

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“PREPARACIÓN DE MICROSUPERCAPACITORES POR
DEPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER DE
NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO/MnO₂”**

POR

ROXANA BERLANGA PÉREZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

MAYO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“PREPARACIÓN DE MICROSUPERCAPACITORES POR
DEPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER DE
NANOCOMPÓSITOS DE GRAFENO/MnO₂”**

POR

ROXANA BERLANGA PÉREZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

MAYO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Preparación de Microsupercapacitores por Deposición Inducida por Láser De Nanocompuestos de Grafeno/MnO₂", realizada por el estudiante Roxana Berlanga Pérez, con número de matrícula 1846874, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Nanotecnología.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Raúl Lucio Porto
Director

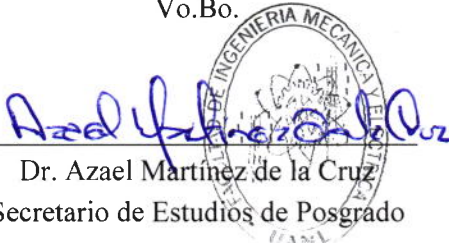
Dr. Enrique Manuel López Cuellar
Co-director

Dr. Luis Alberto López Pavón
Revisor

Dr. Luis Arturo Reyes Osorio
Revisor

Dra. Minerva Villanueva Rodríguez
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Azael Martínez de la Cruz
Secretario de Estudios de Posgrado

**SECRETARÍA DE
ESTUDIOS DE
POSGRADO**

Institución 190001

Programa 557511

Acta Núm. 4724

Ciudad Universitaria, a 24/07/2026

Agradecimientos

Expreso mi más profundo agradecimiento a mis padres, Lorena y José Ángel, por su apoyo incondicional y por todos los esfuerzos realizados para brindarme las herramientas necesarias para alcanzar mis metas.

A mi hermana, Marian, por brindarme ánimo y llenar mi vida de alegría.

Agradezco sinceramente a mi director de tesis, Dr. Raúl Lucio Porto por su guía y acompañamiento durante el desarrollo de esta investigación. Sus consejos y conocimientos fueron fundamentales para la realización de este trabajo.

Asimismo, agradezco al Dr. Jorge Vázquez, por sus valiosas aportaciones que enriquecieron esta investigación. De igual manera agradezco al Dr. Enrique López Cuellar, mi codirector de tesis, por su apoyo en el análisis TEM.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica y a la Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindarme un entorno académico y científico que favoreció mi formación profesional y personal a lo largo de estos dos años.

A mis compañeros de laboratorio Selene, Carlos, Leyanet, Ángel y Valeria, por su ayuda y compañía; y a mis compañeros de generación: Alexis y Mariel con quienes compartí aprendizajes y momentos importantes durante esta etapa académica.

Finalmente, agradezco al SECIHTI por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

Índice de contenido

Introducción.....	12
Capítulo 1 Antecedentes	14
1.1 Capacitores electroquímicos	14
1.2 Mecanismos de almacenamiento de energía.....	15
1.2.1 Doble Capa Eléctrica	15
1.2.2 Pseudocapacitancia.....	16
1.2.3 Intercalación	17
1.3 Microsupercapacitores	19
1.3.1 Definición de microsupercapacitor	19
1.3.2 Materiales para electrodos de microsupercapacitores.....	20
1.3.3 Técnicas de fabricación de microsupercapacitores	21
1.4 Deposición inducida por láser	23
1.4.1 Principio de funcionamiento de la técnica.....	23
1.4.2 Parámetros de la técnica	23
1.5 Grafeno	25
1.5.1 Propiedades del grafeno.....	25
1.5.2 Grafeno inducido por láser (LIG).....	26
1.5.3 Polímeros precursores.....	26
1.6 Dióxido de Manganeso (MnO_2).....	28
1.6.1 MnO_2 como electrodo de microsupercapacitor	28
1.6.2 Estructuras cristalinas del MnO_2	28
1.6.3 Propiedades electrónicas del MnO_2	31
1.6.4 MnO_2 tipo Ramsdellita	31
1.7 Nanocompuestos basados en MnO_2 /grafeno.....	33

1.7.1 Interacción MnO ₂ – grafeno	33
1.7.2 Análisis comparativo de nanocompuestos MnO ₂ /grafeno	33
1.8 Propuesta.....	37
1.9 Hipótesis	39
1.10 Objetivo General	39
1.10.1 Objetivos específicos	39
Capítulo 2 Metodología	40
2.1 Síntesis de Nanocompuestos de Grafeno/MnO ₂	40
2.2 Caracterización estructural.	43
2.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	43
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.	44
2.2.3 Difracción de Rayos-X.	45
2.2.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.	46
2.2.5 Espectroscopía Raman.....	47
2.2.6 Espectroscopía UV-Vis.	48
2.3 Caracterización electroquímica.	49
2.3.1 Voltamperometría cíclica.....	50
2.3.2 Cronopotenciometría	53
2.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	54
Capítulo 3 Resultados	56
3.1 Resultados: Caracterización estructural.....	56
3.1.1 SEM	56
3.1.2 XRD	59
3.1.3 TEM	61
3.1.4 RAMAN	62

3.1.5 FTIR.....	67
3.1.6 UV-Vis.....	69
3.2 Resultados: Caracterización electroquímica	71
3.2.1 Voltamperometrías cíclicas	71
3.2.2 Capacitancias específicas	73
3.2.3 Deconvolución por método Trasatti-Dunn.....	76
3.2.4 Análisis Mott- Schottky.....	80
3.2.5 Microsupercapacitor simétrico	84
Capítulo 4 Conclusiones	87
Referencias	89
Anexos	109

Índice de Figuras

Figura 1. Componentes de un capacitor electroquímico.	15
Figura 2. Capacitor electroquímico de doble capa eléctrica.	16
Figura 3. Capacitor electroquímico con pseudocapacitancia.	17
Figura 4. Intercalación de iones en un capacitor electroquímico.	18
Figura 5. Clasificación de microsupercapacitores según su arquitectura.	20
Figura 6. Gráfica de Ragone muestra la posición de los microsupercapacitores contra otros dispositivos de almacenamiento de energía [45].	21
Figura 7. Ruptura de enlaces de precursor polimérico PEI tras la irradiación láser.	27
Figura 8. Estructuras cristalinas de MnO_2 utilizadas como electrodos en capacitores electroquímicos.	29
Figura 9. Voltamperogramas cíclicos de diversas estructuras cristalinas de MnO_2 como capacitores electroquímicos [86].	30
Figura 10. Estructura cristalina de la Ramsdellita.	32
Figura 11. a) Proceso de electrohilado, b) colector y c) nanofibras poliméricas formadas.	40
Figura 12. Formación del nanocompósito mediante deposición inducida por láser.	42
Figura 13. Diagrama de funcionamiento del TEM [100].	43
Figura 14. Diagrama de funcionamiento del SEM [100].	44
Figura 15. Diagrama de la difracción de rayos-X en planos cristalinos (Ley de Bragg).	45

Figura 16. Diagrama de funcionamiento de la técnica de espectroscopía FTIR. ...	46
Figura 17. Diagrama de funcionamiento de la técnica de espectroscopía RAMAN.	47
Figura 18. Diagrama de transición electrónica por UV-Vis.	49
Figura 19. Potenciostato - galvanostato VMP3.	50
Figura 20. Voltamperograma de un capacitor electroquímico ideal.....	51
Figura 21. a) Gráfica de Trasatti de la carga específica frente a $v^{1/2}$ para la determinación de la carga capacitiva. b) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido; la zona sombreada representa los pasos de potencial seleccionados para calcular las constantes mediante el método de Dunn. c) Análisis de la corriente a potenciales fijos para la obtención de las constantes k_1 y k_2 mediante el método de Dunn.	53
Figura 22. Potencial en función del tiempo en una cronopotenciometría.	54
Figura 23. Espectro de impedancia electroquímica.....	55
Figura 24. Imágenes SEM de: a-c) grafeno inducido por láser; d) 0.5M R- MnO ₂ /grafeno, e) 1M R-MnO ₂ /grafeno y f) 2M R-MnO ₂ /grafeno. Distribución de tamaños de nanopartícula de g) 0.5M R-MnO ₂ /grafeno, h) 1M R-MnO ₂ /grafeno e i) 2M R-MnO ₂ /grafeno.	58
Figura 25. a-d) patrones de XRD de los nanocompuestos R-MnO ₂ /grafeno y e) estructura cristalina de R-MnO ₂	60
Figura 26.a–c) Imágenes de HRTEM de los nanocompuestos 0.5M R-MnO ₂ /grafeno, 1M R-MnO ₂ /grafeno y 2M R-MnO ₂ /grafeno, respectivamente; d–f) Patrones SAED de los nanocompuestos 0.5M R-MnO ₂ /grafeno, 1M R-MnO ₂ /grafeno y 2M R- MnO ₂ /grafeno, respectivamente.....	62

Figura 27. Espectros RAMAN de a) 0.5M R-MnO ₂ /grafeno, b) 1M R-MnO ₂ /grafeno, c) 2M R-MnO ₂ /grafeno y d) Grafeno inducido por láser.....	66
Figura 28. Espectro FTIR de los nanocompuestos a) 2M R-MnO ₂ /grafeno, b) 1M R-MnO ₂ /grafeno y c) 0.5M R-MnO ₂ /grafeno.	69
Figura 29. Espectro de Reflectancia Difusa de UV-Vis y gráfica Tauc (inserto) de los nanocompuestos R-MnO ₂ /grafeno.	70
Figura 30. Voltamperogramas cíclicos a 2 mVs ⁻¹ de a) 0.5M R-MnO ₂ /grafeno, b) 1M R-MnO ₂ /grafeno, c) 2M R-MnO ₂ /grafeno y d) todos los nanocompuestos en 3 M NaNO ₃	73
Figura 31. Capacitancias específicas de los electrodos a) 0.5 M R-MnO ₂ /grafeno, b) 1M R-MnO ₂ /grafeno, c) 2M R-MnO ₂ /grafeno y d) retención de la capacitancia de los electrodos de R-MnO ₂ /grafeno en diferentes electrolitos a base de nitrato.....	76
Figura 32. Porcentaje de carga procedente de: a) la doble capa eléctrica, b) los mecanismos pseudocapacitivos y c) los mecanismos de intercalación iónica del nanocompuesto 2M R-MnO ₂ /grafeno y de grafeno en electrolitos neutros. d) Espesor activo del nanocompuesto 2M R-MnO ₂ /grafeno.	80
Figura 33. Espectroscopia de impedancia electroquímica obtenida para el grafeno y los nanocompuestos R-MnO ₂ /grafeno en a) 1 M Li ₂ SO ₄ y b) 3 M LiNO ₃ ; c) Circuito eléctrico equivalente utilizado para interpretar los espectros de EIS; Análisis de Mott-Schottky medido de -0.2 a -0.9 V frente a Ag/AgCl a 1 kHz en d) 1 M Li ₂ SO ₄ y e) 3 M LiNO ₃	83
Figura 34. Estructura de bandas de energía para los nanocompuestos R-MnO ₂ /grafeno en a) 1 M Li ₂ SO ₄ y b) 3 M LiNO ₃	84

Figura 35. Comparación del rendimiento electroquímico de dispositivos simétricos basados en 2M R-MnO₂/grafeno en electrolitos acuosos de 3 M NaNO₃ y gel de PVA/NaNO₃: a) voltamogramas cíclicos a 2 mVs⁻¹, b) capacitancia específica en función de la velocidad de barrido y retención de capacitancia (inserto), c) curvas de carga-descarga galvanostáticas del dispositivo de tres electrodos a diferentes densidades de corriente y d) gráfico de Ragone que muestra la comparación con sistemas descritos en la literatura. 86

Índice de Tablas

Tabla 1. Materiales y métodos de fabricación de microsupercapacitores reportados.	22
Tabla 2. Comparativa de parámetros experimentales y condiciones de la técnica de deposición inducida por láser reportados en la literatura para la síntesis de materiales para microsupercapacitores.....	24
Tabla 3. Estado del arte de material de electrodo basados en nanocompuestos MnO ₂ /grafeno para microsupercapacitores.	34
Tabla 4. Estado del arte de dispositivos basados en nanocompuestos MnO ₂ /grafeno.	36
Tabla 5. Parámetros utilizados durante la deposición inducida por láser.	42
Tabla 6. Espaciado interplanar, espesor de los cristales y número de capas de grafeno con picos centrados alrededor de $2\theta = 26^\circ$	61
Tabla 7. Valores de la relación I_D/I_G , la relación I_{2D}/I_G , el FWHM de las bandas G, D y 2D, y la densidad de defectos de las muestras de nanocompuestos.	66
Tabla 8. Ondas redox en electrodos compuestos de R-MnO ₂ /grafeno.....	72

Introducción

Con el acelerado desarrollo de la electrónica miniaturizada y dispositivos electrónicos portátiles surge la necesidad de sistemas de almacenamiento electroquímico de energía a la escala micro [1]. Las microbaterías son la opción más utilizada, sin embargo, su mecanismo de carga/descarga es lento resultando en una densidad de potencia limitada y vida útil corta, además, pueden presentar sobrecalentamiento lo que representa un riesgo potencial de incendios o posibles explosiones [2]. Los microsupercapacitores son capacitores electroquímicos miniaturizados con una de sus dimensiones en el orden de micrómetros que pueden integrarse directamente en circuitos electrónicos [3]. Estos emergen como solución ante las desventajas de las microbaterías debido a sus ventajas intrínsecas como alta densidad de potencia, mecanismo de carga/descarga rápido, capacidad de soportar miles de ciclos sin pérdida de capacitancia, es decir, una vida útil larga y por utilizar materiales estables y seguros [4 - 5].

Entre los materiales utilizados como electrodo en microsupercapacitores, destacan los materiales basados en carbono como el grafeno que ofrece alta conductividad eléctrica, alta área específica y buena estabilidad mecánica, pero su mecanismo de almacenamiento de energía puramente capacitivo reduce su densidad de energía [6 - 7]. Los óxidos de metales de transición como el MnO_2 han sido ampliamente utilizado como material de electrodo por su capacidad de participar en reacciones redox reversibles, permitiendo una mayor densidad de energía [8 - 10]. La combinación de ambos materiales en un nanocompósito constituye una buena estrategia para obtener microsupercapacitores con alta densidad de potencia y de energía, así como una buena estabilidad cíclica.

Para sintetizar el material de electrodo para microsupercapacitores se han empleado técnicas como la deposición física y química en fase de vapor (PVD y CVD, por sus siglas en inglés) [11], la pulverización catódica [12] y electrodeposición [13], las cuales requieren mucha energía, múltiples pasos, equipo costoso y

procesos de preparación lentos. Recientemente, la deposición inducida por láser ha surgido ante la necesidad de procesos simples y escalables como una técnica precisa en la preparación de electrodos para microsupercapacitores [14 - 17]. A diferencia de los métodos convencionales, la deposición inducida por láser permite la síntesis del material electroactivo y la fabricación del electrodo simultáneamente, sin necesidad de pasos adicionales; además puede ser programado para irradiar patrones precisos y evita el uso de aditivos y de colectores de corriente [18]; posicionándola como una técnica compatible para la producción en serie de dispositivos de almacenamiento de energía.

En este trabajo se propone una metodología eficiente y sencilla para sintetizar simultáneamente nanocompuestos de MnO_2 /grafeno y procesar electrodos para microsupercapacitores en un solo paso mediante deposición inducida por láser. Así, las nanopartículas de MnO_2 distribuidas uniformemente en la superficie del grafeno pueden proporcionar procesos de pseudocapacitancia e intercalación para mejorar la capacitancia específica del material e incrementar su densidad de energía [19].

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Capacitores electroquímicos

Los capacitores electroquímicos, también llamados supercapacitores, son dispositivos de almacenamiento de energía que alcanzan valores de capacitancia varios ordenes de magnitud mayores que los capacitores convencionales, manteniendo la capacidad de cargarse y descargarse en periodos cortos de tiempo [20 - 22]. Emplean materiales con alta área superficial como electrodos, lo que les permite almacenar más carga y obtener densidades de energía superiores. Los componentes de un capacitor electroquímico son: electrodos (material electroactivo), electrolito y colectores de corriente, presentados en la Figura 1.

La capacitancia (C) se define como el coeficiente de proporcionalidad entre la carga eléctrica almacenada (Q) y la diferencia de potencial aplicada (V), medida en Faradios F, expresada mediante la Ecuación 1. Además, depende directamente del área superficial de los electrodos (A) y de la permitividad del material dieléctrico (ϵ_0), e inversamente de la distancia (d) que separa los electrodos (Ecuación 2). Cuando se aplica un voltaje, las cargas de signo opuesto se acumulan en las superficies de los electrodos, generando un campo eléctrico que permite el almacenamiento de energía. La energía específica (E) almacenada aumenta proporcionalmente con la capacitancia (C) y con el cuadrado del voltaje (V) del capacitor electroquímico (Ecuación 3), mientras que, la potencia específica depende de la energía específica (E) y del tiempo de descarga (t) del capacitor electroquímico (Ecuación 4) [23, 24].

$$Q = CV \quad \text{Ecuación 1}$$

$$C = \frac{A\epsilon_0}{d} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$P = \frac{E}{t} \quad \text{Ecuación 4}$$

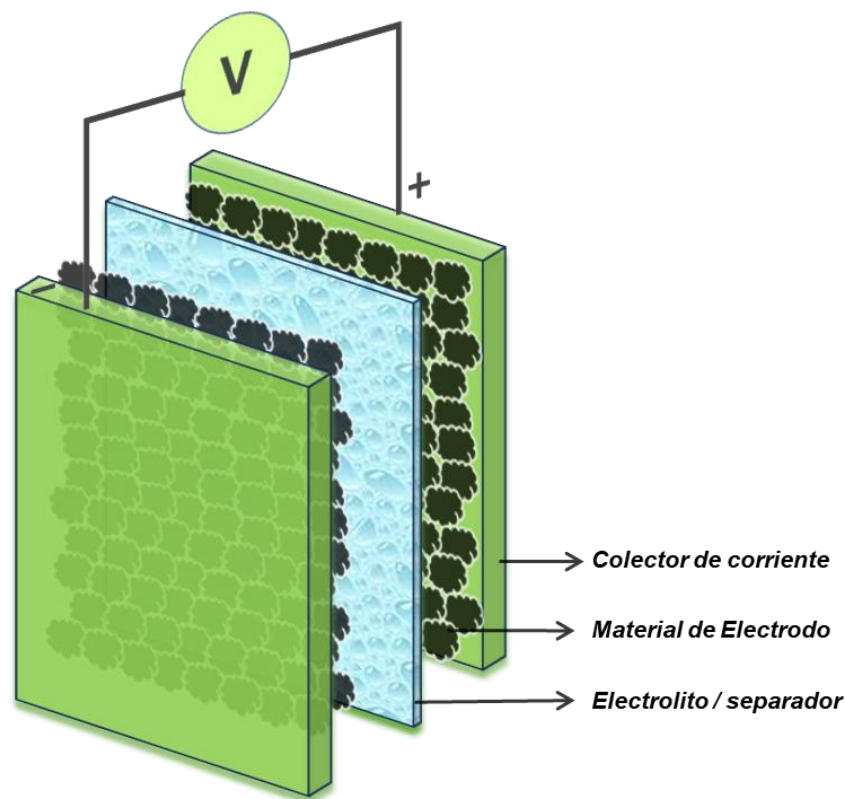


Figura 1. Componentes de un capacitor electroquímico.

1.2 Mecanismos de almacenamiento de energía

Los mecanismos de almacenamiento de energía en los capacitores electroquímicos se clasifican en tres tipos: doble capa eléctrica, pseudocapacitancia e intercalación.

1.2.1 Doble Capa Eléctrica

En la capacitancia de doble capa eléctrica (EDLC, por sus siglas en inglés) la carga eléctrica se almacena mediante la adsorción electrostática de iones, donde las cargas son acumuladas en la superficie del electrodo y los iones del electrolito compensan la carga, sin involucrar reacciones redox. Cuando se aplica una diferencia de potencial, se forma una interfaz conocida como doble capa eléctrica (Figura 2), en esta región (interfaz electrolito-electrodo) es donde se almacena la carga eléctrica [22, 25]. La distancia de separación en la doble capa eléctrica se encuentra en el rango de 0.6 a 1 nanómetros [26]. El almacenamiento de carga en este mecanismo ocurre en la superficie del electrodo y no en todo el volumen, como

sucede en las baterías; esta característica sumada a la ausencia de reacciones químicas permite a los supercapacitores EDLC una alta velocidad de carga y descarga frente a otros dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía logrando resistir hasta un millón de ciclos carga-descarga, mientras que las baterías resisten solo unos pocos miles de ciclos [27]. Los compuestos de carbono como grafeno y carbón activado han sido ampliamente empleados para electrodos EDLC, estableciéndose como materiales con alta potencia específica y buena estabilidad cíclica [22, 25 - 28].

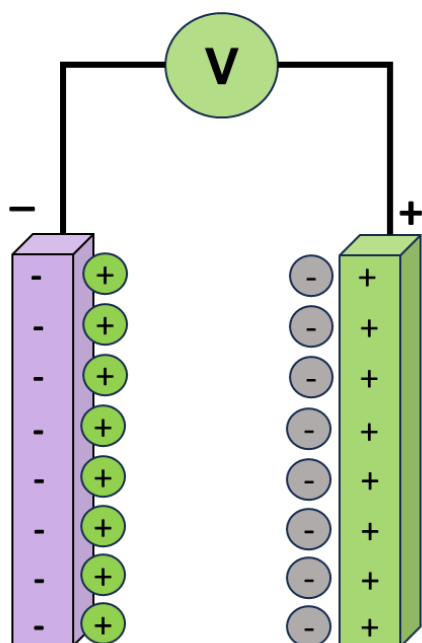


Figura 2. Capacitor electroquímico de doble capa eléctrica.

1.2.2 Pseudocapacitancia

El almacenamiento de carga eléctrica mediante procesos faradaicos superficiales rápidos, reversibles y que ocurren de manera sucesiva a lo largo del potencial aplicado se conoce como pseudocapacitancia. Aplicar una diferencia de potencial implica la transferencia de electrones en el electrodo (Figura 3), lo que permite alcanzar una mayor densidad de energía en comparación con los supercapacitores basados en EDLC [29]. El concepto de pseudocapacitancia ha evolucionado desde los trabajos pioneros de Conway, quien estableció que la principal diferencia entre un material pseudocapacitivo y uno tipo batería radica en la alta reversibilidad

electroquímica de los procesos redox pseudocapacitivos. A diferencia de los mecanismos de batería, que involucran transformaciones de fase significativas, la pseudocapacitancia presenta respuestas electroquímicas rápidas y reversibles, caracterizadas por voltamperogramas cíclicos con forma “espejo” y mínima histéresis durante los ciclos de carga y descarga [30]. Posteriormente, los óxidos de metales de transición como RuO_2 y MnO_2 y los polímeros conductores, demostraron altos desempeños pseudocapacitivos debido a reacciones redox rápidas y reversibles en superficie, lo que impulsó el diseño de nuevos materiales y heteroestructuras orientadas a mejorar la transferencia de carga [9, 31, 32].

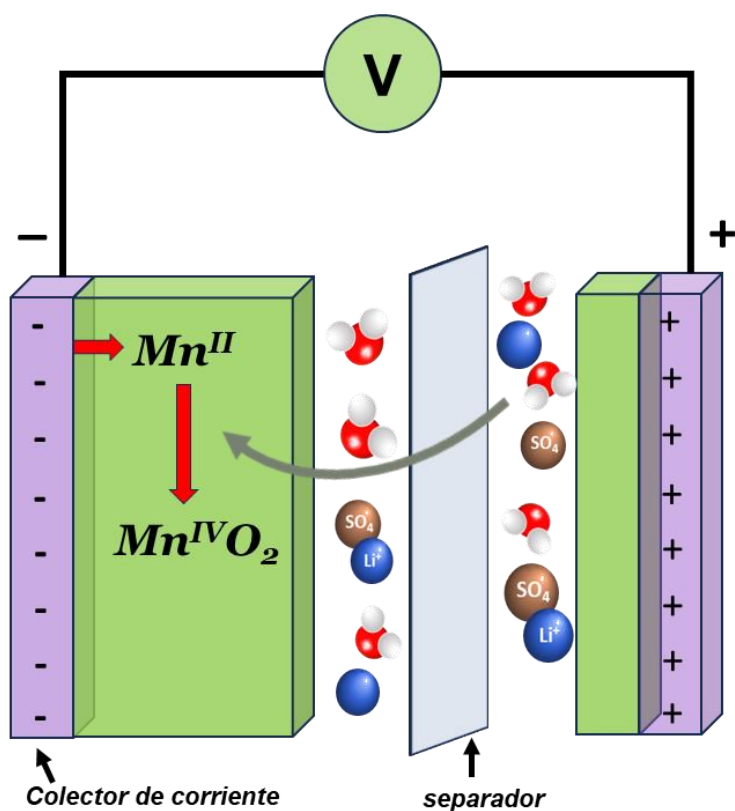


Figura 3. Capacitor electroquímico con pseudocapacitancia.

1.2.3 Intercalación

El mecanismo de almacenamiento de carga por intercalación involucra procesos faradaicos que ocurren mediante la difusión de iones del electrolito en la estructura cristalina del material electroactivo [33]. A diferencia de la capacitancia de doble capa eléctrica y pseudocapacitancia, donde la carga se almacena únicamente en la

superficie del electrodo, en la intercalación los iones penetran en la subsuperficie (10 nm) ocupando sitios activos dentro de la red cristalina, tales como capas o túneles (Figura 4) [34 - 38]. La transferencia de electrones entre estos sitios activos y los iones del electrolito genera reacciones faradaicas que requieren compensar la carga con los iones intercalados. La reversibilidad de este proceso depende mayoritariamente de la estabilidad estructural del material, ya que la intercalación y desintercalación repetida de iones puede inducir cambios en la estructura cristalina. Por esta razón, los materiales con estructuras abiertas, como los compuestos laminares o con túneles unidimensionales, son particularmente adecuados para este mecanismo, pues facilitan la movilidad iónica y proporcionan mayor cantidad de sitios activos expuestos. Sin embargo, debido a que este proceso involucra difusión de iones en el volumen del material, la cinética suele ser más lenta que en los mecanismos puramente superficiales, lo que puede afectar la potencia del supercapacitor. A pesar de ello, el mecanismo de intercalación permite alcanzar altos de valores de capacitancia específica [33].

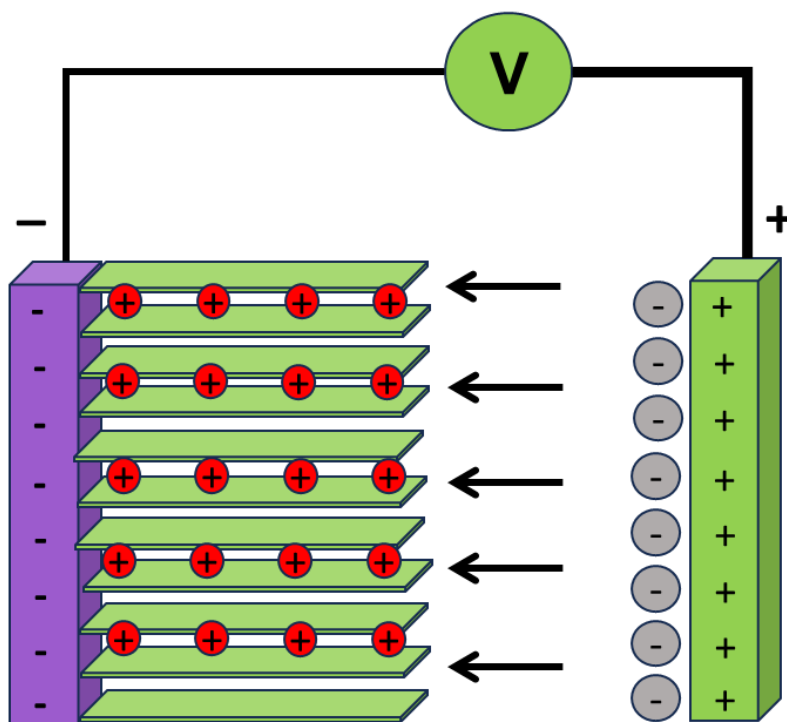


Figura 4. Intercalación de iones en un capacitor electroquímico.

1.3 Microsupercapacitores

1.3.1 Definición de microsupercapacitor

Con la acelerada producción de dispositivos electrónicos miniaturizados, ha incrementado la demanda de sistemas de almacenamiento de energía que puedan adaptarse a estas tecnologías, donde el área y el volumen disponibles son limitados. Sin embargo, los supercapacitores de tamaño convencional constan de electrodos de un espesor promedio de cientos de micras, presentando limitaciones en la velocidad de carga-descarga y en su integración directa en circuitos microelectrónicos. Los microsupercapacitores son capacitores electroquímicos miniaturizados, en los cuales al menos una de sus dimensiones se encuentra en rango de 1 a 10 micrómetros [3]. Reducir el tamaño de los electrodos de escala milimétrica a micrométrica mejora el desempeño electroquímico debido a la disminución de las distancias de difusión iónica y transporte de electrones, favoreciendo una transferencia de carga más rápida, menores resistencias internas y tiempos de carga/descarga más cortos. Además, la miniaturización incrementa la relación área/volumen de los dispositivos, lo que permite su integración directa en circuitos microelectrónicos, manteniendo las ventajas de alta potencia y buena estabilidad cíclica [3, 39].

Los microsupercapacitores se clasifican según su arquitectura en configuración tipo sándwich (Figura 5a), cilíndrico (Figura 5b) e interdigital (Figura 5c) [39]. La selección de la configuración es importante, ya que determina la eficiencia del transporte de iones y la integración del dispositivo en circuitos microelectrónicos. La configuración tipo sándwich consiste en un apilamiento de dos electrodos separados por una capa de electrolito que actúa como aislante eléctrico. El desempeño electroquímico de esta configuración depende en su mayoría del espesor de los electrodos; sin embargo, un incremento excesivo en el espesor puede prolongar las rutas de difusión iónica y aumentar la resistencia interna del microsupercapacitor, por lo que mejorar su rendimiento requiere diseñar electrodos con alta porosidad y alta conductividad eléctrica [4].

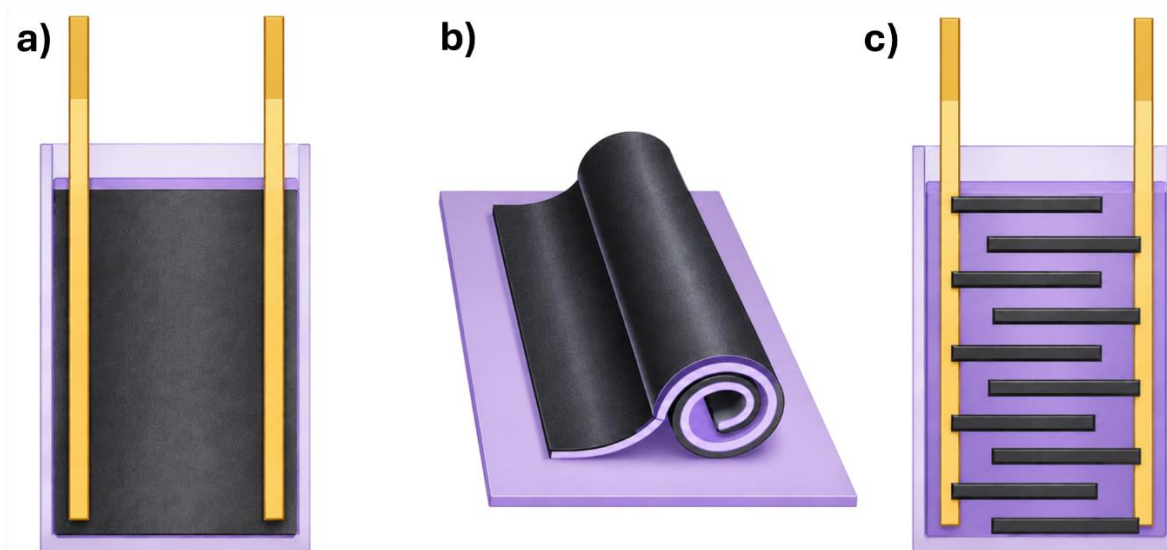


Figura 5. Clasificación de microsupercapacitores según su arquitectura.

1.3.2 Materiales para electrodos de microsupercapacitores

Para la fabricación a gran escala de microsupercapacitores, se requieren materiales con alta área superficial, alta conductividad eléctrica, matrices porosas y estabilidad química en un amplio rango de temperaturas. Estos materiales se clasifican comúnmente en tres categorías: basados en carbono (carbón activado, nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafeno reducido) [6, 40 - 42], polímeros conductores como poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y polianilina (PANI) [43, 44] y óxidos/nitruros de metales de transición. En esta última categoría, destacan los nitruros de vanadio (VN) [45], el RuO_2 por su alta conductividad eléctrica y iónica [46, 47] y el MnO_2 , por su alta capacitancia específica teórica, abundancia natural y múltiples estados de oxidación [48, 49]. El impacto de estas propiedades en el desempeño del dispositivo se ilustra en la Figura 6. La gráfica de Ragone muestra como los microsupercapacitores basados en nitruros de vanadio con distintos espesores y de carbón activado logran superar a las microbaterías de Li de película delgada en términos de energía específica y alcanzar a los capacitores electrolíticos en términos de potencia específica [45], consolidándose como una tecnología capaz de suministrar energía de forma rápida sin sacrificar la capacidad de almacenamiento de energía.

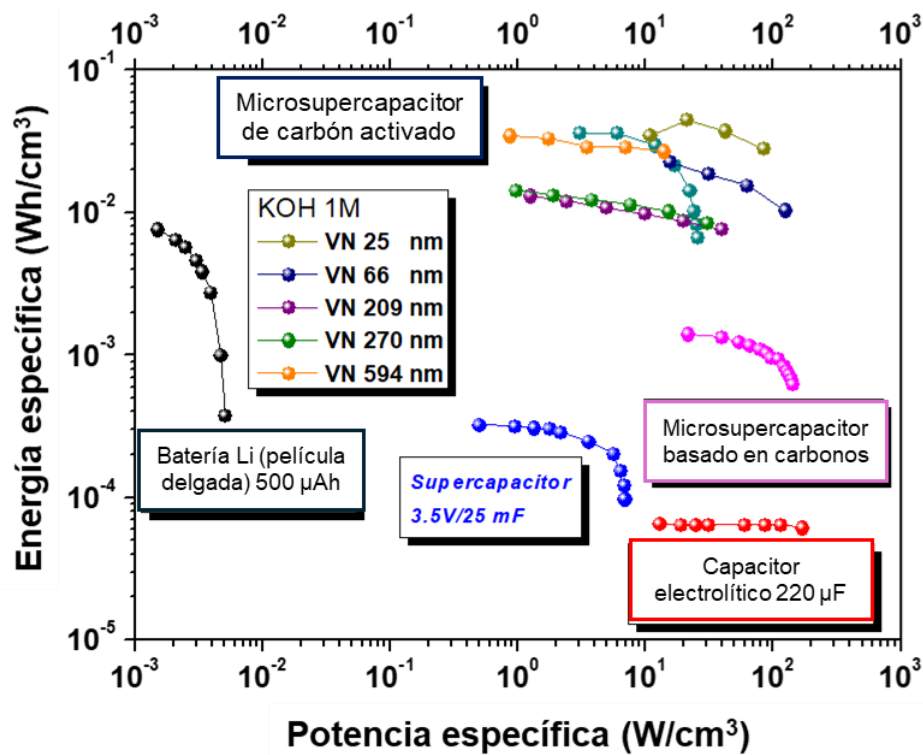


Figura 6. Gráfica de Ragone muestra la posición de los microsupercapacitores contra otros dispositivos de almacenamiento de energía [45].

1.3.3 Técnicas de fabricación de microsupercapacitores

Las técnicas de fabricación de películas delgadas para microsupercapacitores permiten la obtención de electrodos con geometrías precisas, alta área superficial efectiva y una adecuada integración en circuitos microelectrónicos. Entre los métodos más empleados se encuentran la fotolitografía, impresión por inyección de tinta, serigrafía, electrodeposición, deposición por capa atómica y técnicas basadas en láser, las cuales permiten un control riguroso sobre la morfología y el espesor del material activo [6, 39 - 50]. La selección de la técnica de fabricación, así como la variación de sus parámetros operativos, permite la producción de dispositivos con configuraciones específicas. Los materiales activos empleados en electrodos de microsupercapacitores y sus respectivas técnicas de fabricación, espesores y métricas electroquímicas se muestran en la Tabla 1, siendo la configuración tipo interdigital la más reportada en la literatura, alcanzando valores de capacitancia de 61 mFcm^{-2} [50].

Tabla 1. Materiales y métodos de fabricación de microsupercapacitores reportados.

Material de electrodo	Método de fabricación	Espesor de electrodo	Capacitancia	Arquitectura	% retención de capacitancia	Ref
CA	Deposición Electroforética	7 μm	0.9 mFcm^{-2}	Interdigital	Estable a 10,000 ciclos	[40]
Grafeno/ Nanotubos de carbono	Serigrafiado	1.5 μm	7.7 mFcm^{-2}	Interdigital	99 % después de 15,000 ciclos	[6]
Grafeno/ Fosforeno	Filtrado asistido por máscara	2.6 μm	9.8 mFcm^{-2}	Interdigital	89.5 % después de 2000 ciclos	[41]
N/rGO	Serigrafiado	10 μm	3.4 mFcm^{-2}	Interdigital	98.4 % después de 2000 ciclos	[42]
PEDOT/Ti ₃ C ₂ Tx	Revestimiento en spray/escalpelo	100 nm	2.4 mFcm^{-2}	Interdigital	90% después de 10,000 ciclos	[43]
VN	Pulverización de magnetron de CC	594 nm	17 mFcm^{-2}	Sándwich	69 % después de 1000 ciclos	[45]
RuO ₂	Grabado químico	25 nm	2200 μFcm^2	Cilíndrico	99 % después de 1000 ciclos	[46]
RuO ₂ /Au	Grabado láser	500 nm	27 mFcm^{-2}	Interdigital	80 % después de 10,000 ciclos	[47]
MnO ₂ /Ag	Impresión de inyección de tinta	70 μm	46.6 mFcm^{-2}	Sándwich	91 % después de 10,000 ciclos	[48]
MnO ₂ / grafito	Pencil-drawing	0.3 mm	40.2 mFcm^{-2}	Interdigital	85.8 % después de 2000 ciclos	[49]
MXene	Estampado	1.5 nm	61 mFcm^{-2}	Interdigital	94.1 % después de 10000 ciclos	[50]

1.4 Deposición inducida por láser

1.4.1 Principio de funcionamiento de la técnica

La técnica de deposición inducida por láser ha adquirido relevancia en la fabricación de microsupercapacitores debido a su capacidad para sintetizar el material electroactivo directamente sobre el sustrato, es decir, se fabrica el electrodo sin necesidad de pasos adicionales, evitando el uso de aditivos o colectores de corriente que comúnmente se usan en electrodos basados en polvos, lo que simplifica el proceso de manufactura [7, 14 51]. Además, el láser puede inducir transformaciones fisicoquímicas locales en diversos materiales precursores, generando estructuras conductoras altamente porosas con gran área superficial. Otra ventaja importante de las técnicas inducidas por láser es su compatibilidad con diferentes sustratos, incluyendo polímeros flexibles. Asimismo, el láser puede ser programado para irradiar patrones precisos y se tiene el control de parámetros como la potencia, la velocidad de barrido y densidad de líneas, lo que permite modular la morfología de los electrodos. Por estas razones, se ha consolidado como una técnica prometedora para la fabricación rápida, escalable y simple de microsupercapacitores [7, 52].

1.4.2 Parámetros de la técnica

En la técnica de deposición inducida por láser, el control de los parámetros de proceso es importante para determinar la morfología, composición y propiedades funcionales del material sintetizado. Entre los parámetros más relevantes se encuentran el tipo de láser empleado, su longitud de onda (λ), la potencia de irradiación y la velocidad de barrido, ya que estos influyen directamente en la interacción láser-material, la transferencia de energía y los procesos de pirólisis, reducción u oxidación que ocurren durante la síntesis. En la literatura reportada para la fabricación de electrodos mediante esta técnica, se observa que la mayoría de los sistemas utilizan fuentes láser como láseres de CO₂, Nd:YAG o láseres en el rango ultravioleta, los cuales suelen operar bajo condiciones experimentales específicas y, en muchos casos, requieren atmósferas controladas para garantizar la estabilidad del proceso y la reproducibilidad de los resultados [56]. Además, estos equipos suelen implicar costos elevados, lo que limita su escalabilidad. La Tabla 2

resume los parámetros experimentales reportados en trabajos previos, incluyendo el material sintetizado, el tipo de láser utilizado, la longitud de onda, la potencia aplicada y la velocidad de escaneo empleada en cada estudio, lo que permite identificar tendencias en la configuración de los sistemas utilizados en esta técnica. Actualmente, la literatura se ha concentrado principalmente en estas fuentes láser convencionales, evidenciando que la exploración de otras alternativas de fuente láser dentro de esta técnica aún es limitada [53 - 67].

Tabla 2. Comparativa de parámetros experimentales y condiciones de la técnica de deposición inducida por láser reportados en la literatura para la síntesis de grafeno inducido por láser (LIG) para microsupercapacitores.

Material	Tipo de láser	Longitud de onda λ (μm)	Potencia del láser (W)	Velocidad de escaneo (mm/s)	Ref
LIG	Grabadora láser de CO_2	10.6	~ 7.12	100	[53]
LIG	Láser ultravioleta	0.355	3	50	[54]
LIG	Láser de pulsos de luz ultracortos	0.532	2.4	100	[55]
LIG	Grabadora láser de CO_2	10.6	30	180	[56]
LIG	Tallado por láser de CO_2 .	10.6	4.6	300	[57]
LIGF	Tallado por láser de CO_2 .	10.6	7.2	300	[57]
LIG	Tallado por láser de CO_2 .	10.6	15	12	[58]
LIG	Trazado por láser de CO_2 .	10.6	0.2	250	[59]
LIG	Láser de femtosegundos de titanio-zafiro	0.800	$>10^{13}$	Duración pulso 35 fs	[60]
LIG	Láser de CO_2	10.6	2	127	[61]
rGO	Láser de CO_2	10.64	3.2	70	[62]
LIG	Láser de femtosegundos de fibra dopada con iterbio	1.030	1	20	[63]

LIG	Trazado por láser de unidad óptica de DVD	0.788	0.005	250	[64]
LIG	Sistema de corte por láser de CO ₂	10.6	4.8	No específica	[65]
LIG	Láser de estado sólido de Nd:YAG	1.064	5	100	[66]
LIG	Láser de pulsos por picosegundos	0.532	0.4 – 1.6	350	[67]

1.5 Grafeno

1.5.1 Propiedades del grafeno

El grafeno ha sido estudiado como material de electrodo para microsupercapacitores debido a sus excepcionales propiedades eléctricas, mecánicas y estructurales. El grafeno se define fundamentalmente a través de la hibridación sp^2 de sus átomos de carbono. Cada átomo de carbono combina su orbital 2s con dos de sus orbitales 2p para generar tres nuevos orbitales híbridos equivalentes. Estos orbitales se disponen en un mismo plano con una separación angular de 120 grados, lo que da origen a la característica estructura con celdas hexagonales. Los enlaces resultantes del traslape frontal de estos orbitales híbridos se conocen como enlaces sigma y son los responsables de la resistencia mecánica y estabilidad del material [68]. Por otro lado, cada átomo de carbono conserva un orbital p que se orienta de forma perpendicular al plano de la lámina. El traslape lateral de estos orbitales p vecinos genera electrones deslocalizados mediante enlaces pi, lo cual permite que las cargas se desplacen con libertad a través de la superficie. Esta configuración electrónica es la que otorga al grafeno sus propiedades de conducción eléctrica y lo distingue de otras formas del carbono [69]. Por tanto, este material bidimensional constituido por una sola capa de átomos de carbono, presenta alta conductividad eléctrica, gran área superficial específica y excelente estabilidad química. Estas características favorecen un transporte eficiente de electrones y facilitan la adsorción de iones del electrolito en la superficie

del electrodo, lo que resulta en una mayor carga almacenada y una rápida respuesta electroquímica.

1.5.2 Grafeno inducido por láser (LIG)

El grafeno inducido por láser (LIG por sus siglas en inglés) es un material de electrodo sintetizado por primera vez en 2014, que implica la formación directa de estructuras de grafeno a partir de precursores poliméricos mediante irradiación láser [18]. Durante este proceso, la energía del láser induce una rápida reacción tipo pirólisis localizada en el polímero precursor, lo que provoca la ruptura de sus enlaces y la reorganización de los átomos de carbono, generando así la formación de una matriz de grafeno altamente porosa y conductora [7, 14, 51, 52]. Entre las principales ventajas de sintetizar grafeno mediante la técnica de deposición inducida por láser es que permite la modulación en la densidad de defectos de la matriz de grafeno dependiendo de los parámetros del láser establecidos, así como diseñar electrodos directamente sobre el sustrato sin requerir procesos complejos de litografía, lo que optimiza considerablemente la fabricación de microsupercapacitores.

1.5.3 Polímeros precursores

Entre los precursores poliméricos más utilizados para la síntesis de grafeno inducido por láser (LIG) se encuentran la poliimida (PI) y la polietierimida (PEI), materiales que presentan un alto contenido de carbono y buena estabilidad térmica, lo que favorece su conversión en estructuras grafiticas durante la irradiación láser [18, 70]. Bajo la acción del láser, la energía suministrada supera las energías de enlace presentes en la cadena polimérica, provocando su ruptura y la formación de radicales libres (Figura 7). Como consecuencia, estos radicales y moléculas resultantes se reorganizan y recombinan, conservando principalmente las estructuras más estables, como los anillos aromáticos, que dan lugar a redes carbonosas ricas en dominios grafiticos [18].

Las películas comerciales de poliimida, como Kapton, han sido ampliamente empleadas como precursoras en la obtención de LIG debido a su disponibilidad y facilidad de procesamiento. No obstante, los enlaces imida y enlaces aromáticos

presentes en su cadena polimérica brindan una estructura altamente estable y rígida, lo que requiere potencias de láser elevadas para superar las energías de enlaces e inducir su ruptura, en comparación con otros polímeros [71]. En contraste, la polieterimida (PEI) presenta enlaces C-O del grupo éter que poseen una energía de disociación menor a la energía de los enlaces C=C y C-C de los anillos aromáticos, lo que facilita su ruptura durante la irradiación láser y permite la formación de estructuras con configuración sp^2 incluso a potencias de láser bajas [70]. Por esta razón, el PEI se considera un precursor particularmente favorable para la producción eficiente de LIG, ya que permite una mayor selectividad en el proceso de carbonización.

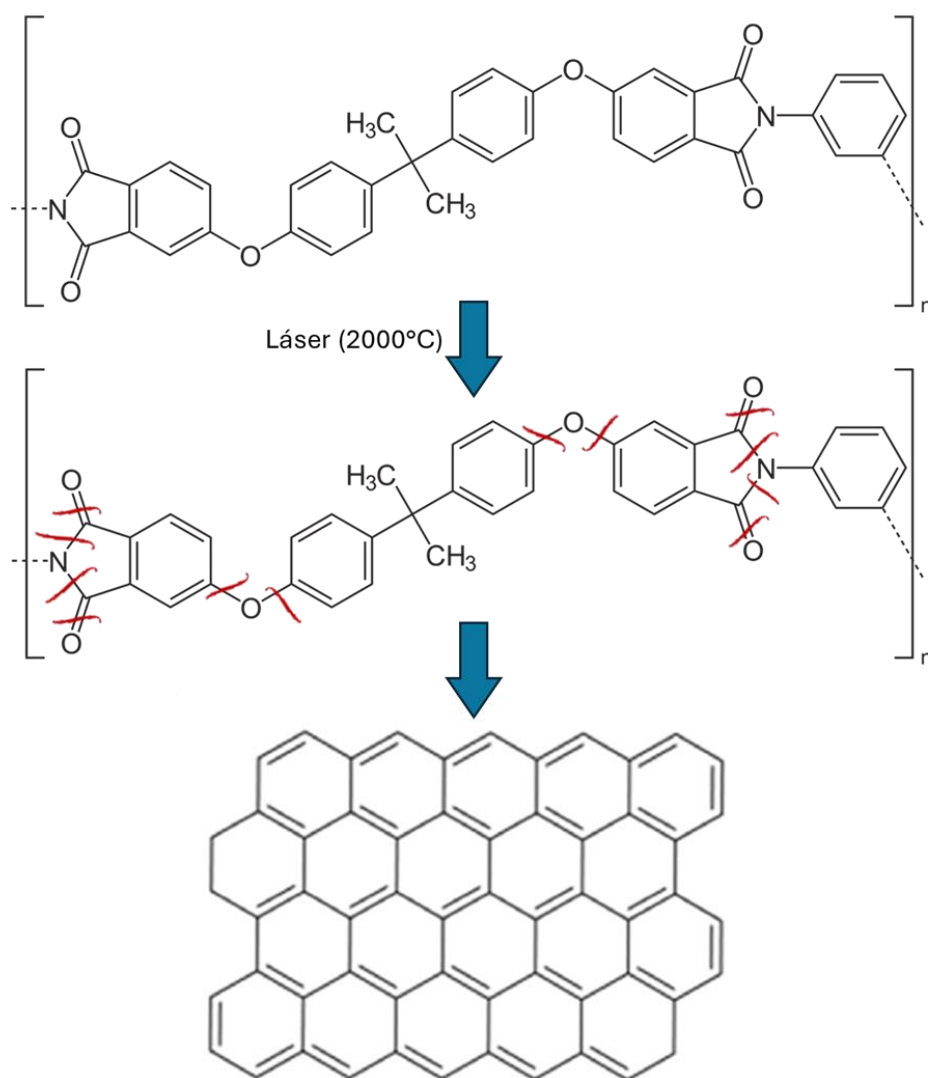


Figura 7. Ruptura de enlaces de precursor polimérico PEI tras la irradiación láser.

1.6 Dióxido de Manganeso (MnO_2)

1.6.1 MnO_2 como electrodo de microsupercapacitor

Debido a su naturaleza pseudocapacitiva, el dióxido de manganeso (MnO_2) se ha consolidado como un material de electrodo típico en capacitores electroquímicos a escala micrométrica [72]. Las características importantes de este material residen en el estado de oxidación promedio de los átomos de manganeso —principalmente asociado a la transición reversible $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ —, la composición química, el área superficial y la versatilidad de estructuras cristalinas que puede adoptar [72, 73]. Dicha versatilidad estructural permite la formación de diversas fases cristalinas, compuestas por unidades octaédricas de MnO_6 que se conectan mediante esquinas y aristas, generando túneles o capas con distintas dimensiones. Estas diferencias estructurales influyen directamente en la difusión de iones del electrolito, la accesibilidad de sitios redox y la conductividad electrónica del material, factores que determinan su desempeño electroquímico [74, 75]. En particular, las fases con estructuras tipo túnel o laminar suelen favorecer procesos de inserción y desinserción de cationes (como H^+ , Na^+ o K^+), contribuyendo al mecanismo de almacenamiento de carga pseudocapacitivo [75]. Asimismo, diversos estudios han señalado que el rendimiento del MnO_2 como material activo depende de parámetros como la cristalinidad, el tamaño de partícula, la porosidad y la interacción con materiales conductores, ya que el MnO_2 presenta de manera intrínseca una conductividad eléctrica relativamente baja [59]. Por esta razón, en investigaciones recientes se ha explorado su integración con materiales carbonosos, particularmente grafeno, con el objetivo de mejorar el transporte de carga y aumentar la estabilidad electroquímica del electrodo [53 - 67], manteniendo al mismo tiempo la alta capacidad de almacenamiento asociada a los procesos redox superficiales característicos de este óxido de manganeso.

1.6.2 Estructuras cristalinas del MnO_2

Entre las estructuras cristalinas que han estudiado como electrodos en capacitores electroquímicos se encuentran α - MnO_2 (Criptomelano, túnel 2 x 2) [76], β - MnO_2 (Pirolusita, túnel 1 x 1) [77], γ - MnO_2 (Nsutita, túneles 1 x 1 y 2 x 1) [78], δ - MnO_2

(Birnesita, laminar) [79], ϵ - MnO_2 (Akhtenskita) [80], λ - MnO_2 (Espinela, túnel 1 x 1) [81], R- MnO_2 (Ramsdellita túnel 2 x 1) [82], rr- MnO_2 (Romanechita, túnel 2 x 3) [83], Todorokita (túnel 3 x 3) [84] y OMS-5 (tamiz octaédrico molecular, túnel 2 x 4) [85]. La diferencia entre estas estructuras reside en la forma en la que se enlazan las unidades octaédricas de MnO_6 , siendo $a \times b$ el número de octaedros MnO_6 que forman el túnel estructural. En la Figura 8 se observan las diferentes estructuras cristalinas de MnO_2 .

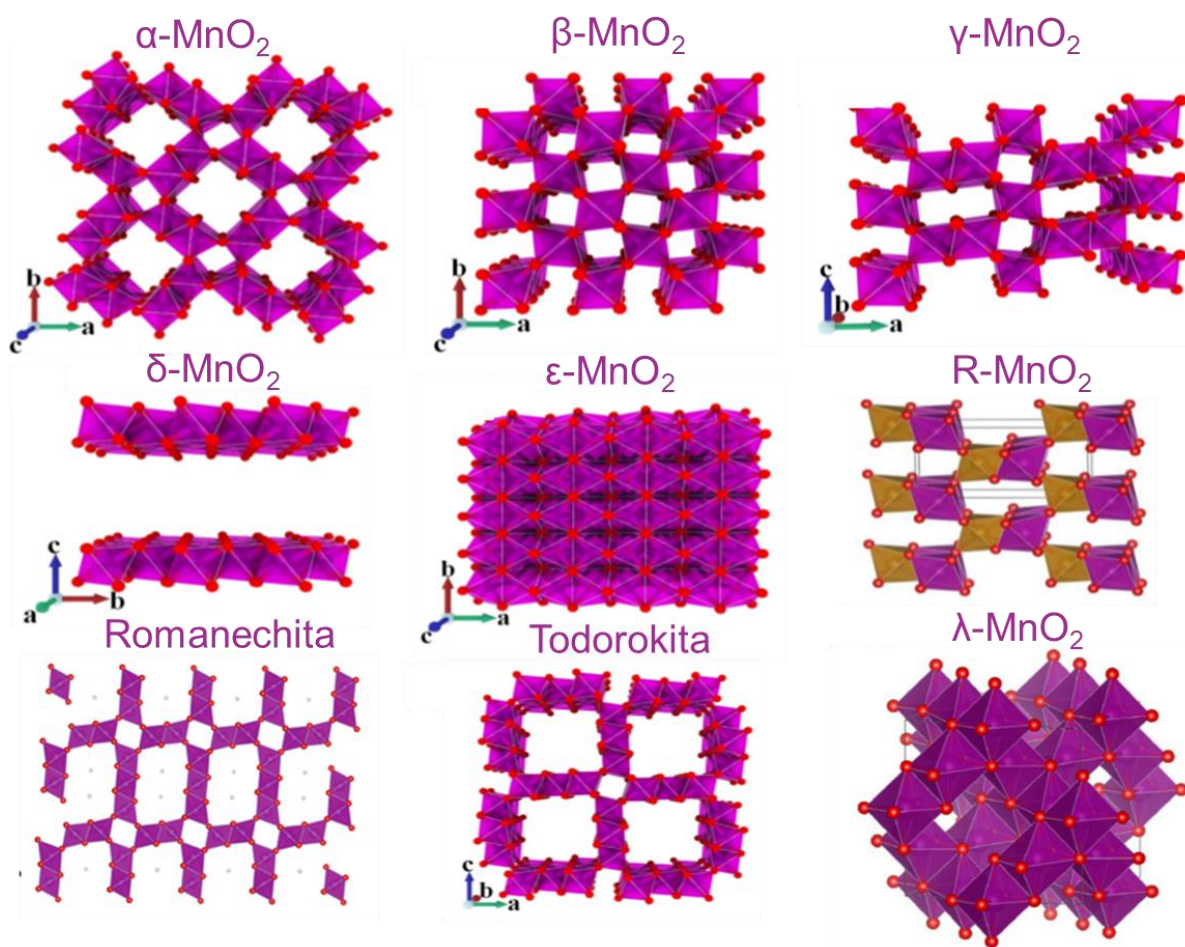


Figura 8. Estructuras cristalinas de MnO_2 utilizadas como electrodos en capacitores electroquímicos.

El comportamiento electroquímico de las distintas estructuras cristalinas de MnO_2 se puede observar en la Figura 9 [86]. Mientras más grandes son los túneles o el

espaciamiento interlaminar, mayor suele ser la facilidad de intercalación iónica. Por tanto, las estructuras cristalinas que presentan un mejor desempeño como capacitores electroquímicos son aquellas que cuentan con túneles cristalinos en 1D y 2D como α -MnO₂, δ -MnO₂, R-MnO₂, Romanechita, Todorokita y OMS-5 [76, 79, 82-85]. Estas fases cristalinas cuentan generalmente con estados de oxidación promedio en un rango de 3.66 a 3.86, es decir que en sus estructuras se encuentran tanto cationes de Mn³⁺ como de Mn⁴⁺ [79, 87]. La presencia de estos iones le permite llevar a cabo reacciones redox, sucesivas y reversibles de acuerdo con la Ecuación 5. Donde C⁺ son cationes del electrolito como H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, entre otros [73, 87].



Además, la presencia de túneles en estas estructuras cristalinas permite la intercalación de iones del electrolito incrementando el número de sitios activos extendiendo la reacción 5 de la superficie del material hacia la subsuperficie, comúnmente hasta una inserción de 5 a 10 nm [88].

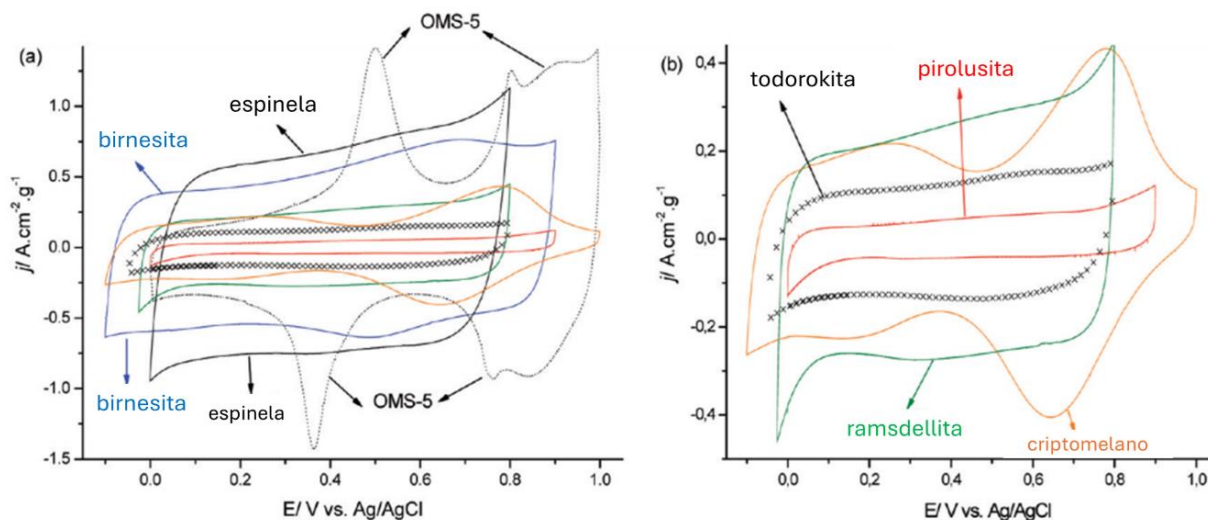


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos de diversas estructuras cristalinas de MnO₂ como capacitores electroquímicos [86].

1.6.3 Propiedades electrónicas del MnO₂

El factor principal para mejorar el desempeño electroquímico de los óxidos de metales de transición es el control de la composición química del material y su química superficial, ya que afectan tanto el estado de oxidación como la presencia de vacancias de oxígeno y de cationes [29]. Esto influye directamente en la estructura electrónica del MnO₂, como el ancho de banda prohibido, el potencial de banda plana y el nivel de Fermi. Estos factores son los responsables de permitir o evitar el movimiento de electrones y huecos en su estructura, la facilidad con la cual se pueden llevar a cabo reacciones de transferencia de carga y controlan la formación de procesos de carácter electrostático [89]. Diversos estudios han demostrado que las propiedades electrónicas afectan los procesos de almacenamiento de carga como la formación de la doble capa eléctrica, pseudocapacitancia y la intercalación-desintercalación de iones [29, 87, 89 - 91].

Las propiedades electrónicas del MnO₂ y su comportamiento como semiconductor tipo *n* o tipo *p* dependen directamente de su estructura cristalina, su estequiometría y su estado de oxidación promedio (Mn³⁺/Mn⁴⁺) y pueden analizarse mediante el método Mott-Schottky. En un gráfico de Mott-Schottky, una pendiente positiva indica comportamiento tipo *n*, mientras que una pendiente negativa indica el comportamiento tipo *p* del material. Asimismo, cambios en la pendiente reflejan variaciones en la concentración de portadores asociados a defectos estructurales o cambios en el estado de oxidación promedio [92].

1.6.4 MnO₂ tipo Ramsdellita

La Ramsdellita es una de las fases cristalinas del MnO₂ que presentan estructura tipo túnel, las cuales resultan prometedoras para aplicaciones electroquímicas, como se mencionó en la sección 1.6.2. La Ramsdellita (R-MnO₂) se caracteriza por una estructura cristalina ortorrómbica formada por cadenas dobles de octaedros MnO₆ unidos mediante vértices y aristas [93]. Las cadenas dobles se conectan entre sí por vértices para generar túneles unidimensionales de tamaño 2 x 1, que recorren la estructura cristalina a lo largo del eje *b* (Figura 10). La presencia de estos túneles proporciona una mayor accesibilidad de iones provenientes del electrolito favoreciendo procesos electroquímicos reversibles, en comparación con fases más

compactas como la β - MnO_2 [94]. Además, la R- MnO_2 exhibe estados de oxidación promedio menores a 4 debido a la coexistencia de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, los cuales favorecen procesos de reacciones redox superficiales rápidas, siendo predominante el Mn^{+4} [93, 94]. La Ramsdellita no debe confundirse con la nsutita (γ - MnO_2), ya que esta última se refiere a una estructura desordenada compuesta por dominios de pirolusita (β - MnO_2) y de ramsdellita (R- MnO_2) con un menor orden cristalino [95]. Estas características estructurales y electrónicas le confieren propiedades pseudocapacitivas, ya que el almacenamiento de carga ocurre mediante procesos faradaicos reversibles asociados a la transferencia de electrones y a la inserción/desinserción de cationes (como H^+ , Li^+ , Na^+ o K^+) en la red cristalina. Esta fase del MnO_2 ha sido poco estudiada como material de electrodo, con solo tres reportes con aplicación en capacitores electroquímicos [82, 86, 96]. Uno de los principales retos en la obtención de esta fase es que con frecuencia se obtiene como mezcla de fases junto con otras estructuras de MnO_2 , además de que sus métodos de síntesis reportada son hidrotermales [82, 86] y por electrodeposición [96, 97]. La R- MnO_2 sintetizada por esas técnicas contiene predominantemente Mn en estado de oxidación +4, lo que limita la presencia de estados mixtos que suelen favorecer procesos redox más activos. A esto se suma que los métodos de síntesis reportados frecuentemente conducen a materiales con impurezas estructurales, lo que dificulta estudiar de manera aislada sus propiedades intrínsecas.

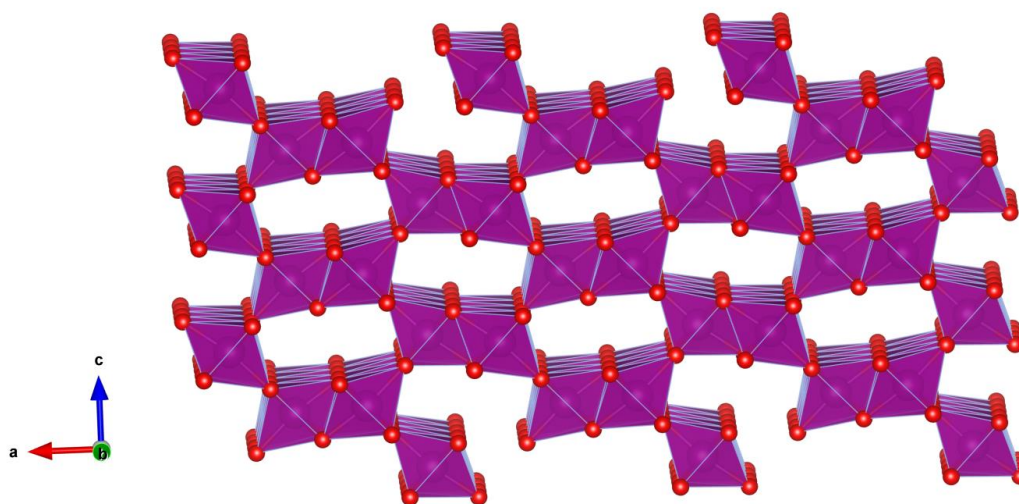


Figura 10. Estructura cristalina de la Ramsdellita.

1.7 Nanocompuestos basados en MnO₂/grafeno

1.7.1 Interacción MnO₂ – grafeno

La combinación de MnO₂ y grafeno como material de electrodo para microsupercapacitores ha sido material de interés en los últimos años debido a la sinergia que se establece entre ambos componentes. El grafeno inducido por láser (LIG) proporciona una red conductora tridimensional con alta área superficial y buena conductividad eléctrica, lo que facilita el transporte de electrones y la rápida difusión de iones del electrolito. Por su parte, el MnO₂ aporta contribuciones pseudocapacitivas asociadas a reacciones redox superficiales, lo que permite incrementar la capacitancia y la densidad de energía del dispositivo. En los últimos años se han reportado diversos nanocompuestos LIG/MnO₂ donde el grafeno es obtenido mediante deposición inducida por láser y las nanopartículas de MnO₂ son obtenidas mediante diferentes técnicas de síntesis, como hidrotérmico, electrodeposición o deposición de baño químico [53 - 67, 98].

1.7.2 Análisis comparativo de nanocompuestos MnO₂/grafeno

En la Tabla 3 se presentan algunos antecedentes relevantes reportados en la literatura nanocompuestos MnO₂/grafeno empleados en microsupercapacitores [57-67, 98]. Se incluyen aspectos relacionados con la síntesis del material de electrodo tales como el método de obtención del grafeno, el polímero precursor utilizado, la potencia láser aplicada durante el proceso de síntesis, así como el método de síntesis del MnO₂ y la fase cristalina obtenida. Dicha información permite establecer una comparación entre las diferentes estrategias reportadas y su influencia en las propiedades del nanocompuesto. Por otra parte, en la Tabla 4 se presenta el desempeño electroquímico de dispositivos basados en nanocompuestos MnO₂/grafeno reportados en la literatura [53 - 67, 98, 99]. Se presentan parámetros como la ventana de potencial empleada, el electrolito utilizado y los principales parámetros electroquímicos, tales como capacitancia areal específica, densidad de energía, densidad de potencia y retención de capacitancia. Asimismo, se reporta el tipo de dispositivo: simétrico cuando ambos electrodos son del mismo material, y asimétrico cuando son diferentes materiales.

Tabla 3. Estado del arte de material de electrodo basados en nanocompuestos MnO₂/grafeno para microsupercapacitores.

Material de electrodo	Método de síntesis del grafeno	Polímero precursor	Potencia del láser (W)	Método de síntesis del MnO ₂	Fase cristalina del MnO ₂	Ref
LIG/MnO ₂	Deposición inducida por láser	Poliimida (PI)	7.12	Electrodeposición galvanostática	α-MnO ₂	[53]
LIG/MnO ₂			4.8	Electrodeposición galvanostática	α-MnO ₂	[65]
LIG/MnO ₂			30	Hidrotermal	α-MnO ₂	[56]
LIGF/MnO ₂ /SWCNT			7.2	Deposición de baño químico	α-MnO ₂	[57]
LIG/MnO ₂			15	Imidización de PI seguido de irradiación láser	MnO ₂ cúbica	[58]
LIG/MnO ₂			0.2	Hidrotermal	δ-MnO ₂	[59]
LIG/MnO ₂			23.1	Proceso asistido por láser (LAP)	α-MnO ₂	[98]
LIG/MnO ₂		Polieter-etercetona (PEEK)	2.4	Doble irradiación láser sobre LIG	MnO ₂	[55]
LIG/MnO ₂		Papel encerado	2	Electrodeposición potencioestática	δ-MnO ₂	[61]
rGO/MnO ₂		Sustrato de papel A4	3.2	Precipitación química	α-MnO ₂	[62]
LIG/MnO ₂		Solución de GO sobre Al	0.005	Sonicación e integración al GO	δ-MnO ₂	[64]

LIG/MnO _x		Algodón pre-carbonizado	1– 2.5	Irradiación láser de hidrogel con iones Mn	MnO cúbica	[66]
LIG/MnO		Tereftalato de polietileno PET	0.4 – 1.6	Suspensión irradiada por láser	MnO	[67]
LIG/MnO ₂	Estampado por láser de femto-segundos	Películas de óxido de grafeno (GO)	$>10^{13}$	Sonicación e integración al GO seguido de irradiación láser	α -MnO ₂	[60]
LIG/MnO	Deposición inducida por láser de femto-segundos	Madera	1	Deposición inducida por láser de femto-segundos	MnO cúbica	[63]

Tabla 4. Estado del arte de dispositivos basados en nanocompuestos MnO₂/grafeno.

Material de electrodo y tipo de dispositivo	Ventana (V)	Electrolito	Capacitancia específica (mFcm ⁻²)	Densidad de energía (μWhcm ⁻²)	Densidad de potencia (μWcm ⁻²)	Retención de capacitancia %	Ref
LIG-MnO ₂ // LIG asimétrico	0 a 1	PVA/ H ₃ PO ₄	18.82 a 0.2 mAc ⁻²	2.61	260.28	90.28% después de 5000 ciclos	[53]
LIG/MnO ₂ simétrico	0 a 0.9	1 M PVA/ H ₂ SO ₄	24.9 a 10mVs ⁻¹	3.1	400	94.3% después de 3000 ciclos	[55]
LIG/MnO ₂ simétrico	-1 a 1	PVA/PPD	66.5 a 5 mVs ⁻¹	2300	19700	82 % después de 2000 ciclos	[56]
LIGF/MnO ₂ /SWCNT simétrico	0 a 1	PVA/LiCl	156.94 a 0.2 mAc ⁻²	21.8	100	80.58% después de 5000 ciclos	[57]
LIG/MnO ₂ simétrico	0 a 0.8	PVA/KOH	15.04 a 5 mVs ⁻¹	1220	1278	86.4 % después de 10,000 ciclos	[58]
LIG/MnO ₂ simétrico	0 a 2	0.5M Na ₂ SO ₄	128 a 2 mAc ⁻²	2.3 x 10 ⁵	136	95% después de 12,000 ciclos	[60]
LIG/MnO ₂ simétrico	0 a 0.8	PVA/LiCl	86.9 a 0.1 mAc ⁻²	7.3	38.8	80% después de 1000 ciclos	[61]
rGO/MnO ₂ simétrico	0 a 1	PVA/ H ₃ PO ₄	17.7 a 1 mAc ⁻²	No especifica	No especifica	86.8% después de 5000 ciclos	[62]
LIG/MnO asimétrico	0 a 0.8	PVA/ Na ₂ SO ₄ ,	35.54 a 10 mVs ⁻¹	0.67	80	82.31% después de 10,000 ciclos	[63]
LIG-MnO // Mxene asimétrico	0 a 1.2	PVA/LiCl	5.8 a 0.1 mAc ⁻²	1.55	87	90% después de 10,000 ciclos	[99]

LIG/MnO ₂ simétrico	0 a 1	PVA/LiCl	281 a 8 mA cm ⁻²	32.4	2334	82% después de 6000 ciclos	[65]
LIG-MnO ₂ //LIG- FeOOH asimétrico	0 a 1.8	PVA/LiCl	21.9 a 0.25 mA cm ⁻²	9.6	11853	84% después de 2000 ciclos	[65]
LIG/MnO _x simétrico	0 a 1	PVA/H ₃ PO ₄	54.97 a 0.05 mAcm ⁻²	7.63	78.93	80.6% después de 10,000 ciclos	[66]
LIG/MnO simétrico	0 a 0.8	PVA/H ₃ PO ₄	55 a 0.1 mAcm ⁻²	4.89	720	96% después de 5000 ciclos	[67]

A pesar de los notables avances recopilados en la Tabla 4, donde se reportan valores de capacitancia de hasta 281 mFcm⁻² [65], el análisis del estado del arte revela limitaciones que restringen la escalabilidad de estos dispositivos. En primer lugar, existe una brecha metodológica, ya que todos los reportes actuales emplean rutas de síntesis independientes para el grafeno y el MnO₂ lo que incrementa la complejidad del proceso. Lo anterior subraya la necesidad de investigar metodologías de síntesis simultánea que simplifiquen la fabricación del nanocompósito en un solo paso. Asimismo, se observa una carencia de estudios sobre el desempeño electroquímico frente a diversos electrolitos monovalentes y divalentes, así como una comprensión limitada de las propiedades electrónicas intrínsecas del material.

1.8 Propuesta

En este trabajo se propone una metodología sencilla y eficiente para la síntesis simultánea de nanocompósitos de MnO₂/grafeno y la fabricación directa de electrodos para microsupercapacitores en un solo paso, mediante la técnica de deposición inducida por láser. Este enfoque permite integrar el proceso de síntesis del material activo y la fabricación del electrodo. En este sistema, nanopartículas de

MnO₂ tipo ramsdellita se encuentran uniformemente distribuidas sobre la superficie del grafeno, lo que favorece una interacción sinérgica entre ambos componentes. Mientras que el grafeno proporciona alta conductividad eléctrica y una estructura porosa que facilita el transporte de electrones, el MnO₂ contribuye mediante mecanismos de pseudocapacitancia y procesos de intercalación de iones, lo que permite incrementar la capacitancia específica del material y mejorar la densidad de energía del microsupercapacitor. Además, se propone estudiar las propiedades electrónicas de los nanocompuestos para correlacionar su estructura de bandas con los mecanismos de almacenamiento de energía.

1.9 Hipótesis

La deposición inducida por láser permitirá la síntesis de nanocompuestos de MnO₂/grafeno para su aplicación como electrodos de microsupercapacitores.

1.10 Objetivo General

Preparar nanocompuestos de MnO₂/grafeno mediante deposición inducida por láser para su aplicación como electrodos de microsupercapacitores.

1.10.1 Objetivos específicos

- Preparar nanocompuestos de MnO₂/grafeno mediante deposición inducida por láser variando las condiciones de preparación.
- Caracterizar los nanocompuestos por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), espectroscopía RAMAN y espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.
- Estudiar los procesos de carga y descarga de los nanocompuestos de MnO₂/grafeno por medio de voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) en electrolitos neutros.
- Determinar la estructura de bandas de los nanocompuestos de MnO₂/grafeno mediante espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa y análisis Mott - Schottky, para correlacionarla con los mecanismos almacenamiento de carga.
- Fabricar un microsupercapacitor simétrico basado en nanocompuestos MnO₂/grafeno como material activo en ambos electrodos y evaluar su desempeño electroquímico mediante VC, EIS y cronopotenciometría.

Capítulo 2

Metodología

2.1 Síntesis de Nanocompuestos de Grafeno/MnO₂.

La preparación de las nanofibras poliméricas se llevó a cabo mediante la técnica de electrohilado, utilizando poliéterimida (PEI) como precursor rico en carbono. Para ello, 3 mL de la solución polimérica se cargó en una jeringa conectada a una bomba de jeringas marca NEW ERA SYSTEMS INC., la cual permitió mantener un flujo constante y controlado de la solución a 1.5 mL por hora. Se aplicó una diferencia de potencial de 15 kV mediante una fuente de alto voltaje marca GAMMA HIGH VOLTAGE RESEARCH, generando un campo eléctrico entre la aguja metálica y el colector, constituido por un rodillo de acero inoxidable que se encuentra girando a una velocidad de 875 rpm. Bajo las condiciones mencionadas, se forma un cono de Taylor en la punta de la aguja a partir del cual emergió un chorro continuo de solución dirigido hacia el colector de corriente que debido a las fuerzas electrostáticas y a la evaporación del solvente da lugar a la formación de nanofibras de PEI con estructura porosa y espesor de 300 micras. El proceso de electrohilado y la fibra resultante se presentan en la Figura 11.

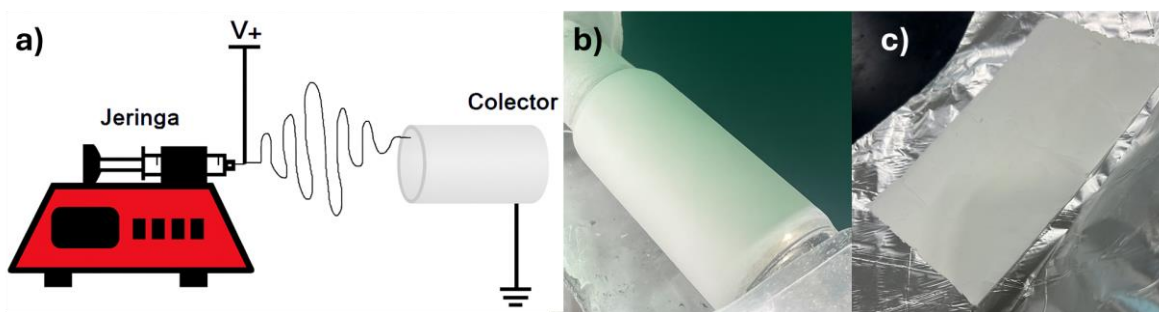


Figura 11. a) Proceso de electrohilado, b) colector y c) nanofibras poliméricas formadas.

Posteriormente, la síntesis de los nanocompuestos de MnO₂/grafeno se realizó mediante un proceso de deposición inducida por láser, empleando un láser de diodo marca SCULPFUN ICUBE con longitud de onda de 455 nm en atmósfera ambiente. Inicialmente, las nanofibras de PEI se colocaron sobre un sustrato de acero inoxidable 304L (dimensiones 2 cm x 1 cm) y se les añadió 20 µL de una solución acuosa precursora que contiene acetato de manganeso (Mn(CH₃COO)₂) y PEDOT:PSS en una relación volumétrica 1:1, asegurando su adecuada impregnación. Se agregó PEDOT:PSS a la solución precursora para generar defectos en las láminas de grafeno que sirvan como sitios de nucleación del MnO₂. Los parámetros del láser utilizados se reportan en la Tabla 5. Durante la irradiación láser, la interacción de la radiación con el material produjo un calentamiento localizado, induciendo la carbonización del polímero. De manera simultánea, el precursor de (Mn(CH₃COO)₂) se oxidó para formar nanopartículas de MnO₂ que quedaron ancladas sobre la superficie del grafeno (Ecuación 6), generando así nanocompuestos de MnO₂/grafeno. Para evaluar diferentes condiciones experimentales, se varió la concentración del precursor Mn(CH₃COO)₂ entre 0.5M, 1M y 2M con el objetivo de controlar la cantidad de MnO₂ incorporado en la estructura del nanocompuesto, permitiendo así evaluar su efecto en la morfología, distribución y tamaño de las nanopartículas de MnO₂ ancladas sobre el grafeno, así como en sus propiedades electroquímicas. Este diseño experimental se realizó para determinar la concentración del precursor que permita obtener una distribución óptima de MnO₂ sin afectar la integridad estructural del grafeno. Al mantener constantes las condiciones de irradiación láser, se asegura que cualquier cambio observado en las propiedades estructurales o funcionales del material sea atribuible directamente a la concentración del precursor. La Figura 12 muestra el proceso de deposición inducida por láser sobre la película de acero recubierta con las nanofibras.



Tabla 5. Parámetros utilizados durante la deposición inducida por láser.

Muestra	Solución precursora	Concentración de la solución precursora (M)	Potencia del láser (W)	Velocidad de barrido (mm/min)	Líneas por mm
0.5M- MnO ₂ /grafeno	Mn(CH ₃ COO) ₂ + PEDOT:PSS	0.5	4	500	6
1M- MnO ₂ /grafeno	Mn(CH ₃ COO) ₂ + PEDOT:PSS	1	4	500	6
2M- MnO ₂ /grafeno	Mn(CH ₃ COO) ₂ + PEDOT:PSS	2	4	500	6
Grafeno	--	--	4	500	6

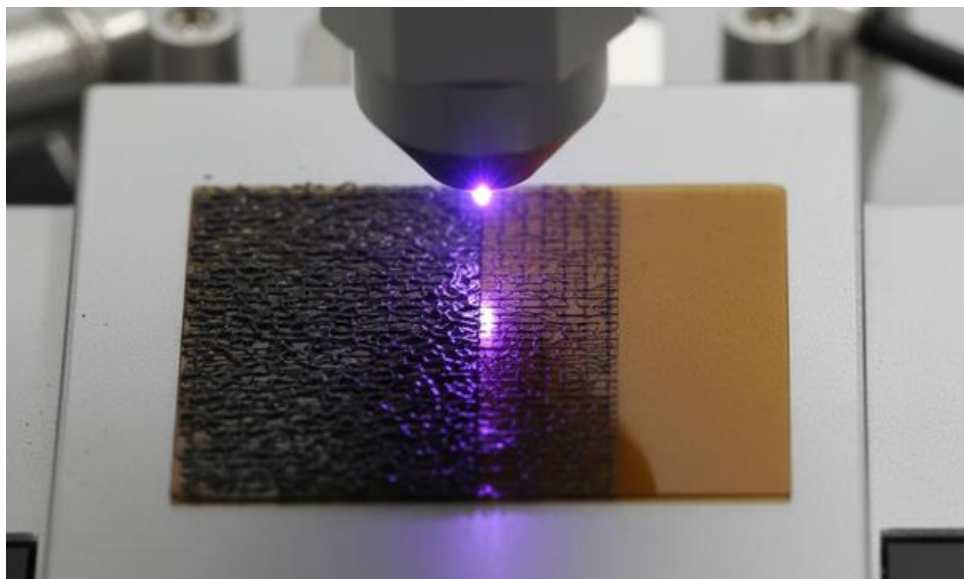


Figura 12. Formación del nanocompósito mediante deposición inducida por láser.

2.2 Caracterización estructural.

2.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica avanzada de microscopía que permite visualizar muestras a una escala atómica con una alta resolución. Utiliza un haz de electrones de alta energía generado por un filamento, que es guiado por lentes electromagnéticas hacia una muestra delgada (menos de 100 nanómetros de espesor). Los electrones atraviesan la muestra, interactúan con su estructura interna y son recogidos por detectores, para formar una imagen con detalles estructurales de la muestra (Figura 13) [100]. Además de la obtención de imágenes, el TEM puede utilizarse para la difracción de electrones (SAED, por sus siglas en inglés), que proporciona información sobre la estructura cristalina y para la microscopía de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés).

La caracterización de los nanocompuestos de este trabajo se llevó a cabo en un FEI TITAN G2 a 300 kV mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y difracción de electrones (SAED), con el fin de identificar los arreglos morfológicos y la cristalinidad de la fase de MnO_2 , así como su distribución sobre las láminas de grafeno.

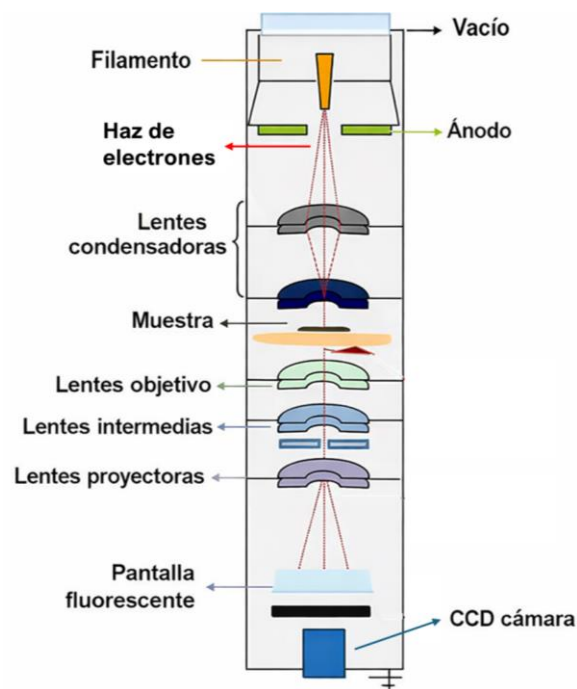


Figura 13. Diagrama de funcionamiento del TEM [100].

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones para producir imágenes de alta resolución de muestras a escala nanométrica. Su principio de funcionamiento consiste en generar un haz de electrones mediante un filamento, el cual es enfocado hacia la muestra y acelerado utilizando lentes electromagnéticas (Figura 14). Los electrones inciden sobre la superficie de la muestra, interactúan con los átomos y generan varios tipos de señales. Uno de los tipos de señales producidas son los electrones secundarios, que son electrones liberados de la muestra como resultado de la interacción con el haz [100]. Estas señales contienen información sobre la morfología, la topografía de la superficie y la composición de la muestra. Los electrones secundarios son detectados y procesados para crear una imagen de la superficie de la muestra.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido con un cañón de emisión de campo, FEI Nova NanoSEM, para analizar la morfología de los nanocompósitos.

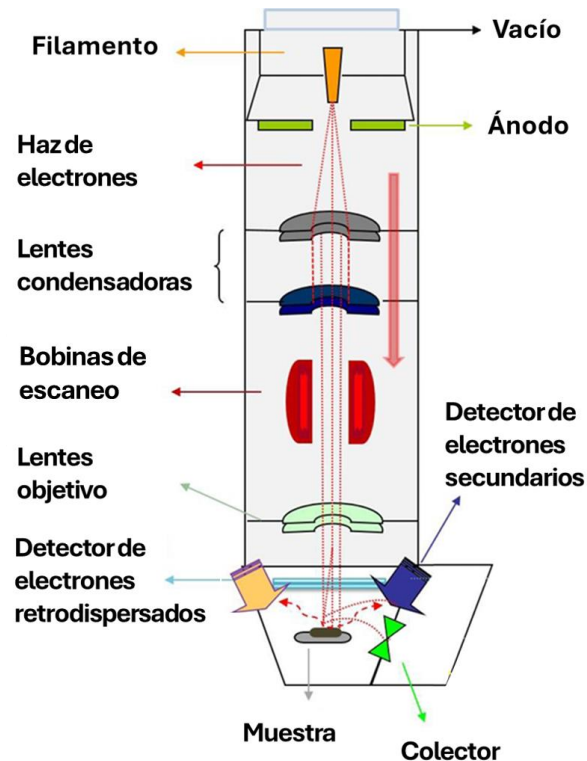


Figura 14. Diagrama de funcionamiento del SEM [100].

2.2.3 Difracción de Rayos-X.

La difracción de rayos-X (XRD) es una técnica de caracterización estructural que se basa en que su longitud de onda λ es del mismo orden que la distancia entre los planos atómicos en un material cristalino. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un cristal, sus átomos (que tienen un arreglo periódico) difractan la radiación. Una parte de los rayos-X incidentes no es dispersada y pasa a través de la primera capa de átomos. Inciden sobre la siguiente capa y ocurre lo mismo: una parte de los rayos-X difracta y otra no, esto genera un patrón característico de ese cristal (Figura 15). Si el haz incidente difracta en dos capas de átomos, esas ondas interfieren de manera constructiva, generando picos en el patrón de difracción [101]. Los ángulos en los cuales ocurre dicha interferencia constructiva se deducen por la ley de Bragg (Ecuación 7) donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda del rayo-X, d es la distancia entre planos cristalinos y θ es el ángulo de incidencia. Para que esta ecuación se cumpla, la muestra debe ser cristalina. Con el patrón de difracción se puede identificar fases cristalinas, determinar parámetros de red y estudiar la estructura cristalina de un material.

$$n\lambda = 2d_{hkl}(\sin\theta) \quad \text{Ecuación 7}$$

El patrón de difracción fue registrado con un difractómetro Empyrean Panalytical con radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ operado a 45 kV y 40 mA. Los escaneos fueron realizados en el rango 2θ de 5 a 90° con un paso de 0.02° por segundo.

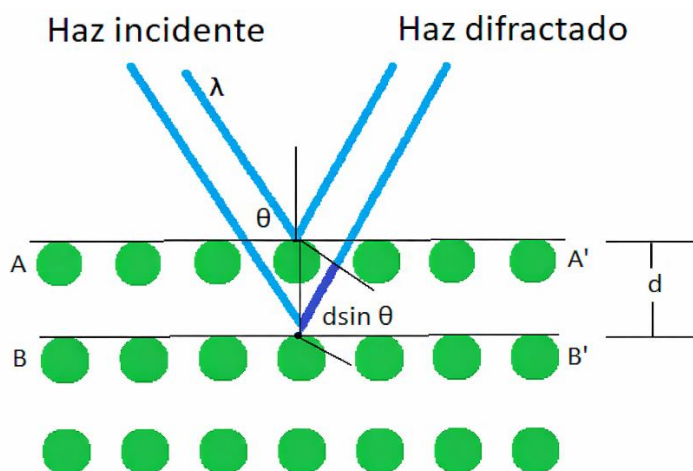


Figura 15. Diagrama de la difracción de rayos-X en planos cristalinos (Ley de Bragg).

2.2.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

En la técnica de espectroscopia infrarroja convencional (IR), los grupos funcionales se asocian a bandas de absorción infrarroja características, que corresponden a sus vibraciones fundamentales. Un modo vibracional es infrarrojo activo (que absorbe la radiación infrarroja incidente) si hay un cambio en el momento dipolar de la molécula como consecuencia de sus movimientos vibracionales [102]. Esta técnica emplea una fuente de radiación infrarroja, que se dirige hacia la muestra, donde algunos de los fotones son absorbidos por las moléculas presentes en la muestra. En FTIR, una vez que la luz atraviesa la muestra, se dirige a un interferómetro de Fourier, que divide la luz en dos haces, donde solo uno interactúa con un espejo móvil (Figura 16). Los dos haces regresan y se combinan, creando un patrón de interferencia, transformándose en un espectro de frecuencia mediante un algoritmo de transformada de Fourier, obteniendo la transmitancia para cada número de onda (cm^{-1}) [102]. El espectro de frecuencia obtenido muestra las frecuencias específicas de la radiación IR que fueron absorbidas por las moléculas, lo que proporciona información sobre la composición química y la estructura molecular de la muestra. El análisis FTIR se realizó en un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 6700, se prepararon pastillas de KBr en una proporción muestra:KBr de 1:50. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos, los cuales van a permitir identificar los grupos funcionales presentes en los nanocompuestos.

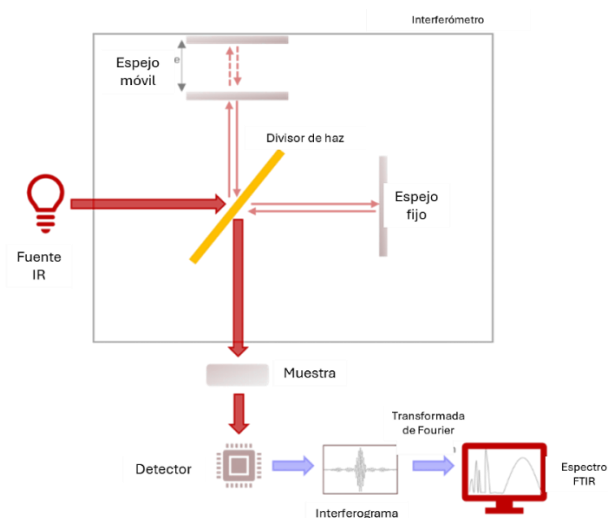


Figura 16. Diagrama de funcionamiento de la técnica de espectroscopía FTIR.

2.2.5 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica utilizada para identificar grupos funcionales en moléculas o cristales que se basa en movimientos vibracionales. El principio fundamental de esta técnica radica en el fenómeno de dispersión inelástica de la luz, esto significa que cuando la luz incide sobre una muestra, una fracción de los fotones incidentes interactúa con las moléculas de la muestra. La mayoría de estos fotones dispersados mantienen la misma energía que los fotones incidentes (dispersión elástica), pero una pequeña fracción experimenta un cambio en su energía debido a la interacción con las vibraciones moleculares o rotaciones de las moléculas en la muestra. Este cambio en la energía se refleja en un cambio en la longitud de onda de la luz dispersada, lo que se conoce como dispersión inelástica. La diferencia entre la energía de los fotones dispersados y la energía de los fotones incidentes corresponde a la energía de la vibración de los enlaces [103]. Esta técnica funciona mediante un láser que focaliza un haz de luz sobre la muestra (Figura 17), donde la intensidad del láser es lo suficientemente alta como para producir señales Raman detectables. El espectro Raman resultante muestra las intensidades relativas de las longitudes de onda dispersadas inelásticamente en comparación con la luz incidente que proporciona información sobre los enlaces químicos presentes en la muestra. Los análisis RAMAN se realizaron en un espectrofotómetro Thermo Scientific DXR Microscope 3xi con una fuente láser de Argón de 532 nm en un rango de 100 a 3500 cm^{-1} y 32 barridos.

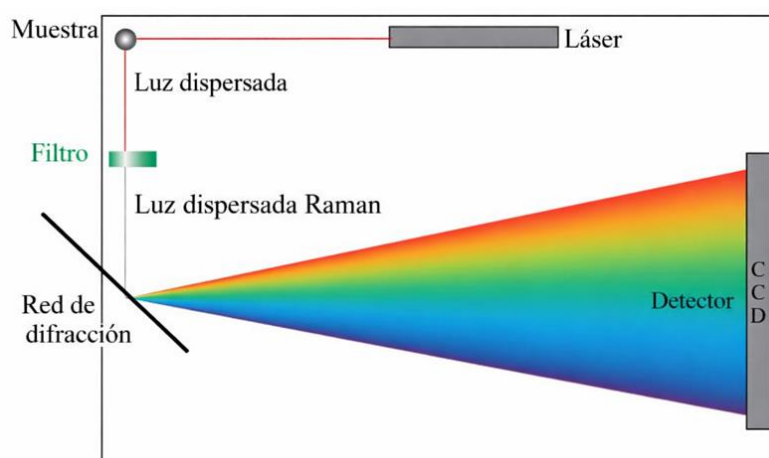


Figura 17. Diagrama de funcionamiento de la técnica de espectroscopía RAMAN.

2.2.6 Espectroscopía UV-Vis.

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica utilizada para estudiar las propiedades ópticas y electrónicas de materiales. Consiste en medir la radiación incidente que es absorbida por la muestra tras interactuar con ella, lo que proporciona información sobre las transiciones electrónicas y estructura de bandas del material. En el modo de reflectancia difusa, la radiación UV-Vis penetra la muestra y sufre múltiples procesos de dispersión y absorción resultado de las interacciones internas del haz con el volumen de la muestra (Figura 18). Para el análisis cuantitativo de los espectros de reflectancia difusa, los datos experimentales se transforman mediante el modelo de Kubelka-Munk (Ecuación 8) que relaciona la reflectancia con el coeficiente de absorción del material facilitando la determinación de la energía de banda prohibida [104]. Para estimar el valor de energía de banda prohibida se utilizan los diagramas de Tauc, que se construyen graficando $(\alpha h\nu)^n$ en función de la energía del fotón $h\nu$, donde α es el coeficiente de absorción y el n depende del tipo de transición electrónica ($n = 1/2$ para transiciones indirectas y $n = 2$ para transiciones directas), se extrapola linealmente la región recta del grafico hasta interceptar el eje y, el valor del intercepto es la energía de banda prohibida [104].

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad \text{Ecuación 8}$$

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (DRS, Shi madzu UV-2600) para obtener los espectros de absorbancia y los espectros de reflectancia difusa de los nanocompuestos, que se registraron en un rango de longitud de onda 200-800 nm.

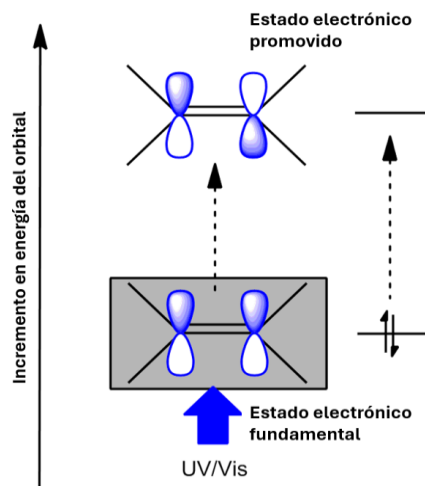


Figura 18. Diagrama de transición electrónica por UV-Vis.

2.3 Caracterización electroquímica.

Las siguientes técnicas de caracterización electroquímica se utilizaron para estudiar el desempeño de los materiales sintetizados, siendo todas las mediciones realizadas en un potenciostato-galvanostato VMP3 de Biologic Instruments (Figura 19) y llevadas a cabo en una celda de tres electrodos que consta de un electrodo de trabajo (el electrodo con el material activo), un electrodo de referencia Ag/AgCl debido al pH neutro de los electrolitos utilizados y un contraelectrodo de platino. Los electrolitos utilizados para los experimentos en celda de tres electrodos fueron 1 M Li_2SO_4 , 1 M Na_2SO_4 , 3 M LiNO_3 , 3 M NaNO_3 , and 3 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. La comparación de resultados se realizó entre los electrolitos basados en nitratos, mientras que los electrolitos basados en sulfatos se eligieron para comparar con reportes previos.

La preparación del electrolito en gel para el dispositivo simétrico (celda de dos electrodos) se llevó a cabo siguiendo los siguientes pasos. En primer lugar, se disolvieron 1.23 g de tricina, 4.92 g de NaNO_3 y 4 ml de poli (ácido acrílico-ácido co-maleico) en 5.14 ml de agua desionizada. Luego, se añadieron a la solución anterior 2.46 g de alcohol polivinílico (PVA) disueltos en 13 ml de agua desionizada. A continuación, se vertieron lentamente 2.46 ml de solución de PEDOT:PSS en la mezcla anterior y se agitó durante 20 minutos a temperatura ambiente. Por último, la solución anterior se vertió en un molde y se congeló a 0 °C durante 18 h.



Figura 19. Potenciostato - galvanostato VMP3.

2.3.1 Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es una técnica utilizada para estudiar las características electroquímicas de un material. Su principio de funcionamiento consiste en aplicar repetidamente un potencial que varía linealmente con el tiempo a una velocidad constante. Durante este proceso, se realiza un barrido de potencial desde un valor inicial (E_1) hasta un valor final (E_2) para luego invertir el barrido (de E_2 a E_1) a lo largo de un número determinado de ciclos. La información resultante se representa en un gráfico llamado voltamperograma, donde el eje X representa el potencial aplicado al sistema, mientras que el eje Y muestra la respuesta, la corriente resultante (Figura 20). Esta técnica permite calcular el valor de capacitancia, que es la medida de la carga almacenada por unidad de voltaje, así como evaluar la reversibilidad de las reacciones electroquímicas, identificar picos de corriente característicos, analizar la estabilidad del sistema mediante ciclos de carga-descarga y determinar la ventana de potencial (el voltaje que soporta el material como capacitor electroquímico). La técnica de voltamperometría cíclica permite someter al material de electrodo a miles de ciclos de carga y descarga, simulando así el funcionamiento real de un capacitor electroquímico. Además, con el método

acoplado de Trasatti-Dunn se puede realizar una deconvolución de los voltamperogramas para determinar la contribución de los diferentes mecanismos de almacenamiento a la carga total [34].

En este trabajo se realizaron voltamperometrías cíclicas a velocidades de barrido de 5, 10, 25, 50, 100 mVs^{-1} con la finalidad de evaluar el desempeño de los nanocompuestos en diferentes electrolitos neutros.

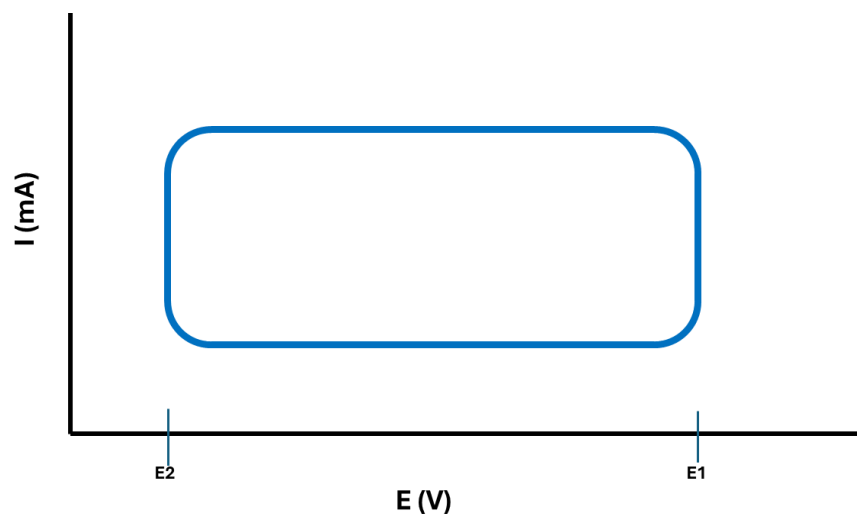


Figura 20. Voltamperograma de un capacitor electroquímico ideal.

Para distinguir las contribuciones de carga derivadas de los procesos de doble capa eléctrica (EDL), pseudocapacitancia y de intercalación, se deben utilizar de manera acoplada el método Trasatti, que relaciona la carga voltamperométrica con la velocidad de barrido y el método Dunn, que relaciona la corriente voltamperométrica con la velocidad de barrido a un potencial fijo. En el método de Trasatti, la carga total almacenada (q_T) depende de la carga de la superficie externa (q_o), atribuida únicamente a la EDL, mientras que la carga interna (q_i) se atribuye tanto a procesos pseudocapacitivos como difusivos (Ecuación 9). q_o se obtiene a partir de la intersección de la carga voltamperométrica $q(V)$ en función de la velocidad de barrido $v^{1/2}$, cuando $v \rightarrow \infty$ (Ecuación 10, Figura 21a). La carga total q_T se obtiene a partir de la intersección de $q(V)^{-1}$ en función de $v^{1/2}$, cuando $v \rightarrow 0$ (Ecuación 11).

$$q_T = q_o + q_i \quad \text{Ecuación 9}$$

$$q(V) = q_0 + C_1 v^{-1/2} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\frac{1}{q(V)} = \frac{1}{q_T} + C_2 v^{1/2} \quad \text{Ecuación 11}$$

Por lo tanto, el método de Trasatti permite estimar la carga proveniente del proceso de doble capa eléctrica y la carga total. Al restar la carga de la doble capa eléctrica de la carga total, se obtiene la carga interna, que puede estar compuesta al menos por uno de dos procesos pseudocapacitivo y difusivo.

Posteriormente, el método de Dunn permite estimar la carga capacitiva, que incluye tanto el proceso de doble capa eléctrica como el pseudocapacitivo, así como la carga originada por procesos dependientes de difusión, como la intercalación de iones. La corriente capacitiva (EDL + pseudocapacitiva) es proporcional a la velocidad de barrido v , mientras que la corriente difusiva es proporcional a $v^{1/2}$, como se muestra en la Ecuación 12. La reorganización presentada en la Ecuación 13 permite estimar las dos constantes: k_1 , a partir de la pendiente y k_2 , a partir de la intersección, de la gráfica de $i(V)v^{-1/2}$ contra $v^{1/2}$ a cada paso de potencial (Figura 21b y Figura 21c). De esta manera, el origen de la corriente y, por lo tanto, el origen de la carga puede determinarse en cada paso de potencial.

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad \text{Ecuación 13}$$

Finalmente, la deconvolución de los tres procesos de almacenamiento de carga puede lograrse restando la carga de la doble capa eléctrica estimada mediante el método de Trasatti de la carga capacitiva obtenida con el método de Dunn (que incluye la carga de doble capa eléctrica y la carga pseudocapacitiva). Con esto obtenemos los valores de carga correspondientes a la doble capa eléctrica (EDL), pseudocapacitiva y difusiva [34, 36].

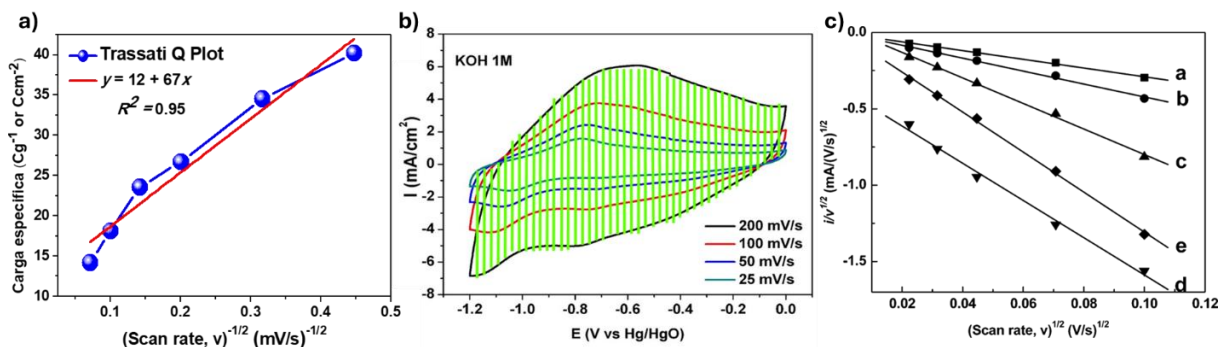


Figura 21. a) Gráfica de Trasatti de la carga específica frente a $v^{1/2}$ para la determinación de la carga capacitiva. b) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido; la zona sombreada representa los pasos de potencial seleccionados para calcular las constantes mediante el método de Dunn. c) Análisis de la corriente a potenciales fijos para la obtención de las constantes k_1 y k_2 mediante el método de Dunn.

2.3.2 Cronopotenciometría

Esta técnica consiste en aplicar una corriente constante a la celda mientras se registra la variación del potencial en función del tiempo. Se realizan múltiples ciclos de carga y descarga al electrodo, en los cuales se aplica una corriente positiva para cargar al electrodo y posteriormente una corriente negativa para descargarlo. Como resultado, se obtiene una curva potencial-tiempo (Figura 22) que permite analizar el comportamiento electroquímico del material. A partir de los tiempos de carga y descarga en estas curvas es posible calcular la energía específica y la potencia específica del material, empleando las ecuaciones 3 y 4.

Las cronopotenciometrías realizadas en este trabajo se llevaron a cabo en una celda de dos electrodos, utilizando diferentes densidades de corriente que dependen de las corrientes obtenidas mediante la voltamperometría cíclica.

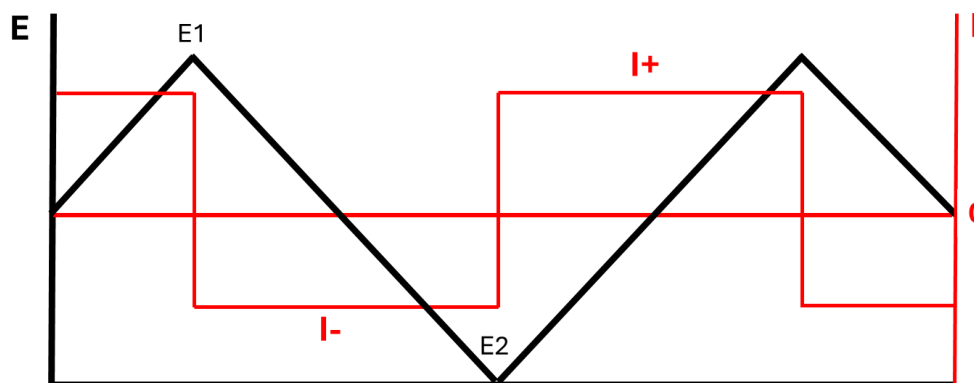


Figura 22. Potencial en función del tiempo en una cronopotenciometría.

2.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica analítica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales y sistemas electroquímicos. Consiste en la aplicación de una señal de voltaje alterno de pequeña amplitud en un rango de frecuencias al electrodo de trabajo, donde cada frecuencia provoca una respuesta que se expresa como la impedancia del sistema (Z). Estos valores se registran en una gráfica llamada espectro de impedancia (Figura 23), que proporciona información sobre las propiedades eléctricas y electroquímicas del sistema, incluyendo la resistencia interna y los procesos interfaciales.

En este trabajo, las mediciones de EIS se realizaron a un potencial de 0.5 V vs Ag/AgCl utilizando una amplitud de 10 mV en un rango de frecuencias de 10 mHz a 1 MHz. A partir de estas mediciones, se llevaron a cabo análisis Mott-Schottky variando el potencial aplicado dentro de la región capacitiva a una frecuencia de 1 kHz. El análisis de los espectros resultantes permite determinar la cinética de transferencia de carga, que están directamente relacionados con los mecanismos de almacenamiento, así como determinar propiedades electrónicas del material como el potencial de banda plana.

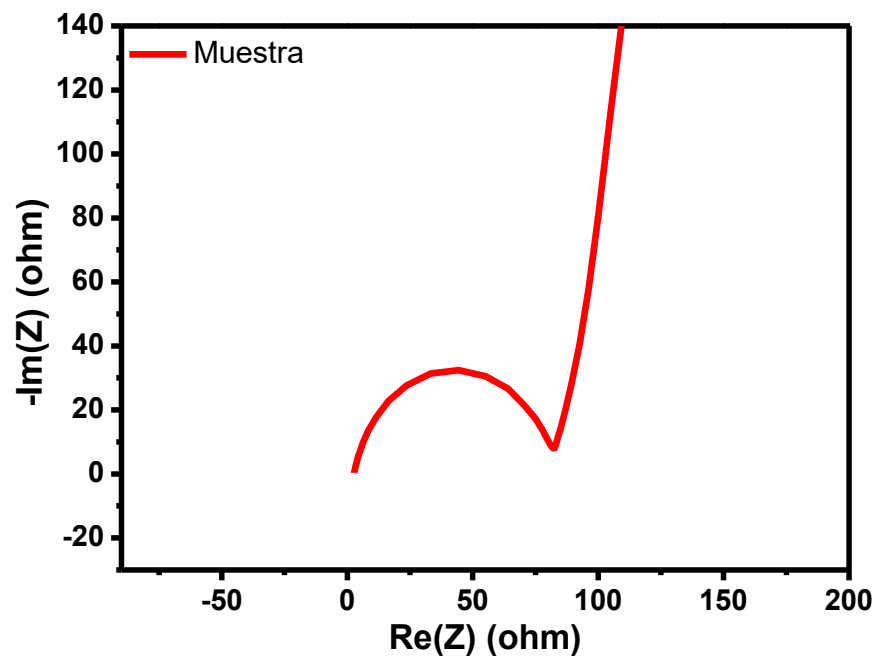


Figura 23. Espectro de impedancia electroquímica.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Resultados: Caracterización estructural

3.1.1 SEM

La Figura 24 muestra micrografías SEM de grafeno inducido por láser (LIG) (a-c) y de los nanocompuestos de MnO₂/grafeno (d-f) sintetizados con un láser de 455 nm. La Figura 24a, una imagen SEM con bajas magnificaciones, revela la formación de láminas delgadas apiladas, que parecen continuas y compactas, lo que difiere de la morfología altamente porosa comúnmente descrita para el grafeno inducido por láser [105 - 107]. En la Figura 24b se muestra una vista más detallada de una lámina individual, lo que confirma la naturaleza laminar del grafeno. La imagen de alta magnificación de la Figura 24c destaca el espesor de una lámina de grafeno, con un espesor medio de ~18 nm. Este valor concuerda con los espesores descritos para el grafeno multicapa [108, 109]. La notable diferencia en la porosidad entre el grafeno obtenido en este trabajo y el descrito anteriormente [105 - 107] puede atribuirse a la configuración de la síntesis, en la que el precursor polimérico rico en carbono se humidificó antes de la irradiación láser. Así, la presencia de humedad puede moderar la rápida liberación de gas y el sobrecalentamiento localizado durante la irradiación láser, lo que podría suprimir la formación excesiva de poros y la generación de defectos.

Las micrografías SEM de los nanocompuestos de MnO₂/grafeno (Figura 24 d-f) muestran que se ha producido con éxito la nucleación y el crecimiento de nanopartículas de MnO₂ directamente sobre la superficie del grafeno en un solo paso; el grafeno actúa como sitio de nucleación, favoreciendo el anclaje del MnO₂ [110]. En la Figura 24d, las nanopartículas de MnO₂ preparadas con una concentración de precursor de 0.5 M, parecen estar adheridas a la superficie de una lámina de grafeno. Con el análisis de la distribución del tamaño de las partículas se obtuvo un tamaño promedio de nanopartícula de 53 nm ± 8 nm (basado en el

análisis de 120 nanopartículas, Figura 24g). Las nanopartículas se presentan como aglomerados compuestos por subunidades laminares finas, con láminas individuales claramente visibles en los bordes de los aglomerados. Esta morfología es consistente con MnO_2 en la fase ramsdellita, donde el crecimiento se produce mediante el apilamiento de nanoláminas durante la nucleación [111]. El aumento de la concentración del precursor a 1.0 M (Figura 24e) da lugar a una mayor densidad de nucleación y a una reducción significativa del tamaño medio de las nanopartículas a $21 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ (basado en el análisis de 120 nanopartículas, Figura 24h). Las nanopartículas de R- MnO_2 con morfología de placas se distribuyen uniformemente sobre una lámina de grafeno que muestra defectos superficiales indicados por las flechas rojas en la imagen. Se sugiere que estos defectos actúen como sitios de nucleación preferenciales, potenciando la nucleación y limitando el crecimiento de las partículas, lo que explica la disminución observada en el tamaño de las partículas [112, 113]. La formación de nanopartículas de MnO_2 con esta morfología también ha sido reportada para la fase R- MnO_2 [111, 82]. A la concentración más alta de precursor 2.0 M (Figura 24f), las nanopartículas tienen un tamaño medio de $48 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ (basado en el análisis de 120 nanopartículas, Figura 24i). Las nanopartículas presentan formas hexagonales y están ancladas uniformemente a la superficie de grafeno. La aparición de características hexagonales concuerda con las estructuras de tipo ramsdellita descritas en la literatura [114]. Esta evolución morfológica sugiere una transición de un crecimiento dominado por la nucleación a concentraciones intermedias y bajas (0.5 y 1.0 M) a una cristalización dominada por el crecimiento cuando la disponibilidad de precursor es mayor. La variación en el tamaño de las nanopartículas de R- MnO_2 en función de la concentración del precursor puede atribuirse a cambios en el proceso de nucleación-crecimiento durante la síntesis. A 0.5 M, una menor velocidad de nucleación favorece el crecimiento de las nanopartículas, lo que da lugar a agregados de mayor tamaño. Al aumentar la concentración a 1.0 M, se incrementa el nivel de sobresaturación, lo que favorece una mayor densidad de sitios de nucleación en la superficie del grafeno y limita el crecimiento de las partículas, lo que da lugar a nanopartículas más pequeñas. A la concentración más alta 2.0 M,

aunque la nucleación sigue siendo significativa, la disponibilidad excesiva de especies precursoras (Mn^{2+}) favorece el crecimiento y la coalescencia de las partículas, lo que da lugar a nanopartículas grandes y bien definidas. Estos resultados indican que la concentración de precursores desempeña una importante función en el control de la densidad de nucleación y el crecimiento del MnO_2 sobre el grafeno inducido por láser.

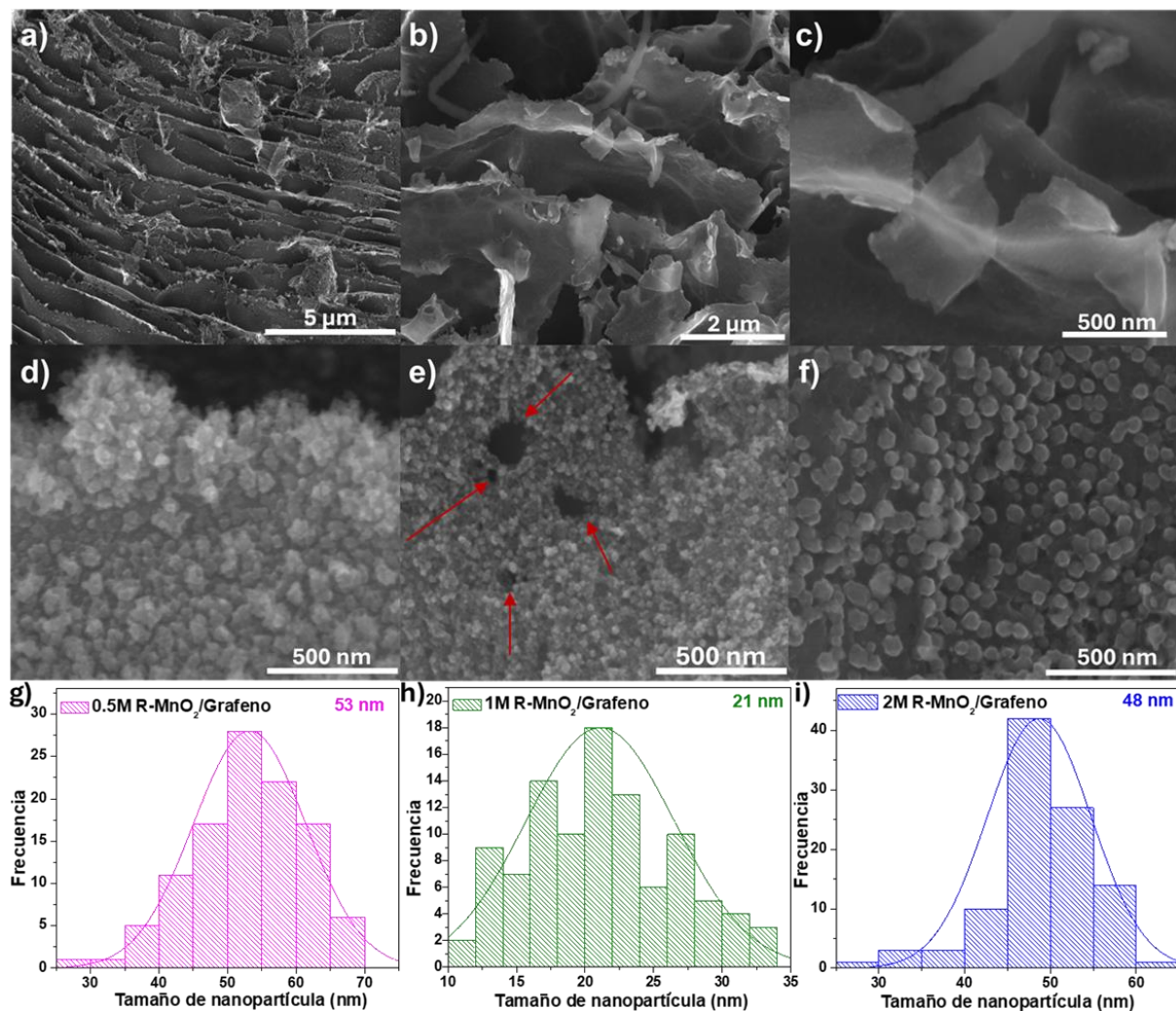


Figura 24. Imágenes SEM de: a-c) grafeno inducido por láser; d) 0.5M R- MnO_2 /grafeno, e) 1M R- MnO_2 /grafeno y f) 2M R- MnO_2 /grafeno. Distribución de tamaños de nanopartícula de g) 0.5M R- MnO_2 /grafeno, h) 1M R- MnO_2 /grafeno e i) 2M R- MnO_2 /grafeno.

3.1.2 XRD

La Figura 25 muestra los patrones de XRD correspondientes a los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno sintetizados. Los tres difractogramas de las muestras 2M R-MnO₂/grafeno (Figura 25a), 1M R-MnO₂/grafeno (Figura 25b) y 0.5M R-MnO₂/grafeno (Figura 25c) muestran picos característicos situados en 2θ : 11°, 22°, 35°, 36°, 40°, 42°, 45°, 58° y 69°, que corresponden a los planos cristalográficos (101), (301), (210), (002), (211), (202), (212) y (610), respectivamente, característicos de la estructura cristalina de la fase ramsdellita ortorrómbica (R-MnO₂) con grupo espacial Pnma, de acuerdo con el patrón JCPDS 44-0142 y con reportes previos [93, 97] que confirman la asignación de esta fase en los nanocompuestos sintetizados. Asimismo, en la Figura 25e se muestra la estructura cristalina de R-MnO₂ con un tamaño de túnel de 9.2 x 4.6 Å [93]. Es importante señalar que la intensidad de los picos asociados a R-MnO₂ disminuye progresivamente a medida que se reduce la concentración del precursor, siguiendo el orden 2M > 1M > 0.5M; las señales más atenuadas corresponden a la muestra de 0.5 M, lo que sugiere una menor cantidad de fase cristalina. Todos los difractogramas muestran un pico amplio centrado en torno a $2\theta \approx 26^\circ$, lo cual se ha descrito ampliamente en la literatura como característico del plano (002) del grafeno [115, 116]. La posición de este pico en las diferentes muestras se encuentra dentro del rango del grafeno descrito en nanocompuestos [117, 118], lo que indica que el R-MnO₂ no altera significativamente la orientación de las láminas de grafeno. Además, esta señal amplia y poco intensa se asocia al apilamiento de unas pocas láminas de grafeno, en contraste con el pico agudo e intenso asociado al grafito (ubicado en $2\theta = 26.5^\circ$) [119]. Dado que este pico corresponde a la distancia entre las capas de grafeno apiladas, puede proporcionar información sobre el número de capas de grafeno apiladas en la muestra utilizando la ecuación de Scherrer (Ecuación 14) donde L es el espesor del cristalito (nm), K es una constante dependiente de la forma del cristalito (0.89 es el valor estándar para grafeno), λ es la longitud de onda del rayo-X utilizado, β es el ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM) del pico de difracción expresado en radianes y θ es el ángulo de difracción del plano (002) expresado en radianes. Luego se divide el espesor del cristalito L entre la distancia

interplanar d para obtener el número de capas. [120]. Los valores obtenidos para el número de capas, así como los valores del espesor de los cristales (L) y la distancia interplanar (d), se muestran en la Tabla 6. Por último, dado que los nanocompuestos se depositaron sobre un sustrato de acero inoxidable (304 L), se observan picos a $2\theta \approx 44^\circ$, 51° y 74° en todos los difractogramas, que corresponden a los planos cristalográficos (111), (200) y (220) de la estructura cúbica centrada en las caras del acero inoxidable [121].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 14}$$

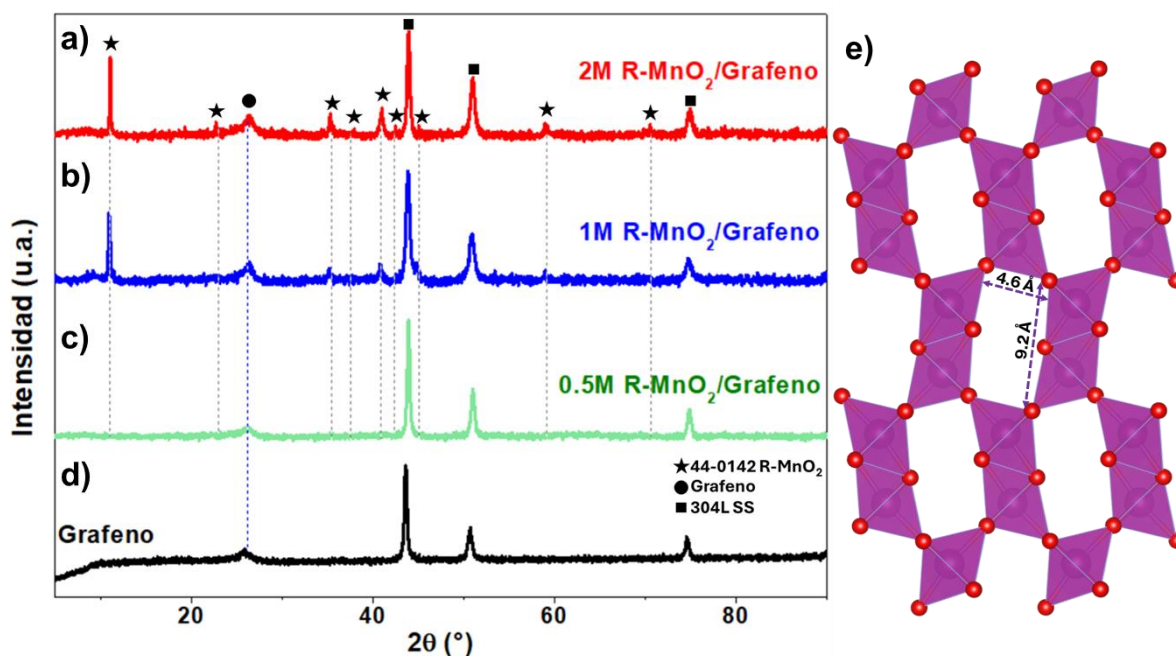


Figura 25. a-d) patrones de XRD de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno y e) estructura cristalina de R-MnO₂.

Tabla 6. Espaciado interplanar, espesor de los cristales y número de capas de grafeno con picos centrados alrededor de $2\theta = 26^\circ$.

Muestra	Posición 2θ	FWHM (β)	Espaciado d (nm)	Tamaño L (nm)	Capas
2M	26.48°	1.3°	0.3366	6.21	~18
1M	26.42°	1.5°	0.3374	5.38	~16
0.5M	26.31°	1.65°	0.3387	4.89	~14
G	25.90°	1.8°	0.3440	4.48	~13

3.1.3 TEM

Con la finalidad de validar con mayor precisión la fase cristalina y la disposición atómica de los nanocompuestos de R-MnO₂/grafeno, se realizaron análisis mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y difracción de electrones en área seleccionada (SAED). Como se muestra en los insertos de la Figura 26 a–c, las imágenes de TEM confirman que las nanopartículas de R-MnO₂ están incrustadas uniformemente en las nanoláminas de LIG, formando un nanocompuesto bien disperso. Las imágenes de HRTEM revelan la presencia de red cristalina con distancias interplanares d en el rango de 0.16–0.46 nm, lo que concuerda con los valores reportados para la R-MnO₂ cristalina (Figura 26 a-c) [122]. Además, los patrones de SAED correspondientes muestran anillos concéntricos, lo que indica la naturaleza policristalina de las nanopartículas (Figura 26 d-f), donde los anillos de difracción pueden indexarse a los planos (200), (101), (301), (002), (212) y (610) de la fase R-MnO₂ (JCPDS 44-0142), en concordancia con los resultados de XRD presentados anteriormente. A modo de comparación, en Anexos Figura A1 se muestra la imagen HRTEM de la muestra de grafeno (sin nanopartículas de R-MnO₂). Dicha imagen de referencia confirma la morfología característica de las láminas de grafeno y permite diferenciarlas de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno. Estas observaciones confirman la formación satisfactoria de nanopartículas cristalinas de R-MnO₂ bien integradas en la matriz de LIG.

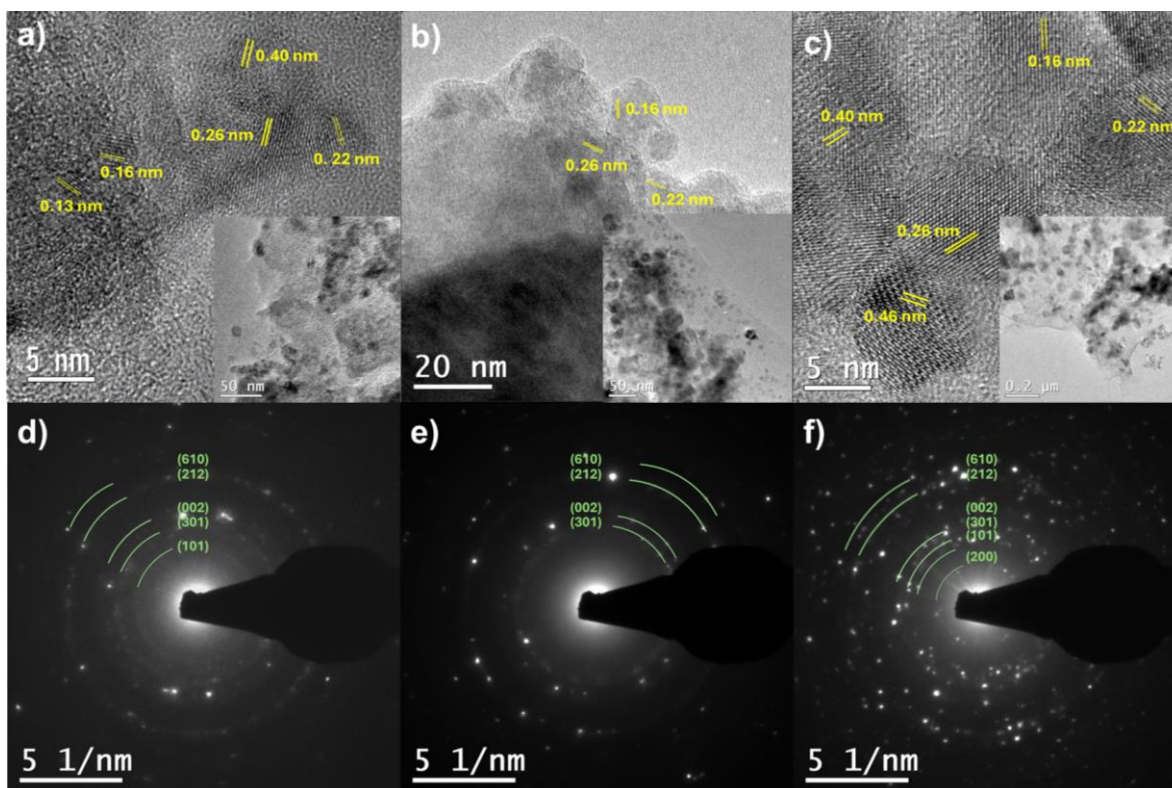


Figura 26.a–c) Imágenes de HRTEM de los nanocompuestos 0.5M R-MnO₂/grafeno, 1M R-MnO₂/grafeno y 2M R-MnO₂/grafeno, respectivamente; d–f) Patrones SAED de los nanocompuestos 0.5M R-MnO₂/grafeno, 1M R-MnO₂/grafeno y 2M R-MnO₂/grafeno, respectivamente.

3.1.4 RAMAN

Se utilizó la espectroscopia RAMAN para caracterizar las propiedades estructurales del grafeno inducido por láser y de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno (Figura 27 a-d). Dado que el grafeno constituye la matriz del material y que las nanopartículas de MnO₂ se encuentran dispersas en su superficie, esta técnica resulta adecuada para identificar la fase cristalina del MnO₂, así como el grado de defectos en el grafeno inducidos por las condiciones experimentales de síntesis. En las tres muestras, sus espectros revelan la coexistencia de ambas estructuras, lo que confirma la formación satisfactoria de nanocompuestos R-MnO₂/grafeno. Las bandas Raman situadas a 319, 370 y 658 cm⁻¹ son características de la fase R-MnO₂ [123]. Las bandas a 319 y 370 cm⁻¹ están asociadas a las vibraciones de flexión de los enlaces Mn–O–Mn dentro de las cadenas dobles octaédricas de MnO₆

a lo largo del eje a, mientras que la banda a 658 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento Mn–O, que es característico de la estructura tipo túnel 2×1 de la R-MnO₂ [123, 124]. Aunque las tres muestras presentan estas bandas características de R-MnO₂, existe una variación significativa en su intensidad relativa, especialmente en la banda situada a 658 cm^{-1} . En la Figura 27c, la muestra 2M R-MnO₂/grafeno presenta la mayor intensidad, seguida de la muestra 1M R-MnO₂/grafeno en la Figura 27b, mientras que la muestra 0.5M 1M R-MnO₂/grafeno de la Figura 27a presenta la menor intensidad. El incremento en la intensidad de la banda se atribuye al incremento en la concentración de la solución precursora de Mn²⁺, que moduló el número de nanopartículas de R-MnO₂ en la matriz de grafeno.

Además, los espectros de todas las muestras revelan las bandas características del grafeno en la región correspondiente al carbono sp² (Figura 27 a-d). Se identifican la banda D, centrada en torno a 1350 cm^{-1} , la banda G, situada en 1587 cm^{-1} , y la banda 2D, situada en torno a 2690 cm^{-1} . La banda D se debe al modo de respiración de los anillos aromáticos activados por defectos, tales como enlaces rotos, vacancias, reordenamientos de Stone-Wales, límites de grano o la presencia de un átomo de carbono unido en una configuración sp³ [125 - 127]. La banda G corresponde al modo E_{2g} en el centro de la zona de Brillouin y representa las vibraciones de estiramiento en el plano de los átomos de carbono con enlace sp² [125, 127]. La banda 2D, un sobretono de segundo orden de la banda D, es particularmente sensible al grado de apilamiento y al número de capas de grafeno [125 - 127]. La presencia simultánea de estas tres bandas confirma la formación satisfactoria de la estructura de grafeno tras el proceso de síntesis del nanocompuesto.

Para evaluar la densidad de defectos en la red cristalina de grafeno sp² presente en los nanocompuestos, se analizó la relación de intensidad I_D/I_G para cada muestra. Los valores obtenidos fueron I_D/I_G = 0.43 para la muestra 0.5M R-MnO₂/grafeno, I_D/I_G = 0.21 para la muestra 1M R-MnO₂/grafeno e I_D/I_G = 0.14 para la muestra 2M R-MnO₂/grafeno. La relación I_D/I_G puede utilizarse para determinar la densidad de defectos (n_D) mediante la Ecuación 15 propuesta por Cançado [128], donde λ_L

corresponde a la longitud de onda (nm) de la fuente láser utilizada para el análisis RAMAN. La Tabla 7 presenta los valores de la relación I_D/I_G , la relación I_{2D}/I_G , el ancho a la mitad de altura máxima (FWHM) de las bandas D, G y 2D, y la densidad de defectos (n_D) para cada muestra, con valores coherentes con el rango descrito para el grafeno [129].

$$n_D = \frac{2.4 \times 10^{22}}{\lambda_L^4} \frac{I_D}{I_G} \quad \text{Ecuación 15}$$

Estos resultados muestran una disminución progresiva de la densidad de defectos (n_D) en la red cristalina sp^2 a medida que aumenta la concentración del precursor de MnO_2 . Estos hallazgos indican que el grafeno presente en la muestra 2M presenta el mayor grado de orden estructural. Cabría esperar que unas concentraciones más altas del precursor dieran lugar a una red cristalina con más defectos; sin embargo, el comportamiento observado sugiere que la técnica de deposición inducida por láser favorece la minimización de defectos al tiempo que aumentaba la cantidad de material. Esto se debe a que el láser genera altas temperaturas localizadas a escala de microsegundos, lo que permite la nucleación controlada de MnO_2 . Con una mayor concentración de precursores, se forman más núcleos de MnO_2 en la superficie del grafeno, actuando como disipador de calor y provocando que el calor se distribuya de forma más uniforme [130], reduciendo así la densidad de defectos, a pesar de la alta potencia del láser (4 W) utilizada en este trabajo, que, según se ha reportado, induce una mayor densidad de defectos [67]. Por el contrario, en la muestra de grafeno puro (en ausencia del precursor de MnO_2), el calor no se controla, lo que favorece la formación de una mayor densidad de defectos.

Además, es bien sabido que la relación de intensidad I_{2D}/I_G se utiliza para estimar el número de capas del grafeno. Los valores obtenidos, que se presentan en la Tabla 7, son $I_{2D}/I_G < 1$, lo que, según la bibliografía, caracteriza al grafeno multicapa [127, 67]. Asimismo, se analizó el FWHM de las bandas D y G, ya que este parámetro proporciona información complementaria sobre el grado de desorden estructural, que es el grado en que la red de carbono se desvía de su periodicidad de largo alcance [131]. Los valores de FWHM mostrados en la Tabla 7 son característicos

del grafeno y permiten diferenciarlo del óxido de grafeno, que suele presentar bandas Raman significativamente más anchas debido a la superposición de modos vibracionales asociados a grupos funcionales de oxígeno y a un apilamiento alterado [67, 131]. Los valores de FWHM de las bandas D y G siguen el orden $0.5M > 1M > 2M$. A medida que aumenta la concentración del precursor, el desorden estructural en el grafeno disminuye, lo que concuerda con la tendencia observada en las relaciones I_D/I_G . Estos resultados confirman que la muestra de 2M R-MnO₂/grafeno no solo presenta la menor densidad de defectos, sino también un mayor grado general de orden estructural en la red sp^2 del grafeno. Por el contrario, la muestra de 0.5 M presenta los valores más altos de I_D/I_G y FWHM, lo que sugiere un mayor grado de desorden estructural.

La elevada calidad estructural del grafeno sintetizado en estos nanocompuestos está intrínsecamente ligada a la técnica de deposición inducida por láser utilizada. A diferencia de las vías químicas convencionales para obtener grafeno —que requieren múltiples etapas de oxidación, reducción y purificación [7], y a menudo dan lugar a residuos oxigenados o a una alta densidad de defectos—, esta técnica permite una generación directa y eficiente. Cabe destacar que se lleva a cabo a temperatura ambiente y en condiciones atmosféricas, lo que simplifica su fabricación.

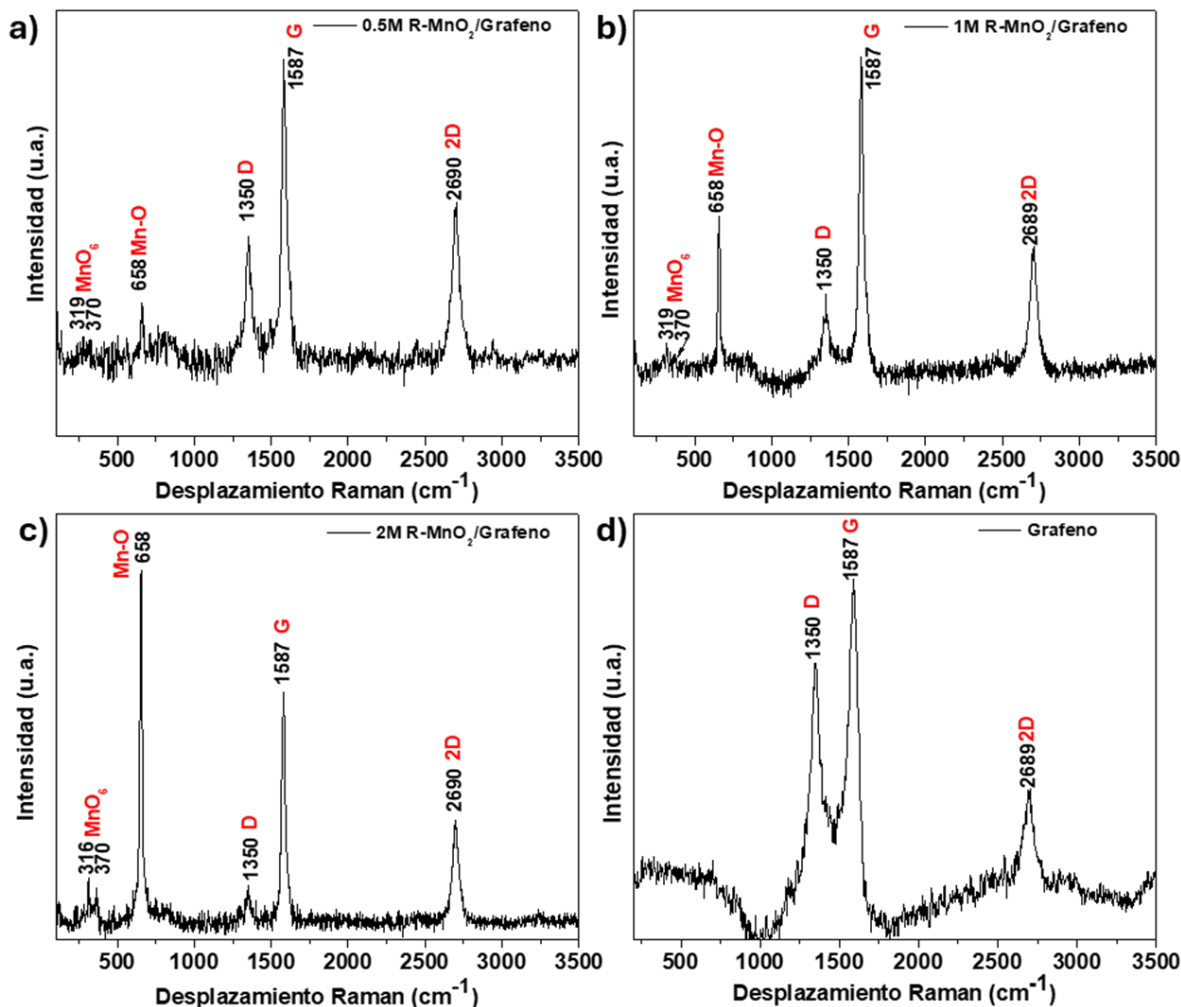


Figura 27. Espectros RAMAN de a) 0.5M R-MnO₂/grafeno, b) 1M R-MnO₂/grafeno, c) 2M R-MnO₂/grafeno y d) Grafeno inducido por láser.

Tabla 7. Valores de la relación I_D/I_G, la relación I_{2D}/I_G, el FWHM de las bandas G, D y 2D, y la densidad de defectos de las muestras de nanocompuestos.

Muestra	I _D /I _G	I _{2D} /I _G	FWHM D (cm ⁻¹)	FWHM G (cm ⁻¹)	FWHM 2D (cm ⁻¹)	Densidad de defectos n _D (cm ⁻²)
G	0.73	0.31	69	66	76	2.18 x 10 ¹²
0.5M	0.43	0.45	40	60	54	1.29 x 10 ¹¹
1M	0.21	0.38	36	30	51	6.29 x 10 ¹⁰
2M	0.14	0.43	35	28	50	4.19 x 10 ¹⁰

3.1.5 FTIR

En la Figura 28 se presenta el análisis FTIR de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno para identificar los grupos funcionales y evaluar la integridad de la red de carbono sp², ya que la presencia de defectos modifica tanto la intensidad como la posición de las bandas vibracionales. En dicha figura se identifican cuatro bandas principales situadas en el rango de 1600-1000 cm⁻¹ asociadas a las vibraciones del grafeno, mientras que los picos característicos del R-MnO₂ se encuentran en la región de números de onda bajos, lo que confirma la formación correcta de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno.

La banda observada a 1560 cm⁻¹ está asociada a las vibraciones de estiramiento C=C de enlaces sp² no oxidados, características de los anillos de grafeno bien ordenados [132]. Varios estudios informan de esta vibración en el rango aproximado de 1560–1620 cm⁻¹ [132 - 136], desplazándose hacia números de onda más bajos en el grafeno con un número reducido de defectos o casi prístino [135]. Esta señal (1560 cm⁻¹) está bien definida en la muestra 2M R-MnO₂/grafeno, lo que sugiere la conservación de los dominios sp² y un bajo nivel de defectos; lo mismo ocurre en la muestra 1M R-MnO₂/grafeno, aunque con una ligera pérdida de intensidad. Por el contrario, en la muestra 0.5M R-MnO₂/grafeno, la banda se vuelve menos definida, lo que concuerda con un aumento significativo de los defectos estructurales que interrumpen la conjugación π del grafeno. Los valores de densidad de defectos (n_D) se obtuvieron mediante la Ecuación 15. La banda situada en 1415 cm⁻¹ se atribuye a vibraciones C–C que indican la presencia de anillos aromáticos [137]. En los materiales aromáticos, este tipo de vibración suele aparecer en la región entre 1400 y 1450 cm⁻¹ e indica una medida del orden estructural general [137, 138]. En las muestras 2M R-MnO₂/grafeno y 1M R-MnO₂/grafeno (Figura 28 a y b) esta banda es intensa y está bien definida, lo que sugiere la presencia de anillos aromáticos bien formados. Se observa un comportamiento diferente en la muestra 0.5M R-MnO₂/grafeno (Figura 28c), donde esta banda se desplaza hacia 1380 cm⁻¹, lo que puede atribuirse a la mayor densidad de anillos aromáticos distorsionados que alteraron los modos vibracionales. La banda situada a 1230 cm⁻¹ está asociada a las vibraciones C-OH, que se ha descrito como el modo de flexión de los grupos

hidroxilo en el plano basal del grafeno [132 - 136, 139]. En las tres muestras, esta banda está presente con baja intensidad, lo que puede atribuirse a los grupos hidroxilo que se encuentran en los bordes de las láminas de grafeno [136]. La banda ancha situada a 1024 cm^{-1} en las muestras de 2M R-MnO₂/grafeno y 1M R-MnO₂/grafeno se atribuye a las vibraciones de estiramiento asimétricas del enlace C–O–C, características de los grupos epóxido presentes en el plano basal del grafeno [133 - 136]. En la muestra de 0.5M R-MnO₂/grafeno, se observa un ensanchamiento de la señal, que se desplaza a 1011 cm^{-1} , lo que puede atribuirse a una mayor concentración de grupos epóxido asociados a defectos en la red sp^2 , lo que genera una amplia distribución de energías vibracionales [133 - 136]. La ausencia de señales infrarrojas asociadas a las vibraciones del grupo carbonilo (C=O) y a los modos de estiramiento O-H en la región de $3200\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$ indica que no se formó óxido de grafeno [135]. Esto confirma la síntesis exitosa del grafeno tal y como se pretendía, manteniendo una red libre de grupos funcionales asociados al óxido de grafeno. En la región de números de onda bajos, se identifican dos bandas situadas a 740 y 667 cm^{-1} en las tres muestras, que se atribuyen a un modo de estiramiento Mn-O-Mn entre los octaedros dobles MnO₆; estas bandas son las principales huellas de la estructura R-MnO₂ [140]. Las bandas a 613 y 526 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones Mn-O dentro de las cadenas octaédricas, características de la fase R-MnO₂ [141, 142]. Por último, el pico a 419 cm^{-1} se asocia a modos de flexión en el enlace O-Mn-O, que también se han descrito en otros MnO₂ de tipo túnel [143, 144].

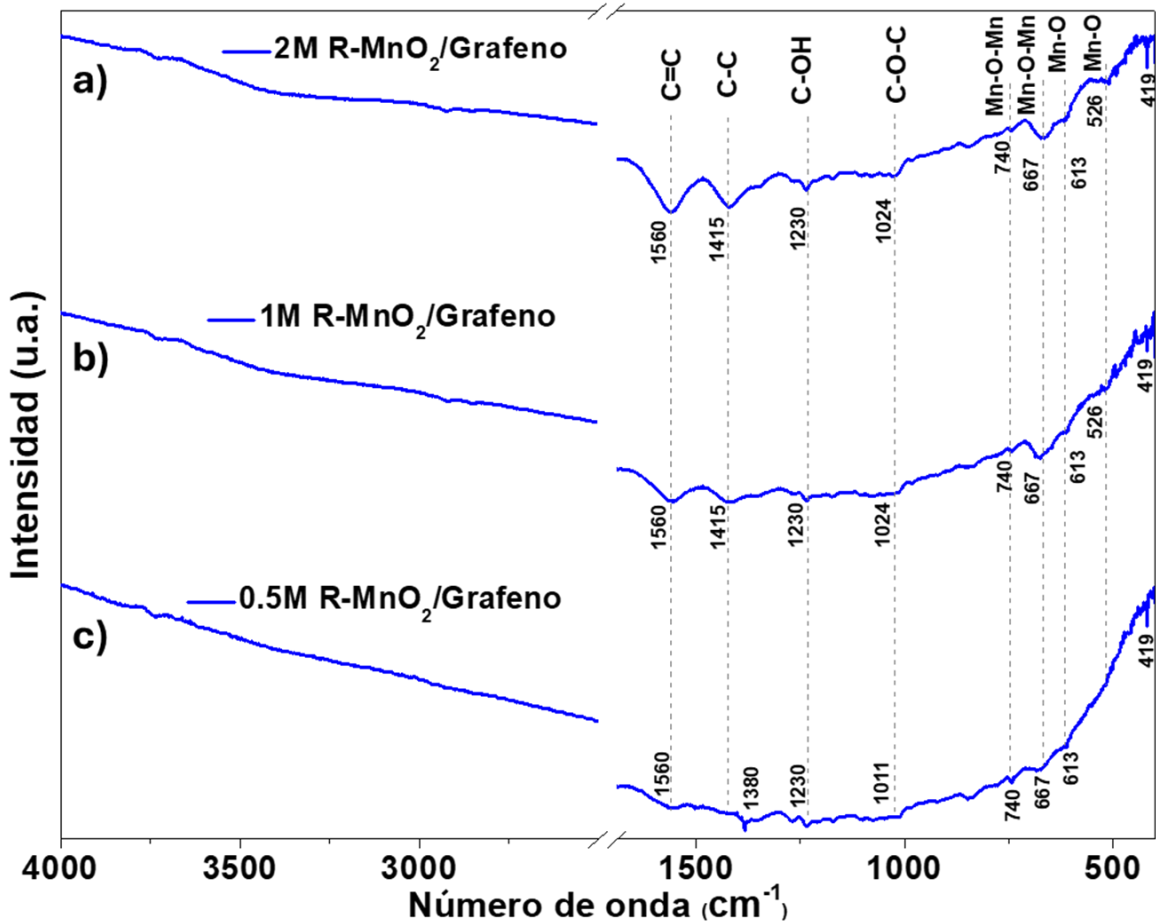


Figura 28. Espectro FTIR de los nanocompuestos a) 2M R-MnO₂/grafeno, b) 1M R-MnO₂/grafeno y c) 0.5M R-MnO₂/grafeno.

3.1.6 UV-Vis

El análisis por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango UV-Vis se aprecia en la Figura 29 muestra, donde se obtuvieron los valores de la banda prohibida mediante la extrapolación del gráfico de Tauc, suponiendo transiciones directas. La banda prohibida estimada de la muestra de 0.5 M R-MnO₂/grafeno fue de 1.75 eV; para la muestra 1M R-MnO₂/grafeno, el valor fue de 1.72 eV, y para la muestra de 2M R-MnO₂/grafeno, de 1.82 eV. Estos valores concuerdan con los valores publicados para las fases cristalinas de R-MnO₂ de tipo túnel [145, 146].

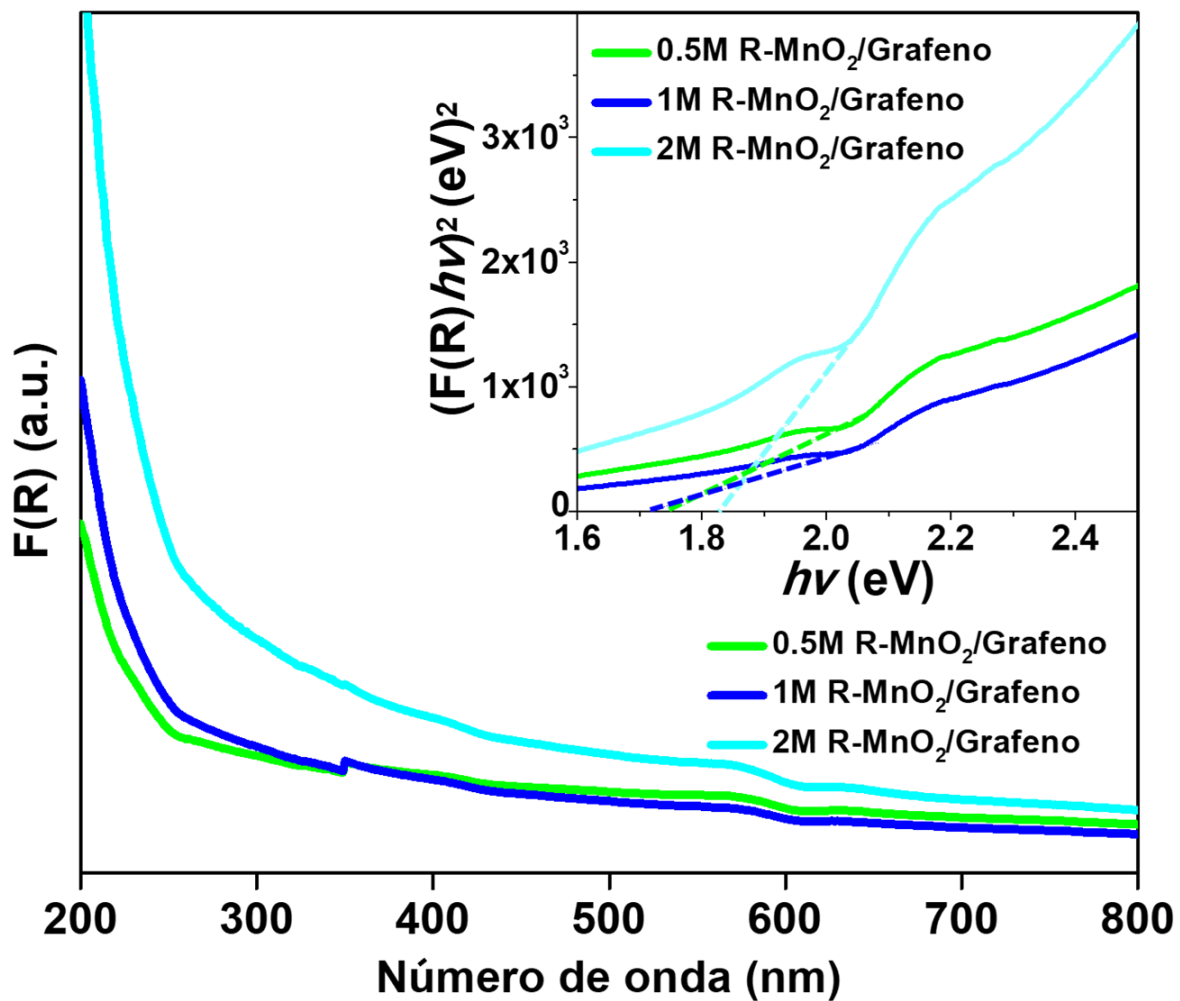


Figura 29. Espectro de Reflectancia Difusa de UV-Vis y gráfica Tauc (inserto) de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno.

3.2 Resultados: Caracterización electroquímica

3.2.1 Voltamperometrías cíclicas

Respecto al comportamiento electroquímico de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno, fue evaluado mediante voltamperometría cíclica (CV), utilizando un sistema de tres electrodos en diferentes electrolitos neutros. Las mediciones de CV se llevaron a cabo dentro de una ventana de potencial de 0–0.8 V frente a Ag/AgCl. La Figura 30 a-c muestra las curvas de los tres electrodos registradas a una velocidad de barrido de 2 mVs⁻¹ en electrolitos neutros. Todos los electrodos presentan un perfil cuasi-rectangular típico de los electrodos de MnO₂, lo que indica un comportamiento capacitivo derivado de la combinación de la capacitancia de la doble capa eléctrica y procesos pseudocapacitivos. Incluso a velocidades de barrido elevadas, el comportamiento capacitivo general se mantiene, lo que indica un transporte iónico eficiente y una cinética del electrodo favorable (Anexos Figura A2, Figura A3 y Figura A4). Sin embargo, en la muestra 0.5M R-MnO₂/grafeno se aprecian un par de ondas redox en 3 M NaNO₃ y 3 M Mg(NO₃)₂ (véase la Tabla 8); en la muestra 2M R-MnO₂/grafeno, las ondas redox se atenúan, mientras que en la muestra 1M R-MnO₂/grafeno no son visibles. Estas ondas redox indican que el proceso de almacenamiento de carga implica tanto procesos pseudocapacitivos como faradaicos [34, 35, 74, 147]. En el barrido anódico, la onda corresponde a la oxidación de Mn⁺³ a Mn⁺⁴ y, en el barrido catódico, corresponde a la reducción de Mn⁺⁴ a Mn⁺³ [74, 148]. La posición de las ondas redox (véase la Tabla 8) en la ventana electroquímica depende del ion del electrolito y se comparó con reportes en la literatura para el MnO₂ de tipo túnel [149]. En el electrolito 3 M NaNO₃, las ondas redox se sitúan en potenciales más positivos, de acuerdo con informes previos sobre materiales de electrodo de MnO₂ con túneles [74, 147], esto sugiere una intercalación iónica en los túneles. En este caso, las ondas redox también pueden atribuirse al proceso de intercalación iónica, ya que el R-MnO₂ posee túneles 2x1. En el caso del 3 M Mg(NO₃)₂, las ondas redox se sitúan en potenciales menos positivos, lo que sugiere un proceso faradaico diferente, aunque no puede descartarse la intercalación iónica.

Por otro lado, en la Figura 30d se observan los voltamogramas cíclicos de las tres muestras y de un electrodo de grafeno en 3 M NaNO₃ a una velocidad de barrido de 2 mVs⁻¹. El voltamograma cíclico del grafeno puro presenta una forma rectangular que indica capacitancia de doble capa y muestra un área bajo la curva mucho menor que la de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno. Esto demuestra el efecto sinérgico de los electrodos basados en R-MnO₂ y grafeno, lo que da lugar a un comportamiento capacitivo superior. Entre los tres electrodos nanocompuestos y el grafeno puro, el electrodo de 2M R-MnO₂/grafeno proporcionó la mayor respuesta de corriente en todos los electrolitos, seguido de los electrodos de 1M R-MnO₂/grafeno y 0.5M R-MnO₂/grafeno, lo que sugiere una mejora gradual del desempeño electroquímico al aumentar el contenido de MnO₂. La mayor área bajo la curva de la muestra 2M R-MnO₂/grafeno indica una mayor capacidad de almacenamiento de carga en comparación con los demás electrodos.

Tabla 8. Ondas redox en electrodos de R-MnO₂/grafeno.

	3 M NaNO ₃		3 M Mg(NO ₃) ₂	
Muestra	Anódico V vs Ag/AgCl	Catódico V vs Ag/AgCl	Anódico V vs Ag/AgCl	Catódico V vs Ag/AgCl
0.5M R-MnO ₂ /grafeno	0.76	0.55	0.23	0.11
2M R-MnO ₂ /grafeno	0.71	0.50	0.20	0.12

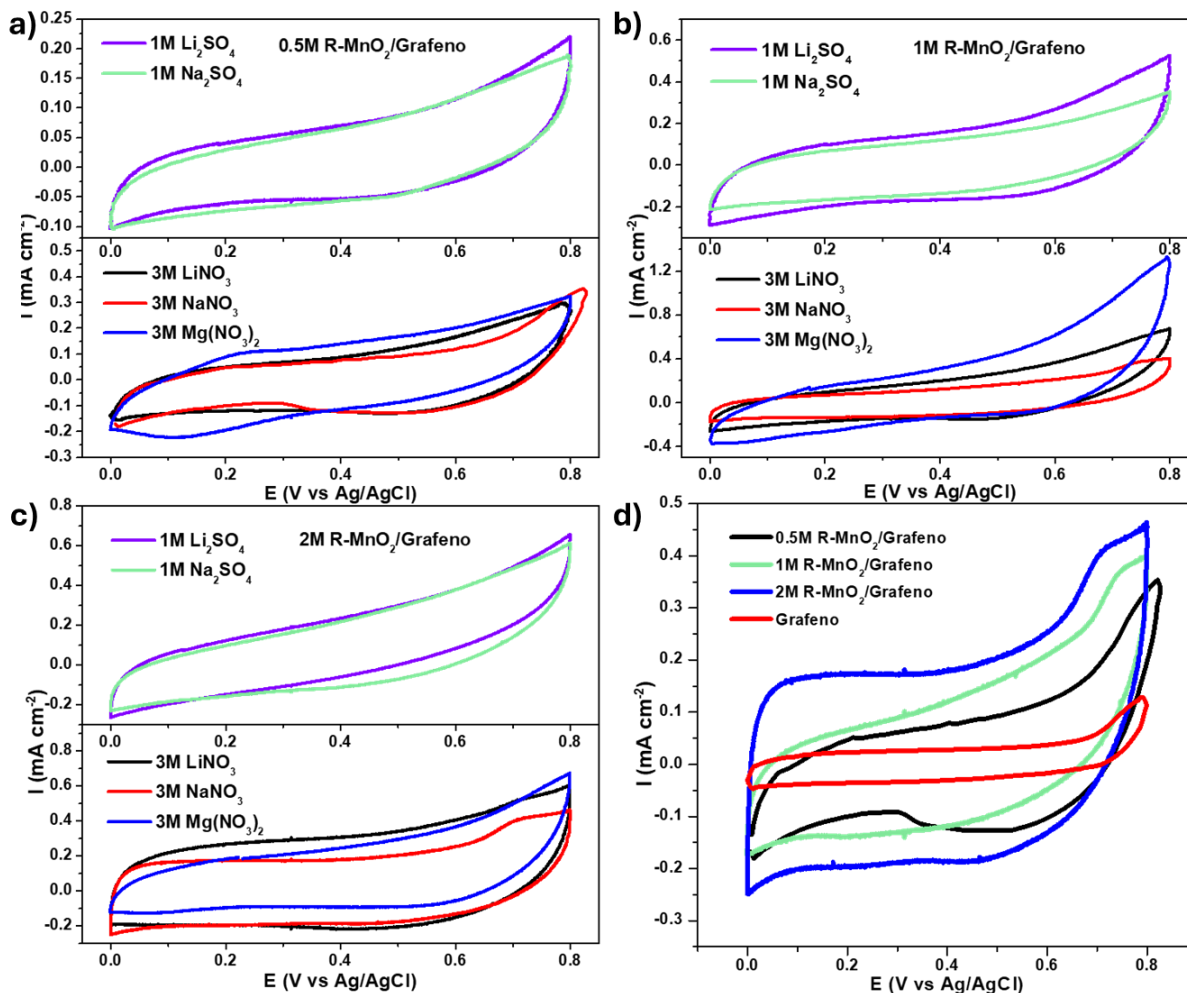
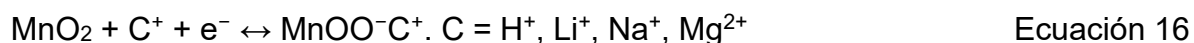


Figura 30. Voltamperogramas cíclicos a 2 mVs^{-1} de a) 0.5M R-MnO₂/grafeno, b) 1M R-MnO₂/grafeno, c) 2M R-MnO₂/grafeno y d) todos los nanocompuestos en 3 M NaNO₃.

3.2.2 Capacitancias específicas

Los valores de capacitancia específica de los nanocompuestos en función de la velocidad de barrido se resumen en la Figura 31 a-c. A una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} , se obtuvo que las capacitancias específicas máximas de los electrodos compuestos eran de 176 mFcm^{-2} para el electrodo de 2M R-MnO₂/grafeno en 3 M NaNO₃, 169 mFcm^{-2} para el de 1M R-MnO₂/grafeno en 3 M Mg(NO₃)₂ y 81 mFcm^{-2} en 3 M NaNO₃ para el electrodo de 0.5M R-MnO₂/grafeno. Las capacitancias significativamente más altas del electrodo de 2M de R-MnO₂/grafeno (excepto en 3 M Mg(NO₃)₂) pueden atribuirse al aumento de la cantidad de MnO₂ electroactivo, lo

que proporciona una contribución pseudocapacitiva adicional y mejora el rendimiento de almacenamiento de carga. A medida que aumentaba la velocidad de barrido, la capacitancia específica de todos los electrodos disminuyó gradualmente, lo que se atribuye principalmente a la accesibilidad limitada de los iones del electrolito a los sitios activos a altas velocidades de barrido [36]. Se ha descrito el mecanismo de almacenamiento de carga de los nanocompuestos R-MnO₂ [74, 150] mediante la reacción redox superficial reversible del MnO₂, que puede expresarse como la Ecuación 16.



Esta reacción origina la pseudocapacitancia mediante procesos faradaicos rápidos, sucesivos y reversibles que tienen lugar en la superficie del electrodo, lo que aumenta la capacitancia total del electrodo. Además, las capacitancias específicas fueron mayores en los electrolitos a base de nitratos que en los de sulfatos, debido a su mayor concentración. Sin embargo, entre los electrolitos a base de nitratos, los iones Na⁺ muestran una capacitancia específica mayor que los de Li⁺ y Mg²⁺ para las muestras de 0.5 M de R-MnO₂/grafeno y la muestra de 2M de R-MnO₂/grafeno. Esto sugiere que el menor tamaño del ion hidratado de Na⁺ (3.58 Å) en comparación con Li⁺ (3.82 Å) y Mg²⁺ (4.28 Å) [151] facilita su entrada en el túnel cristalino 2×1 de R-MnO₂ (con un tamaño de 9.2 × 4.6 Å [93]), permitiendo alcanzar una mayor profundidad que aumenta el número de sitios activos y los procesos faradaicos debidos a la intercalación, lo que conduce a un mayor almacenamiento de carga. En el caso del 1M R-MnO₂/grafeno, la tendencia se invierte, y la capacitancia específica observada sigue el orden Mg²⁺ > Li⁺ > Na⁺. Esto puede explicarse por el menor tamaño de partícula del 1M R- MnO₂/grafeno (21 nm), donde la mayor superficie expuesta (en comparación con los otros dos electrodos) permite el acceso de los iones independientemente del tamaño del ion hidratado.

La Figura 31d muestra la retención de capacitancia de los tres electrodos nanocompuestos. El electrodo de 1M R-MnO₂/grafeno presenta un alto rendimiento en los electrolitos analizados, con una retención de capacitancia del 75 % tras 5,000 ciclos de carga y descarga. En el caso del electrodo de 0.5 M R-MnO₂/grafeno en 3

M LiNO₃ y del electrodo de 2M R-MnO₂/grafeno en 3 M Mg(NO₃)₂ la mayor retención de capacitancia es del 100 % y del 88 %, respectivamente, bajo el mismo número de ciclos. En ambos casos, estos electrodos reportaron la capacitancia específica más baja observada en esos electrolitos, lo que indica que en el mecanismo de almacenamiento de carga intervinieron menos procesos faradaicos y pseudocapacitivos, lo que condujo a una menor cantidad de reacciones secundarias de degradación, incrementando su porcentaje de retención. La retención de capacitancia de 2M R-MnO₂/grafeno en el electrolito 3 M NaNO₃, el cual mostró la capacitancia específica más alta, fue de 78% tras 5000 ciclos de carga-descarga.

A modo de comparación, se evaluó la capacitancia específica del electrodo de grafeno puro en 3 M NaNO₃ (Anexo Figura A5), que mostró una capacitancia específica baja, de tan solo 16 mFcm⁻². Este valor es significativamente inferior al de los demás electrodos, lo que indica que la incorporación de R-MnO₂ desempeña una mejora importante en el rendimiento de almacenamiento de carga. El nanocompósito 2M R-MnO₂/grafeno proporcionó una capacitancia específica aproximadamente 11 veces mayor que la de la muestra de grafeno, lo que demuestra la fuerte sinergia entre el grafeno y el MnO₂. En el nanocompósito 2M R-MnO₂/grafeno, el grafeno proporciona una matriz conductora que facilita el transporte de electrones, mientras que el MnO₂ aporta los sitios electroactivos para las reacciones pseudocapacitivas. La contribución de ambos componentes supera eficazmente las limitaciones de cada material por separado, lo que conduce a un rendimiento electroquímico mejorado.

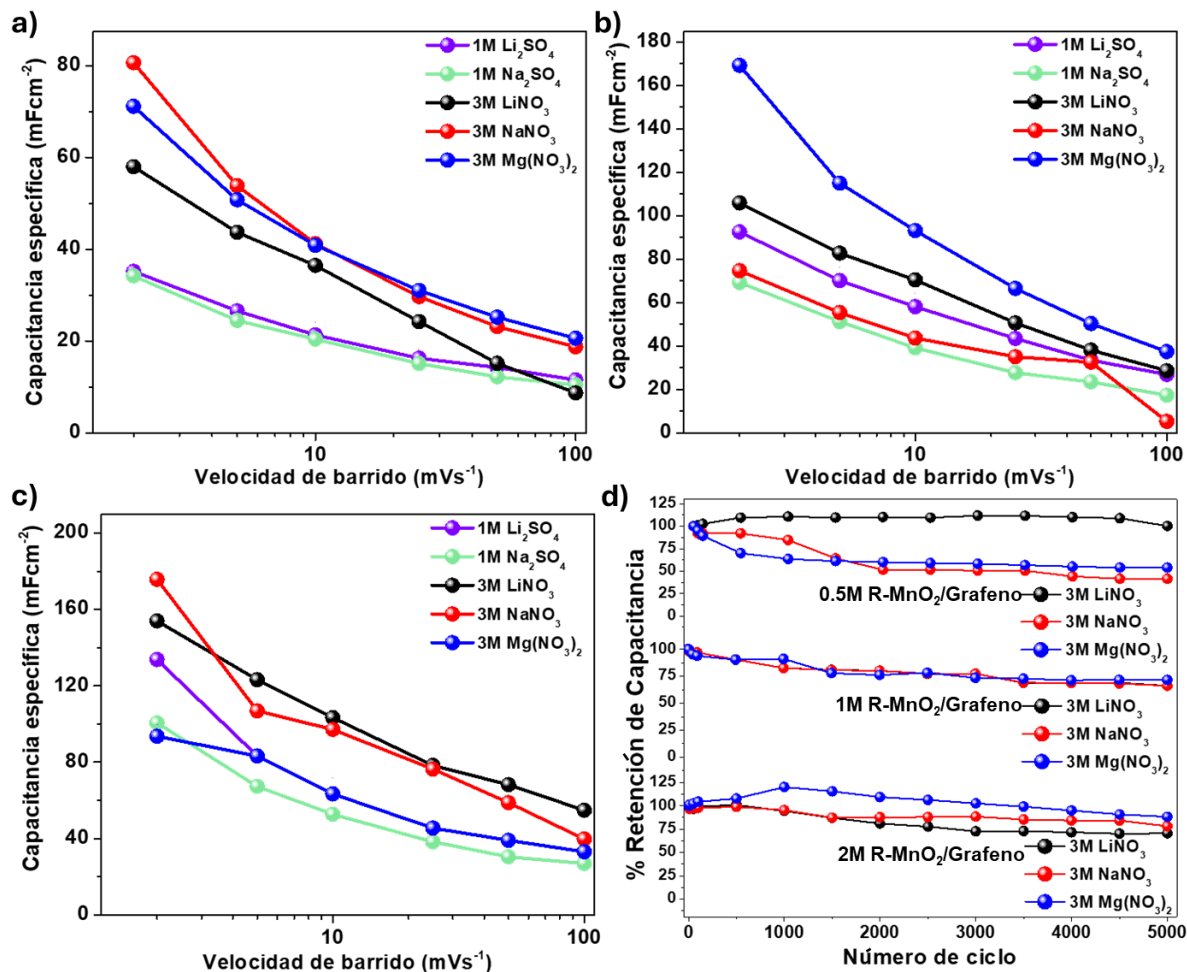


Figura 31. Capacitancias específicas de los electrodos a) 0.5 M R-MnO₂/grafeno, b) 1M R-MnO₂/grafeno, c) 2M R-MnO₂/grafeno y d) retención de la capacitancia de los electrodos de R-MnO₂/grafeno en diferentes electrolitos a base de nitrato.

3.2.3 Deconvolución por método Trasatti-Dunn

La Figura 32 muestra la contribución de los mecanismos de almacenamiento de carga en el nanocompósito 2M MnO₂/grafeno en diferentes electrolitos a base de nitrato en función de la velocidad de barrido. En la Figura 32a, correspondiente a la contribución del EDLC, se observa un aumento con la velocidad de barrido para todos los electrolitos, lo que indica que a altas velocidades de barrido predomina el almacenamiento capacitivo superficial, asociado principalmente al grafeno y a los sitios activos accesibles en superficie del R-MnO₂. Este efecto es más pronunciado

en 3 M LiNO_3 y 3 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ alcanzando valores cercanos al 55-57 % a 100 mVs^{-1} , mientras que en 3 M NaNO_3 la contribución de este mecanismo es menor (45 %). En la Figura 32b, la pseudocapacitancia muestra una dependencia moderada de la velocidad de barrido, con un ligero aumento que tiende a estabilizarse a velocidades de barrido elevadas. Este comportamiento refleja la naturaleza del MnO_2 , que tiende a presentar procesos faradaicos superficiales en la que las reacciones redox están parcialmente limitadas por la cinética de transferencia de carga. Los valores más altos se observan para LiNO_3 y NaNO_3 ($\approx 20 \%$ a 100 mVs^{-1}), mientras que $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ presenta contribuciones ligeramente inferiores, lo que puede atribuirse al radio hidratado ($4.28 \text{ \AA}$) de Mg^{2+} [93], que dificulta su rápida interacción con los sitios activos de la superficie del MnO_2 . Por otro lado, la Figura 32c muestra que la intercalación es el mecanismo dominante a bajas velocidades de barrido, para todos los electrolitos, con contribuciones que alcanzan casi el 70-80 % a 2 mVs^{-1} . Sin embargo, esta contribución disminuye bruscamente a medida que aumenta la velocidad de barrido, lo que indica limitaciones de difusión en el transporte de iones dentro de la estructura de túnel del R- MnO_2 . Los resultados demuestran una clara transición del almacenamiento dominado por la intercalación a bajas velocidades al almacenamiento predominantemente capacitivo (EDLC y pseudocapacitivo) a altas velocidades. El predominio del mecanismo de intercalación a bajas velocidades de barrido puede explicarse por los dominios de R- MnO_2 , como se ilustra en la Figura 25e. En esta configuración, los túneles 2×1 generan canales unidimensionales que permiten la inserción de protones o cationes pequeños que interactúan con átomos de oxígeno (O_{sp^3}), induciendo una reducción parcial de Mn^{4+} a Mn^{3+} y generando especies MnOOH_x (MnOO-C^+_x) [74, 75, 150] según la Ecuación 16 sin una degradación estructural significativa, tal y como se muestra en la retención de capacitancia (Figura 31d). A bajas velocidades de barrido, el tiempo disponible facilita la difusión iónica dentro de la estructura del material y permite el acceso a estos sitios internos, lo que favorece el almacenamiento de carga dominado por procesos de intercalación faradaica. Además, la conectividad estructural de los túneles y la presencia de vacantes o defectos asociados al R- MnO_2 (protones de Ruetschi) aumentan la densidad de sitios activos accesibles en el volumen [94], lo

que refuerza este mecanismo. Por el contrario, a medida que aumenta la velocidad de barrido, las limitaciones difusivas dentro de los canales y las limitaciones cinéticas de inserción restringen el acceso a estos sitios, desplazando la contribución hacia procesos superficiales más rápidos (EDLC y pseudocapacitancia), tal y como se ha descrito recientemente [34, 36].

La muestra de LIG presenta un comportamiento notablemente diferente al de las muestras de nanocompuestos. El electrodo de grafeno presenta una contribución EDLC constante de aproximadamente el 50 % en todo el rango de velocidades de barrido (Figura 32a), lo que demuestra que su mecanismo de almacenamiento de carga está controlado predominantemente por la superficie. Al mismo tiempo, la contribución pseudocapacitiva se mantiene relativamente alta y estable, oscilando entre 45 % a 48 % en todo el rango de potencial (Figura 32b), lo que puede atribuirse principalmente a los sitios defectuosos en la estructura del grafeno que permiten reacciones faradaicas rápidas y reversibles. Por el contrario, la contribución de intercalación es mínima y disminuye significativamente a medida que aumenta la velocidad de barrido (Figura 32c), llegando a ser casi insignificante a altas velocidades de barrido, con valores tan bajos como $\sim 1\%$ a 100 mVs^{-1} .

En la Figura 32d se observa el espesor activo en función del voltaje aplicado (véase la metodología en Anexo), lo que indica hasta qué profundidad de la estructura cristalina pueden intercalarse los iones del electrolito [91,95], donde el espesor activo más alto corresponde a los iones Na^+ , con 5.25 nm cuando se alcanza la polarización completa a 0.8 V frente a Ag/AgCl, lo que representa 18.75 celdas unitarias de R-MnO_2 en concordancia con el espesor activo de otros materiales de electrodos de túnel descritos [34, 35, 36, 37, 38] y lo que demuestra que la carga almacenada se limita a la superficie y subsuperficie del material activo del electrodo. En el caso del LiNO_3 y el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, el espesor activo es menor, alcanzando solo 13.39 y 10.71 celdas unitarias respectivamente cuando se alcanza la polarización completa. Esto también explica la menor capacitancia específica observada en estos electrolitos.

Además, cada celda unitaria está formada por 6 octaedros que comparten 1/3 de su MnO_6 con el túnel, por lo que hay 2 átomos de Mn que contribuyen al almacenamiento de carga. En el caso del electrolito de 3 M NaNO_3 , los iones Na^+ interactúan con 112 octaedros de MnO_6 , de los cuales 37.5 átomos de Mn reaccionaron con los iones del electrolito, y en el caso del electrolito de 3 M LiNO_3 , los iones Li^+ interactúan con 80 octaedros de MnO_6 y 26.7 átomos de Mn reaccionaron con los iones del electrolito. Lo anterior es válido para los iones Li^+ y Na^+ , pero en el caso del Mg^{2+} , los átomos de Mn que actúan como centros redox son 2/3 del total, lo que significa que por cada túnel hay 4 átomos de Mn que contribuyen al almacenamiento de carga. Para el 3 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, los iones Mg^{2+} interactúan con 64 octaedros MnO_6 , de los cuales 42.6 átomos de Mn participan en las reacciones redox.

Respecto a la deconvolución de la carga en función del potencial aplicado para los tres nanocompuestos de R- MnO_2 /grafeno y el grafeno puro, es presentada en la Figura A6 de Anexos. En dicha figura se observa la misma tendencia en los tres electrolitos, donde la carga por intercalación (difusión) es la principal contribución a la carga almacenada, mientras que las contribuciones pseudocapacitivas y de la doble capa eléctrica son menos significativas. Es importante destacar que la intercalación iónica tiene lugar a lo largo de todo el potencial aplicado, y no se limita a un rango de potencial determinado como en un electrodo de tipo batería. Esto también se ha descrito para otros materiales de electrodo de túnel unidimensional, como el $\text{Mn}_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ [34]. La doble capa eléctrica y la carga pseudocapacitiva también tienen lugar a lo largo de todo el potencial aplicado. Por el contrario, en el caso de un electrodo de grafeno puro, el principal almacenamiento de carga es la doble capa eléctrica y la pseudocapacitiva. El proceso pseudocapacitivo puede deberse a los defectos del grafeno, que actúan como centros activos para las reacciones redox.

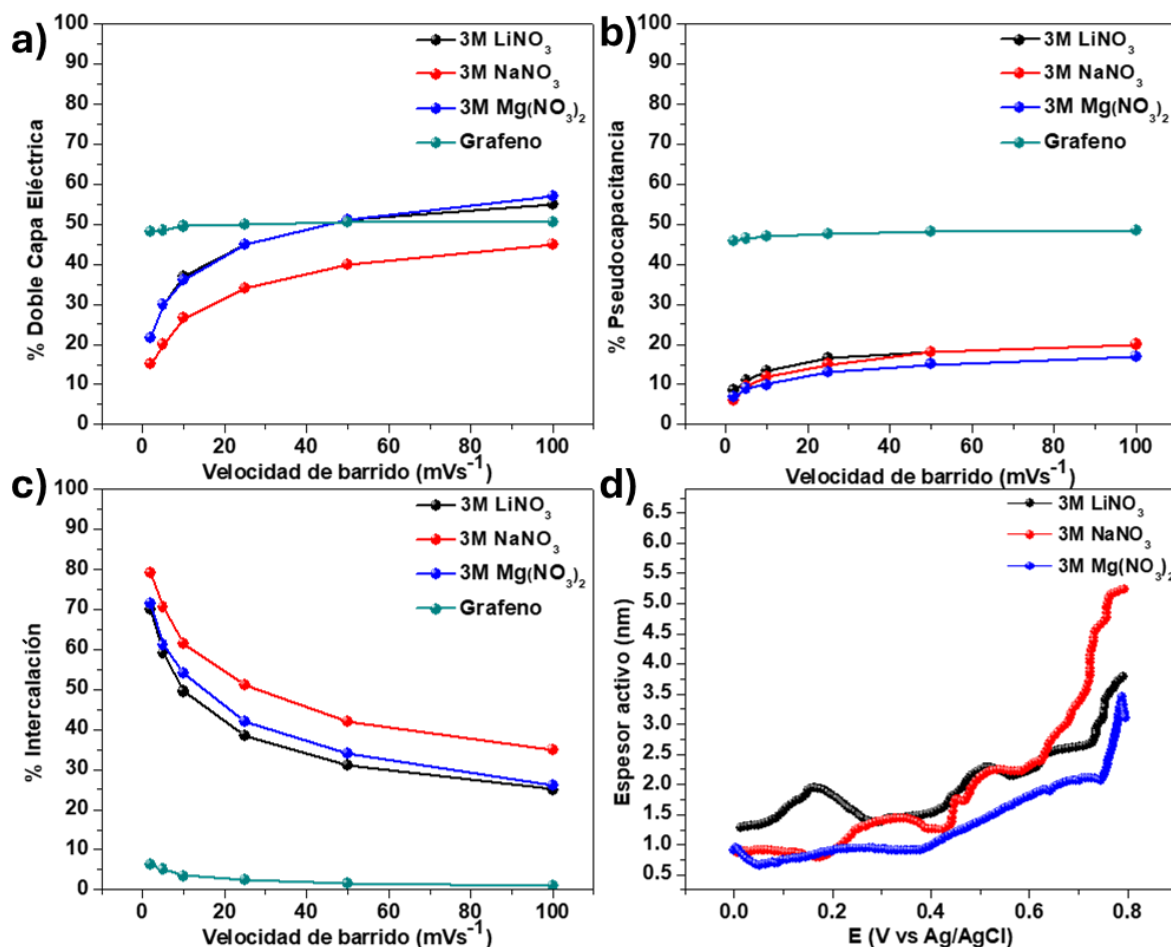


Figura 32. Porcentaje de carga procedente de: a) la doble capa eléctrica, b) los mecanismos pseudocapacitivos y c) los mecanismos de intercalación iónica del nanocompuesto 2M R-MnO₂/grafeno y de grafeno en electrolitos neutros. d) Espesor activo del nanocompuesto 2M R-MnO₂/grafeno.

3.2.4 Análisis Mott- Schottky

Las Figuras 33a y b presentan los espectros de Nyquist obtenidos para los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno en 1 M Li₂SO₄ y 3 M LiNO₃, respectivamente, donde se aplicó un potencial de 0.5 V frente a Ag/AgCl. Como se observa en dichas figuras, el grafeno inducido por láser presenta componentes de impedancia más elevados en comparación con los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno debido a su estructura con mayor densidad de defectos, que induce una conductividad

deficiente, independientemente del electrolito utilizado. Por el contrario, los materiales nanocompuestos muestran al menos dos constantes de tiempo distintas asociadas a los semicírculos y las pendientes observadas en los espectros: (i) la cinética de transferencia de carga relacionada con la intercalación del par redox $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ (mecanismo dominante en estos materiales) y los efectos de doble capa en la región de frecuencias altas a intermedias, y (ii) la dependencia del transporte de masa del catión que participa en el proceso de intercalación/desintercalación, que aparece como una línea recta con pendientes variables en la región de bajas frecuencias. Cabe destacar que este comportamiento no se corresponde necesariamente con una impedancia clásica de Warburg que describa una capa de difusión semiinfinita (es decir, una pendiente de 45°), sino que la pendiente obtenida en este trabajo tiene en cuenta el transporte de Li^+ en una capa de difusión limitada (FSW) [152], lo que implica procesos de transporte de masa más lentos dentro de un medio poroso que aún permiten una respuesta capacitiva efectiva, tal y como se observa en el presente estudio.

En este sentido, las contribuciones resistivas son significativamente menores en el 3 M LiNO_3 en comparación con el 1 M Li_2SO_4 en los espectros de Nyquist, lo que puede atribuirse principalmente a la mayor concentración del electrolito. No obstante, se observan características y tendencias similares en ambos electrolitos. De entre todos los nanocompuestos, la muestra de 2M R- MnO_2 /grafeno presenta el semicírculo más pequeño, lo que indica la menor resistencia a la transferencia de carga asociada a la intercalación de Li^+ dentro de este nanocompuestos, mejorando así el rendimiento electroquímico. Además, este nanocompuesto muestra la línea vertical más pronunciada en la región de baja frecuencia, lo que sugiere procesos de transporte de masa interfacial más eficientes del Li^+ como especie desolvatada. Esta difusión de cationes alcalinos se produce dentro de la red cristalina y podría acortarse hasta los sitios activos cuando el proceso se produce de forma más eficiente [153]. A esta le siguen las muestras de 1M R- MnO_2 /grafeno y 0.5M R- MnO_2 /grafeno, en concordancia con las tendencias observadas en los resultados de la voltamperometría cíclica descritos anteriormente.

Para analizar las contribuciones observadas en los espectros de impedancia mostrados en las Figuras 33a y b, se llevaron a cabo procedimientos de ajuste utilizando el circuito eléctrico equivalente propuesto en la Figura 33c. Cabe señalar que este circuito se basa en las dos constantes de tiempo identificadas previamente para estos sistemas, así como en estudios anteriores que describen procesos similares [152, 154]. En la Tabla 1 del Anexo se describe cada parámetro ajustado en detalle. Cabe destacar que inicialmente se consideró un circuito simplificado de tipo Randles, $R(CPE-RWs)$; sin embargo, este no logró reproducir adecuadamente todas las regiones de los espectros de impedancia y, por lo tanto, se descartó. Del mismo modo, no se obtuvo un ajuste fiable para la muestra de 0.5 M de R-MnO₂/grafeno en 3 M LiNO₃, ya que no se observó un comportamiento de tipo Warburg en la región de baja frecuencia para este sistema, lo que impidió un procedimiento de ajuste adecuado. Como se muestra en la Tabla A1 de Anexo, es evidente que, para ambos electrolitos, el nanocompósito 2M R-MnO₂/grafeno presenta la menor resistencia de transferencia de carga asociada a la intercalación de Li⁺, en concordancia con las tendencias comentadas anteriormente. En la misma línea, se obtuvieron tiempos de difusión característicos significativamente más cortos ($Ws_1-T=L^2/D$) para este nanocompósito, probablemente relacionados con una mayor disponibilidad de sitios activos y una cinética de intercalación de Li⁺ más rápida, que consume rápidamente estos iones dentro de la estructura del nanocompósito. Por otra parte, es probable que las resistencias más elevadas (R_3) observadas en 2M R-MnO₂/grafeno, en comparación con los demás nanocompuestos, estén relacionadas con la formación de una película más gruesa. Las Figuras 33d y e muestran el análisis de Mott-Schottky de los diferentes nanocompuestos R-MnO₂/grafeno en ambos electrolitos dentro de un rango de potencial de -0.2 a -0.9 V frente a Ag/AgCl. Todas las muestras presentan una pendiente positiva, lo que confirma el comportamiento dominante de semiconductor de tipo n de la fase de MnO₂ sobre la estructura de grafeno. A partir de la extrapolación de estos gráficos, se determinó el potencial de banda plana, que se sitúa aproximadamente entre 0.1 y 0.3 eV más positivo que el borde de la banda de conducción (CB).

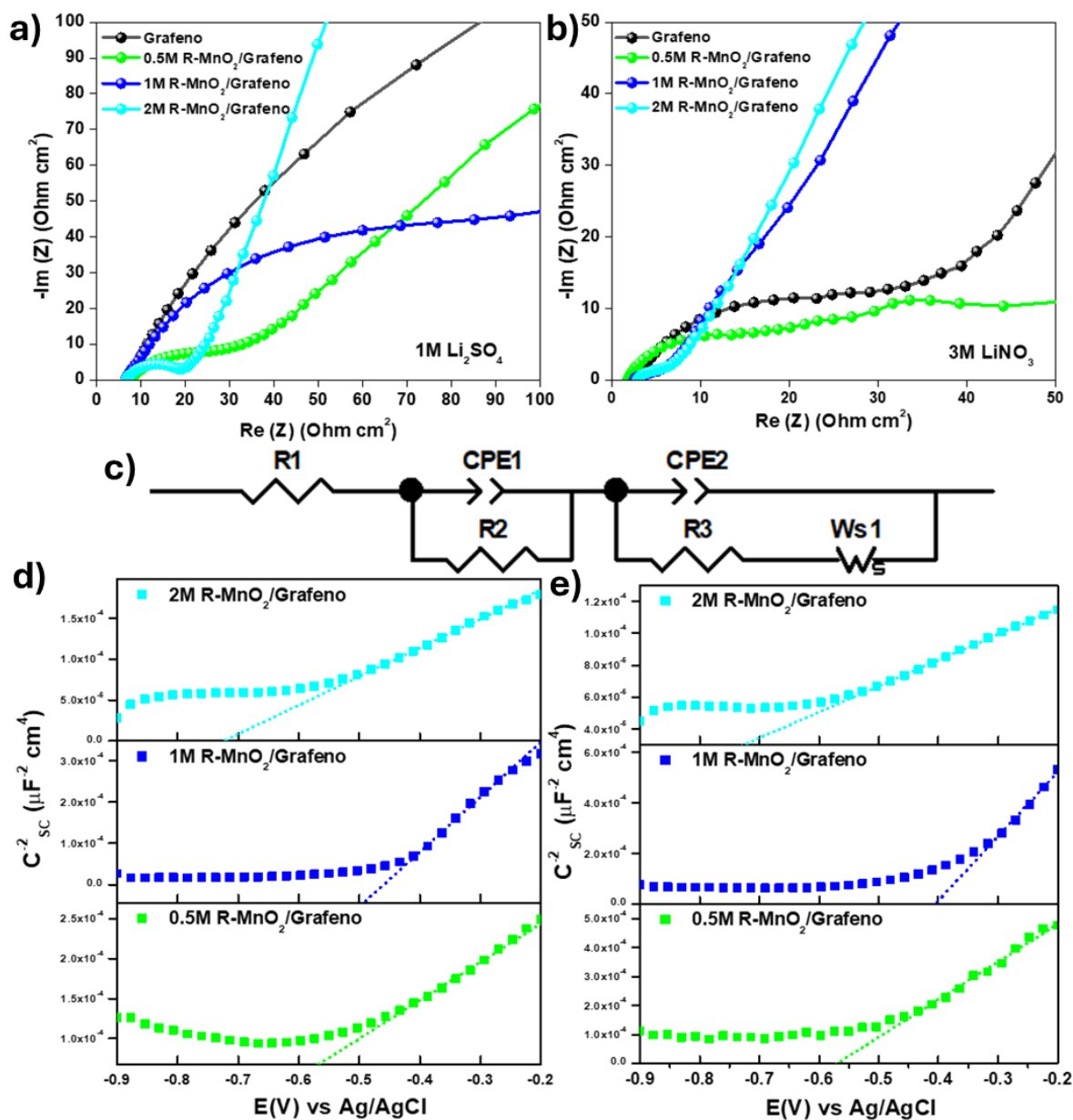


Figura 33. Espectroscopia de impedancia electroquímica obtenida para el grafeno y los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno en a) 1 M Li₂SO₄ y b) 3 M LiNO₃; c) Circuito eléctrico equivalente utilizado para interpretar los espectros de EIS; Análisis de Mott-Schottky medido de -0.2 a -0.9 V frente a Ag/AgCl a 1 kHz en d) 1 M Li₂SO₄ y e) 3 M LiNO₃.

A partir de los valores de la banda prohibida obtenidos mediante el gráfico de Tauc y del potencial de banda plana obtenido mediante el modelo de Mott-Schottky, en la Figura 34 a y b se ilustra la estructura de bandas de los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno. Una característica observada en esta figura es que el potencial de la banda de conducción del nanocompuesto 2M R-MnO₂/grafeno se desplaza hacia valores más negativos en comparación con los otros nanocompuestos, en ambos electrolitos. Teniendo esto en cuenta, aunque la banda de conducción (que actúa como depósito de electrones) no controla directamente el proceso de intercalación, sino que está regido por los defectos y los estados electrónicos dentro de la banda prohibida, su posición más negativa facilita la cinética del proceso acoplado de inserción de electrones-Li⁺ al reducir la barrera para la transferencia de electrones. Esto, a su vez, mejora la capacitancia, tal y como se ha observado de forma consistente a lo largo de la caracterización electroquímica de este estudio.

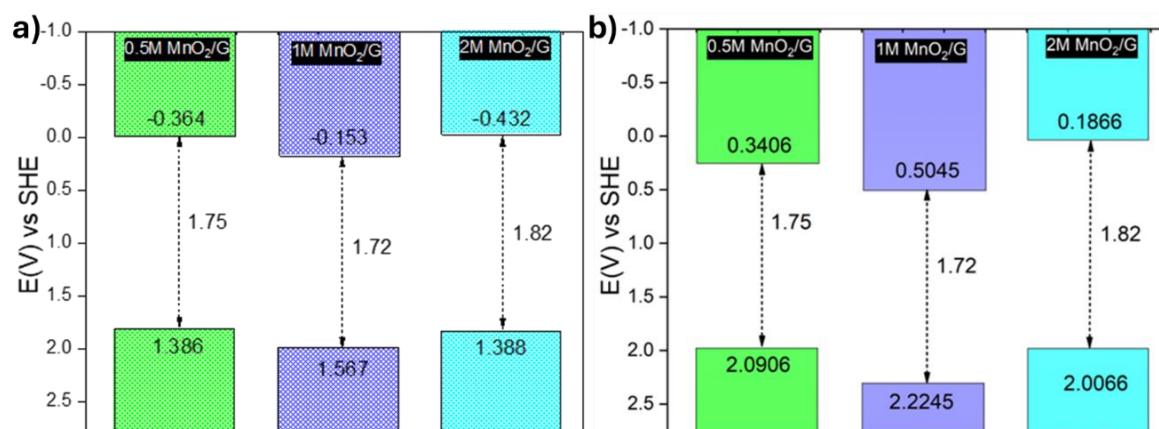


Figura 34. Estructura de bandas de energía para los nanocompuestos R-MnO₂/grafeno en a) 1 M Li₂SO₄ y b) 3 M LiNO₃.

3.2.5 Microsupercapacitor simétrico

La Figura 35 muestra una evaluación comparativa de dos dispositivos simétricos basados en un nanocompuesto 2M R-MnO₂/grafeno, en la que se destaca la influencia de la configuración del electrolito (acuoso frente a gel) en el rendimiento

electroquímico. En la Figura 35a, los voltamogramas cíclicos registrados a 2 mVs^{-1} presentan una forma cuasi-rectangular similar para ambos dispositivos dentro de una ventana de potencial de 0.8 V. El área de los CV comparable sugiere que ambas configuraciones ofrecen un almacenamiento de carga similar a bajas velocidades de barrido, lo que confirma que la actividad electroquímica intrínseca del nanocompósito 2M R-MnO₂/grafeno se conserva independientemente del medio electrolítico. En la Figura 35b se analiza la capacitancia específica en función de la velocidad de barrido ($2\text{--}100 \text{ mVs}^{-1}$). A bajas velocidades de barrido (2 mVs^{-1}), ambos dispositivos muestran valores de capacitancia comparables ($78\text{--}80 \text{ mFcm}^{-2}$), lo que indica un rendimiento eficiente del electrolito en gel a pesar de su menor movilidad iónica. Sin embargo, a medida que aumenta la velocidad de barrido, se observa una disminución progresiva de la capacitancia, lo que sugiere que las limitaciones de la difusión iónica se vuelven más significativas. El dispositivo de dos electrodos basado en gel muestra un porcentaje de retención de capacitancia reducido, lo que puede estar asociado al confinamiento de iones Na⁺ en la matriz de gel de PVA/NaNO₃, conservando solo el 30 % de la capacitancia inicial tras 2000 ciclos de carga-descarga (inserto de la Figura 35b), mientras que el sistema de tres electrodos mantiene una retención de alrededor del 70 %, lo que indica una estabilidad a largo plazo superior en condiciones de electrolito acuoso. La Figura 35c muestra los perfiles de carga-descarga galvanostática (GCD) del dispositivo simétrico de tres electrodos a diferentes densidades de corriente ($0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6 mA cm^{-2}), en los que se superponen las respuestas del electrodo positivo, del electrodo negativo y de la celda completa. Cabe destacar que las curvas de la celda completa alcanzan el potencial máximo de 0.8 V, mientras que el electrodo positivo opera entre 0.4 y 0.8 V y el electrodo negativo entre 0 y 0.4 V, lo que demuestra que el sistema está bien balanceado con respecto a la masa y carga de cada electrodo y funciona de forma estable dentro de la ventana de potencial. Los perfiles de carga-descarga, casi lineales y simétricos, indican un comportamiento capacitivo y una baja resistencia interna (ausencia de caída óhmica). A partir de estas curvas, se obtuvieron valores de energía específica de 0,51, 0,40, 0,33 y 0,30 $\mu\text{Wh cm}^{-2}$, correspondientes a valores de potencia específica de 120, 160, 200 y 240 $\mu\text{W cm}^{-2}$,

respectivamente, que se encuentran dentro del rango descrito para otros dispositivos simétricos [53, 55, 63, 66, 99]. Estos valores se encuentran dentro del rango de rendimiento esperado para los microsupercapacitores de MnO_2/LIG , tal y como confirma el gráfico de Ragone que se muestra en la Figura 35d.

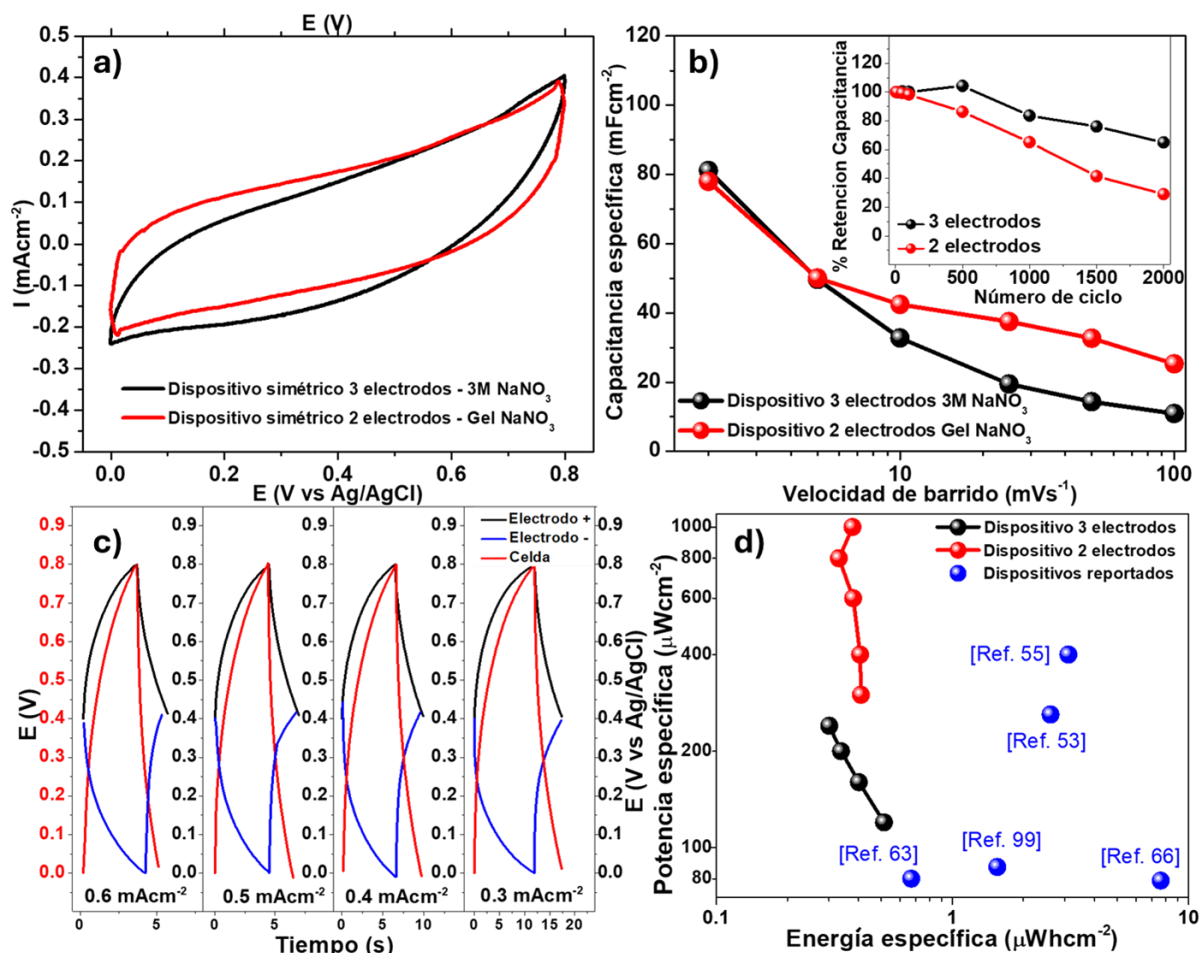


Figura 35. Comparación del rendimiento electroquímico de dispositivos simétricos basados en $2\text{M R-MnO}_2/\text{grafeno}$ en electrolitos acuosos de 3M NaNO_3 y gel de PVA/NaNO_3 : a) voltamogramas cíclicos a 2 mVs^{-1} , b) capacitancia específica en función de la velocidad de barrido y retención de capacitancia (inserto), c) curvas de carga-descarga galvanostáticas del dispositivo de tres electrodos a diferentes densidades de corriente y d) gráfico de Ragone que muestra la comparación con sistemas descritos en la literatura.

Capítulo 4

Conclusiones

En la presente investigación se ha desarrollado una metodología sencilla y directa para la preparación en un solo paso de nanocompuestos de R-MnO₂/grafeno como electrodos para microsupercapacitores mediante deposición inducida por láser. Esta técnica permite la formación de láminas de grafeno y nanopartículas de R-MnO₂ con tamaños inferiores a 100 nm a partir de nanofibras electrohiladas de PEI y acetato de manganeso acuoso, precursores de bajo costo lo que le confiere potencial de escalabilidad al método de síntesis propuesto.

La caracterización mediante FTIR, Raman y XRD evidencia la formación simultánea de la fase R-MnO₂ y grafeno sin rastros de fases secundarias. Asimismo, los análisis por SEM/TEM exhibieron una adecuada integración entre ambos materiales, observándose nanopartículas de R-MnO₂ homogéneamente distribuidas y embebidas sobre la superficie de las láminas de grafeno.

Los valores más altos de capacitancia, energía y potencia específicas, 176 mFcm⁻², 0.51 μWhcm⁻² y 240 μWcm⁻², respectivamente, obtenidos en los nanocompuestos de 2M R-MnO₂/grafeno en 3 M NaNO₃, se encuentran en el rango observado en los reportes de la literatura. La deconvolución de los voltamperogramas cíclicos, en conjunto con el análisis mediante EIS, confirman que el principal mecanismo de almacenamiento de carga corresponde a procesos de intercalación/desintercalación de iones, alcanzando los iones Na⁺ a entrar en los túneles 2 x 1 (espesor activo) 5.25 nm que corresponde a 18.75 celdas unitarias de R-MnO₂. Respecto a la estabilidad electroquímica del nanocompuesto, esta fue confirmada mediante una retención de capacitancia del 78 % tras 5,000 ciclos de carga-descarga en 3 M NaNO₃.

Por otra parte, la determinación de la estructura de bandas mediante espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa y el análisis Mott – Schottky, revela que la ubicación

de la banda de conducción y la banda de valencia son sensibles al tamaño promedio de las nanopartículas. A mayores tamaños de las nanopartículas de R-MnO₂, más negativa es la posición de la banda de conducción, lo que reduce la barrera de transferencia de electrones, permitiendo un proceso eficiente de inserción de electrones-Li⁺. Por lo tanto, la posición más negativa de la banda de conducción mejora también el proceso de inserción de otros iones, como Na⁺ o Mg²⁺.

La fabricación exitosa de un microsupercapacitor simétrico basado en nanocompuestos R-MnO₂/grafeno y la obtención de una capacitancia areal de 80 mFcm⁻² evidencian el potencial de estos nanocompuestos para sistemas miniaturizados de almacenamiento electroquímico de energía.

Finalmente, la presente investigación aporta evidencia respecto a la relación entre la estructura de bandas y los mecanismos de almacenamiento de energía en nanocompuestos R-MnO₂/grafeno, constituyendo uno de los primeros reportes enfocados en correlacionar experimentalmente el análisis de estructura de bandas con el comportamiento electroquímico en microsupercapacitores. A partir de estos resultados, se sugiere que futuras estrategias para mejorar la cinética de transferencia de carga y el desempeño electroquímico de estos dispositivos deben enfocarse en la modulación de la estructura de bandas por medio de heteroestructuras, creación de defectos o vacancias, dopaje o tamaño de nanopartículas.

Referencias

[1] Rout, C. S., Mohapatra, S., Jeong, S. M., Designing the High-Performance Asymmetric Microsupercapacitors Toward Powering the Miniaturized Electronic Devices, J. Mater. Chem. A 14 (2026) 10524-10551.

<https://doi.org/10.1039/D5TA09084A>

[2] Oyedotun, K. O., Mamba, B. B., New trends in supercapacitors applications, Inorg. Chem. Commun. 170 (2024) 113-154.

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113154>

[3] Wang, J., Li, F., Zhu, F., Schmidt, O. G., Recent progress in micro-supercapacitor design, integration, and functionalization, Small Methods 3 (2019) 1800367.

<https://doi.org/10.1002/smtd.201800367>

[4] Paul, A., Murmu, N. C., Kuila, T., Current trends in micro-supercapacitor devices, EcoEnergy, 3 (2025) 3-24. <https://doi.org/10.1002/ece2.71>

[5] Khan, M. I., Gilani, R., Hafeez, J., Ayoub, R., Zahoor, I., Saira, G., Advantages and disadvantages of lithium-ion batteries, Nanostructured Lithium-ion Battery Materials (2025) 47-64. [10.1016/B978-0-443-13338-1.00017-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13338-1.00017-4)

[6] Chih, J. K., Jamaluddin, A., Chen, F., Chang, J. K., Su, C. Y., High energy density of all-screen-printable solid-state microsupercapacitors integrated by graphene/CNTs as hierarchical electrodes, J. Mater. Chem. A 7 (2019) 12779-12789.

<https://doi.org/10.1039/C9TA01460H>

[7] Guo, Y., Zhang, C., Chen, Y., Nie, Z., Research progress on the preparation and applications of laser-induced graphene technology, Nanomaterials 12 (2022) 2336.

<https://doi.org/10.3390/nano12142336>

[8] Haider, W. A., Tahir, M., He, L., Mirza, H. A., Zhu, R., Han, Y., Mai, L., Structural engineering and coupling of two-dimensional transition metal compounds for micro-supercapacitor electrodes, ACS Cent. Sci. 6 (2020) 1901-1915.

<https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01022>

[9] Choi, C., Ashby, D. S., Butts, D. M., DeBlock, R. H., Wei, Q., Lau, J., Dunn, B., Achieving high energy density and high-power density with pseudocapacitive materials, *Nat. Rev. Mater.* (2019) 5-19. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0142-z>

[10] Tahir, M., Li, L., He, L., Xiang, Z., Ma, Z., Haider, W. A., Song, Y., Interdigital MnO₂/PEDOT Alternating Stacked Microelectrodes for High-Performance On-Chip Microsupercapacitor and Humidity Sensing, *Energy Environ. Mater.* 7 (2024) e12546. <https://doi.org/10.1002/eem2.12546>

[11] Zhang, X., Gao, Y., Jiao, J. C., Wang, Z. H., Gao, L. B., Zhang, G. Y., Fashioned Performance-Boosting On-Chip Planar Microsupercapacitors Based on Chemical Vapor Deposition Graphene and Graphene Quantum Dot Heterostructures, *ACS Appl. Nano Mater.* 8 (2025) 15255–15267. <https://doi.org/10.1021/acsanm.5c02580>

[12] Jolayemi, B., Buvat, G., Brousse, T., Roussel, P., Lethien, C., Sputtered (Fe, Mn)₃O₄ spinel oxide thin films for micro-supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 110524. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aca050>

[13] Tran, C. C. H., Santos-Peña, J., Damas, C., Electrodeposited manganese oxide supercapacitor microelectrodes with enhanced performance in neutral aqueous electrolyte, *Electrochim. Acta* 335 (2020) 135564.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135564>

[14] Zaccagnini, P., Lamberti, A., A perspective on laser-induced graphene for micro-supercapacitor application, *Appl. Phys. Lett.* 120 (2022) 100501.

<https://doi.org/10.1063/5.0078707>

[15] Abdul-Aziz, M. R., Hassan, A., Abdel-Aty, A. A., Saber, M. R., Ghannam, R., Anis, B., Khalil, A. S., High performance supercapacitor based on laser induced graphene for wearable devices, *IEEE Access* 8 (2020) 200573–200580.

<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.3035828>

[16] Cai, J., Lv, C., Hu, C., Luo, J., Liu, S., Song, J., Watanabe, A., Laser direct writing of heteroatom-doped porous carbon for high-performance micro-supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 25 (2020) 404-415.

<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.10.001>

[17] Sain, S., Roy, S., Mathur, A., Roy, S. S., Direct synthesis method of metal oxide and 3D graphene composite by laser irradiation and its applications in flexible micro-supercapacitor, *J. Energy Storage* 99 (2024) 113169.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113169>

[18] Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L., Tour, J. M., Laser-induced porous graphene films from commercial polymers, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5714. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>

[19] Lee, H. J., Noor, N., Gumeci, C., Dale, N., Parrondo, J., Higgins, D. C., Understanding the impact of the morphology, phase structure, and mass fraction of MnO₂ within MnO₂/reduced graphene oxide composites for supercapacitor applications, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 13004-13014.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02731>

[20] Ge, K., Shao, H., Lin, Z., Taberna, P. L., Simon, P., Advanced characterization of confined electrochemical interfaces in electrochemical capacitors, *Nat. Nanotechnol.* 20 (2025) 196-208. <https://doi.org/10.1038/s41565-024-01821-z>

[21] Kumar, Y., Rawal, S., Joshi, B., Hashmi, S. A., Background, fundamental understanding and progress in electrochemical capacitors, *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 667-692. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4160-3>

[22] Sagar, P., Hamdani, I. R., Levato, T., Giannini, V., Das, G., Graphene and its derivatives in supercapacitors: a comparative review, *Mater. Adv.* 7 (2025) 83-108.

<https://doi.org/10.1039/D5MA01017A>

[23] Conway, B. E., *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Springer Sci. Bus. Media (2013) ISBN: 1475730586.

[24] Kötz, R., Carlen, M. J. E. A., Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2483-2498.

[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)

[25] Lobato-Peralta, D. R., Lázaro, M. J., Alegre, C., Carbon-based materials in metal-ion hybrid supercapacitors: Advances, challenges, and future directions, *J. Energy Storage* 131 (2025) 117568. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117568>

[26] Long, J. W., Bélanger, D., Brousse, T., Sugimoto, W., Sassin, M. B., Crosnier, O., Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes, *MRS Bull.* 36 (2011) 513-522. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.137>

[27] Elsehsah, K. A. A. A., Noorden, Z. A., Saman, N. M., Ahmad, N. A., Hasan, M. F., Advances in graphene-based electrodes for high-performance supercapacitors, *Mater. Today Sustain.* (2025) 101211. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2025.101211>

[28] Gowtham, M., Gayathri, V., Pratheeb, N. P., Prabha, D., Elango, M., Lin, X., Sangaraju, S., Progress and challenges in carbon nanomaterial-based supercapacitors: Towards sustainable high-energy storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 235 (2026) 116930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2026.116930>

[29] Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D. E., Presser, V., Augustyn, V., Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials, *Chem. Rev.* 120 (2020) 6738-6782.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00170>

[30] Conway, B. E., Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1539-1548.

<https://doi.org/10.1149/1.2085829>

[31] Bhojane, P., Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding, *J. Energy Storage* 45 (2022) 103654.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103654>

[32] Mustafa, Z., Ghadai, R. K., Pradhan, B. B., Swain, B. P., Biswas, J., Kumar, D., Recent advances in polyaniline/graphene nanocomposites for supercapacitor applications: Synthesis, properties, and future directions, Results Surf. Interfaces 17 (2024) 100316. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100316>

[33] Liu, Y., Jiang, S. P., Shao, Z. (2020). Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development, Mater. Today Adv. 7 (2020) 100072.

<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100072>

[34] García Guajardo C. I., Zúñiga Martínez J. A., Berlanga Pérez R., López Pavón L. A., Porto R. L., Synthesis of hureaulite $\text{Mn}_5(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ with an open 3D network structure as electrode material for electrochemical capacitors, Processes 12 (2024) 1622-1634. <https://doi.org/10.3390/pr12081622>

[35] Zúñiga Martínez J. A., Porto R. L., Moreno Cortez I. E., Brousse T., Aguilar Martínez J. A., López Pavón L. A., $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as electrode material for electrochemical capacitors, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) A2349–A2356.

<https://doi.org/10.1149/2.1281810jes>

[36] Zúñiga Martínez J. A., González Náñez S. E., Le Calvez E., Porto R. L., Moreno Cortez I. E., Brousse T., López Pavón L. A., Layered vanadium phosphates as electrodes for electrochemical capacitors. Part I: the case of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, J. Electrochem. Soc. 168 (2021) 070531. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac11a3>

[37] Zúñiga Martínez J. A., González Náñez S. E., Le Calvez E., Porto R. L., Moreno Cortez I. E., Brousse T., López Pavón L. A., Layered vanadium phosphates as electrodes for electrochemical capacitors. Part II: the case of $\text{VOPO}_4 \cdot \text{CTAB}$ and $\text{K}_{0.5}\text{VOPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, J. Electrochem. Soc. 168 (2021) 090520.

<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac23a0>

[38] Zúñiga Martínez J. A., Berlanga Pérez R., Porto R. L., Gutiérrez D. I., Brousse T., López Pavón L. A., Layered vanadium phosphates as electrodes for

electrochemical capacitors. Part III: inducing fast faradaic reactions with Cu^{2+} ions in the interlayer space, J. Electrochem. Soc. 172 (2025) 040520.

<http://doi.org/10.1149/1945-7111/adca05>

[39] Qi, D., Liu, Y., Liu, Z., Zhang, L., Chen, X., Design of architectures and materials in in-plane micro-supercapacitors: current status and future challenges, Adv. Mater. 29 (2017) 1602802. <https://doi.org/10.1002/adma.201602802>

[40] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. H. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. L. Taberna, P. Simon, Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon, Nat. Nanotechnol. 5 (2010) 651-654.

<https://doi.org/10.1038/nnano.2010.162>

[41] Xiao, H., Wu, Z. S., Chen, L., Zhou, F., Zheng, S., Ren, W., Bao, X., One step device fabrication of phosphorene and graphene interdigital micro-supercapacitors with high energy density, ACS Nano 11 (2017) 7284-7292.

<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03288>

[42] Liu, S., Xie, J., Li, H., Wang, Y., Yang, H. Y., Zhu, T., Zhao, X., Nitrogen-doped reduced graphene oxide for high-performance flexible all-solid-state micro-supercapacitors, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 18125-18131.

<https://doi.org/10.1039/C4TA03192J>

[43] Li, J., Levitt, A., Kurra, N., Juan, K., Noriega, N., Xiao, X. Gogotsi, Y., MXene-conducting polymer electrochromic microsupercapacitors, Energy Storage Mater. 20 (2019) 455-461. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.028>

[44] Li, L., Lou, Z., Han, W., Chen, D., Jiang, K., Shen, G., Highly stretchable micro-supercapacitor arrays with hybrid MWCNT/PANI electrodes, Adv. Mater. Technol. 2 (2017) 1600282. <https://doi.org/10.1002/admt.201600282>

[45] Lucio-Porto, R., Bouhtiyia, S., Pierson, J. F., Morel, A., Capon, F., Boulet, P., Brousse, T. VN thin films as electrode materials for electrochemical capacitors, Electrochim. Acta 141 (2014) 203-211.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.056>

[46] Ji, H., Mei, Y., Schmidt, O. G. Swiss roll nanomembranes with controlled proton diffusion as redox micro-supercapacitors, *Chem. Commun.* 46 (2010) 3881-3883.

<https://doi.org/10.1039/C003215H>

[47] Brousse, K., Pinaud, S., Nguyen, S., Fazzini, P. F., Makarem, R., Josse, C., Simon, P., Facile and scalable preparation of ruthenium oxide-based flexible micro-supercapacitors, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1903136.

<https://doi.org/10.1002/aenm.201903136>

[48] Cheng, T., Wu, Y., Chen, Y., Zhang, Y., Lai, W., Huang, W., Inkjet-printed high-performance flexible micro-supercapacitors with porous nanofiber-like electrode structures, *Small* 15 (2019) 1901830. <https://doi.org/10.1002/smll.201901830>

[49] Zhu, S., Li, Y., Zhu, H., Ni, J., Li, Y., Pencil-Drawing Skin-Mountable Micro-Supercapacitors, *Small* 15 (2019) 1804037. <https://doi.org/10.1002/smll.201804037>

[50] Zhang, C., Kremer, M. P., Seral-Ascaso, A., Park, S. H., McEvoy, N., Anasori, B., Nicolosi, V., Stamping of flexible, coplanar micro-supercapacitors using MXene inks, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1705506.

<https://doi.org/10.1002/adfm.201705506>

[51] Devi, M., Wang, H., Moon, S., Sharma, S., Strauss, V., Laser-Carbonization—A powerful tool for micro-fabrication of patterned electronic carbons, *Adv. Mater.* 35 (2023) 2211054. <https://doi.org/10.1002/adma.202211054>

[52] Movaghgharnezhad, S., Kang, P., Laser-induced graphene: synthesis advances, structural tailoring, enhanced properties, and sensing applications, *J. Mat. Chem. C*, 12 (2024) 6718-6742. <https://doi.org/10.1039/D3TC04677J>

[53] Xi, S., Gao, X. W., Cheng, X. M., Liu, H. L., Deposition of MnO₂ on KOH-activated laser-produced graphene for a flexible planar micro-supercapacitor, *New Carbon Mater.* 38 (2023) 913-924. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(23\)60769-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(23)60769-3)

[54] Fu, X. Y., Shu, R. Y., Ma, C. J., Jiang, H. B., Yao, M. N., Graphene oxide assisted-MnO₂ nanoparticles enhanced laser-induced graphene based electrodes for supercapacitor application, *Electrochim. Acta* 481 (2024) 143987.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.143987>

[55] Zhu, C., Dong, X., Mei, X., Gao, M., Wang, K., Zhao, D., Direct laser writing of MnO₂ decorated graphene as flexible supercapacitor electrodes, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 17108–17119. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05212-2>

[56] Rao, A., Bhat, S., De, S., Binder-free laser induced graphene-MnO₂ composite electrodes for high areal energy density flexible supercapacitors, *Electrochim. Acta* 487 (2024) 144152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144152>

[57] Yuan, M., Luo, F., Rao, Y., Yu, J., Wang, Z., Li, H., Chen, X., SWCNT-bridged laser-induced graphene fibers decorated with MnO₂ nanoparticles for high-performance flexible micro-supercapacitors, *Carbon* 183 (2021) 128-137.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.014>

[58] Xu, R., Wang, Z., Gao, L., Wang, S., Zhao, J., Effective design of MnO₂ nanoparticles embedded in laser-induced graphene as shape-controllable electrodes for flexible planar microsupercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 571 (2022) 151385. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151385>

[59] Wi, S. M., Kim, J., Son, S., Lim, H., Park, Y., Jang, A. R., Lee, Y. W., Controlling surface oxygen vacancies in 3D networked MnO₂ based nanocomposites for high performance flexible in-plane micro-supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 648 (2024) 159060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.159060>

[60] Yuan, Y., Jiang, L., Li, X., Zuo, P., Xu, C., Tian, M., Cui, T., Laser photonic-reduction stamping for graphene-based micro-supercapacitors ultrafast fabrication, *Nat. Commun.* 11 (2020) 6185. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19985-2>

[61] Klem, M. D. S., Abreu, R., Pinheiro, T., Coelho, J., Alves, N., Martins, R., Electrochemical Deposition of Manganese Oxide on Paper-Based Laser-Induced

Graphene for the Fabrication of Sustainable High-Energy-Density Supercapacitors, *Adv. Sustain. Syst.* 8 (2024) 2400254. <https://doi.org/10.1002/adsu.202400254>

[62] Fu, X. Y., Jiang, H. B., Han, D. D., Zhang, Y. L., Zhang, P. L., Direct laser writing of planar and stretchable supercapacitors based on a graphene oxide and manganese dioxide nanoparticle composite on a paper substrate, *Appl. Phys. Lett.* 126 (2025) 023906. <https://doi.org/10.1063/5.0246205>

[63] Kim, Y. R., Nam, H. K., Lee, Y., Yang, D., Le, T. S. D., Kim, S. W., Kim, Y. J., Green supercapacitor patterned by synthesizing MnO/laser-induced-graphene hetero-nanostructures on wood via femtosecond laser pulses, *Biochar* 6 (2024) 36. <https://doi.org/10.1007/s42773-024-00320-7>

[64] Chen, Y., Xu, J., Yang, Y., Zhao, Y., Yang, W., He, X., Jia, C., Enhanced electrochemical performance of laser scribed graphene films decorated with manganese dioxide nanoparticles, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 27 (2016) 2564-2573. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4059-z>

[65] Li, L., Zhang, J., Peng, Z., Li, Y., Gao, C., Ji, Y., Tour, J. M., High-performance pseudocapacitive microsupercapacitors from laser-induced graphene, *Adv. Mater.* 28 (2016) 838-845. <https://doi.org/10.1002/adma.201503333>

[66] Lu, L., Zhang, D., Xie, Y., Wang, W., A stretchable, high-voltage and biobased microsupercapacitor using laser induced graphene/MnO_x electrodes on cotton cloth, *J. Energy Storage* 51 (2022) 104458. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104458>

[67] Gao, M., Dong, X., Wang, K., Duan, W., Sun, X., Zhu, C., Wang, W., Laser direct preparation and processing of graphene/MnO nanocomposite electrodes for microsupercapacitors, *J. Energy Storage* 33 (2021) 102162.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102162>

[68] Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K., Chakraborty, T., Properties of graphene: a theoretical perspective. *Adv. Phys.* 59 (2010) 261-482.

<https://doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>

[69] Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K., A roadmap for graphene, *Nature* 490 (2012) 192-200.

<https://doi.org/10.1038/nature11458>

[70] Kocaman Kabil, F., Kol, S., Aydemir, N., Oral, A. Y., Scalable fabrication of polyethylenimine (PEI) doped laser-induced graphene (LIG) inks, *ACS Omega* 10 (2025) 42826-42836. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c05259>

[71] Liu, X., Gao, G., Dong, L., Ye, G., Gu, Y., Correlation between hydrogen-bonding interaction and mechanical properties of polyimide fibers, *Polym. Adv. Technol.* 20 (2009) 362-366. <https://doi.org/10.1002/pat.1232>

[72] Huang, M., Li, F., Dong, F., Zhang, Y. X., Zhang, L. L., MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 21380-21423. <https://doi.org/10.1039/C5TA05523G>

[73] Gokul, R., Mahesha, M. G., Selvakumar, M., A review on recent advances and challenges in flexible supercapacitors with manganese oxide-based electrodes. *Energy Rep.* 15 (2026) 109258. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2026.109258>

[74] Shin, J., Seo, J. K., Yaylian, R., Huang, A., Meng, Y. S., A review on mechanistic understanding of MnO₂ in aqueous electrolyte for electrical energy storage systems, *Int. Mater. Rev.* 65 (2020) 356-387. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1653520>

[75] Sun C., Zhang Y., Song S., Xue D., Tunnel-dependent supercapacitance of MnO₂: effects of crystal structure, *Acta Crystallogr. A* 46 (2013) 1128-1135. <https://doi.org/10.1107/S0021889813015999>

[76] Sivakumar, S., Prabu, L. N., Synthesis and Characterization of α -MnO₂ nanoparticles for Supercapacitor application, *Mater. Today Proc.* 47 (2021) 52–55.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.528>

[77] Shaji, S. P., Mohanraj, M., Aravindan, V., Ulaganathan, M., High-Performance β -MnO₂-Based Flexible and Binder-Free Asymmetric Supercapacitor, *ChemNanoMat* 11 (2025) e202500197. <https://doi.org/10.1002/cnma.202500197>

[78] Devi, R., Kumar, V., Kumar, S., Bulla, M., Sharma, S., Sharma, A., Electrochemical analysis of MnO₂ (α , β , and γ)-based electrode for high-performance supercapacitor application, Appl. Sci. 13 (2023) 7907.

<https://doi.org/10.3390/app13137907>

[79] Zhu, S., Huo, W., Liu, X., Zhang, Y., Birnessite based nanostructures for supercapacitors: challenges, strategies and prospects, Nanoscale Adv. 2 (2020) 37-54. <https://doi.org/10.1039/C9NA00547A>

[80] Quan, H., Zeng, W., Chen, W., Wang, Y., Tao, W., Chen, D., Carbon quantum dot-induced robust ϵ -MnO₂ electrode by synergistic engineering of oxygen vacancy and low crystallinity for high-performance flexible asymmetric supercapacitor, J. Alloys Compd. 938 (2023) 168524. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168524>

[81] Vetrikarasan, B. T., Nair, A. R., Karthick, T., Shinde, S. K., Kim, D. Y., Sawant, S. N., Jagadale, A. D., Co-precipitation synthesis of pseudocapacitive λ -MnO₂ for 2D MXene (Ti₃C₂T_x) based asymmetric flexible supercapacitor, J. Energy Storage 72 (2023) 108403. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108403>

[82] Huang, X., Li, Y., Yan, X., Zhang, F., Chu, C., Wu, J., Moradian, J. M., Microstructure optimization and electrochemical behavior of in-situ growth Ramsdellite-MnO₂@ NCA-LDH@ CC for supercapacitors and oxygen evolution reaction catalysts, J. Materiomics, 10 (2024) 552-565.

<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2023.08.004>

[83] Liu S., Fan C. Z., Zhang Y., Li C. H., You X. Z., Low-temperature synthesis of Na₂Mn₅O₁₀ for supercapacitor applications, J. Power Sources 196 (2011) 10502-10506. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.014>

[84] Sun, Z., Chen, H., Shu, D., He, C., Tang, S., Zhang, J., Supercapacitive behavior and high cycle stability of todorokite-type manganese oxide with large tunnels, J. Power Sources 203 (2012) 233-242.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.043>

[85] Zhang, X., Sun, X., Zhang, H., Li, C., Ma, Y., Comparative performance of birnessite-type MnO₂ nanoplates and octahedral molecular sieve (OMS-5) nanobelts of manganese dioxide as electrode materials for supercapacitor application, *Electrochim. Acta* 132 (2014) 315-322.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.176>

[86] Ghodbane, O., Pascal, J. L., Favier, F, Microstructural effects on charge-storage properties in MnO₂-based electrochemical supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1130-1139. <https://doi.org/10.1021/am900094e>

[87] Tang, X. N., Zhu, S. K., Ning, J., Yang, X. F., Hu, M. Y., Shao, J. J., Charge storage mechanisms of manganese dioxide-based supercapacitors: A review, *New Carbon Mater.* 36 (2021) 702-710. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(21\)60082-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(21)60082-3)

[88] Augustyn V., Simon P., Dunn B., Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 1597–1614.

<https://doi.org/10.1039/C3EE44164D>

[89] Chen, G. Z., Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores, *Int. Mater. Rev.* 62 (2017) 173–202.

<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1240914>

[90] Guo, Y., Wei, Y., Li, H., Zhai, T., Layer structured materials for advanced energy storage and conversion, *Small* 13 (2017) 1701649.

<https://doi.org/10.1002/smll.201701649>

[91] Zhang, A., Zhao, R., Hu, L., Yang, R., Yao, S., Wang, S., Yan, Y. M., Adjusting the coordination environment of Mn enhances supercapacitor performance of MnO₂, *Adv. Energy Mater.* 11 (2021) 2101412. <https://doi.org/10.1002/aenm.202101412>

[92] Forghani, M., McCarthy, J., Cameron, A. P., Davey, S. B., Donne, S. W., Semiconductor properties of electrodeposited manganese dioxide for electrochemical capacitors: mott-schottky analysis. *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 020508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abdde2>

- [93] Post, J. E., Heaney, P. J., Neutron and synchrotron X-ray diffraction study of the structures and dehydration behaviors of ramsdellite and “groutellite”, *American Mineralogist* 89 (2004) 969-975. <https://doi.org/10.2138/am-2004-0706>
- [94] Paik, Y., Osegovic, J. P., Wang, F., Bowden, W., Grey, C. P., ²H MAS NMR studies of the manganese dioxide tunnel structures and hydroxides used as cathode materials in primary batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9367–9377.
<https://doi.org/10.1021/ja015999k>
- [95] Albering, J.H. (2011). Structural Chemistry of Manganese Dioxide and Related Compounds. In *Handbook of Battery Materials* (eds C. Daniel and J.O. Besenhard). <https://doi.org/10.1002/9783527637188.ch3>
- [96] Yang, X., Qiao, Z., Liu, F., Yang, S., Zhang, L., Cao, B., In-depth study of electrochemical capacitor performance of MnO₂ during phase transition from Ramsdellite-MnO₂ to Birnessite-MnO₂. *Electrochim. Acta* 280 (2018) 77–85.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.110>
- [97] He, M., Zheng, Y., Du, Q., Electrodeposition of polypyrrole/MnO₂ nanocomposite on graphite felt as free-standing electrode for supercapacitors, *Nano* 8 (2013) 1350020. <https://doi.org/10.1142/S1793292013500203>
- [98] Cao, J., Yan, C., Chai, Z., Wang, Z., Du, M., Li, G., Deng, H., Laser-induced transient conversion of rhodochrosite/polyimide into multifunctional MnO₂/graphene electrodes for energy storage applications. *J. Colloid Interface Sci.* 653 (2024) 606–616. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.09.083>
- [99] Ding, Y., Wang, L., Yang, L., Li, X., Fang, H., Peng, J., Yang, L., Laser Patterned In-Plane Asymmetric MXene//LIG@ MnO Microsupercapacitor for Self-Powered Pressure Detection Systems, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 17 (2025) 21713-21724. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c20108>
- [100] Samancioglu, Y., Fundamental Differences Between Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). *Current Studies in Basic Sciences, Engineering and Technology* 159 (2023)

[101] Fetisov, G. V., X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials: progress and achievements, *Phys.-Usp.* 63 (2020) 2.

<https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.10.038435>

[102] Klopogge, J. T., *Handbook of Mineral Spectroscopy, Volume 2: Infrared Spectra*. Elsevier (2023). <https://doi.org/10.1016/C2015-0-01716-6>

[103] Sharma, B., Das, C., Mattaparthi, V. S. K., *Raman Spectroscopy*. In *Advanced Biophysical Techniques in Biosciences* Springer Nature Switzerland (2025) 327-341.

<https://doi.org/10.1007/978-3-031-94551-9>

[104] Jubu, P. R., Obaseki, O. S., Ajayi, D. I., Danladi, E., Chahrour, K. M., Muhammad, A., Yam, F. K., Considerations about the determination of optical band gap from diffuse reflectance spectroscopy using the Tauc plot. *J. Opt.* 53 (2024) 5054–5064. <https://doi.org/10.1007/s12596-024-01741-0>

[105] Noh, H. W., Karati, A., Nlebedim, I. C., Shrotriya, P., Direct Writing of graphene/graphitic foam through picosecond pulsed laser-induced transformation of soluble polyimide suspension, *Carbon Trends* 17 (2024) 100399.

<https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100399>

[106] Chen, X., Gan, K. W., Pu, S. H., Jalalvand, M., Hamilton, A. R., Piezoresistive laser-induced graphene as a low-cost strain sensor for composite structures, *Sens. Actuators A Phys.* 382 (2025) 116776. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2025.116776>

[107] Kumar, A., Giubileo, F., Faella, E., Passacantando, M., Kabil, F. K., Aydemir, N., Di Bartolomeo, A., 3D porous laser-induced graphene coated sponges for field emission devices and temperature/pressure sensors, *Diamond Relat. Mater.* 155 (2025) 112471. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112471>

[108] Babak, F., Abolfazl, H., Alimorad, R., Parviz, G., Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites, *Sci. World J.* 1 (2014) 276323. <https://doi.org/10.1155/2014/276323>

- [109] Wu, Z. S., Ren, W., Gao, L., Liu, B., Zhao, J., Cheng, H. M., Efficient synthesis of graphene nanoribbons sonochemically cut from graphene sheets, *Nano Res.* 3 (2010) 16-22. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-1003-7>
- [110] Chen, S., Zhu, J., Wu, X., Han, Q., Wang, X., Graphene oxide-MnO₂ nanocomposites for supercapacitors, *ACS nano* 4 (2010) 2822-2830.
<https://doi.org/10.1021/nn901311t>
- [111] Qiu, G., Wang, J., Zhao, W., Feng, X., Tan, W., Zhang, Q., Liu, F., Shape-controlled Synthesis of Nanostructure Ramsdellite-type Manganese Oxide at Atmospheric Pressure, *Chin. J. Chem.*, 28 (2010) 2301-2307.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.201090125>
- [112] Sidoli, M., Magnani, G., Fornasini, L., Scaravonati, S., Morengi, A., Vezzoni, V., Pontiroli, D. Defective graphene decorated with TiO₂ nanoparticles as negative electrode in Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 958 (2023) 170420.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170420>
- [113] Srivastava, M. K., Wang, Y., Kemper, A. F., Cheng, H. P., Density functional study of gold and iron clusters on perfect and defected graphene, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 165444. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.165444>
- [114] Yuan, J., Laubernds, K., Zhang, Q., Suib, S. L. Self-assembly of microporous manganese oxide octahedral molecular sieve hexagonal flakes into mesoporous hollow nanospheres, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 4966-4967.
<https://doi.org/10.1021/ja0294459>
- [115] Gutić, S., Dobrota, A. S., Gavrilov, N., Baljzović, M., Pašti, I. A., Mentus, S. V., Surface charge storage properties of selected graphene samples in pH-neutral aqueous solutions of alkali metal chlorides particularities and universalities, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 8662-8682. <https://doi.org/10.20964/2016.10.47>
- [116] Siburian, R., Sihotang, H., Raja, S. L., Supeno, M., Simanjuntak, C., New route to synthesise of graphene nano sheets, *Orient. J. Chem.* 34 (2018) 182.

<https://doi.org/10.13005/ojc/340120>

[117] Kottegoda, I. R., Idris, N. H., Lu, L., Wang, J. Z., Liu, H. K., Synthesis and characterization of graphene–nickel oxide nanostructures for fast charge–discharge application, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 5815-5822.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.143>

[118] Cao, Y. C., Wei, W., Liu, J., You, Q., Liu, F., Lan, Q., Zhao, J., The preparation of graphene reinforced poly (vinyl alcohol) antibacterial nanocomposite thin film, *Int. J. Polym. Sci.* 1 (2015) 407043. <https://doi.org/10.1155/2015/407043>

[119] Sakunphokesup K., Kongkengkri P., Pongwisuthiruchte A., Aumnate C., Potiyaraj P., Graphene-enhanced ABS for FDM 3D printing: effects of masterbatch preparation techniques, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 600 (2019) 012001.

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/600/1/012001>

[120] Gürünlü, Betül, Mahmut Bayramoğlu, Green synthesis of graphene in molten salt media, *J. Int. Sci. Publ: Mater. Methods Technol.* 12 (2018) 303-309.

[121] Lee, S. Y., Huang, E. W., Woo, W., Yoon, C., Chae, H., Yoon, S. G., Dynamic strain evolution around a crack tip under steady-and overloaded-fatigue conditions, *Metals* 5 (2015) 2109-2118. <https://doi.org/10.3390/met5042109>

[122] Huang, X., Liu, X., Li, H., Zhao, Q., Ma, T., Revealing the real charge carrier in aqueous zinc batteries based on polythiophene/manganese dioxide cathode. *Small Structures* 4 (2023) 2200221. <https://doi.org/10.1002/sstr.202200221>

[123] Bernardini, S., Bellatreccia, F., Della Ventura, G., Ballirano, P., Sodo, A., Raman spectroscopy and laser-induced degradation of groutellite and ramsdellite, two cathode materials of technological interest, *RSC Adv.* 10 (2020) 923-929.

<https://doi.org/10.1039/C9RA08662E>

[124] Julien, C., Massot, M., Rangan, S., Lemal, M., Guyomard, D., Study of structural defects in γ -MnO₂ by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 223-228. <https://doi.org/10.1002/jrs.838>

- [125] Li, Z., Deng, L., Kinloch, I. A., Young, R. J., Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Prog. Mater. Sci.* 135 (2023) 101089. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101089>
- [126] Chusuei, C. C., Nepal, R. C., Role of defects and exposed graphene in carbon nanomaterial-based electrocatalysts, *New J. Chem.* 48 (2024) 260-267.
<https://doi.org/10.1039/D3NJ04054B>
- [127] Madito, M. J., Revisiting the Raman disorder band in graphene-based materials: A critical review, *Vib. Spectrosc.* (2025) 103814.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2025.103814>
- [128] Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Pimenta, M. A., General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006).
<https://doi.org/10.1063/1.2196057>
- [129] Zhong, J. H., Zhang, J., Jin, X., Liu, J. Y., Li, Q., Li, M. H., Ren, B., Quantitative correlation between defect density and heterogeneous electron transfer rate of single layer graphene. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16609-16617.
<https://doi.org/10.1021/ja508965w>
- [130] Piazzzi, M., Croin, L., Vittone, E., Amato, G., Laser-induced etching of few-layer graphene synthesized by Rapid-Chemical Vapour Deposition on Cu thin films. *SpringerPlus* 1 (2012) 52. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-1-52>
- [131] Schuepfer, D. B., Badaczewski, F., Guerra-Castro, J. M., Hofmann, D. M., Heiliger, C., Smarsly, B., Klar, P. J., Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy, *Carbon* (2020) 161, 359-372.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.094>
- [132] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Tour, J. M., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS nano* 4 (2010) 4806-4814.

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110938>

[133] Hayyan, M., Abo-Hamad, A., AlSaadi, M. A., Hashim, M. A., Functionalization of graphene using deep eutectic solvents, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 324.

<https://doi.org/10.1186/s11671-015-1004-2>

[134] Pingale, A. D., Owhal, A., Katarkar, A. S., Belgamwar, S. U., Rathore, J. S., Facile synthesis of graphene by ultrasonic-assisted electrochemical exfoliation of graphite, *Mater. Today Proc.* 44 (2021) 467-472.

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.045>

[135] Guo, H. L., Wang, X. F., Qian, Q. Y., Wang, F. B., Xia, X. H., A green approach to the synthesis of graphene nanosheets, *ACS nano* 3 (2009) 2653-2659.

<https://doi.org/10.1021/nn900227d>

[136] Guerrero-Contreras, J., Caballero-Briones, F., Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method, *Mater. Chem. Phys.* 153 (2015) 209-220.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>

[137] Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W., Voon, C. H., Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence, *Procedia Eng.* 184 (2017) 469-477.

<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>

[138] Liou, Y. J., Huang, W. J., High temperature phase transitions of graphene oxide paper from graphite oxide solution. *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 1088-1091.

<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.08.006>

[139] Zeng, F., Sun, Z., Sang, X., Diamond, D., Lau, K. T., Liu, X., Su, D. S., In situ one-step electrochemical preparation of graphene oxide nanosheet-modified electrodes for biosensors, *ChemSusChem* 4 (2011) 1587-1591.

<https://doi.org/10.1002/cssc.201100319>

[140] Julien, C. M., Massot, M. Vibrational spectroscopy of electrode materials for rechargeable lithium batteries: III. Oxide frameworks. Proc. Int. Workshop Adv. Tech. Energy Sources Investig. Test. (2004) 1-17.

[141] Hastuti, E., Subhan, A., Amonpattaratkit, P., Zainuri, M., Suasmoro, S., The effects of Fe-doping on MnO₂: phase transitions, defect structures and its influence on electrical properties. RSC advances 11 (2021) 7808-7823.

<https://doi.org/10.1039/d0ra10376d>

[142] Banov, B., Momchilov, A., Massot, M., Julien, C. M., Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries V. Local structure of Li_{0.3}MnO₂. Mater. Sci. Eng. B 100 (2003) 87-92. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00079-5)

[143] Zhang, H., Wu, A., Fu, H., Zhang, L., Liu, H., Zheng, S., Xu, Z., Efficient removal of Pb (II) ions using manganese oxides: the role of crystal structure. RSC advances 7 (2017) 41228-41240. <https://doi.org/10.1039/C7RA05955H>

[144] Bernardini, S., Bellatreccia, F., Casanova Municchia, A., Della Ventura, G., Sodo, A., Raman spectra of natural manganese oxides. J. Raman Spectrosc. 50 (2019) 873-888. <https://doi.org/10.1002/jrs.5583>

[145] Cockayne E., Li L., First-principles DFT+U studies of the atomic, electronic, and magnetic structure of α -MnO₂ (cryptomelane), Chem. Phys. Lett. 544 (2012) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.061>

[146] Erbe A., Tesch M. F., Rüdiger O., Kaiser B., DeBeer S., Rabe M., Operando studies of Mn oxide based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, Phys. Chem. Chem. Phys. 25 (2023) 26958–26971. <https://doi.org/10.1039/D3CP02384B>

[147] Nawishta Jabeen, Qiuying Xia, Serguei V. Savilov, Sergey M. Aldoshin, Yan Yu, Hui Xia, Enhanced Pseudocapacitive Performance of α -MnO₂ by Cation Preinsertion. Appl. Mater. Interfaces 8 (2026) 33732-33740.

<https://doi.org/10.1021/acsami.6b12518>

[148] Dang S., Wen Y., Qin T., Hao J., Li H., Huang J., Peng S., Nanostructured manganese dioxide with adjustable $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ratio for flexible high-energy quasi-solid supercapacitors, Chem. Eng. J. 396 (2020) 125342.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125342>

[149] Douard C., Athouël L., Brown D., Crosnier O., Rebmann G., Schilling O., Brousse T., Electrode design for MnO_2 -based aqueous electrochemical capacitors: influence of porosity and mass loading, Materials 14 (2021) 2990.

<https://doi.org/10.3390/ma14112990>

[150] Liu J., Bao J., Zhang X., Gao Y., Zhang Y., Liu L., Cao Z., MnO_2 -based materials for supercapacitor electrodes: challenges, strategies and prospects, RSC Adv. 12 (2022) 35556–35578. <https://doi.org/10.1039/D2RA06664E>

[151] Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., Zhang, J., A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7484-7539.

<https://doi.org/10.1039/C5CS00303B>

[152] M. Oldenburger, B. Bedürftig, A. Gruhle, Grimsman, E. Richter, R. Findeisen, A. Hintennach. Investigation of the low frequency Warburg impedance of Li-ion cells by frequency domain measurements. J. Energy Storage 21 (2019) 272-280.

<https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.029>

[153] Ghodbane, O., Ataherian, F., Wu, N. L., Favier, F, In situ crystallographic investigations of charge storage mechanisms in MnO_2 -based electrochemical capacitors. J. Power Sources 206 (2012) 454-462

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.103>

[154] Siaminau U.V., Aniskevich Y. M., Ragoisha G.A, Strelsov E.A. MnO_2 electrodeposition at the positive electrode of zinc-ion aqueous battery containing Zn^{2+} and Mn^{2+} cations. J. Solid. State Electrochem. 27 (2023) 1911-1918.

<https://doi.org/10.1007/s10008-023-05467-0>

Anexos

El espesor activo (AT por sus siglas en inglés “active thickness”), que corresponde a la profundidad alcanzada por los iones dentro de la estructura cristalina, se determinó utilizando la Ecuación A1 bajo el supuesto de un proceso de transferencia de un electrón. En esta expresión, “ Q_D ” representa la carga difusiva en $C\ cm^{-2}$, “ MM ” el peso molecular del material activo en $g\ mol^{-1}$, “ S ” el área geométrica del material activo en cm^2 , “ F ” la constante de Faraday, “ $\#e^-$ ” el número de electrones transferidos y ρ la densidad del material activo en $g\ cm^{-3}$. Posteriormente se normaliza con respecto al parámetro cristalográfico c para expresar el resultado en número de celdas unitarias.

$$AT = \frac{Q_D MM}{\#e^- SF \rho} \quad \text{Ecuación A1}$$

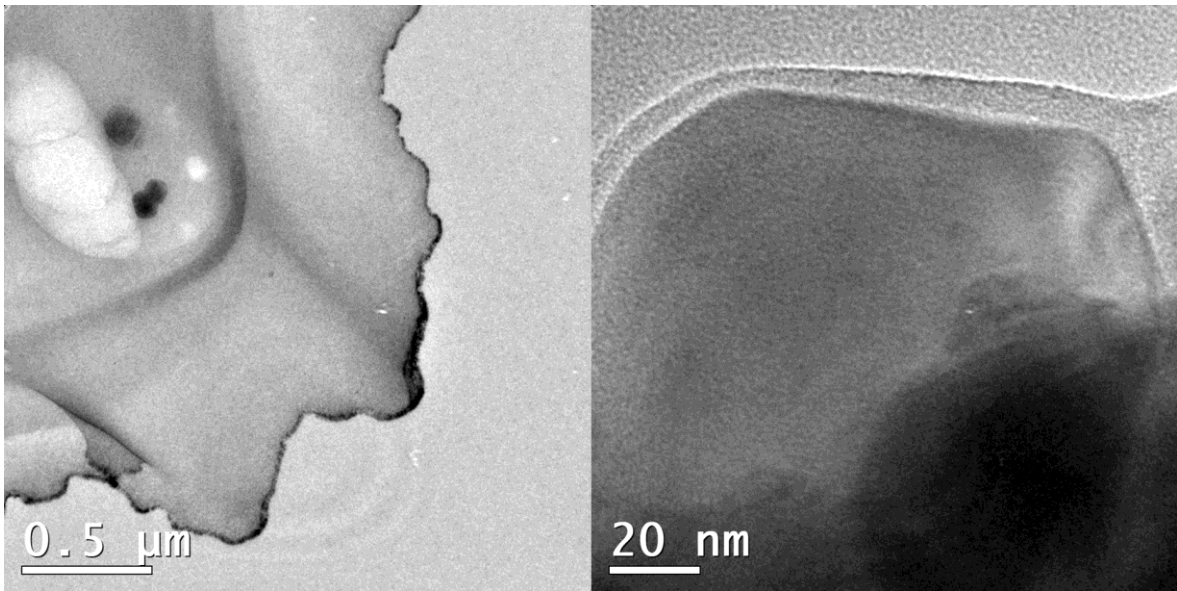


Figura A1. Imágenes TEM de grafeno inducido por láser a baja magnificación y en alta resolución.

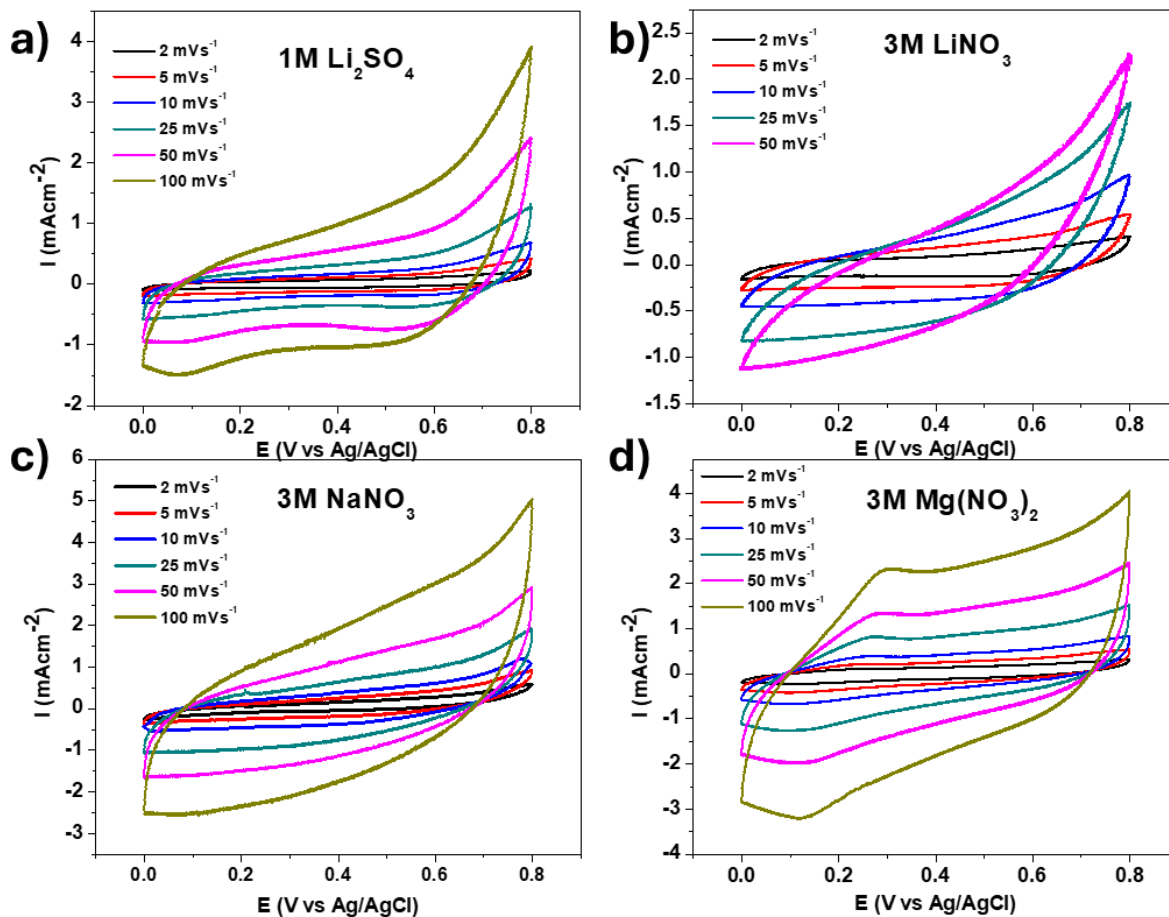


Figura A2. Voltamogramas cíclicos registrados a velocidades de barrido de 2 a 100 mV s^{-1} para electrodos de 0.5M $\text{MnO}_2/\text{grafeno}$, medidos en electrolitos a) 1 M Li_2SO_4 , b) 3 M LiNO_3 , c) 3 M NaNO_3 y d) 3 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

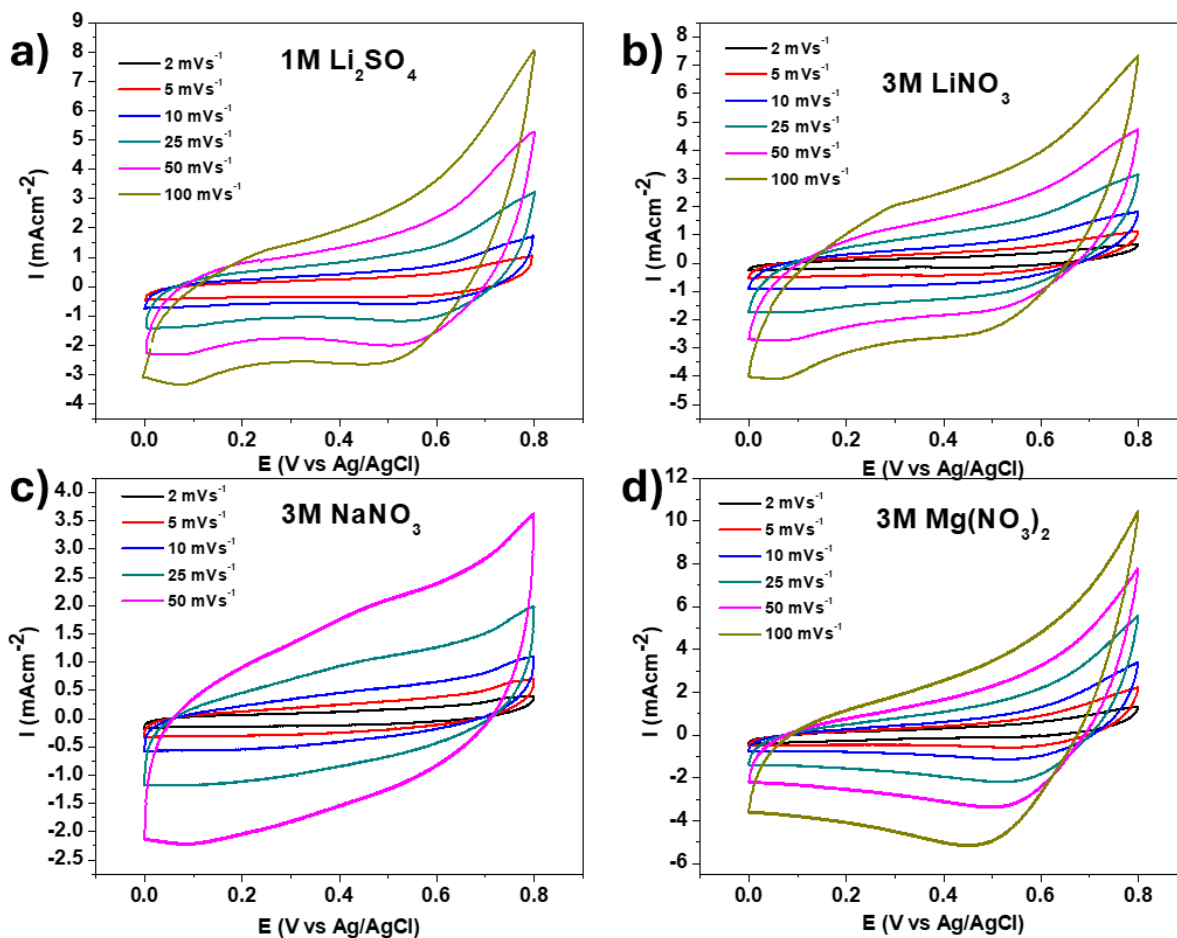


Figura A3. Voltamogramas cíclicos registrados a velocidades de barrido de 2 a 100 mV s^{-1} para electrodos de 1M $\text{MnO}_2/\text{grafeno}$, medidos en electrolitos a) 1 M Li_2SO_4 , b) 3 M LiNO_3 , c) 3 M NaNO_3 y d) 3 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

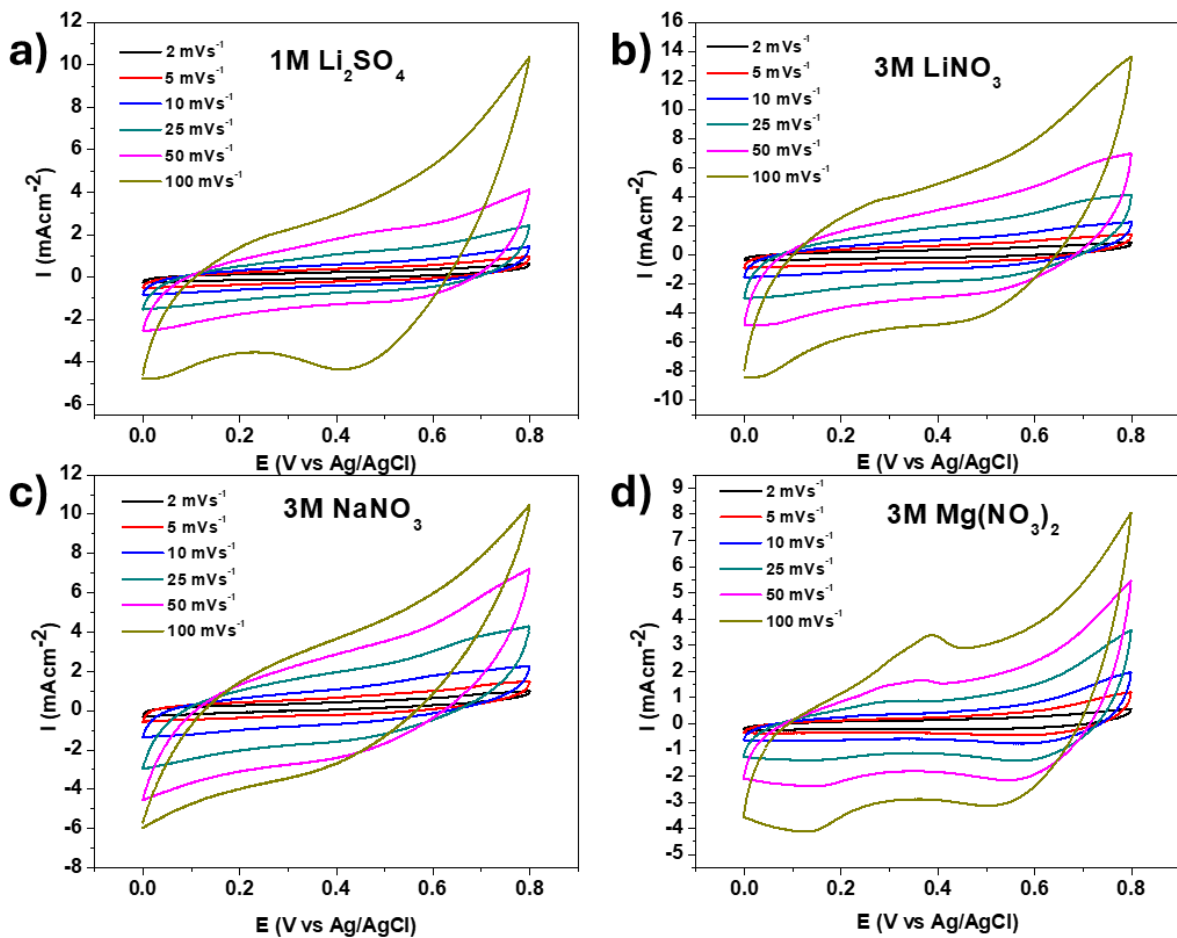


Figura A4. Voltamogramas cíclicos registrados a velocidades de barrido de 2 a 100 mV s⁻¹ para electrodos de 2M MnO₂/grafeno, medidos en electrolitos a) 1 M Li₂SO₄, b) 3 M LiNO₃, c) 3 M NaNO₃ y d) 3 M Mg(NO₃)₂.

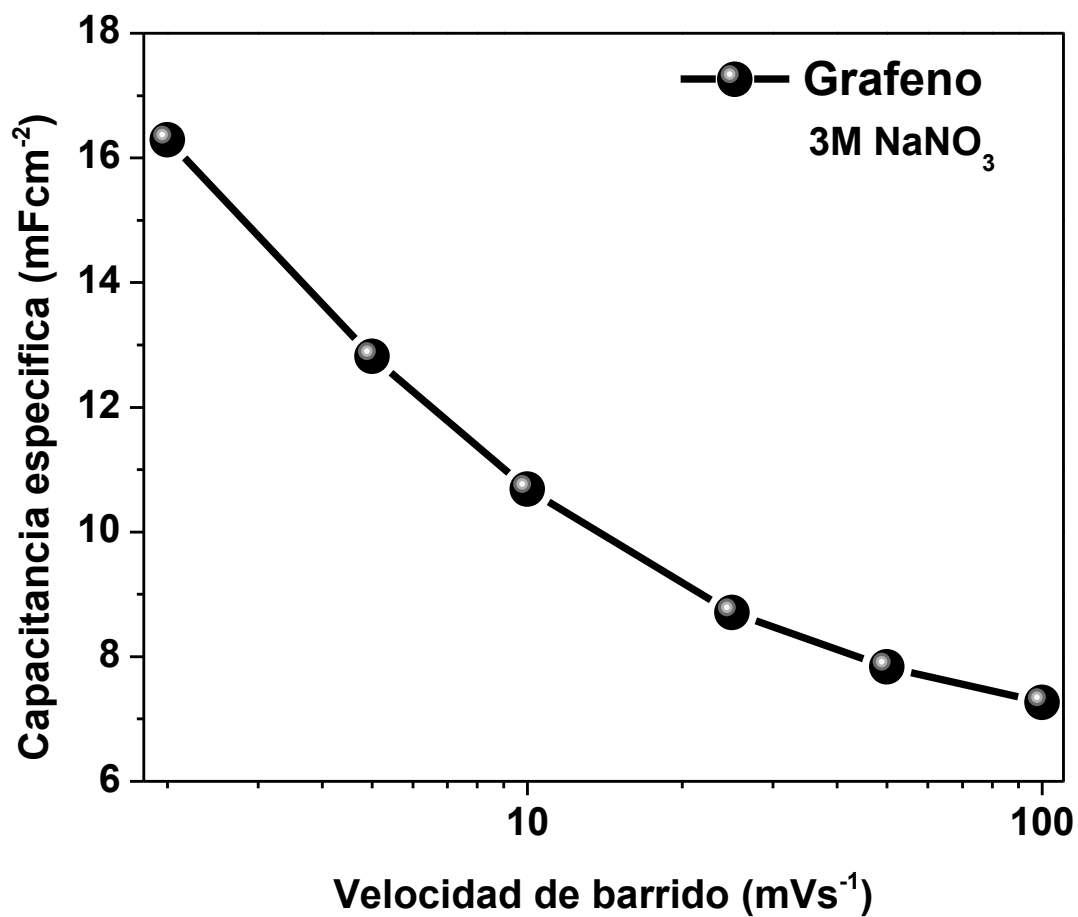


Figura A5. Capacitancia específica en función de la velocidad de barrido para la muestra de grafeno.

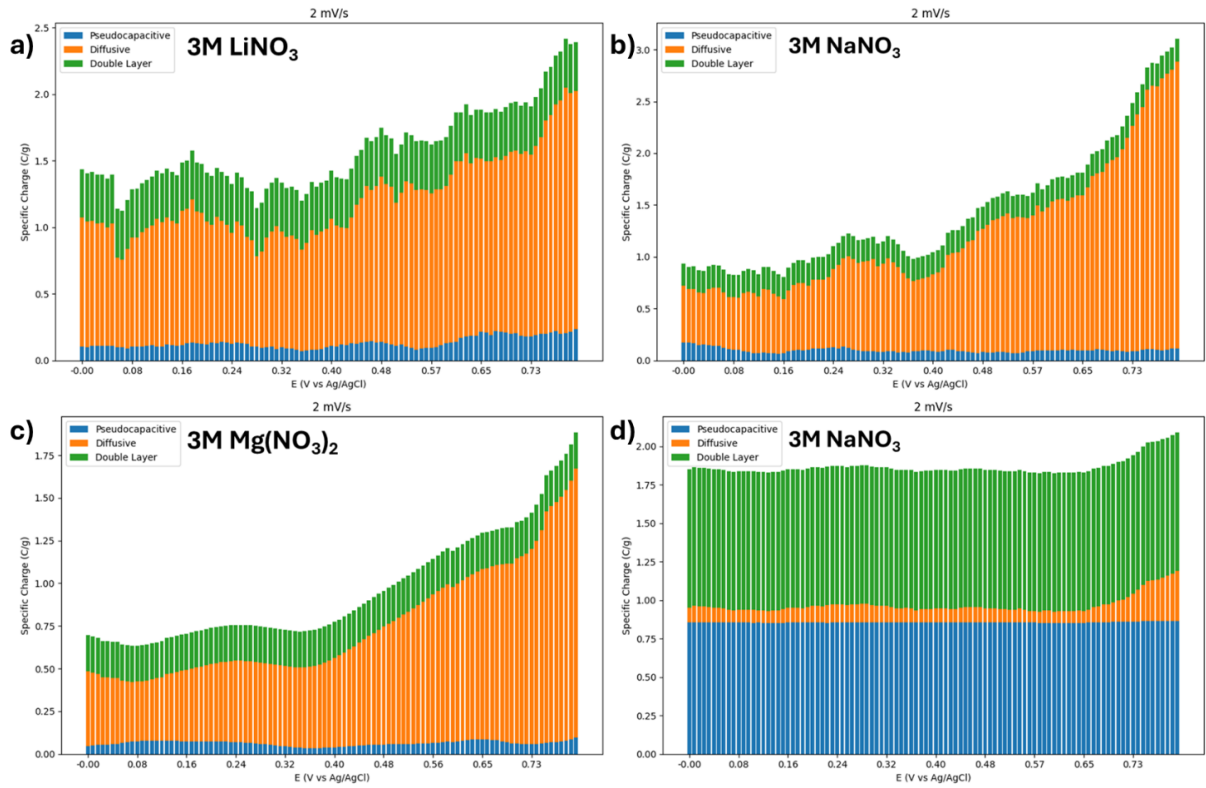


Figura A6 . Carga específica en función del voltaje aplicado del nanocompuesto 2M MnO₂/grafeno en: a) 3 M LiNO₃, b) 3 M NaNO₃, c) 3 M Mg(NO₃)₂, así como de la muestra de grafeno en d) 3 M NaNO₃.

Tabla A1. Parámetros obtenidos a partir del ajuste del circuito eléctrico equivalente a los espectros Nyquist de la Figura 33 a-b.

Parámetro	2M R-MnO ₂ /grafeno	1M R-MnO ₂ /grafeno	0.5M R-MnO ₂ /grafeno
	1 M Li ₂ SO ₄		
R1 (Ω cm ²)	6.37	6.31	7.28
CPE1-T (F s ⁿ cm ⁻²)	4.70x10 ⁻⁴	2.78x10 ⁻⁴	6.79x10 ⁻⁴
CPE1-P	0.65	0.75	0.58
R2 (Ω cm ²)	15.16	109	28.61
CPE2-T (F s ⁿ cm ⁻²)	0.01	5.83x10 ⁻³	6.48x10 ⁻³
CPE2-P	0.83	0.54	0.70
R3 (Ω cm ²)	585.8	1.05	0.20
Ws1-R (Ω cm ² s ^{1/2})	3893	1191	436.3
Ws1-T (s)	1.53x10 ⁻⁶	4.84x10 ⁻³	5.04x10 ⁻³
Ws1-P	1.90	0.99	0.99
	3 M LiNO ₃		
R1 (Ω cm ²)	2.69	2.30	-
CPE1-T (F s ⁿ cm ⁻²)	3.91x10 ⁻³	0.02	-
CPE1-P	0.58	0.43	-
R2 (Ω cm ²)	4.47	6.39	-
CPE2-T (F s ⁿ cm ⁻²)	0.01	0.02	-
CPE2-P	0.74	0.93	-
R3 (Ω cm ²)	161	0.23	-
Ws1-R (Ω cm ² s ^{1/2})	3394	285.7	-
Ws1-T (s)	4.12	14.24	-

Ws1-P	0.75	0.49	-
-------	------	------	---

R1: caída óhmica; R2, CPE1: resistencia de transferencia de carga de la intercalación de Li^+ en los nanocompuestos y capacitancia de doble capa; R3, CPE2: resistencia y capacitancia asociadas a las películas de nanocompuestos; Ws1-R: coeficiente de Warburg; Ws1-T: tiempo de difusión característico; Ws1-P: exponente de Warburg. X-T (término del coeficiente) y X-P (exponente).