



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Optimización de la síntesis hidrotérmica de MnO_2
sobre espuma de níquel para supercapacitores
de alto rendimiento”**

Tesis que presenta
Juan Antonio Avalos Lopez

Para obtener el grado de
Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:
Dr. Román López Sandoval

San Luis Potosí, S.L.P., 27 de Agosto de 2025



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Optimización de la síntesis hidrotérmica de MnO_2 sobre espuma de níquel para supercapacitores de alto rendimiento**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Juan Antonio Avalos Lopez** y aprobada el **día 27 de 2025** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Román López Sandoval
Director de la tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Juan Alberto Ríos González
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Dispositivos de Almacenamiento y Generación de Energía de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Román López Sandoval.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del SECIHTI (anteriormente CONAHCYT) (No. CVU: 1288312) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Dedicatorias

El presente trabajo está dedicado a mi familia, quienes confiaron en mí desde el inicio y me brindaron las herramientas necesarias para alcanzar mis metas. De manera muy especial, deseo expresar mi gratitud a Sarahí Rodríguez Esparza, quien me ha acompañado durante el último año y medio, ofreciéndome fortaleza y aliento para superar cada adversidad. A mis padres, Juan Ávalos Pérez y Rosa López Rojas, y a mis abuelos, Agustín López Alejo y María del Carmen Rojas Dorantes, por su apoyo incondicional y ejemplo constante.

Extiendo también mi agradecimiento a mis hermanos, Irving Isaac, Agustín Alejandro e Ignacio Salvador, por su atención, paciencia y respaldo en todo momento. Deseo expresar mi sincero agradecimiento al Dr. Juan Alberto Ríos González por su valiosa guía en el aprendizaje de conocimiento teórico y práctico necesario para realizar la presente investigación. Finalmente, agradezco a mis amigos Salvador Moreno y Sebastián Ávila, por su compañía y amistad durante mi estancia en San Luis Potosí.

Agradecimientos

A mi asesor el **Dr. Román López Sandoval** por su constante acompañamiento, orientación y disposición para resolver mis dudas a lo largo del desarrollo de esta investigación científica.

A la **M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto**, por su valioso apoyo en la obtención de los difractogramas y espectros Raman.

Al **Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez**, por su colaboración en la obtención de las imágenes SEM.

Al **Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN)**, por facilitar el uso de sus instalaciones para la caracterización de muestras.

Finalmente, a la **Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI)** por la beca otorgada No. 1288312

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Tabla de contenido	vii
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Resumen	xi
Abstract	xiii

1 TABLA DE CONTENIDO

1	Introducción.....	1
1.1	Sistemas de almacenamiento de energía	3
1.1.1	Baterías	3
1.1.2	Capacitores.....	5
1.1.3	Supercapacitores	6
1.2	Mecanismos de almacenamiento de energía.....	7
1.2.1	Pseudocapacitancia.....	7
1.2.2	Capacitores electroquímicos de doble capa	12
1.3	Supercapacitores basados en manganeso	14
1.3.1	Síntesis de capacitores basados en Manganeso	16
1.4	Caracterización morfológica, elemental, estructural y espectroscópica de los electrodos.....	20
1.4.1	Análisis Morfológico y Elemental	21
1.4.2	Espectroscopía	23
1.5	Objetivos de la tesis	24
2	Metodología experimental	25
2.1	síntesis de los electrodos.....	26
2.1.1	Primera síntesis (convencional).....	27
2.1.2	Segunda síntesis (catalizada por ácido)	28
2.2	Preparación y montaje de los electrodos de MnO ₂ en espuma de níquel. 28	
2.2.1	Preparación y montaje del electrodo.....	28
2.2.2	Voltamperometría cíclica	29
2.2.3	Carga y descarga galvanostática.....	32
3	Resultados y discusión.....	33
3.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34
3.2	Análisis EDS	39
3.3	Análisis DRX	41

3.4	Espectroscopía Raman	44
3.5	Análisis electroquímico	45
	Conclusiones	49
	Perspectivas a futuro	49
	Anexos	50
	Referencias	54

Lista de tablas

Tabla 3.1. Nombres en clave de las muestras y método de obtención.	34
Tabla 3.2. Composición elemental obtenida a partir de Espectroscopía dispersiva de Rayos X (EDS) de la muestra 8 Ni 0.3. Se reportan los porcentajes en peso (Weight %) y en porcentaje atómico (Atomic %) de los elementos detectados.	40
Tabla 3.3. Composición elemental obtenida a partir de Espectroscopía dispersiva de Rayos X (EDS) de la muestra 1 Ni 0.1. Se reportan los porcentajes en peso (Weight %) y en porcentaje atómico (Atomic %) de los elementos detectados.	41
Tabla 3.4. Caracterización electroquímica de los electrodos de espuma de níquel recubiertos con óxido de manganeso mediante GCD a una velocidad de 0.5 A/g.	46

Lista de figuras

Figura 1.1. Esquema de un capacitor dieléctrico. El condensador se compone de dos placas conductoras y un dieléctrico.	5
Figura 1.2. Esquema de los diferentes mecanismos Pseudocapacitivos, a) Deposición de bajo potencial (UPD), b) Pseudocapacitancia redox superficial y c) pseudocapacitancia de intercalación.	12
Figura 2.1. Esquema de las dos metodologías para sintetizar los electrodos de níquel recubiertos de óxido de manganeso.	27
Figura 2.2. Dos curvas de CV en supercapacitor en a) baja velocidad de barrido y b) alta velocidad de barrido.	31
Figura 3.1. Micrografía SEM a 20 kV con electrones secundarios a 75 magnificaciones de los electrodos: A) 8Ni 0.1, B) 8Ni 0.15 C) 8Ni 0.3 D) 1Ni 0.1 E) 1Ni 0.15 F) 1Ni 0.3	37
Figura 3.2. Micrografía SEM a 20 kV con electrones retrodispersados a 75 magnificaciones de los electrodos: A) 8Ni 0.1, B) 8Ni 0.15 C) 8Ni 0.3 D) 1Ni 0.1 E) 1Ni 0.15 F) 1Ni 0.3	37
Figura 3.3. Micrografía SEM a 20 kV con electrones retrodispersados a 1000 magnificaciones de los electrodos: A) 8Ni 0.1, B) 8Ni 0.15 C) 8Ni 0.3 D) 1Ni 0.1 E) 1Ni 0.15 F) 1Ni 0.3	38
Figura 3.4. Micrografía SEM a 20 kV con electrones retrodispersados a 1000 magnificaciones de los electrodos: A) 8Ni 0.1, B) 8Ni 0.15 C) 8Ni 0.3 D) 1Ni 0.1 E) 1Ni 0.15 F) 1Ni 0.3	39
Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X (XRD), se muestran los difractogramas de los diferentes electrodos de la espuma de níquel sintetizados a diferentes concentraciones y tiempos de reacción.	42
Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X (XRD), se presenta el difractograma obtenido de la muestra 8Ni 0.3.	43
Figura 3.7. Patrón de difracción de rayos X (XRD), se presenta el difractograma obtenido de la muestra 1Ni 0.1.	43
Figura 3.8. Espectro Raman obtenido a partir de los diferentes electrodos de espuma de níquel sintetizados a diferentes concentraciones y tiempos de reacción.	44
Figura 3.9. A) Voltamperometría cíclica de las muestras sometidas a síntesis hidrotermal de 8 horas a 150 °C, B) Voltamperometría cíclica de las muestras con ácido sulfúrico mediante síntesis hidrotermal de 1 hora a 150 °C, C) Medición de Carga Descarga Galvanostática, D) Gráfico de Ragone obtenidas de las mediciones de Carga descarga Galvanostática.	48

Resumen

“Optimización de la síntesis hidrotermal de MnO_2 sobre espuma de níquel para supercapacitores de alto rendimiento”

PALABRAS CLAVE: Síntesis hidrotermal, Óxido de manganeso (MnO_2), Espuma de níquel, Supercapacitores, Pseudocapacitancia.

Durante la realización de esta tesis, se abordó la optimización de la síntesis hidrotermal de óxido de manganeso (MnO_2) y su simultánea deposición sobre espuma de níquel para su uso como electrodo supercapacitor de alto rendimiento. Se compararon dos rutas sintéticas:

1. Síntesis hidrotermal convencional: tratamiento hidrotermal a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas de la espuma de níquel con un precursor de manganeso (KMnO_4).
2. Síntesis hidrotermal optimizada: tratamiento hidrotermal a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora en un precursor de manganeso (KMnO_4), pero con la adición de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) como catalizador.

En ambas metodologías se evaluaron tres concentraciones de manganeso: 0.1, 0.15 y 0.3 g por cada 100 mg de espuma de níquel. El objetivo fue estudiar la influencia de estas variables sobre la microestructura, composición, fase cristalina y desempeño electroquímico de los electrodos.

Las caracterizaciones morfológicas por microscopía electrónica de barrido (SEM) revelaron la formación de estructuras dendríticas tipo flor compuestas por nanohojuelas, cuya cobertura, homogeneidad y adherencia variaron con la

metodología y concentración del precursor. En la síntesis optimizada, el uso de H_2SO_4 aceleró el crecimiento sin comprometer la estructura, aunque concentraciones elevadas provocaron aglomeración y desprendimiento parcial del material activo. El análisis EDS confirmó que la muestra optimizada con 0.1 g de KMnO_4 presentó un mayor contenido de Mn y menor exposición de Ni, lo que indica un recubrimiento más denso y completo.

La caracterización estructural mediante difracción de rayos X (XRD) identificó la presencia de fases birnessita y Mn_3O_4 dependiendo de las condiciones de síntesis, mientras que la espectroscopía Raman confirmó la presencia de MnO_2 tipo birnessita con modos vibracionales característicos en 501, 580 y 650 cm^{-1} .

Las pruebas electroquímicas se realizaron en configuración de tres electrodos con electrolito Na_2SO_4 1M, empleando voltamperometría cíclica (CV) y carga/descarga galvanostática (GCD). La muestra óptima (1Ni 0.1) sintetizada durante 1 hora con H_2SO_4 alcanzó una capacitancia específica de 560.6 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ (GCD a 0.5 $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$), densidad de energía de 75.69 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ y potencia específica de 8638 $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$, superando ampliamente a la mejor muestra obtenida por la ruta convencional (8Ni 0.3), que registró 172.5 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ y 23.41 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Las curvas CV de la muestra óptima mostraron picos redox, atribuibles a la pseudocapacitancia asociada a reacciones de intercalación de Na^+ en el MnO_2 .

Abstract

Optimization of the Hydrothermal Synthesis of MnO_2 on Nickel Foam for High-Performance Supercapacitors

KEYWORDS: Hydrothermal synthesis, Manganese oxide (MnO_2), Nickel foam, Supercapacitors, Pseudocapacitance.

During the development of this thesis, the optimization of the hydrothermal synthesis of manganese oxide (MnO_2) and its simultaneous deposition onto nickel foam for use as a high-performance supercapacitor electrode was addressed. Two synthetic routes were compared:

1. **Conventional hydrothermal synthesis:** hydrothermal treatment at 150 °C for 8 h of nickel foam in a manganese precursor (KMnO_4).
2. **Optimized hydrothermal synthesis:** hydrothermal treatment at 150 °C for 1 h in a manganese precursor (KMnO_4), with the addition of concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) as a catalyst.

In both methodologies, three manganese concentrations were evaluated: 0.1, 0.15, and 0.3 g per 100 mg of nickel foam. The aim was to study the influence of these variables on the microstructure, composition, crystalline phase, and electrochemical performance of the electrodes.

Morphological characterization by scanning electron microscopy (SEM) revealed the formation of flower-like dendritic structures composed of nanosheets, whose coverage, homogeneity, and adhesion varied depending on the methodology and

precursor concentration. In the optimized synthesis, the use of H_2SO_4 accelerated growth without compromising the structure, although higher concentrations caused agglomeration and partial detachment of the active material. EDS analysis confirmed that the optimized sample with 0.1 g of KMnO_4 presented a higher Mn content and lower Ni exposure, indicating a denser and more complete coating.

Structural characterization by X-ray diffraction (XRD) identified the presence of birnessite and Mn_3O_4 phases depending on the synthesis conditions, while Raman spectroscopy confirmed the presence of birnessite-type MnO_2 with characteristic vibrational modes at 501, 580, and 650 cm^{-1} .

Electrochemical tests were performed in a three-electrode configuration with 1 M Na_2SO_4 electrolyte, employing cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge (GCD). The optimal sample (1Ni 0.1) synthesized for 1 h with H_2SO_4 reached a specific capacitance of $560.6\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ (GCD at $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$), an energy density of $75.69\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, and a specific power of $8638\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, significantly outperforming the best sample obtained via the conventional route (8Ni 0.3), which recorded $172.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ and $23.41\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. The CV curves of the optimal sample displayed redox peaks attributable to pseudocapacitance associated with Na^+ intercalation reactions in MnO_2 .

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente, la sociedad se ha dado cuenta del impacto negativo que supone el uso de los denominados combustibles fósiles para el medio ambiente. En consecuencia, existe un creciente interés en desarrollar alternativas de producción de energía más sustentables, así como nuevas tecnologías de almacenamiento de energía.[1] La mayoría de las actividades humanas necesitan dispositivos que consumen energía las 24 horas del día. Para sustentar esta demanda, los almacenamientos de energía deben ser cada vez más eficientes y autónomos. Las baterías, las celdas de combustible y los supercapacitores forman parte las soluciones tecnológicas que resuelvan los problemas energéticos. Entre estos dispositivos, se destacan a los supercapacitores, debido a que poseen una elevada densidad de potencia, una eficiencia de carga-descarga, y un ciclo de vida prolongado.[2] Su desempeño depende en gran medida de los materiales utilizados en la síntesis del electrodo. Uno de los materiales más prometedores es el óxido de manganeso (MnO_2) por sus propiedades electroquímicas tal como su alta capacitancia teórica (1370 F g^{-1}), la buena disponibilidad de precursores de manganeso y su baja toxicidad.[3]

No obstante, el MnO_2 puro presenta limitaciones estructurales además de una baja conductividad eléctrica (10^{-5} a 10^{-6} Scm^{-1}). Una estrategia efectiva para obtener mejores resultados es, utilizar como como colectores de corriente materiales

porosos y conductores, tal como la espuma de níquel (Ni foam), la cual promueve una mejor distribución del material activo, canales eficientes para el transporte iónico y elevado contacto eléctrico. [4]

Las investigaciones sobre el comportamiento capacitivo del MnO_2 han producido diversas vías sintéticas para aumentar la funcionalidad de este óxido metálico y, además, buscan su optimización. Una de las síntesis más utilizadas, es mediante electrodeposición, ajustando concentración electrolítica y tiempo de deposición sobre espuma de níquel, logrando una estructura birnessita $\delta\text{-MnO}_2$ con excelente capacidad específica ($\sim 90\text{--}100 \text{ F g}^{-1}$) y alta estabilidad frente a cambios en la tasa de carga-descarga.[5] Otra aproximación utilizada es el método hidrotermal, el cual ofrece la capacidad de control sobre la morfología, el tamaño de partícula y la fase cristalina del MnO_2 , manipulando condiciones simples de síntesis, temperatura, tiempo y concentración. Estos parámetros pueden ajustarse de forma precisa en un sistema cerrado. Así, es posible generar estructuras tridimensionales como nanohojuelas, nanoflores o nanorods, que incrementan el área superficial activa y facilitan la difusión iónica en el interior del electrodo. [5]

El objetivo del presente trabajo es realizar una optimización del método convencional de síntesis hidrotermal. Con esta tarea en mente, se utilizará como catalizador de la síntesis al ácido sulfúrico, monitoreando además el efecto de la concentración y el tiempo de síntesis. Es así como se buscará crear un electrodo de óxido de manganeso depositado sobre espuma de níquel con comportamiento capacitivo.

1.1 SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Los sistemas de almacenamiento de energía (SAE) son componentes esenciales para garantizar la eficiencia de las redes eléctricas modernas. Estas tecnologías permiten almacenar el excedente de energía generado en periodos de baja demanda y liberarlo cuando el consumo aumenta, contribuyendo así al balance entre generación y consumo. [7]

La tendencia actual se orienta hacia el desarrollo de configuraciones híbridas, que combinan diferentes tecnologías de almacenamiento para aprovechar sus fortalezas y mitigar sus debilidades. Este enfoque resulta estratégico para afrontar los retos energéticos futuros y optimizar el aprovechamiento de las fuentes renovables. [8]

Es necesario conocer los distintos tipos de almacenamiento de energía para entender la relación y diferencias entre ellos. Posteriormente, nos centraremos en, las soluciones electroquímicas, por su alta eficiencia y flexibilidad de integración en diversas aplicaciones.

1.1.1 Baterías

Las baterías, son dispositivos electroquímicos que constituyen una de las tecnologías de almacenamiento de energía más extendidas. Cada batería tiene tres componentes esenciales, un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito. Estos electrodos son conformados por dos materiales que tienen

diferentes potenciales electroquímicos. La diferencia de potencial induce espontáneamente una reacción redox que puede utilizarse al cerrar el ciclo de descarga. Estas reacciones son electroquímicamente reversibles, por lo que al aplicar de nuevo un voltaje, puede cargarse de nuevo la batería, con un tiempo de respuesta casi instantáneo. [9]

Existen muchos tipos de baterías diferentes disponibles, dependiendo de sus propiedades químicas. Cada una tiene sus propias ventajas y desventajas en términos de densidad de energía, densidad de potencia, eficiencia y costo. La mayoría de las baterías pierden energía en autodescarga, por lo que son factibles para el almacenamiento a corto plazo. Otra desventaja muy notoria, es que su rendimiento disminuye mientras a más ciclos se someta. [10]

Entre los distintos tipos de baterías, resaltan las de iones de litio (Li-ion) por su alta densidad energética ($75\text{--}250\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), una eficiencia coulombica superior entre el 85 y 95%. Además, poseen una buena cantidad de vida útil, entre 5 a 15 años, y su peso las hace deseables para aplicaciones que necesiten materiales ligeros.[11] Contrastando todas sus ventajas, también tenemos una lista de desventajas, como la degradación progresiva de la capacidad asociada a reacciones secundarias, formación de capas pasivantes (SEI) descrita por primera vez en 1979 por Peled. [12] En adición, la minería de litio está asociada a impactos ambientales significativos y, en algunos casos, a conflictos socioeconómicos.

Es necesario pensar en que baterías no son la única alternativa para el almacenamiento de energía. Inclusive, en un contexto de sostenibilidad, pueden

complementarse con supercapacitores, proporcionando una combinación óptima de alta densidad de energía y alta densidad de potencia.

1.1.2 Capacitores

Los capacitores convencionales son dispositivos capaces de almacenar energía en forma electrostática. Esto quiere decir que la carga se acumula en la superficie del material que compone al capacitor. La forma básica de un capacitor convencional, llamada condensador, está compuesta por dos placas conductoras separadas por un material dieléctrico. La habilidad de almacenamiento de energía de estos dispositivos se mide en Farads (F), que se define como la relación entre la carga en uno de los materiales conductores divididos por el voltaje aplicado a través del dieléctrico que induce la carga. [13]

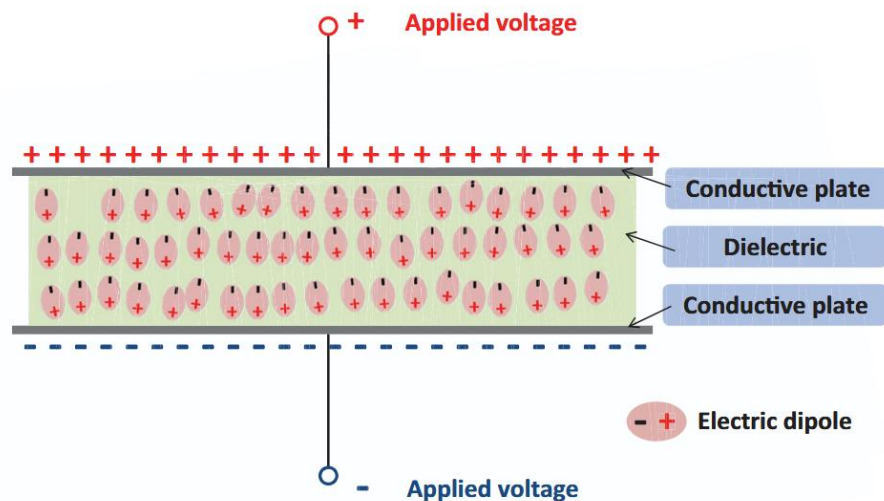


Figura 1.1. Esquema de un capacitor dieléctrico. El condensador se compone de dos placas conductoras y un dieléctrico. [13]

Un capacitor utiliza un mecanismo de almacenamiento de energía basado en el proceso de polarización del separador dieléctrico, desencadenado por un campo eléctrico. Al inducir dicho campo eléctrico, el material dieléctrico se polariza, lo que mueve a las cargas positivas y negativas hacia la superficie de los electrodos. A continuación, la energía se almacena dentro del dieléctrico en forma de campo eléctrico. El mecanismo detrás del almacenamiento y liberación de energía en los dieléctricos se entiende mediante un bucle entre el desplazamiento eléctrico (D) y el campo eléctrico (E). Cuando se aplica un campo eléctrico, el dieléctrico se polariza debido al desplazamiento relativo de partículas cargadas con signos opuestos dentro de sus dipolos. En el siguiente paso, al retirar el campo eléctrico, se produce la despolarización, causando que los centros cargados opuestos tiendan a superponerse. [14]

1.1.3 Supercapacitores

Los supercapacitores, también conocidos como capacitores electroquímicos, surgen como prometedores dispositivos de almacenamiento de energía. Esto se debe a que combinan una alta densidad de potencia con una vida útil prolongada y tiempos de carga/descarga extremadamente rápidos. Todos estos atributos se deben al mecanismo electrostático que utilizan. Su capacidad de almacenamiento se basa principalmente en dos mecanismos: la doble capa electroquímica (EDLC) y la pseudocapacitancia. [15]

Los supercapacitores se diferencian de las baterías, porque la energía se almacena en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Mientras que en las baterías se almacenan en reacciones químicas en el volumen del material. En los sistemas de

doble capa electroquímica, los iones del electrolito se adsorben sobre la superficie del electrodo, generando una separación de carga comparable a un condensador convencional a la nanoescala.[16] También existen materiales pseudocapacitivos donde el almacenamiento de carga es mediante reacciones redox superficiales rápidas y electroquímicamente reversibles. Mediante estos dos mecanismos con comportamiento capacitivo, conseguimos un aumento en capacitancia específica y la densidad energética sin comprometer la velocidad de carga/descarga. En adición, los dispositivos que utilizan EDLC y pseudocapacitancia permiten diseñar supercapacitores híbridos, que presentan un equilibrio óptimo entre densidad de energía y densidad de potencia. [17]

1.2 MECANISMOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Los mecanismos de almacenamiento de energía se clasifican en 4 grandes grupos, electroquímicos, mecánicos, térmicos y químicos. Cada uno con sus ventajas y desventajas. Vamos a centrarnos en los sistemas de almacenamiento electroquímico, que, a su vez, incluyen al almacenamiento mediante pseudocapacitancia y a través de la doble capa electroquímica.

1.2.1 Pseudocapacitancia

La pseudocapacitancia, como su nombre lo indica, es un mecanismo que no es realmente el mismo que la capacitancia electroquímica tradicional, solo simula serlo. Esencialmente se puede explicar mediante dos reacciones que ocurren en la interfaz electrodo-electrolito:

1. La electrosorción y desorción no farádica de iones electrolíticos opuestos sobre la superficie del electrodo cargado. Ocurre dentro de la interfaz electrodo-electrolito, sin que se produzca ninguna reacción química ni transformación de fase.
2. Las reacciones redox farádicas, las cuales producen la transferencia de electrones entre la interfaz electrodo-electrolito, formando nuevas especies químicas, es decir, transformación de fase.

Las reacciones redox farádicas están limitadas por la masa, debido a las transformaciones de fase. Los procesos farádicos que ocurren en la interfaz de los materiales de las baterías están controlados principalmente por la difusión, lo que permite que duren por intervalos de hasta minutos. En contraste, los EDLC actúan por un proceso no farádico y, por lo tanto, ocurren en segundos, entregando alta potencia. Aunque en los pseudocapacitores también se llevan a cabo procesos farádicos, la diferencia con las baterías radica en que estos son altamente reversibles, con una duración de entre unos pocos segundos y unos pocos minutos, por lo tanto, no están controlados por difusión.[18]

La primera descripción de la pseudocapacitancia fue dada por B.E Conway, donde explicó que la capacitancia se originaba en la superficie del electrodo, cuando hay una transferencia de carga.[19] Por razones termodinámicas, existe una relación lineal entre la diferencia de carga (Δq) y el cambio de potencial (ΔV) de manera que dQ/dV es igual a la capacitancia tal que:

$$C = \frac{dQ}{dV}$$

Aunque la pseudocapacitancia es de origen farádico, presenta un ciclo de voltamperometría cíclica rectangular (CV) además de una proporcionalidad directa entre la carga y el potencial. En adición, se debe destacar que la pseudocapacitancia no exige una presencia de una doble capa electroquímica (EDLC). En pseudocapacitor, los iones (H^+) del electrolito a distancias son adsorbidos específicamente en el electrodo en IHP (Plano interior de Helmholtz), provocando una reacción redox superficial. Estas reacciones redox superficiales o cercanas a la superficie que causan pseudocapacitancia son mucho más rápidas que la de las baterías. [20]

La transferencia de carga en un material pseudocapacitativo ocurre mediante 3 vías:

1. Deposición de bajo potencial (UPD)

La deposición de bajo potencial (underpotential deposition, UPD) es la formación de una monocapa atómica proveniente de los cationes de la solución. Esta monocapa se deposita sobre el electrodo sustrato el que presenta un potencial más positivo que el potencial termodinámico estándar para la deposición sobre su propio metal de referencia.[21] El ejemplo más común es el de la deposición del plomo (Pb) en una superficie de oro (Au), ejemplificado en la Figura 1.2. A velocidades de barrido muy bajas, cercanas a 5 mV/s, la corriente mantiene una relación lineal con la velocidad de barrido, lo que evidencia un comportamiento de naturaleza farádica. A diferencia de

la electrodeposición convencional, la deposición de bajo potencial (UPD), implica la adsorción de átomos metálicos sobre la superficie del sustrato, acompañada de una transferencia parcial de carga entre ambos metales. Este mecanismo no resulta adecuado para el desarrollo de dispositivos de alta capacidad, ya que solo opera dentro de un intervalo restringido de potencial, lo que limita la capacitancia alcanzada.

2. Pseudocapacitancia redox superficial

La pseudocapacitancia redox superficial corresponde al almacenamiento de carga mediante reacciones faradaicas rápidas entre el electrodo y el electrolito. En películas delgadas de óxidos metálicos como el RuO_2 se observa este tipo de pseudocapacitancia, que se logra por la cinética rápida de la transferencia electron-protón, que a su vez es producida por su alta conductividad. Otros óxidos metálicos como el MnO_2 o el Fe_2O_3 también presentan este comportamiento, pero es producido por sus múltiples estados de oxidación que les permite realizar reacciones redox rápidas. Las reacciones pseudocapacitivas muestran CV rectangulares y una variación lineal dependiente de la velocidad de barrido. [22]

En óxidos de transición (p. ej., MnO_2 , RuO_2) y polímeros conductores (p. ej., PANI), la ingeniería de porosidad, la conductividad electrónica/iónica y la composición del electrolito modulan la cinética superficial y la retención de capacitancia a altas velocidades de barrido. Estudios recientes muestran

estrategias simples para mejorar la capacidad de velocidad de barrido en MnO_2 electrodepositado (ajuste de concentración de electrolito), y revisiones actualizadas sintetizan la relación entre métodos de fabricación, transporte iónico y respuesta pseudocapacitiva en polímeros conjugados, lo que consolida principios de diseño para electrodos de alta potencia.

3. Pseudocapacitancia de intercalación

La pseudocapacitancia de intercalación se origina en la intercalación rápida y altamente reversible de cationes (Li^+ , Na^+ , H^+ , etc.) dentro de sitios cristalográficos accesibles, sin transición de fase de primer orden, acompañado por transferencia de carga farádica. Este almacenamiento de carga se lleva a cabo dentro del material en el bulto, pero no está restringido por la difusión de iones sólidos, que es diferente de los materiales pseudocapacitivos convencionales. Este mecanismo es especialmente efectivo en estructuras cristalinas abiertas y altamente accesibles, que permiten una migración rápida de iones hacia sitios dentro del material con cortas distancias de difusión, favoreciendo respuestas capacitivas a altas tasas. En materiales laminares 2D como los MXenes ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), los cationes, por ejemplo, H^+ o Li^+ se intercalan entre capas sin alterar la integridad estructural del material, lo que permite almacenamiento elevado con rápida cinética.[23]

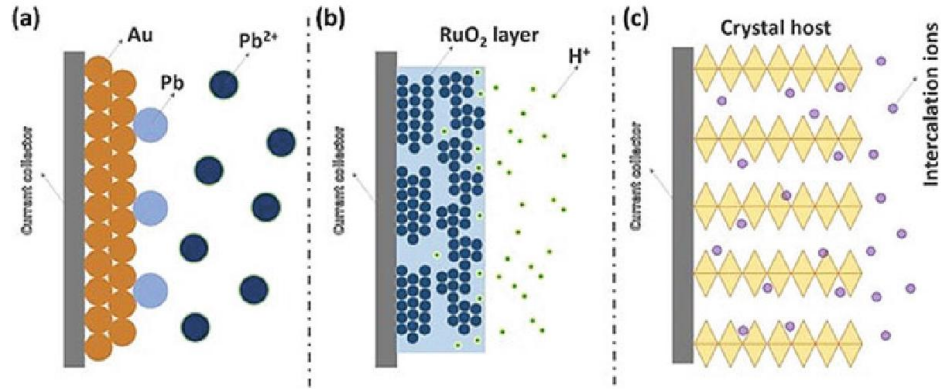


Figura 1.2. Esquema de los diferentes mecanismos Pseudocapacitivos, a) Deposición de bajo potencial (UPD), b) Pseudocapacitancia redox superficial y c) pseudocapacitancia de intercalación. [18]

1.2.2 Capacitores electroquímicos de doble capa

Los capacitores electroquímicos de doble capa (EDLC, por sus siglas en inglés), almacenan energía mediante la adsorción electrostática de iones en la interfaz entre el electrodo y el electrolito, sin que ocurra ninguna reacción farádica o cambio químico en el material activo. Este mecanismo fue descrito inicialmente por Helmholtz en el siglo XIX y posteriormente se refinó por los modelos de Gouy-Chapman y Stern, que explican la formación de una doble capa de iones sobre la superficie del electrodo.[24]

El principio de funcionamiento de un EDLC puede entenderse como un condensador a la nanoescala, donde la separación de carga está determinada por el tamaño de los iones y la distancia entre el plano Helmholtz y la superficie del electrodo. Debido a esta pequeña distancia (del orden de nanómetros), la capacitancia resultante

puede ser varios órdenes de magnitud mayor que en los capacitores convencionales.

El desempeño de un EDLC depende fuertemente de las características del material del electrodo, siendo los más utilizados los nanomateriales de carbono (carbón activado, nanotubos, grafeno y nanocebollas de carbono). Estos materiales poseen alta área superficial específica ($>1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), excelente conductividad y buena estabilidad química, lo que permite una acumulación eficiente de iones y una larga vida útil ($>10^5$ ciclos). [25]

La capacitancia específica de los EDLC suele encontrarse en el rango de $100\text{--}300 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, con densidades de energía típicas de $5\text{--}30 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aunque estos valores son inferiores a los alcanzados por baterías recargables, los EDLC presentan ventajas significativas como alta densidad de potencia, tiempo de carga/descarga muy corto (segundos a minutos) y excelente tiempo de vida, con mínima degradación debido al mecanismo que utilizan.[26]

El principal reto de los EDLC radica en su baja densidad de energía, lo que limita su uso en aplicaciones que requieren almacenamiento prolongado. Sin embargo, en combinación con baterías en sistemas híbridos, permiten equilibrar potencia y energía, siendo útiles en vehículos eléctricos, dispositivos portátiles y sistemas de respaldo energético. Estos sistemas híbridos pueden combinar materiales pseudocapacitivos con EDLC, para lograr altos valores de potencia específica y alta energía específica simultáneamente. [27] La selección de materiales para los electrodos es esencial para cumplir obtener mejores rendimientos.

1.3 SUPERCAPACITORES BASADOS EN MANGANESO

Los supercapacitores se han desarrollado empleando una amplia gama de materiales activos, que incluyen metales de transición como molibdeno, rutenio y manganeso, óxidos dobles de metales, grafeno, nanotubos de carbono, polianilina, metal-organic frameworks (MOFs), entre otros [28, 29, 30]. Entre los óxidos metálicos, el óxido de rutenio (RuO_2) ha demostrado poseer una gran capacitancia específica teórica ($1400\text{-}2000 \text{ Fg}^{-1}$) [31]. Sin embargo, debido a su alto costo y toxicidad relativa, su uso masivo se ve limitado.

En este contexto, el MnO_2 se ha posicionado como uno de los candidatos más prometedores, dado que, en contraste, presenta bajo costo, métodos de síntesis sencillos, disponibilidad abundante y baja toxicidad. En particular, el MnO_2 ha sido estudiado extensamente como material activo debido a su alta capacitancia teórica ($\sim 1370\text{--}1400 \text{ F/g}$). [32] Los nanomateriales tridimensionales porosos de MnO_2 , como nanohojuelas, nanoflores y nanorods, han ganado interés debido a que maximizan el área superficial activa y disminuyen la resistencia a la difusión iónica, mejorando la cinética de transporte de carga. [33]

Los materiales pseudocapacitivos, como el MnO_2 , almacenan la carga mediante transferencia electrónica farádica, que implica el acceso a distintos estados de oxidación del metal presente en el óxido, como Mn(III) y Mn(IV) . Paralelamente, existe un almacenamiento no farádico de carga, que se desarrolla en la doble capa eléctrica formada en la superficie del material. Los centros metálicos responsables de la pseudocapacitancia farádica se ubican muy cerca de la superficie del óxido, a

una distancia tan pequeña que la difusión de los iones compensadores de carga es prácticamente instantánea. En consecuencia, la reacción farádica resulta electroquímicamente indistinguible de la reacción no farádica. La corriente generada (i) es directamente proporcional a la velocidad de carga o descarga (v). La capacitancia total que se obtiene de la combinación de estos dos mecanismos no depende de un movimiento lento y controlado por difusión de los iones dentro de la estructura del material. Este comportamiento es característico de materiales que presentan una respuesta semejante a la de un condensador ideal, que observamos gráficamente con voltamogramas cíclicos de forma rectangular y curvas de carga y descarga lineales a corriente constante. [33]

A medida que las dimensiones críticas de los materiales destinados al almacenamiento de energía se reducen hasta la escala nanométrica, las distancias de difusión de los iones se ven acortadas, mientras que la superficie disponible para el almacenamiento de carga no asociada a inserción aumenta de manera notable. Ambos aspectos actúan de forma conjunta para incrementar el carácter pseudocapacitivo de prácticamente cualquier material. [35]

Recientemente, la síntesis de supercapacitores de manganeso se ha diversificado hacia la combinación con metales, no metales, polímeros y óxidos dobles, que exhiben efectos sinérgicos en el almacenamiento de energía. Es necesario revisar brevemente los métodos más utilizados para sintetizar pseudocapacitores de manganeso.

1.3.1 Síntesis de capacitores basados en Manganeseo

El desarrollo de supercapacitores con compuestos de manganeso ha cobrado interés por las propiedades electroquímicas y ambientales de este elemento. En particular, el óxido de manganeso y sus derivados destacan por bajo costo, abundancia, baja toxicidad y rutas de síntesis “verdes” y sencillas, lo que los hace atractivos como materiales activos para almacenamiento de energía. [36]

La ingeniería de fase y morfología a la nanoescala, logra producir nanovarillas, nanohojuelas, pero en el caso específico del MnO_2 , nanoflores, permite maximizar el área superficial activa y acortar longitudes de difusión, favoreciendo la cinética de transporte de carga y mayor rendimiento del material. [37] Para controlar esas propiedades, se emplean métodos de síntesis como la hidrotermal, electrodeposición y sol–gel, que permiten ajustar tamaño, porosidad y fase cristalina del MnO_2 de forma reproducible. [38,39,40]

En el presente trabajo, se revisa la síntesis hidrotermal, con un enfoque de optimización. Este método permite controlar con precisión la morfología, y capacitancia del MnO_2 , además de permitir una deposición en espuma de níquel. En adición, la síntesis hidrotermal se destaca por ser un proceso simple, de bajo costo y ambientalmente amigable, capaz de producir nanomateriales tridimensionales con alta área superficial, es fácil de escalar y proporciona al electrodo características esenciales para mejorar la capacitancia del dispositivo.

1.3.1.1 Síntesis hidrotermal

El método hidrotermal es una técnica de síntesis ampliamente utilizada para la obtención de materiales nanométricos con alta pureza, control morfológico y excelente cristalinidad. Consiste en llevar a cabo una reacción química en medio acuoso dentro de un autoclave sellado, donde la mezcla precursora se somete a un tratamiento térmico (generalmente entre 100 y 200 °C). En ese momento, la presión autogenerada favorece la disolución, transporte y recristalización de las especies químicas. Este entorno cerrado permite controlar el crecimiento de las partículas, la forma cristalina y el tamaño final del material. Es necesario manipular estas variables para la obtención de materiales para almacenamiento de energía cada vez mejores. [41]

Entre las principales características del método hidrotermal destacan su capacidad para producir estructuras tridimensionales complejas, su compatibilidad con una amplia gama de precursores metálicos y su bajo requerimiento energético en comparación con técnicas de alta temperatura o vacío. [42] Además, el proceso para sintetizar óxido de manganeso es respetuoso con el medio ambiente, ya que utiliza agua como solvente, evita emisiones gaseosas y no requiere agentes contaminantes. Asimismo, la posibilidad de ajustar parámetros como el pH, la concentración de los reactivos, la temperatura, el tiempo de reacción o el uso de agentes estructurantes permite diseñar materiales con propiedades específicas.

En el caso del MnO_2 , la síntesis hidrotermal se emplea para generar nanomateriales con morfologías tipo “nanoflores” o “dendrímeros”, con abundantes sitios activos para las reacciones redox. Generalmente, se utilizan como precursores una mezcla

acuosa de permanganato de potasio (KMnO_4) y una fuente reductora de Mn^{2+} . En este trabajo, específicamente utilizaremos ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalizador de reacción. Después del tratamiento térmico, el producto obtenido puede lavarse y secarse para eliminar residuos o mejorar la adherencia si se deposita sobre un sustrato conductor. Estas nanoestructuras de MnO_2 , por su gran superficie activa y canales abiertos, facilitan la rápida inserción y desinserción de iones durante los procesos de carga y descarga, lo que se traduce en una alta capacitancia específica, buena estabilidad y excelente rendimiento. [43]

1.3.1.2 Electrodeposición

El método de electrodeposición es una técnica electroquímica que permite la formación directa de películas delgadas o nanocapas de materiales activos sobre sustratos conductores. Consiste en aplicar un potencial o corriente eléctrica en una celda electrolítica que contiene una disolución con los iones metálicos precursores; de esta manera, se induce su reducción y posterior depósito sobre la superficie del electrodo. Esta técnica se distingue por su simplicidad operativa, su bajo consumo energético y la posibilidad de controlar con precisión el espesor y la morfología.[44]

Entre las principales características del método de electrodeposición destacan su capacidad para producir recubrimientos uniformes, su compatibilidad con una amplia gama de sustratos conductores (acero inoxidable, carbono vítreo, Ni foam, FTO, entre otros) y la facilidad para ajustar las condiciones de crecimiento mediante parámetros como el potencial aplicado, la densidad de corriente, el tiempo de deposición y la composición del electrolito. Además, al no requerir temperaturas

elevadas ni presiones externas, este método es considerado económico y ambientalmente favorable. [45]

A pesar de las múltiples ventajas que ofrece el método de electrodeposición —como su bajo consumo energético, su control morfológico y la posibilidad de depositar directamente el material activo sobre un sustrato conductor—, este procedimiento presenta ciertas limitaciones frente al método hidrotermal. Una de las principales desventajas es que la electrodeposición requiere una conductividad eléctrica adecuada del sustrato, lo que restringe el uso de materiales no conductores o semiconductores sin tratamientos previos. Además, el área activa efectiva suele depender de la uniformidad del campo eléctrico y de la calidad del contacto electrodo–electrolito, lo que puede originar recubrimientos heterogéneos o de espesor irregular, especialmente en geometrías complejas. [46]

1.3.1.3 Síntesis Sol-Gel

El método Sol–Gel es una técnica de síntesis ampliamente utilizada para la preparación de materiales cerámicos y óxidos metálicos con alta homogeneidad química y control a nivel molecular. Este proceso se basa en la transición de una disolución coloidal (sol) hacia una red sólida tridimensional (gel) mediante reacciones de hidrólisis y condensación de precursores metálicos, generalmente alcóxidos o sales metálicas solubles. Una de sus principales ventajas es la posibilidad de obtener materiales con gran pureza, tamaño de partícula nanométrico y morfología ajustable mediante el control de variables como el pH, la relación agua/alcóxidos y la temperatura de gelificación. [47]

Durante la síntesis, el precursor metálico —en este caso, una fuente de manganeso como acetato de manganeso, nitrato de manganeso o $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — se disuelve en un solvente alcohólico (por ejemplo, etanol o isopropanol), al cual se añaden agentes catalíticos y agua en proporciones controladas para inducir la hidrólisis parcial. Posteriormente, se lleva a cabo la condensación, generándose una red inorgánica homogénea que atrapa moléculas de solvente y forma el gel. Tras el secado y la calcinación del gel, se obtiene el óxido de manganeso (MnO_2) con estructura cristalina controlada. [48]

Entre las características más destacables del método Sol–Gel se encuentra su baja temperatura de procesamiento, lo que minimiza el riesgo de sinterización y favorece la preservación de estructuras nanométricas. El método Sol–Gel presenta, sin embargo, algunos desafíos asociados al control del pH, la tasa de hidrólisis y la eliminación del solvente, ya que una evaporación rápida puede causar fisuras o contracción excesiva del gel.[49]

1.4 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA, ELEMENTAL, ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICA DE LOS ELECTRODOS

Las características morfológicas, elementales, estructurales y espectroscópicas de los electrodos son muy importantes para evaluar las razones detrás del comportamiento electroquímico. El diseño y experimentación con nuevos materiales

y diferentes métodos de síntesis son necesarios para el progreso en el almacenamiento de energía. Por ello, es imperativo caracterizar los electrodos producidos en este trabajo. Con este propósito, haremos uso de los equipos de los laboratorios del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN).

1.4.1 Análisis Morfológico y Elemental

1.4.1.1 Microscopía electrónica de barrido

La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es utilizada para la visualización superficial del material. Podemos identificar visualmente los detalles microestructurales y mediante el detector acoplado de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), obtener información elemental en la muestra. Para la caracterización SEM, el equipo utilizado fue un microscopio **FEI - ESEM QUANTA FEG-250**, con una intensidad del haz de 20 kV y alto vacío. En cuanto funcionamiento, esta técnica emplea un haz de electrones generado, en el caso específico de este SEM mencionado anteriormente, por un sistema de emisión de campo (FE) de cátodo frío. Los equipos de FE pueden operar con voltajes reducidos, permitiendo analizar muestras sensibles.

Durante la caracterización SEM, el haz de electrones es enfocado mediante lentes electromagnéticas. Una vez que los electrones del haz interactúan con la muestra, ocurren fenómenos de dispersión elásticos e inelásticos, es decir, electrones secundarios, retrodispersados y de rayos X. Cada uno de estos fenómenos

proporcionan información diferente sobre la morfología, homogeneidad y composición química de la muestra.

El detector de electrones secundarios proporciona información superficial de la muestra, estos electrones sólo pueden penetrar a una profundidad cercana a 5 nm por su baja energía. Sin embargo, son capaces de proporcionar información de la topología de la muestra. En adición, los electrones retrodispersados, son también electrones del haz incidente pero que ha sido reflejado por los núcleos atómicos de la muestra. Esto nos da información acerca de la homogeneidad de la muestra, debido a que el aumento en el número atómico se traduce en un aumento de intensidad lumínica. El contraste es valioso en identificación de dos especies químicas diferentes, un metal será más visible que el carbono, por ejemplo.

1.4.1.2 Espectroscopía de energía dispersiva

La técnica analítica EDS se encuentra acoplada en el SEM del LINAN Es utilizada para identificar y cuantificar los elementos presentes en la superficie de una muestra. El análisis se basa en la detección de los rayos X característicos emitidos por los átomos cuando son excitados por un haz de electrones de alta energía. Cuando el haz de electrones incide sobre la superficie del material, provoca la expulsión de electrones internos de los átomos. Esto genera una reorganización electrónica que libera energía en forma de rayos X. Cada elemento químico emite rayos X con energías específicas, lo que permite su identificación cualitativa y cuantificación (porcentaje en peso y porcentaje atómico).

1.4.1.3 Difracción de rayos X

Otra técnica de caracterización indispensable es la difracción de rayos X de polvos (DRX). Comúnmente se utiliza para determinar la cristalinidad, pureza y huella digital de la muestra. Durante el análisis, un haz de rayos X con una longitud de onda λ determinada incide sobre los átomos. El haz es difractado en un ángulo θ como resultado de la interacción con los planos. Debido a la naturaleza periódica de los átomos en un cristal, las ondas son difractadas elásticamente en ciertas direcciones y amplificadas por interferencia constructiva, formando un patrón de difracción. Las ondas interfieren de manera constructiva cuando la diferencia entre los planos de átomos es n veces la longitud de onda de los rayos X, por lo tanto, $n\lambda$, con n un número entero.

Para la caracterización de los electrodos de espuma de níquel se utilizó el equipo SmartLab Rigaku utilizando una radiación $K_{\alpha 1}$ y K_{α} del Cu con longitud de onda de $\lambda = 0.154$ nm en configuración Bragg-Brentano. El montaje fue sobre un porta muestras de vidrio. Se obtuvieron difractogramas en un intervalo de 2θ desde 10° hasta 60° .

1.4.2 Espectroscopía

1.4.2.1 Espectroscopía Raman

Una técnica adicional utilizada en este trabajo es la espectroscopía Raman, que nos sirve como identificador de compuestos y nos ayuda a observar la estructura molecular. La espectroscopía Raman consiste en irradiar una molécula con una luz monocromática que produce una interacción entre el campo electromagnético y la

molécula. Cuando un haz de luz (generalmente de un láser) incide sobre una muestra, la mayor parte de la luz se dispersa sin cambiar su energía. Sin embargo, una pequeña fracción de la luz interactúa con las moléculas de la muestra y cambia su energía. La variación de energía se debe a las vibraciones moleculares de los átomos que componen a la muestra.

El análisis de estos cambios de energía permite identificar grupos funcionales y estudiar la estructura molecular de las sustancias, proporcionando una "huella" espectral útil para caracterizar materiales. En ese sentido, nos permite observar los modos de vibración principales del enlace Mn-O y caracterizar a nuestra muestra.

En específico para este trabajo, se utilizó un espectrómetro InVía MICRORAMAN: RENISHAW acoplado a un microscopio y equipado con un láser de longitud de onda de 532 nm con resolución de 4 cm^{-1} (a 1% y 5% de potencia del haz), para realizar barridos desde 800 a 2000 cm^{-1} .

1.5 OBJETIVOS DE LA TESIS

Los supercapacitores representan una alternativa prometedora para el almacenamiento de energía por su alta densidad de potencia y larga vida útil. Sin embargo, enfrentan retos importantes como su limitada voltaje de trabajo, no son aptos para almacenar energía por largos periodos de tiempo. Por estas razones es necesario el desarrollo de materiales eficientes, sostenibles y de bajo costo que permitan su integración en aplicaciones tecnológicas emergentes.

El objetivo central de este trabajo es optimizar la síntesis hidrotermal de MnO_2 sobre espuma de níquel para la fabricación de electrodos de supercapacitores de alto rendimiento. Adicionalmente, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Comparar dos tipos de metodologías de síntesis hidrotermal (8 horas vs. 1 hora con ácido sulfúrico) y su efecto en el comportamiento electroquímico, la morfología y homogeneidad del MnO_2 depositado sobre la espuma de níquel.
- Evaluar la influencia de tres concentraciones distintas de KMnO_4 (0.1, 0.15 y 0.3 g por cada 100 mg de Ni) en la calidad del recubrimiento y el rendimiento electroquímico de los electrodos.
- Caracterizar las muestras sintetizadas mediante las técnicas SEM, EDS, DRX y espectroscopía Raman, para identificar la morfología, composición atómica, composición química y fases cristalinas del óxido de manganeso.
- Medir el desempeño electroquímico de los electrodos mediante CV y GCD, determinando su capacitancia específica, densidad de energía y potencia específica.
- Correlacionar las condiciones de síntesis con el rendimiento electroquímico y establecer cuál combinación de parámetros produce electrodos con mayor eficiencia para almacenamiento de energía.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la siguiente sección, se detallan las técnicas empleadas por las cuales se obtienen los electrodos, es decir, la espuma de níquel recubierta por óxido de

manganeso. Se muestran de forma descriptiva, así como gráficamente los dos métodos de síntesis utilizados. En adición, se describen las condiciones de medición y los equipos utilizados en las caracterizaciones morfológicas, espectroscópicas y texturales. Además, se detalla la elaboración de los electrodos para analizar las propiedades electroquímicas y evaluar el comportamiento capacitivo del material resultante.

2.1 SÍNTESIS DE LOS ELECTRODOS

En este trabajo, para la fabricación de los electrodos, se ha empleado como principal material de partida espuma de níquel como el sustrato conductor y KMnO_4 como el precursor del óxido de manganeso. Se busca obtener de forma sencilla un recubrimiento homogéneo con un comportamiento pseudocapacitivo. A continuación, se detalla el método de síntesis por el cual se obtienen dichos electrodos. La Figura 2.1 muestra un diagrama resumido de las dos metodologías utilizadas.

Para cada síntesis se utilizaron 10 discos de espuma de níquel con un área de 1 cm^2 . Los discos de espuma de níquel fueron sumergidos en acetona y sometidos a sonicación durante 5 minutos con el propósito de eliminar impurezas superficiales. Posteriormente, se secaron las muestras a 60°C durante 1 hora en una mufla.

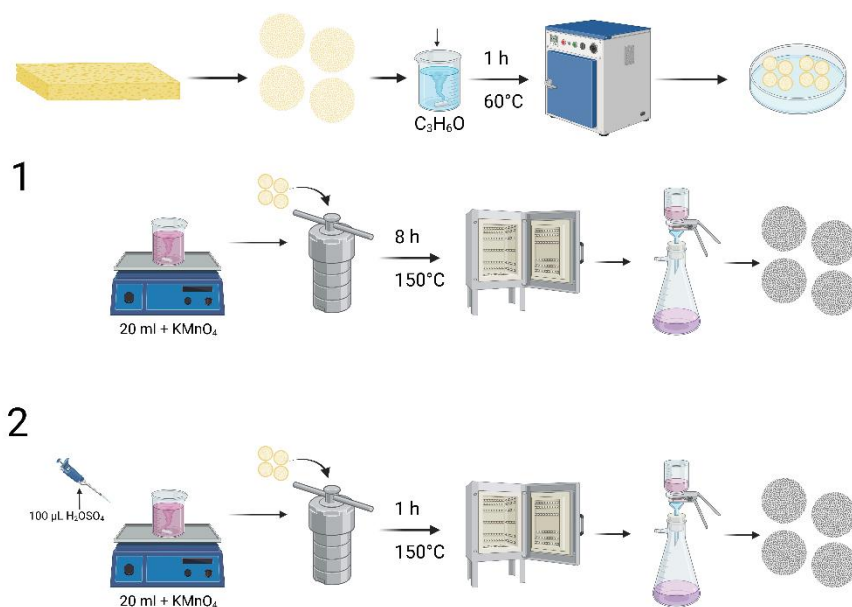


Figura 2.1. Esquema de las dos metodologías para sintetizar los electrodos de níquel recubiertos de óxido de manganeso.

2.1.1 Primera síntesis (convencional)

Primero se realizó la síntesis del recubrimiento por un método convencional, es decir, sin catalizador ácido, que ha sido ampliamente reportado. [41] Se prepararon disoluciones a 3 concentraciones diferentes del precursor de manganeso. Por cada 100 mg de espuma de níquel se utilizaron 0.1, 0.15 y 0.3 gramos de permanganato de potasio ($KMnO_4$), respectivamente. Posteriormente, en 20 ml de agua desionizada se disolvieron las cantidades correspondientes de $KMnO_4$ mediante agitación por 10 minutos. A continuación, 10 discos limpios por síntesis se colocaron en un contenedor de teflón y se les añadió la disolución correspondiente de $KMnO_4$. Dicho reactor fue sometido a una síntesis hidrotermal de 8 horas a $150^\circ C$.

2.1.2 Segunda síntesis (catalizada por ácido)

Para el segundo tipo de síntesis, se utilizaron las mismas concentraciones de KMnO_4 , 0.1, 0.15 y 0.3 gramos. A cada disolución en agitación se le añadió 100 μL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y se dejó reaccionar por 10 minutos. Posteriormente, 10 discos por síntesis se colocaron en contenedores de teflón y se les añadió la disolución correspondiente de KMnO_4 . Finalmente, el reactor se sometió a una síntesis hidrotermal durante 1 hora a 150°C .

En ambos métodos los reactores se dejaron a enfriar durante toda la noche. Las muestras se filtraron y lavaron para eliminar la presencia de precursores. Como último paso, las todas las muestras se secaron en una mufla a 80°C por 12 horas.

2.2 PREPARACIÓN Y MONTAJE DE LOS ELECTRODOS DE MnO_2 EN ESPUMA DE NÍQUEL.

En esta sección, se mostrará el procedimiento de montaje de los electrodos para su posterior caracterización electroquímica.

2.2.1 Preparación y montaje del electrodo

Para cada medición se utilizó un electrodo en forma de disco de 1 cm^2 . Primero, el disco se impregnó por 5 minutos en una disolución 1M de Na_2SO_4 . Una vez pasado este tiempo, se colocó la muestra en un portaelectrodos de PTFE tipo pinza. En dicho porta electrodo el electrodo se mantiene en contacto con una placa de platino.

Las mediciones se realizaron en una celda electroquímica con una configuración de 3 electrodos, como se muestra a continuación:

- Electrodo de trabajo: Contiene el electrodo de MnO_2 en espuma de níquel y de él se extrae la información electroquímica sobre la capacitancia específica. Se compone del electrodo sintetizado y la pinza.
- Contraelectrodo: Electrodo no polarizable y funge como colector de corriente contrario. En este caso se utilizó una malla de platino.
- Electrodo de referencia: Consiste en un electrodo que posee un potencial redox constante y conocido para que el equipo pueda contrastar el potencial del electrodo de trabajo. Para la medición de nuestro electrodo se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl .

Finalmente, el electrolito de trabajo de la celda consistió en una disolución de Na_2SO_4 a 1M.

2.2.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV por sus siglas en inglés) es la técnica más utilizada en electroquímica. Estos se deben a su simplicidad, facilidad de montaje, pero, sobre todo, por su capacidad de proporcionar información intrínseca del sistema. Mediante esta técnica, podemos observar el comportamiento del mecanismo químico y la cinética de transferencia de carga electrónica debido a la interacción con el potencial aplicado.

Durante la voltamperometría, el electrodo es sometido a una variación lineal de voltaje con respecto al tiempo, y se registra la corriente que circula entre el electrodo

de trabajo y el contraelectrodo. Generalmente inicia a partir del potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) y puede hacerse en cualquier sentido, ya sea anódico o catódico. En esta técnica es posible repetir el ciclo las veces que se requiera [50].

Esencialmente, los pseudocapacitores tienen un comportamiento muy similar a los supercapacitores o capacitores electroquímicos. La diferencia radica en el mecanismo de retención de carga, mientras el supercapacitor almacena la carga en la doble capa electroquímica (electrostática), el pseudocapacitor la almacena mediante reacciones farádicas, sin embargo, el análisis CV es válido para los dos. Para lograr condiciones de equilibrio, la medición de medio ciclo CV debe durar lo suficiente para que la corriente de carga actúe lo largo de todo el espesor del supercondensador. Es entonces donde se obtienen las curvas CV, que describen los procesos que ocurren en la celda electroquímica. [51]

En los supercapacitores de MnO_2 , la elección de la ventana de potencial es un factor determinante para evitar reacciones parásitas y garantizar la estabilidad del material. En sistemas acuosos y electrolitos neutros como el Na_2SO_4 utilizado, la ventana de 0 a 1 V vs. Ag/AgCl es la más comúnmente.

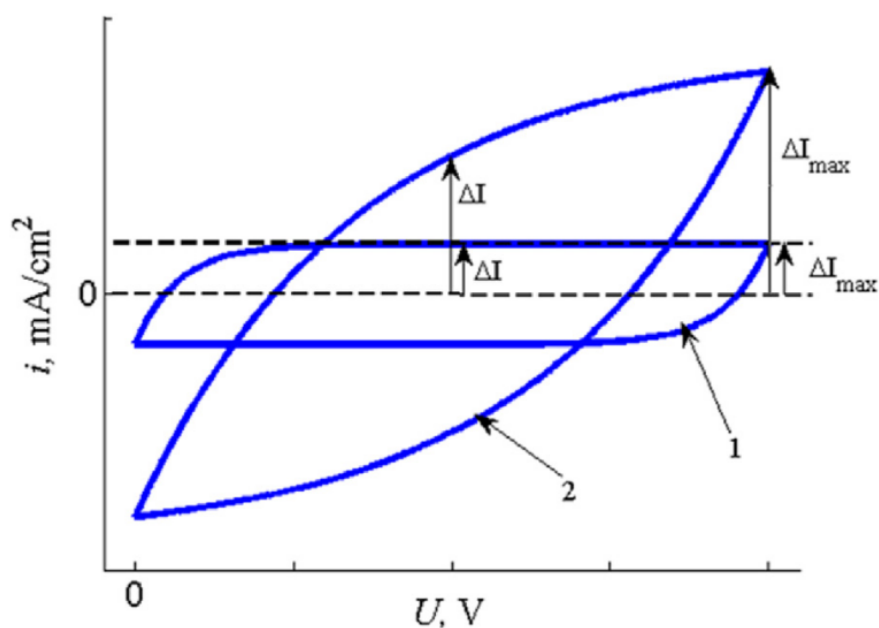


Figura 2.2. Dos curvas de CV en supercapacitor en a) baja velocidad de barrido y b) alta velocidad de barrido. [51]

Para los supercapacitores y los pseudocapacitores, las curvas CV de equilibrio obtienen una forma aproximadamente rectangular. En la Figura 2.2, observamos como al aumentar la velocidad de barrido, la curva se desvía de la forma rectangular, adopta una forma de elipse modificada. En ese caso, la curva que corresponde al equilibrio se observa en la curva 2 de la Figura 2.2.

Es necesario mencionar que, en la literatura, la mayoría de las curvas CV reportadas en análisis de supercondensadores presentan la forma de elipses modificadas. En publicaciones que muestran curvas CV con forma de equilibrio los autores utilizan un método empírico para seleccionar las velocidades de barrido de voltaje o potencial, sin justificaciones cuantitativas. [51]

La capacitancia asociada a los CV medidos del material se calculó mediante la ecuación siguiente. [52]

$$C_{esp} = \frac{\int I dV}{2m\Delta Vv}$$

Donde:

C_{esp} → Es la capacitancia específica en faradios por gramo (Fg^{-1}).

$\int I dV$ → Es el área bajo la curva de la histéresis presentada medida en amperes por voltio ($A \times V$).

m → Es la masa del material activo utilizado en la preparación del electrodo medida en gramos (g).

ΔV → Es la ventana de voltaje utilizado medida en voltios (V).

v → Es la velocidad de barrido utilizada, medida en voltios sobre segundo (Vs^{-1}).

2.2.3 Carga y descarga galvanostática

La técnica de carga y descarga galvanostática (GCD) consiste en aplicar una corriente constante (A) se registra el potencial en función del tiempo (s). Para un capacitor ideal se tiene $I = C dV/dt$; por ello, a corriente fija el potencial evoluciona casi linealmente y las curvas $V-t$ exhiben **tramos triangulares**. El salto instantáneo al cambiar el sentido de la corriente es el **IR drop**, expresión de la **resistencia serie equivalente (ESR)**; excluirlo al evaluar la parte lineal mejora la estimación puramente capacitiva.

En un electrodo la **capacitancia específica galvanométrica** se obtiene mediante:

$$C_{esp} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V}$$

Donde:

C_{esp} → Es la capacitancia específica en faradios por gramo (Fg^{-1}).

I → Es la corriente aplicada (A).

Δt → Es el tiempo de descarga, gráficamente se encuentra en el eje X

m → Es la masa del material activo utilizado en la preparación del electrodo medida en gramos (g).

ΔV → Es la velocidad de barrido utilizada, medida en voltios sobre segundo (Vs^{-1}).

La energía específica cuantifica cuánta energía almacena/entrega el sistema por unidad de masa. Finalmente, la potencia específica expresa la rapidez de entrega de esa energía por unidad de masa durante la misma descarga

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los electrodos sintetizados. Se obtuvieron diversas caracterizaciones para determinar la morfología, la composición elemental, la composición estructural, comportamiento químico que puedo relacionarse con los resultados electroquímicos.

Para identificación de las muestras sintetizadas, en la Tabla 3.1 se enlistan sus condiciones de reacción y su nombre. Tomar en cuenta que para la síntesis de 8 horas se utilizó el método tradicional sin ácido y para la síntesis de 1 hora la síntesis se catalizó con 100 μL de H_2SO_4 .

<i>Gramos del precursor de KMnO_4 por cada 100</i>		
<i>Nombre</i>	<i>Tiempo de síntesis</i>	<i>mg de espuma de níquel</i>
<i>(8Ni 0.1)</i>	8 horas	0.1
<i>(8Ni 0.15)</i>	8 horas	0.15
<i>(8Ni 0.3)</i>	8 horas	0.3
<i>(1Ni 0.1)</i>	1 hora	0.1
<i>(1Ni 0.15)</i>	1 hora	0.15
<i>(1Ni 0.3)</i>	1 hora	0.3

Tabla 3.1. Nombres en clave de las muestras y método de obtención.

3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Mediante SEM podemos observar la morfología de los electrodos y aproximar una idea de la cantidad de recubrimiento de óxido de manganeso, así como la homogeneidad química del electrodo. Observamos que las estructuras de MnO_2 sintetizadas por ambos métodos consisten en dendrímeros con forma de flor compuesta por muchas nano hojuelas.[53] Las Figuras 3.1. A, B y C corresponden a tratamientos hidrotermales realizados durante 8 horas a $150\text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de ácido, con concentraciones crecientes de precursor de manganeso (0.1, 0.15 y 0.3 g, respectivamente). En la Figura 3.1. A, la morfología presenta una cobertura

delgada de MnO_2 que sigue conservando la arquitectura abierta y tridimensional de la espuma de níquel, sin evidencias de colapso estructural. Además, se confirma la homogeneidad química del recubrimiento de la espuma mediante el detector de electrodos retrodispersados (Figura 3.2. A). En la Figura 3.1. B, se observa un incremento en la cobertura, con una mayor cantidad de dendrímeros de MnO_2 esparcidas en la superficie. En la Figura 3.1 C, la cobertura es más homogénea, aumenta aún más la cantidad de dendrímeros y se observa claramente la estructura de la espuma de níquel. Esta morfología sugiere una deposición más continua y densa del óxido, directamente asociada al aumento de la concentración del precursor de Mn. La Figura 3.2 C nos indica que el recubrimiento sigue siendo químicamente homogéneo, tanto los dendrímeros como la superficie de la espuma de níquel están compuestos por el mismo material. El recubrimiento está relacionado directamente a las capacitancias, mostrando mejores capacitancias en función de la homogeneidad del recubrimiento y la cantidad de dendrímeros. En el caso de las síntesis realizadas durante 8 horas sin ácido, el aumento en la concentración del precursor de Mn se traduce en un aumento de las capacitancias.

Por otro lado, las Figuras 3.1. D, E y F muestran las micrografías de los electrodos obtenidos cuando a la síntesis se le añadió H_2SO_4 . Al introducirlo a la síntesis, el H_2SO_4 funcionó como catalizador, redujo el tiempo de reacción a 1 hora, manteniendo la temperatura. De igual manera se utilizaron las mismas concentraciones de KMnO_4 . En la concentración con 0.1 gr. del precursor (Figura 3.1. D), la estructura de la espuma de níquel se observa cubierta casi en su totalidad de los dendrímeros. Inclusive, las estructuras de MnO_2 se aglomeraron, pero se

conserva el orden macroporoso. Se observa una mayor rugosidad superficial, atribuible a la formación rápida de partículas o agregados del óxido. En la Figura 3.1. D se observa como el recubrimiento es más abundante sobre la espuma de níquel, a excepción de algunos lugares donde se observa el contraste de la matriz de níquel. En la Figura 3.1. E, las estructuras de MnO_2 aglomeradas comienzan a separarse de la matriz de níquel, de forma que empieza a notarse, confirmado con el contraste proporcionado por el detector de electrones retrodispersados en la Figura 3.2. E. En La Figura 3.2. F, se observan con mayor intensidad que los aglomerados de MnO_2 comienzan a desprenderse de la matriz de níquel. Podemos relacionar la capacitancia obtenida con las micrografías. Es evidente que, al añadir ácido sulfúrico, obtenemos las mismas estructuras de MnO_2 , pero a menor tiempo de reacción. Sin embargo, al aumentar la concentración del precursor de Mn, las estructuras comienzan a aglomerarse tanto que su contacto efectivo disminuye y, en consecuencia, también la capacitancia. Esto se observa en la Figura 3.1. E y F, donde el electrodo se ve más rugoso, confirmado el desprendimiento del material con las micrografías de homogeneidad química en la Figura 3.2 D, E y F.

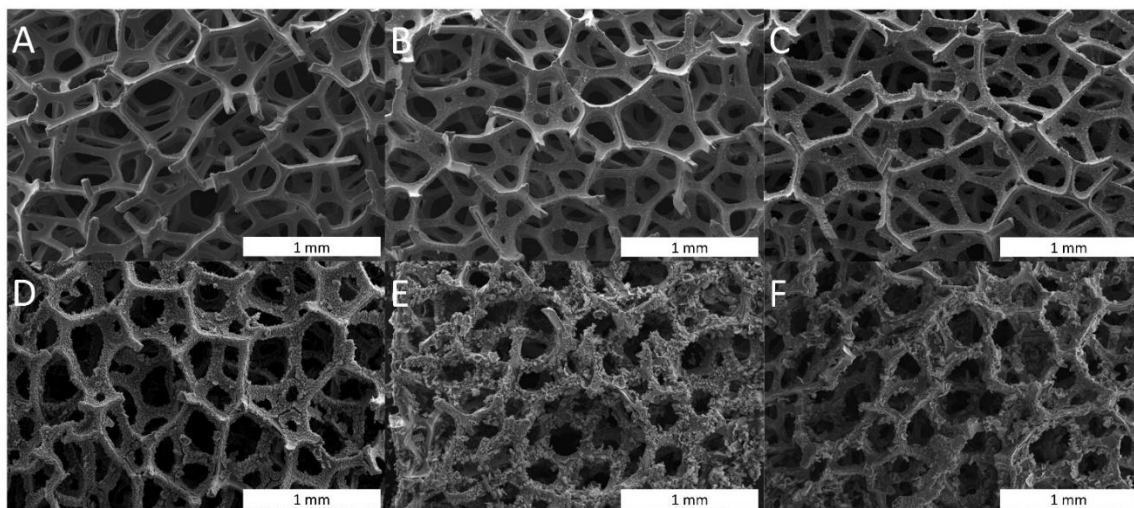


Figura 3.1. Micrografía SEM a 20 kV con electrones secundarios a 75 magnificaciones de los electrodos: A) 8Ni 0.1, B) 8Ni 0.15 C) 8Ni 0.3 D) 1Ni 0.1 E) 1Ni 0.15 F) 1Ni 0.3

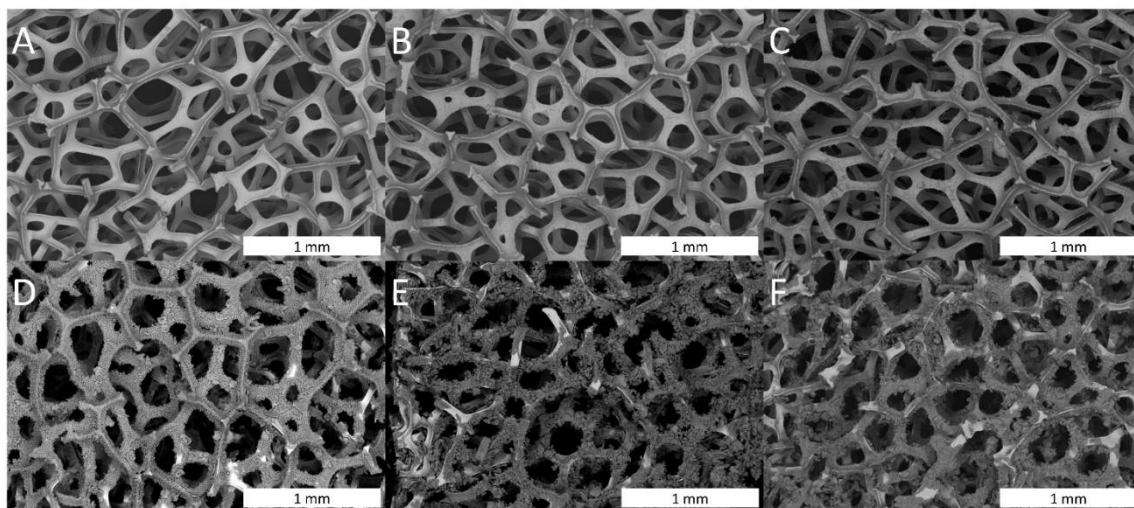


Figura 3.2. Micrografía SEM a 20 kV con electrones retrodispersados a 75 magnificaciones de los electrodos: A) 8Ni 0.1, B) 8Ni 0.15 C) 8Ni 0.3 D) 1Ni 0.1 E) 1Ni 0.15 F) 1Ni 0.3

En la Figura 3.3 y la Figura 3.4 nos muestra un acercamiento a 1000 magnificaciones al electrodo. En la síntesis sin ácido ilustrada en la Figura 3.3 A, B y C es evidente que aumenta la presencia de los dendrímeros al aumentar la concentración de KMnO_4 . A través de las figuras ilustrada en la Figura 3.4. A, B y C se observa que el material está recubierto homogéneamente, sin rastros de desprendimiento. En la síntesis con ácido mostrado en la Figura 3.3 D, E y F es claro que al aumentar la cantidad de KMnO_4 el material comienza a aglomerarse. Dicha aglomeración evita el correcto contacto con la matriz de níquel, que resulta en una disminución de la capacitancia. En este sentido, la muestra con un recubrimiento más homogéneo que es 1Ni 0.1, muestra la mayor capacitancia de 560.6 Fg^{-1} a 0.5 Ag^{-1} . La variación morfológica impacta directamente en el rendimiento electroquímico de los electrodos, particularmente en términos de área superficial específica, accesibilidad de poros y estabilidad estructural.

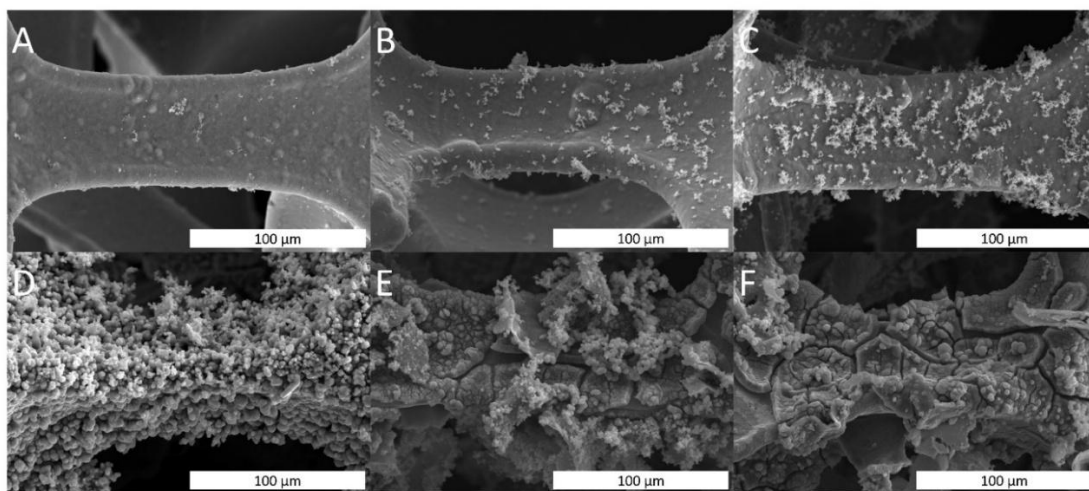


Figura 3.3. Micrografía SEM a 20 kV con electrones retrodispersados a 1000 magnificaciones de los electrodos: A) 8Ni 0.1, B) 8Ni 0.15 C) 8Ni 0.3 D) 1Ni 0.1 E) 1Ni 0.15 F) 1Ni 0.3

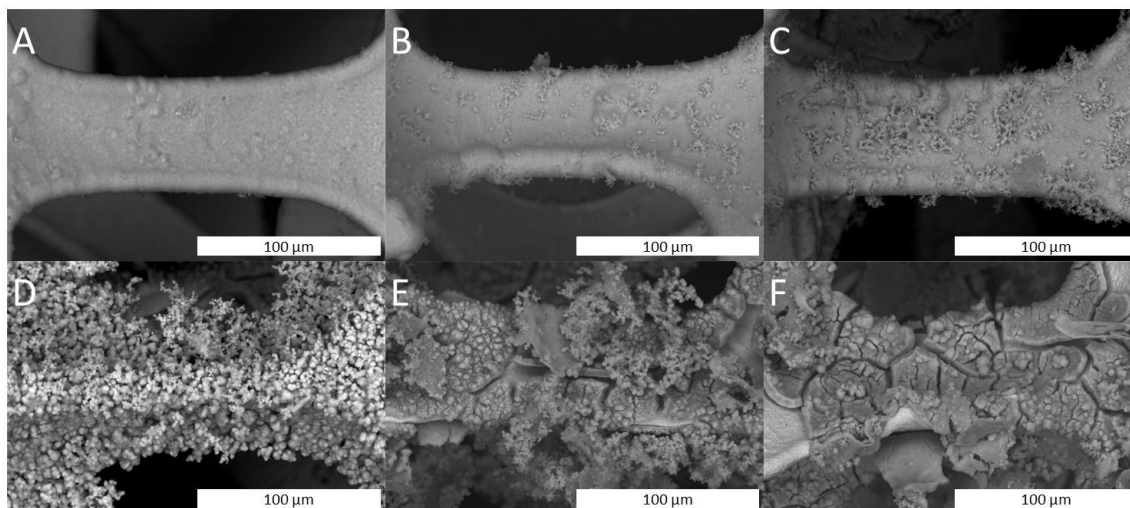


Figura 3.4. Micrografía SEM a 20 kV con electrones retrodispersados a 1000 magnificaciones de los electrodos: A) 8Ni 0.1, B) 8Ni 0.15 C) 8Ni 0.3 D) 1Ni 0.1 E) 1Ni 0.15 F) 1Ni 0.3

3.2 ANÁLISIS EDS

Los resultados de EDS de las muestras 8 Ni 0.3 y 1 Ni 0.1 muestran diferencias significativas en la composición elemental. Principalmente, los niveles de manganeso (Mn) son clave para evaluar la eficiencia del recubrimiento sobre la espuma de níquel. Observamos en la Tabla 3.2 para 8 Ni 0.3 un 20.04% en peso y 9.90% atómico de Mn, obtenido por la síntesis convencional. Por otro lado, la Tabla 3.3. presenta que 1 Ni 0.1 tiene 49.3% en peso y 25.76% atómico de Mn. La muestra 1 Ni 0.1 presenta una cantidad significativamente mayor de Mn en comparación con 8 Ni 0.3, lo cual indica un recubrimiento más denso y efectivo sobre la superficie de níquel. Podemos correlacionar estos resultados con lo observado en SEM, donde

se observa una cobertura más uniforme en 1 Ni 0.1. El mayor contenido de Mn sugiere una mayor densidad de sitios pseudocapacitivos.

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C K	6.3	14.22
O K	32.49	55.08
Ni L	34.47	15.92
Al K	0.72	0.72
K K	5.99	4.16
Mn K	20.04	9.9

Tabla 3.2. Composición elemental obtenida a partir de espectroscopía dispersiva de Rayos X (EDS) de la muestra 8 Ni 0.3. Se reportan los porcentajes en peso (Weight %) y en porcentaje atómico (Atomic %) de los elementos detectados.

En cuanto al contenido de níquel encontrado en la Tabla 3.2. para 8 Ni 0.3, obtuvimos 34.47% en peso y 15.92% atómico. En adición, se reportaron valores para 1 Ni 0.1 de 13.19% en peso y 6.45% atómico en la Tabla 3.3. El contenido de Ni es mucho mayor en 8 Ni 0.3, lo que nos indica que en esta muestra hay menos recubrimiento de óxido de manganeso y que la espuma de níquel base se encuentra expuesta. En cambio, la menor cantidad de Ni en 1 Ni 0.1 sugiere un recubrimiento más completo, coherente con los resultados SEM.

El potasio (K) encontrado durante el análisis debe provenir del precursor KMnO_4 . El elemento azufre (S) aparece únicamente en 1 Ni 0.1, lo cual confirma la presencia de ácido sulfúrico en la síntesis. Además, el carbono (C) y aluminio (Al) se

encuentran en bajas proporciones en ambas muestras, posiblemente como contaminantes o restos del medio experimental.

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
<i>C K</i>	4.38	10.48
<i>O K</i>	30.94	55.52
<i>Al K</i>	0.31	0.33
<i>S K</i>	0.51	0.46
<i>K K</i>	1.37	1
<i>Mn K</i>	49.3	25.76
<i>Ni K</i>	13.19	6.45

Tabla 3.3. Composición elemental obtenida a partir de espectroscopía dispersiva de Rayos X (EDS) de la muestra 1 Ni 0.1. Se reportan los porcentajes en peso (Weight %) y en porcentaje atómico (Atomic %) de los elementos detectados.

3.3 ANÁLISIS DRX

Para evaluar la cristalinidad y la fase del óxido de manganeso se determinó el patrón de difracción de las muestras, ilustradas en la Figura 3.5. En todos los difractogramas elegidos se destaca la fuerte presencia de la espuma de níquel. El pico en 44.9° puede indexarse como el plano (111) y el pico en 52.23° se atribuye al plano (200) del níquel (PDF#040-0850).[54]

En el espectro de la muestra 8 Ni 0.3 ilustrado en la Figura 3.6., observamos los picos de difracción 12.73° , 25.38° y 38.35° que pueden asignarse a los planos (001), (002) y (-111) del óxido de manganeso tipo birnessita (JCPDS 80-1098). [55] Sin

embargo, existen otros dos picos en 19.75° y 32.49° que posiblemente se deban a la presencia de otro óxido de manganeso, el Mn_3O_4 , asociados a los planos (101) y (200) (JCPDS 24-0734).[56]

En la muestra 1 Ni 0.1, cuyo espectro se muestra en la Figura 3.7., podemos observar claramente dos picos en 32.95° y 35.41° atribuidos a los planos (200) y (103) de la fase Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734).[57] Además, aparece una banda en la zona en cuestión, indicando amorficidad, dificultando la identificación de otros picos de MnO_2

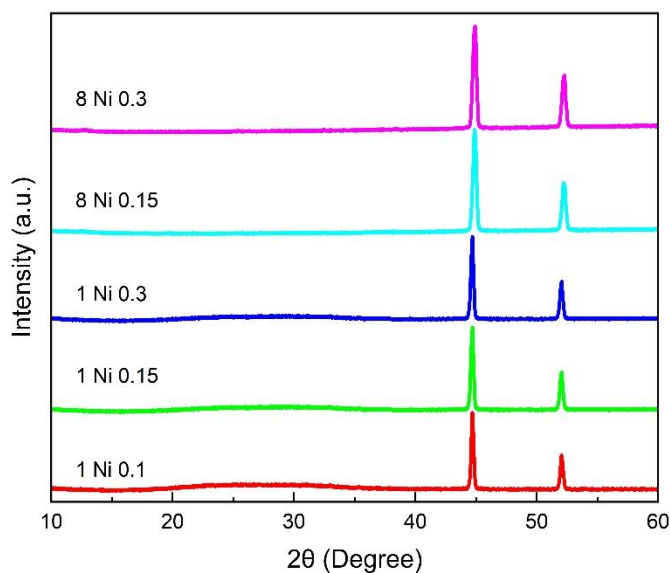


Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X (XRD), se muestran los difractogramas de los diferentes electrodos de la espuma de níquel sintetizados a diferentes concentraciones y tiempos de reacción.

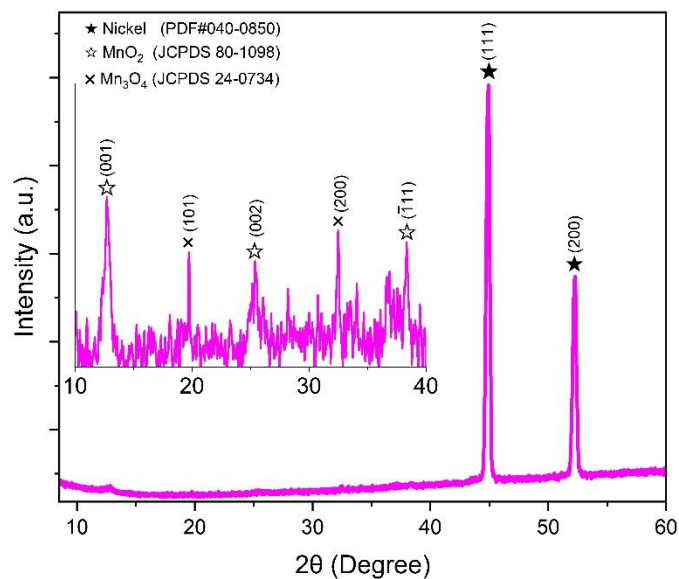


Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X (XRD), se presenta el difractograma obtenido de la muestra 8 Ni 0.3.

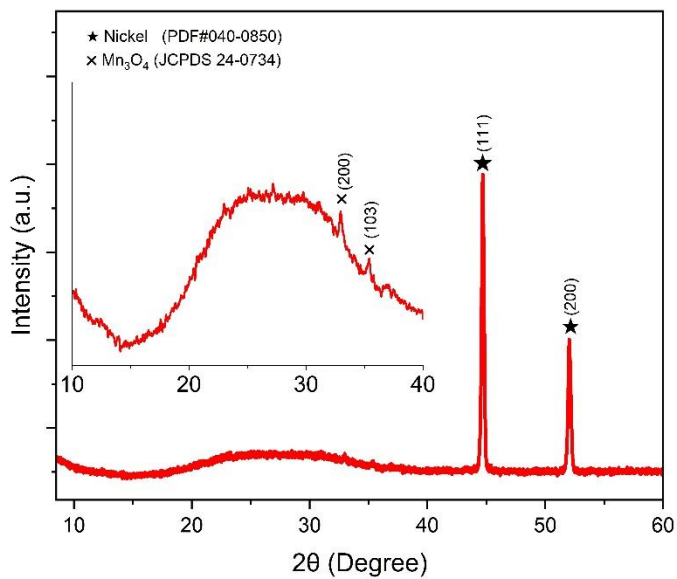


Figura 3.7. Patrón de difracción de rayos X (XRD), se presenta el difractograma obtenido de la muestra 1 Ni 0.1.

3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la Figura 10 se presentan los espectros de las muestras sintetizadas. En las síntesis a 8 horas y en 1Ni 0.1 observamos claramente 3 bandas en 501, 580 y 650 cm^{-1} aproximadamente. El análisis Raman de 1Ni 0.15 mostró un bajo número de cuentas, por lo que no se consiguió una buena resolución. Estas posiciones se ajustan a los principales modos vibraciones del MnO_2 tipo birnessita, que se reportan. Se asigna típicamente entre 500–510 a una vibración de deformación ν_4 (Mn-O), entre 575–585 atribuida al modo de estiramiento ν_3 (Mn-O) y 625–650 cm^{-1} se asocia a una vibración simétrica ν_2 (Mn-O). [58]

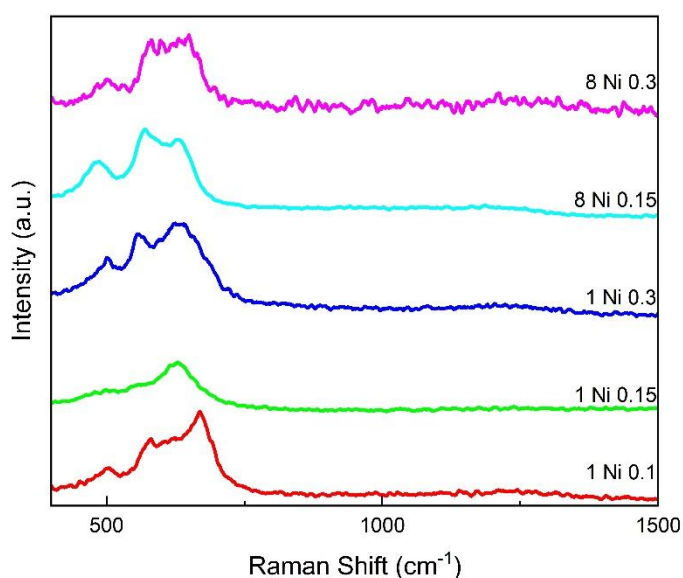


Figura 3.8. Espectro Raman obtenido a partir de los diferentes electrodos de espuma de níquel sintetizados a diferentes concentraciones y tiempos de reacción.

3.5 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

Para evaluar el rendimiento electroquímico de los electrodos de MnO_2 se realizaron mediciones de CV y GCD. En la Figura 3.9. A se muestran los CV de los electrodos sintetizados a 150°C por 8 horas a diferentes concentraciones con una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} . Adicionalmente, se realizaron barridos a 10, 20, 30, 40, 50 y 100 mVs^{-1} que se muestran en anexos. Gráficamente podemos observar que, mientras mayor es la concentración del precursor de manganeso, mayor es su capacitancia en las síntesis de 8 horas, debido al aumento en el área del ciclo.

La mejor capacitancia se obtuvo con la muestra 8 Ni 0.3, donde alcanzamos un valor de 154.8 Fg^{-1} a una velocidad de 5 mVs^{-1} . Observamos dos pares de picos de corriente aproximadamente simétricos, estos se atribuyen a la intercalación de cationes metálicos en los electrodos que se traduce a una contribución de la pseudocapacitancia. [59]

Análogamente, se muestra en la Figura 3.9. B se muestran los CV a 5 mVs^{-1} de los electrodos sintetizados a 150°C por 1 hora, pero catalizados por H_2SO_4 . El material con un mejor desempeño obtenido mediante esta síntesis fue 1 Ni 0.1, con una capacitancia de 356.2 Fg^{-1} , que corresponde con lo observado en el análisis SEM. Las estructuras dendríticas poseen una excelente capacidad de retención, debido a su porosidad e interconexión. Su naturaleza morfológica proporciona un canal de difusión de corto alcance para los iones del electrolito, lo que mejora significativamente la eficiencia de transferencia de los electrones.[60] Observamos

también en el ciclo de la muestra 1 Ni 0.1 dos picos simétricos que nos indican una reacción redox, de donde proviene la pseudocapacitancia.

En Figura 3.9.C se observan las mediciones GCD a Ag^{-1} de todas las síntesis realizadas en una ventana de voltaje de 0 a 1 V y a una velocidad de 0.5 Ag^{-1} . En el gráfico se ilustran las muestras 8 Ni 0.1, 8 Ni 0.15, 8 Ni 0.3, 1 Ni 0.1, 1 Ni 0.15, 1 Ni 0.3 que poseen capacitancias específicas de 123.3, 136.3, 172.5, 560.6, 226.8, 171.9 Ag^{-1} respectivamente. En la Tabla 3.4. se observa el orden de los valores de capacitancia obtenidos. Cabe destacar que la muestra con mayor capacitancia fue la obtenida a una concentración de 0.1 con ácido 1 hora a 150°C , denotando un valor de 560 Fg^{-1} obtenido a 0.5 Ag^{-1} en GCD.

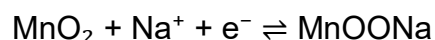
<i>Muestra</i>	<i>Capacitancia (Fg^{-1}) a 0.5 A/g^{-1} en 3 electrodos (GCD)</i>
(1Ni 0.1)	560.6
(1Ni 0.15)	226.8
(8Ni 0.3)	172.5
(1Ni 0.3)	171.9
(8Ni 0.15)	136.3
(8Ni 0.1)	123.3

Tabla 3.4. Caracterización electroquímica de los electrodos de espuma de níquel recubiertos con MnO_2 mediante GCD a una velocidad de 0.5 A/g .

La Figura 3.9. C nos muestra que la medición de 1 Ni0.1 posee el tiempo de descarga más largo y un IR drop muy pequeño. Las curvas de carga-descarga muestran una forma triangular, lo que nos indican un buen comportamiento

capacitivo. El rendimiento electroquímico está directamente relacionado con la morfología observada en SEM, donde la muestra 1 Ni0.1 muestra una mayor presencia de dendrímeros y un recubrimiento efectivo de la espuma de níquel.

Al aumentar el amperaje en un ciclo de carga-descarga, la capacitancia específica disminuye por la naturaleza de la interacción entre los iones del electrolito y la superficie del electrodo. Como es un material pseudocapacitivo, la difusión de carga está condicionado por la velocidad en que se realizan las reacciones redox al aumentar la densidad de corriente. Existe una interacción entre el electrolito que es una disolución 1 M de Na₂SO₄ y el electrodo de óxido de manganeso que recubre al óxido de níquel, la cual se representa en la ecuación:



Al iniciar el proceso de carga, los iones Na⁺ son difundidos hacia la superficie del electrodo y producen una interacción electrónica de almacenamiento de carga. Posteriormente, comienza el proceso de descarga que es inverso. Al, realizar los GCD a alta densidad de corriente se puede provocar el desprendimiento del material activo, lo cual representa una pérdida irreversible de capacidad. Es fundamental seleccionar un potencial de trabajo y tasas de carga/descargas adecuadas. [61]

En la Figura 3.9. D se muestra el gráfico de Ragone, que es un método de caracterización para almacenamiento de energía. Que muestra la relación no lineal de entre la energía extraída del electrodo y el poder de descarga. [62] Encontramos concordancia entre los resultados de la medición GCD, donde el electrodo 1 Ni 0.1 puede alcanzar una energía específica muy alta de 75.69 Wh·kg⁻¹, además de una

potencia específica de $8638 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$. Por lo tanto, la síntesis de 8 horas a 150°C fue optimizada y mejorada al añadirle ácido. No solo disminuyó el tiempo de tratamiento térmico a 1 hora, si no que mostró una mejora considerable en capacitancia, obteniendo por CV 356.2 F/g a 5 mV/s , y por GCD 560.6 Fg^{-1} a 0.5 Ag^{-1} . En comparación con 8 Ni 0.3 que presenta una capacitancia obtenida por CV de 154.8 F/g a 5 mV/s , y en GCD de 172.5 Fg^{-1} a 1 Ag^{-1} ; una densidad de energía de 23.41 Whkg^{-1} y de potencia de 10756 Wkg^{-1} . Las voltamperometrías cíclicas y GCD completos se encuentran en Anexos.

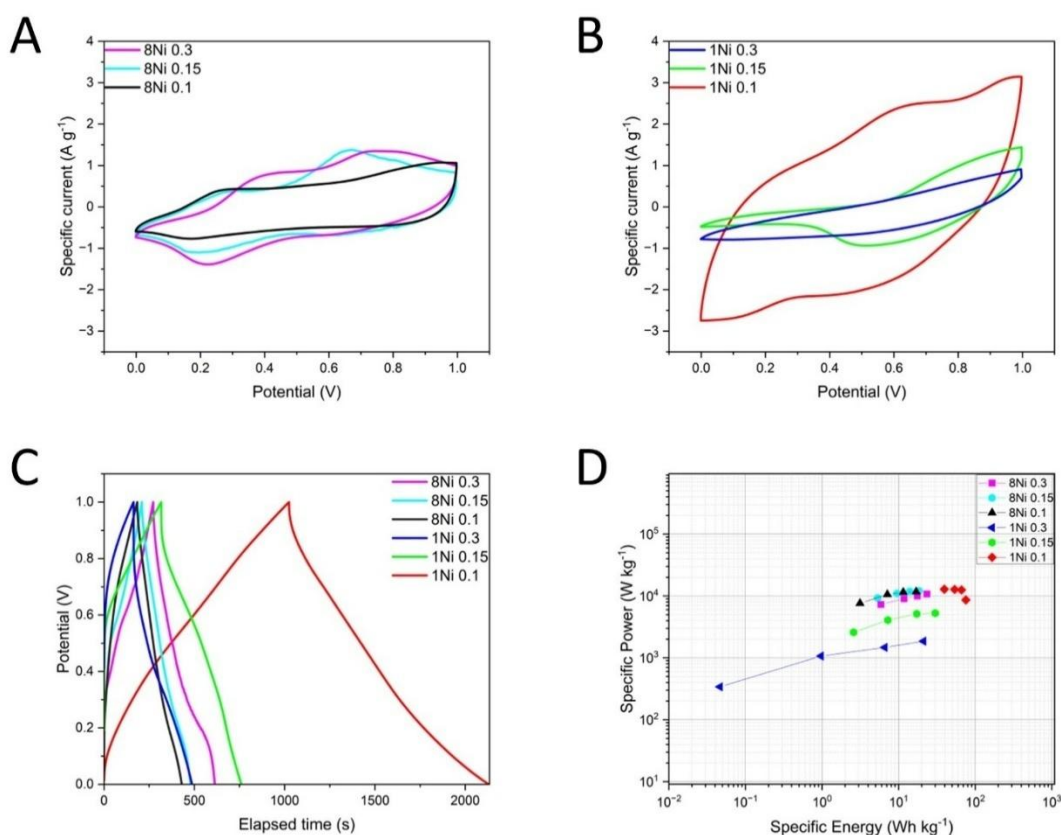


Figura 3.9. A) Voltamperometría cíclica de las muestras sometidas a síntesis hidrotérmica de 8 horas a 150°C a 5 mVs^{-1} , B) Voltamperometría cíclica de las muestras con ácido sulfúrico mediante síntesis hidrotérmica de 1 hora a

150 °C a 5 mVs⁻¹, C) Medición de carga descarga galvanostática a 0.5 Ag⁻¹.,
D) Gráfico de Ragone obtenidas de las mediciones de Carga descarga
Galvanostática a 0.5 Ag⁻¹.

CONCLUSIONES

La adición de H₂SO₄ como catalizador en la síntesis hidrotermal de MnO₂ sobre espuma de níquel permitió reducir el tiempo de reacción de 8 horas a 1 hora con un tratamiento de 150 °C, mejorando el rendimiento electroquímico. La condición óptima (0.1 g KMnO₄, 1 h con H₂SO₄) alcanzó una capacitancia específica de 560.6 F·g⁻¹ (GCD, 0.5 A·g⁻¹), una densidad de energía de 75.69 Wh·kg⁻¹ y una potencia específica de 8638 W·kg⁻¹. El exceso de precursor provocó aglomeración y pérdida de contacto eléctrico, disminuyendo la capacitancia. La caracterización estructural confirmó fases birnessita y Mn₃O₄, mientras que SEM y EDS evidenciaron que una cobertura homogénea y adherente de MnO₂ favorece la accesibilidad iónica, reduce la resistencia interna y optimiza el desempeño del electrodo para aplicaciones en supercapacitores de alto rendimiento.

PERSPECTIVAS A FUTURO

Se recomienda:

1. Probar la respuesta electroquímica de las muestras con otros electrolitos, como por ejemplo electrolitos orgánicos.
2. Probar una oxidación con una mezcla más concentrada de ácidos o incluso con KOH para anclar una densidad mayor de radicales oxigenados en la

superficie de las CNOs posteriormente retirarlos con tratamientos térmicos con el fin de promover la formación de poros y, por ende, aumentar el área superficial específica.

3. Ampliar los estudios electroquímicos como la conductividad eléctrica y la impedancia, así como someter los materiales a varios ciclos de carga y descarga para observar la vida útil o si hay una disminución capacitiva después de varios ciclos.

ANEXOS

Del análisis de las micrografías de MEB, y con ayuda del software libre Image-J se

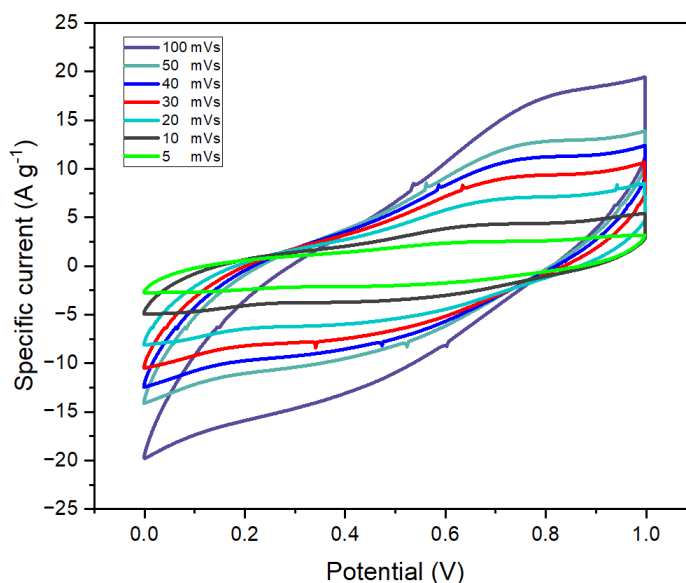
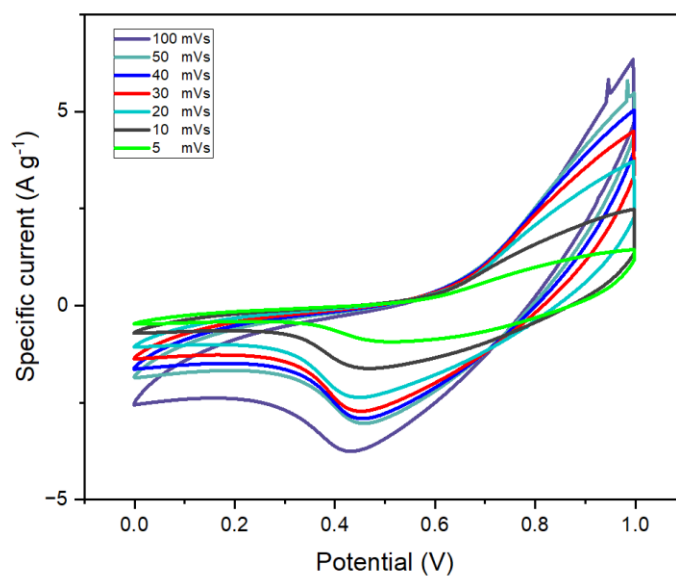


Figura 1. Voltamperometría cíclica en 3 electrodos con electrolito Na₂SO₄ de la muestra 1Ni 0.1 a 100, 50, 40, 30, 20, 10 y 5 mVs⁻¹ de 0.0 a 1.0 V



+

Figura 2. Voltamperometría cíclica en 3 electrodos con electrolito Na_2SO_4 de la muestra 1Ni 0.15 a 100, 50, 40, 30, 20, 10 y 5 mVs^{-1} de 0.0 a 1.0 V.

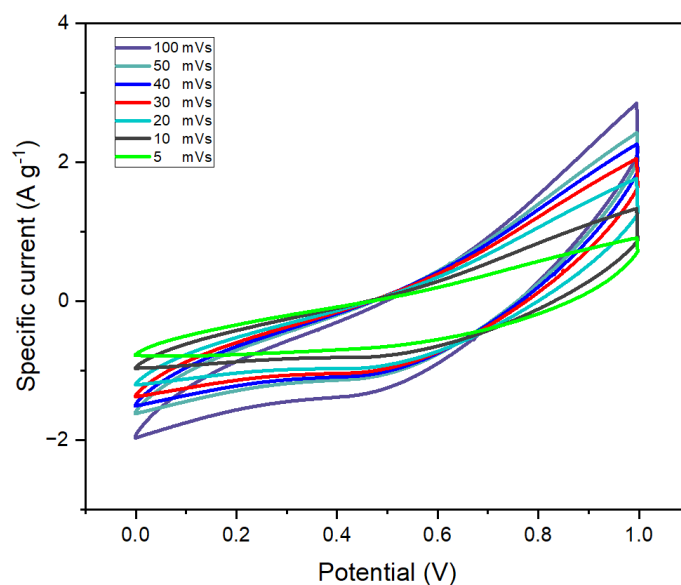


Figura 3. Voltamperometría cíclica en 3 electrodos con electrolito Na_2SO_4 de la muestra 1Ni 0.3 lavado a 100, 50, 40, 30, 20, 10 y 5 mVs^{-1} de 0.0 a 1.0 V.

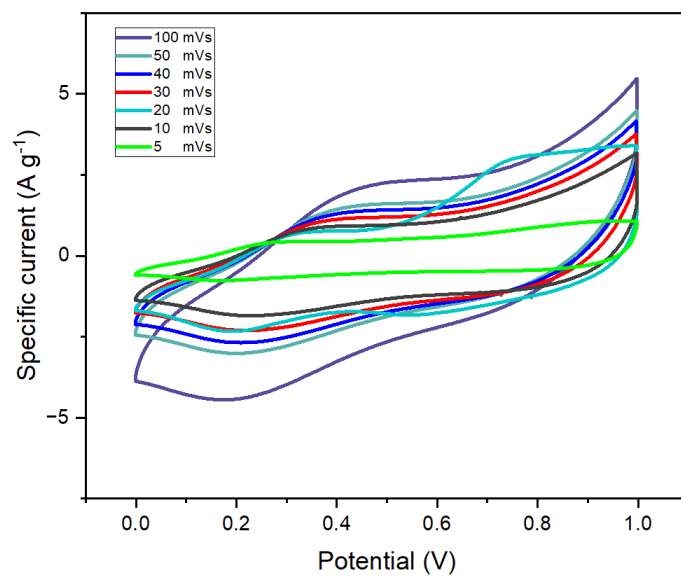


Figura 4. Voltamperometría cíclica en 3 electrodos con electrolito Na_2SO_4 de la muestra 8Ni 0.1 a 100, 50, 40, 30, 20, 10 y 5 mVs^{-1} de 0.0 a 1.0 V.

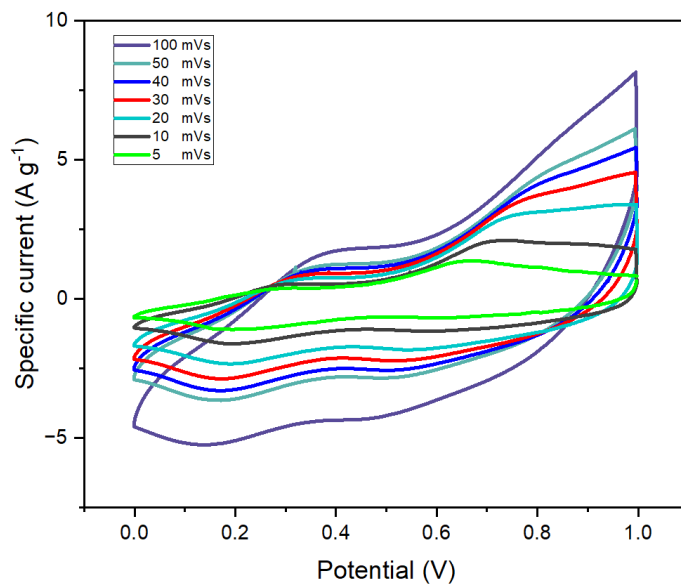


Figura 5. Voltamperometría cíclica en 3 electrodos con electrolito Na_2SO_4 de la muestra 8Ni 0.15 a 100, 50, 40, 30, 20, 10 y 5 mVs^{-1} de 0.0 a 1.0 V.

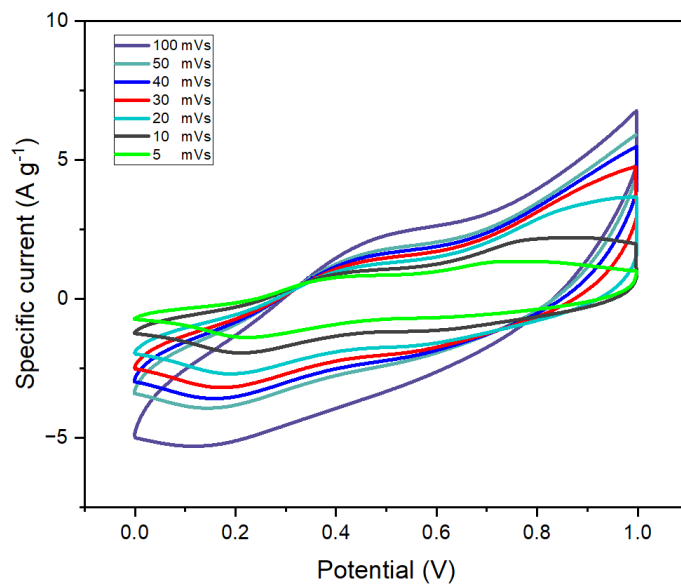


Figura 6. Voltamperometría cíclica en 3 electrodos con electrolito Na_2SO_4 de la muestra 8Ni 0.3 a 100, 50, 40, 30, 20, 10 y 5 mVs^{-1} de 0.0 a 1.0 V.

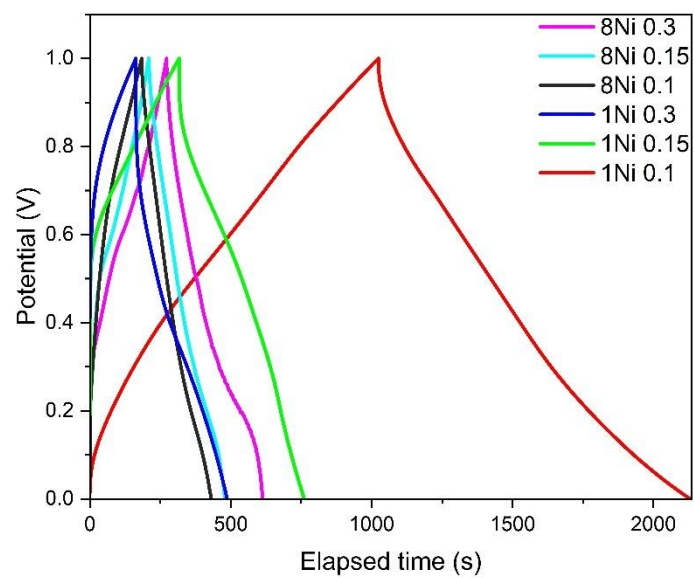


Figura 7. Medición de carga descarga galvanostática a 0.5 Ag^{-1} , de todas las muestras sintetizadas, por el método convencional (8 horas) y el método catalizado (1 hora con H_2SO_4)

REFERENCIAS

-
- [1] Bose, R.; Patil, B.; Jothi, V. R.; Kim, T.-H.; Arunkumar, P.; Ahn, H.; Yi, S. C. Co₃Se₄ Nanosheets Embedded on N-CNT as an Efficient Electroactive Material for Hydrogen Evolution and Supercapacitor Applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2018, 65, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.04.013>.
 - [2] Miller, J.; Simon, P. Materials Science—Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science (New York, N.Y.)* 2008, 321, 651–652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>.
 - [3] Liu, J.; Bao, J.; Zhang, X.; Gao, Y.; Zhang, Y.; Liu, L.; Cao, Z. MnO₂-Based Materials for Supercapacitor Electrodes: Challenges, Strategies and Prospects. *RSC Adv.* 2022, 12 (55), 35556–35578. <https://doi.org/10.1039/D2RA06664E>.
 - [4] Xiao, K.; Li, J.-W.; Chen, G.-F.; Liu, Z.-Q.; Li, N.; Su, Y.-Z. Amorphous MnO₂ Supported on 3D-Ni Nanodendrites for Large Areal Capacitance Supercapacitors. *Electrochimica Acta* 2014, 149, 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.10.117>.
 - [5] Soltani, H.; Bahiraei, H.; Ghasemi, S.; Hashempour, M. Rate Capability and Electrolyte Concentration: Tuning MnO₂ Supercapacitor Electrodes through Electrodeposition Parameters. *Heliyon* 2025, 11 (1). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e41427>.
 - [6] Lin, T.; Lin, J.; Wei, X.; Lu, L.; Yin, X. Hydrothermal Synthesis of Nano-Sized MnO₂ Supported on Attapulgite Electrode Materials for Supercapacitors. *International Journal of Hydrogen Energy* 2023, 48 (29), 10765–10777. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.151>.
 - [7] Nkembi, A. A.; Simonazzi, M.; Santoro, D.; Cova, P.; Delmonte, N. Comprehensive Review of Energy Storage Systems Characteristics and Models for Automotive Applications. *Batteries* 2024, 10 (3). <https://doi.org/10.3390/batteries10030088>.

- [8] Kouchachvili, L.; Yaïci, W.; Entchev, E. Hybrid Battery/Supercapacitor Energy Storage System for the Electric Vehicles. *Journal of Power* 2018, 374, 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.040>.
- [9] Chen, H.; Cong, T. N.; Yang, W.; Tan, C.; Li, Y.; Ding, Y. Progress in Electrical Energy Storage System: A Critical Review. *Progress in Natural Science* 2009, 19 (3), 291–312. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>.
- [10] Lund, P. D.; Lindgren, J.; Mikkola, J.; Salpakari, J. Review of Energy System Flexibility Measures to Enable High Levels of Variable Renewable Electricity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015, 45, 785–807. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.057>.
- [11] Kebede, A. A.; Kalogiannis, T.; Mierlo, J. V.; Berecibar, M. A Comprehensive Review of Stationary Energy Storage Devices for Large Scale Renewable Energy Sources Grid Integration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022, 159, 112213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112213>.
- [12] Jagger, B.; Pasta, M. Solid Electrolyte Interphases in Lithium Metal Batteries. *Joule* 2023, 7 (10), 2228–2244. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2023.08.007>.
- [13] Gu, W.; Wei, L.; Yushin, G. Capacitive Energy Storage. In *Energy Storage*; pp 167–214. https://doi.org/10.1142/9789813208964_0005.
- [14] Liu, W.; Sun, X.; Yan, X.; Gao, Y.; Zhang, X.; Wang, K.; Ma, Y. Review of Energy Storage Capacitor Technology. *Batteries* 2024, 10 (8). <https://doi.org/10.3390/batteries10080271>.
- [15] Omar, N.; Mierlo, J. V.; Verbrugge, B.; Bossche, P. V. den. Power and Life Enhancement of Battery-Electrical Double Layer Capacitor for Hybrid Electric and Charge-Depleting Plug-in Vehicle Applications. *Electrochimica Acta* 2010, 55 (25), 7524–7531. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.039>.
- [16] Frackowiak, E.; Béguin, F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon* 2001, 39 (6), 937–950. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4).
- [17] Karthikeyan, S.; Narenthiran, B.; Sivanantham, A.; Bhatlu, L. D.; Maridurai, T. Supercapacitor: Evolution and Review. *Materials Today: Proceedings* 2021, 46, 3984–3988. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.526>.
- [18] Gupta, R. K. *Pseudocapacitors: Fundamentals to High Performance Energy Storage Devices*; Springer Nature, 2023.
- [19] (1) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Springer US, 2013.
- [20] Balasubramaniam, S.; Mohanty, A.; Balasingam, S. K.; Kim, S. J.; Ramadoss, A. Comprehensive Insight into the Mechanism, Material Selection and Performance Evaluation of Supercapatteries. *Nano-Micro Letters* 2020, 12 (1),

85. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0413-7>.

- [21] Hsieh, S.-J.; Gewirth, A. A. Poisoning the Catalytic Reduction of Peroxide on Pb Underpotential Deposition Modified Au Surfaces with Iodine. *Surface Science* 2002, 498 (1), 147–160. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01673-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01673-9).
- [22] Gharahcheshmeh, M. H.; Chowdhury, K. Fabrication Methods, Pseudocapacitance Characteristics, and Integration of Conjugated Conducting Polymers in Electrochemical Energy Storage Devices. *Energy Advances* 2024, 3 (11), 2668–2703. <https://doi.org/10.1039/D4YA00504J>.
- [23] Kayali, E.; VahidMohammadi, A.; Orangi, J.; Beidaghi, M. Controlling the Dimensions of 2D MXenes for Ultrahigh-Rate Pseudocapacitive Energy Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b07397>.
- [24] Huang, Y.; Liu, X.; Li, S.; Yan, T. Development of Mean-Field Electrical Double Layer Theory. *Chinese Physics B* 2015, 25, 016801. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/016801>.
- [25] Czagany, M.; Hompoth, S.; Keshri, A. K.; Pandit, N.; Galambos, I.; Gacsi, Z.; Baumli, P. Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application. *Materials* 2024, 17 (3), 702. <https://doi.org/10.3390/ma17030702>.
- [26] Abbas, Q.; Mirzaeian, M.; Hunt, M. R. C.; Hall, P.; Raza, R. Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *Energies* 2020, 13 (21), 5847. <https://doi.org/10.3390/en13215847>.
- [27] Wang, Y.; Liu, Y.; Chen, Z.; Zhang, M.; Liu, B.; Xu, Z.; Yan, K. In Situ Growth of Hydrophilic Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxides Nanosheets on Biomass Waste-Derived Porous Carbon for High-Performance Hybrid Supercapacitors. *Green Chemical Engineering* 2022, 3 (1), 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.09.001>.
- [28] Manuraj, M.; Chacko, J.; Unni, K. N. N.; Rakhi, R. B. Heterostructured MoS₂-RuO₂ Nanocomposite: A Promising Electrode Material for Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds* 2020, 836, 155420. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155420>.
- [29] Padya, B.; Kali, R.; Enaganti, P. K.; Narasaiah, N.; Jain, P. K. Facile Synthesis and Frequency-Response Behavior of Supercapacitor Electrode Based on Surface-Etched Nanoscaled-Graphene Platelets. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2021, 609, 125587. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125587>.
- [30] Li, Y.; Xu, Y.; Liu, Y.; Pang, H. Exposing 001 Crystal Plane on Hexagonal Ni-MOF with Surface-Grown Cross-Linked Mesh-Structures for Electrochemical

Energy Storage. *Small* 2019, 15 (36), 1902463. <https://doi.org/10.1002/sml.201902463>.

- [31] Majumdar, D.; Maiyalagan, T.; Jiang, Z. A Review on Recent Progress in Ruthenium Oxide-Based Composites for Supercapacitor Applications. *ChemElectroChem* 2019, 6. <https://doi.org/10.1002/celec.201900668>.
- [32] Pan, Y.; Jiawei, W.; Haifeng, W.; Song, W.; Chunyuan, Y.; Yue, H. Physicochemical Properties of Different Crystal Forms of Manganese Dioxide Prepared by a Liquid Phase Method and Their Quantitative Evaluation in Capacitor and Battery Materials. *Nanoscale Advances* 2023, 5 (12), 3396–3413. <https://doi.org/10.1039/D3NA00144J>.
- [33] Dubal, D. P.; Aradilla, D.; Bidan, G.; Gentile, P.; Schubert, T. J. S.; Wimberg, J.; Sadki, S.; Gomez-Romero, P. 3D Hierarchical Assembly of Ultrathin MnO₂ Nanoflakes on Silicon Nanowires for High Performance Micro-Supercapacitors in Li- Doped Ionic Liquid. *Sci Rep* 2015, 5 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep09771>.
- [34] Gogotsi, Y.; Penner, R. M. Energy Storage in Nanomaterials – Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-Like? *ACS Nano* 2018, 12 (3), 2081–2083. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01914>.
- [35] Simon, P.; Gogotsi, Y.; Dunn, B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? *Science (New York, N.Y.)* 2014, 343, 1210–1211. <https://doi.org/10.1126/science.1249625>.
- [36] Zhao, W.; Rubio, S. J. B.; Dang, Y.; Suib, S. L. Green Electrochemical Energy Storage Devices Based on Sustainable Manganese Dioxides. *ACS EST Eng.* 2022, 2 (1), 20–42. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.1c00317>.
- [37] Pan, Y.; Jiawei, W.; Haifeng, W.; Song, W.; Chunyuan, Y.; Yue, H. Physicochemical Properties of Different Crystal Forms of Manganese Dioxide Prepared by a Liquid Phase Method and Their Quantitative Evaluation in Capacitor and Battery Materials. *Nanoscale Adv.* 2023, 5 (12), 3396–3413. <https://doi.org/10.1039/D3NA00144J>.
- [38] Facile Synthesis of α -MnO₂ Nanostructures for Supercapacitors. *Materials Research Bulletin* 2009, 44 (11), 2062–2067. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.07.012>.
- [39] Luo, G.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Wang, S.; Yang, P.; Zhao, L.; Jiang, Z. Gold Sputtering-Assisted Conductive Electrospun Nanofibers Mat Decorated with MnO₂ Nanospheres for Flexible, High-Performance Supercapacitor Electrodes. *International Journal of Electrochemical Science* 2020, 15 (1), 515–525. <https://doi.org/10.20964/2020.01.76>.
- [40] Electrochemical Characterization of MnO₂ as the Cathode Material for a High Voltage Hybrid Capacitor. *International Journal of Minerals, Metallurgy and*

Materials 2009, 16 (5), 576–580. [https://doi.org/10.1016/S1674-4799\(09\)60099-6](https://doi.org/10.1016/S1674-4799(09)60099-6).

- [41] Ilcheva, V.; Boev, V.; Dimitrova, M.; Mladenova, B.; Karashanova, D.; Lefterova, E.; Rey-Raap, N.; Arenillas, A.; Stoyanova, A. Influence of Synthesis Conditions on the Capacitance Performance of Hydrothermally Prepared MnO₂ for Carbon Xerogel-Based Solid-State Supercapacitors. *Gels* 2025, 11 (1), 68. <https://doi.org/10.3390/gels11010068>.
- [42] Hydrothermal Synthesis of Nano-Metal Oxides for Structural Modification: A Review. *Next Nanotechnology* 2025, 7, 100167. <https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2025.100167>.
- [43] Ren, P.; Chen, C.; Yang, X. Nanostructured MnO₂-TiN Nanotube Arrays for Advanced Supercapacitor Electrode Material. *Scientific Reports* 2022, 12 (1), 2088. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05167-1>.
- [44] One-Step Electrodeposition of MnO₂ @NiAl Layered Double Hydroxide Nanostructures on the Nickel Foam for High-Performance Supercapacitors | Request PDF. *ResearchGate* 2025. <https://doi.org/10.1149/2.0861702jes>.
- [45] MnO₂-Based Nanostructures for High-Performance Supercapacitors. *ResearchGate* 2025. <https://doi.org/10.1039/C5TA05523G>.
- [46] Electrodeposition of Nano- and Micro-Materials: Advancements in Electrocatalysts for Electrochemical Applications. *Results in Engineering* 2024, 24, 103285. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103285>.
- [47] Sol-Gel Synthesis of Manganese Oxide Films and Their Predominant Electrochemical Properties. *Electrochimica Acta* 2015, 167, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.172>.
- [48] Borilo, L.; Kozik, V.; Vorozhtsov, A.; Klimenko, V.; Khalipova, O.; Agafonov, A.; Kusova, T.; Kraev, A.; Dubkova, Y. The Low-Temperature Sol-Gel Synthesis of Metal-Oxide Films on Polymer Substrates and the Determination of Their Optical and Dielectric Properties. *Nanomaterials* 2022, 12 (23), 4333. <https://doi.org/10.3390/nano12234333>.
- [49] A REVIEW OF THE SOL-GEL PROCESS AND ITS APPLICATION. *ResearchGate* 2025. <https://doi.org/10.21276/IERJ24449856325648>.
- [50] Mirceski, V.; Guziejewski, D.; Gulaboski, R. Genuine Anodic and Cathodic Current Components in Cyclic Voltammetry. *Scientific Reports* 2024, 14 (1), 17314. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-67840-x>.
- [51] Bograchev, D. A.; Volfkovich, Y. M.; Martemianov, S. Diagnostics of Supercapacitors Using Cyclic Voltammetry: Modeling and Experimental Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2023, 935, 117322. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117322>.

- [52] Lee, K. S.; Seo, Y. J.; Jeong, H. T. Capacitive Behavior of Functionalized Activated Carbon-Based All-Solid-State Supercapacitor. *Carbon Letters* 2021, 31 (5), 1041–1049. <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00219-w>.
- [53] Xia H, Wang Y, Lin J, Lu L. Hydrothermal synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO₂ sheath hierarchy architecture for supercapacitors. *Nanoscale Res Lett*. 2012 Jan 5;7(1):33. doi: 10.1186/1556-276X-7-33. PMID: 24576342; PMCID: PMC3292840.
- [54] Hu, X.; Tian, X.; Lin, Y.-W.; Wang, Z. Nickel Foam and Stainless Steel Mesh as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, Oxygen Evolution Reaction and Overall Water Splitting in Alkaline Media. *RSC Advances* 2019, 9, 31563–31571. <https://doi.org/10.1039/C9RA07258F>.
- [55] Huang, M.; Zhao, X. L.; Li, F.; Zhang, L. L.; Zhang, Y. X. Facile Synthesis of Ultrathin Manganese Dioxide Nanosheets Arrays on Nickel Foam as Advanced Binder-Free Supercapacitor Electrodes. *Journal of Power Sources* 2015, 277, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.005>.
- [56] Chen, N.; Hu, D.; Wang, Y.; Tan, L.; Zhang, F.; Feng, H. One-Pot Synthesis of P-Toluidine-Reduced Graphene Oxide/Mn₃O₄ Composite and Its Electrochemical Performance. *J Solid State Electrochem* 2019, 23 (6), 1851–1860. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04206-8>.
- [57] Ahmed, K.; Huang, K. Formation of Mn₃O₄ Nanobelts through the Solvothermal Process and Their Photocatalytic Property. *Arabian Journal of Chemistry* 2014, 12. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.08.014>.
- [58] Julien, C.; Massot, M.; Baddour-Hadjean, R.; Franger, S.; Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P. Raman Spectra of Birnessite Manganese Dioxides. *Solid State Ionics* 2003, 159 (3), 345–356. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00035-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00035-3).
- [59] Raymundo-Piñero, E.; Khomenko, V.; Frackowiak, E.; Béguin, F. Performance of Manganese Oxide/CNTs Composites as Electrode Materials for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 2004, 152 (1), A229. <https://doi.org/10.1149/1.1834913>.
- [60] Guo, D.; Chen, X.; Fang, Z.; He, Y.; Zheng, C.; Yang, Z.; Yang, K.; Chen, Y.; Huang, S. Hydrangea-like Multi-Scale Carbon Hollow Submicron Spheres with Hierarchical Pores for High Performance Supercapacitor Electrodes. *Electrochimica Acta* 2015, 176, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.032>.
- [61] Zhang, M.; Chen, Y.; Yang, D.; Li, J. High Performance MnO₂ Supercapacitor Material Prepared by Modified Electrodeposition Method with Different

Electrodeposition Voltages. *Journal of Energy Storage* 2020, 29, 101363.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101363>.

- [62] Beyers, I.; Bensmann, A.; Hanke-Rauschenbach, R. Ragone Plots Revisited: A Review of Methodology and Application across Energy Storage Technologies. *Journal of Energy Storage* 2023, 73, 109097.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109097>.