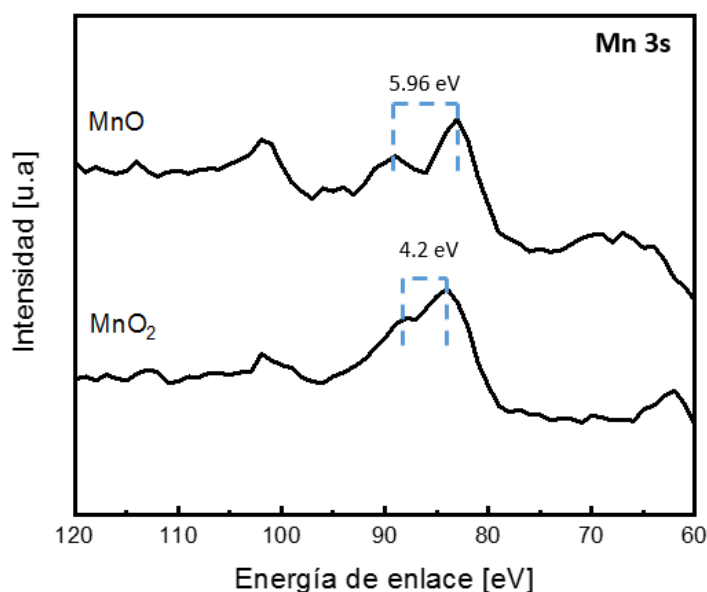


Figura 60. Espectro XPS para Mn 3s de la película de MnO (obtenida por ALD) y MnO₂ (oxidada electroquímicamente).

Finalmente, se puede resumir que hemos obtenido MnO por ALD y al oxidar electroquímicamente se ha podido oxidar el manganeso, obteniendo tanto Mn^{+4} como Mn^{+3} . Es decir, la electro-oxidación nos permitió obtener Mn₂O₃ y MnO₂, donde el MnO₂ parece presentarse con su fase cristalina birnesita debido al proceso de intercalación de sodio observado electroquímicamente.

Capítulo 4. Conclusiones

En este trabajo se lograron encontrar los parámetros adecuados para la obtención de películas delgadas de MnO por el método ALD. El estudio se realizó sobre tres sustratos diferentes que permitió analizar el comportamiento de adhesión del óxido sobre distintas superficies.

- Las mediciones de espesores por elipsometría fusionadas con los depósitos realizados en la calibración del precursor, permitieron determinar la tasa de crecimiento adecuada para obtener grosores específicos de interés.
- Se logró conocer el uso y manejo adecuado del precursor Bis(etilciclopentadienil) de manganeso (II), como también, la temperatura de depósito adecuada específicamente en el equipo BENEQ TSF 200.
- Se puede concluir que el MnO presenta depósitos uniformes y más favorable en ciertos sustratos (Si (100)), mientras que en otros sustratos como el acero inoxidable 316 BA se tienen depósitos no homogéneos. Esto puede ser justificado por una posible carencia de nucleación en la superficie del acero.
- Los análisis de XRD permitieron observar la presencia de la fase cristalina del MnO sobre películas con grosor >50 nm, confirmando la obtención del MnO por medio del método ALD.
- La caracterización por XPS permitió confirmar los estados de oxidación del manganeso, logrando corroborar que es posible obtener películas de MnO₂ a partir de películas depositadas por ALD, aunque con la presencia de Mn₂O₃.
- Las películas obtenidas por ALD fueron tratadas electroquímicamente para la obtención del MnO₂, observando la intercalación del ion Na⁺ del electrolito y como consecuencia la formación del polimorfo birnesita.

4.1 Trabajo a futuro

Las diversas tecnologías para el almacenamiento de energía están centrando esfuerzos en la búsqueda y evaluación de nuevos materiales para su aplicación en electrodos. Por ello, como trabajo a futuro y al observar los resultados de calibración del precursor de manganeso, se propone optimizar los depósitos por ALD. Esto puede lograrse implementando plasma entre los tiempos de purga, eso aumentaría la presión de vapor del precursor y se obtendría una dosificación en el flujo más favorable.

También, es de suma importancia estudiar el efecto de adhesión sobre diferentes sustratos conductores, variando los terminados de superficie y haciendo una comparación directa para poder conocer la preferencia y comportamiento del precursor al adherirse y ser expuesto a un medio acuoso.

Este trabajo debe considerarse como punto de partida para la comprensión de nucleación y cristalización del MnO_2 que permitirá mejorar dispositivos a futuro en términos de reducción de costos, rendimiento y disponibilidad. Mejorar estos puntos permitirá extrapolar este trabajo para la fabricación de electrodos híbridos carbono/ MnO_2 por la técnica ALD.

Literatura citada

- Ajjan, F. N., N. Casado, T. Rębiś, A. Elfving, N. Solin, D. Mecerreyes, and O. Inganäs. 2016. 'High performance PEDOT/lignin biopolymer composites for electrochemical supercapacitors', *Journal of Materials Chemistry A*, 4: 1838-47.
- Alfaruqi, Muhammad H., Vinod Mathew, Jihyeon Gim, Sungjin Kim, Jinju Song, Joseph P. Baboo, Sun H. Choi, and Jaekook Kim. 2015. 'Electrochemically Induced Structural Transformation in a γ -MnO₂ Cathode of a High Capacity Zinc-Ion Battery System', *Chemistry of Materials*, 27: 3609-20.
- Bard, Allen J, and Larry R Faulkner. 2001. 'Fundamentals and applications', *Electrochemical methods*, 2: 580-632.
- Barrón, Vidal, and José Torrent. 2013. 'Iron, manganese and aluminium oxides and oxyhydroxides', *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, 14: 297-336.
- Bisquert, Juan. 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 Jaume I.
- Breeze, Paul. 2018. *Power system energy storage technologies* (Academic Press).
- Brousse, Thierry, Daniel Bélanger, and Jeffrey W. Long. 2015. 'To Be or Not To Be Pseudocapacitive?', *Journal of The Electrochemical Society*, 162: A5185-A89.
- Brousse, Thierry, Mathieu Toupin, Romain Dugas, Laurence Athouël, Olivier Crosnier, and Daniel Bélanger. 2006. 'Crystalline MnO₂ as Possible Alternatives to Amorphous Compounds in Electrochemical Supercapacitors', *Journal of The Electrochemical Society*, 153: A2171.
- Burton, B. B., F. H. Fabreguette, and S. M. George. 2009. 'Atomic layer deposition of MnO using Bis(ethylcyclopentadienyl)manganese and H₂O', *Thin Solid Films*, 517: 5658-65.
- Cai, Zhenbo, Li Li, Jing Ren, Longbin Qiu, Huijuan Lin, and Huisheng Peng. 2013. 'Flexible, weavable and efficient microsupercapacitor wires based on polyaniline composite fibers incorporated with aligned carbon nanotubes', *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 258-61.
- Chabre, Y., and J. Pannetier. 1995. 'Structural and electrochemical properties of the proton / γ -MnO₂ system', *Progress in Solid State Chemistry*, 23: 1-130.
- Chmiola, J., G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna. 2006. 'Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer', *Science*, 313: 1760-3.
- Dadfar, M., M. H. Fathi, F. Karimzadeh, M. R. Dadfar, and A. Saatchi. 2007. 'Effect of TIG welding on corrosion behavior of 316L stainless steel', *Materials Letters*, 61: 2343-46.
- Djurfors, B., J. N. Broughton, M. J. Brett, and D. G. Ivey. 2005. 'Electrochemical oxidation of Mn/MnO films: formation of an electrochemical capacitor', *Acta Materialia*, 53: 957-65.

- Fu, Chaopeng, Haihui Zhou, Rui Liu, Zhongyuan Huang, Jinhua Chen, and Yafei Kuang. 2012. 'Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites', *Materials Chemistry and Physics*, 132: 596-600.
- Ghodbane, Ouassim, Jean-Louis Pascal, and Frédéric Favier. 2009. 'Microstructural Effects on Charge-Storage Properties in MnO₂-Based Electrochemical Supercapacitors', *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1: 1130-39.
- Gosser, David K. 1993. *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms* (VCH New York).
- Guacaneme, Javier A, David Velasco, and César L Trujillo. 2014. 'REVISIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA PARA APLICACIONES EN MICRO REDES', *Información tecnológica*, 25: 175-88.
- Herbert, W. S. 1952. 'Fiftieth Anniversary: The Anniversary Issue on Primary Cell Systems', *Journal of The Electrochemical Society*, 99: 190C.
- Housel, Lisa M., Lei Wang, Alyson Abraham, Jianping Huang, Genesis D. Renderos, Calvin D. Quilty, Alexander B. Brady, Amy C. Marschilok, Kenneth J. Takeuchi, and Esther S. Takeuchi. 2018. 'Investigation of α -MnO₂ Tunneled Structures as Model Cation Hosts for Energy Storage', *Accounts of Chemical Research*, 51: 575-82.
- Ingale, Nilesh D., Joshua W. Gallaway, Michael Nyce, Alexander Couzis, and Sanjoy Banerjee. 2015. 'Rechargeability and economic aspects of alkaline zinc–manganese dioxide cells for electrical storage and load leveling', *Journal of Power Sources*, 276: 7-18.
- Ipinza J., Ibáñez J. P., Pagliero A., Vergara F. 2007. "Mecanismo de la formación de compuestos de manganeso en electrolitos ácidos (*)." In *Revista de metalurgia*, 9. Chile.
- Julien, C. M., M. Massot, and C. Poinignon. 2004. 'Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures', *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 60: 689-700.
- Kim, Chang-Hoon, Zentaro Akase, Lichun Zhang, Arthur H. Heuer, Aron E. Newman, and Paula J. Hughes. 2006. 'The structure and ordering of ϵ -MnO₂', *Journal of Solid State Chemistry*, 179: 753-74.
- Koohi-Fayegh, S., and M. A. Rosen. 2020. 'A review of energy storage types, applications and recent developments', *Journal of Energy Storage*, 27: 101047.
- Lampert, Adam. 2019. 'Over-exploitation of natural resources is followed by inevitable declines in economic growth and discount rate', *Nature communications*, 10: 1419-19.
- Li, C., H. Bai, and G. Shi. 2009. 'Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications', *Chem Soc Rev*, 38: 2397-409.
- Li, W. 1994. 'Lithium Intercalation from Aqueous Solutions', *Journal of The Electrochemical Society*, 141: 2310.
- Liu, Tongchang, W. G. Pell, and B. E. Conway. 1997. 'Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes', *Electrochimica Acta*, 42: 3541-52.

- Livage, J., C. Sanchez, M. Henry, and S. Doeuff. 1989. 'The chemistry of the sol-gel process', *Solid State Ionics*, 32-33: 633-38.
- Lota, Grzegorz, Krzysztof Fic, and Elzbieta Frackowiak. 2011. 'Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications', *Energy & Environmental Science*, 4: 1592-605.
- McBreen, James. 1975. 'The electrochemistry of β -MnO₂ and γ -MnO₂ in alkaline electrolyte', *Electrochimica Acta*, 20: 221-25.
- Munaiah, Y., B. Gnana Sundara Raj, T. Prem Kumar, and P. Ragupathy. 2013. 'Facile synthesis of hollow sphere amorphous MnO₂: the formation mechanism, morphology and effect of a bivalent cation-containing electrolyte on its supercapacitive behavior', *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 4300-06.
- Nilsen, O., H. Fjellvåg, and A. Kjekshus. 2003. 'Growth of manganese oxide thin films by atomic layer deposition', *Thin Solid Films*, 444: 44-51.
- Nilsen, O., S. Foss, H. Fjellvåg, and A. Kjekshus. 2004. 'Effect of substrate on the characteristics of manganese(IV) oxide thin films prepared by atomic layer deposition', *Thin Solid Films*, 468: 65-74.
- Pani, Swatirupa, S. K. Singh, and B. K. Mohapatra. 2019. 'Synthesis and Characterization of MnO Nanoparticles Using Thermal Plasma Technique', *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 72: 65-71.
- Post, Jeffrey E. 1999. 'Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96: 3447.
- Ramay, Shahid, Saadat Anwar Siddiqi, Sabieh Anwar, and S. C. 2009. 'Effect of Temperature on Structural and Magnetic Properties of Laser Ablated Iron Oxide Deposited on Si(100)', *Chinese Physics Letters*, 26: 7504.
- Robinson, David M., Yong Bok Go, Michelle Mui, Graeme Gardner, Zhijuan Zhang, Daniel Mastrogiovanni, Eric Garfunkel, Jing Li, Martha Greenblatt, and G. Charles Dismukes. 2013. 'Photochemical Water Oxidation by Crystalline Polymorphs of Manganese Oxides: Structural Requirements for Catalysis', *Journal of the American Chemical Society*, 135: 3494-501.
- SEDICI. 'Manganeso generalidades.' in (REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UNLP).
- Seetharaman, Krishna Moorthy, Nitin Patwa, Saravanan, and Yash Gupta. 2019. 'Breaking barriers in deployment of renewable energy', *Heliyon*, 5: e01166-e66.
- Shen, X. F., Y. S. Ding, J. Liu, J. Cai, K. Laubernds, R. P Zerger, A. Vasiliev, M. Aindow, and S. L Suib. 2005. 'Control of Nanometer-Scale Tunnel Sizes of Porous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Nanomaterials', *Advanced Materials*, 17: 805-09.
- Shin, Jaewook, Joon Kyo Seo, Riley Yaylian, An Huang, and Ying Shirley Meng. 2019. 'A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems', *International Materials Reviews*: 1-32.
- Simon, P., and Y. Gogotsi. 2013. 'Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems', *Accounts of Chemical Research*, 46: 1094-103.

- Siostrzonek, Tomasz, and Stanisław Piróg. "Energy Storage System." In, 416-20. Trans Tech Publ.
- Song, Yu, Jun-Li Xu, and Xiao-Xia Liu. 2014. 'Electrochemical anchoring of dual doping polypyrrole on graphene sheets partially exfoliated from graphite foil for high-performance supercapacitor electrode', *Journal of Power Sources*, 249: 48-58.
- Subramanian, V., Hongwei Zhu, Robert Vajtai, P. M. Ajayan, and Bingqing Wei. 2005. 'Hydrothermal Synthesis and Pseudocapacitance Properties of MnO₂ Nanostructures', *The Journal of Physical Chemistry B*, 109: 20207-14.
- Walanda, Daud. 2010. 'KINETIC TRANSFORMATION OF SPINEL TYPE LiMnLiMn₂O₄ INTO TUNNEL TYPE MnO₂', *Indonesian Journal of Chemistry*, 7: 117-20.
- 'What Nano Can Do for Energy Storage'. 2014. *ACS Nano*, 8: 5369-71.
- Xie, Guomeng, Xin Liu, Qing Li, Hua Lin, Yuan Li, Ming Nie, and Lizhao Qin. 2017. 'The evolution of α -MnO₂ from hollow cubes to hollow spheres and their electrochemical performance for supercapacitors', *Journal of Materials Science*, 52: 10915-26.
- Young, Matthias J., Markus Neuber, Andrew C. Cavanagh, Huaxing Sun, Charles B. Musgrave, and Steven M. George. 2015. 'Sodium Charge Storage in Thin Films of MnO₂ Derived by Electrochemical Oxidation of MnO Atomic Layer Deposition Films', *Journal of The Electrochemical Society*, 162: A2753-A61.
- Zeng, Fanyan, Yang Pan, Yong Yang, Qinliang Li, Gangyong Li, Zhaohui Hou, and Gang Gu. 2016. 'Facile construction of Mn₃O₄-MnO₂ hetero-nanorods/graphene nanocomposite for highly sensitive electrochemical detection of hydrogen peroxide', *Electrochimica Acta*, 196: 587-96.
- Zhang, L. L., and X. S. Zhao. 2009a. 'Carbon-based materials as supercapacitor electrodes', *Chem Soc Rev*, 38: 2520-31.
- Zhang, Li Li, and X. S. Zhao. 2009b. 'Carbon-based materials as supercapacitor electrodes', *Chemical Society Reviews*, 38: 2520-31.
- Zhang, Xiong, Xianzhong Sun, Haitao Zhang, Chen Li, and Yanwei Ma. 2014. 'Comparative performance of birnessite-type MnO₂ nanoplates and octahedral molecular sieve (OMS-5) nanobelts of manganese dioxide as electrode materials for supercapacitor application', *Electrochimica Acta*, 132: 315-22.
- Zhang, Yufei, Laiquan Li, Haiquan Su, Wei Huang, and Xiaochen Dong. 2015. 'Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors', *Journal of Materials Chemistry A*, 3: 43-59.

ANEXO. Manual de usuario BENEQ TSF 200

Preparación previa al depósito

- 1) Encender el purificador de nitrógeno "CENTOR" → Esperar hasta que la luz naranja sea intermitente
- 2) Verificar que la válvula señale posición "PURE"
- 3) Medir la pureza de flujo de 0.2 L/min
- 4) Esperar hasta que la pureza sea menor a 3×10^0 ppm de O₂
- 5) Verificar que el sistema de refrigeración "chiller" y el extractor de gases estén encendidos.
- 6) Ir a "Configuración" y dar clic en "Start/Stop Vacuum Pump"
- 7) Abrir válvulas manuales de precursores a utilizar. Para las fuentes calientes, conectar termopares

Venteo

- 8) Ir a "control" y dar clic en "vent". Esperar el estado IDELE con la luz blanca

Colocación, cambio y/o retiro de muestras

- 9) Abrir la cámara y retirar la tapa del reactor
- 10) Retirar y/o distribuir muestras del reactor
- 11) Tapar el reactor y cerrar la cámara

Hacer vacío

- 12) Ir a "control", dar clic en "pump down". Esperar estado IDELE
- 13) Cambiar los flujos de N₂ a 40 ml/min (MFC-NOP y MFC-NOV)

Depósito

- 14) Seleccionar y compilar receta en la pestaña "Recipe"
- 15) Ir a "control" y dar clic en "start batch"
- 16) Para nuevos depósitos, repetir desde el paso 8.

Finalizar

- 17) Repetir pasos 8 al 13
- 18) En "process" apagar calentadores y cambiar temperaturas a 20
- 19) Cerrar válvulas manuales de precursores
- 20) Ir a "Configuration" y dar clic en "Start Maintenance"

- 21) En la pestaña "Process", escribir 0 (cero) a MFC-NOP y MFC-NOV
- 22) Cerrar válvulas DV-SN1, DV-NV2 y DV-VP1
- 23) Ir a "Configuration" y dar clic en "Stop Maintenance"
- 24) Dar clic en "Start/Stop Vacuum Pump"
- 25) Apagar purificador de N₂ "CENTOR".

ANEXO. Algoritmo para el depósito de $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$ en el equipo BENEQ TSF 200

Las temperaturas del reactor y la fuente caliente (2) fueron 200 °C y 60 °C (TEMP TE-R1=200 y TEMP TE-HS2=60). La temperatura del reactor fue modificada dependiendo el experimento en turno.

Después de los tiempos de espera (WUNTIL y WTIME) el ciclo ALD comenzó. El ciclo ALD se encuentra entre REPEAT y REND. Se introduce nitrógeno al contenedor el cual sirve como aumentador de presión (PULSE DV-BHA2, DV-BH2). Seguido de eso hay un tiempo de espera. Después se abre la válvula PULSE DV-PH2 para liberar la mezcla de gases, compuesta por nitrógeno y el precursor. Esta mezcla de gases viaja por las tuberías hasta llegar al reactor. Después hay un tiempo de espera seguido de un pulso de nitrógeno por las tuberías por donde paso la mezcla de gases. Después de esto hubo un tiempo de purga de 2s y después se abrió la válvula PULSE DV-PG1 para liberar la presión de vapor del agua que llegó hasta el reactor. Por último, se termina el ciclo con una purga.

*Recipe I12 MnO Mn[EtCp]2-H2O 200C R1 24-07-2019

*Precursors and water by own vapor pressures

*Base on Flow chart N500959

*Bis[EthylCyclopentadieny]Manganese at Hot source 2

*Source temp: 60c

*Reactor temperatura 200

*Growth per cycle ~0.74Å

*time per cycle 10s250ms

*Program start

SPROG

*Open the N2 main valve and chamber Flow valve and make sure filling valve is closed

OPEN DV-SN1, DV-NV2

CLOSE DV-NV1

*Open precursor hand valves

WRITE M6

WUSER YES

*Set flows

FLOW MFC-NOVS=300

FLOR MFC-NOPS=400

*Close pulse valves

CLOSE DV-PL1, DV-BL1

CLOSE DV-PL2, DV-BL

CLOSE DV-PL3, DV-BL3

CLOSE DV-PL4, DV-BL4

CLOSE DV-PH1, DV-BH1, DV-BHA1

CLOSE DV-PH2, DV-BH2, DV-BHA2

CLOSE DV-PH3, DV-BH3, DV-BHA3

CLOSE DV-PH4, DV-BH4, DV-BHA4

CLOSE DV-PN1

*Close process gas valves

CLOSE DV-PG1, DV-PG1C

*Check the vacuum level

WUNTIL PT-P1 <10 10s

*Set temperatures Reactor

TEMP TEE-R1S> 199 5h

*Set temperatura for Mn at HS2

TEMP TE-HSS2S=60

WUNTIL TE-HS2>59 5H

*wait for the temperatura stabilization

WTIME 1 min

Pulse DV-PL4 500ms

WTIME 1 min

*Pulsing MnO and wáter

REPEAT (X cycles)

*booster

Pulse DV-BHA2, DV-BH2 1s

WTIME 50 ms

*precursor

Pulse DV-PH2 250 ms

Purge 2s

*water precursor

Pulse DV-PL4 200 ms

Purge 3s

REND

REPEAT 5

Pulse DV-BHA2, DV-BHA2 1s

Purge 4s

REND

*Set temperaturas

TEMP TE-R1s=200

TEMP TE-H2S2=60

*Close pulse valves

CLOSE DV-PL1, DV-BL1

CLOSE DV-PL2, DV-BL

CLOSE DV-PL3, DV-BL3

CLOSE DV-PL4, DV-BL4

CLOSE DV-PH1, DV-BH1, DV-BHA1

CLOSE DV-PH2, DV-BH2, DV-BHA2

CLOSE DV-PH3, DV-BH3, DV-BHA3

CLOSE DV-PH4, DV-BH4, DV-BHA4

CLOSE DV-PN1

*Close process gas valves

CLOSE DV-PG1, DV-PG1C

*Set flows

FLOW MFC-NOVS=20

FLOW MFC-NOPS=20

*end program

EPROG

ANEXO. Imágenes SEM de películas delgadas de MnO sobre acero inoxidable 316 BA.

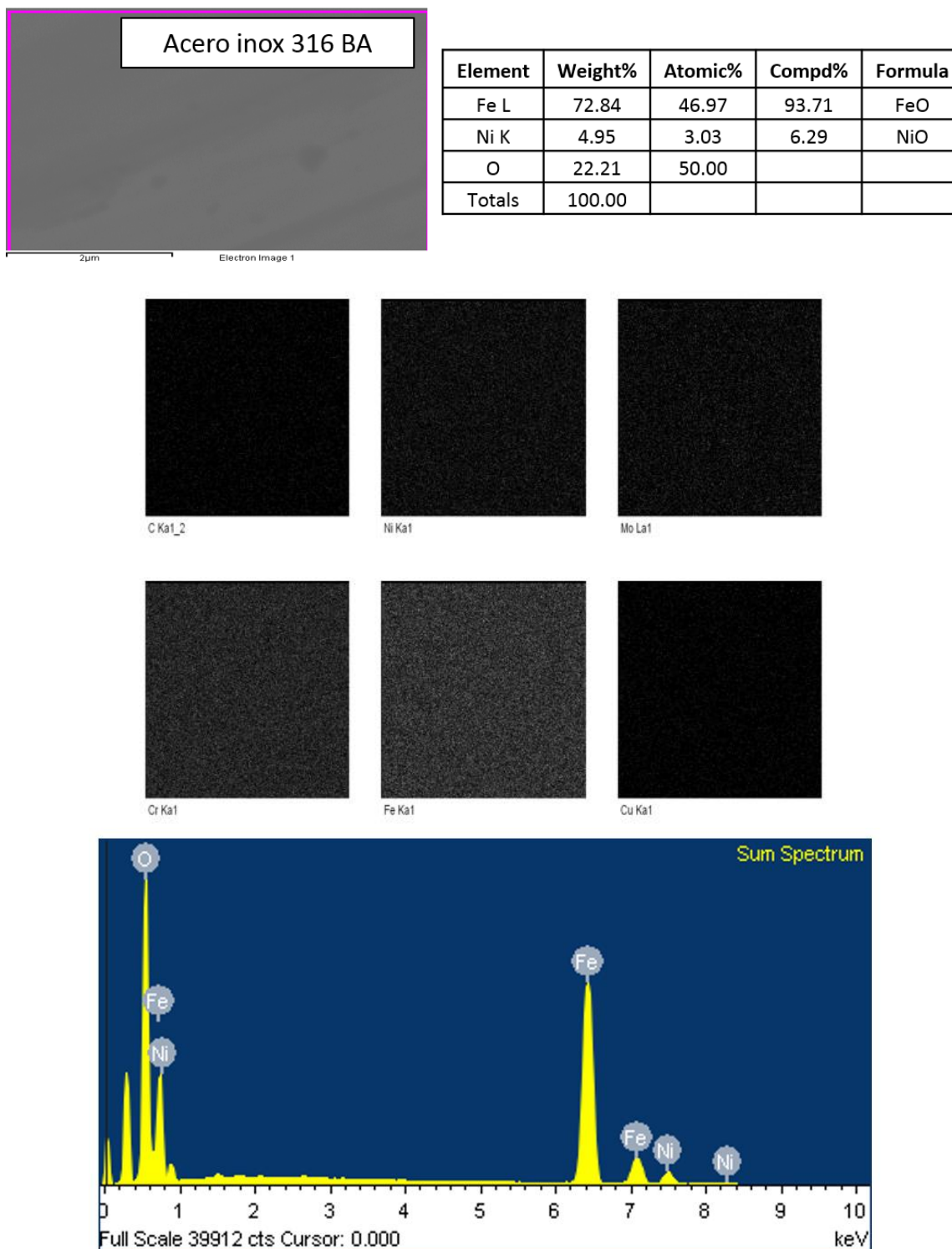


Figura 61. Caracterización SEM del sustrato de acero inoxidable 316 BA

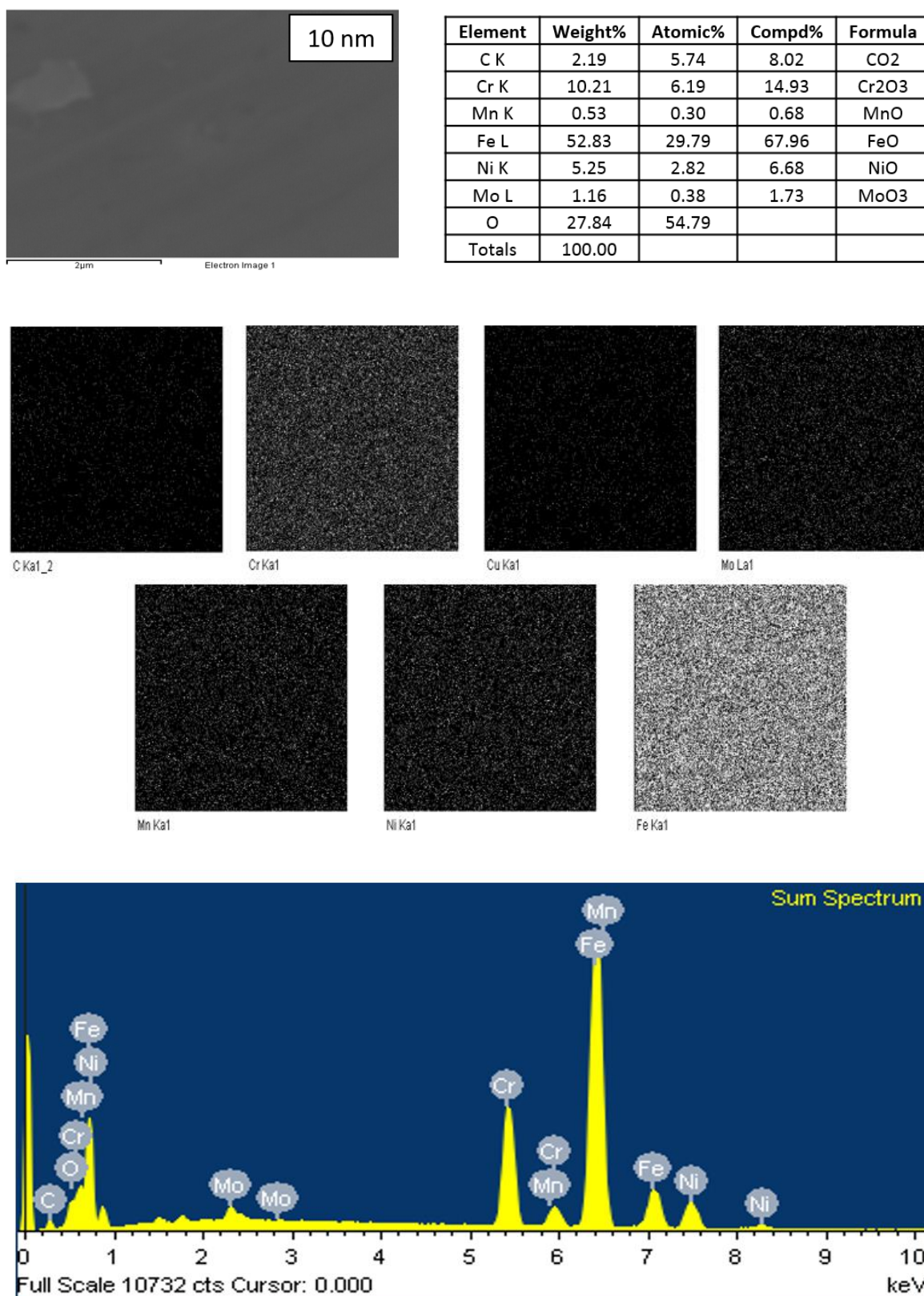
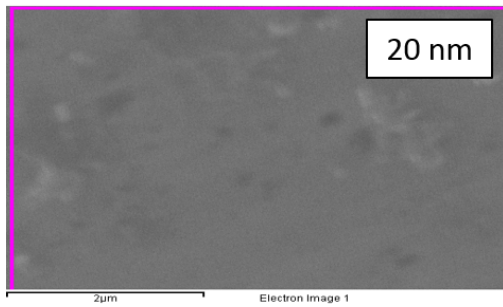


Figura 62. Caracterización SEM de película sobre acero inoxidable 316 BA con grosor de 10 nm



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C K	3.22	8.08	11.81	CO ₂
Cr K	9.26	5.36	13.54	Cr ₂ O ₃
Mn K	0.56	0.31	0.73	MnO
Fe L	51.34	27.67	66.05	FeO
Ni K	4.96	2.54	6.31	NiO
Mo L	1.05	0.33	1.57	MoO ₃
O	29.61	55.71		
Totals	100.00			

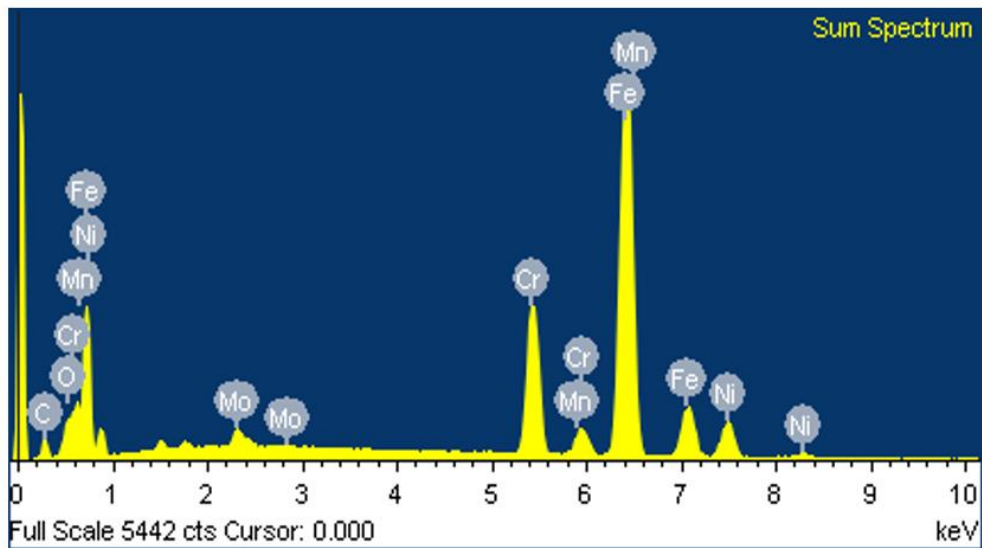
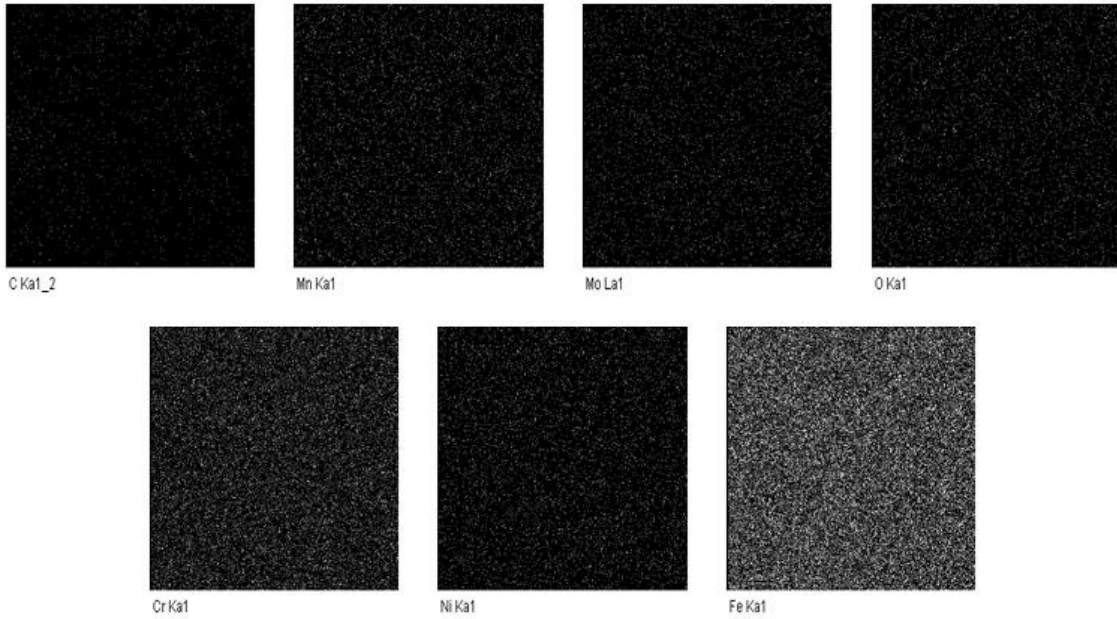
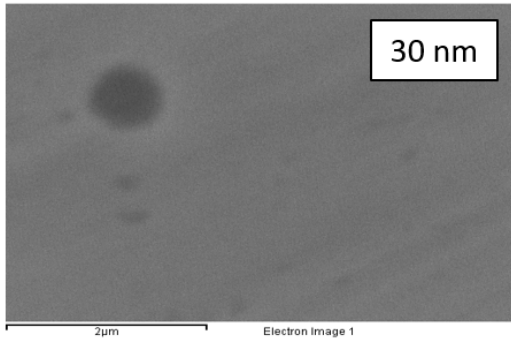


Figura 63. Caracterización SEM de película sobre acero inoxidable 316 BA con grosor de 20 nm



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C K	2.23	5.84	8.18	CO ₂
Cr K	9.71	5.87	14.19	Cr ₂ O ₃
Mn K	0.50	0.29	0.65	MnO
Fe L	53.60	30.19	68.95	FeO
Ni K	4.95	2.65	6.30	NiO
Mo L	1.15	0.38	1.73	MoO ₃
O	27.85	54.77		
Totals	100.00			

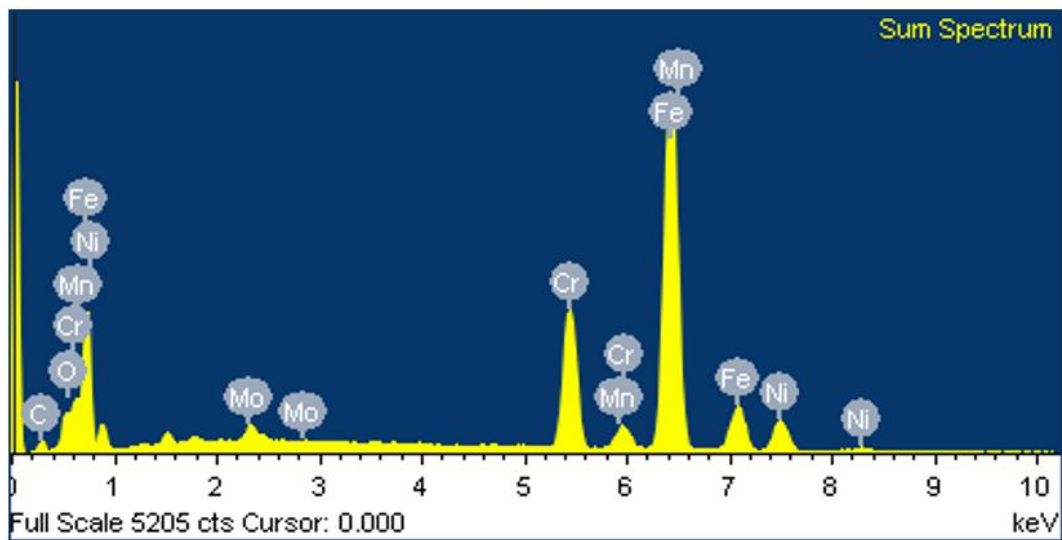
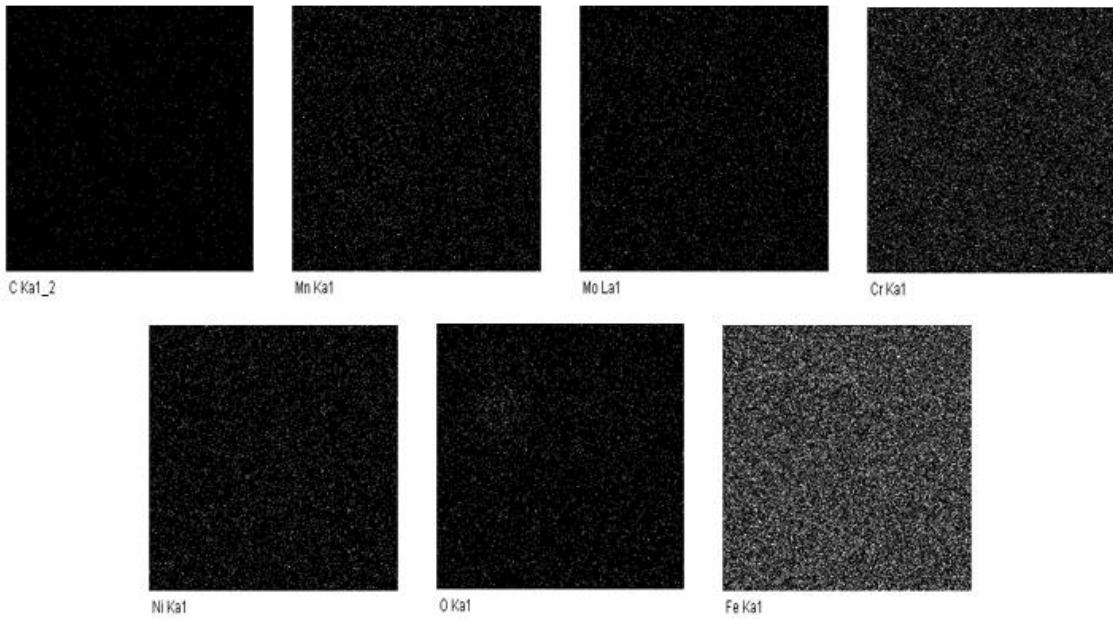


Figura 64. Caracterización SEM de película sobre acero inoxidable 316 BA con grosor de 30 nm

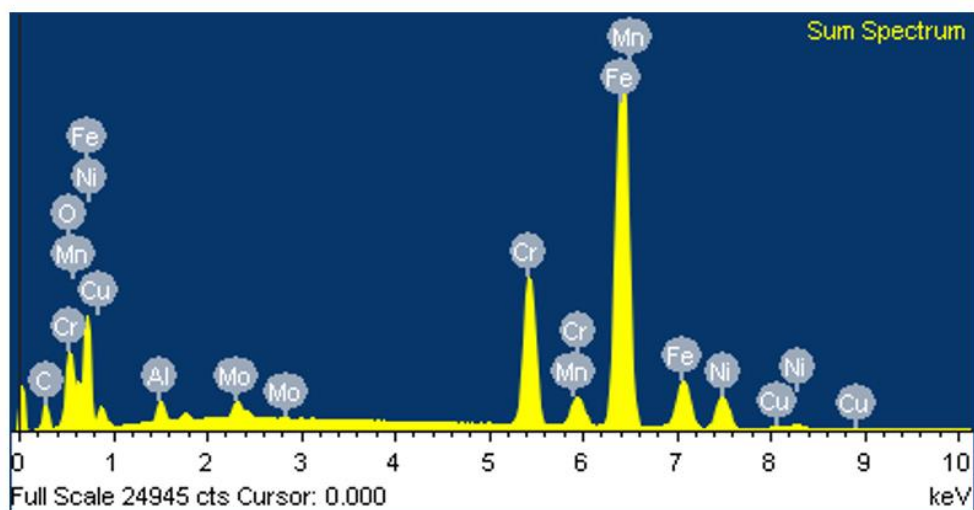
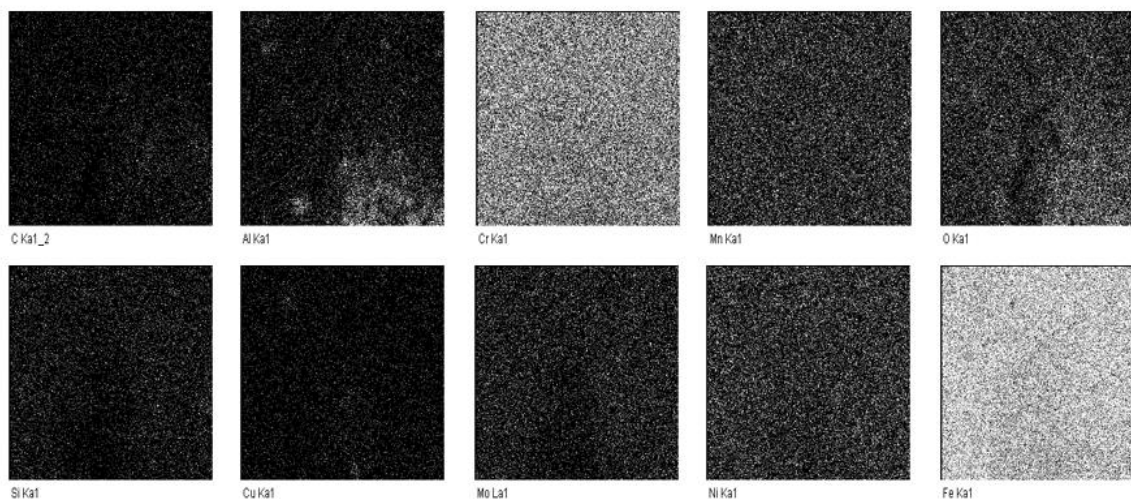
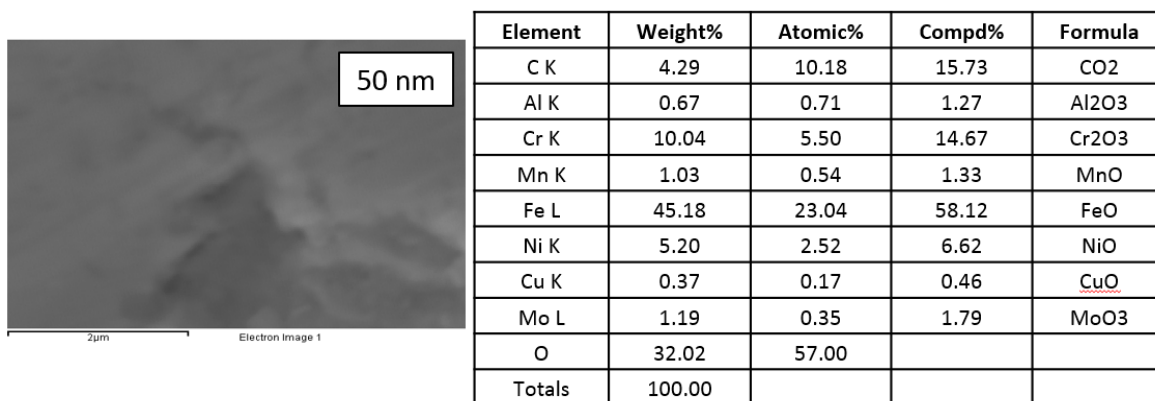


Figura 65. Caracterización SEM de película sobre acero inoxidable 316 BA con grosor de 50 nm

ANEXO. Limpieza de sustratos



Figura 66. Representación esquemática del proceso de limpieza de los sustratos