

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, Baja California).

La investigación fue financiada por la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (Secihti).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los 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 de Autor.

CICESE © 2025, Todos los Derechos Reservados, CICESE

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



Maestría en Ciencias en Nanociencias

Estudio experimental y computacional de MnO_2 para su uso en supercapacitores

Tesis

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

Presenta:

Jorge Alejandro Manzo Mendoza

Ensenada, Baja California, México

2025

Tesis defendida por

Jorge Alejandro Manzo Mendoza

y aprobada por el siguiente Comité

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Codirectora de tesis

Dr. Christian Alejandro Celaya López

Codirector de tesis

Dr. Jonathan Guerrero Sánchez

Dr. Hugo Jesús Tiznado Vázquez

Dr. Santiago Camacho López



Dra. Catalina López Bastidas

Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo

Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta Jorge Alejandro Manzo Mendoza como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Estudio experimental y computacional de MnO_2 para su uso en supercapacitores

Resumen aprobado por:

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Codirectora de tesis

Dr. Christian Alejandro Celaya López

Codirector de tesis

La investigación en nuevos y mejores métodos de almacenamiento de energía es crucial para avanzar en la transición energética. En este contexto, los supercapacitores ofrecen ventajas significativas, como su rápida velocidad de carga-descarga y su alta estabilidad. Para mejorar su densidad energética, se ha explorado la incorporación de diversos materiales, entre los cuales el dióxido de manganeso (MnO_2) se destaca como prometedor. Este material exhibe el fenómeno de pseudocapacitancia y, en su fase delta, presenta una estructura laminar que facilita la rápida carga y descarga de iones. En este estudio, se depositaron capas delgadas y gruesas (aproximadamente 100 nm y 300 nm) de monóxido de manganeso (MnO) sobre sustratos de acero inoxidable, que posteriormente fueron sometidos a ciclos de voltamperometría cíclica para su electrooxidación, provocando la inserción de iones (Li^+ ó Na^+), para posteriormente ser evaluado su desempeño en almacenamiento de energía. Las muestras resultantes mostraron una morfología laminar consistente con la fase $\delta-MnO_2$, también conocida cristalográficamente como birnesita. Además del análisis experimental, se realizaron simulaciones utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), para investigar la energía de formación del material y el comportamiento de los iones de Li^+ ó Na^+ en dentro de la estructura $\delta-MnO_2$. De igual manera se calculó su capacitancia cuántica, la cuál nos da una perspectiva de la conducta capacitiva del material a distintos voltajes, y mediante simulaciones de dinámica molecular de primeros principios se calculó el coeficiente de difusión. Estas simulaciones complementan los resultados experimentales, brindando una comprensión más profunda de las propiedades fundamentales del material y su desempeño en aplicaciones de almacenamiento de energía.

Palabras clave: MnO_2 , Electro oxidación, Supercapacitor, Capa delgada, Capacitancia, DFT

Abstract of the thesis presented by Jorge Alejandro Manzo Mendoza as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Master in Nanosciences.

Experimental and computational study of MnO_2 for its use in supercapacitors

Abstract approved by:

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Thesis Co-Director

Dr. Christian Alejandro Celaya López

Thesis Co-Director

Research into new and improved energy storage methods is crucial for advancing the energy transition. In this context, supercapacitors offer significant advantages, such as their rapid charge-discharge rate and high stability. To enhance their energy density, the incorporation of various materials has been explored, among which manganese dioxide (MnO_2) is promising. This material exhibits the phenomenon of pseudocapacitance and, in its delta phase, has a layered structure that facilitates rapid ion charging and discharging. In this study, thin and thick layers (approximately 100 nm and 300 nm) of manganese monoxide (MnO) were deposited on stainless steel substrates, which were subsequently subjected to cyclic voltammetry cycles for electro-oxidation, causing the insertion of ions (Li^+ or Na^+), after which their energy storage performance was evaluated. The resulting samples showed a layered morphology consistent with the δ - MnO_2 phase, also known crystallographically as birnessite. In addition to experimental analysis, simulations using density functional theory (DFT) were carried out to investigate the formation energy of the material and the behavior of Li^+ or Na^+ ions within the δ - MnO_2 structure. Quantum capacitance was also calculated, providing insight into the capacitive behavior of the material at different voltages, and molecular dynamics simulations from first principles were used to calculate the diffusion coefficient. These simulations complement the experimental results, offering a deeper understanding of the fundamental properties of the material and its performance in energy storage applications.

Keywords: MnO_2 , Electro oxidation, Supercapacitor, Thin film, Capacitance, DFT

Dedicatoria

A mi mamá, mi hermano y Lucía

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por brindarme el espacio, equipo, recursos y educación necesaria y satisfactoria para llevar a cabo mi maestría.

Al la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (Secihti) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría y al proyecto de Fronteras 21077 por el financiamiento

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la UNAM, por el tiempo de cómputo brindado, con el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-427.

A la Dra. Ana Karina Cuentas y el Dr. Christian A. Celaya, por darme la oportunidad de trabajar con ellos y sacar este proyecto adelante. Y a todo mi comité de tesis, por su dedicación y apoyo en este trabajo.

A la Dra. Yasmín Esqueda Barrón por el amplio apoyo y la motivación durante este proyecto

A mi madre y hermano por apoyarme y darme su amor en todo momento.

A los amigos que formé en Ensenada, por darme consejos y brindarme apoyo cuando más los necesite.

A mis amigos que he formado a lo largo de mi vida y que a la fecha me siguen apoyando y mostrando su orgullo y emoción cada vez que vuelvo a casa.

A Lucía, por darme tantas enseñanzas y traerme tanta felicidad a mi vida.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xii
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Antecedentes	6
1.2. Hipótesis	8
1.3. Objetivos	8
1.3.1. Objetivo General	8
1.3.2. Objetivos particulares	8
Capítulo 2. Metodología	
2.1. Síntesis de MnO	9
2.1.1. ALD	9
2.2. Proceso de Electrooxidación	11
2.3. Caracterización físico-química	13
2.3.1. Espectroscopia Raman	13
2.3.1.1. Análisis <i>ex – situ</i> por Espectroscopia RAMAN	14
2.3.2. Difracción de rayos X con incidencia rasante	14
2.3.2.1. Ecuación de Scherrer	14
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido	15
2.4. Caracterización del mecanismo de almacenamiento de energía.	15
2.5. Modelo computacional del MnO ₂	16
2.5.1. Capacitancia Cuántica	17
2.5.2. Energías de formación y voltaje a circuito abierto (OCV)	18
Capítulo 3. Resultados y Discusión	
3.1. Películas delgadas de MnO	20
3.2. EO con Na	21
3.2.1. Caracterización fisicoquímica de Na-MnO ₂	23
3.2.1.1. Espectroscopia Raman <i>ex-situ</i> en Na-MnO ₂	23
3.2.1.2. Difracción de rayos X de ángulo rasante en Na-MnO ₂	25
3.2.1.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	27
3.2.2. Propiedades de almacenamiento de energía de Na-MnO ₂	28
3.2.2.1. Estudios por CV de Na-MnO ₂	28
3.2.2.2. Ciclado Galvanostatico de Na-MnO ₂	34
3.3. Electrooxidación con Li	35
3.3.1. Caracterización físico-química de Li-MnO ₂	38
3.3.1.1. Espectroscopia Raman de Li-MnO ₂	38

3.3.1.2.	Difracción de rayos X de ángulo rasante en Li-MnO ₂	39
3.3.1.3.	SEM en Li-MnO ₂	41
3.3.2.	Propiedades de almacenamiento de energía en Li-MnO ₂	43
3.3.2.1.	CV en Li-MnO ₂	43
3.3.2.2.	GCD en Li-MnO ₂	47
3.4.	Simulación computacional del MnO ₂	49
3.4.1.	Optimización geométrica de los modelos MnO ₂	50
3.4.2.	Interacción con iones	50
3.4.3.	Cálculo de energía de formación	51
3.4.4.	Voltaje de Circuito Abierto	52
3.4.5.	Análisis de cargas	53
3.4.6.	Cálculo de capacitancia cuántica y carga superficial	55
3.4.7.	Cálculo de diferencia de densidad de carga electrónica	55
3.4.8.	Simulaciones de dinámica molecular de primeros principios (AIMD)	59
3.4.8.1.	Desplazamiento cuadrado medio	60
3.4.8.2.	Cálculo de coeficientes de difusión en los iones	61
Capítulo 4.	Conclusiones	
4.1.	Perspectivas a Futuro	64
Literatura citada	65
Anexo	71

Lista de figuras

Figura	Página
1. Gráfico Ragone de los diferentes métodos de almacenamiento de energía. Imagen adaptada de Ghoniem (2011)	3
2. Representación de la <i>a</i>) celda unitaria de manganosita (MnO), <i>b</i>) equipo de ALD, <i>c</i>) y <i>d</i>) muestras con depósito de MnO de 1000 y 3000 ciclos, respectivamente.	9
3. Imagen de partes de la celda de 3 electrodos para la evaluación de materiales en capa delgada.	11
4. Arreglo para proceso de electrooxidación por ciclos de CV	12
5. Comparación de espectros Raman de muestra antes y después de ser sometida a proceso de limpieza	20
6. Voltamperometría cíclica de los 3000 ciclos de EO, sobre sustrato con depósito delgado de MnO depositado por ALD (D-Na-MnO ₂), utilizando Na ₂ SO ₄ a 1 M con una velocidad de barrido de 100 mV/s.	22
7. Voltamperometría cíclica de los 3000 ciclos de EO del depósito grueso de MnO (G-Na-MnO ₂)	22
8. Espectros Raman llevados a cabo de manera ex-situ de D-Na-MnO ₂ para distintos números de ciclos. Se incluye el espectro de MnO	24
9. RAMAN ex-situ de G-Na-MnO ₂ y de la muestra depositada por ALD de MnO	25
10. Difractograma de la muestra D-Na-MnO ₂	26
11. Difractograma de la muestra G-Na-MnO ₂	26
12. Imágenes de SEM de la muestra D-Na-MnO ₂	27
13. Imágenes de SEM de la muestra G-Na-MnO ₂	28
14. Perfiles voltamperométricos de la muestra delgada D-Na-MnO ₂ a distintas velocidades de barrido, utilizando electrolitos de a) Na ₂ SO ₄ 1M y b) Li ₂ SO ₄ 1 M.	29
15. Porcentajes de contribución al almacenamiento de carga por procesos dependientes y no dependientes de la difusión en D-Na-MnO ₂ /Na ₂ SO ₄ y D-Na-MnO ₂ /Li ₂ SO ₄	30
16. Voltamperometría cíclica en G-Na-MnO ₂ a distintas velocidades utilizando a) Na ₂ SO ₄ a 1M y b) Li ₂ SO ₄ a 1 M.	31
17. Porcentajes de contribuciones en almacenamiento de carga por procesos de difusión e independientes de la difusión en G-Na-MnO ₂ /Na ₂ SO ₄ y G-Na-MnO ₂ /Li ₂ SO ₄	32
18. Capacitancias obtenidas a partir de CV para la muestra delgada (D-Na-MnO ₂) y gruesa (G-Na-MnO ₂) evaluadas con electrolitos de Na ⁺ y Li ⁺	33
19. Ciclos de carga y descarga obtenidos a 0.1 mA/cm ² por la técnica de ciclado galvanostático (GCD) de las muestras de Na-MnO ₂ utilizando electrolitos de Li ⁺ y Na ⁺	34
20. Valores de capacitancia calculados a diferentes densidades de corriente a partir de la técnica electroquímica GCD para las muestras delgadas (D-Na-MnO ₂) y gruesas (G-Na-MnO ₂) evaluadas en electrolitos de Na ₂ SO ₄ ó Li ₂ SO ₄	35

Figura	Página
21. Proceso de EO por voltamperometría cíclica de los depósitos delgados de MnO (100nm, 1000 ciclos ALD) utilizando Li_2SO_4 a 1 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s	36
22. Proceso de EO por voltamperometría cíclica de depósitos gruesos de MnO (300nm, 3000 ciclos ALD) utilizando Li_2SO_4 a 1 M a una velocidad de barrido de 20 mV/s y hasta 1000 ciclos de EO.	37
23. Espectroscopía Raman ex-situ del proceso de EO de D-Li-MnO ₂	38
24. Espectroscopía RAMAN ex-situ del proceso de EO para obtener G-Li-MnO ₂	39
25. Difractograma de la muestra delgada D-Li-MnO ₂	40
26. G-Li-MnO ₂ EO con Li_2SO_4 a 1M con una velocidad de barrido de 20 mV/s	41
27. Imágenes de SEM de D-Li-MnO ₂	42
28. Imágenes en SEM de G-Li-MnO ₂	43
29. Voltamperometría cíclica en D-Li-MnO ₂ a distintas velocidades utilizando a) Li_2SO_4 a 1M y b) Na_2SO_4 a 1 M.	44
30. Voltamperometría cíclica de G-MnO ₂ evaluado con Li_2SO_4 a 1M.	45
31. Porcentajes de contribucion en el almacenamiento de carga por procesos rápidos y procesos lentos en D-Li-MnO ₂ / Na_2SO_4 , D-Li-MnO ₂ / Li_2SO_4 y G-Li-MnO ₂ / Li_2SO_4	46
32. Capacitancias de D-Li-MnO ₂ / Na_2SO_4 , D-Li-MnO ₂ / Li_2SO_4 y G-Li-MnO ₂ / Li_2SO_4 obtenidas a partir de la cuantificación de la carga en ciclos de CV	47
33. Ciclos de GCD de muestras de Li-MnO ₂ a una corriente de 0.1 mA/cm ²	48
34. Capacitancias de D-Li-MnO ₂ / Na_2SO_4 , D-Li-MnO ₂ / Li_2SO_4 y G-Li-MnO ₂ // Li_2SO_4 obtenidas a partir de la ciclos de GCD	49
35. OCV calculado para MnO ₂ con sólo iones de un tipo ($Na@MnO_2$ y $Li@MnO_2$) y con sus combinaciones ($Na@MnO_2$ con Li y $Li@MnO_2$ con Na).	53
36. Estructuras de a) δ -MnO ₂ de Li y b) δ -MnO ₂ de Na. Los iones muestran su valor de carga obtenido con el análisis de Bader. El código de colores de los átomos corresponde a Li y Na. como esferas verdes y amarillas, respectivamente.	54
37. Cálculo de capacitancia cuántica en los cuatro sistemas de estudio. a) y b) son la capacitancia cuántica del MnO ₂ a medida que se iba cargando con átomos de Na. De manera análoga para c) y d), donde ahora es cargado con átomos de Li. e) y f) es un sistema de $Li@MnO_2$ cargado con átomos de Na y finalmente, g) y h) es un sistema de $Na@MnO_2$ cargado con átomos de Na	56
38. Diferencia de densidad de carga electrónica en $Li@MnO_2$	58
39. Diferencia de densidad de carga electrónica en estructura de $Na@MnO_2$	59
40. Curvas de MSD	60
41. Curvas de coeficientes de difusión de estructuras simuladas	61

Figura	Página
42. Diagrama de Pourbaix del Mn destacando los puntos de oxidación y reducción correspondientes a la electrooxidación de MnO con Na_2SO_4 . Las líneas azules muestran los límites donde ocurre la electrooxidación del agua. Imagen extriada y modificada de Naresh et al. (2023).	76
43. Voltamperometría cíclica de muestra de capa delgada y capa gruesa a la misma velocidad de barrido.	77
44. Ciclos de GCD de muestras de Na-MnO ₂	77
45. Capacitancias obtenidas usando CV a distintas velocidades de barrido	78
46. Capacitancias obtenidas usando GCD con diferentes corrientes aplicadas	78
47. Capacitancia por densidad de corriente de capa delgada	79
48. Capacitancia por velocidad de barrido en capa delgada	79
49. Electrooxidación de capa delgada con Na_2SO_4 1M usando 100 mV/s y una ventana de potencial de 0.0-0.8 V	80
50. Electrooxidación de capa gruesa con Li_2SO_4 1M usando 20 mV/s y una ventana de potencial de 0.0-0.8 V	80
51. Comparación de un ciclo de GCD entre y Li de capa delgada cargadas con Li o Na usando 0.1 mV/cm^2	81
52. Ciclos de GCD de G-Li-MnO ₂ /Li ₂ SO ₄	81
53. Ciclos de GCD de D-Li-MnO ₂ /Li ₂ SO ₄	82
54. Ciclos de GCD de G-Na-MnO ₂ /Li ₂ SO ₄	82
55. Ciclos de GCD de G-Na-MnO ₂ /Na ₂ SO ₄	83
56. Ciclos de GCD de D-Na-MnO ₂ /Na ₂ SO ₄	83
57. Ciclos de GCD de D-Na-MnO ₂ /Li ₂ SO ₄	84
58. Difractograma de muestras de capa delgada de birnesitas de Li y Na	84
59. Difractograma de muestras de capa gruesa de birnesitas de Li y Na	85
60. Proceso de crecimiento en capa gruesa de MnO_2 usando Li_2SO_4 a 20 mV/s . a) Antes de ciclar, b) primeros 200 ciclos, c) ciclos 201 a 600 y d) completando los 1000 ciclos de EO	85
61. Proceso de crecimiento en capa gruesa de MnO_2 usando Na_2SO_4 a 100 mV/s . a) Antes de ciclar, b) primeros 1000 ciclos, c) 2000 y d) 3000 ciclos de EO	85
62. Resultados de simulación en bulto de MnO_2 en distintos grupos espaciales	86
63. Resultados de cálculos de DOS y estructura de bandas, dónde el inciso a) tiene la estructura de $P\bar{3}m1$, su band gap calculado y la densidad de estados y estructura de bandas. Lo mismo ocurre para los incisos b) y c), que contienen la información calculada de los grupos $R\bar{3}m$ y $P6_3/mmc$, respectivamente	86

Figura	Página
64. Resultados de simulación en de los grupos espaciales $P\bar{3}m1$ y $P6_3/mmc$ cargados con cuatro átomos de Li . Los incisos $a)$ y $b)$ muestran las DOS de cada grupo, mientras que $c)$ y $d)$ muestra su capacitancia cuántica y carga superficial, respectivamente.	87
65. Cálculo de capacitancia cuántica en una birnesita de Li cargado con Na	87
66. Cálculo de capacitancia cuántica en una birnesita de Na cargado con Li	88
67. Cálculo de capacitancia cuántica en una birnesita de Na	88
68. Cálculo de capacitancia cuántica en una birnesita de Li	89

Lista de tablas

Tabla		Página
1.	Datos de electrooxidación	13
2.	Muestras evaluadas electroquímicamente	16
3.	Energías de formación de bicapas	50
4.	Energía de formación, OCV y CAE para Na-Li@MnO ₂	51
5.	Energía de formación, OCV y CAE para Li-Na@MnO ₂	52
6.	Energía de formación, OCV y CAE con inserción de iones de Na en MnO ₂	52
7.	Energía de formación, OCV y CAE con inserción de iones de Li en Li@MnO ₂	53
8.	Muestras fabricadas	75

Capítulo 1. Introducción

La energía, que proviene del griego *ενεργεια* (*energeia*) y que significa "actividad", se refiere a una propiedad cuantitativa, básica en el universo, que se puede transferir a un objeto o a un sistema y funciona para generar un trabajo. Todas las formas de vida conocidas requieren usar energía, incluso los seres humanos. La energía puede venir de muchas fuentes y el ser humano se ha encargado durante la mayor parte de su historia de extraerla. Durante la mayor parte del siglo pasado, las fuentes de energía estaban mayormente basadas en el uso de combustibles fósiles. Según datos de la Agencia Internacional de Energía Renovable (International Renewable Energy Agency (IRENA) (2024), por sus siglas en inglés), para el año 2020 el petróleo, carbón y gas natural representaban aproximadamente el 76.82 % de las fuentes de energía primaria. Estas fuentes de energía tienen el inconveniente de producir gases de efecto invernadero, los cuales son los principales causantes del cambio climático, el cual se refiere a la alteración a largo plazo de los patrones de las temperaturas y el tiempo climático global, principalmente causado por las actividades antropogénicas como la quema de combustibles fósiles, deforestación y procesos industriales. Estas actividades incrementan la concentración de los gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera, atrapando el calor y llevando a un calentamiento global y percances ambientales. En búsqueda de reducir las emisiones generadas por quema de combustibles fósiles, en la actualidad se ha cambiado al uso de fuentes de energía más amigables con el medio ambiente, como lo son la energía eólica, energía solar, energía geotérmica, energía undimotriz, entre otras. A su vez, la inversión en fuentes de energía renovable ha sido un área de rápido crecimiento económico en los últimos años. Según un informe publicado por la organización de investigación BloombergNEF (BNEF) en el año 2023 se invirtió en las energías renovables 1,77 billones de dólares (El Periódico de la Energía, 2023). Y en el contexto nacional, en el Plan Nacional de Energía presentado en el 2024, se planea invertir alrededor de 23 mil 400 millones de dólares en la generación, refuerzo de la infraestructura y distribución de energía eléctrica, teniendo en cuenta la descarbonización energética e introduciendo de manera paulatina la energía renovable (Sheinbaum, 2024).

Sin embargo, la intermitencia, que es la variabilidad e imprevisibilidad de la generación de energía, es un desafío con ciertas energías renovables. En otras palabras, las energías renovables como la eólica, la solar o la energía de las olas dependen en gran medida de las condiciones climáticas y del momento de la recolección de energía, por ejemplo, la luz solar solo llega en un cierto intervalo del día, pero el uso de energía eléctrica, tanto a nivel doméstico como en el sector industrial, puede ser necesario en momentos fuera de este intervalo. Debido a esto, la transición a las energías renovables va de la mano con la optimización tecnológica y la innovación en métodos de almacenamiento de energía. En 2023,

la inversión mundial en almacenamiento de energía alcanzó aproximadamente los 36 mil millones de dólares (Sachdev & Sherman, 2024), lo que refleja la necesidad crítica de almacenar energía para su uso durante períodos de baja generación. Este rápido crecimiento de la inversión está impulsado por un mayor despliegue de energía renovable y políticas que apoyan el desarrollo de energía limpia. Por ello, la creciente expansión y mejoramiento de los sistemas de almacenamiento de energía, donde desempeñan un papel vital en el equilibrio de las fuentes de energía renovable intermitentes y en la garantía de operaciones confiables de la red.

De la misma manera en que existen varias fuentes de energía, también existen diversos métodos para almacenar energía. Son básicamente cuatro (Olabi et al., 2021; Mitali et al., 2022) los mecanismos que se utilizan para lograr la acumulación de energía:

- *Mecánico*: Consiste en el almacenamiento y liberación de energía de manera mecánica. Los más comunes son las ruedas giratorias (discos de gran masa que giran con poca fricción), compresores de aire y sistemas de almacenamiento por gravedad.
- *Electroquímico*: Involucra la interacción entre dos electrodos mediante un medio con iones, que no conduce electrones, donde los electrodos se encuentran conectados mediante un circuito externo, permitiendo el movimiento de electrones. Transforma la energía eléctrica en energía química.
- *Químico*: Consiste en compuestos químicos estables que almacenan energía mediante enlaces químicos y la liberan en una reacción química, dando lugar a otros compuestos. Como ejemplos se pueden mencionar el petróleo y el carbón, además de el etanol y el biodiésel, que son más sostenibles que los primeros.
- *Térmico*: Consiste en una gran cantidad de calor que se utiliza, principalmente para el aumento de temperatura, ya sea de un espacio o material.

Estos mecanismos dan lugar a una amplia gama de tecnologías para el almacenamiento de energía. En la Figura 1 podemos observar algunas de estas, las cuales se presentan en un gráfico Ragone, utilizado para comparar la capacidad de almacenamiento de distintos dispositivos. Las tecnologías que utilizan mecanismos electroquímicos son de sumo interés debido a que permiten la conversión directa de energía química a energía eléctrica y viceversa, lo cual disminuye las pérdidas de energía y es más útil para dispositivos electrónicos que requieran movilidad.

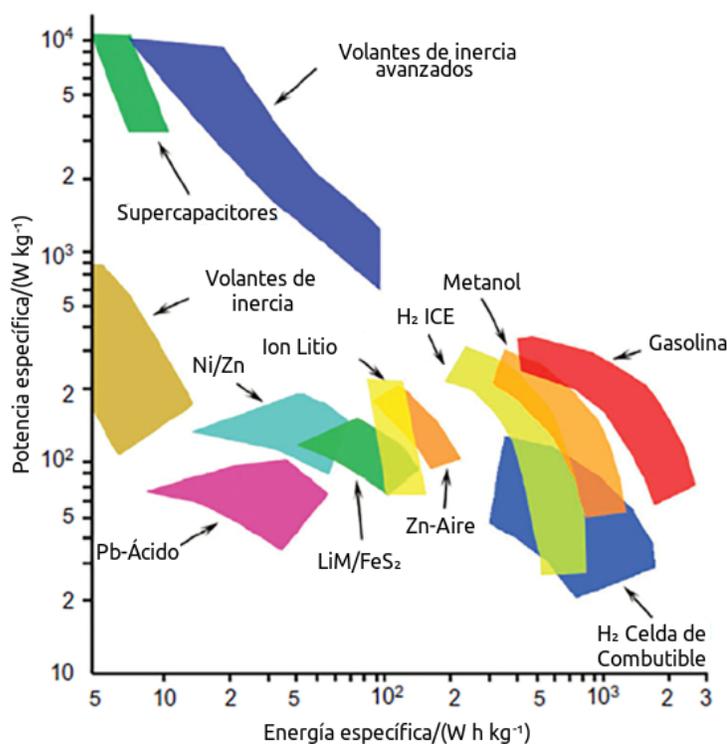


Figura 1. Gráfico Ragone de los diferentes métodos de almacenamiento de energía. Imagen adaptada de Ghoniem (2011)

Dentro de las tecnologías que almacenan energía mediante un mecanismo electroquímico se encuentran los supercapacitores, los cuales presentan una potencia específica superior a las demás tecnologías (véase la Figura 1). Estas características les permiten a los supercapacitores ser usados en muchas aplicaciones, desde dispositivos electrónicos y de movilidad eléctrica hasta tecnologías industriales y de red eléctrica. Esto ha llevado a que tengan un rápido desarrollo dentro de la industria (Chen, 2017). Un supercapacitor básicamente consiste en dos electrodos conectados por un circuito externo y sumergidos o embebidos en un electrolito (material que permite conducir iones pero no electrones). El principal mecanismo de almacenamiento de energía en los supercapacitores se basa en el principio de la capacitancia de la doble capa eléctrica (EDLC). Este proceso ocurre en la interfaz electrodo-electrolito, cuando los iones de una carga en específico se mueven hacia un electrodo debido al campo eléctrico formado por una diferencia de potencial, lo que se mide como el voltaje. Estos iones se colocan sobre la superficie creando una capa, la cual tiene una carga, esta carga atrae a los iones de carga opuesta, por lo que se forma una segunda capa con los iones de carga contraria (Chen, 2013). Debido a que la capacitancia (C), que es la capacidad de un material para almacenar carga eléctrica, está definida como:

$$C = \epsilon A/d \quad (1)$$

Donde d es la distancia entre los portadores de carga (iones, en el caso de los supercapacitores), A el área activa del electrodo y ϵ la permitividad. En los supercapacitores d es muy pequeña y dado que C , es inversamente proporcional a la distancia entre las cargas, la capacitancia se incrementa considerablemente respecto a capacitores convencionales, dando lugar al nombre de supercapacitores.

Una característica interesante es que, a diferencia de una batería, en donde los iones se intercalan en sitios cristalográficos del material que actúa como electrodo, en un supercapacitor los iones se ubican en la superficie del electrodo. Debido a que en los supercapacitores, los iones no modifican la estructura del electrodo, estos pueden llevar a cabo una gran cantidad de ciclos ($>100,000$) de carga/descarga. La interacción de los iones únicamente con la superficie del material permite que los ciclos de carga y descarga se realicen a gran velocidad, la cual supera en gran medida a la velocidad de carga/descarga de las baterías (Chen, 2017). Sin embargo, un inconveniente en los supercapacitores es su baja energía específica, por lo que se busca incrementar su capacidad de almacenamiento con la incorporación de nuevos materiales nuevos materiales.

Por otro lado, en los últimos años, el rápido avance de la informática ha permitido traducir las complejas expresiones matemáticas que fundamentan las teorías físicas en códigos computacionales. Esto ha hecho posible modelar materiales a escala atómica con alta precisión y eficiencia. Una propuesta para estudiar nuevos materiales es mediante la simulación computacional de los mismos. La simulación de materiales puede reducir significativamente el tiempo y costo de trabajo de laboratorio, así mismo, permite explorar materiales aún no sintetizados y predecir ciertas propiedades de estos. En este contexto, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), es un método computacional ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales y la física de la materia condensada para estudiar, simular y predecir las propiedades de los materiales desde su escala atómica, incluidos los que son relevantes para los supercapacitores (Sun et al., 2016; Zhao et al., 2017; Samal et al., 2019). El DFT se basa en la mecánica cuántica y el concepto clave es que las propiedades de un sistema multielectrónico pueden describirse por su densidad electrónica (Hohenberg & Kohn, 1964) en lugar de considerar la posición en el espacio de los electrones individuales. Implica resolver la ecuación de Schrödinger para la densidad de electrones dentro de una aproximación conocida como funcional de intercambio y correlación (Kohn & Sham, 1965). Hoy en día, el DFT se puede utilizar para investigar la estructura electrónica y las propiedades de adsorción de diferentes materiales en electrodos, como carbón activado, óxidos metálicos, polímeros conductores o nanoestructuras basadas en carbono (Chakraborty & Nair, 2021). Por lo que se considera una herramienta de estudio para comprender fenómenos físicos y químicos en los materiales, siendo útil para estudiar los mecanismos de almacenamiento de carga, la adsorción de

iones y la capacitancia específica en los materiales de interés.

En los últimos años, uno de los materiales comercialmente empleados en la fabricación de supercapacitores es el carbón activado, debido a que tiene un área de superficie excepcionalmente alta debido a su estructura porosa. Esto significa que proporciona un área amplia que funciona para la adsorción y desorción de iones, lo que resulta en una mayor capacidad de almacenamiento de energía. De igual manera, es un material atractivo debido a su bajo costo y relativa alta abundancia terrestre, baja toxicidad y facilidad de síntesis (Ren et al., 2023).

Los materiales a base de carbono, con su alta área superficial y porosidad, permiten la formación de una doble capa en la interfaz electrodo-electrolito, lo que da como resultado un valor más alto de la capacitancia, y en consecuencia, puede almacenar una cantidad significativa de carga eléctrica. Además, exhiben una excelente estabilidad electroquímica, lo que significa que puede soportar ciclos repetidos de carga y descarga sin una degradación significativa. Esta estabilidad es crucial para la durabilidad a largo plazo de los dispositivos. Es un material relativamente económico en comparación con otros materiales utilizados (óxido de rutenio, polianilina, polipirrol, entre otros) como supercapacitores y su amplia disponibilidad. Por lo tanto, es una opción rentable para la producción a gran escala, aunado a que se deriva de varias fuentes carbonáceas (como los desechos agrícolas o las cáscaras de coco), haciéndolo un material sostenible y respetuoso con el medio ambiente (Farma et al., 2022; Bhat et al., 2023). Sin embargo, su limitada energía específica (de 3 a 10 Wh/kg, Olabi et al. (2023)) ha motivado la búsqueda de otros materiales, que presenten mejores propiedades donde los materiales de carbono fallan, y pueden ser añadidos a estos.

Otros materiales que se usan ampliamente en el área de supercapacitores, así como en el almacenamiento de energía, son los óxidos metálicos (OM). Un óxido metálico es un compuesto sólido formado por uno o más elementos metálicos combinados con oxígeno. Algunos OM de transición, como el dióxido de manganeso (MnO_2 , más formalmente llamado óxido de manganeso IV) y el óxido de rutenio (RuO_2) tienen un comportamiento pseudocapacitivo intrínseco (Brousse et al., 2015; Jiang & Liu, 2019). La pseudocapacitancia es una propiedad que tienen algunos materiales, la cual permite una alta densidad energética (como las baterías), sin dejar de dar alta potencia con pocas pérdidas de voltaje incluso a altas corrientes (como en materiales con EDLC). Esta propiedad surge de reacciones redox reversibles que ocurren en la superficie o cerca de la superficie, por lo que el proceso de almacenamiento de carga es faradico (transferencia de electrones). Esto significa que pueden almacenar carga eléctrica a través de reacciones de reducción y oxidación en una amplia ventana de voltaje (procesos farádicos), donde estas reacciones se diferencian de las que ocurren en baterías por la alta velocidad y reversibilidad (Jiang &

Liu, 2019).

Cabe resaltar que la combinación de carbón activado y OM permite un equilibrio entre alta energía y potencia específica, resultando más adecuado para aplicaciones que requieren un suministro rápido de energía (Zhi et al., 2013; Wang et al., 2021). A su vez, la combinación de carbón activado y OM puede dar lugar a efectos sinérgicos, donde las fortalezas individuales de cada material mejoran cuando se combinan. La alta área superficial y la porosidad del carbón activado proporcionan un andamiaje para el depósito de nanopartículas de OM, promoviendo la utilización óptima del material activo, mejorando así el desempeño general del supercapacitor.

1.1. Antecedentes

El MnO_2 es un OM ampliamente usado en almacenamiento de energía, desde baterías primarias hasta supercapacitores, donde su aplicación en estos dispositivos es notoria debido a que presenta el fenómeno de la pseudocapacitancia. Young et al. (2015) estudiaron el mecanismo de almacenamiento de energía derivado de la oxidación electroquímica de capas delgadas de MnO fabricadas por depósito de capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés). Mediante voltamperometría cíclica (VC), observaron el aumento de la capacitancia de 75 a 180 F/g, atribuido a la oxidación del MnO a MnO_2 . A esta técnica se le conoce como electrooxidación por voltamperometría cíclica. Se utilizó una microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) para medir el cambio en la masa del electrodo durante la VC. Se determinó la cantidad de iones de Na que se incorporan a la estructura del MnO_2 , así como la relación estequiométrica que existía entre los iones de Na y el electrodo de MnO_2 . Los resultados concluyen en la propuesta de dos estructuras cristalinas que permitieran dicha estequimetría, α - MnO_2 y δ - MnO_2 , sin embargo, no se pudo confirmar la estructura cristalina en concreto. Estos canales permiten una rápida carga y descarga de iones, lo cual es de utilidad en supercapacitores con mecanismos de almacenamiento pseudocapacitivos.

Por otro lado, Lucht & Mendoza-Cortes (2015), realizaron un estudio computacional del MnO_2 en su forma birnesita (δ - MnO_2), donde consideran la intercalación de varios cationes (Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} e Y^{3+}) y el rol que tienen las moléculas de agua en su esfera de solvatación. Donde reportan la estequimetría experimental para determinar las estructuras óptimas para una, dos y tres moléculas de agua extraídas a partir de la estructura en bulto, donde se consideraron todas las combinaciones posibles. Debido a la presencia de las moléculas de agua en la celda unitaria, existen tres posibilidades para eliminar una y dos moléculas de agua. Se simuló todas

las posibles configuraciones, y se compararon las energías electrónicas totales para todas las estructuras posibles y se seleccionaron las configuraciones de menor energía para cada agua eliminada. Los resultados mostraron que la adición de moléculas de agua afecta la coordinación de los iones con los átomos de oxígeno de la superficie del MnO_2 . Sin las moléculas de agua, los cationes se coordinan únicamente con las capas de oxígeno y en ciertos iones la adición de agua es energéticamente desfavorable.

Sun et al. (2016) exploraron el mecanismo de inserción del ion Mg^{2+} en baterías recargables. Donde muestran que durante el proceso de carga, las repulsiones electrostáticas están mediadas por una doble capa de moléculas de agua, dando lugar a una distancia interplanar de aproximadamente 10 Å. La desinserción de iones de Mg provocó una contracción en el espacio interlaminar (4.86 Å), lo cual sugiere una transformación a otra fase. Además, presentan incremento en su desempeño debido a una completa solvatación del ion de Mg (relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Mg} > 6$) en electrolito acuoso. Este último electrolito resultó ser mejor en términos de capacidad de almacenamiento y compatibilidad con los electrodos. Esto refuerza el uso de electrolitos base agua, por lo que para el estudio de nuevos materiales de electrodo, se deberá investigar los parámetros que conduzcan a una solvatación eficiente de iones en el electrolito.

Kitchaev et al. (2017) exploraron la termodinámica de la selección de fase (β , γ , R , α , δ y λ) en MnO_2 , a través de la intercalación de iones e hidratación de las fases. Las estructuras de MnO_2 exhiben diversas fases con distintas propiedades, lo que las convierte en candidatas potenciales para diversas aplicaciones, incluido el almacenamiento de energía y la catálisis. Mostraron que la δ - MnO_2 es la que presenta la mayor estabilidad con distintos iones (iones de Li, Na, K, Mg y Ca), por separado, en su red cristalina con respecto a las demás fases. Esto motiva el trabajar con una combinación de iones.

Zhao et al. investigaron las nano-láminas formadas experimentalmente por la síntesis de MnO_2 (hidrotermal) en un sustrato de níquel. Mediante DFT investigaron una intercalación de iones de K^+ sobresaturada. Estudiaron el efecto de las vacancias de oxígeno en las capas, mostrando que no ocurre un efecto significativo con la adición de estos defectos, por lo que se resalta la interacción del ion intercalado con el Mn.

Samal et al. investigaron los mecanismos de almacenamiento de cuatro fases de MnO_2 (α , β , γ y δ) obtenidas mediante técnicas de síntesis hidrotermal y por radiación de microondas. Encontraron que la mayor capacitancia obtenida se relaciona con las capas de δ - MnO_2 , mostrando una alta estabilidad (83.95 % después de 2000 ciclos de carga y descarga). Las simulaciones computacionales por DFT, predicen que la fase δ presenta mayor capacitancia cuántica y los valores estructurales predicen espaciamientos favorables para la inserción de cationes entre las capas laminares.

1.2. Hipótesis

La incorporación de cationes como Li^+ y Na^+ en la estructura del $\delta\text{-MnO}_2$ puede mejorar significativamente las propiedades de almacenamiento de energía de los electrodos utilizados en supercapacitores.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

- Develar el mecanismo de almacenamiento de energía del MnO_2 con la incorporación de cationes en su estructura, mediante la evaluación experimental y estudio computacional.

1.3.2. Objetivos particulares

- Electro-oxidar las películas de MnO depositadas por ALD.
- Evaluar electroquímicamente (Voltamperometría cíclica y Carga-Descarga Galvanostática) los diferentes espesores de películas de MnO_2 .
- Analizar la capacidad de almacenamiento de energía con los cationes Li^+ y Na^+ , así como sus combinaciones.
- Analizar estructuralmente las películas de MnO_2 después del proceso de electro-oxidación, mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X con incidencia rasante y espectroscopia Raman.
- Modelado computacional de la estructura de $\delta\text{-MnO}_2$ para comprender a nivel atómico el mecanismo de almacenamiento basado en la difusión de cationes.
- Estudiar la estabilidad estructural y la movilidad de los cationes en el interior del $\delta\text{-MnO}_2$, mediante cálculos de dinámica molecular por primeros principios .
- Establecer una correlación entre los resultados experimentales y teóricos para comprender los mecanismos de almacenamiento presentes en el MnO_2 .

Capítulo 2. Metodología

En esta sección se describe de manera detallada la metodología utilizada en esta investigación. Incluye una descripción de los materiales y reactivos, así como los equipos utilizados para la caracterización de las películas de MnO_2 sintetizadas. Al mismo tiempo, se hace una descripción general de los detalles computacionales empleados para describir la estructura electrónica y dinámica de primeros principios, obteniendo una descripción de los materiales desde una perspectiva atómica.

2.1. Síntesis de MnO

La fabricación de las películas delgadas inicia con la síntesis de MnO en fase manganesita (Figura 2 a)). Esto se llevó a cabo mediante un proceso de crecimiento por deposición atómica por capas, o *ALD*, por sus siglas en inglés. El equipo utilizado fue un equipo BENEQ TSF 200 (Figura 2 b)), usando sustratos de acero inoxidable 316 C con acabado espejo de Goodfellow como sustrato (Figura 2 c)). Se utiliza *ALD* debido a que es una técnica rápida y práctica que permite el crecimiento de uno o más materiales por capa de manera conformacional, lo cuál le da ventaja sobre otras técnicas similares como deposición química por vapor (*CVD*) y deposición por pulverización catódica (*Sputtering*).

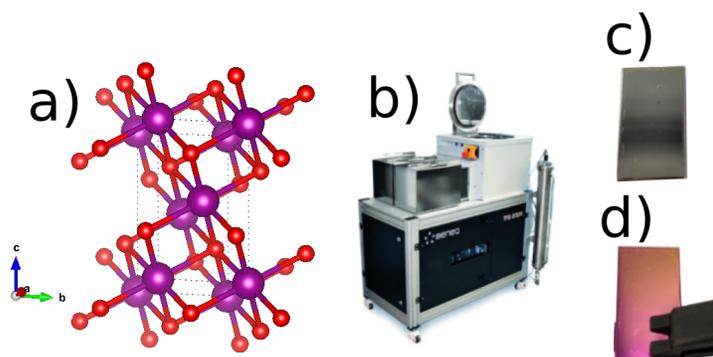


Figura 2. Representación de la a) celda unitaria de manganesita (MnO), b) equipo de *ALD*, c) y d) muestras con depósito de MnO de 1000 y 3000 ciclos, respectivamente.

2.1.1. *ALD*

La deposición atómica por capas o *ALD* (a la cual nos referiremos así a lo largo del texto) es una técnica de fabricación de películas, que deposita capas atómicas o moleculares sobre una superficie sólida mediante

un mecanismo de reacciones químicas secuenciales. Esta técnica de síntesis permite el crecimiento de diferentes tipos de materiales. Este trabajo se centra en la deposición de MnO, el cuál es un material que se encuentra bien estudiado por Young et al. (2015). Para el depósito, se comienza con la selección del material que servirá como sustrato para la deposición. Se utilizaron placas de acero inoxidable 316 CA con terminado espejo de Goodfellow debido a que puede funcionar también como colector de corriente para la posterior evaluación electroquímica. Para la limpieza del sustrato, la superficie del mismo debe ser lavada para eliminar óxidos de la superficie. Es importante mencionar que el tipo de lavado influye en la deposición de MnO, dado que se ha observado que la deposición no ocurre correctamente si el soporte de acero no está correctamente lavado. El procedimiento de lavado consistió en sumergir las placas de acero en una solución con ácido nítrico (HNO_3) 1M durante 2 horas. Posteriormente, los sustratos se sonicaron en agua desionizada durante 1 hora, para después lavarlos con acetona ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$) durante 1 hora utilizando sonicación. Finalmente, las placas fueron almacenadas individualmente en cajas de acrílico previamente lavadas con alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$).

El proceso de crecimiento del material en el ALD constó de los siguientes cuatro pasos principales:

- Introducción de precursor: Cuando se alcanza la temperatura de ~ 70 °C en el contenedor del precursor de Mn, se introduce un pulso (apertura de válvula) de 50 ms en la cámara del reactor. El gas del precursor (Bis(etilciclopentadienol) manganeso(II)) se deposita sobre la superficie del sustrato.
- Primera purga: Mediante la introducción de nitrógeno (N_2) por 2 s se elimina el exceso de precursor, es decir, moléculas que no se hayan anclado a la superficie del sustrato.
- Introducción del reactante: Se introduce en el reactor un reactante, el cuál es un material que reacciona con el precursor previamente depositado. En este caso se introduce un pulso de 100 ms de H_2O .
- Segunda purga: Nuevamente se introduce el gas de arrastre (N_2) por 2 s, el cuál elimina de la cámara del reactor los restos del reactante y residuos de la reacción entre el precursor y el reactante, dejando una capa atómica o molecular depositada sobre la superficie. Este paso marca el fin de un ciclo.

La repetición de varios ciclos, introduciendo precursores y reactantes de manera alternada, con purgas entre estos, permite la síntesis controlada de capas finas atómicas del material objetivo, MnO. Para el

presente trabajo se utilizaron dos tipos de muestras sintetizadas por ALD, de 1000 y 3000 ciclos. La tasa de crecimiento para el MnO resultó ser de ~ 0.1 nm por ciclo, por lo que las muestras de 1000 y 3000 ciclos tienen un grosor aproximado de 100 y 300 nm, respectivamente (véase el inciso *c* y *d* de la Figura 2). A las muestras de 1000 ciclos ALD se les denominará como capas delgadas, mientras que a las muestras de 3000 ciclos ALD se les nombrará como capas gruesas.

2.2. Proceso de Electrooxidación

La electrooxidación (EO) es un proceso electroquímico que se utiliza para oxidar compuestos orgánicos e inorgánicos. Este proceso se llevó a cabo utilizando una celda electroquímica típica de tres electrodos, con una configuración para evaluar materiales en capa delgada, como la que se representa en la Figura 3. Esta celda consta de un electrodo de trabajo, un contra-electrodo y un electrodo de referencia. El electrodo de referencia se utiliza para controlar el potencial de la celda y poder medir el potencial de la reacción redox.

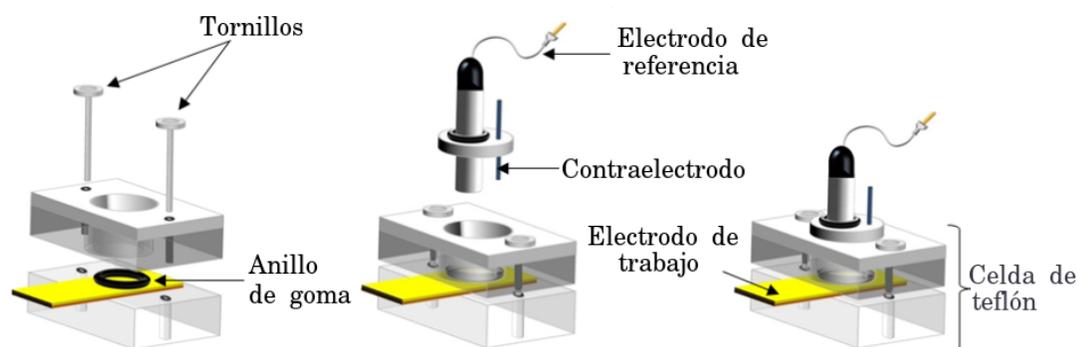


Figura 3. Imagen de partes de la celda de 3 electrodos para la evaluación de materiales en capa delgada.

Para el presente trabajo, el proceso de EO se llevó a cabo utilizando un potenciostato multicanal (Origa-Flex OGF01A), en la celda electroquímica de capa delgada de tres electrodos. Las películas delgadas de MnO (obtenidas por ALD sobre sustratos de acero inoxidable) fueron usadas como electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés), como contraelectrodo un hilo de Pt (CE) y un electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl. Se utilizó voltamperometría cíclica para llevar a cabo el proceso de EO.

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica en donde se aplica un voltaje que varía con el tiempo (velocidad de barrido) entre un WE y un RE, mientras se mide la corriente que fluye entre el WE y el CE. La corriente en el WE se gráfica frente al voltaje aplicado, lo que da lugar a un voltamperograma cíclico.

Este gráfico proporciona información valiosa sobre la reacción de reducción/oxidación y la estabilidad de las especies resultantes de la transferencia de electrones. El proceso de EO se inició por CV, colocando la placa de acero con recubrimiento de MnO dentro de la celda de 3 electrodos. Una vez ensamblada la celda, se le añade el electrolito con el cual se realizará la EO y se le deja en reposo por al menos 60 minutos para que se impregne bien la superficie. Se seleccionaron 2 electrolitos para llevar a cabo la EO del MnO a MnO₂ en fase birnesita. Esto con el fin de estudiar el efecto de cada catión de los electrolitos, los cuales fueron: Li₂SO₄ ó Na₂SO₄ 1M. Posteriormente, se colocan tanto el RE como el CE. Se cierra el circuito conectando cada electrodo con el potenciostato utilizando caimanes, véase la Figura 4. Se verifica que todo se encuentre bien conectado y se inicia el proceso de EO.

El proceso se inicia con la medición de potencial de circuito abierto, u OCP por sus siglas en inglés, durante 20 minutos. Este proceso es importante porque la estabilidad del valor del OCP asegura que no se están llevando a cabo reacciones químicas y que el electrodo es estable en el electrolito. El OCP puede llegar a presentar un pequeño (< 50mV) aumento o decaimiento en los primeros minutos, para después llegar a un valor concreto y mantenerse estable. Posteriormente, se inicia la EO con CV utilizando una ventana de potencial que va de 0.0 a 0.8 V y una velocidad de barrido de 100 mV/s. En el caso particular con el electrolito Li₂SO₄, también se llegó a utilizar una velocidad de barrido de 20 mV/s.

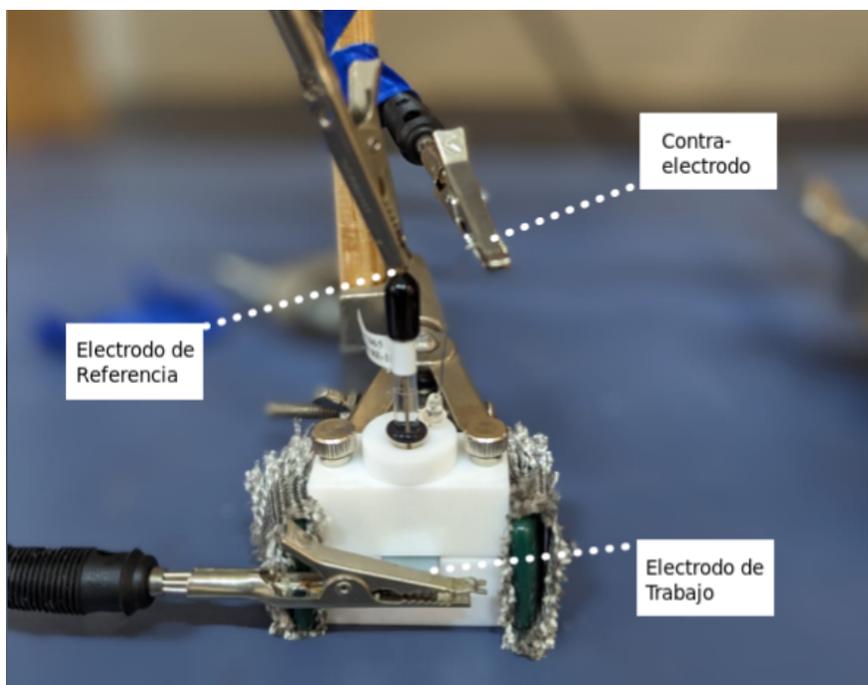


Figura 4. Arreglo para proceso de electrooxidación por ciclos de CV

Durante la EO se utilizaron distintos parámetros, para conseguir la oxidación en la muestra. Estos se

presentan en la Tabla 1, donde D hace referencia a las capas delgadas de ~ 100 nm de grosor mientras que las capas gruesas de ~ 300 nm se denotan como G .

Tabla 1. Parámetros y nomenclatura utilizados en la electro oxidación.

Ciclos ALD	Electrolito [1 M]	Velocidad de barrido [mV/s]	Nombre
1000	Na_2SO_4	100	D-Na-MnO ₂
3000	Na_2SO_4	100	G-Na-MnO ₂
1000	Li_2SO_4	100	D-Li-MnO ₂
3000	Li_2SO_4	20	G-Li-MnO ₂

2.3. Caracterización físico-química

La caracterización físico-química de los materiales sintetizados se llevó a cabo principalmente, utilizando 3 técnicas: espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido y difracción de Rayos-X con incidencia rasante.

2.3.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman fue la técnica de caracterización más utilizada a lo largo del presente trabajo. Esto fue debido a que es una técnica práctica, rápida, no destructiva y permite confirmar la formación de la estructura deseada (δ -MnO₂) (Scheitenberger et al., 2021). El espectrómetro RAMAN utilizado fue un espectrómetro de la marca Lambda Solutions modelo Dimension P2, con un microscopio óptico Olympus BX41 acoplado. Este sistema de micro-Raman permite un análisis con alta resolución espacial de las muestras.

En todos los análisis se utilizó un láser de 532 nm, con una potencia de 600 mW, un tiempo de captura de 10 s y se usaron 15 cuadros por medición. Finalmente, el proceso de EO fue monitoreado *ex – situ* con esta técnica, cada 1000 ciclos voltamperométricos. Esto con la finalidad de verificar su estado y comprobar la oxidación de toda la superficie de la muestra.

2.3.1.1. Análisis *ex – situ* por Espectroscopía RAMAN

Con la finalidad de estudiar la transformación del material, cada determinado número de ciclos voltamperométricos, se retira la muestra de la celda electroquímica y se analiza por espectroscopia Raman. Posterior a esta medición se vuelve a realizar el proceso de EO y se continúa electrooxidando la muestra. El proceso se termina cuando se alcanzan los 3000 ciclos ó cuando los voltamperogramas alcanzan un máximo, es decir, el crecimiento en el área de las curvas de V vs I deja de crecer.

2.3.2. Difracción de rayos X con incidencia rasante

Para el análisis por difracción de rayos X de los materiales obtenidos en capas delgadas, se utilizó la configuración de ángulo rasante (GIXRD por sus siglas en inglés). Esto fue debido al grosor nanométrico de la película del material depositado. Este análisis nos permite discernir entre las diversas fases cristalinas que puede presentar el MnO_2 . Se utilizaron dos equipos distintos con la configuración de ángulo rasante. El primero fue un Bruker D8 Advance, el cual está equipado con una fuente de rayos X de Cu (~ 1.54 Å) que se encuentra ubicado en el Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica, CeMIEGeo. El segundo equipo fue un Panalytical Empyrean, con una fuente de rayos X de Cu, ubicado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) unidad Chihuahua.

2.3.2.1. Ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer es una herramienta ampliamente utilizada en la caracterización de materiales cristalinos por difracción de rayos X. Hace uso de la anchura de los picos de difracción, dando información sobre el tamaño de las partículas cristalinas en el material. Se encuentra definida como:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Donde D es el diámetro promedio de partícula, λ es la longitud de onda incidente, β se refiere al grosor de la señal a 1/2 de intensidad ($FWHM$), θ es el ángulo de Bragg y K es un coeficiente de estructura,

que depende del tipo de cristal.

2.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido fue utilizada con el fin de conocer la morfología de los materiales sintetizados y, con ello, corroborar la formación de la fase deseada del MnO_2 después del proceso de EO. Se obtuvieron las imágenes utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 ubicado en el CIMAV unidad Chihuahua. Un microscopio Tescan Vega 4 del Instituto de Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), de la Universidad de Cádiz en España.

2.4. Caracterización del mecanismo de almacenamiento de energía.

Con el fin de conocer las propiedades de almacenamiento de energía de los materiales, se utilizaron dos técnicas electroquímica : CV y carga-descarga galvanostática (GCD). Se inició llevando a cabo 5 ciclos de CV a distintas velocidades de barrido (300, 200, 100, 50, 20 y 10 mV/s) a una ventana de potencial de 0.0 a 1.1 V. Ambas técnicas electroquímicas nos permite calcular la capacitancia de un material. En el caso de la técnica CV, la capacitancia se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{1}{2Av\Delta V} \int_{V_0}^V IdV \quad (3)$$

Donde A es el área de geométrica del electrodo que está en contacto con el electrolito, v es la velocidad de barrido, ΔV la ventana potencial y $\int_{V_0}^V IdV$ es la integral de la curva (área dentro del ciclo voltamperométrico).

Posteriormente, se llevaron a cabo 5 ciclos de GCD a distintas densidades de corriente (0.75, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05 y 0.01 A/cm^2). En este caso, se calculó la capacitancia a partir de la descarga de un ciclo de GCD, utilizando la siguiente ecuación:

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta V} \quad (4)$$

Donde C es la capacitancia, I es la densidad de corriente, Δt es el tiempo de descarga y ΔV es la ventana de potencial. Esta ecuación es válida, siempre y cuando la caída de voltaje sea lineal. Sin embargo, se sabe que el MnO_2 presenta el fenómeno de pseudocapacitancia (Brousse et al., 2015). Por lo tanto, su comportamiento no es el de un capacitor ideal y la siguiente ecuación debe de utilizarse:

$$C = \frac{2I}{A(\Delta V)^2} \int_{V^-}^{V^+} V dt \quad (5)$$

Donde la integral de la ecuación 5 es el área bajo la curva de descarga del ciclo de GCD, A es el área del electrodo que esta en contacto con el electrolito, ΔV la ventana potencial e I es la densidad de corriente. Esta ecuación da un resultado más acertado de la capacitancia del material y fue la utilizada en este trabajo. La nomenclatura de cada material de electrodo evaluado se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Tipos de muestras que fueron evaluadas electroquímicamente con electrolitos acuosos.

Tipo de birnesita	Electrolito [1 M]	Abreviatura
D-Li-MnO ₂	<i>Li₂SO₄</i>	<i>Li – MnO₂/Li₂SO₄</i>
D-Li-MnO ₂	<i>Na₂SO₄</i>	<i>Li – MnO₂/Na₂SO₄</i>
G-Li-MnO ₂	<i>Li₂SO₄</i>	<i>Li – MnO₂/Li₂SO₄</i>
D-Na-MnO ₂	<i>Li₂SO₄</i>	<i>Na – MnO₂/Li₂SO₄</i>
D-Na-MnO ₂	<i>Na₂SO₄</i>	<i>Na – MnO₂/Na₂SO₄</i>
G-Na-MnO ₂	<i>Li₂SO₄</i>	<i>Na – MnO₂/Li₂SO₄</i>
G-Na-MnO ₂	<i>Na₂SO₄</i>	<i>Na – MnO₂/Na₂SO₄</i>

2.5. Modelo computacional del MnO₂

Los cálculos computacionales fueron realizados a través de la supercomputadora Mitzli utilizando el software de licencia académica, para cálculos de primeros principios a escala atómica en materiales, VASP (Vienna *Ab initio* Software Package). El código de VASP se encarga de resolver las ecuaciones de Konh y Sham (KS), las cuales permiten encontrar la densidad electrónica de mínima energía de un sistema molecular en su estado base. En las ecuaciones de KS la energía de un sistema está compuesta por el potencial asociado a la energía cinética, un potencial externo de interacciones núcleo-electrón, un potencial Coulombico de interacciones electrón-electrón y un potencial de intercambio y correlación (XC). Con esto se describe la dinámica de los electrones en la densidad electrónica bajo el concepto del teorema de Bloch. (Para mayores detalles consultar el Anexo 1).

Las simulaciones usan la estructura en bulto de la fase δ del MnO_2 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$, Project (2021b)) y se realizó la intercalación por separado, dentro de la estructura de dos tipos de iones (Li^+ y Na^+) para posteriormente intercalar distintas combinaciones de los mismos iones. Los cálculos se componen de cuatro partes, primero se encontró la estructura más estable, después se realizó el cálculo auto-consistente, donde se obtuvo información sobre la carga en los iones del sistema. Posteriormente se calculó la densidad de estados del sistema, la cuál se utilizó para encontrar las propiedades intrínsecas de los sistemas como la capacitancia cuántica y la densidad de carga en la superficie del sistema MnO_2 . Este proceso se repitió con la adición de cada ion en el sistema. La relajación estructural, la cuál consiste en la optimización de las posiciones atómicas y el parámetro de red de la celda para dar la menor energía del sistema, hizo uso de una supercelda de $3 \times 3 \times 1$ de MnO_2 con una malla de $3 \times 3 \times 1$, una energía de corte de 450 eV. Se utilizó una supercelda para posteriormente colocar los átomos de Li y/o Na. Para el cálculo auto-consistente se tomo en cuenta el espín polarizado (activación de la bandera ISPIN) y el uso de la corrección de Hubbard (también conocida como DFT+U) con un valor de $U = 4$ para el Mn, $U = 0$ para el O y los iones (Li^+ y Na^+) con el fin de describir de manera adecuada la alta correlación electrónica por parte del Mn.

2.5.1. Capacitancia Cuántica

La capacitancia cuántica es un concepto que surge para calcular la capacidad de almacenamiento de iones en un material de baja dimensionalidad. Esta propiedad es análoga a la capacitancia macroscópica, la cuál se calcula con la cantidad de carga almacenada por voltaje aplicado. En teoría, la capacitancia cuántica (C_Q) se relaciona con la capacidad total o capacidad experimental (C_t) mediante:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_S} + \frac{1}{C_Q}$$

Donde C_S es la capacitancia superficial y engloba todos los procesos que ocurren en la superficie del electrodo. Para el cálculo de C_Q se asume que la estructura electrónica no cambia a medida que ocurre el proceso de carga (aproximación de banda fija), por lo que el potencial electroquímico (μ) se ve desplazado por un valor de $e\phi$, donde ϕ es el potencial externo (voltaje aplicado). El exceso de densidad de carga σ de la densidad electrónica (n) en el electrodo se expresa como Özdogan & Kökten (2022):

$$\sigma = e \int_{-\infty}^{\infty} D(E)[f(E) - f(E - e\phi)]dE \quad (6)$$

De manera análoga a su contraparte macroscópica, $C = Q/V$, la C_Q está dada por:

$$C_Q = \frac{d\sigma}{dE} = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} D(E)F_T(E - \mu)dE \quad (7)$$

Donde $D(E)$ es la densidad de estados y F_T es una función de ensanchamiento térmico, definida como:

$$F_T = -\frac{df}{dE} = \frac{\text{sech}^2(E/2k_B T)}{4k_B T} \quad (8)$$

Por lo que se puede expresar C_Q como:

$$C_Q = \frac{e^2}{4k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} D(E) \text{sech}^2 \left[\frac{E - \mu}{2k_B T} \right] dE \quad (9)$$

Por lo que, podemos encontrar C_Q a partir de la densidad de estados obtenida de los cálculos de DFT.

2.5.2. Energías de formación y voltaje a circuito abierto (OCV)

La energía de formación representa la energía requerida para formar un compuesto o material a partir de la energía de sus partes individuales aisladas. En el contexto de este trabajo es relevante para entender la estabilidad energética en el proceso de intercalación y desintercalación de los iones (Li^+ y Na^+) en la estructura $\delta - MnO_2$. La energía de formación ($E_f(xLM)$) de un material cargado con iones xLM (donde L es el tipo de ion, M el material sin iones (prístino) y x la cantidad de iones introducido en la estructura) se define como:

$$E_f(xLM) = \frac{E_{DFT}(xLM) - E_{DFT}(xL) - E_{DFT}(M)}{x} \quad (10)$$

Aquí $E_{DFT}(xLM)$, $E_{DFT}(xL)$ y $E_{DFT}(M)$ se refieren a las energías electrónicas totales calculadas de los sistemas del material cargado con iones, los iones aislados y el material prístino, respectivamente.

Por otra parte, el potencial de circuito abierto o voltaje de circuito abierto (*OCV* por sus siglas en inglés), se refiere a la diferencia de potencial o voltaje que existe entre dos electrodos que se encuentran en un mismo electrolito, sin que exista un corriente aplicada. Este voltaje se encuentra fundamentalmente determinado por las diferencias de potencial químico entre los electrodos.

Cuando se calcula el OCV utilizando DFT, se usan las energías del sistema en diferentes estados, en otras palabras, se calcula la energía de los estados del material cargado (con iones intercalados) y descargado (sin iones intercalados).

En este contexto, el OCV es calculado usando:

$$OCV = -\frac{E_f}{e} \quad (11)$$

Donde e es la carga elemental y E_f es la energía de formación del sistema del material cargado con iones.

Adicionalmente, la capacidad de almacenamiento de energía (CAE) fue estimado utilizando la siguiente ecuación:

$$Q = 1000 \times F \times z \frac{x}{M_a}, \quad (12)$$

En la ecuación 12; F , z , x y M_a son la constante de Faraday (F corresponde a 26.801 Ah/mol), z es la carga de Bader calculada, x es el número de iones intercalados de Li/Na y M_a es la masa molar del sistema sin la masa del ion.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

En esta sección se presenta la discusión de los resultados obtenidos de la parte experimental y computacional. En cuanto a la parte experimental, se mostrarán los resultados relacionados con los depósitos obtenidos por ALD de MnO, su EO en presencia de un electrolito con Na ó Li y la caracterización de los mecanismos de almacenamiento de carga. Posterior a los resultados experimentales, se mostrarán los resultados obtenidos del estudio computacional, los cuáles incluyen la energía de formación, la C_Q y carga superficial, la diferencia de carga y el coeficiente de difusión. Ambas partes se correlacionarán en la medida de lo posible.

3.1. Películas delgadas de MnO

Las películas delgadas de MnO sintetizadas por ALD fueron analizadas por espectroscopia Raman para confirmar la eliminación de la parte orgánica del precursor del Mn. En la Figura 5 se muestran los espectros Raman, donde las bandas de los 500 hasta los 2200 cm^{-1} corresponden a residuos orgánicos provenientes del precursor organometálico de Mn. En teoría, el MnO no presenta modos activos en Raman (Bernardini et al., 2019), por lo que una señal plana es lo esperado al medir MnO con espectroscopia Raman.

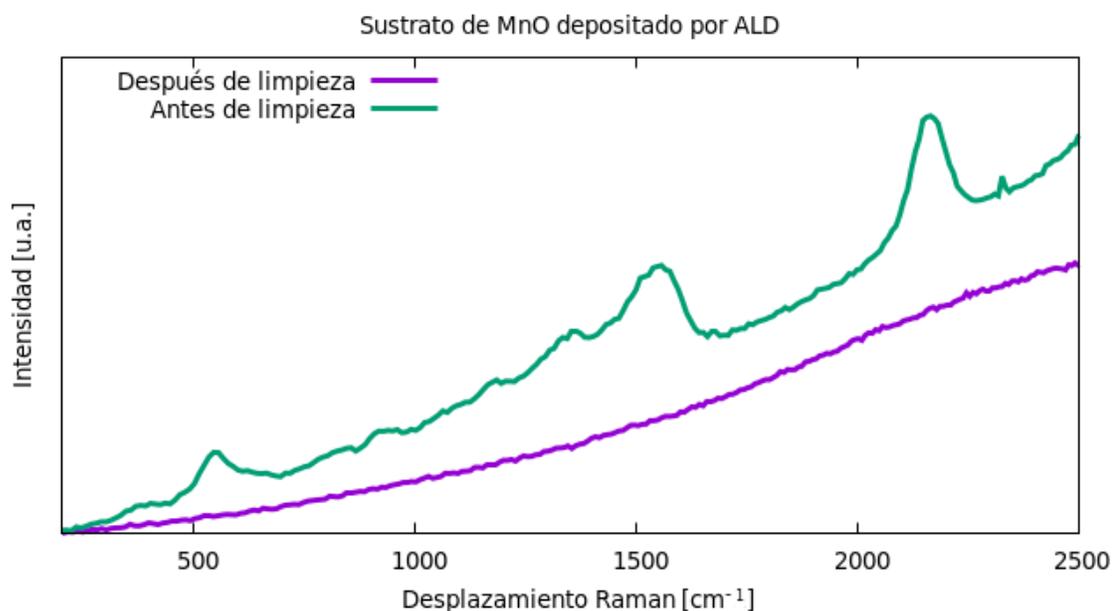


Figura 5. Comparación de espectros Raman de muestra antes y después de ser sometida a proceso de limpieza

Las películas fueron sometidas a un proceso de limpieza para eliminar los residuos orgánicos en el reactor del ALD. En este proceso, se llevaron a cabo 1000 ciclos con disparos de agua de 50 ms y 3s de purga, a 200°C. Posterior a este procedimiento, las películas tratadas no mostraron presencia de bandas por arriba de 500 cm^{-1} en el espectro Raman (Figura 5), confirmando la eficiencia del proceso de limpieza.

3.2. EO con Na

El proceso de EO por voltamperometría cíclica con Na_2SO_4 como electrolito, sigue un comportamiento como en el que se muestra en la Figura 6 para la muestra obtenida con depósito delgado de MnO (D-Na-MnO₂). Durante los primeros 1000 ciclos, el área de los voltamperogramas aumenta paulatinamente. A partir del ciclo número 400, empieza a aparecer un proceso redox alrededor de 0.7 V/0.42 V vs Ag/AgCl. El pico a corriente positiva, con un máximo alrededor de 0.7 V, se relaciona con un proceso de oxidación, mientras que en corriente negativa se lleva a cabo un proceso de reducción (0.42 V). Con un diagrama de Pourbaix del MnO₂ (véase Figura 42), podemos referenciar el valor de potencial en el que se produce la oxidación y reducción frente al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Para ello se requiere convertir los valores de potencial frente al electrodo Ag/AgCl a valores de potencial referentes al SHE, donde a 25°C el Ag/AgCl es 0.20 V (vs SHE). Por lo tanto, el proceso redox ocurre a 0.90/0.62 V vs SHE. Estos valores colocados en el diagrama de Pourbaix para el Mn indica una transición de composición Mn₂O₃ a MnO₂, en otras palabras, la transformación de Mn⁺³ a Mn⁺⁴ y viceversa. A su vez, como esta reportado por Young et al. (2015), la EO del MnO tiene un par redox amplio, alrededor de 0.5 V. Este proceso de EO se encuentra asociado a la intercalación del Na⁺ en la estructura del MnO₂.

Macroscópicamente, el material experimenta una transformación evidente que puede apreciar a simple vista. La película inicial, depositada mediante ALD, presenta una superficie homogénea y lisa, con una tonalidad que varía entre azulado ó rosa según el número de ciclos de deposición (1000 ciclos para D-Na-MnO₂ y 3000 ciclos para G-Na-MnO₂). Sin embargo, tras someter el material al proceso de electrooxidación (EO), se produce una alteración significativa en su superficie. La película adquiere un color café oscuro y pierde uniformidad, mostrando una textura irregular y escarpada. Este cambio sugiere una modificación estructural inducida por la EO, lo cual coincide con observaciones reportadas en la literatura (Young et al., 2015). No obstante, aunque estos rasgos macroscópicos son consistentes con transformaciones en el material, no constituyen por sí mismos una prueba concluyente de la formación de MnO₂ en fase δ , por lo que se requiere un análisis más profundo para confirmar dicha transición.

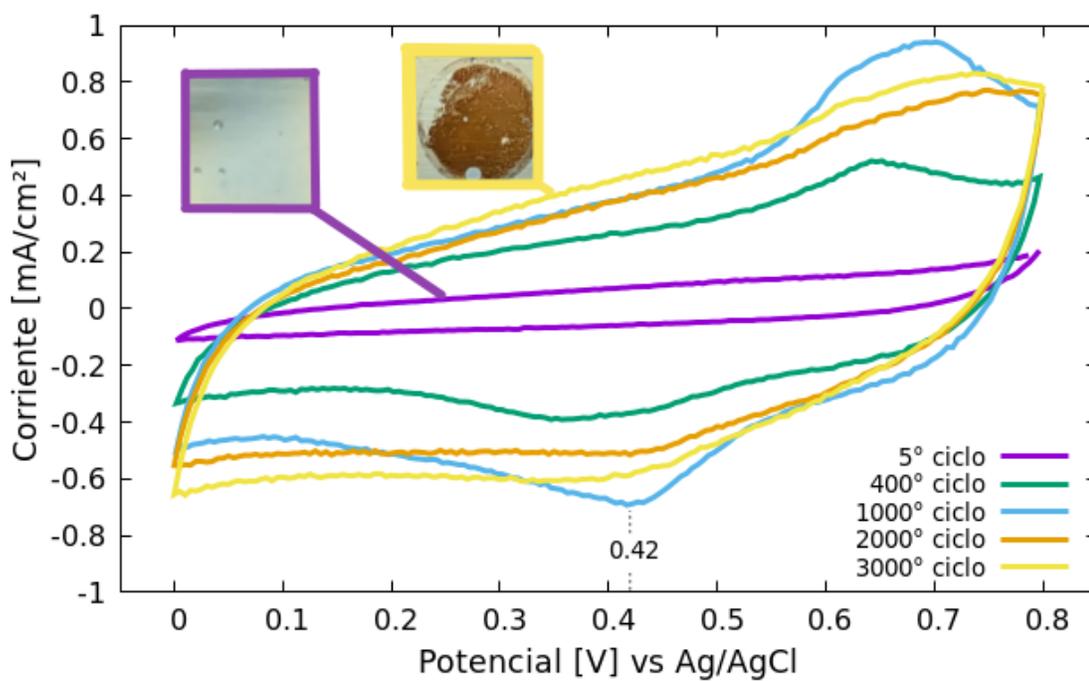


Figura 6. Voltamperometría cíclica de los 3000 ciclos de EO, sobre sustrato con depósito delgado de MnO depositado por ALD (D-Na-MnO₂), utilizando Na₂SO₄ a 1 M con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

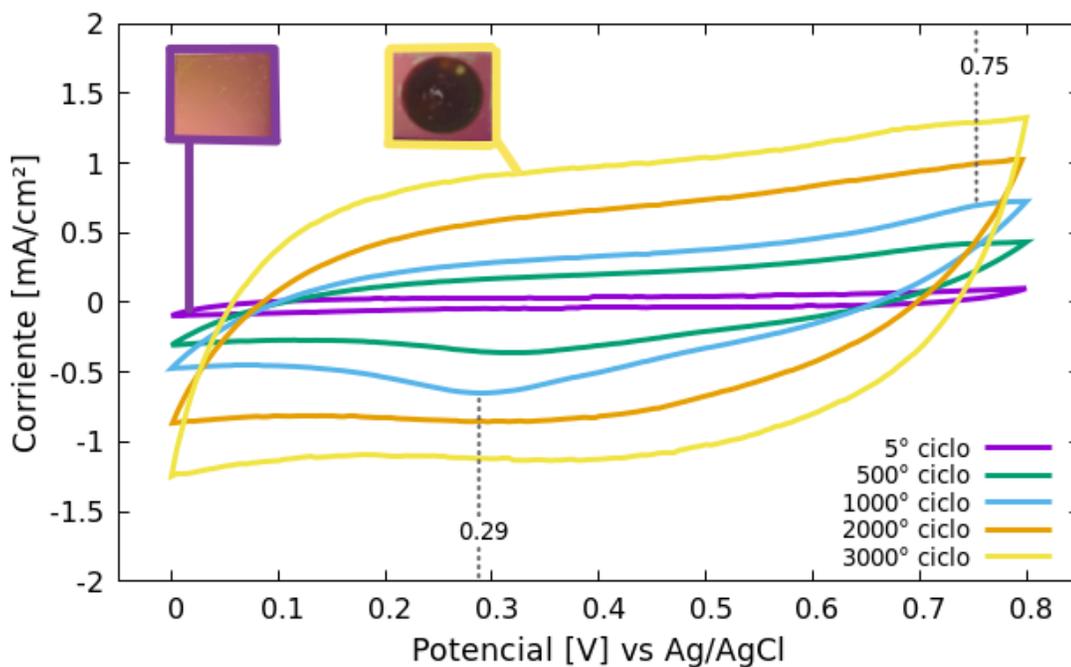


Figura 7. Voltamperometría cíclica de los 3000 ciclos de EO del depósito grueso de MnO (G-Na-MnO₂)

Para estudiar el efecto del grosor en el proceso de EO de las capas de MnO obtenidas por ALD, se llevó a cabo la EO de la capa obtenida con 3000 ciclos de ALD (300nm, G-Na-MnO₂), siendo una capa de MnO mas gruesa respecto a la capa de MnO de la Figura 6. En la Figura 7 podemos observar algunas diferencias en la EO de G-Na-MnO₂, respecto a la EO del depósito delgado D-Na-MnO₂ (Figura 6). En las muestras D-Na-MnO₂ el área del CV no aumenta después de los 1000 ciclos de EO (Figura 6). En cambio, en las muestras de 3000 ciclos ALD (Figura 7), los CV mantienen un aumento en el área para más ciclos. A su vez, el par redox en la EO en la capa gruesa es de 0.29/0.79 V vs AgAgCl, en donde el valor para el potencial referente a la semirreacción de reducción es menor. Sin embargo, este par redox sigue indicando una transición de Mn⁺³ a Mn⁺⁴. Además, las corrientes alcanzadas son diferentes, donde las capas gruesas presentan corrientes más altas. Este comportamiento indica una diferencia en el grosor del material formado, donde el tamaño del MnO₂ se encuentra en función del espesor del MnO.

3.2.1. Caracterización fisicoquímica de Na-MnO₂

En esta sección se presentan y discuten los resultados de las técnicas de caracterización empleadas (mencionadas en la sección 2.3) en las muestras D-Na-MnO₂ y G-Na-MnO₂.

3.2.1.1. Espectroscopia Raman ex-situ en Na-MnO₂

Como se mencionó en la sección 2.2, para el estudio de la formación y crecimiento del material electro-oxidado se llevó a cabo un análisis por espectroscopía Raman. En las Figuras 8 y 9), se presentan los espectros Raman para el MnO y el proceso de EO de las muestras D-Na-MnO₂ y G-Na-MnO₂ cada 1000 ciclos voltamperométricos, respectivamente. El MnO, al igual que el sustrato de acero carecen de respuesta en espectroscopía Raman (Bernardini et al., 2019). Sin embargo, el MnO₂ si tiene una respuesta en Raman por lo que puede ser caracterizado con esta técnica.

En las muestras de D-Na-MnO₂ se observan cuatro bandas principales en los espectros vibracionales. La banda más intensa, ubicada entre 577-580 cm⁻¹, corresponde al estiramiento Mn-O dentro del plano basal de las unidades [MnO₆] en la estructura en capas. Adicionalmente, aparece una banda alrededor de 500 cm⁻¹ que presenta un comportamiento particular: mientras en la fase hexagonal pura de δ-MnO₂ aparece como un singlete, al disminuir la simetría hexagonal y transformarse a una celda

monoclínica, esta banda se desdobla en dos componentes bien diferenciadas en $\sim 482 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 506 \text{ cm}^{-1}$. El espectro también muestra dos bandas adicionales: una en $\sim 408 \text{ cm}^{-1}$ asociada a vibraciones en sitios octaédricos, y otra en $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ relacionada con sitios tetraédricos, según lo reportado en la literatura (Scheitenberger et al., 2021). Estos resultados confirman que la estructura en capas característica de la birnesita MnO_2 con fase monoclínica se establece desde los primeros 1000 ciclos de EO y se mantiene estable hasta los 3000 ciclos, demostrando la robustez de esta fase bajo las condiciones experimentales estudiadas.

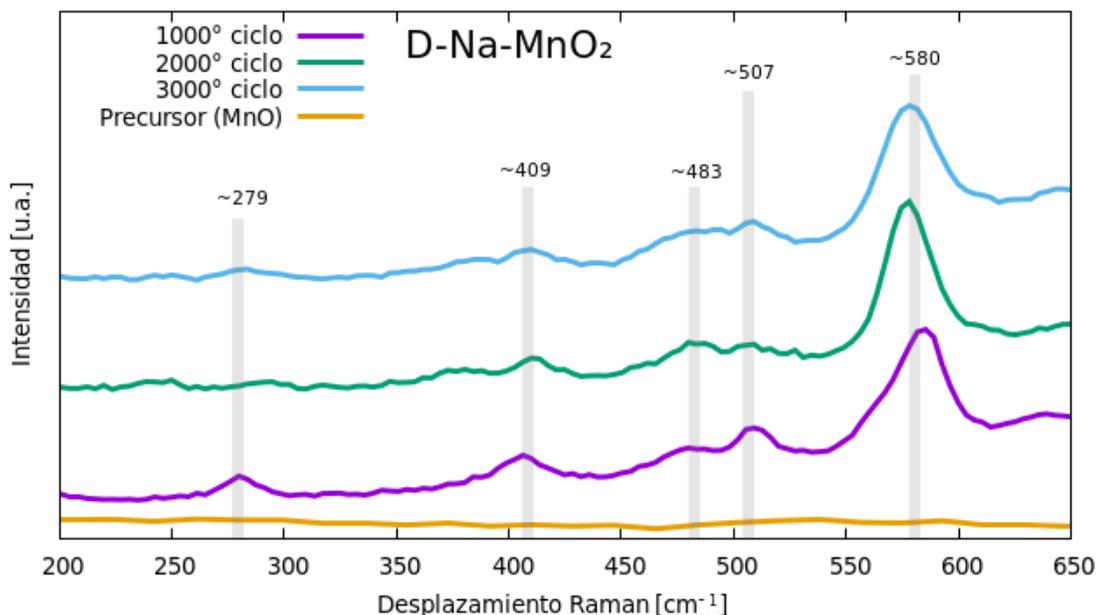


Figura 8. Espectros Raman llevados a cabo de manera ex-situ de D-Na-MnO_2 para distintos números de ciclos. Se incluye el espectro de MnO

La muestra G-Na-MnO_2 obtenida de un depósito de MnO de 300nm y posterior EO, presenta picos en sus espectros Raman en comparación con la muestra más delgada (D-Na-MnO_2 , Figura 9). La diferencia entre D-Na-MnO_2 y G-Na-MnO_2 es en la intensidad de dichos picos, donde G-Na-MnO_2 presenta una medición más precisa (dando lugar a espectros "más suaves"). Esto era de esperarse, ya que en los resultados mostrados en Sección 3.2 se podía suponer una diferencia en el tamaño de las estructuras, donde las capas gruesas dan lugar a estructuras de mayor tamaño respecto a las de capa delgada.

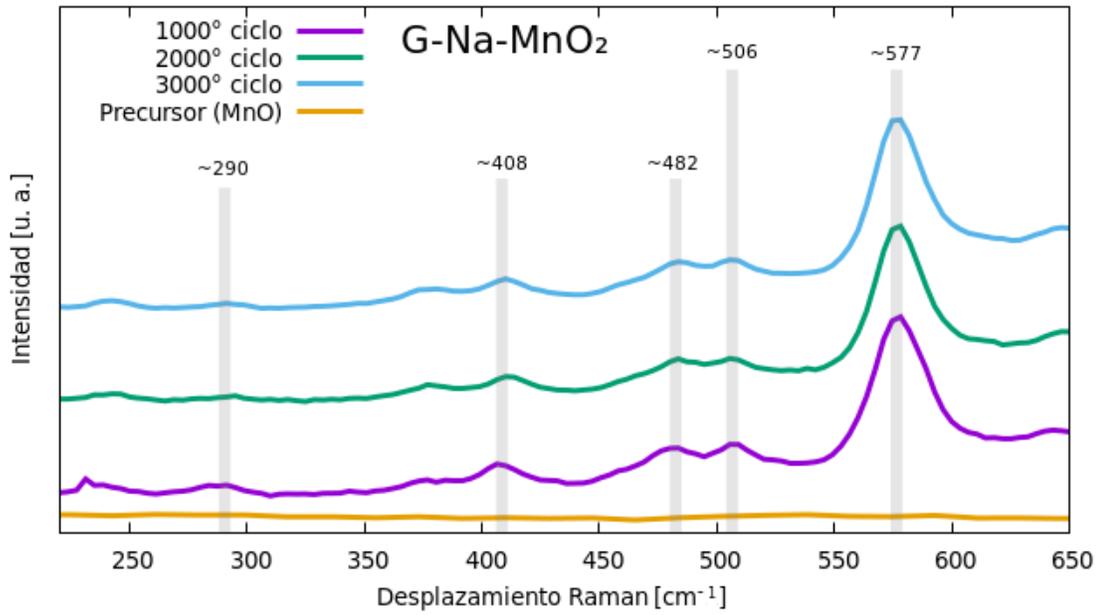


Figura 9. RAMAN ex-situ de G-Na-MnO₂ y de la muestra depositada por ALD de MnO

3.2.1.2. Difracción de rayos X de ángulo rasante en Na-MnO₂

Los resultados de GIXRD en la zona sometida al proceso de EO de D-Na-MnO₂ se presentan en la Figura 10. Los picos de difracción característicos de la estructura δ -MnO₂ se encuentran a $2\theta = 12.54^\circ$ y 25.24° (JCPDS 80-1098) y permiten la diferenciación sobre otras fases cristalinas del MnO₂. El plano (001) se identificó a un ángulo de 12.48° , y al utilizar la ley de Bragg mostramos que corresponde a una distancia interplanar de 7.09 \AA , la cuál concuerda con la distancia reportada experimentalmente por Elmi et al. (2021); Scheitenberger et al. (2021); Zhao et al. (2020); Lopano et al. (2007). Sin embargo, el pico correspondiente al plano (002) no se observa de manera concluyente. La ausencia del plano (002) puede deberse a la relación de intensidades entre los picos (001) y (002) ($\frac{I_{(002)}}{I_{(001)}} = 0.27$). Cómo el pico del plano (001) es poco intenso, si hubiera una respuesta del plano (002) esta quedaría debajo de la señal de fondo. En cuanto a los picos de difracción marcados con un Δ , estos se asocian con la capa depositada por ALD del MnO, según la carta cristalográfica JCPDS 07-0230. Finalmente, las bandas ubicadas entre 35.61° y 36.97° se relacionan con una serie de planos que varían según la presencia de una estructura hexagonal, monoclinica o turboestática (Drits et al., 1997). En la muestra D-Na-MnO₂ se observa la fusión de estos picos y corresponde a una estructura turboestática, donde las capas de MnO₂ mantienen un orden regular pero su apilamiento es más desordenado.

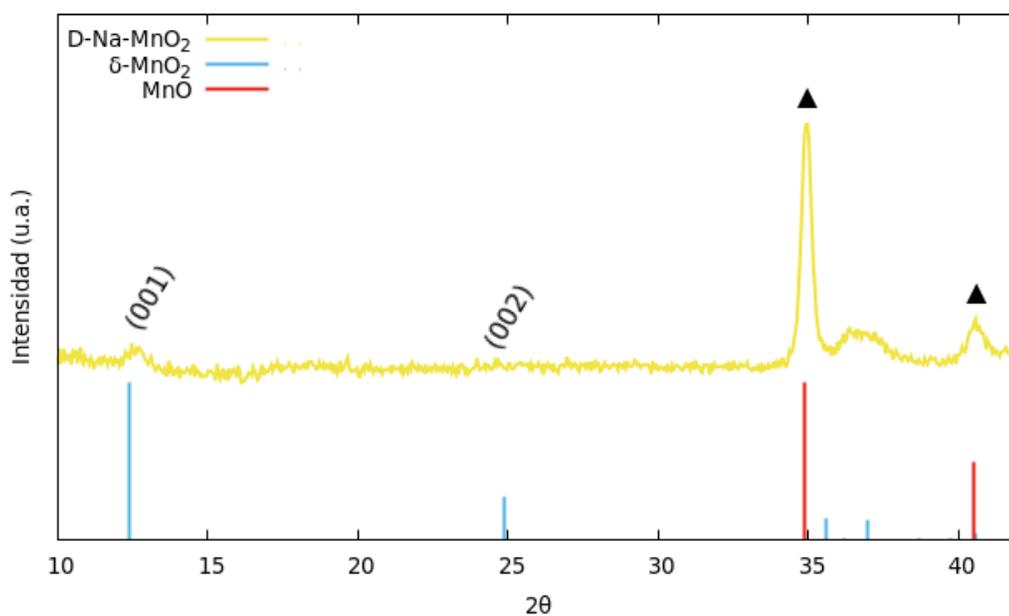


Figura 10. Difractograma de la muestra D-Na-MnO₂

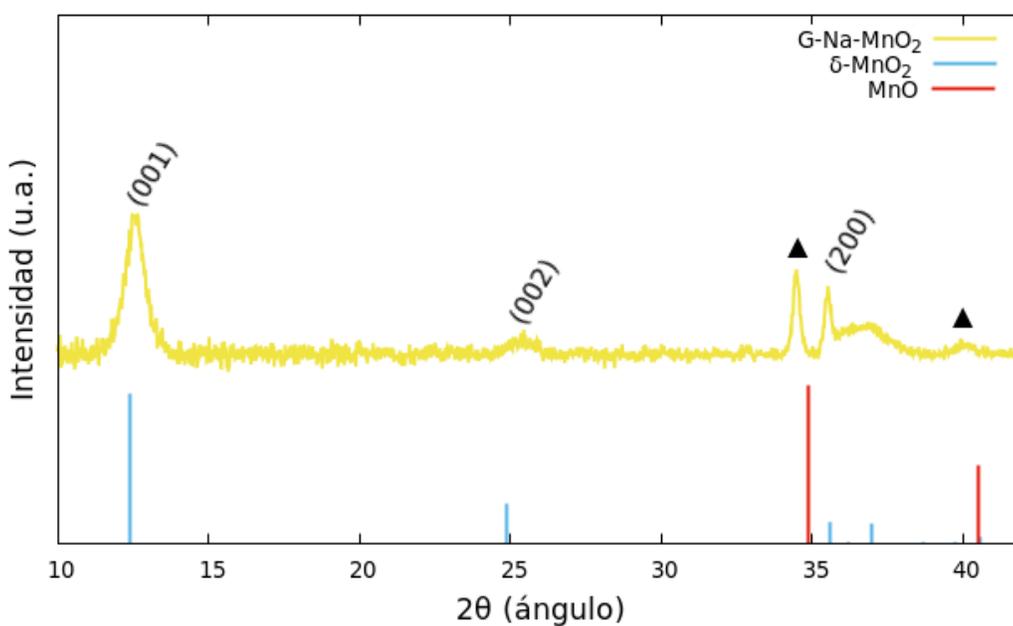


Figura 11. Difractograma de la muestra G-Na-MnO₂

El difractograma de rayos X de la muestra con una capa de MnO gruesa y EO (G-Na-MnO₂) muestra una mayor intensidad de los picos característicos de la fase δ -MnO₂ respecto a las difracciones provocadas por el MnO (Δ). Estos picos se presentaron a 2 theta 12.49° y 25.45°, siendo este último evidente en este caso. La distancia interplanar del plano (001) es de 7.12, valor cercano a lo reportado previamente (Elmi et al., 2021; Scheitenberger et al., 2021; Zhao et al., 2020; Lopano et al., 2007). A su vez, es

posible observar un orden de difracción en 35.6° , la cuál corresponde al plano (200), también típico de la $\delta\text{-MnO}_2$.

Esta mayor intensidad de los picos de difracción en esta muestra G-Na-MnO₂ respecto a la de capa más delgada (D-Na-Mn₂, 100nm), refuerza la hipótesis de que la cantidad de MnO₂ formado por EO, aumenta a medida que la capa de MnO es más gruesa. Debido a una mayor intensidad de los picos de difracción en esta muestra más gruesa (G-Na-MnO₂), se pudo calcular el tamaño de cristalito utilizando la ecuación de Scherrer 2, dando un tamaño de cristalito de ~ 11.43 nm.

3.2.1.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Se llevó a cabo un análisis por SEM del cambio de microestructura después de la EO de la muestra D-Na-MnO₂. En la Figura 12, se puede observar una microestructura con nanoparedes o nanohojas perpendiculares al sustrato, con un crecimiento uniforme a lo largo del sustrato. Estos resultados son similares a los reportados previamente Young et al. (2015), confirmando la presencia de la formación de la estructura $\delta\text{-MnO}_2$.

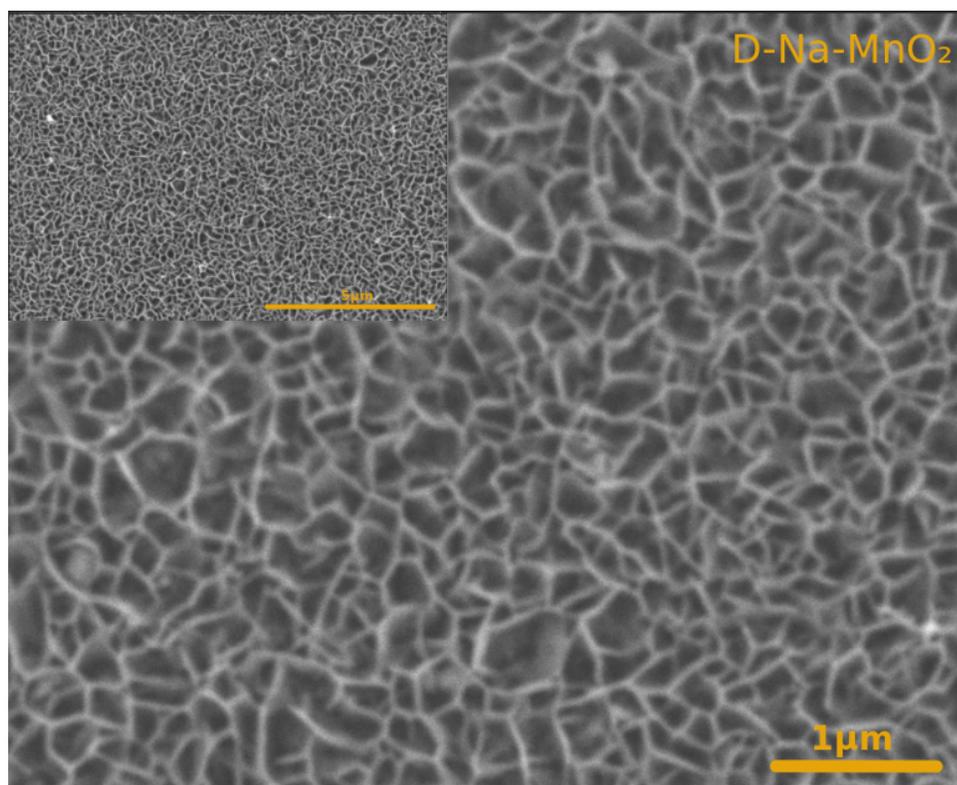


Figura 12. Imágenes de SEM de la muestra D-Na-MnO₂.

En el caso de la muestra $G\text{-Na-MnO}_2$, las imágenes de SEM se observan en la Figura 13. Podemos notar la similitud con la muestra obtenida con un depósito más delgado de MnO ($D\text{-Na-MnO}_2$), donde la formación de nanoparedes ocurre de manera homogénea y perpendicular al sustrato. Sin embargo, el tamaño de estas estructuras es mayor en comparación con la muestra más delgada.

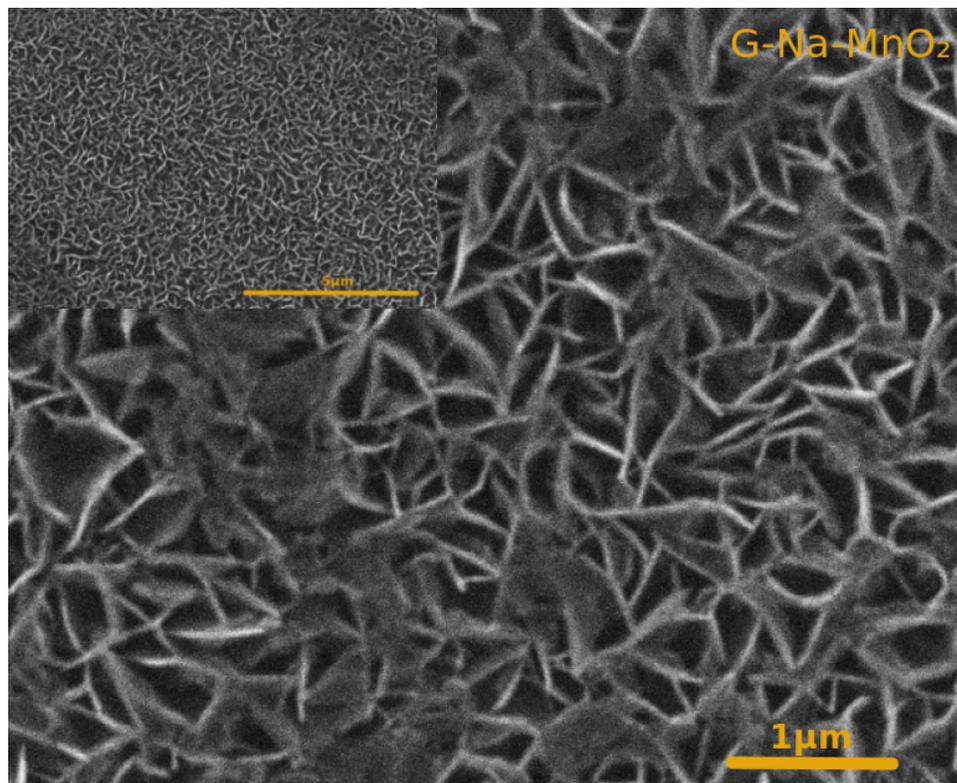


Figura 13. Imágenes de SEM de la muestra $G\text{-Na-MnO}_2$.

3.2.2. Propiedades de almacenamiento de energía de Na-MnO_2

3.2.2.1. Estudios por CV de Na-MnO_2

Se estudiaron los mecanismos de almacenamiento de energía con iones de Li^+ y Na^+ por la técnica de voltamperometría cíclica, tanto de la muestra de capa delgada ($D\text{-Na-MnO}_2$) como la muestra de capa gruesa ($G\text{-Na-MnO}_2$) de Na-MnO_2 . En la Figura 14 se muestran los voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido para la muestra $D\text{-Na-MnO}_2$. Para el caso del electrolito de Na^+ (véase el inciso *a* de la Figura 14), se puede observar en todas las velocidades de barrido un perfil semi-rectangular característico de un comportamiento capacitivo debido a la formación de una doble capa en

la interfaz electrodo-electrolito (Guan et al., 2016), a su vez, a medida que aumenta la velocidad de barrido los voltamperogramas empiezan a tener una apertura mayor en los límites de voltaje. Esto ocurre debido a la resistencia del material del electrodo (Boonpakdee et al., 2018; Chen, 2013). Sin embargo, la ligera desviación de la forma rectangular de los voltamperogramas sugiere una contribución adicional de origen pseudocapacitiva. Este comportamiento se ha observado previamente para la estructura δ -MnO₂ (Young et al., 2015).

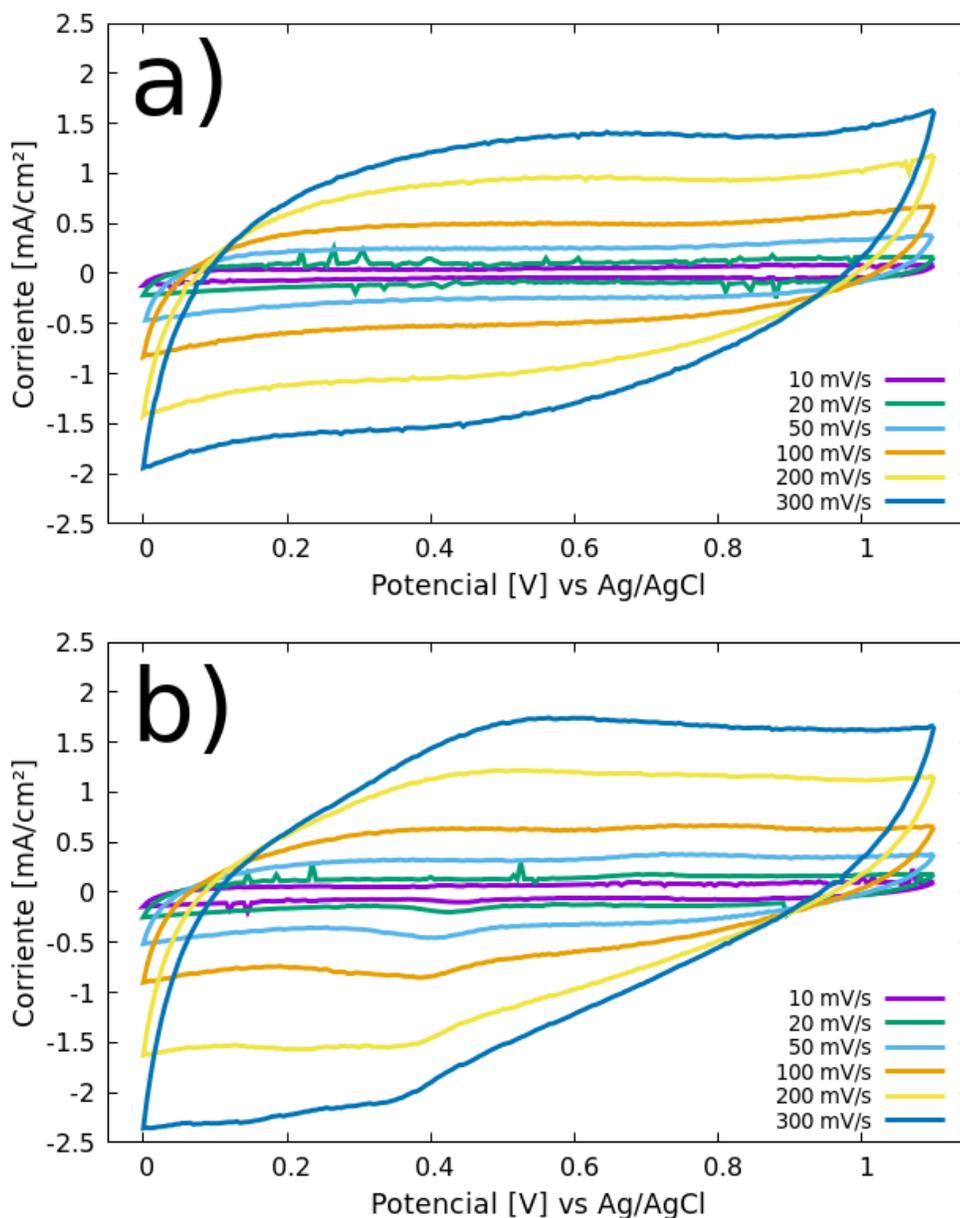


Figura 14. Perfiles voltamperométricos de la muestra delgada D-Na-MnO₂ a distintas velocidades de barrido, utilizando electrolitos de a) Na₂SO₄ 1M y b) Li₂SO₄ 1 M.

Este comportamiento surge debido a varios factores, como lo son la rápida cinética de las reacciones (permitiendo un valor de corriente constante en un amplio rango de potenciales), la simetría del proceso redox de Mn(III)/Mn(IV) y a sus canales bidimensionales, que permiten una rápida intercalación y desintercalación de iones de Na^+ (Mai et al., 2013). En el caso de la $\text{D-Na-MnO}_2/\text{Li}_2\text{SO}_4$, es notorio el aumento del área en el voltamperograma, alcanzando corriente más bajas y más altas (veáse el inciso *b*) de la Figura 14). A su vez, es posible observar un par redox en $\sim 0.4/0.7$ V el cuál se puede atribuir a la oxidación del Mn^{+3} a Mn^{+4} . Esto indica la ocupación del Li^+ en sitios vacíos, no ocupados por iones de Na^+ , en la estructura de $\delta\text{-MnO}_2$.

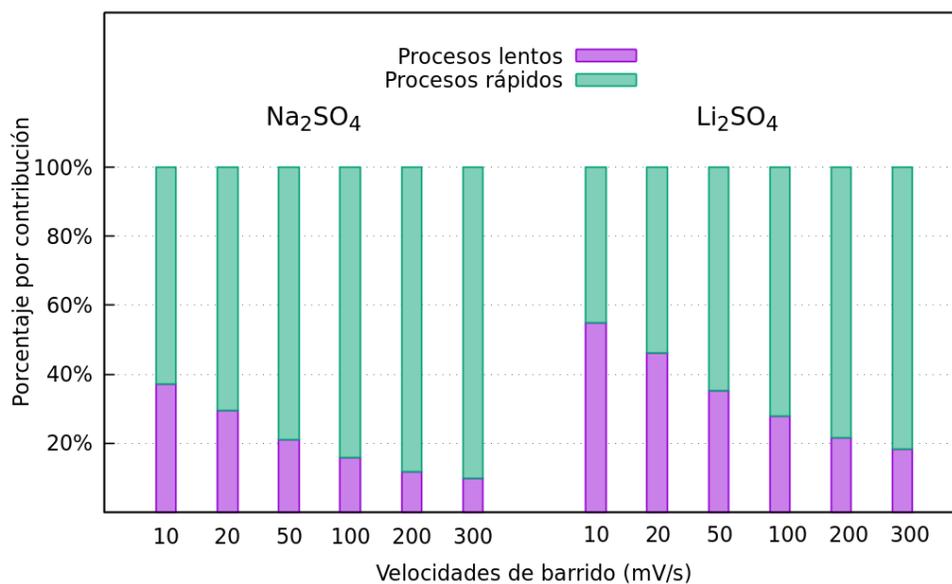


Figura 15. Porcentajes de contribución al almacenamiento de carga por procesos dependientes y no dependientes de la difusión en $\text{D-Na-MnO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ y $\text{D-Na-MnO}_2/\text{Li}_2\text{SO}_4$

En la Figura 15 se presentan los gráficos obtenidos a partir de la metodología establecida por Dunn et. al (Wang et al., 2007) para discernir las contribuciones al mecanismo de almacenamiento de carga dependientes de la difusión, de las independientes a partir de los voltamperogramas, es decir, separar las contribuciones lentas de las rápidas, que normalmente están relacionadas con las contribuciones faradicas y capacitivas, respectivamente. En la Figura 15 se muestra el gráfico que correlaciona el porcentaje de las contribuciones al mecanismo de almacenamiento de energía en el electrolito con Na^+ en función de la velocidad de barrido para la muestra D-Na-MnO_2 . Podemos observar los porcentajes asociados a los procesos difusivos o lentos (intercalación) y procesos capacitivos o rápidos (doble capa), en donde a velocidades de barrido más altas, el porcentaje de difusión disminuye. Esta reducción es debida a que a mayores velocidades de barrido, los iones tienen un menor tiempo para difundirse.

En la Figura 15 se muestran las contribuciones al mecanismo de almacenamiento de energía en el electrolito con Li^+ en función de la velocidad de barrido. Para la muestra D-Na-MnO₂ tenemos un mayor porcentaje de difusión, en comparación con el electrolito con Na^+ . Esto sugiere que los iones de Li^+ , al tener un menor tamaño logran penetrar profundamente en la estructura $\delta\text{-MnO}_2$ y tienden a aumentar las reacciones por difusión dentro del material. A su vez, el menor radio iónico del Li^+ provoca que su energía de solvatación sea mayor, por lo que su movilidad iónica es menor, respecto al Na^+ . La menor movilidad iónica da lugar a un mayor porcentaje de procesos de almacenamiento de carga lentos, es decir, inserción e intercalación.

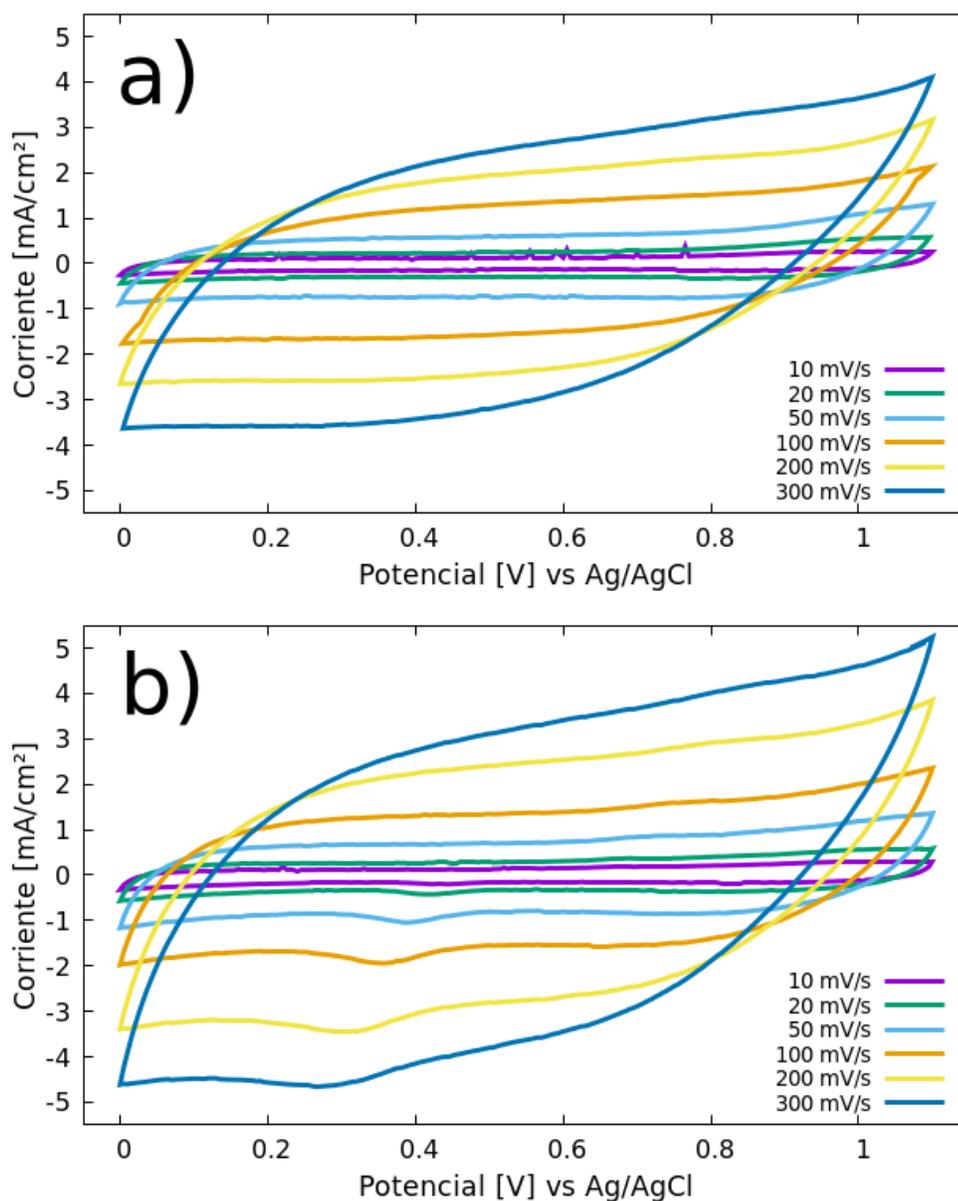


Figura 16. Voltamperometría cíclica en G-Na-MnO₂ a distintas velocidades utilizando a) Na₂SO₄ a 1M y b) Li₂SO₄ a 1 M.

De manera análoga, a su contraparte de capa delgada ($D\text{-Na-MnO}_2$) para la muestra $G\text{-Na-MnO}_2$, en la Figura 16 se muestran los resultados de CV a diferentes velocidades de barrido para la muestra $G\text{-Na-MnO}_2$ en Na_2SO_4 1M (a)) y en Li_2SO_4 (b)). Al igual que para la muestra $D\text{-Na-MnO}_2$, los voltamperogramas obtenidos con el electrolito de Li^+ presentan una mayor área, lo que indica un mayor almacenamiento de energía, la persistencia de este comportamiento refuerza las ideas anteriormente discutidas en las muestras de capa delgada. El porcentaje por contribución en $G\text{-Na-MnO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ y $G\text{-Na-MnO}_2/\text{Li}_2\text{SO}_4$ se muestra en la Figura 17. En este caso, la diferencia entre los porcentajes por contribución es imperceptible, esto lo atribuimos a que las muestras $G\text{-Na-MnO}_2$ no se encontraban completamente electrooxidadas, lo cual es posible observar en la Figura 7, donde los voltamperogramas siguen aumentando de área aún después de 3000 ciclos de EO. Al no encontrarse completamente electrooxidadas las muestras de $G\text{-Na-MnO}_2$ presentan una alta difusión, mayor al 50 % en velocidades de 10 mV/s, para los electrolitos de Na_2SO_4 y Li_2SO_4 .

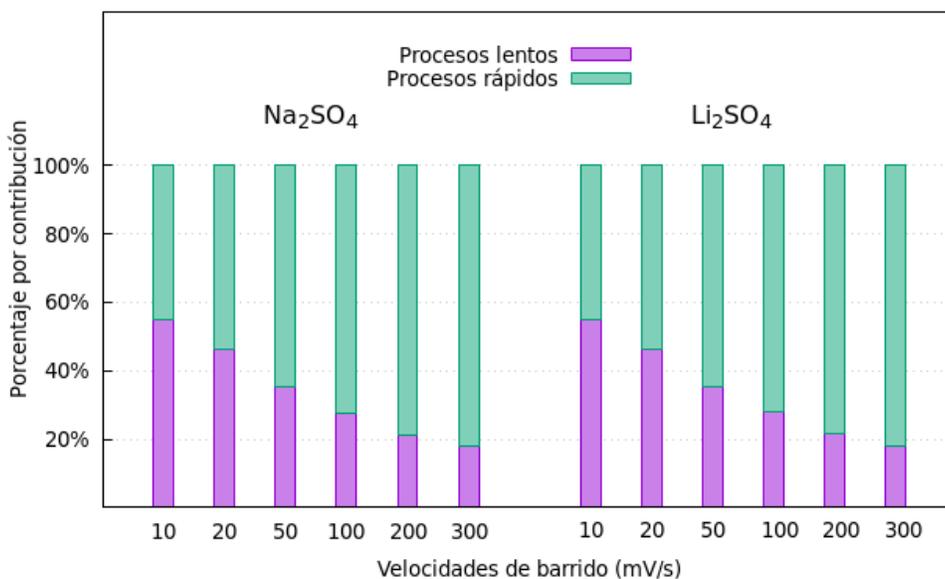


Figura 17. Porcentajes de contribuciones en almacenamiento de carga por procesos de difusión e independientes de la difusión en $G\text{-Na-MnO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ y $G\text{-Na-MnO}_2/\text{Li}_2\text{SO}_4$

Con la ecuación 3 se calcularon las capacitancias de las muestras delgadas ($D\text{-Na-MnO}_2$) y gruesas ($G\text{-Na-MnO}_2$) a partir de sus respectivos voltamperogramas con los electrolitos de Li^+ y Na^+ . En la Figura 18 se muestran los valores de capacitancia obtenidos para cada velocidad de barrido empleada. Para el caso de $D\text{-Na-MnO}_2$, se pueden observar comportamientos similares de capacitancia con ambos electrolitos, donde a medida que las velocidades de barrido aumentan la capacitancia disminuye. Esto es debido a que a velocidades de barrido más altas, los iones tienen menos tiempo de interactuar con el electrodo y como consecuencia disminuye la transferencia de carga. Sin embargo, con el electrolito

de Li^+ se obtienen mayores valores de capacitancia, que concuerda con la mayor área observada en sus respectivos voltamperogramas (Inciso *b*) de las Figuras 14 y 16), es decir, mayor carga.

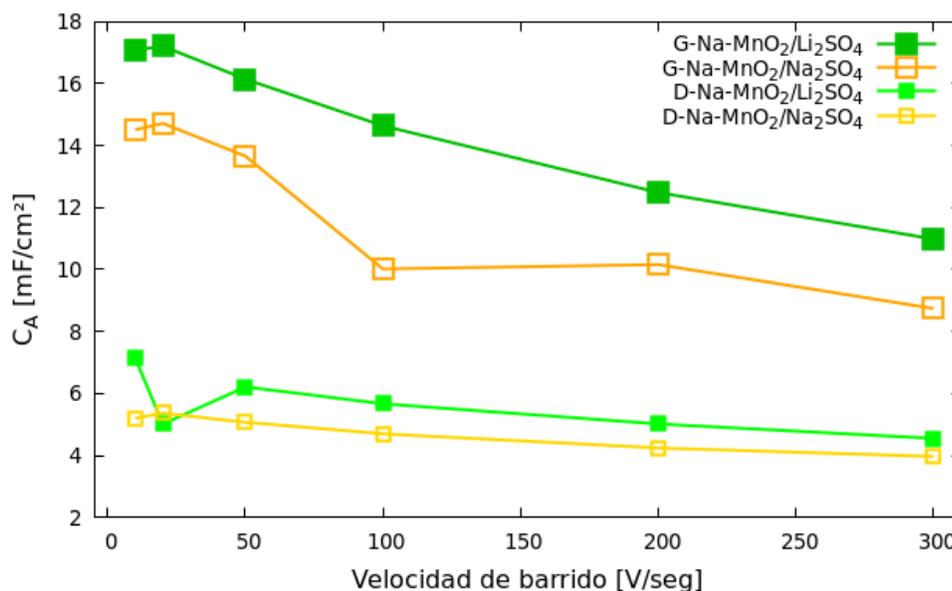


Figura 18. Capacitancias obtenidas a partir de CV para la muestra delgada (D-Na-MnO₂) y gruesa (G-Na-MnO₂) evaluadas con electrolitos de Na⁺ y Li⁺

Para el caso de la muestra más gruesa (G-Na-MnO₂), los valores de capacitancia disminuyen a medida que aumenta la velocidad de barrido al igual que para las muestras más delgadas. Sin embargo, en estas muestras gruesas, los valores de capacitancia son mucho mayores (véase la Figura 45). Así mismo, las evaluaciones con los distintos iones dieron un resultado interesante, donde se observaron valores mayores de capacitancias al ser evaluadas con Li⁺, Figura 45. En contraste, otros trabajos como el de Mai et al. (2013) y colaboradores muestran una menor capacitancia al evaluar con otros iones diferentes al Na⁺. Se planteaba que el Li⁺ se difunde desde el electrolito (Li₂SO₄) para incorporarse en sitios dentro de la estructura del material activo, por lo que requería una mayor distancia respecto a la distancia que tomaba un Na⁺, el cual, simplemente empuja a otros iones de Na⁺ en la estructura. Sin embargo, en el presente trabajo se confirma un efecto sinérgico entre las estructuras de Na-MnO₂ y el Li⁺. Esto puede deberse a que las muestras de Na-MnO₂ son sintetizadas a partir de voltamperometría cíclica, donde en la estructura de δ -MnO₂ se forma con la intercalación de iones de Na⁺. Estos iones se sitúan en sitios estables y actúan como pilares, facilitando la entrada y salida de los iones de Li⁺. Los iones de Li⁺ al poseer un menor radio iónico pueden intercalarse en mayor medida dentro de la estructura cristalina.

3.2.2.2. Ciclado Galvanostático de Na-MnO₂

Se llevaron a cabo ciclos de carga y descarga a corriente constante para las muestras delgadas y gruesas de birnesita de Na en ambos electrolitos acuosos. En la Figura 56 se presenta un ciclo representativo de carga/descarga a una corriente constante de 0.1 mA/cm^2 . Para las muestras delgadas (D-Na-MnO₂), dicho ciclo es más corto para el electrolito con Na⁺ en comparación con el ciclo con el electrolito de Li⁺ (Figura 19), lo cual concuerda con el área de sus respectivos voltamperogramas. Esto se relaciona con el tamaño más pequeño y la mayor energía de solvatación de los iones Li⁺, junto con su movilidad en el electrolito potencialmente más lenta. Cabe mencionar que el tiempo en que se lleva a cabo el ciclo de carga-descarga está directamente relacionado con la capacitancia. Es decir, mayor tiempo representa mayor capacitancia, como se explicará en la siguiente sección.

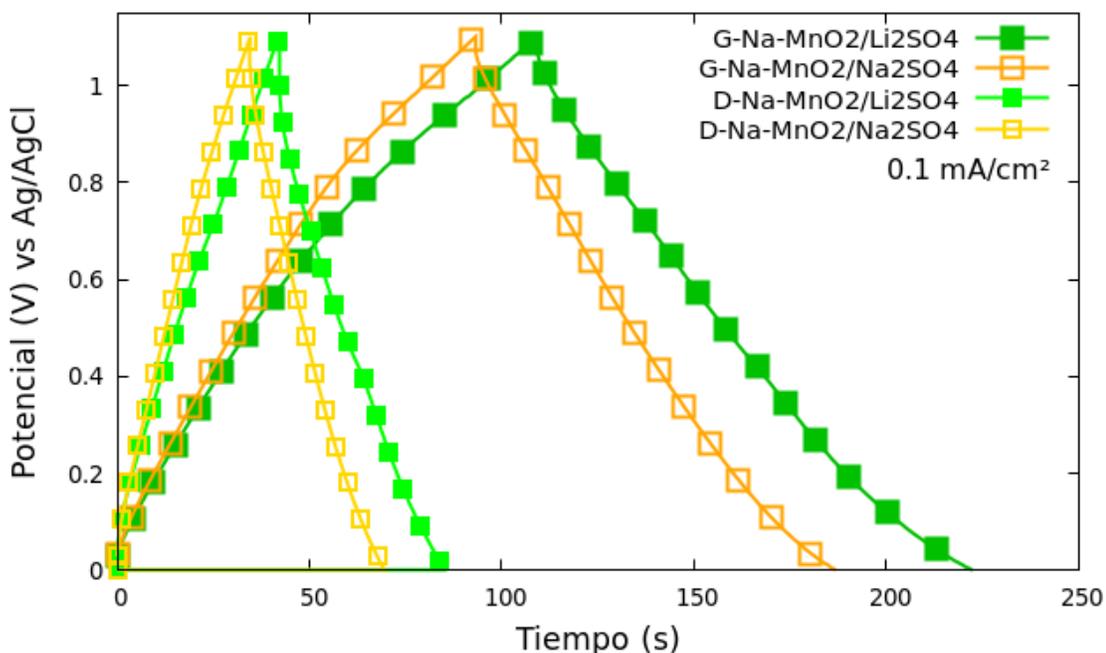


Figura 19. Ciclos de carga y descarga obtenidos a 0.1 mA/cm^2 por la técnica de ciclado galvanostático (GCD) de las muestras de Na-MnO₂ utilizando electrolitos de Li⁺ y Na⁺

Para el caso de las muestras G-Na-MnO₂, el ciclo de carga-descarga lleva más tiempo porque hay más material que puede interactuar con los iones Na⁺ y Li⁺ en comparación con las muestras delgadas (D-Na-MnO₂). Sin embargo, muestran una tendencia similar a las muestras delgadas, donde con el electrolito de Li⁺ el ciclo es más largo que con el electrolito de Na⁺. Por lo tanto, en ambas muestras la difusión de Li⁺ es beneficiada por los pilares de Na en la estructura laminar obtenida por EO.

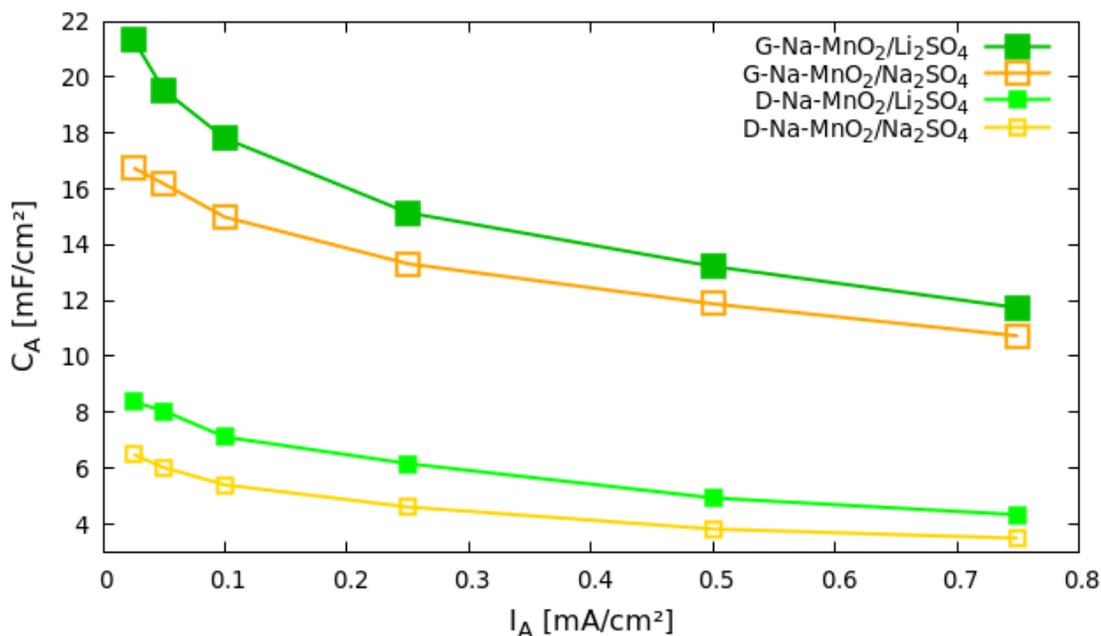


Figura 20. Valores de capacitancia calculados a diferentes densidades de corriente a partir de la técnica electroquímica GCD para las muestras delgadas (D-Na-MnO₂) y gruesas (G-Na-MnO₂) evaluadas en electrolitos de Na₂SO₄ ó Li₂SO₄

Para el cálculo de la capacitancia a partir de GCD se hizo uso de la ecuación 5, del Capítulo 2, Sección 2.4. En la Figura 20 se muestran los resultados de dichos cálculos obtenidos utilizando diferentes densidades de corriente. En general se puede observar que la capacitancia disminuye a mayores densidades de corriente. Las densidades de corriente menores permiten que los iones tengan más tiempo para penetrar el material de electrodo, mientras que para densidades de corriente más altas la penetración de los iones es menor, lo que reduce la cantidad de energía que se puede almacenar.

Al igual que para los valores de capacitancia obtenidos por CV, las muestras delgadas (D-Na-MnO₂) muestran menor capacitancia en comparación con las muestras gruesas (G-Na-MnO₂). Esto debido a la menor cantidad de material disponible para la inserción de iones. Así mismo, los valores de capacitancia también resultaron mayores para el electrolito de Li⁺.

3.3. Electrooxidación con Li

La formación de la estructura δ -MnO₂ con Li mediante EO por CV resulta más compleja en comparación con su contraparte δ -MnO₂ de Na. Diversos autores han señalado que la estructura δ -MnO₂ con Li es termodinámicamente inestable (Reed et al., 2001; Ammundsen et al., 2000). Este comportamiento

contrasta, ya que la relación de tamaño entre el ion lito y el manganeso es compatible (Eric J. Wu & Ceder (1998); Ceder & Mishra (1999)) y el potencial de oxidación del Li es incluso menor que el del Na. Sin embargo, la estructura $\delta\text{-MnO}_2$ de Li no resulta favorable.

La inestabilidad de $\delta\text{-MnO}_2$ con Li se atribuye a varios factores. Uno de los principales es la distorsión Jahn-Teller, que genera una distorsión en los octaedros $[\text{MnO}_6]$ debido a la elongación de los enlaces Mn-O en el eje z . Esta elongación conduce a la disolución de Mn en el electrolito (Zhao et al., 2020; Reed et al., 2001; Ceder & Mishra, 1999), lo que provoca la pérdida de la fase activa y una disminución en la ciclabilidad del material (Komaba et al., 2012). Además, en bajas concentraciones de Li, el compuesto resultante sería $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ estequiométricamente equivalente a LiMn_2O_4 , el cual presenta una estructura tipo espinela en lugar de la esperada $\delta\text{-MnO}_2$ (Armstrong & Bruce, 1996). En resumen, los factores mencionados dificultan la EO de MnO utilizando Li_2SO_4 para obtener la estructura $\delta\text{-MnO}_2$ con Li, haciendo que este proceso sea considerablemente complicado.

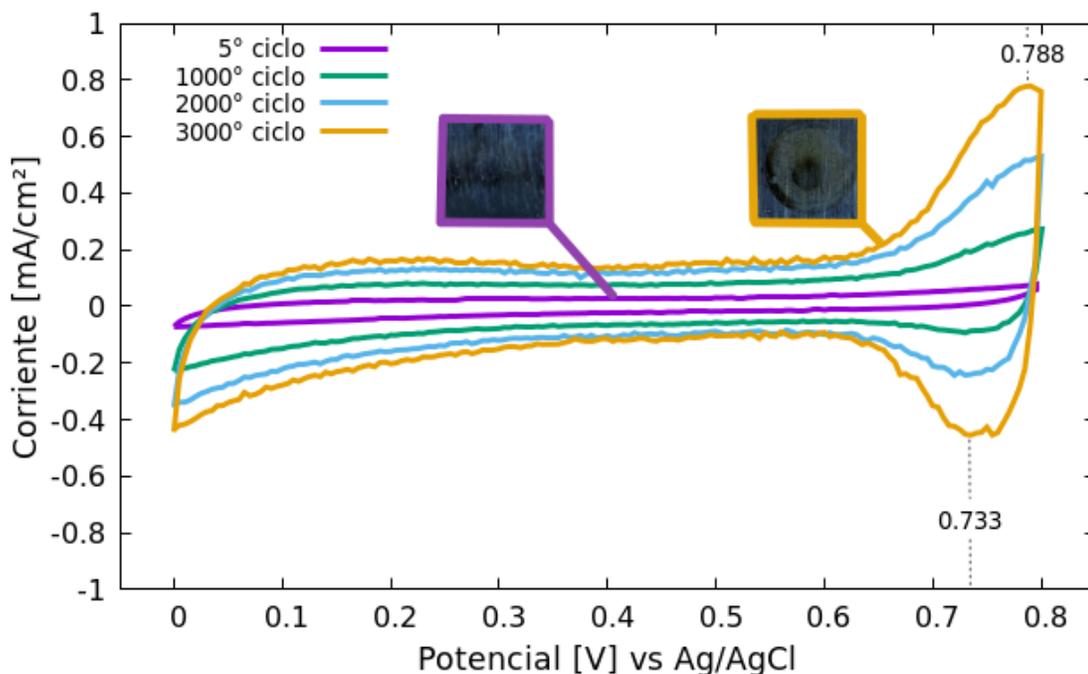


Figura 21. Proceso de EO por voltamperometría cíclica de los depósitos delgados de MnO (100nm, 1000 ciclos ALD) utilizando Li_2SO_4 a 1 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s .

En la Figura 21 se muestra el proceso de EO de una capa delgada de MnO (100nm, 1000 ciclos de ALD) utilizando un electrolito de Li_2SO_4 1M mediante CV a una velocidad de barrido de 100 mV/s . Macroscópicamente, se observó un cambio menos evidente en la coloración de la muestra en comparación

con las obtenidas de Na-MnO₂, además de una menor homogeneidad. Los voltamperogramas revelan que el incremento en el área es significativamente menor en comparación con el proceso de EO realizado con Na (Figura 6). Asimismo, se identifica un par redox reversible en 0.733/0.788 V relacionado con la inserción de Li (Luo & Xia, 2007; Xia & Yoshio, 1996).

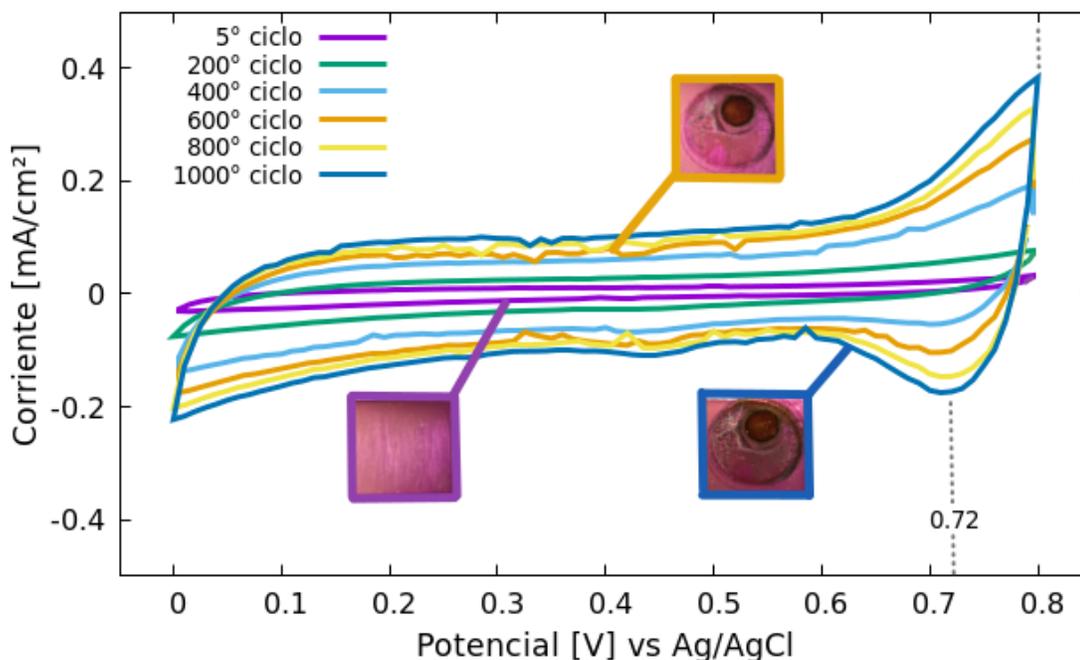


Figura 22. Proceso de EO por voltamperometría cíclica de depósitos gruesos de MnO (300nm, 3000 ciclos ALD) utilizando Li_2SO_4 a 1 M a una velocidad de barrido de 20 mV/s y hasta 1000 ciclos de EO.

Para la EO de MnO en capa gruesa utilizando Li, se empleó un procedimiento similar al utilizado para la capa delgada (D-Li-MnO₂), con dos modificaciones principales: la reducción de la velocidad de barrido de 100 mV/s a 20 mV/s y la disminución en el número de ciclos de EO. Estos ajustes se realizaron con el objetivo de favorecer un crecimiento más homogéneo de la estructura δ -MnO₂. Los resultados de este proceso se presentan en la Figura 22.

Macroscópicamente, se observó un mayor contraste de coloración en ciertas zonas de la muestra, vinculado a diferencias locales en la actividad electroquímica. No obstante, el área de EO no mostró un incremento significativo, lo cuál indica una dificultad de la conversión homogénea frente al electrolito. Además, se identificó nuevamente el mismo par redox reversible a 0.72/0.79 V, el cuál esta asociado con la inserción de Li.

3.3.1. Caracterización físico-química de Li-MnO₂

3.3.1.1. Espectroscopia Raman de Li-MnO₂

Se utilizó espectroscopia Raman con la finalidad de monitorear el crecimiento y formación del material electrooxidado sobre MnO. Gracias a la nula respuesta en espectroscopia Raman del acero inoxidable y el MnO, se pueden adjudicar los cambios en la muestra directamente al proceso de EO. En la Figura 23 podemos ver la respuesta del proceso de EO cada 1000 ciclos de voltamperometría de la muestra D-Li-MnO₂. Cabe mencionar que los espectros se realizaron en los sitios de la muestra donde se observó el cambio de coloración, ya que la conversión fue heterogénea. Se pueden observar las bandas características de la estructura δ -MnO₂, confirmando su formación (Scheitenberger et al., 2021). Sin embargo, a pesar de que D-Li-MnO₂ presenta un espectro Raman similar al de D-Na-MnO₂ (Figura 8), la intensidad de la señal Raman de D-Li-MnO₂ es baja respecto a D-Na-MnO₂. Esto confirma los indicios de la menor EO en Li-MnO₂, lo cuál se pudo observar a simple vista (Figura 21).

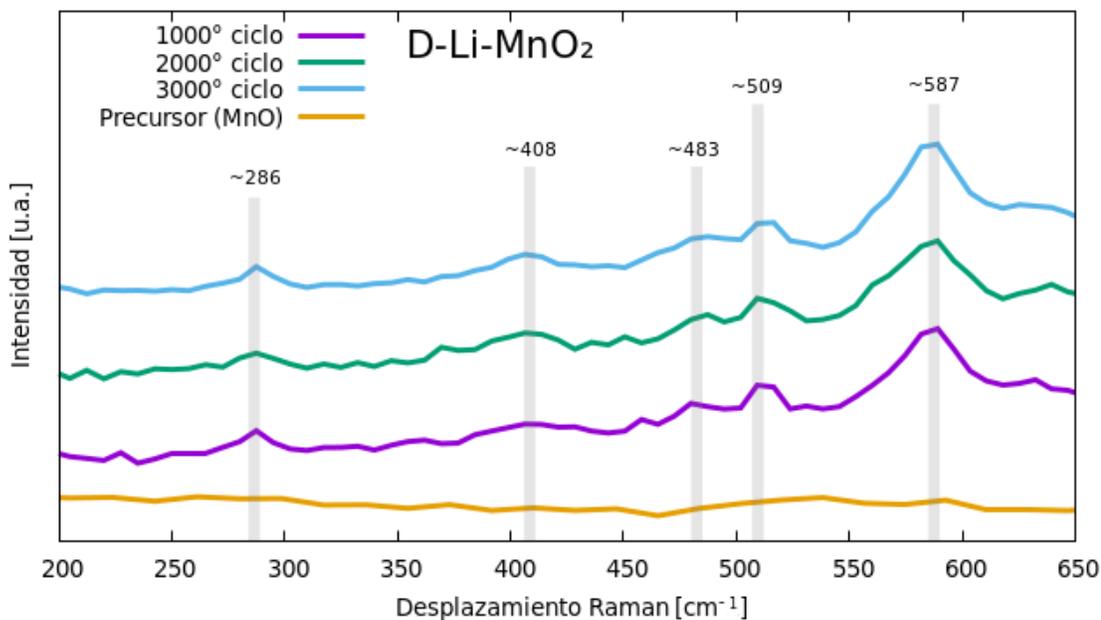


Figura 23. Espectroscopia Raman ex-situ del proceso de EO de D-Li-MnO₂

Los espectros Raman de la muestra G-Li-MnO₂ se presentan en la Figura 24. Los espectros resultantes en esta muestra mostraron bandas bien definidas en posiciones típicas de una estructura δ -MnO₂, presentando una mayor intensidad en la respuesta Raman, respecto a la muestra D-Li-MnO₂, lo cuál puede deberse, como sucedió con las muestras de Na-MnO₂, a una diferencia en el tamaño de las estructuras.

Esta diferencia es debida a un mayor tamaño en las estructuras de la muestra G-Li-MnO₂ en relación a la muestra D-Li-MnO₂, que a su vez, genera una mayor respuesta en Raman.

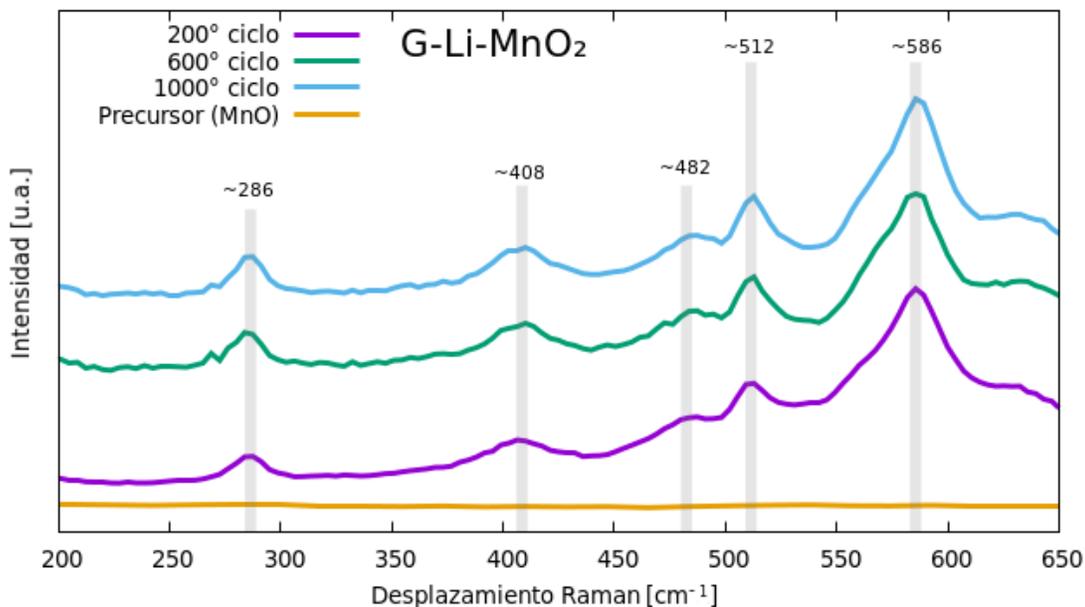


Figura 24. Espectroscopía RAMAN ex-situ del proceso de EO para obtener G-Li-MnO₂

3.3.1.2. Difracción de rayos X de ángulo rasante en Li-MnO₂

Los difractogramas de la muestra D-Li-MnO₂ se presentan en la Figura 25. En ellos se identifican los picos de difracción correspondientes a las fases δ , λ y α del dióxido de manganeso, según las cartas cristalográficas JCPDS 80-1098, JCPDS 44-0141 y COD 1514025, respectivamente. Los resultados revelan la presencia de un pico característico en 12.75°, típico de la estructura laminar δ -MnO₂. Sin embargo, también se detectó un pico inusual a un ángulo $2\theta = 18.22^\circ$, que no es comúnmente asociado con la estructura δ -MnO₂. Este pico puede ser atribuido al plano (200) de una estructura holandita (α -MnO₂), ampliamente reportada en la síntesis y carga de MnO₂ con iones Li⁺. Alternativamente, este pico también podría estar relacionado con el plano (111) de una estructura λ -MnO₂, conocida como espinela. Es importante destacar que la presencia de este pico en $2\theta = 18.22^\circ$, no permite concluir de manera definitiva que la muestra esté compuesta exclusivamente por MnO₂ en fase espinela. Esto se debe a que los demás picos en el difractograma coinciden tanto con la estructura δ -MnO₂ como una λ -MnO₂ (Dai et al., 2007), lo que sugiere un posible crecimiento parcial de ambas estructuras.

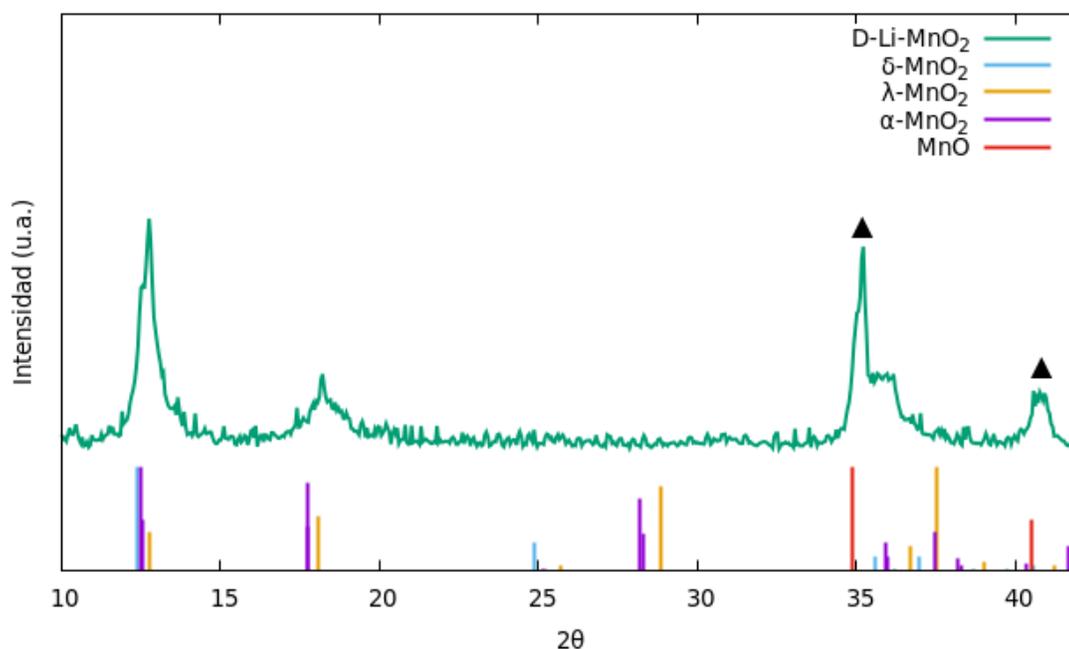


Figura 25. Difractograma de la muestra delgada D-Li-MnO₂

Con el objetivo de descartar la formación de una fase secundaria (λ -MnO₂), se optó por realizar una EO más lenta, que favoreciera una mejor intercalación de los iones de Li⁺ en la estructura de MnO₂. Como se mencionó en la Sección 3.2, la velocidad de barrido se redujo de 100 *mV/s* a 20 *mV/s* en la EO del MnO.

Los resultados obtenidos para la muestra G-Li-MnO₂ mostraron picos en 12.667° y 25.466°, correspondientes a la difracción en los planos (001) y (002), característicos de la estructura δ -MnO₂. En la Figura 26 se observan claramente estos picos de difracción, mientras que no se distinguen picos adicionales en otros ángulos que puedan indicar la formación de una estructura diferente. Esto demuestra la efectividad de reducir la velocidad de barrido para mejorar la selectividad hacia la estructura δ -MnO₂ en el proceso de EO con Li.

Se encontró que al reducir la velocidad de barrido en las electro oxidaciones, se logra una mejora en la formación de δ -MnO₂ durante los primeros 1000 ciclos de EO (Figura 26). La menor velocidad de barrido favoreció un crecimiento más ordenado de δ -MnO₂. Los difractogramas de rayos X confirmaron que las muestras sometidas a velocidades de barrido más bajas presentan una mayor organización estructural y una mejor definición de la fase δ -MnO₂.

El tamaño de cristalito para la muestra G-Li-MnO₂ se calculó utilizando la ecuación de Scherrer(ec. 2), obteniendo un valor de \sim 22.54 nm. Este resultado indica un mayor número de planos en la muestra

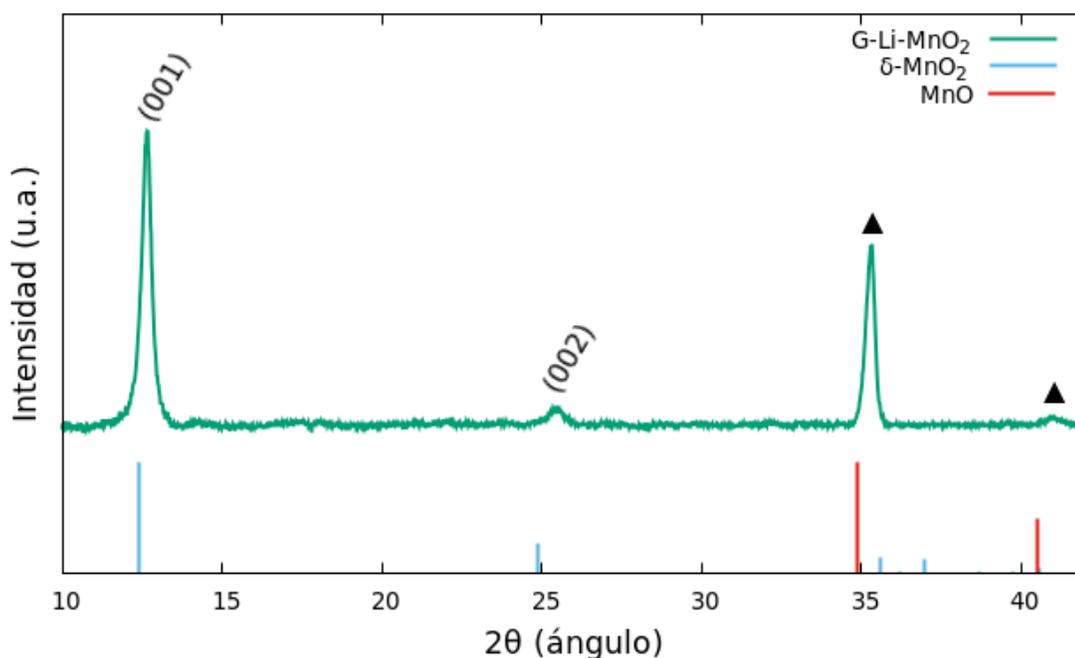


Figura 26. G-Li-MnO₂ EO con Li₂SO₄ a 1M con una velocidad de barrido de 20 mV/s

G-Li-MnO₂ en comparación con la muestra G-Na-MnO₂, cuyo tamaño de cristal es de ~ 11.43 nm. Asimismo, mediante la ecuación de Bragg, se determinó que la distancia interlamina en la estructura de G-Li-MnO₂ es de ~ 6.9 Å, la cuál es una menor distancia respecto a las muestras G-Na-MnO₂ y D-Na-MnO₂. Esta distancia interlamina más baja se atribuye a el menor radio iónico del Li⁺ (96 pm) en comparación con el de Na⁺ (133 pm) (Rahm et al., 2016).

3.3.1.3. SEM en Li-MnO₂

En la Figura 27 se pueden observar dos tipos de crecimientos distintivos. El primero corresponde a estructuras pequeñas distribuidas de manera más uniforme a lo largo de la muestra, mientras que el segundo consiste en grandes estructuras, de varias micras de tamaño, que presentan un crecimiento preferencial y se encuentran menos dispersas en la superficie. Estos dos tipos de crecimientos se tribuyen a la formación de λ -MnO₂ y δ -MnO₂, respectivamente, de acuerdo con los resultados discutidos en las Secciones 3.3 y 3.3.2.1, así como en la Figura 27. Los resultados sugieren un crecimiento limitado de nanoestructuras laminares, lo que se refleja también en el pobre cambio de coloración macroscópica de la muestra y en el menor número de cuentas (o menor intensidad) de los espectros Raman. Esto refuerza la conclusión de que la EO de MnO utilizando Li₂SO₄ es menos favorable.

Las imágenes de SEM, mostradas (Figuras 27 y 28), confirman estos hallazgos al evidenciar un crecimiento deficiente de las nanoestructuras laminares. Además, el escaso cambio macrocópico en la coloración de la muestra es consistente con este comportamiento.

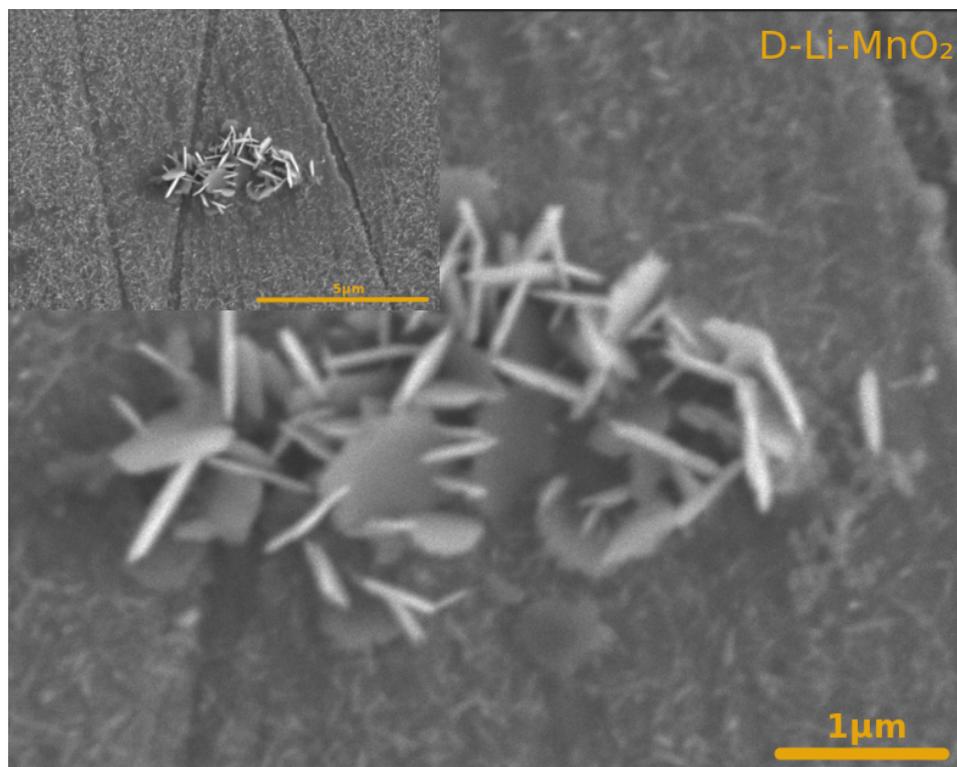


Figura 27. Imágenes de SEM de D-Li-MnO₂

Las imágenes de SEM correspondientes a la muestra G-Li-MnO₂ se presentan en la Figura 28. Esta muestra fue sintetizada mediante el proceso de electrooxidación (EO) utilizando una velocidad de barrido reducida de 20 mV/s, condición que aparentemente favorece un crecimiento más ordenado del material. Morfológicamente, el material obtenido muestra una estructura notablemente más definida que sus contrapartes de sodio, presentando nanoparedes de dimensiones significativamente mayores en comparación con las observadas en la muestra G-Na-MnO₂ (Figura 13). Estas nanoparedes se distribuyen de manera homogénea sobre la superficie, aunque con una densidad relativamente baja.

Estos resultados son consistentes con los difractogramas de G-Li-MnO₂ (Figura 26), los cuales muestran una señal intensa, planos cristalográficos bien definidos y un mayor tamaño de cristalito. Cabe destacar que, hasta el momento, no se han encontrado reportes previos sobre el crecimiento de este tipo de estructuras de MnO₂ utilizando iones de Li⁺ a partir de MnO.

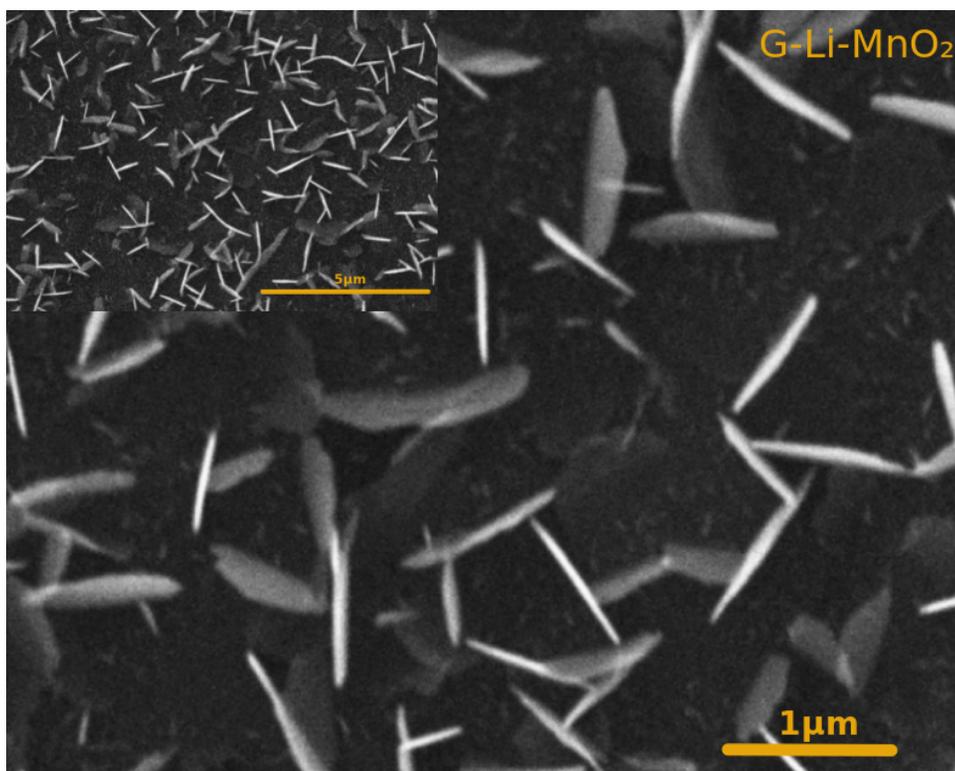


Figura 28. Imágenes en SEM de G-Li-MnO₂

3.3.2. Propiedades de almacenamiento de energía en Li-MnO₂

3.3.2.1. CV en Li-MnO₂

El mecanismo de almacenamiento de iones en la muestra D-Li-MnO₂ se estudió mediante CV utilizando un electrolito de Li₂SO₄. En el voltamperograma mostrado en el inciso *a*) de la Figura 29, se identifican dos pares redox, correspondientes a los picos localizados en 0.78/0.75 V y 0.92/0.9 V. La estrecha diferencia de potencial entre los procesos de oxidación y reducción en cada par indica que las reacciones redox son altamente reversibles. Estos picos se atribuyen al proceso de intercalación de *Li* en la estructura mixta de espinela λ-MnO₂ (Xia & Yoshio, 1996; Luo & Xia, 2007). Específicamente, la primera señal (0.78/0.75 V) corresponde a la transición entre Li_{0.5}Mn₂O₄ y LiMn₂O₄, mientras que la segunda (0.92/0.9 V) está asociada a la transición λ-MnO₂/LiMn₂O₄ (Kim et al., 2020). Por otro lado, la estructura espinela no facilita procesos de intercalación con otros iones monovalentes, como Na⁺ (Kim et al., 2015). Esto explica la limitada interacción observada en la muestra D-Li-MnO₂ cuando se utiliza un electrolito de Na₂SO₄, como se evidencia en el inciso *b*) de la Figura 14. En este caso, el comportamiento registrado es predominantemente capacitivo.

Los resultados de la evaluación por CV de G-Li-MnO₂ se presentan en la Figura 30. A una velocidad de barrido de 300 mV/s, se observa un único par redox (0.67/1.03 V). Sin embargo, al disminuir la velocidad de barrido, emergen dos pares redox, similares a los detectados en la muestra D-Li-MnO₂ con el electrolito de Li₂SO₄ (inciso *a* Figura 29). Estos pares redox están asociados a la intercalación de iones Li⁺ en una estructura λ -MnO₂.

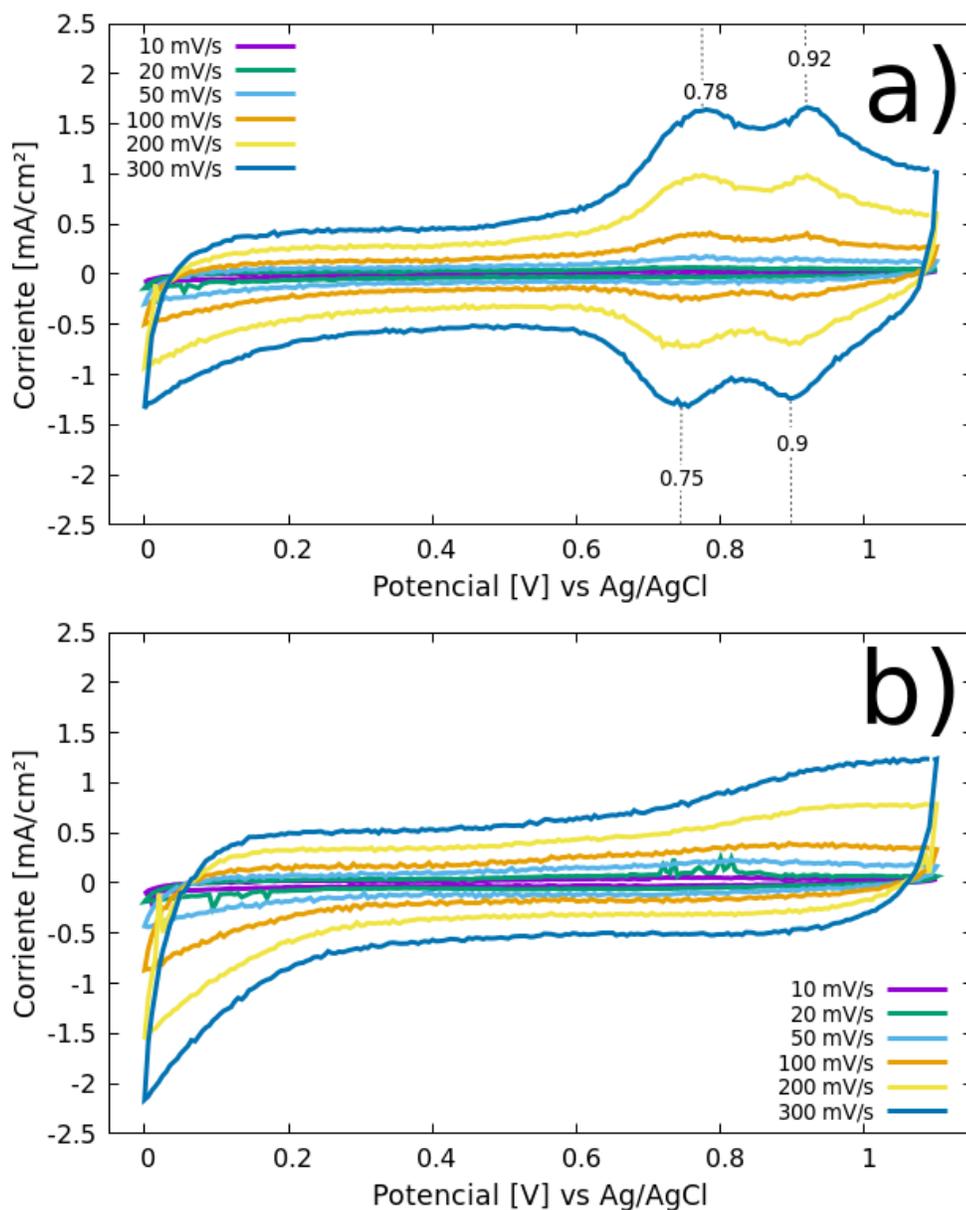


Figura 29. Voltamperometría cíclica en D-Li-MnO₂ a distintas velocidades utilizando *a)* Li₂SO₄ a 1M y *b)* Na₂SO₄ a 1 M.

El comportamiento observado podría indicar una transformación de δ -MnO₂ a λ -MnO₂ conforme aumenta el número de ciclos de EO (Dai et al., 2007; Reed et al., 2001). Esta inestabilidad del δ -MnO₂

con Li^+ puede estar relacionada con su estructura cristalina. Estos resultados son consistentes con nuestras observaciones: al disminuir la velocidad de barrido durante la EO, especialmente en los primeros 1000 ciclos, se logró una formación más ordenada de $\delta\text{-MnO}_2$ (Figura 26). Una EO más lenta facilita un crecimiento más estructurado de $\delta\text{-MnO}_2$. Una posible explicación de este comportamiento es la de una menor formación de vacancias en procesos de EO más lenta. Esta hipótesis surge debido a que Reed et al. (2001) mencionan que la transformación de $\lambda\text{-MnO}_2$ en $\delta\text{-MnO}_2$, en el caso de G-Li-MnO_2 , se encuentra mediada por vacancias en la estructura $\delta\text{-MnO}_2$. Los difractogramas de XRD confirman que las muestras tratadas con menores velocidades de barrido presentan estructuras más ordenadas y definidas, en contraste con sus contrapartes que emplean Na. Cabe mencionar que la evaluación de $\text{G-Li-MnO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ fue omitida, ya que se emplearon muestras de MnO principalmente para optimizar el proceso de EO con Li.

En la Figura 31 se comparan los procesos lentos y rápidos que tienen lugar durante la CV en las muestras de Li-MnO_2 . En el caso de la muestra D-Li-MnO_2 evaluada con electrolito de Li_2SO_4 , cuyo voltamperograma corresponde a una estructura $\lambda\text{-MnO}_2$ (inciso a) Figura 29), se observa la intercalación de iones Li^+ , manifestada por la presencia de dos pares redox bien definidos. Estos procesos redox están asociados con una alta contribución de procesos lentos ($>50\%$ a 10 mV/s) en comparación con la muestra D-Li-MnO_2 evaluada con electrolito de Na_2SO_4 , que exhibe un comportamiento mayormente capacitivo ($<30\%$ a 10 mV/s), dominado por procesos rápidos.

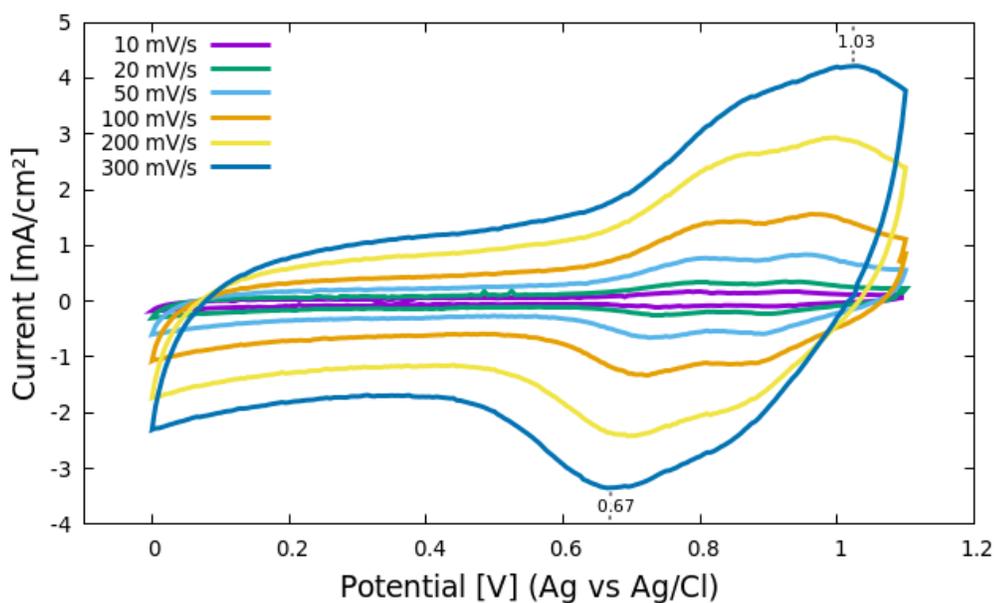


Figura 30. Voltamperometría cíclica de G-MnO_2 evaluado con Li_2SO_4 a 1M.

La diferencia en la contribución relativa de los procesos entre las muestras D-Li-MnO₂ evaluada con Na₂SO₄ (D-Li-MnO₂/Na₂SO₄) y D-Li-MnO₂ evaluada con Li₂SO₄ (D-Li-MnO₂/Li₂SO₄) se atribuye a la forma en que los iones Na⁺ y Li⁺ interactúan con la estructura λ-MnO₂. Mientras que el Na⁺ tiende a contribuir principalmente a procesos capacitivos, el Li⁺ se intercala en la estructura, formando el compuesto LiMn₂O₄ (Ammundsen et al. (2000); Luo & Xia (2007)).

En el caso de G-Li-MnO₂ en el electrolito de Li₂SO₄, se observa una baja contribución de procesos lentos en comparación con los procesos rápidos. Este comportamiento se atribuye a la baja densidad de las estructuras de δ-MnO₂ sobre la superficie (Figura 28), en comparación con G-Na-MnO₂ (Figura 13). Como se muestra en la Figura 28, las estructuras δ-MnO₂ están dispersas y separadas entre sí, lo que genera una amplia superficie de MnO expuesta. Esta superficie, al no estar electrooxidada, facilita el posicionamiento de iones Li⁺ mediante procesos rápidos, disminuyendo la contribución de procesos lentos o difusivos que típicamente se asocian con la estructura δ-MnO₂.

Utilizando la ecuación 3, se calcularon las capacitancias de la muestra D-Li-MnO₂ evaluada con electrolitos de Na₂SO₄ ó Li₂SO₄ 1M. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 32. Para la muestra D-Li-MnO₂ con Li₂SO₄, se observa un comportamiento típico, en el cual la capacitancia disminuye conforme aumenta la velocidad de barrido. Por otro lado, la muestra D-Li-MnO₂ evaluada con Na₂SO₄ presenta un comportamiento distinto: la capacitancia incrementa a medida que la velocidad de barrido aumenta.

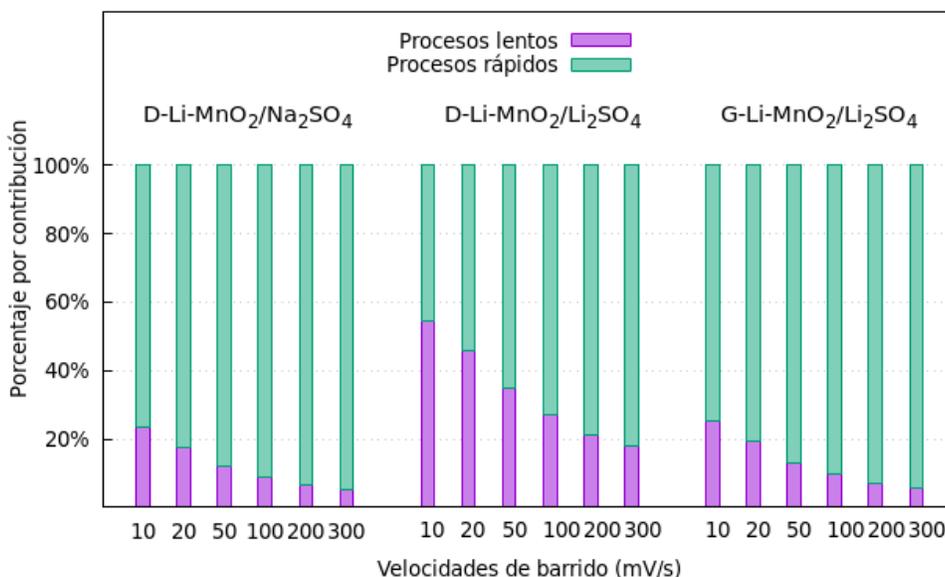


Figura 31. Porcentajes de contribución en el almacenamiento de carga por procesos rápidos y procesos lentos en D-Li-MnO₂/Na₂SO₄, D-Li-MnO₂/Li₂SO₄ y G-Li-MnO₂/Li₂SO₄

Este comportamiento se atribuye a un proceso de EO en las áreas del material que no fueron completamente transformadas durante la síntesis. Como se discutió previamente (véase las Figuras 21 y D-Li-MnO₂27), el crecimiento de D-Li-MnO₂ no es homogéneo, lo que permite que, al ser evaluada en un electrolito de Na, la muestra continúe siendo parcialmente electrooxidada en presencia de este ion (Dai et al., 2007). Además, los iones de Na⁺ tienen una mayor movilidad en solución, facilitando su posicionamiento en la superficie del material a altas velocidades de barrido.

A mayores velocidades de barrido, los procesos faradicos de difusión pierden relevancia frente a los mecanismos capacitivos, lo que explica el aumento observado en la capacitancia. Este comportamiento contrasta notablemente con los resultados de G-Li-MnO₂ (Figura 32), que muestran la tendencia opuesta: una disminución característica de la capacitancia al incrementar la velocidad de barrido. Esta diferencia sugiere que en G-Li-MnO₂ predominan los procesos de difusión controlados por transferencia de masa, mientras que en el otro material los efectos capacitivos superficiales son más significativos a altas velocidades.

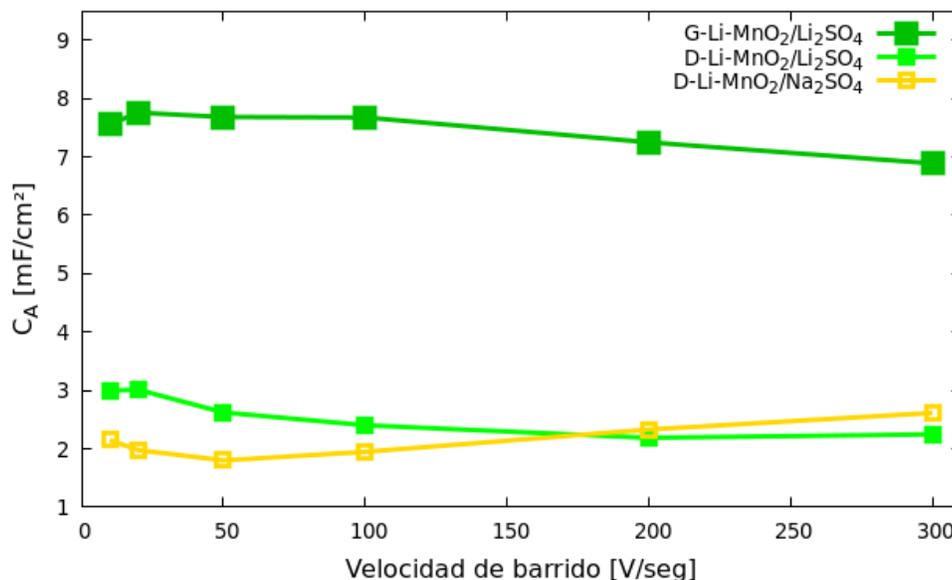


Figura 32. Capacitancias de D-Li-MnO₂/Na₂SO₄, D-Li-MnO₂/Li₂SO₄ y G-Li-MnO₂/Li₂SO₄ obtenidas a partir de la cuantificación de la carga en ciclos de CV

3.3.2.2. GCD en Li-MnO₂

Los ciclos de carga y descarga para D-Li-MnO₂ a una densidad de corriente constante de 0.1 mA/cm² se muestran en la Figura 33. En el caso de D-Li-MnO₂ con el electrolito de Li₂SO₄, la curva de descarga

presenta un comportamiento faradico simétrico con la carga. Por el contrario, para D-Li-MnO₂ en el electrolito de Na₂SO₄, el comportamiento durante cal carga-descarga es predominantemente lineal, indicando diferencias significativas en los mecanismos de almacenamiento de energía dependiendo del ion presente en el electrolito.

En la Figura 33 se presenta un ciclo de carga y descarga a una densidad de corriente de 0.1 mA/cm² para la muestra G-Li-MnO₂ evaluada en el electrolito Li₂SO₄. Se observa un comportamiento faradico simétrico, similar al registrado para la muestra D-Li-MnO₂ con el electrolito Li₂SO₄. Este resultado respalda la hipótesis de una posible transición de δ -MnO₂ a λ -MnO₂ durante el proceso.

Los resultados de capacitancia para las muestras D-Li-MnO₂ y G-Li-MnO₂, mostrados en la Figura 34, presentan una disminución gradual de la capacitancia conforme se incrementa la densidad de corriente aplicada. Este comportamiento contrasta con los resultados obtenidos al variar la velocidad de barrido, donde la muestra D-Li-MnO₂ en electrolito Na₂SO₄ mostró un aumento de capacitancia a mayores velocidades (Figura 32). Estas diferencias en el comportamiento capacitivo según el método de medición empleado destacan la importancia de utilizar técnicas complementarias para una evaluación completa. En particular, los ciclos de carga-descarga galvanostática (GCD) se considera como el método más fiable para determinar valores representativos de capacitancia, ya que proporcionan información más cercana a las condiciones reales de operación de los materiales. (Wang et al., 2016).

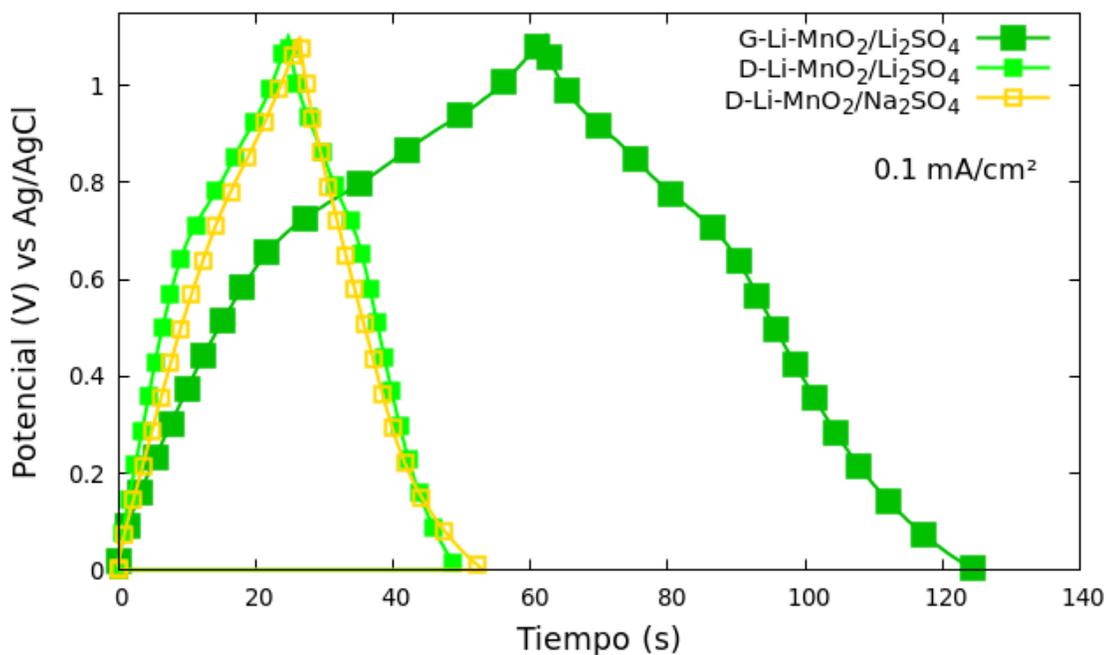


Figura 33. Ciclos de GCD de muestras de Li-MnO₂ a una corriente de 0.1 mA/cm²

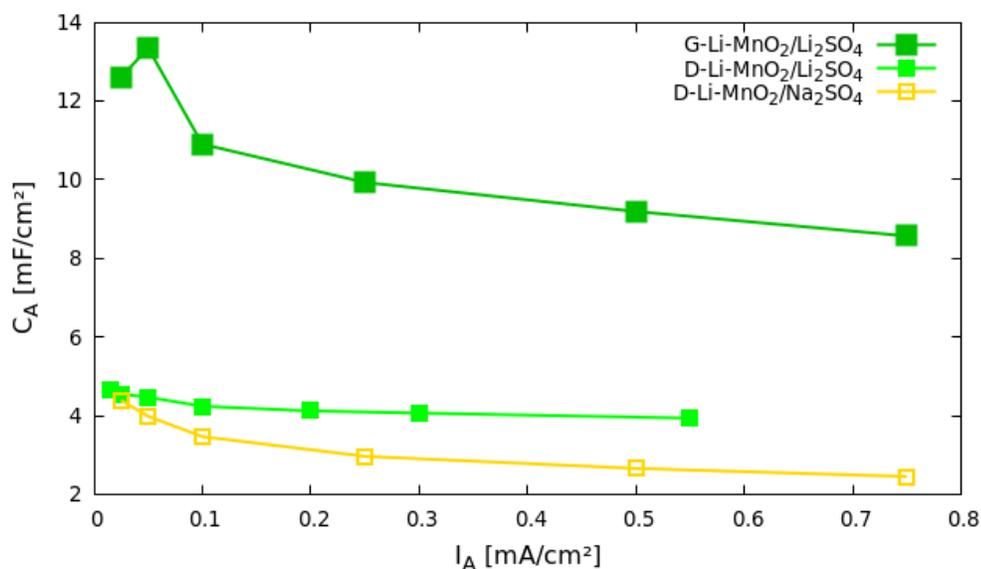


Figura 34. Capacitancias de D-Li-MnO₂/Na₂SO₄, D-Li-MnO₂/Li₂SO₄ y G-Li-MnO₂//Li₂SO₄ obtenidas a partir de la ciclos de GCD

3.4. Simulación computacional del MnO₂

Con el fin de abordar los objetivos propuestos en el presente proyecto e indagar en lo presentado en las Secciones 3.2.2 y 3.3.2, se llevaron a cabo simulaciones computacionales a partir del enfoque del DFT. En este contexto, se inició con un proceso de selección de grupo espacial, por lo que se estudiaron dos grupos espaciales, $P\bar{3}m1$ (Brousse et al., 2006) y $R\bar{3}m$ (Kitchaev et al., 2016), los cuales también consiguen generar la estructura laminar de la δ -MnO₂ pero han sido poco estudiados en la literatura. En mayor medida, los estudios de δ -MnO₂ se realizan utilizando el grupo espacial $P6_3/mmc$, el cuál corresponde a una estructura hexagonal (Alam et al., 2019; Ye et al., 2020; Lucht & Mendoza-Cortes, 2015; Ren et al., 2023). Estas geometrías se obtienen a partir de la base de datos proporcionadas en (Project, 2021a).

Se realizó una búsqueda sistemática de la configuración más estable del sistema, para posteriormente realizar el cálculo auto-consistente para determinar la energía electrónica. Posteriormente, se calcularon la densidad de estados y la estructura de bandas para las dos configuraciones de interés (véase Figura 62), lo que permitió caracterizar sus propiedades electrónicas fundamentales. Cada etapa del proceso computacional fue cuidadosamente verificada para garantizar la convergencia adecuada de todos los parámetros relevantes.

3.4.1. Optimización geométrica de los modelos MnO₂

Para comparar la energía electrónica total de distintos grupos espaciales se realizaron las simulaciones en el modelo bicapa de MnO₂. Estas simulaciones se hicieron con una supercelda, la cuál deja un espacio lo suficientemente grande entre los átomos sobre el eje *c* (aproximadamente 10 Å), enfocando sólo en la interacción entre dos capas de MnO₂. Los cálculos se realizaron con los grupos espaciales $P\bar{3}m1$, $R\bar{3}m$ y $P6_3/mmc$ y las propiedades electrónicas obtenidas se muestran en la Figura 63. En todos los cálculos se presenta el mismo número de átomos (2 de Mn y 4 de O) y enlaces, lo que cambian son sus posiciones en la celda unitaria. Se utilizó una energía de corte de 450 eV, con una malla Monkhorst-Pack de $12 \times 12 \times 1$, el funcional de intercambio y correlación de aproximaciones de gradiente generalizado (GGA) desarrollado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) y para la adecuada descripción de las propiedades electrónicas del MnO₂, se utilizó la corrección de Hubbard (U) para el átomo de Mn, con un valor de $U = 4$ eV.

Las energías de cada sistema forman la Tabla 3, mostrando que los grupos espaciales $P\bar{3}m1$ y $P6_3/mmc$ son el primer y segundo sistemas de menor energía, respectivamente.

Tabla 3. Energías de formación de bicapas

Grupo espacial	$P\bar{3}m1$	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$
eV	-42.46	-42.44	-42.37

3.4.2. Interacción con iones

Se seleccionaron los grupos espaciales que corresponden al de menor energía, en otras palabras, los más estables de acuerdo a la aproximación DFT+U. Estos sistemas fueron cargados con iones de Li, encontrando que el grupo espacial $P6_3/mmc$ es el sistema de menor energía, presentando una energía de -776.47 eV (0 eV de energía relativa) cuando se encuentra cargado con iones, en este caso, iones de Li, en contraste con el grupo espacial $P\bar{3}m1$, el cuál tiene una energía de -691.09 eV (85.39 eV, relativa al grupo $P6_3/mmc$). A su vez, el cálculo de C_Q y carga superficial mostró un mejor comportamiento para el sistema $P6_3/mmc$, véase Figura 64. Esto se debe a que en el grupo espacial $P6_3/mmc$ hay sitios octaédricos pero también sitios trigonales prismáticos. Ambos sitios tienen una coordinación de 6, su diferencia reside en su geometría, análogo a los estereoisómeros conformacionales, donde en una los

oxígenos están eclipsados (trigonal prismático) y en el otro no (octaédrico). En el caso del grupo $P\bar{3}m1$, existen sitios tetraédricos, estos tienen una menor coordinación (de 4 átomos) y son energéticamente menos favorables que sus contra partes con mayor coordinación (6 átomos). Cabe mencionar, que para estos cálculos se utilizó una supercelda aumentada en las direcciones x y y de 4×4 , una energía de corte de 450 eV, malla Monkhorst-Pack de $3 \times 3 \times 1$ alrededor de Gamma (Γ), el funcional PBE y un valor de $U = 4, 0$, para el Mn.

3.4.3. Cálculo de energía de formación

Para realizar el cálculo de la energía de formación utilizaron cuatro sistemas diferentes de MnO_2 con Na y/o con Li. Los sistemas evaluados se describen como los siguientes:

- $Na@MnO_2$.- Se refiere a MnO_2 como material prístino con átomos de Na intercalados
- $Li@MnO_2$.- Alude a MnO_2 con átomos de Li en la estructura
- $Li_Na@MnO_2$.- Se refiere a $Na@MnO_2$ que es cargado con átomos de Li
- $Na_Li@MnO_2$.- Describe el $Li@MnO_2$ con átomos Na intercalados

En las Tablas 4 y 5 se presentan las energías de formación calculadas para la inserción progresiva de átomos de Na y Li en la estructura, respectivamente. El estudio considera la intercalación de hasta 8 átomos, lo que corresponde a una relación de $\frac{1}{4}$ de átomos de Li/Na por cada átomo de Mn en la red. Este valor concuerda con los resultados experimentales reportados por Young et al. (2015) para materiales de óxido de manganeso (IV).

Tabla 4. Energía de formación, OCV y CAE para $Na_Li@MnO_2$

IONES	Energías de Formación (eV)	OCV (V)	CAE (Ah/g)
4 Li y 1 Na	-3.36	0.67	39.37
4 Li y 2 Na	-3.38	0.56	46.96
4 Li y 3 Na	-3.38	0.48	54.55
4 Li y 4 Na	-3.36	0.42	62.14

Tabla 5. Energía de formación, OCV y CAE para Li-Na@MnO₂

Iones	Energías de Formación (eV)	OCV (V)	CAE (Ah/g)
4 Na y 1 Li	-3.61	0.72	38.3
4 Na y 2 Li	-3.45	0.57	46.25
4 Na y 3 Li	-3.16	0.45	54.20
4 Na y 4 Li	-3.13	0.39	62.14

3.4.4. Voltaje de Circuito Abierto

Los datos obtenidos en los cálculos del OVC y CAE se muestran en las tablas 6 y 7. A su vez, los resultados del OCV calculado se muestran en la Figura 35. Se puede ver una tendencia en todos los casos a la disminución del OCV a medida que se aumenta el número de iones en el sistema, este es un comportamiento similar al que ocurre en las baterías. El incremento en el valor del OCV se debe a que, con el aumento de iones en la estructura, los iones primero se ubican en sitios estables. Con un mayor número de iones, estos se comienzan a insertar en sitios energéticamente menos favorables. Estos sitios son menos favorables debido a las repulsiones electrostáticas, aumento de tensión en el material y aumento del potencial químico (Petrovic, 2021), todo ello deriva en un mayor OCV. En relación a los resultados experimentales, se observa que para Na@MnO₂ la energía de formación es menor, respecto a Li@MnO₂, lo cuál podría explicar el proceso de EO de MnO, donde al electrooxidar con Na (Sección 3.2) se tiene una mayor área EO, respecto a la EO con Li (Sección 3.3).

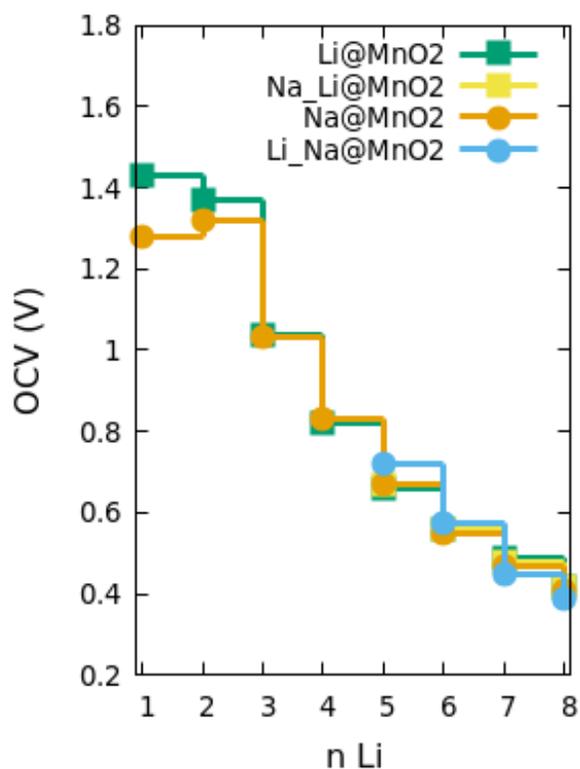
Tabla 6. Energía de formación, OCV y CAE con inserción de iones de Na en Na@MnO₂

Iones	Energías de Formación (eV)	OCV (V)	CAE (Ah/g)
1 ion	-3.81	3.81	7.95
2 iones	-3.91	1.96	15.89
3 iones	-3.94	1.31	23.84
4 iones	-3.94	0.99	31.79
5 iones	-3.84	0.77	39.73
6 iones	-3.75	0.63	47.68
7 iones	-3.67	0.52	55.62
8 iones	-3.60	0.45	63.57

En el caso de la CAE, tiene la tendencia esperada, donde esta aumenta a medida que se intercalan más átomos en la estructura. Para este cálculo se tomó como valor de z a la carga de Bader obtenida en la Sección 3.4.5. Para los casos de mezcla de Li y Na se utilizó un promedio de los valores de carga.

Tabla 7. Energía de formación, OCV y CAE con inserción de iones de Li en Li@MnO_2

iones	Energías de Formación (eV)	OCV (V)	CAE (Ah/g)
1 Li	-1.43	1.43	7.59
2 iones	-2.75	1.37	15.18
3 iones	-3.11	1.04	22.77
4 iones	-3.29	0.82	30.36
5 iones	-3.31	0.66	37.95
6 iones	-3.35	0.56	45.54
7 iones	-3.43	0.49	53.12
8 iones	-3.37	0.42	60.71

**Figura 35.** OCV calculado para MnO_2 con sólo iones de un tipo (Na@MnO_2 y Li@MnO_2) y con sus combinaciones (Na@MnO_2 con Li y Li@MnO_2 con Na).

3.4.5. Análisis de cargas

Para calcular la carga de los iones intercalados, se utilizó el análisis de carga de Bader (Henkelman Group, 2024). Este análisis parte de separar las moléculas en átomos. Se basa en separar los átomos tomando en cuenta su densidad electrónica, los límites entre cada átomo se encuentran definidos por superficies,

que son perpendiculares a la densidad electrónica, donde el gradiente de la densidad electrónica es cero, a estas superficies se les conoce como superficies de flujo cero. Al definir los límites entre cada átomo, el análisis de carga de Bader divide la densidad electrónica total en regiones asociadas a cada átomo, posteriormente se calcula la carga de un átomo integrando la densidad electrónica dentro de la región asignada a ese átomo. Al comparar con su carga inicial, se puede conocer cuánta carga se ha transferido o compartido entre los átomos vecinos.

Para este trabajo, de manera sistemática, se colocaron uno a uno iones dentro de la estructura bicapa, tras el cálculo de relajación de geometría se analiza la nueva configuración de mínima energía. En el inciso *a)* de la Figura 36 vemos la estructura después de 4 átomos de Li intercalados. Al calcular la carga por el método de Bader, se obtuvo que los átomos de Li tienen una carga de $0.89 e$, lo cuál muestra una carga cercana a $1 e$, por lo que sugiere una amplia transferencia de su carga. Para la intercalación de iones de Na en la estructura bicapa se siguió un proceso análogo al anteriormente mencionado. Obteniendo los resultados en *b)* de la Figura 36. El valor de la carga de Bader en los átomos de Na es de alrededor de $0.85 e$.

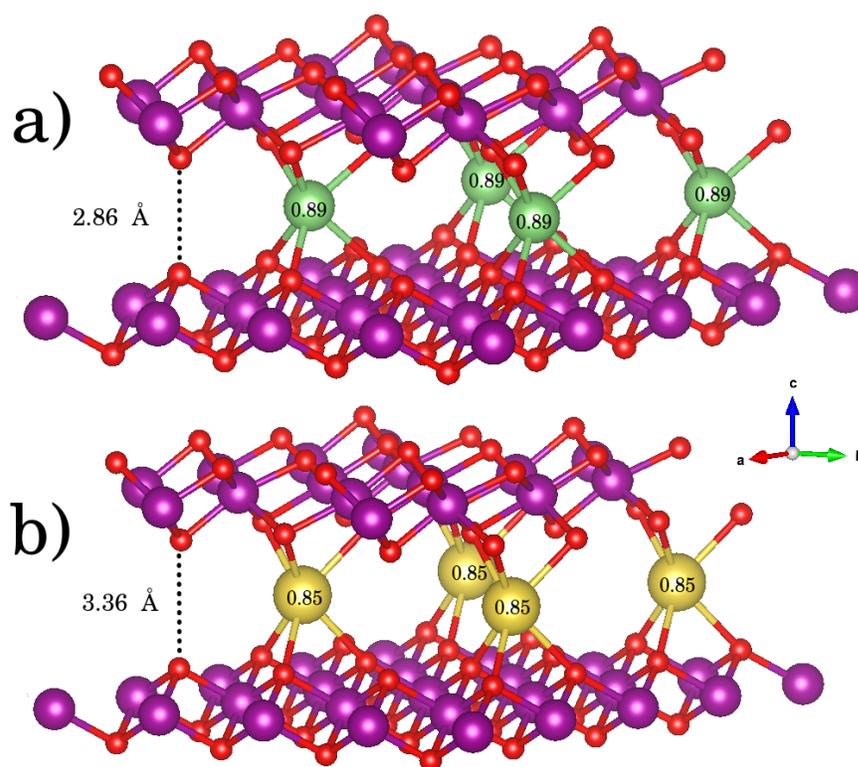


Figura 36. Estructuras de *a)* δ -MnO₂ de Li y *b)* δ -MnO₂ de Na. Los iones muestran su valor de carga obtenido con el análisis de Bader. El código de colores de los átomos corresponde a Li y Na, como esferas verdes y amarillas, respectivamente.

3.4.6. Cálculo de capacitancia cuántica y carga superficial

A medida que se fueron intercalando átomos dentro de la estructura de MnO_2 se calculó su C_Q y la carga superficial (CS). En la Figura 37 podemos ver los resultados obtenidos. En los incisos a) y c) de la Figura 37 podemos ver el cambio que ocurre en el comportamiento del MnO_2 desde que se intercala el primer átomo, de Na y Li, respectivamente. La C_Q , ahora es mayor en potenciales positivos, lo cuál indica un mayor almacenamiento de carga en el material si es utilizado como electrodo positivo o cátodo. Por consiguiente, vemos que la estructura $\delta\text{-MnO}_2$ debe contener Li ó Na para manifestar su utilidad en almacenamiento de energía. A medida que se intercalan más átomos el comportamiento es similar, sin embargo existe un poco aumentó de la C_Q y CS, a pesar que los átomos (Li y/o Na) se generan estados electrónicos disponibles. Los resultados del cálculo de la C_Q mostraron un comportamiento global similar para ambos tipos de $\delta\text{-MnO}_2$.

En el MnO_2 pristino, la mayor C_Q en voltajes menores a cero, se debe a los estados de la banda de valencia del MnO_2 pristino, principalmente debido a los orbitales $2p$ del oxígeno y los estados $3d$ del Mn. Esto es consecuencia de los estados que se encuentran ocupados en el sistema, que son energéticamente favorables y cercanos al nivel de Fermi. Al momento de introducir átomos de Li ó Na, la C_Q se mueve hacia potenciales positivos, este desplazamiento es debido al movimiento de la DOS del material. La DOS se desplaza debido a que los átomos de Li y Na, al ser metales alcalinos, tienden a donar electrones (a estados electrónicos más profundos). Los estados electrónicos del ion se incorporan a la banda de conducción, lo que aumenta la cantidad de estados por encima del nivel de Fermi. Lo cuál, provoca el aumento de C_Q por encima de 0 V.

3.4.7. Cálculo de diferencia de densidad de carga electrónica

En los cálculos de DFT, los gráficos de diferencia de carga (o gráficos de diferencia de densidad de carga electrónica) permiten visualizar cómo se redistribuyen los electrones cuando los átomos o moléculas forman enlaces. Estos mapas electrónicos, obtenidos al comparar la densidad de carga del sistema interactuante con la de sus componentes aislados, revelan zonas donde se gana o pierde densidad electrónica. Esta técnica resulta particularmente útil para visualizar y comprender la naturaleza de los enlaces, la transferencia de carga y los efectos de polarización dentro de un sistema.

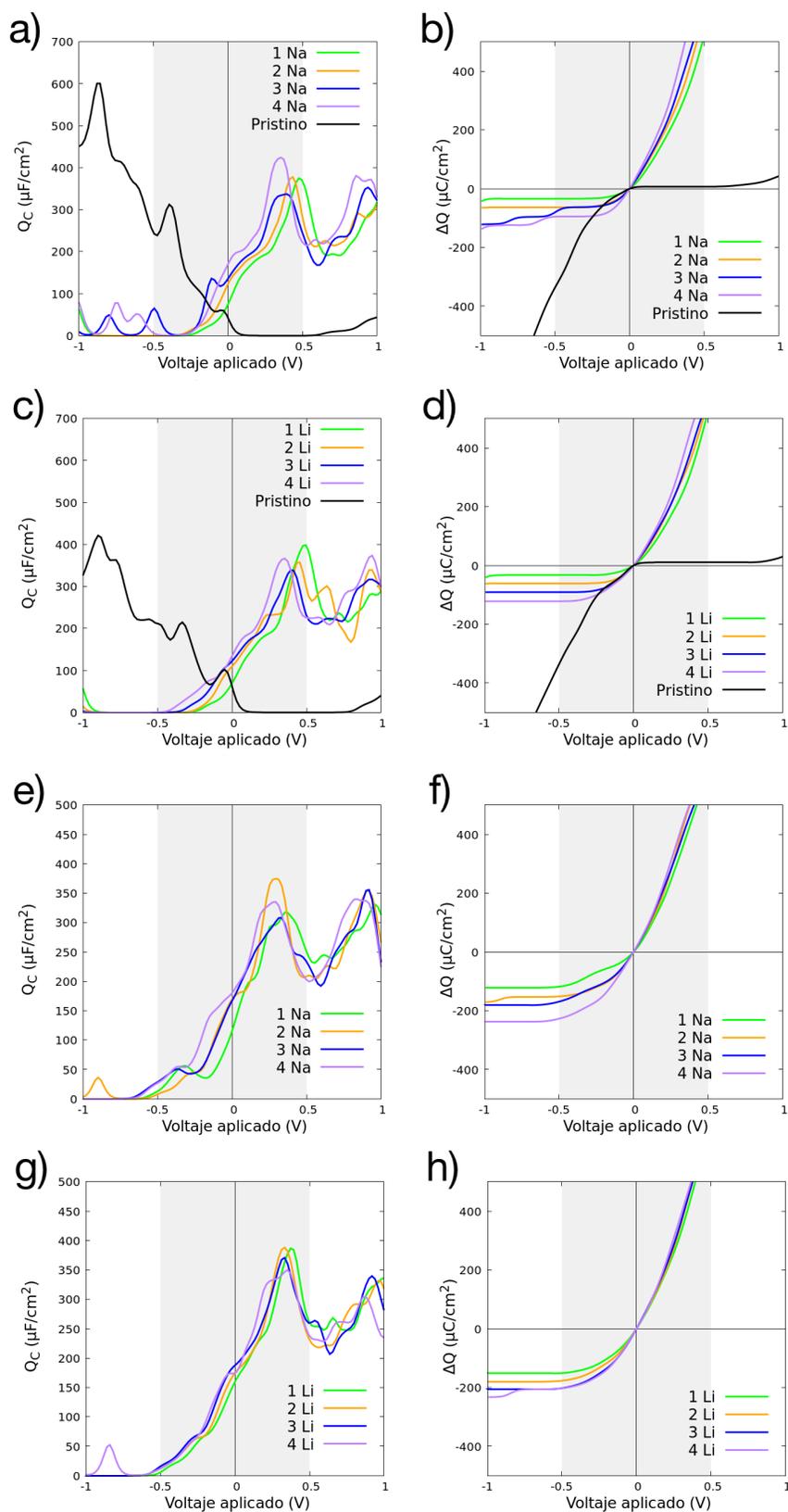


Figura 37. Cálculo de capacitancia cuántica en los cuatro sistemas de estudio. *a)* y *b)* son la capacitancia cuántica del MnO_2 a medida que se iba cargando con átomos de Na. De manera análoga para *c)* y *d)*, donde ahora es cargado con átomos de Li. *e)* y *f)* es un sistema de LiMnO_2 cargado con átomos de Na y finalmente, *g)* y *h)* es un sistema de NaMnO_2 cargado con átomos de Na

Un gráfico de diferencia de carga se obtiene mediante el cálculo de la densidad electrónica de un sistema combinado (por ejemplo, una molécula, una especie absorbida en una superficie, espacio o una molécula) a partir de sus componentes aislados (por ejemplo, un átomo o molécula individual y una superficie o un espacio interlaminar). Como resultado, la interacción conduce a una pérdida y/o ganancia de densidad electrónica en la región correspondiente del espacio. La densidad de carga esta dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{sistema}(r) - \sum_i^n \rho_i(r) \quad (13)$$

Donde $\Delta\rho(r)$ representa la diferencia de densidad de carga electrónica entre el sistema completo y la suma de sus componentes aislados, $\rho_{sistema}$ es corresponde a la densidad de carga electrónica del sistema completo en su estado interactivo, considerando todos los efectos de enlace o interacción entre sus componentes y $\rho_i(r)$ denota la densidad de carga electrónica de cada componente individual (átomo o molécula) en su estado aislado, antes de formar parte del sistema.

La Figura 38 muestra dos capas de MnO_2 con cuatro átomos de Li, las zonas amarillas se conocen como zonas de acumulación de carga e indican dónde ha incrementado la densidad de carga electrónica en el sistema aislado respecto a sus componentes aisladas. Estas zonas se sitúan entre el O y el Li, estando más cercano al O, mostrando el comportamiento esperado, ya que el O tiene un fuerte electronegatividad y el Li, como metal alcalino, tiene una mayor tendencia a donar su electrón. También es posible notar zonas donde la densidad electrónica disminuyó, siendo estas de color azul, conocidas como zonas de agotamiento de carga. Los átomos de Li muestran zonas de color azul alrededor de su línea ecuatorial. Estas zonas son geoméricamente los puntos más alejados a los átomos de O (arriba y abajo). El Li, al ceder su electrón de menor energía queda con una carga positiva, debido a que sus electrones de mayor energía se encuentran muy cercanos al núcleo.

En el caso de las capas de MnO_2 con cuatro átomos de Na (Figura 39) podemos ver un resultado similar, en donde el aumento de la densidad electrónica se encuentra principalmente en el enlace Na-O. Para el Na no se logran ver zonas de disminución cercanas al Na. Esto puede deberse al número atómico del átomo de Na. En comparación con el Li, el Na tiene un mayor número de electrones (3 y 11 e , respectivamente) y al tener un mayor número de electrones, y en orbitales tipo p , puede compensar de mejor manera la disminución de densidad electrónica.

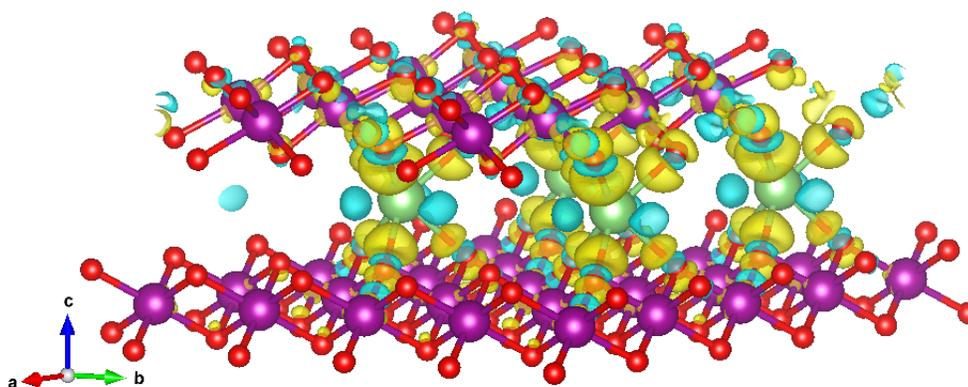


Figura 38. Diferencia de densidad de carga electrónica en Li@MnO₂

Estos resultados indican que, a pesar de que tanto las estructuras de Na@MnO₂ como de Li@MnO₂ tienen capacitancias cuánticas similares (Figura 37), cuando se calcula el $\Delta\rho$ de ambas estructuras, se muestra una mayor remoción de carga alrededor de los iones de Li⁺ en comparación con los iones de Na⁺. Esto podría deberse a que el mayor número de electrones en el átomo de Na permite compensar el intercambio electrónico hacia los átomos de O. En el caso del átomo de Li, debido a que tiene menos electrones que el Na, no se produce una compensación en la transferencia de electrones. Esto da lugar a la formación de una región con menor densidad electrónica alrededor del átomo de Li. La ausencia de electrones alrededor de los átomos de Na podría permitir la entrada e intercalación de iones de Li⁺, esto, aunado a un mayor espacio interlamilar que promueve una mayor capacidad de almacenamiento de carga.

Para profundizar en el comportamiento de los enlaces, se analizaron simultáneamente los resultados del análisis de carga de Bader y los mapas de diferencia de densidad electrónica. La Figura 38 revela una clara región de disminución de densidad electrónica alrededor del átomo de Li, indicando una transferencia significativa de carga hacia los átomos de oxígeno circundantes. Este hallazgo se corrobora cuantitativamente con el análisis de Bader, que muestra una carga neta de +0.90 e en el Li, demostrando que ha donado casi completamente su electrón de valencia.

Estos resultados confirman el marcado carácter iónico del enlace Li-O, donde la casi total transferencia del electrón del Li genera una zona de acumulación de carga en los oxígenos vecinos. Este efecto inductivo no solo afecta la distribución electrónica local, sino que también influye en los centros metálicos de la estructura de MnO₂

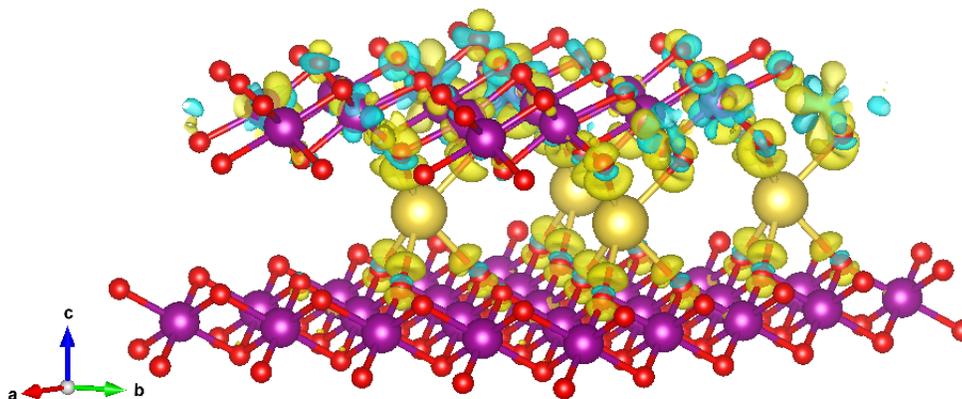


Figura 39. Diferencia de densidad de carga electrónica en estructura de Na@MnO₂

Una menor zona de agotamiento alrededor de Na sugiere que una menor transferencia de electrones de Na al oxígeno, en otras palabras, el Na retiene una mayor cantidad de su densidad electrónica en comparación con el Li (Figuras 39 y 38 respectivamente). Esto es coherente con el análisis de Bader, donde el Na tiene una carga positiva ligeramente menor de $+0.85 e$ en comparación con el Li, sin embargo, el enlace sigue teniendo un carácter mayormente iónico, como lo indica la carga Bader positiva del Na. Así mismo, en el Na se tiene una distribución de electrones más deslocalizada alrededor del Na, lo que podría explicar la ausencia de una zona de agotamiento clara. Un perfil lineal en el archivo de la función de localización del electrón nos muestra un valor promedio de 0.68, menor al valor en el Li (0.69), por lo que se muestra una localización parcial, cercana a un átomo de O. Esto concuerda con los resultados de la mayor localización de electrones en el Li respecto al Na.

3.4.8. Simulaciones de dinámica molecular de primeros principios (AIMD)

Para el cálculo de la dinámica molecular de primeros principios (*AIMD* por sus siglas en inglés) se empleó el software VASP. Se realizó a una temperatura $T = 333 \text{ K}$ (temperatura de operación estándar más alta comúnmente utilizada, Shokry (2014); Wang et al. (2017)), utilizando 5000 pasos y esto con un paso de tiempo de 1.5 femtosegundos (fs), valores que controlan la duración de la simulación y la frecuencia a la cual las posiciones y velocidades de los átomos son actualizadas (debido a que la dinámica de los átomos ocurren a pequeñas escalas de tiempo, en AIMD se utilizan valores en el orden de femtosegundos, comúnmente de 1 fs a 5 fs). Se utilizaron cuatro tipos de estructuras δ -MnO₂ modeladas, las cuáles son Na@MnO₂, Li.Na@MnO₂, Li@MnO₂ y Na.Li@MnO₂.

3.4.8.1. Desplazamiento cuadrado medio

Con los datos obtenidos del cálculo de AIMD se obtuvo el desplazamiento cuadrado medio (*MSD*, por sus siglas en inglés). Este valor estadístico mide la distancia, promedio, que se desplazan de su sitio los átomos de interés en función del tiempo.

Se define como:

$$MSD = \langle r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N [r_i(t + t_0) - r_i(t_0)]^2 \quad (14)$$

Donde N es el número de átomos, $r_i(t + t_0)$ y $r_i(t_0)$ son las posiciones del i -ésimo átomo a tiempos $t + t_0$ y t_0 , respectivamente.

Los resultados mostraron un interesante comportamiento, el cuál se puede observar en la Figura 40. En la simulación de Li_Na@MnO_2 se observa que a medida que pasa el tiempo, el desplazamiento medio del Li en la estructura Na@MnO_2 va en aumento, lo cuál indica una mayor difusión de los átomos de Li dentro de la estructura.

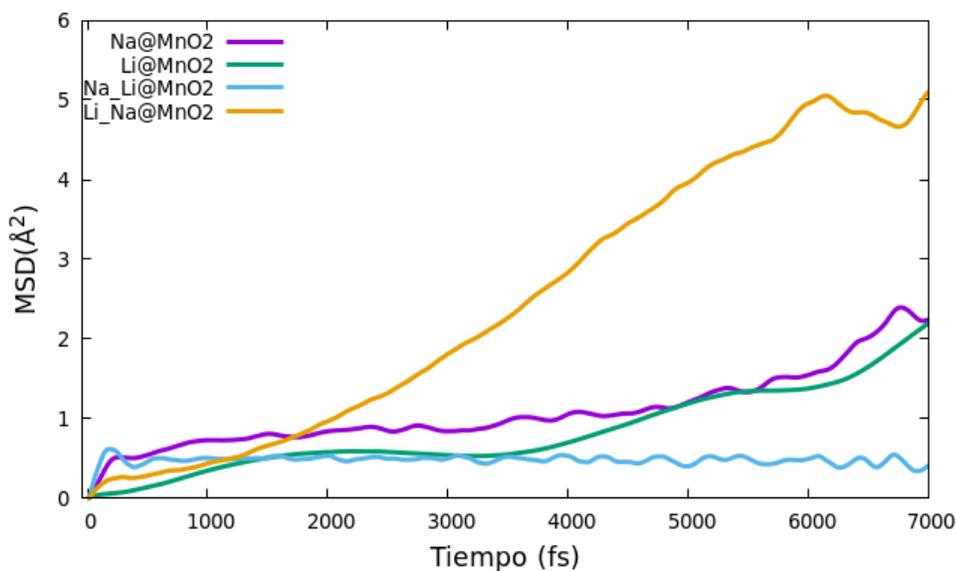


Figura 40. Curvas de MSD

Para las estructuras de Na@MnO_2 y Li@MnO_2 vemos un comportamiento parecido entre ambas, donde el MSD se mantiene constante a $t < 3000$ fs, para después aumentar hasta un valor de $MSD = 2 \text{ \AA}^2$ al finalizar la simulación. En el caso de Na_Li@MnO_2 vemos un MSD bajo, debajo de $MSD = 1 \text{ \AA}^2$, lo cuál se observa ya que la gráfica no presenta un crecimiento notorio. Esto indica que el Na se encuentra

confinado en la estructura de Li@MnO_2 .

3.4.8.2. Cálculo de coeficientes de difusión en los iones

El coeficiente de difusión consiste en una cantidad física que describe qué tan rápida y eficientemente se mueven, o difunden, partículas (átomos, moléculas o iones) a través de un medio. Es la medida de la tasa de movimiento de partículas en regiones de mayor concentración a zonas con menor concentración por movimiento aleatorio mediado por temperatura.

El coeficiente de difusión puede vincularse con el MSD con la ecuación de relación de Einstein:

$$D(t) = \frac{1}{2n} \frac{d}{dt} MSD(t) \quad (15)$$

Donde n es la dimensionalidad del sistema. Esta ecuación muestra que el $D(t)$ es proporcional a la pendiente del $MSD(t)$. Los resultados que se obtuvieron se presentan en la figura 41.

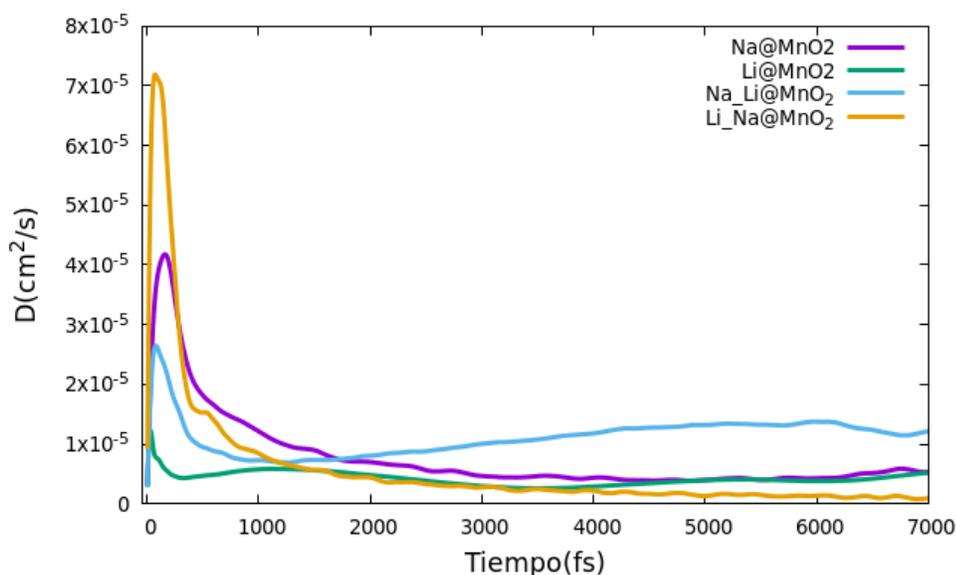


Figura 41. Curvas de coeficientes de difusión de estructuras simuladas

Los cuatro modelos mostraron resultados distintos respecto al valor máximo, empezando con la estructura Li@MnO_2 ($1.22 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), seguido de Na_Li@MnO_2 ($2.69 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), posteriormente Na@MnO_2

($4.18 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) y al final, con el mayor valor de coeficiente de difusión, la estructura de $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{MnO}_2$ ($7.23 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Los cálculos de los coeficientes de difusión mostraron resultados comparables con el trabajo experimental, donde la estructura de $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{MnO}_2$ presentó el mayor coeficiente de difusión ($7.23 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), de igual manera, experimentalmente, las estructuras de $\text{Na}-\delta\text{-MnO}_2/\text{Li}_2\text{SO}_4$ mostraron los mayores valores de capacitancia, y a su vez, las contribuciones debidas a la difusión también fueron mayores. Esto tiene explicación en el mayor espacio interlaminar que proporcionado por la $\delta\text{-MnO}_2$ de Na, y a mayor homogeneidad de crecimiento en la muestra, que da lugar a una mayor área activa. Las animaciones de las simulaciones se encuentran en un repositorio en línea :

<https://repositoriobiblioteca.cicese.mx/jspui/handle/123456789/46>

Capítulo 4. Conclusiones

En este estudio se demostró que la incorporación de Li^+ y Na^+ en la estructura $\delta\text{-MnO}_2$ mejora significativamente el desempeño en el almacenamiento de energía para electrodos utilizados en supercapacitores. Para ello, se electrooxidaron mediante voltamperometría cíclica depósitos de MnO de 100 y 300 nm de espesor sobre sustratos de acero inoxidable. Las muestras procesadas, evaluadas con diferentes iones (Li^+ y Na^+), mostraron mediante caracterización la formación de la estructura $\delta\text{-MnO}_2$. Complementariamente, se realizaron simulaciones DFT de la estructura $\delta\text{-MnO}_2$ con átomos de Li y Na intercalados, calculando parámetros clave como energía de formación, voltaje de circuito abierto, capacidad de carga (C_Q), cambios en la densidad de carga electrónica y coeficientes de difusión.

Los resultados principales revelan que se logró obtener la fase laminar de MnO_2 a partir de depósitos delgados y gruesos de MnO depositados por ALD, mediante un proceso controlado de electrooxidación. Este método permitió la formación de estructuras laminares con iones de Li o Na actuando como pilares estructurales.

Un hallazgo relevante fue que las propiedades de almacenamiento para la estructura laminar con pilares de Na mostraron mejora al emplear electrolitos acuosos de Li en comparación con los de Na. Para las estructuras con pilares de Li, se observó que mantienen valores de capacitancia consistentes incluso al aumentar las velocidades de carga y descarga.

Las simulaciones computacionales mostraron mayor difusión de Li en la estructura laminar con pilares de Na. Este resultado teórico concuerda con las observaciones experimentales.

En el aspecto sintético, se logró producir $\delta\text{-MnO}_2$ (birnesita) de Na mediante voltamperometría cíclica partiendo de MnO depositado por ALD, confirmado mediante espectroscopia Raman, XRD y SEM. Paralelamente, se sintetizó la estructura $\delta\text{-MnO}_2$ de Li usando el mismo enfoque.

Las evaluaciones electroquímicas mostraron que las $\delta\text{-MnO}_2$ de Na presentan mayor capacitancia con Li_2SO_4 1M versus Na_2SO_4 1M. El método de Dunn reveló un aumento en el almacenamiento de carga mediante procesos lentos para el sistema $\text{Na-MnO}_2/\text{Li}_2\text{SO}_4$.

Los cálculos DFT indicaron que la formación de Na-MnO_2 es energéticamente más favorable que Li-MnO_2 . Los cálculos AIMD demostraron que el coeficiente de difusión de Li es significativamente mayor en la $\delta\text{-MnO}_2$ dopada con Na, concordando con los resultados electroquímicos donde $\text{Na-MnO}_2/\text{Li}_2\text{SO}_4$ mostró capacitancias superiores.

4.1. Perspectivas a Futuro

Para entender la diferencia entre la formación de δ -MnO₂ de Li en contraste con δ -MnO₂ de Na se puede utilizar un equipo de Espectrometría de Fotoelectrones inducidos por rayos X (*XPS*, por sus siglas en inglés) acoplado con una fuente de átomos (*Ar* u otro elemento) para obtener un perfil de profundidad en la muestra. Esta técnica primeramente nos permitirá conocer la distribución de los iones (Li o Na) dentro del MnO, de igual manera proporcionaría información de cómo ocurre la electrooxidación del MnO, debido a que, como se observó en las Figuras 13 y 28, las estructuras de las muestras G-Na-MnO₂ y G-Li-MnO₂ presentan claras diferencias, por lo que se espera que el mecanismo por el cual se forman sea diferente. Aunado, se puede emplear la microscopía de transmisión electrónica (extrayendo mecánicamente material de la muestra) para observar la interfaz entre el MnO y el MnO₂, a su vez, así como la técnica de difracción de electrones en área selecta (SAED) para corroborar la estructura cristalina de δ -MnO₂, sin tener la emisión de difracción de rayos X provocada por el MnO precursor.

Literatura citada

- Alam, K., Seriani, N., & Sen, P. (2019). α -mno₂ under pressure: Possible route to δ -mno₂. *Materials Research Express*, 6(7), 076108. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab145c>.
- Ammundsen, B., Desilvestro, J., Groutso, T., Hassell, D., Metson, J. B., Regan, E., Steiner, R., & Pickering, P. J. (2000). Formation and structural properties of layered limno₂ cathode materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(11), 4078. <https://doi.org/10.1149/1.1394022>.
- Arfeen, Z. A., Abdullah, M. P., Hassan, R., Othman, B. M., Siddique, A., Rehman, A. U., & Sheikh, U. U. (2020). Energy storage usages: Engineering reactions, economic-technological values for electric vehicles—a technological outlook. *International Transactions on Electrical Energy Systems*, 30(9), e12422. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/2050-7038.12422>.
- Armstrong, A. R. & Bruce, P. G. (1996). Synthesis of layered limno₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 381(6582), 499–500. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/381499a0>.
- Baraket, A., Lee, M., ZINE, N., Yaakoubi, N., Trivella, M., Elaissari, A., & Sigaud, M. (2014). A flexible label-free biosensor sensitive and selective to tnf- α : Application for chronic heart failure. *Sensors Transducers Journal and Magazine*, 1726, 15–21. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2016.09.023>.
- Berezin, F. A. & Shubin, M. (2012). *The Schrödinger Equation*, volume 66. Springer Science & Business Media.
- Bernardini, S., Bellatreccia, F., Casanova, A., Della, G., & Sodo, A. (2019). Raman spectra of natural manganese oxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 50(6), 873–888. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jrs.5583>.
- Bhat, S. A., Kumar, V., Kumar, S., Atabani, A., Anjum Badruddin, I., & Chae, K.-J. (2023). Supercapacitors production from waste: A new window for sustainable energy and waste management. *Fuel*, 337, 127125. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127125>.
- Boonpakdee, D., Guajardo Yévenes, C. F., Surareungchai, W., & La-o vorakiat, C. (2018). Exploring non-linearities of carbon-based microsupercapacitors from an equivalent circuit perspective. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 7162–7167. <https://doi.org/10.1039/C8TA01995A>.
- Brousse, T., Bélanger, D., & Long, J. W. (2015). To be or not to be pseudocapacitive? *Journal of The Electrochemical Society*, 162(5), A5185. <https://doi.org/10.1149/2.0201505jes>.
- Brousse, T., Toupin, M., Dugas, R., Athouël, L., Crosnier, O., & Bélanger, D. (2006). Crystalline mno₂ as possible alternatives to amorphous compounds in electrochemical supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12), A2171. <https://doi.org/10.1149/1.2352197>.
- Brown, T. (2009). *Chemistry: The Central Science*. Pearson Education.
- Ceder, G. & Mishra, S. K. (1999). The stability of orthorhombic and monoclinic-layered limno₂. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(11), 550. <https://doi.org/10.1149/1.1390900>.
- Chakraborty, B. & Nair, H. T. (2021). Chapter 4 - theoretical insight for supercapacitors based on 2d materials from dft simulations. In Rout, C. S. & Late, D. J., editors, *Fundamentals and Supercapacitor Applications of 2D Materials*, (pp. 105–128). Elsevier.
- Chen, G. Z. (2013). Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3), 245–255. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.04.001>.

- Chen, G. Z. (2017). Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores. *International Materials Reviews*, 62(4), 173–202. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1240914>.
- Dai, Y., Wang, K., & Xie, J. (2007). From spinel Mn₃O₄ to layered nanoarchitectures using electrochemical cycling and the distinctive pseudocapacitive behavior. *Applied Physics Letters*, 90(10), 104102. <https://doi.org/10.1063/1.2711286>.
- Drits, V. A., Silvester, E., Gorshkov, A. I., & Manceau, A. (1997). Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. results from x-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *American Mineralogist*, 82(9-10), 946–961. <https://doi.org/doi:10.2138/am-1997-9-1012>.
- El Periódico de la Energía (2023). La inversión mundial en energías limpias se dispara un 17 % y alcanza los 1,8 billones de dólares en 2023. <https://elperiodicodelaenergia.com/la-inversion-mundial-en-energias-limpias-se-dispara-un-17-y-alcanza-los-18-billones-de-dolares-en-2023/>. Consultado el día 17 de diciembre de 2024.
- Elmi, C., Post, J. E., Heaney, P. J., & Ilton, E. S. (2021). Effects of pH and Ca exchange on the structure and redox state of synthetic Na-birnessite. *American Mineralogist*, 106(1), 15–27. <https://doi.org/doi:10.2138/am-2020-7112>.
- Eric J. Wu, P. D. T. & Ceder, G. (1998). Size and charge effects on the structural stability of limo₂ (m = transition metal) compounds. *Philosophical Magazine B*, 77(4), 1039–1047. <https://doi.org/10.1080/13642819808206403>.
- Farma, R., Winalda, B., & Apriyani, I. (2022). The Self-Adhesive Properties of Carbon Activated-Like Shape Coin Derived From Palmae Plant Waste and Used as High-Performance Supercapacitor Electrodes. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 20(2), 020902. <https://doi.org/10.1115/1.4056268>.
- Gallo, A., Simões-Moreira, J., Costa, H., Santos, M., & Moutinho dos Santos, E. (2016). Energy storage in the energy transition context: A technology review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 800–822. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.028>.
- Ghoniem, A. F. (2011). Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(1), 15–51. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.02.006>.
- Guan, L., Yu, L., & Chen, G. Z. (2016). Capacitive and non-capacitive faradaic charge storage. *Electrochimica Acta*, 206, 464–478. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.213>.
- Henkelman Group (2024). Bader charge analysis code. <https://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>. Consultado el día 23 de septiembre de 2024.
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review Journals Archive*, 136, B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- International Renewable Energy Agency (IRENA) (2024). Weto energy supply data by topic: Energy transition. <https://www.irena.org/Data/View-data-by-topic/Energy-Transition/WETO-Energy-Supply>. Consultado el día 30 de septiembre de 2024.
- Jiang, Y. & Liu, J. (2019). Definitions of pseudocapacitive materials: A brief review. *Energy & Environmental Materials*, 2(1), 30–37. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/eem2.12028>.

- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1997). Powder diffraction file. *Crystallography Data Card*. JPDS_80_1098.
- Kim, S., Kang, J. S., Joo, H., Sung, Y.-E., & Yoon, J. (2020). Understanding the behaviors of λ -mno₂ in electrochemical lithium recovery: Key limiting factors and a route to the enhanced performance. *Environmental Science & Technology*, 54(14), 9044–9051. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07646>.
- Kim, S., Lee, J., Kang, J. S., Jo, K., Kim, S., Sung, Y.-E., & Yoon, J. (2015). Lithium recovery from brine using a -mno₂/activated carbon hybrid supercapacitor system. *Chemosphere*, 125, 50–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.024>.
- Kitchaev, D. A., Dacek, S. T., Sun, W., & Ceder, G. (2017). Thermodynamics of phase selection in mno₂ framework structures through alkali intercalation and hydration. *Journal of the American Chemical Society*, 139(7), 2672–2681. PMID: 28140575, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11301>.
- Kitchaev, D. A., Peng, H., Liu, Y., Sun, J., Perdew, J. P., & Ceder, G. (2016). Energetics of mno₂ polymorphs in density functional theory. *Physical Review B*, 93, 045132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.045132>.
- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review Journals Archive*, 140, A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Komaba, S., Tsuchikawa, T., Ogata, A., Yabuuchi, N., Nakagawa, D., & Tomita, M. (2012). Nano-structured birnessite prepared by electrochemical activation of manganese(iii)-based oxides for aqueous supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 59, 455–463. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.098>.
- Koohi-Fayegh, S. & Rosen, M. (2020). A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage*, 27, 101047. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>.
- Lopano, C. L., Heaney, P. J., Post, J. E., Hanson, J., & Komarneni, S. (2007). Time-resolved structural analysis of K- and Ba-exchange reactions with synthetic Na-birnessite using synchrotron X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 92(2-3), 380–387. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2242>.
- Lucht, K. P. & Mendoza-Cortes, J. L. (2015). Birnessite: A layered manganese oxide to capture sunlight for water-splitting catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(40), 22838–22846. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07860>.
- Luo, J.-Y. & Xia, Y.-Y. (2007). Aqueous lithium-ion battery $\text{Li}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with high power and energy densities as well as superior cycling stability**. *Advanced Functional Materials*, 17(18), 3877–3884. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.200700638>.
- Mai, L., Li, H., Zhao, Y., Xu, L., Xu, X., Luo, Y., Zhang, Z., Ke, W., Niu, C., & Zhang, Q. (2013). Fast ionic diffusion-enabled nanoflake electrode by spontaneous electrochemical pre-intercalation for high-performance supercapacitor. *Scientific reports*, 3(1), 1718. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/srep01718>.
- Mishra, S. K. & Ceder, G. (1999). Structural stability of lithium manganese oxides. *Physical Review B*, 59, 6120–6130. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.6120>.
- Mitali, J., Dhinakaran, S., & Mohamad, A. (2022). Energy storage systems: a review. *Energy Storage and Saving*, 1(3), 166–216. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enss.2022.07.002>.

- Naresh, R., Pol, V. G., & Ragupathy, P. (2023). Energy storage mechanism, advancement, challenges, and perspectives on vivid manganese redox couples. *Energy Advances*, 2, 948–964. <https://doi.org/10.1039/D3YA00102D>.
- Olabi, A. & Abdelkareem, M. (2021). Energy storage systems towards 2050. *Energy*, 219, 119634. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119634>.
- Olabi, A., Onumaegbu, C., Wilberforce, T., Ramadan, M., Abdelkareem, M. A., & Al – Alami, A. H. (2021). Critical review of energy storage systems. *Energy*, 214, 118987. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118987>.
- Olabi, A. G., Abbas, Q., Abdelkareem, M. A., Alami, A. H., Mirzaeian, M., & Sayed, E. T. (2023). Carbon-based materials for supercapacitors: Recent progress, challenges and barriers. *Batteries*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/batteries9010019>.
- Petrovic, S. (2021). *Battery technology crash course*. Springer. Consultado el día 03 de septiembre de 2024.
- Project, M. (2021a). Materials data for mn-o compounds. <https://legacy.materialsproject.org/#search/materials/{%22nelements%22%3A2,%22elements%22%3A%22Mn-0%22\}}>. Consultado el día 03 de octubre de 2024.
- Project, M. (2021b). Materials data for mp-1274793 (mno). <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-1274793/>. Consultado el día 03 de octubre de 2024.
- Qiu, C., Liu, J., Liu, H., Zhu, X., Xue, L., Li, S., Ni, M., Zhao, Y., Wang, T., Savilov, S. V., Aldoshin, S. M., & Xia, H. (2022). Suppressed layered-to-spinel phase transition in -mno₂ via van der waals interaction for highly stable zn/mno₂ batteries. *Small Methods*, 6(12), 2201142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smt.202201142>.
- Rahm, M., Hoffmann, R., & Ashcroft, N. W. (2016). Atomic and ionic radii of elements 1–96. *Chemistry – A European Journal*, 22(41), 14625–14632. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/chem.201602949>.
- Reed, J., Ceder, G., & Ven, A. V. D. (2001). Layered-to-spinel phase transition in lix mno₂. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(6), A78. <https://doi.org/10.1149/1.1368896>.
- Ren, M., Zhu, Z., Liang, Z., Huang, Y., Zhang, T., Hou, M., Zhang, K., Chen, Z., He, Y., Ma, Z., Chen, J., & Li, F. (2023). Whole-voltage-range solid-solution reaction in layered oxide cathode of sodium-ion batteries. *Small*, 19(49), 2304187. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/smll.202304187>.
- Sachdev, R. & Sherman, L. (2024). Orrick energy storage update 2024: A global portrait of surging growth. <https://www.orrick.com/en/Insights/2024/04/Orrick-Energy-Storage-Update-2024-A-Global-Portrait-of-Surging-Growth>. Consultado el día 30 de septiembre de 2024.
- Samal, R., Chakraborty, B., & Rout, C. S. (2019). Understanding the phase dependent energy storage performance of MnO₂ nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 126(4), 045112. <https://doi.org/10.1063/1.5119688>.
- Scheitenberger, P., Brimaud, S., & Lindén, M. (2021). Xrd/raman spectroscopy studies of the mechanism of (de)intercalation of na⁺ from/into highly crystalline birnessite. *Materials Advances*, 2, 3940–3953. <https://doi.org/10.1039/D1MA00161B>.

- Sharma, S. & Chand, P. (2023). Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *Results in Chemistry*, 5, 100885. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100885>.
- Sheinbaum, C. (2024). La estrategia nacional del sector eléctrico garantizará energía a todas y todos los mexicanos. <https://www.gob.mx/presidencia/prensa/la-estrategia-nacional-del-sector-electrico-garantizara-energia-a-todas-y-todos-los-mexicanos-presidenta-claudia-sheinbaum>. Consultado el día 10 de noviembre de 2024.
- Shokry, H. (2014). Molecular dynamics simulation and quantum chemical calculations for the adsorption of some azo-azomethine derivatives on mild steel. *Journal of Molecular Structure*, 1060, 80–87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.12.030>.
- Sun, X., Duffort, V., Mehdi, B. L., Browning, N. D., & Nazar, L. F. (2016). Investigation of the mechanism of mg insertion in birnessite in nonaqueous and aqueous rechargeable mg-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 28(2), 534–542. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03983>.
- Wang, C. C., Tan, J. Y., & Liu, L. H. (2017). Ab initio molecular dynamics study of temperature and pressure-dependent infrared dielectric functions of liquid methanol. *AIP Advances*, 7(3), 035115. <https://doi.org/10.1063/1.4978899>.
- Wang, J., Polleux, J., Lim, J., & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in tio₂ (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14925–14931. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>.
- Wang, R., Li, X., Nie, Z., Zhao, Y., & Wang, H. (2021). Metal/metal oxide nanoparticles-composited porous carbon for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 38, 102479. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102479>.
- Wang, Y., Song, Y., & Xia, Y. (2016). Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical Society Reviews*, 45, 5925–5950. <https://doi.org/10.1039/C5CS00580A>.
- Xia, Y. & Yoshio, M. (1996). An investigation of lithium ion insertion into spinel structure li-mn-o compounds. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3), 825. <https://doi.org/10.1149/1.1836544>.
- Yang, E., Kim, H., Kim, S., Kim, I., Kim, J., Ji, H., Choi, J. W., & Jung, Y. (2018). Origin of unusual spinel-to-layered phase transformation by crystal water. *Chemical Science*, 9, 433–438. <https://doi.org/10.1039/C7SC04114D>.
- Ye, X., Jiang, X., Chen, L., Jiang, W., Wang, H., Cen, W., & Ma, S. (2020). Effect of manganese dioxide crystal structure on adsorption of so₂ by dft and experimental study. *Applied Surface Science*, 521, 146477. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146477>.
- Young, M. J., Neuber, M., Cavanagh, A. C., Sun, H., Musgrave, C. B., & George, S. M. (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(14), A2753. <https://doi.org/10.1149/2.0671514jes>.
- Zhao, Y., Chang, C., Teng, F., Zhao, Y., Chen, G., Shi, R., Waterhouse, G. I. N., Huang, W., & Zhang, T. (2017). Defect-engineered ultrathin -mno₂ nanosheet arrays as bifunctional electrodes for efficient overall water splitting. *Advanced Energy Materials*, 7(18), 1700005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201700005>.

- Zhao, Y., Fang, Q., Zhu, X., Xue, L., Ni, M., Qiu, C., Huang, H., Sun, S., Li, S., & Xia, H. (2020). Structure reinforced birnessite with an extended potential window for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, *8*, 8969–8978. <https://doi.org/10.1039/D0TA01480J>.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., & Wu, N. (2013). Nanostructured carbon–metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, *5*, 72–88. <https://doi.org/10.1039/C2NR32040A>.
- Özdoğan, C. & Kökten, H. (2022). An approach for quantum capacitance of graphene, carbon nanotube, silicene and hexagonal boron nitride nanoscale supercapacitors by non-equilibrium green's function method. *FlatChem*, *31*, 100313. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100313>.

Anexo

1 Fundamentos de la teoría del funcional de la densidad

Desde su desarrollo, la función de onda del electrón (ecuación de Schrödinger) se ha querido utilizar para describir sistemas de muchos átomos (Berezin & Shubin, 2012). Sin embargo, la escalabilidad del uso de la misma se encuentra limitado debido a su falta de solución analítica en sistemas más grandes que el átomo de hidrógeno (problema de tres cuerpos). Para ello se han encontrado y usado aproximaciones que se acercan mucho a la solución real. Estos sofisticados métodos se basan en la expansión de la función de onda en determinantes de Slater, donde el más simple es el método Hartree-Fock, y otros métodos más refinados se conocen como métodos post-Hartree-Fock. Sin embargo, trabajar con estas aproximaciones para un sistema de muchos átomos es complicado, debido a que requiere de mucho poder computacional. Es por ello que se empezaron a buscar nuevas formas de poder describir sistemas de polielectrónico, de manera precisa, sin tener que usar la función de onda del electrón y que logre optimizar los recursos computacionales.

1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

En el año 1964, los investigadores Hohenberg & Kohn (1964) proponen la existencia de una densidad electrónica, la cuál describe a un sistema y es única.

El primer teorema (existencia) demuestra que un sistema de muchos electrones se encuentra descrito por una única densidad electrónica, la cuál tiene 3 coordenadas espaciales. La utilización del funcional de la densidad, reduce un sistema de N electrones con $3N$ coordenadas en el espacios, a sólo 3 coordenadas espaciales.

Sea $n(r)$ la densidad electrónica de un sistema, con Ψ normalizada, definida como:

$$n(r) = N \int d^3r_2 (\Psi^*(n_1, n_2, \dots, n_N) \Psi(n_1, n_2, \dots, n_N)) \dots \int d^3r_N (\Psi^*(n_1, n_2, \dots, n_N) \Psi(n_1, n_2, \dots, n_N))$$

Donde la Ψ del estado basal esta definida como:

$$\Psi_0 = \Psi[n_0]$$

Para demostrar que solo existe una n_0 única para un sistema se va a *reductio ad absurdum*. Suponemos otro sistema, con una función Ψ' y un potencial externo \hat{V}' , el cuál está descrito por $n(r)$. La mínima energía del sistema de función Ψ' es:

$$E' = (\Psi', \hat{H}'\Psi') < (\Psi, \hat{H}'\Psi) = (\Psi, (\hat{H} + \hat{V}' - \hat{V})\Psi)$$

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)]n(r)dr \quad (16)$$

De la misma manera, la energía del estado base para un sistema con función Ψ , con un potencial \hat{V} es:

$$E = (\Psi, \hat{H}\Psi) < (\Psi', \hat{H}\Psi') = (\Psi', (\hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}')\Psi')$$

$$E < E' - \int [v'(r) - v(r)]n(r)dr \quad (17)$$

Juntando las ecuaciones 16 y 17 encontramos que:

$$E + E' < E' + E$$

Donde vemos que se llega a una contradicción (las energías son escalares, y los escalares conmutan).

Por lo tanto, dos diferentes potenciales no pueden dar origen a la misma densidad electrónica.

El segundo teorema (funcional de la energía), establece que existe un potencial universal $F[n]$ de la densidad electrónica $n(r)$ a la cuál el funcional total de la energía $E[n]$ es minimizado con la verdadera densidad electrónica.

Para demostrarlo partimos de que el funcional total de la energía está dado por:

$$E[n] = F[n] + \int Vn(r)dr$$

Donde $F[n]$ es un funcional universal, que está hecho por la energía cinética y las interacción electrón-electrón. Dejemos que n_p sea una densidad electrónica de prueba, la cuál cumple que:

$$\int n_p(r)dr = N$$

Con N , como el número de electrones del sistema y digamos que Ψ_p es la ecuación de onda correspondiente a esa n_p . De acuerdo con el principio variacional, la energía del estado base E_0 satisface que:

$$E_0 = (\Psi_0, \hat{H}\Psi_0) \leq (\Psi_p, \hat{H}\Psi_p) \quad (18)$$

Donde Ψ_0 corresponde a la verdadera función de onda correspondiente a la densidad del estado base n_0 y \hat{H} es su Hamiltoniano.

La energía de la densidad de prueba, n_p se escribe como:

$$E_p = F[n_p] + \int V(r)n_p(r)dr \quad (19)$$

Por lo tanto, la energía del estado base es el valor mínimo de $E[n]$ para todas los posibles densidades $n(r)$. Por lo que el $E[n]$ alcanza un mínimo con la verdadera densidad electrónica n_0

1.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Los teoremas de Hohenberg-Kohn nos muestran la validez de utilizar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para describir sistemas. Sin embargo, estos teoremas no dan ninguna información sobre cómo encontrar la densidad electrónica. Es por ello que Kohn & Sham (1965) desarrollaron un sistema de ecuaciones para poder determinar la densidad electrónica (premio nobel de química de 1998). Las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) describen el comportamiento de un sistema de electrones que no interaccionan en un potencial efectivo V_{efe} , el cuál aproxima las interacciones entre electrones. El sistema de ecuaciones de Kohn-Sham se encuentra formado por un conjunto de ecuaciones tipo función de onda, de manera que:

$$\epsilon_i \psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{efe} \right] \psi_i(r)$$

En donde ψ es la función de onda de una partícula i , o conocidos como orbitales de Kohn-Sham, ϵ_i es su correspondiente valor eigenvalor y V_{efe} es el potencial efectivo, descrito como:

$$V_{efe} = V_{ext} + V_H + V_{corr}$$

Siendo V_{ext} el potencial externo o del núcleo-electrón, V_H es el potencial de Hartree debido a la interacción coulombiana entre los electrones y, V_{corr} es el potencial de correlación e intercambio, el cuál engloba a todas las interacciones cuánticas que ocurren entre los electrones.

Mediante la interacción de un ciclo autoconsistente las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas.

1. Se inicia con una densidad electrónica $n(r)$ de prueba
2. Se calcula el potencial efectivo V_{efe} utilizando la densidad de prueba
3. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham y se obtienen nuevos orbitales ψ_i y eigenvalores ϵ_i
4. Se calcula una nueva densidad electrónica, donde $n(r) = \sum |\psi_i(r)|^2$
5. Si la densidad electrónica obtenida difiere de la densidad inicial, se vuelve al segundo paso y se repite el proceso hasta llegar a un punto de convergencia

2 Tablas adicionales

Tabla 8. Muestras fabricadas

Muestra	Electrolito	Concentración (<i>M/L</i>)	Ciclos ALD
1	Li_2SO_4	1 M	1000
2	Na_2SO_4	1 M	1000
3	Li_2SO_4	1 M	1000
4	Na_2SO_4	1 M	1000
5	Li_2SO_4	1 M	3000
6	Na_2SO_4	1 M	3000
7	Na_2SO_4	1 M	3000

3 Figuras adicionales

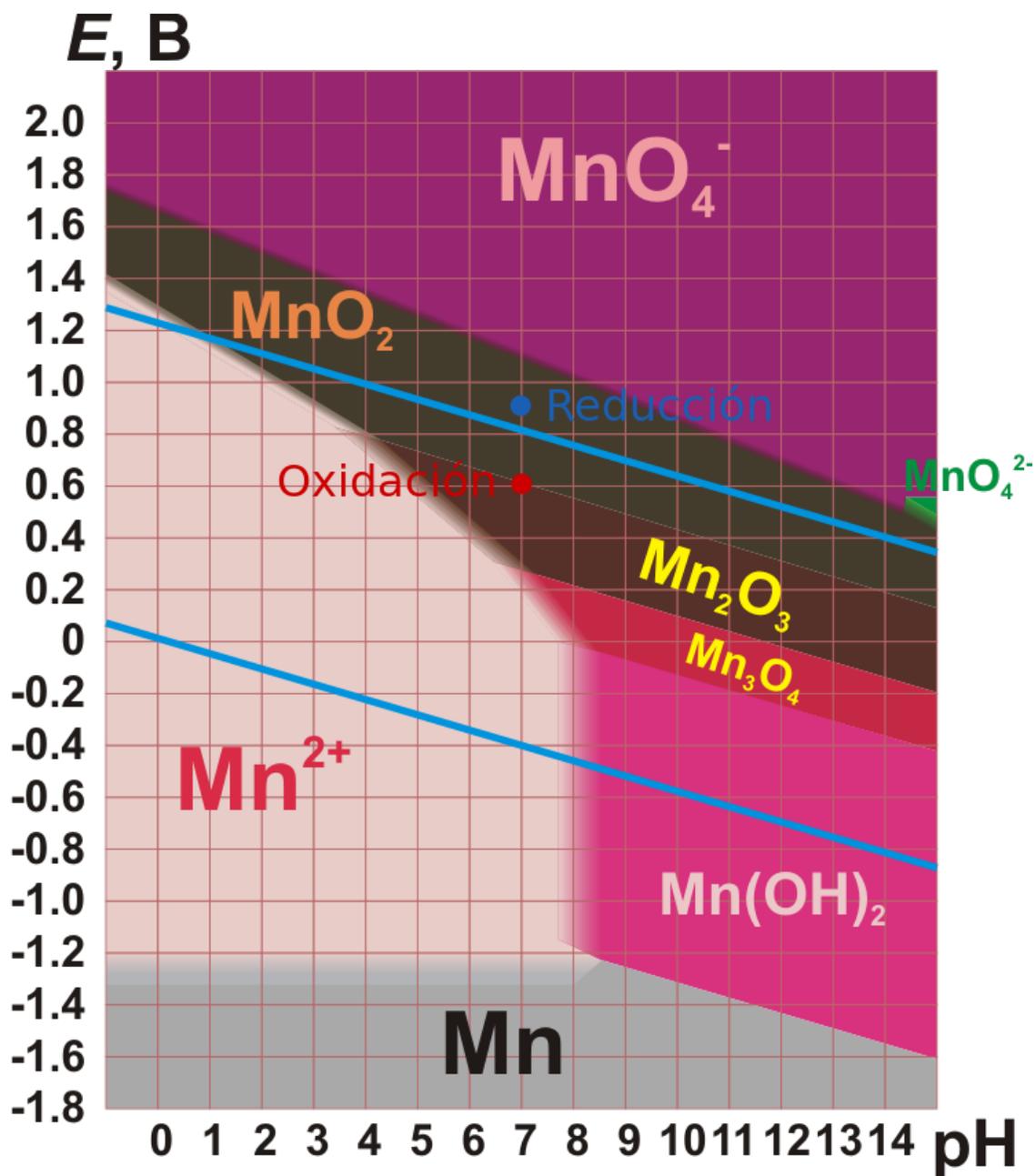


Figura 42. Diagrama de Pourbaix del Mn destacando los puntos de oxidación y reducción correspondientes a la electrooxidación de MnO con Na_2SO_4 . Las líneas azules muestran los límites donde ocurre la electrooxidación del agua. Imagen extraída y modificada de Naresh et al. (2023).

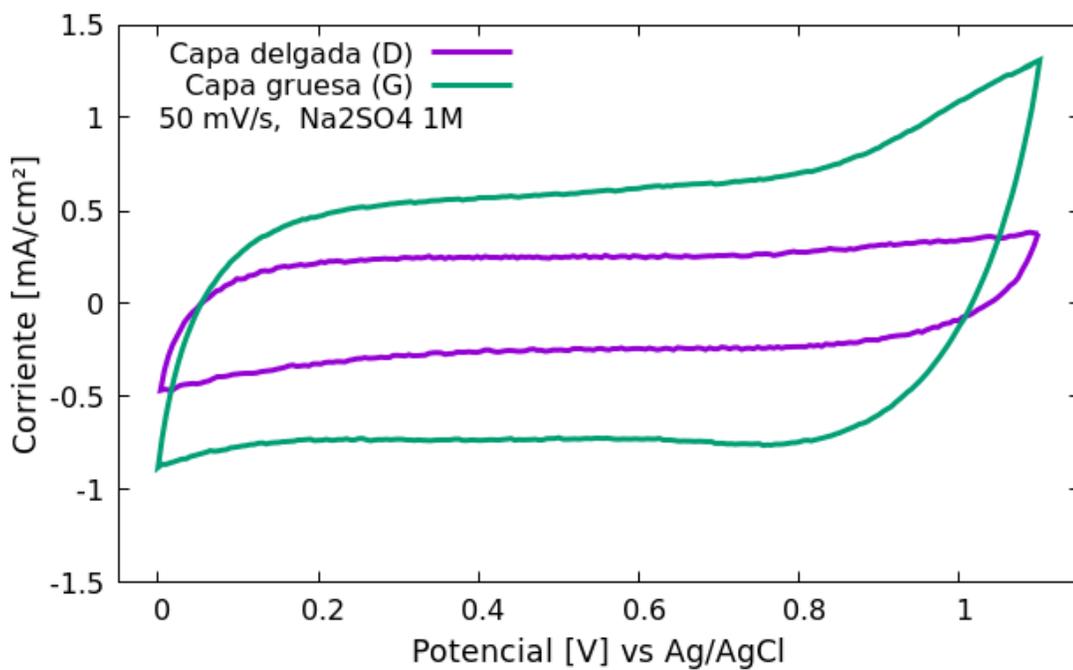


Figura 43. Voltamperometría cíclica de muestra de capa delgada y capa gruesa a la misma velocidad de barrido.

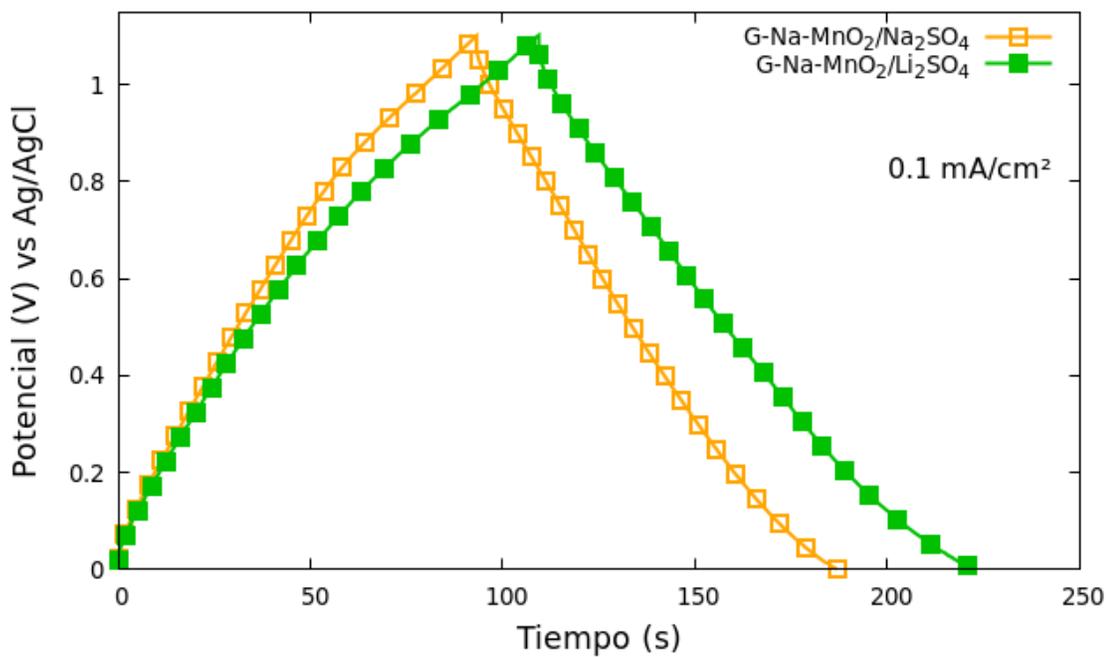


Figura 44. Ciclos de GCD de muestras de Na-MnO₂

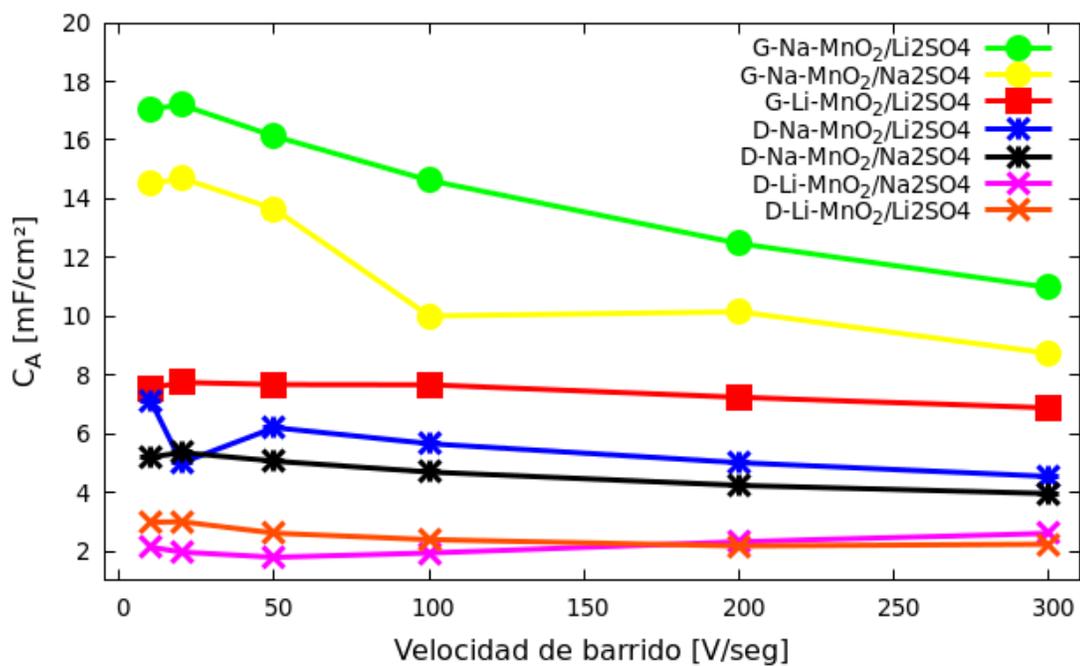


Figura 45. Capacitancias obtenidas usando CV a distintas velocidades de barrido

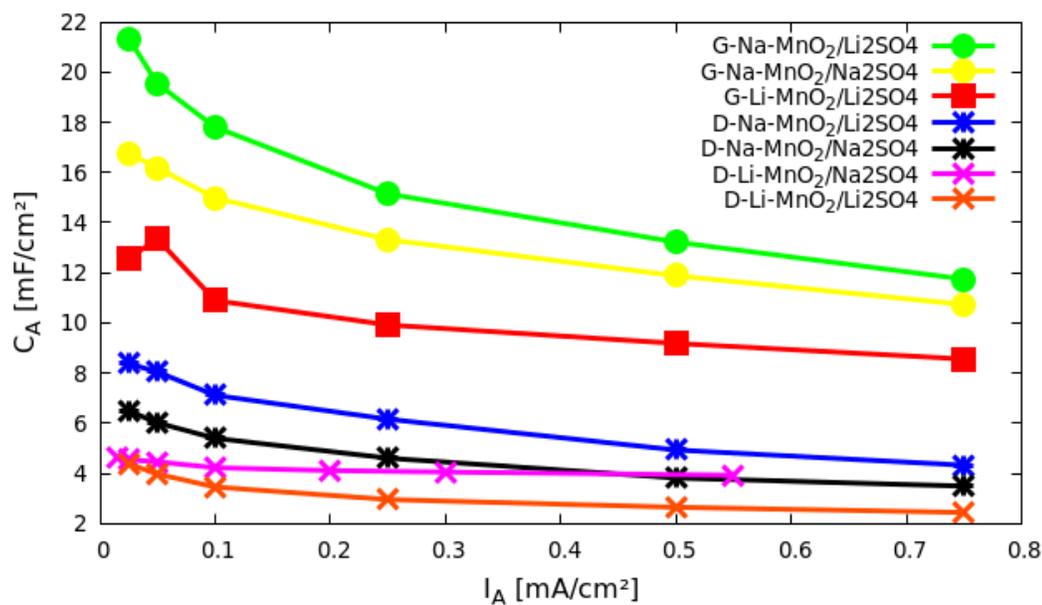


Figura 46. Capacitancias obtenidas usando GCD con diferentes corrientes aplicadas

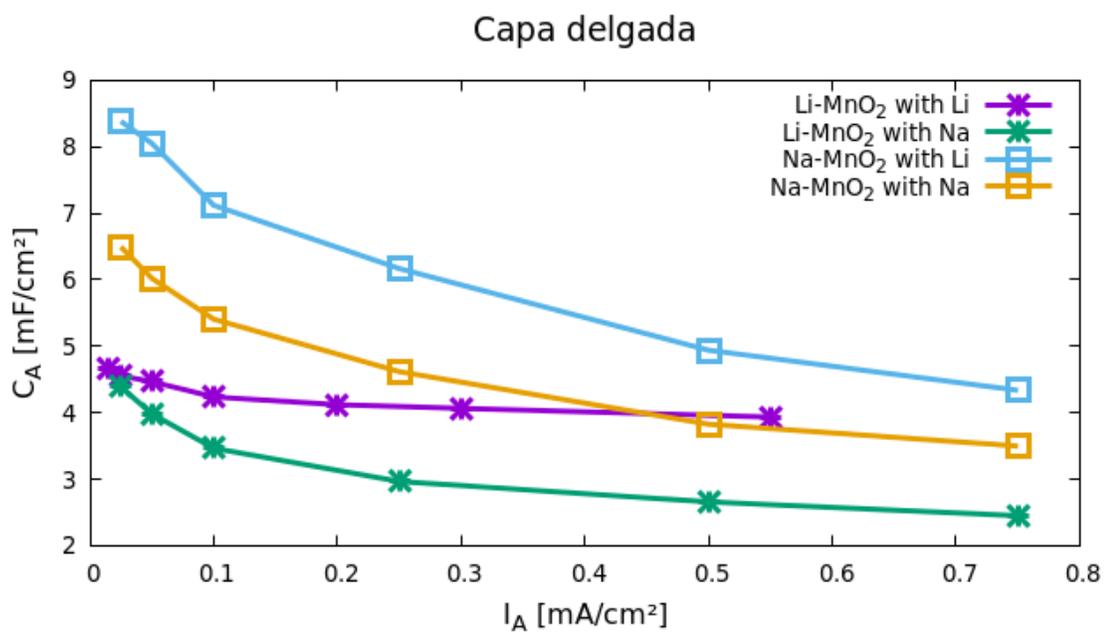


Figura 47. Capacitancia por densidad de corriente de capa delgada

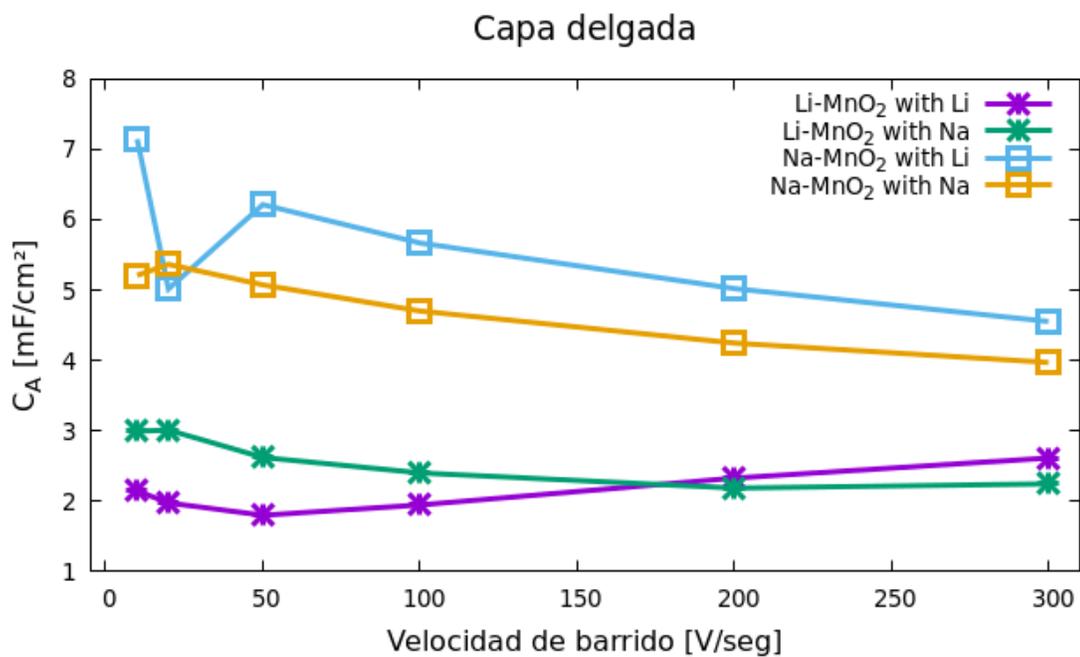


Figura 48. Capacitancia por velocidad de barrido en capa delgada

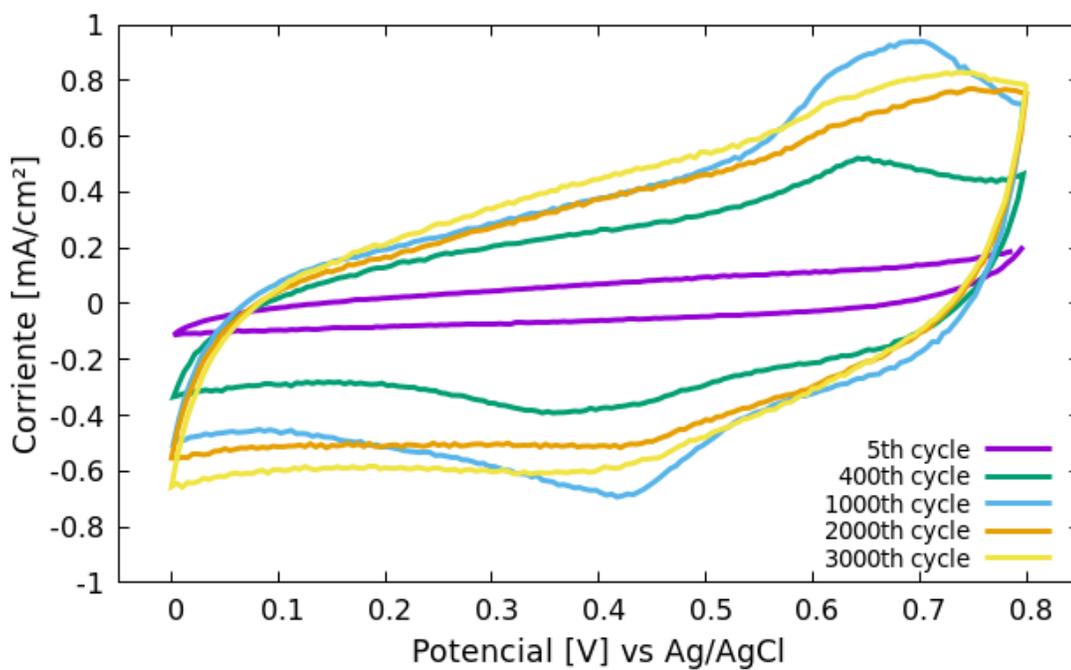


Figura 49. Electrooxidación de capa delgada con Na_2SO_4 1M usando 100 mV/s y una ventana de potencial de 0.0-0.8 V

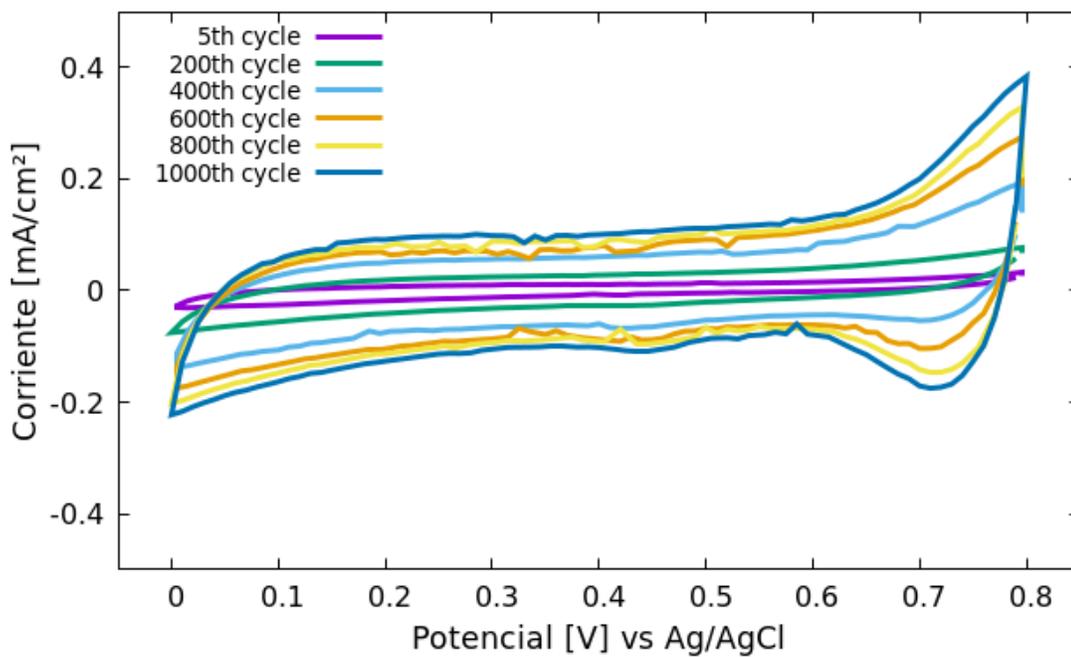


Figura 50. Electrooxidación de capa gruesa con Li_2SO_4 1M usando 20 mV/s y una ventana de potencial de 0.0-0.8 V

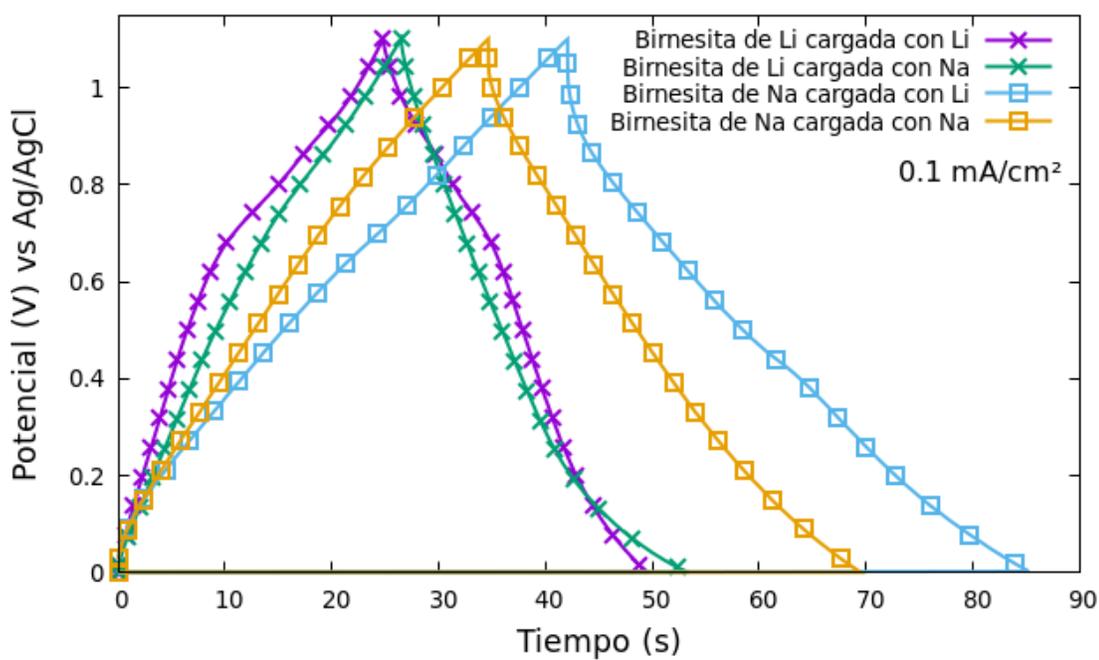


Figura 51. Comparación de un ciclo de GCD entre y Li de capa delgada cargadas con Li o Na usando 0.1 mV/cm^2

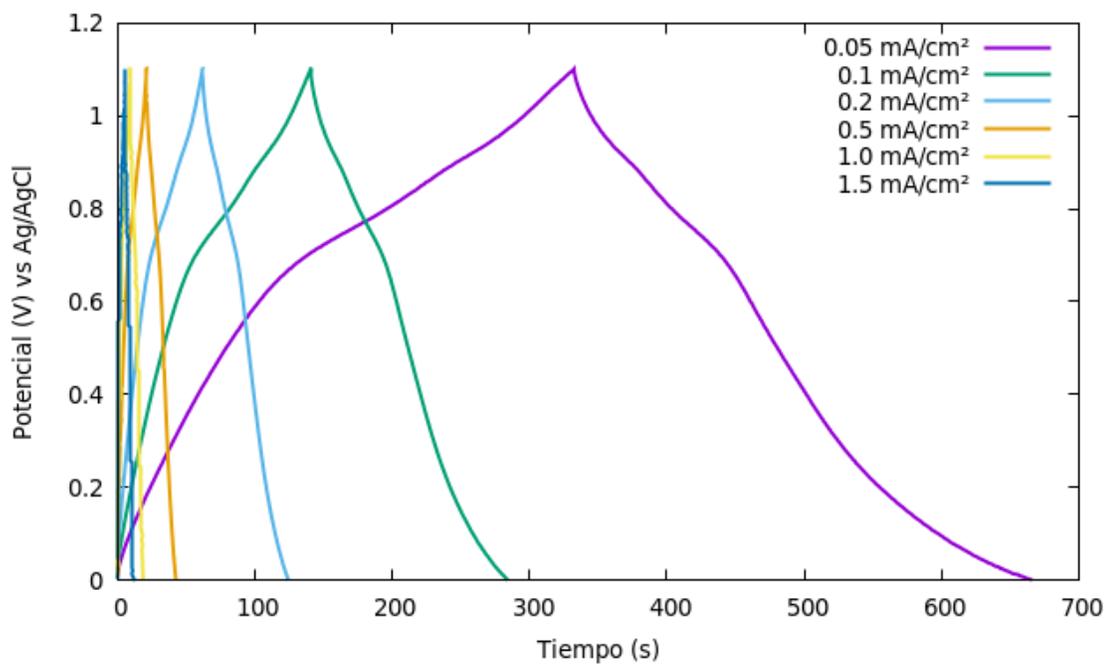


Figura 52. Ciclos de GCD de G-Li-MnO₂/Li₂SO₄

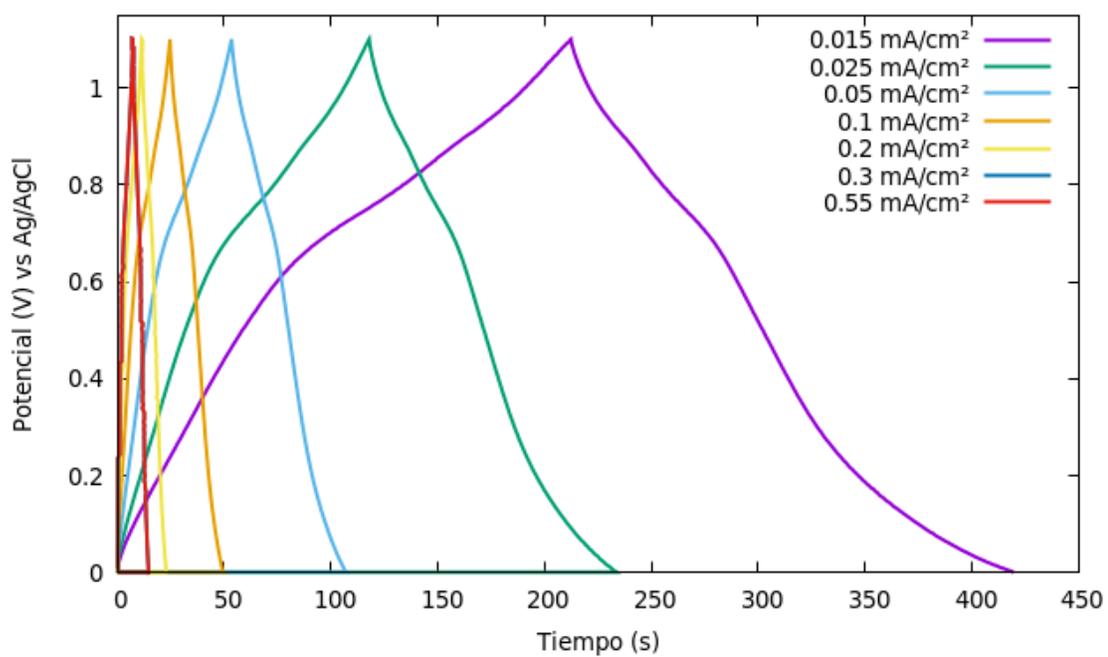


Figura 53. Ciclos de GCD de D-Li-MnO₂/Li₂SO₄

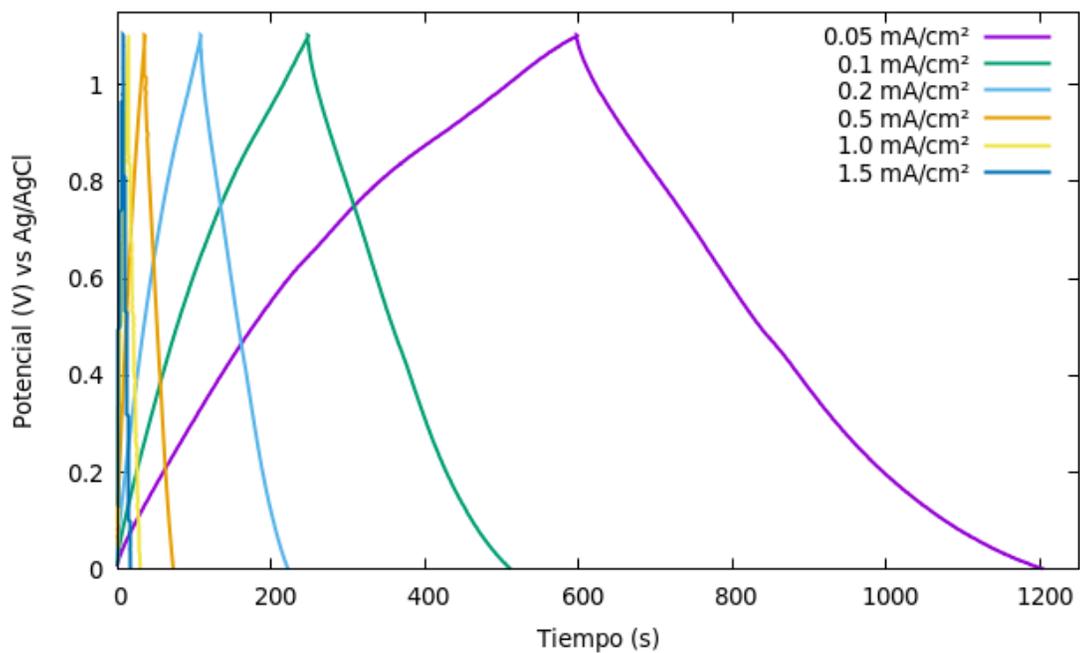


Figura 54. Ciclos de GCD de G-Na-MnO₂/Li₂SO₄

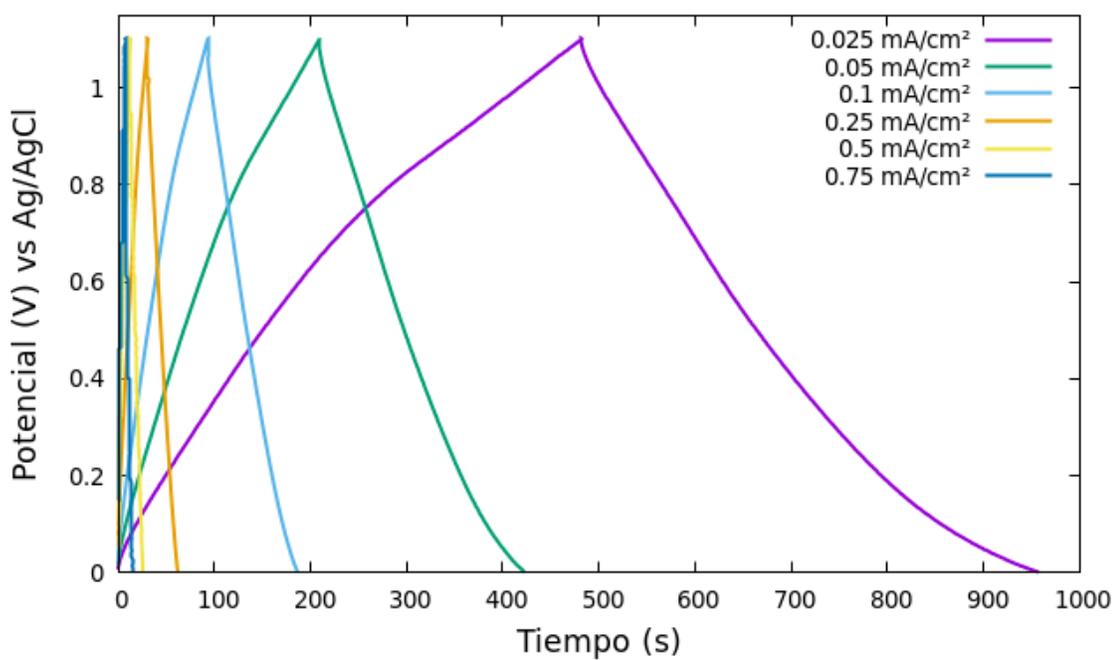


Figura 55. Ciclos de GCD de G-Na-MnO₂/Na₂SO₄

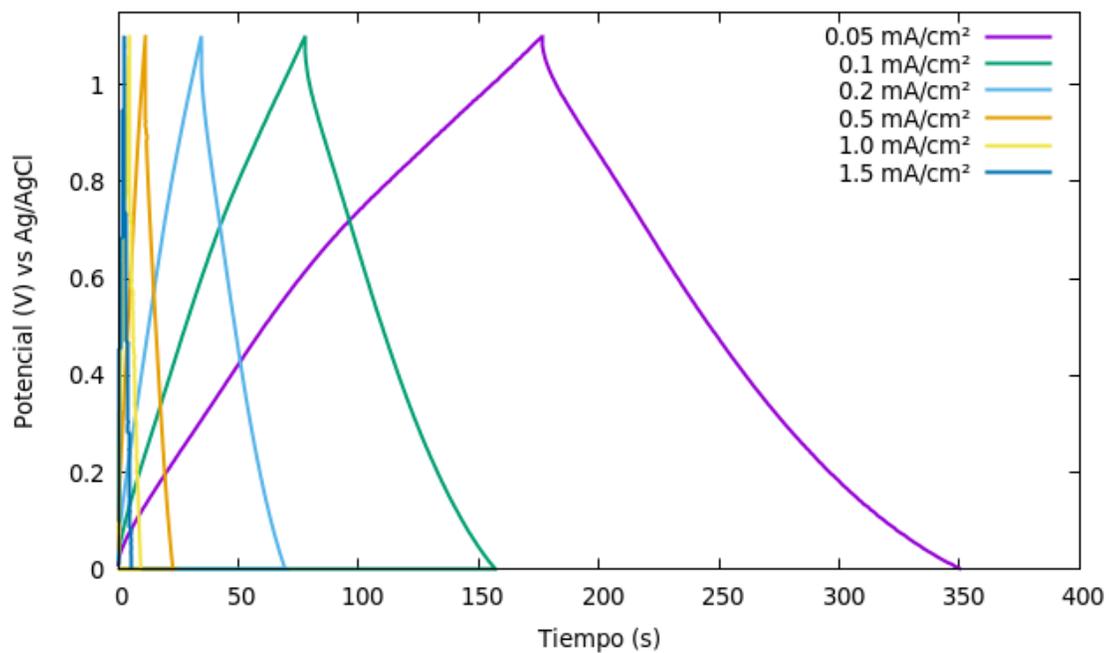


Figura 56. Ciclos de GCD de D-Na-MnO₂/Na₂SO₄

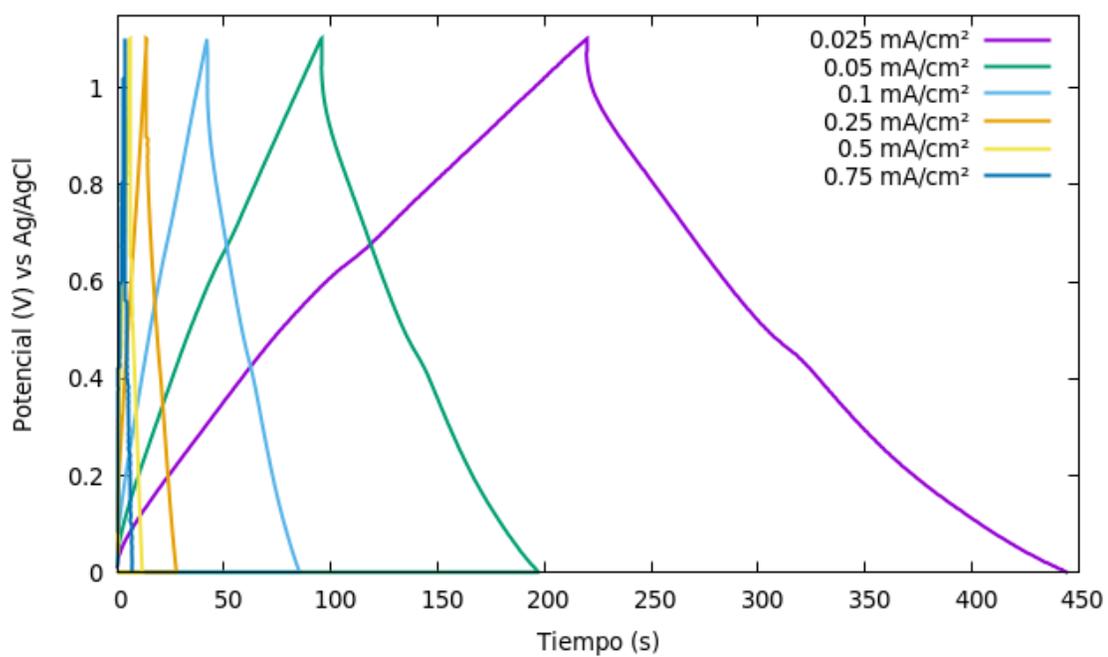


Figura 57. Ciclos de GCD de D-Na-MnO₂/Li₂SO₄

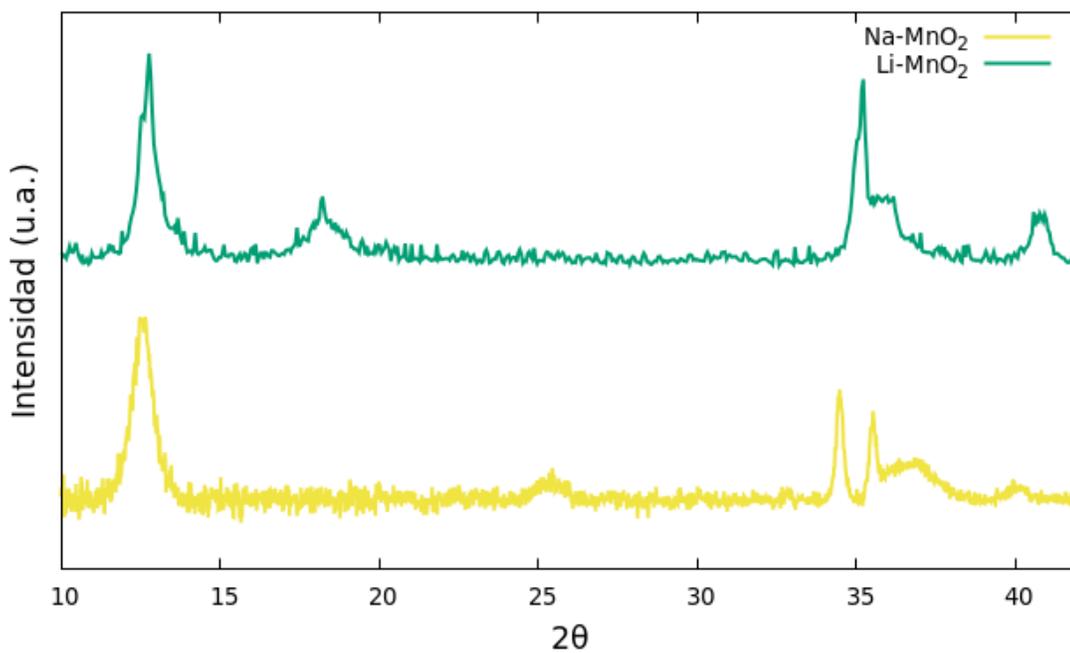


Figura 58. Difractograma de muestras de capa delgada de birnesitas de Li y Na

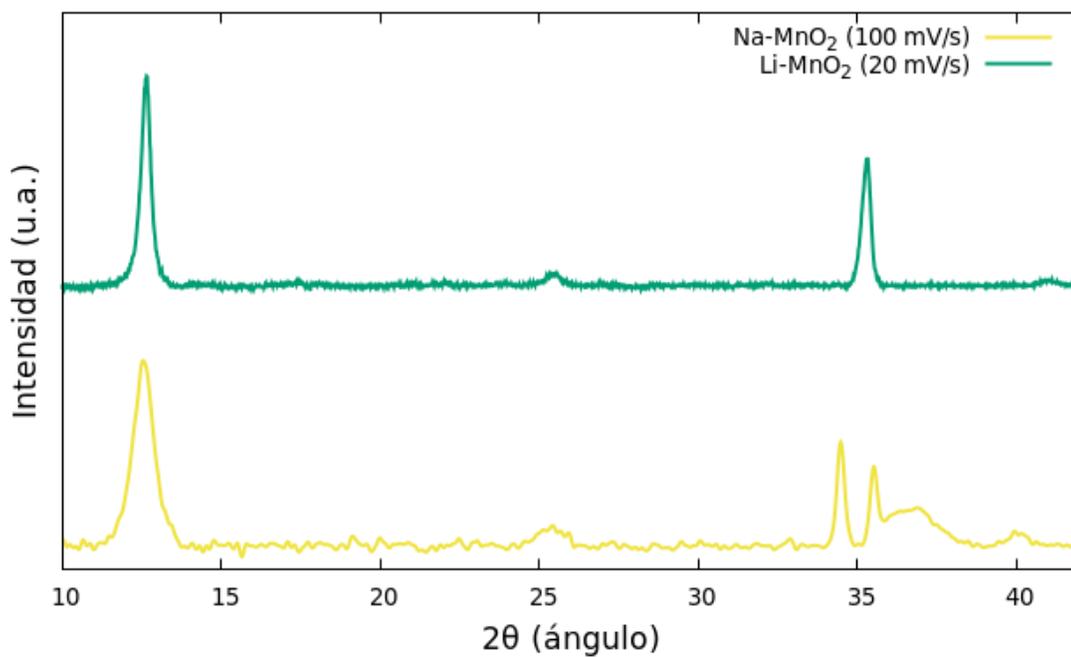


Figura 59. Difractograma de muestras de capa gruesa de birnesitas de Li y Na

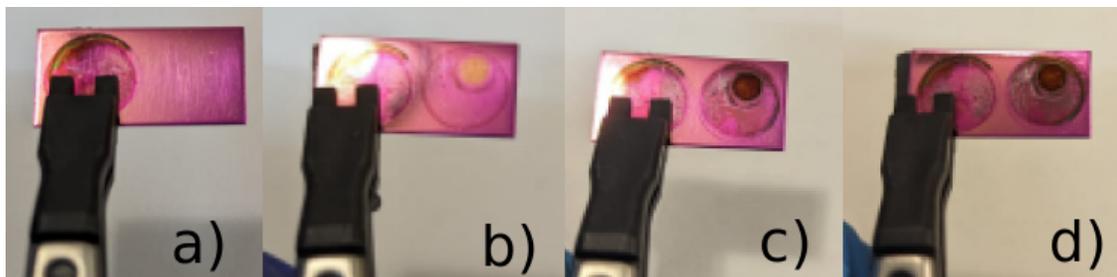


Figura 60. Proceso de crecimiento en capa gruesa de MnO_2 usando Li_2SO_4 a $20mV/s$. a) Antes de ciclar, b) primeros 200 ciclos, c) ciclos 201 a 600 y d) completando los 1000 ciclos de EO

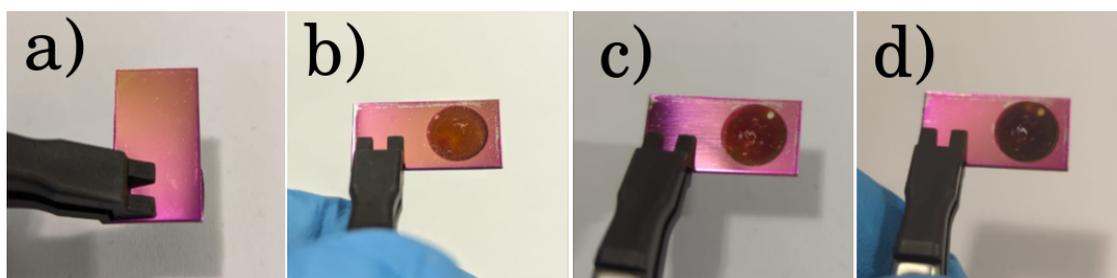


Figura 61. Proceso de crecimiento en capa gruesa de MnO_2 usando Na_2SO_4 a $100mV/s$. a) Antes de ciclar, b) primeros 1000 ciclos, c) 2000 y d) 3000 ciclos de EO

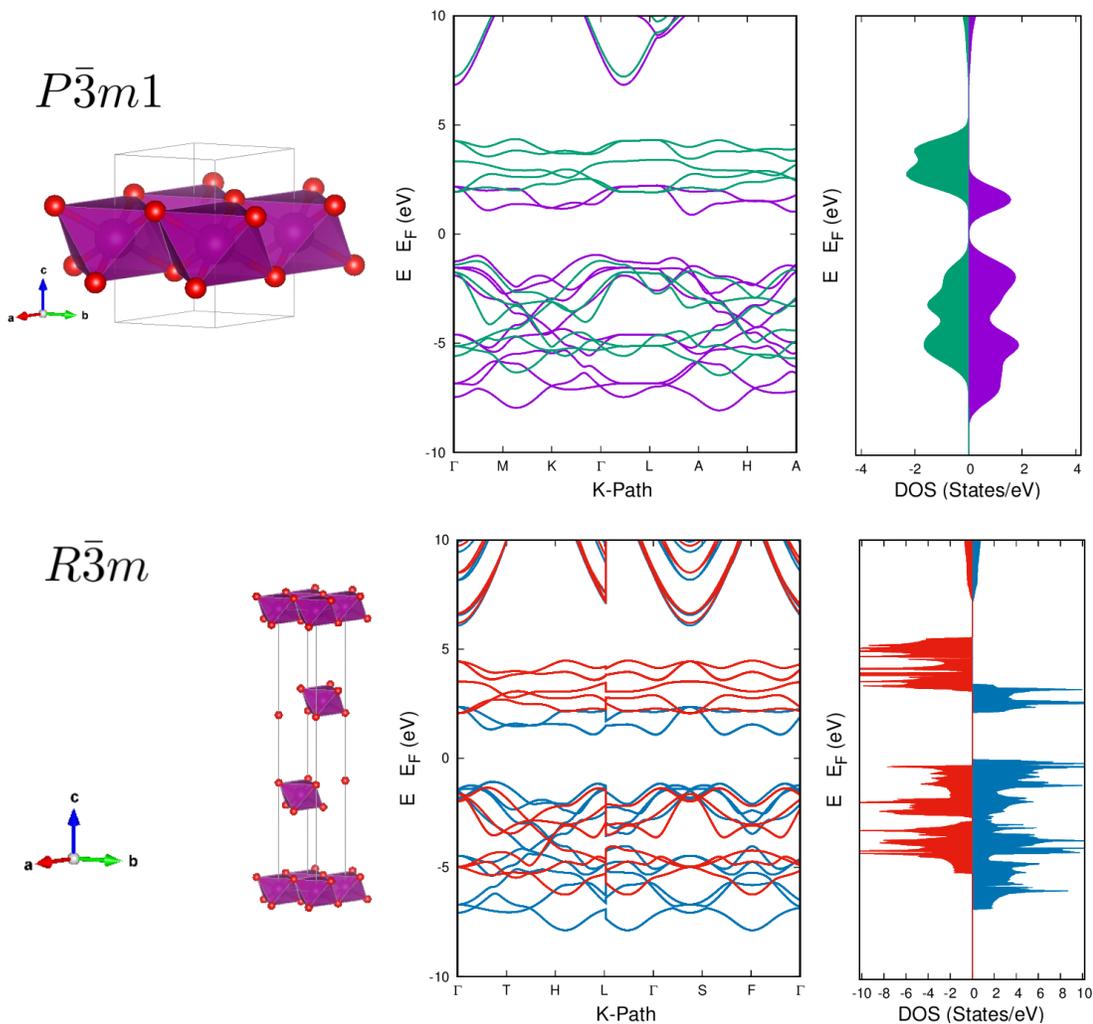


Figura 62. Resultados de simulación en bulto de MnO_2 en distintos grupos espaciales

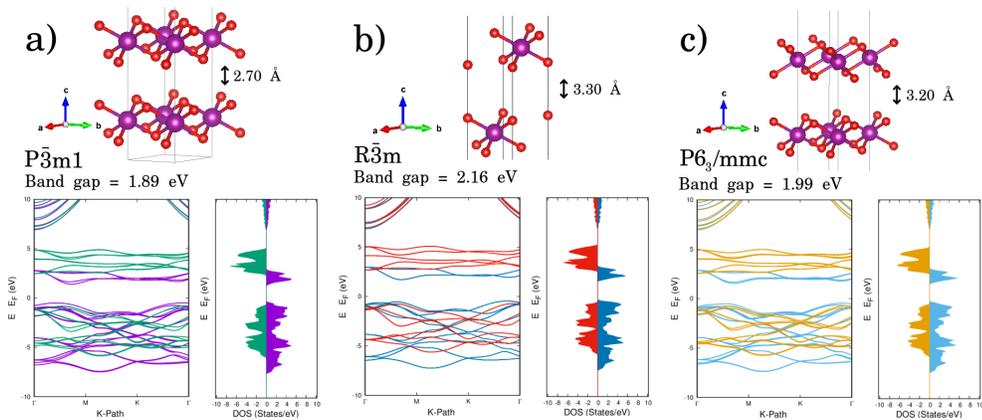


Figura 63. Resultados de cálculos de DOS y estructura de bandas, dónde el inciso a) tiene la estructura de $P\bar{3}m1$, su band gap calculado y la densidad de estados y estructura de bandas. Lo mismo ocurre para los incisos b) y c), que contienen la información calculada de los grupos $R\bar{3}m$ y $P6_3/mmc$, respectivamente

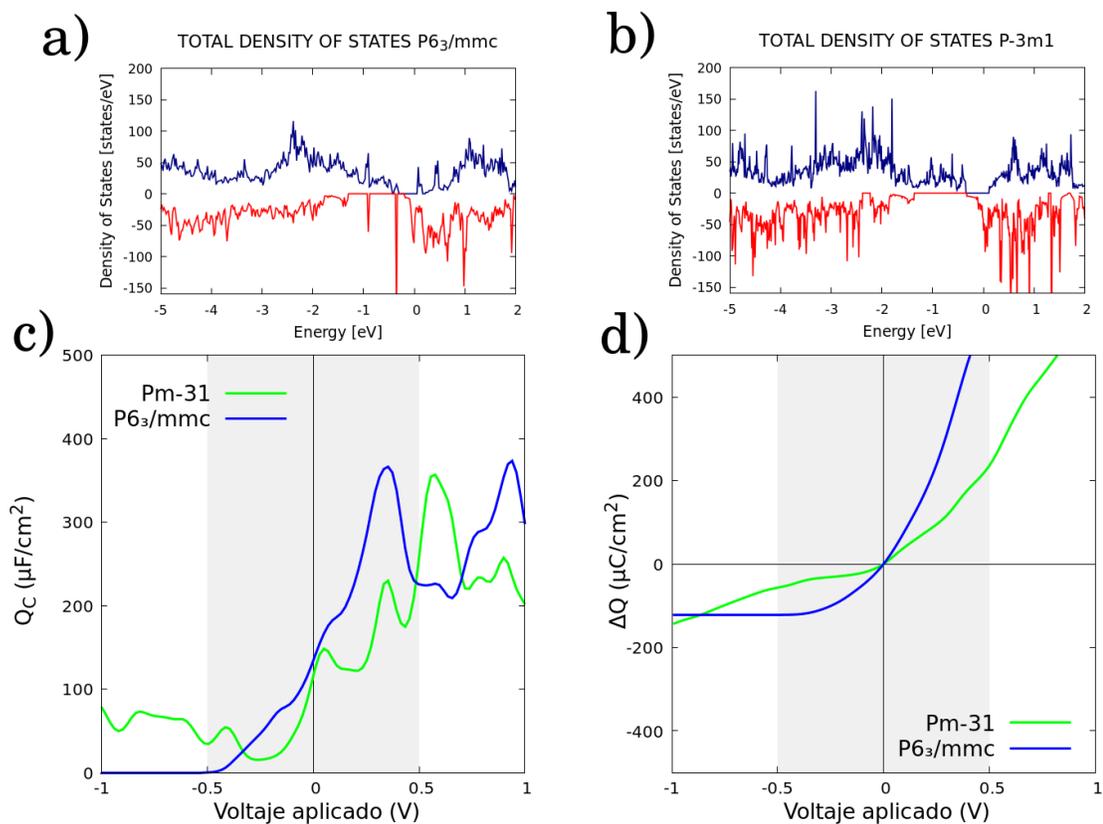


Figura 64. Resultados de simulación en de los grupos espaciales $P\bar{3}m1$ y $P6_3/mmc$ cargados con cuatro átomos de Li . Los incisos a) y b) muestran las DOS de cada grupo, mientras que c) y d) muestra su capacitancia cuántica y carga superficial, respectivamente.

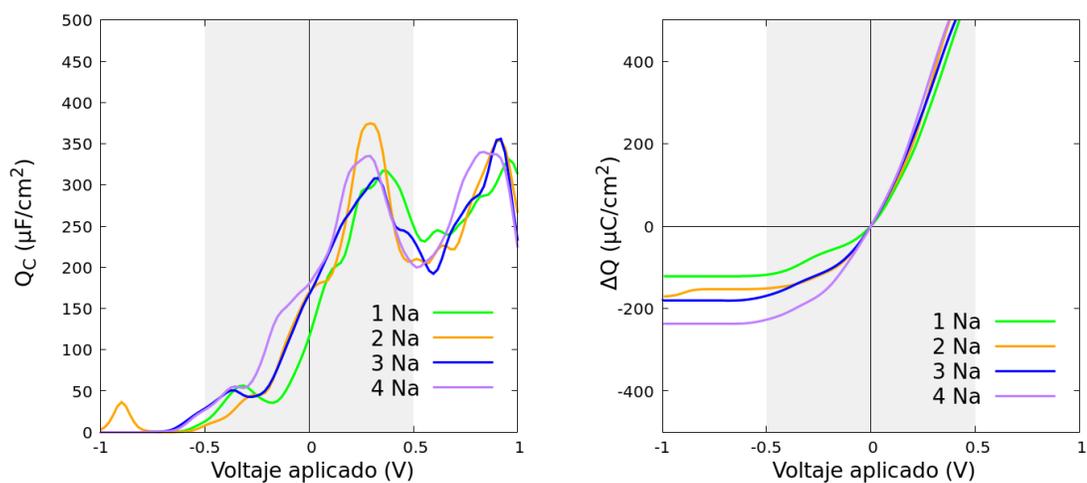


Figura 65. Cálculo de capacitancia cuántica en una birnesita de Li cargado con Na

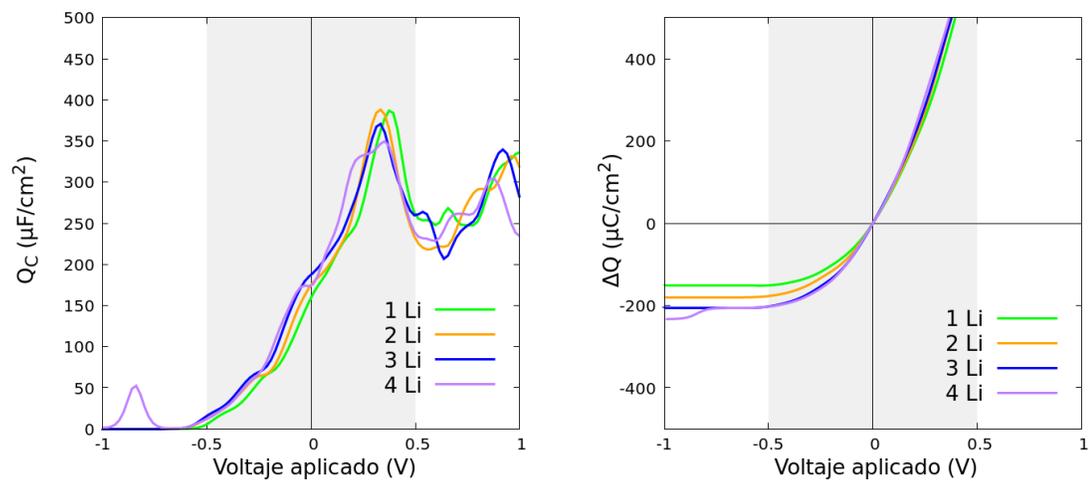


Figura 66. Cálculo de capacitancia cuántica en una birnesita de Na cargado con Li

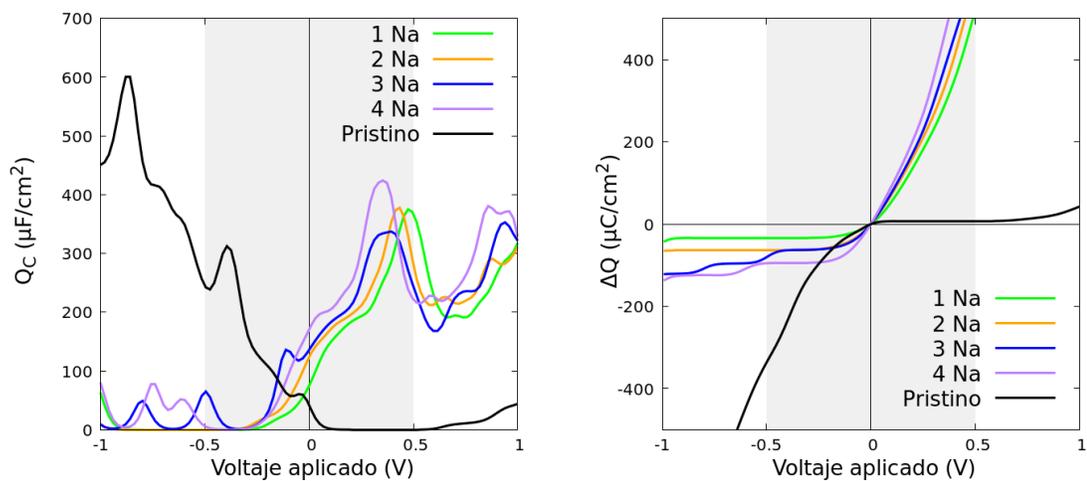


Figura 67. Cálculo de capacitancia cuántica en una birnesita de Na

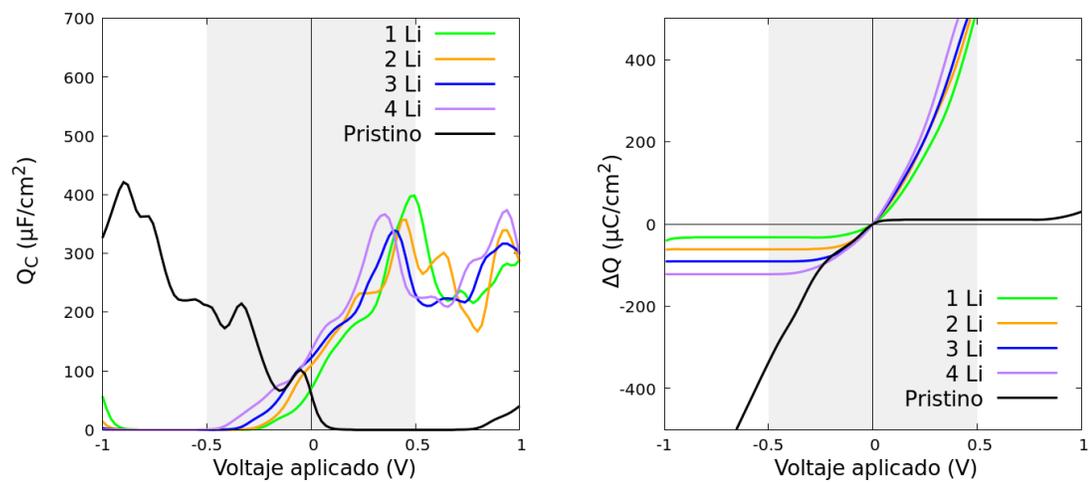


Figura 68. Cálculo de capacitancia cuántica en una birnesita de Li