

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**PREPARACIÓN DE SUPERCAPACITORES ASIMÉTRICOS
BASADOS EN GRAFENO Y δ -MnO₂**

POR

CÉSAR ALÁN GONZÁLEZ WALLMARK

T E S I S

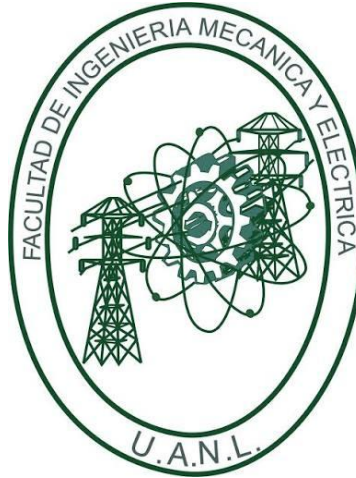
**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA**

AGOSTO 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**PREPARACIÓN DE SUPERCAPACITORES ASIMÉTRICOS
BASADOS EN GRAFENO Y δ -MnO₂**

POR

CÉSAR ALÁN GONZÁLEZ WALLMARK

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

AGOSTO 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 Supercapacitores Asimétricos Basados en Grafeno y $\delta\text{-MnO}_2$ ", realizada por el estudiante César Alán González Wallmark, con número de matrícula 1895337, 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

Dra. Claudia Rosa Santiago Ramírez
Co-director

Dr. Luis Alberto López Pavón
Revisor

Dr. Luis Arturo Reyes Osorio
Revisor

Dra. María de Lourdes Maya Treviño
Revisor



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

**SECRETARÍA DE
ESTUDIOS DE
POSGRADO**

Institución 190001

Programa 557511

Acta Núm. 4739

Ciudad Universitaria, a 20/08/2026

Revisión 1

Vigente a partir del 14 de Mayo 2026

Índice

1. Introducción	11
2. Antecedentes	12
2.1. Contexto energético actual	12
2.1.1 Supercapacitores.....	14
2.1.2 Supercapacitores en electromovilidad	17
2.2 Mecanismos de almacenamiento en supercapacitores	21
2.2.1 Doble capa eléctrica	22
2.2.2 Pseudocapacitancia	23
2.2.3 Intercalación de iones.....	24
2.3 Materiales para electrodos en supercapacitores	25
2.3.1 Clasificación de supercapacitores	26
2.3.2 Birnesita	27
2.3.3 Grafeno	32
2.4 Hipótesis.....	37
2.5 Propuesta	37
2.6 Objetivos.....	38
2.6.1 Objetivo general	38
2.6.2 Objetivos específicos.....	38
3. Procedimiento experimental.....	38
4. Resultados	45
4.1 Grafeno y Grafeno-ARS	45
4.1.1 Espectroscopía Raman	45
4.1.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	46
4.1.3 Microscopía electrónica de barrido.....	47
4.1.4 Voltamperogramas cíclicos a 2mVs^{-1} (-0.8 a 0 V):	49
4.1.5 Capacitancias específicas	53
4.1.6 Porcentajes de retención.....	54
4.2 Mg- δ -MnO ₂ y δ -MnO ₂ -ARS	55
4.2.1 Difracción de Rayos-x	56

4.2.2 Espectroscopía Raman	57
4.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	59
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido	60
4.2.5 Voltamperogramas cíclicos a 2mVs^{-1} (0 a 0.8 V).....	61
4.2.7 Porcentajes de retención (0 a 0.8 V)	71
4.2.8 Voltamperogramas cíclicos a 2mVs^{-1} (0 a 1 V).....	73
4.2.9 Capacitancias específicas (0 a 1 V)	79
4.2.10 Porcentajes de retención (0 a 1 V)	82
4.3 Supercapacitor asimétrico	83
4.3.1 Voltamperometrías cíclicas	84
4.3.2 Capacitancias específicas y porcentajes de retención	86
4.3.3 Cronoamperometrías.....	89
4.3.4 Gráfica de Ragone	92
5. Conclusiones	93
6. Bibliografía	94

Índice de Figuras

Figura 1. Comparativa sobre los diferentes sistemas para manejo de energía.....	16
Figura 2. Áreas de la industria donde los supercapacitores pueden usarse.....	17
Figura 3. Esquema de frenado regenerativo en automóviles	19
Figura 4. Tren motriz de un automóvil eléctrico apoyado por supercapacitores	20
Figura 5. Toyota Supra-HVR (izquierda) y Lamborghini Sián (derecha).	21
Figura 6. Los tres mecanismos de almacenamiento energético posibles en supercapacitores.	22
Figura 7. Diagrama de la doble capa eléctrica en la superficie de un electrodo.	23
Figura 8. Diagrama representativo del mecanismo de pseudocapacitancia por actividad redox en la superficie del electrodo (izquierda) y por proceso de intercalación (derecha).	24
Figura 9. Clasificación de supercapacitores por los materiales usados para sus electrodos.	25
Figura 10. Supercapacitor simétrico (izquierda), asimétrico capacitivo (centro) e híbrido (derecha).	27
Figura 11. Estructuras cristalinas de óxidos de manganeso.	28
Figura 12. Diagrama de flujo de la metodología experimental.	39
Figura 13. Película de grafeno.	42
Figura 14. Ejemplo de electrodo antes de hacer una prueba.	43
Figura 15. Configuración para realización de pruebas en el potenciostato.	43
Figura 16. Espectros Raman de Grafeno y Grafeno-ARS.	46

Figura 17. Espectros FTIR de Grafeno-ARS.....	47
Figura 18. Microscopía electrónica de barrido de grafeno (izquierda) y grafeno-ARS (derecha).....	48
Figura 19. Distribución de tamaños de grafeno (izquierda) y grafeno-ARS (derecha). .	49
Figura 20. Cambio electroquímico que experimenta la molécula de ARS (10.1016/j.dyepig.2011.04.011).	50
Figura 21. Voltamperometrías cíclicas de grafeno y grafeno-ARS en nitrato de litio (izquierda) y nitrato de potasio (derecha).	52
Figura 22. Voltamperometrías cíclicas de grafeno y grafeno-ARS en nitrato de sodio (izquierda) y nitrato de magnesio (derecha).....	52
Figura 23. Voltamperometrías cíclicas de grafeno y grafeno-ARS en sulfato de litio (izquierda) y sulfato de sodio (derecha).....	53
Figura 24. Capacitancias específicas de grafeno (izquierda) y grafeno-ARS (derecha).54	
Figura 25. Porcentajes de retención de grafeno (izquierda) y grafeno-ARS (derecha). .55	
Figura 26. Difracción de rayos-X de δ -MnO ₂ -ARS, Mg- δ -MnO ₂ y patrón de rayos-x de Mg- δ -MnO ₂ de literatura.....	57
Figura 27. Espectros Raman de Mg- δ -MnO ₂ y δ -MnO ₂ -ARS.....	58
Figura 28. Espectros FTIR de Mg- δ -MnO ₂ y δ -MnO ₂ -ARS.	60
Figura 29. Microscopías electrónicas de barrido de Mg- δ -MnO ₂ (izquierda) y δ -MnO ₂ -ARS (derecha).	61
Figura 30. Distribución de tamaños de Mg- δ -MnO ₂ (izquierda) y δ -MnO ₂ -ARS (derecha).	61
Figura 31. Voltamperometrías cíclicas a 2 mV s ⁻¹ de Mg- δ -MnO ₂ y δ -MnO ₂ -ARS en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.	64
Figura 32. Voltamperometrías cíclicas a 2, 5, 10, 25, 50 y 100 mV s ⁻¹ de Mg- δ -MnO ₂ en ventana de 0.8 V en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.	68
Figura 33. Voltamperometrías cíclicas a 2, 5, 10, 25, 50 y 100 mV s ⁻¹ de δ -MnO ₂ -ARS en ventana de 0.8 V en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.	69
Figura 34. Capacitancias específicas de Mg- δ -MnO ₂ (izquierda) y δ -MnO ₂ -ARS (derecha).....	71
Figura 35. Capacitancias específicas de Mg- δ -MnO ₂ (izquierda) y δ -MnO ₂ -ARS (derecha).....	73
Figura 36. Voltamperometrías cíclicas a 2 mV s ⁻¹ de Mg- δ -MnO ₂ y δ -MnO ₂ -ARS en una ventana de 0 a 1 V en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.	77
Figura 37. Voltamperometrías cíclicas a 2, 5, 10, 25, 50 y 100 mV s ⁻¹ de Mg- δ -MnO ₂ en ventana de 0.8 V en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.	78
Figura 38. Capacitancias específicas de Mg- δ -MnO ₂ (izquierda) y δ -MnO ₂ -ARS (derecha).....	82
Figura 39. Porcentajes de retención de Mg- δ -MnO ₂ (izquierda) y δ -MnO ₂ -ARS (derecha).	83
Figura 40. <i>Setup</i> experimental de la celda SwageLock para el supercapacitor asimétrico.	84

Figura 41. Ventana completa de potencial del supercapacitor asimétrico.	86
Figura 42. Capacitancias específicas del dispositivo.	88
Figura 43. Porcentaje de retención de carga después de pruebas de estabilidad cíclica del dispositivo.	89
Figura 44. Cronoamperometrías realizadas en el dispositivo, se muestran las mejores tres corrientes de las pruebas: a) 2 mA, b) 1 mA y c) 0.5 mA.....	91
Figura 45. Gráfica de Ragone del dispositivo construido.	93

RESUMEN

Nombre: César Alán González Wallmark

Fecha de Graduación Junio del 2026

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

Título de la Tesis: PREPARACIÓN DE SUPERCAPACITORES ASIMÉTRICOS BASADOS EN GRAFENO y δ -MnO₂.

Número de Páginas: 97
Ingeniería

Candidato para el posgrado en Ciencias de la

Área del Estudio: Almacenamiento de Energía

Propósito del Estudio:

El propósito de este estudio fue la síntesis y uso de los materiales nanoestructurados grafeno y δ -MnO₂ para su modificación con la molécula orgánica ARS y posterior preparación como electrodos en capacitores electroquímicos y así estudiar su aplicación y efectividad en el área de almacenamiento de energía.

Contribuciones y conclusiones:

Se logró la síntesis de δ -MnO₂ por medio del método de coprecipitación con nitrato de magnesio, obteniendo una birnesita en estado cristalino monoclinico. Esta birnesita fue después intercalada por medio de sonicación con la molécula orgánica Alizarin Red S (ARS), determinando después de eso una pérdida del ion de magnesio en el material. Estos dos materiales fueron estudiados en cuanto su actividad electroquímica se refiere, probando con seis electrolitos diferentes y dos ventanas de voltaje posibles. Se determinó que la birnesita de magnesio obtuvo una mayor capacitancia de 229 F g⁻¹ con una retención del 97% después de 5000 ciclos, específicamente en el electrolito de 3M Mg(NO₃)₂, esto por la compatibilidad estructural del material y las reacciones redox inducidas por la intercalación de los iones Mg²⁺. Se intercaló mediante sonicación la molécula de ARS en grafeno, obteniendo un material que, al comparar su actividad electroquímica con electrodos basados en grafeno puro, obtuvo una mayor capacitancia de 82 F g⁻¹. Estos dos materiales fueron usados para preparar un dispositivo supercapacitor asimétrico, el cual fue balanceado por masa y donde se usó el electrolito de 3M Mg(NO₃)₂. Este dispositivo logró alcanzar una capacitancia de 23 F g⁻¹ con un porcentaje de retención de 48% después de 375 ciclos a 2 mV s⁻¹, probando la posibilidad de usar ambos materiales en un dispositivo asimétrico.

Dr. Raúl Lucio Porto _____

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi familia, amigos y todos mis seres queridos por darme fuerzas y apoyarme durante mi maestría, sin ellos no podría haber llegado hasta aquí. Agradezco a mis padres por apoyarme en mis sueños e inspirarme para seguir haciendo lo que amo. A mi hermano y a mi abuela por siempre estar ahí para mí. A mis perritos Cofi y Wanda por motivarme a vivir, los miembros del laboratorio por inspirarme, siempre animarme y sobre todo por volverse mis amigos. Especialmente quiero agradecer a Diana, Gerardo, Johanna, Frank, Osvaldo, Luna, Valeria y Paco por ser los primeros en integrarme a los laboratorios del CIIDIT, enseñarme muchas cosas de la academia y la vida en general, además de volverse mis mejores amigos en esta época. Quiero también agradecer a Claudia y Edgar por acompañarme durante mi entrada a la maestría, inspirarme a trabajar en la ciencia y ser también de mis amigos más cercanos. Por último, quiero agradecerle a mi carro, el Beat por iniciar mi gusto por el mundo automotriz

Quiero agradecer también al Dr. Raúl Lucio Porto por apoyarme y guiarme durante la elaboración de este proyecto, a la FIME por brindarme un espacio académico y científico donde elaborar mis experimentaciones. Además, también quiero agradecer al SECIHTI por la beca proporcionada para llevar a cabo mis estudios de maestría.

1. Introducción

Los autos eléctricos representan una alternativa a los vehículos impulsados a por combustible fósil, los cuales representan una parte importante de la emisión de gases de efecto invernadero a nivel global [1]. Además, los combustibles fósiles enfrentan una crisis de escasez que se agudiza con el paso del tiempo por lo que la demanda de energía, así como su almacenamiento se han vuelto temas prioritarios de investigación [2]. Para que los vehículos eléctricos incrementen su autonomía se requieren mejores sistemas de almacenamiento de energía [3].

La batería es un sistema electroquímico de almacenamiento de energía y es el dispositivo usado de forma principal en los automóviles eléctricos [3]. Sin embargo, estas presentan desventajas relacionadas con los procesos de fabricación, siendo estos dañinos para el medio ambiente [4]. Además, estas tienen una vida útil y tiempos de carga muy limitados [5] [6]. Los supercapacitores son una alternativa para almacenamiento de energía, pero con una densidad energética baja [8]. Debido a esto el enfoque de investigación actual está dirigido a aumentar la capacidad de almacenamiento de estos dispositivos [9].

La implementación de grafeno y birnesita de manganeso intercalada con magnesio ($\text{Mg}-\delta\text{-MnO}_2$) funcionalizados con la molécula orgánica redox Alizarin Red S para la fabricación de electrodos en supercapacitores promete ser una ruta de mejora de su densidad energética y potencia específica gracias a las propiedades eléctricas del grafeno [9], la estructura laminar de la birnesita [10] y las reacciones redox reversibles en la molécula ARS.

En este proyecto se propone el desarrollo de dos materiales que puedan ser utilizados para la fabricación de los electrodos de un supercapacitor asimétrico por impresión 3D, siendo el material para el ánodo basado en grafeno

intercalado con ARS y el material para el cátodo basado en birnesita intercalada con ARS y magnesio. Se harán pruebas electroquímicas de voltamperometría cíclica con estos materiales, tomando en cuenta diferentes configuraciones de ventanas de potencial y posibles electrolitos a usar. Se determinarán las capacitancias alcanzadas a diferentes tasas de escaneo, los porcentajes de retención y la estabilidad de los electrodos puestos a una determinada cantidad de ciclos de carga y descarga y su energía y potencia específica.

2. Antecedentes

En esta sección se encuentran antecedentes de literatura relacionados al contexto actual de almacenamiento de energía y dispositivos supercapacitores. Se incluye una descripción de estos dispositivos, así como de los materiales usados para su fabricación, su funcionamiento y su rendimiento electroquímico.

2.1. Contexto energético actual

En años recientes la situación de producción y almacenamiento de energía ha cobrado importancia debido a elementos clave como la disminución en las reservas de combustible fósil, la búsqueda por disminuir las emisiones de CO₂ y sobre todo los efectos negativos hacia el medio ambiente ligados al uso de combustibles fósiles tradicionales. Esto ha provocado una transición hacia sistemas de producción energética descentralizados con un enfoque en la generación de energía por fuentes renovables, con el propósito de tener independencia energética y métodos de producción de electricidad más limpios [11,12].

Otro punto importante es el aumento en el consumo energético global. En el año 2024 se registró un aumento de 2.2% en el consumo energético global a contraste del año 2023 [13], además, se espera que este consumo tenga un aumento de hasta un 41% para el año 2040 [14]. Esta tendencia, en conjunto con

la transición de sistemas de producción energética indica la necesidad de mejorar los sistemas de almacenamiento para que puedan cubrir las necesidades energéticas del mundo actual, dándole importancia a métodos de producción y materiales más amigables con el medio ambiente, tiempos de carga más cortos en los dispositivos de almacenamiento y el aumento en la cantidad de energía que se pueda almacenar en estos.

Un ejemplo de cómo un mejor rendimiento de estos dispositivos puede ayudar a disminuir la emisión de gases de efecto invernadero es en el almacenamiento de energía sobre producida en temporadas donde tecnologías de generación eólica o por paneles solares tengan un buen rendimiento. Un aumento en la flexibilidad de estos sistemas permitiría usar este excedente de energía en temporadas donde haya escasez energética por un bajo rendimiento de estas fuentes renovables [14].

Actualmente, la batería es uno de los sistemas de almacenamiento de energía más usados, sin embargo, la implementación de estos dispositivos puede llegar a tener un efecto medioambiental negativo, debiéndose esto principalmente a los procesos de extracción de recursos naturales para su fabricación, que dan pie a un aumento en casos de ecotoxicidad y escasez de recursos minerales. [15,16].

Los ciclos de carga y descarga que soportan antes de llegar a una degradación crítica representan un obstáculo presente en el uso de las baterías. En baterías como las basadas en LiFePO_4 , estas pueden soportar hasta 2,100 ciclos de carga y descarga antes de degradar su capacidad de carga eléctrica hasta un 80% de su capacidad de almacenamiento inicial, mientras que en baterías basadas en $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ esta misma degradación ocurre hasta poco más de 1,600 ciclos. Cabe mencionar que, al darse esta degradación a este porcentaje, la batería se encuentra en su etapa final de vida útil [17].

Otra problemática reside en los tiempos de carga de estos dispositivos, considerando que las baterías en general tienen una alta densidad energética pero una baja densidad de potencia, por lo que los tiempos de carga son usualmente largos [18]. Esto se nota más en el sector de electromovilidad, donde puede tomar hasta 8 horas para conseguir una carga completa de un vehículo eléctrico en una estación de recarga de 7kW [19].

La transición hacia nuevos sistemas de almacenamiento y manejo de energía ya mencionada se puede ver más en el sector automotriz. El desarrollo de autos eléctricos e híbridos en el mercado actual parte de la búsqueda por una alternativa a vehículos propulsados principalmente por motores de combustión interna [10]. La batería de ion-litio es uno de los principales tipos de baterías usadas en estos vehículos y enfrenta gran parte de las problemáticas ya mencionadas. Uno de los puntos más discutidos entorno a estos dispositivos en específico se basa en el daño medioambiental, sobreexplotación y el procesamiento de metales para la manufactura de estos, dando entrada a la pregunta sobre si la transición hacia este tipo de vehículos sería realmente benéfica para el medio ambiente [21].

2.1.1 Supercapacitores

Una alternativa para el almacenamiento de energía son los supercapacitores, también llamados ultra capacitores o capacitores electroquímicos. Estos son dispositivos diseñados para almacenar energía, teniendo diferencias clave que los separan de las baterías. Una de las diferencias más importantes es la forma en la que almacenan energía, las baterías almacenan energía mediante las reacciones redox reversibles que ocurren a lo largo del volumen del material activos de sus electrodos. En los supercapacitores, el mecanismo de almacenamiento de energía se basa en interacciones electrostáticas en la superficie del material, específicamente, en la interfase de cargas que ocurre en la superficie del material con el electrolito al aplicar un

voltaje, formándose una doble capa eléctrica que permite la acumulación de cargas opuestas. Es importante mencionar que pueden ocurrir reacciones faradaicas reversibles en estos dispositivos, permitiendo de igual manera la acumulación de cargas en la superficie del material [22].

Los supercapacitores tienen más de una ventaja en contra de las baterías. Pueden soportar desde 100,000 hasta un millón de ciclos de carga y descarga sin una decaída importante en su capacidad de carga [13,14]. Debido a este gran rango de operación de ciclado, tienen un tiempo de vida considerablemente superior al de las baterías [24, 22].

Otra ventaja de estos dispositivos es que tienen una alta potencia, pudiendo cargar y descargarse rápidamente con una corriente alta, entrando estos tiempos en el orden de segundos [12, 14]. En adición a su rápida carga y alto número de ciclados, los supercapacitores tienen una baja resistencia interna y su pérdida energética por calor es mínima. Estas características contribuyen a que el dispositivo tenga una buena capacidad de reversibilidad [20,22].

Un obstáculo que presenta la implementación de supercapacitores reside en su baja densidad energética o capacidad de carga a comparación de otros sistemas de almacenamiento. Mientras que los supercapacitores presentan una densidad de hasta 5 Wh kg^{-1} , las baterías tradicionales pueden llegar a presentar valores de hasta 200 Wh kg^{-1} y otros casos como en las celdas de combustible se puede llegar a conseguir hasta 350 Wh kg^{-1} [22,25]. Esta ha sido una de las razones por las que el uso de estos dispositivos ha sido limitado en la industria y actualmente el enfoque de desarrollo busca un aumento en la densidad energética de estos, implementando estrategias como la optimización morfológica de los electrodos, diferentes materiales para su manufactura, intercalación de iones o la adición de moléculas o especies químicas que tengan grupos funcionales redox reversibles capaces de participar en el proceso de almacenamiento de carga [22,25].

Cabe mencionar que, a comparación de capacitores convencionales, estos tienen una capacitancia de 20 a 200 veces mayor que estos por unidad de masa. Esto último permite a los supercapacitores a actuar como un enlace entre las baterías y los capacitores convencionales en cuestión de las propiedades de cada uno, teniendo estos dispositivos una rápida carga y descarga y capacidad energética intermedia [22]. Esto se puede ver en la Figura 1, que compara la energía específica contra la potencia específica en distintos sistemas de almacenamiento de energía. Esta gráfica es comúnmente conocida como el diagrama de Ragone [26].

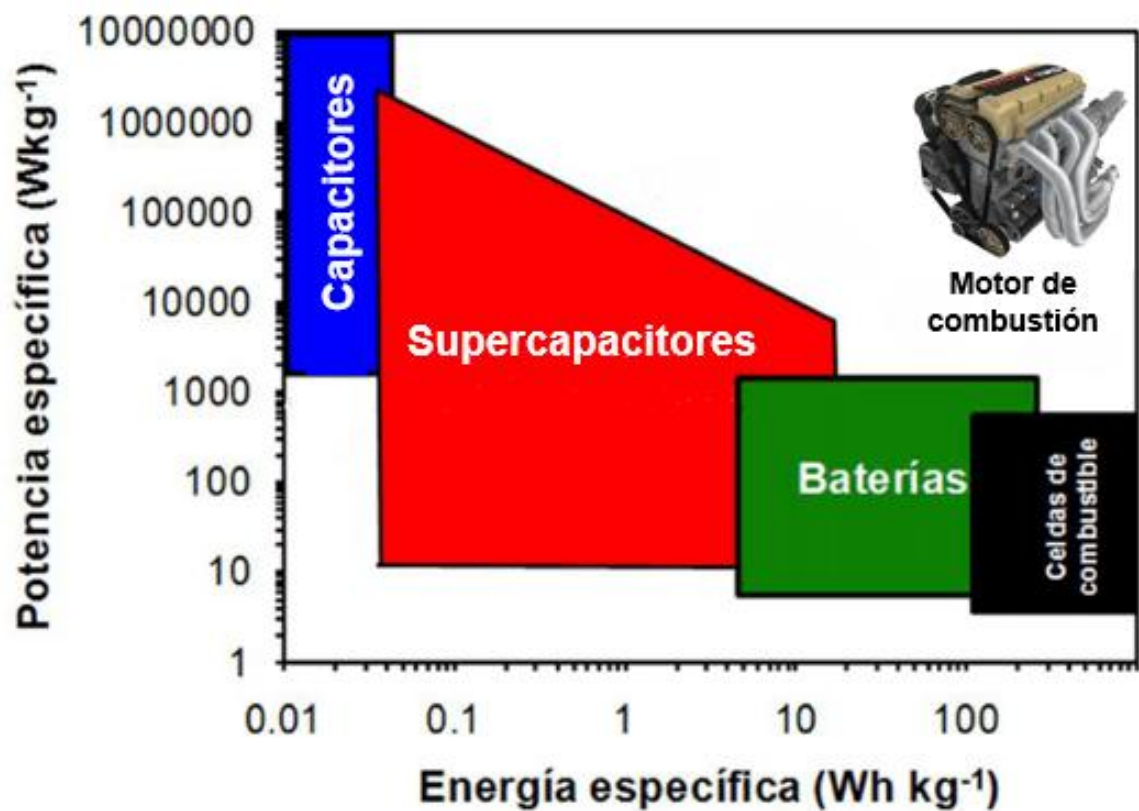


Figura 1. Comparativa sobre los diferentes sistemas para manejo de energía [16].

A pesar de la desventaja de tener una baja densidad energética a comparación de las baterías, las ventajas que los supercapacitores presentan a comparación de estas permiten su aplicación en diferentes áreas de la industria,

como en dispositivos eléctricos móviles, tales como teléfonos, cámaras digitales y demás dispositivos de comunicación, en la industria médica, tal como en implantes eléctricos biocompatibles, herramientas eléctricas, producción de energía renovable y en aplicaciones de electromovilidad [20, 22, 27]. Esto se puede ver en la Figura 2, que ejemplifica los campos donde estos sistemas pueden implementarse.



Figura 2. Áreas de la industria donde los supercapacitores pueden usarse [18].

2.1.2 Supercapacitores en electromovilidad

Como ya se mencionó, las aplicaciones de los supercapacitores pueden cubrir una gran cantidad de áreas por sus propiedades de estabilidad y alta potencia. Específicamente, en el sector de electromovilidad estos dispositivos ya

se han implementado en diferentes tipos de vehículos, desde camiones de pesados, hasta autobuses y vehículos de transporte por rieles [25].

Tanto en autos eléctricos como híbridos se puede hacer uso de los supercapacitores. En el caso de los primeros, la función del supercapacitor es una de apoyo hacia la batería para poder aumentar al rango de desplazamiento disponible para los vehículos antes de tener que recargar el sistema completamente. La forma en la que se logra esto es mediante la implementación de supercapacitores al tren motriz y sistema eléctrico de un automóvil, estos aumentarían la capacidad de almacenamiento de energía al añadir su capacidad de carga a la capacidad ya disponible en la batería. No solamente podrían aumentar el rango, si no también asistir en la aceleración del vehículo como una fuente de poder secundaria. La alta potencia y rápida descarga de los supercapacitores entra en juego en este punto, ya que el dispositivo necesitaría liberar energía en los periodos cortos de tiempo donde se requiera la aceleración del vehículo. Una de las ventajas de esto, además de darle una mayor potencia al automóvil, sería aumentar la eficiencia energética de este. [20,22,29]. Los supercapacitores en este tipo de configuraciones son recargados mediante un modo de frenado del vehículo llamado frenado regenerativo. En este modo, la energía cinética generada en las llantas por medio de fricción al momento de frenar es convertida a energía eléctrica gracias al uso de un generador [19,20]. Esto se puede ver en la figura 3, que ejemplifica la transición de energía cinética hasta la liberación de energía al momento de acelerar [30].

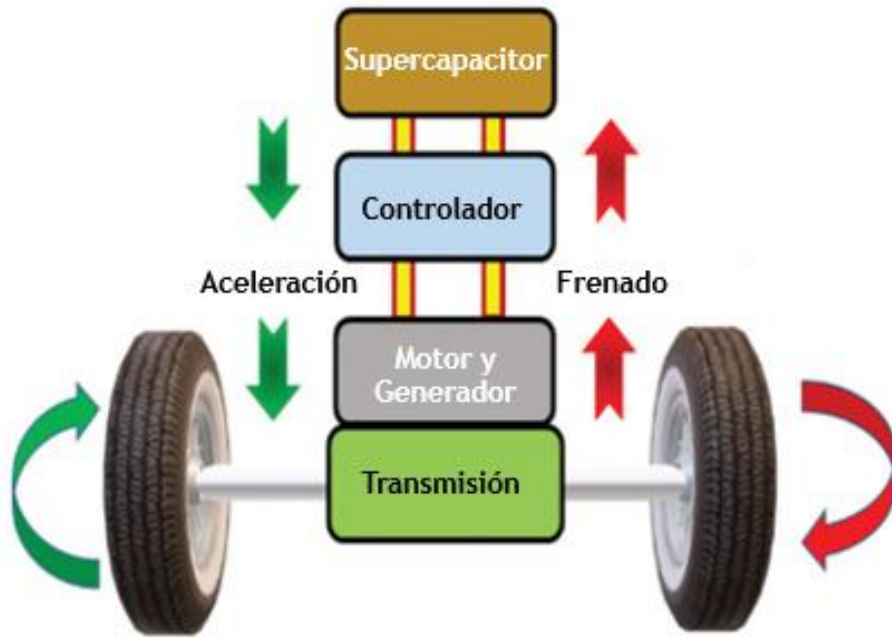


Figura 3. Esquema de frenado regenerativo en automóviles [30].

Un diagrama simplificado sobre un tren motriz en autos eléctricos que implementan supercapacitores se puede ver en la Figura 3, las flechas rojas indican la descarga energética por parte de los sistemas de almacenamiento para propiciar el movimiento de las llantas, mientras que las flechas verdes indican la recarga de estos dispositivos gracias al sistema de frenado regenerativo. Cabe mencionar la implementación de un inversor de corriente alterna, ya que este es el tipo de corriente necesaria para movilizar el motor. Además, un convertidor DC/DC también es necesario para la regulación del voltaje de la corriente dada por el supercapacitor y así esté emparejada con el voltaje de la batería [29].

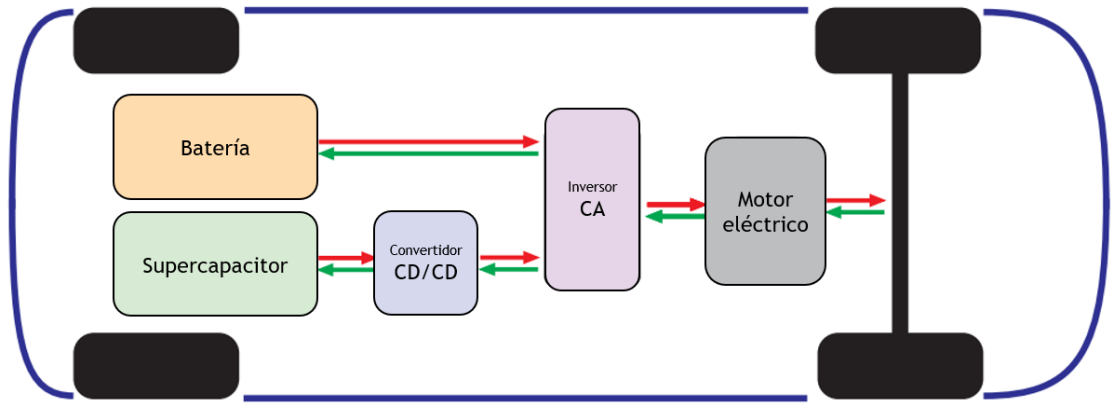


Figura 4. Tren motriz de un automóvil eléctrico apoyado por supercapacitores [29].

Los supercapacitores también se han implementado en vehículos híbridos que hacen uso de un motor de combustión interna. En estos casos, la función de estos dispositivos es igualmente la de actuar como una fuente secundaria de aceleración y esto se ha visto de distintas maneras [29].

El Toyota Supra-HVR fue un vehículo desarrollado para *Motorsport* que ganó la carrera de 24 horas de Tokachi en 2007. Este hacía uso de tres motores eléctricos, dos montados en las llantas delanteras del vehículo y uno montado en el eje trasero del vehículo. Estos tres motores eléctricos estaban propulsados por supercapacitores y eran recargados por medio de frenado regenerativo. De esta manera, el automóvil cuyo motor de 4.5 litros que tenía una potencia de 480 caballos de fuerza iniciales, pudo agregar 226 caballos de fuerza gracias a estos motores eléctricos que ayudaban a mejorar la aceleración [29, 30]. Otro de estos ejemplos se puede ver en el modelo de Lamborghini Sián, este vehículo también utiliza supercapacitores, pero de una manera diferente. El modelo tiene montado un motor del tipo V12 y al momento de cambiar de marcha en un vehículo propulsado por un motor de combustión interna hay un vacío de torque o aceleración en un periodo de tiempo pequeño. En este caso, este vacío de aceleración es cubierto gracias a la aceleración y potencia de los supercapacitores montados, haciendo que el cambio de marcha sea más suave y brindando una fuente externa de potencia [31]. En la figura 5 se pueden ver los

dos ejemplos mencionados de vehículos híbridos con asistencia de supercapacitores.



Figura 5. Toyota Supra-HVR (izquierda) y Lamborghini Sián (derecha) [30,31].

2.2 Mecanismos de almacenamiento en supercapacitores

Los supercapacitores pueden presentar diferentes sistemas de almacenamiento de energía dependiendo de la configuración del dispositivo y los materiales utilizados para su fabricación. Gracias a esto se les puede clasificar a estos sistemas por estos mecanismos, estando los supercapacitores que almacenan energía por mecanismo de doble capa eléctrica, por pseudocapacitancia e intercalación de iones. Cada uno con un principio diferente para permitir el almacenamiento de energía, pero compartiendo un aspecto clave, siendo este el que la gran mayoría de estos procesos ocurren en la superficie de los electrodos y en la interfaz de estos con el electrolito, estando casos donde estos procesos permean la superficie del electrodo, pero sin llegar a estar presentes en todo el volumen de este [25,34]. Esta es una de las razones por las que estos procesos pueden llegar a ser tan rápidos, ya que no requieren de la acción de todo el volumen del material para poder cargar el dispositivo en su totalidad [25]. En la Figura 6 se pueden ver los diferentes mecanismos de almacenamiento de energía en supercapacitores, puestos a explicarse en las próximas secciones.

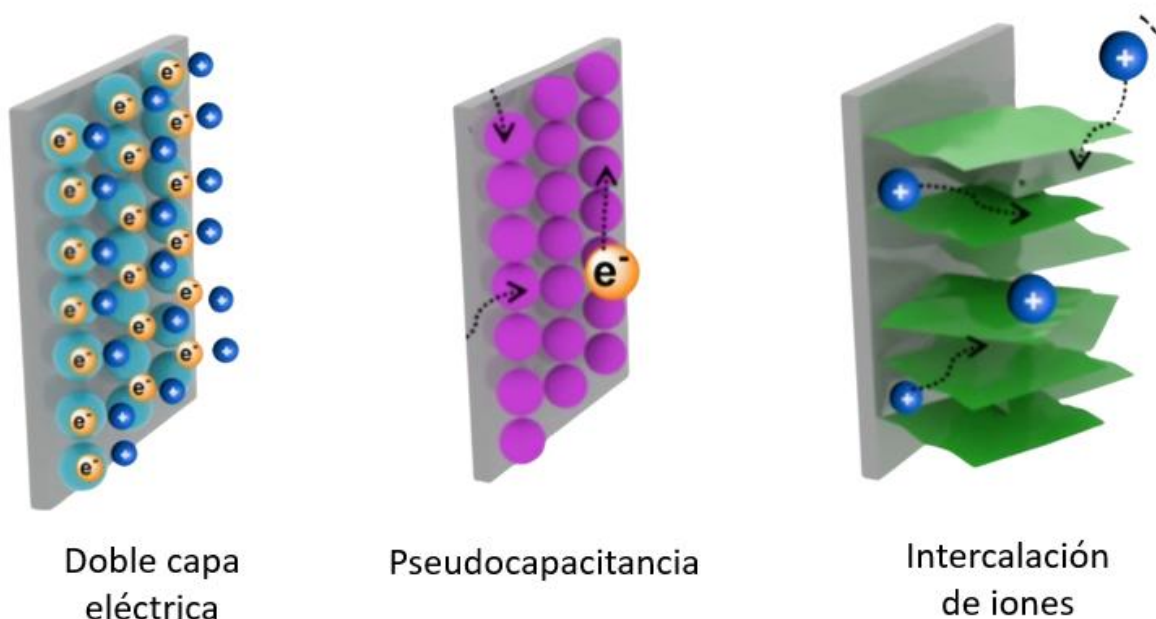


Figura 6. Los tres mecanismos de almacenamiento energético posibles en supercapacitores.

2.2.1 Doble capa eléctrica

Este mecanismo de almacenamiento (también llamado EDLC por sus siglas en inglés) es uno enteramente físico y sucede en la interfaz electrodo-electrolito. En este fenómeno, los electrodos del dispositivo adquieren carga, la cual es neutralizada por especies o iones de cargas opuestas que están presentes en el electrolito. De esta manera se reorganizan las cargas para formar una doble capa eléctrica gracias a la fuerza de Coulomb. La primera de estas dos capas tiene el nombre de capa de Helmholtz o Stern y se basa en los iones que se acumularon superficialmente en el electrodo. La segunda capa es la de Gouy-Chapman y se basa en una difusión de iones. Al momento de descargarse el dispositivo la capa se deconstruye, liberando la energía que se tenía acumulada electrostáticamente. Es importante mencionar que no ocurren procesos o reacciones químicas en este mecanismo [34,35]. En la Figura 7 se puede ver un diagrama del mecanismo de doble capa eléctrica [36].

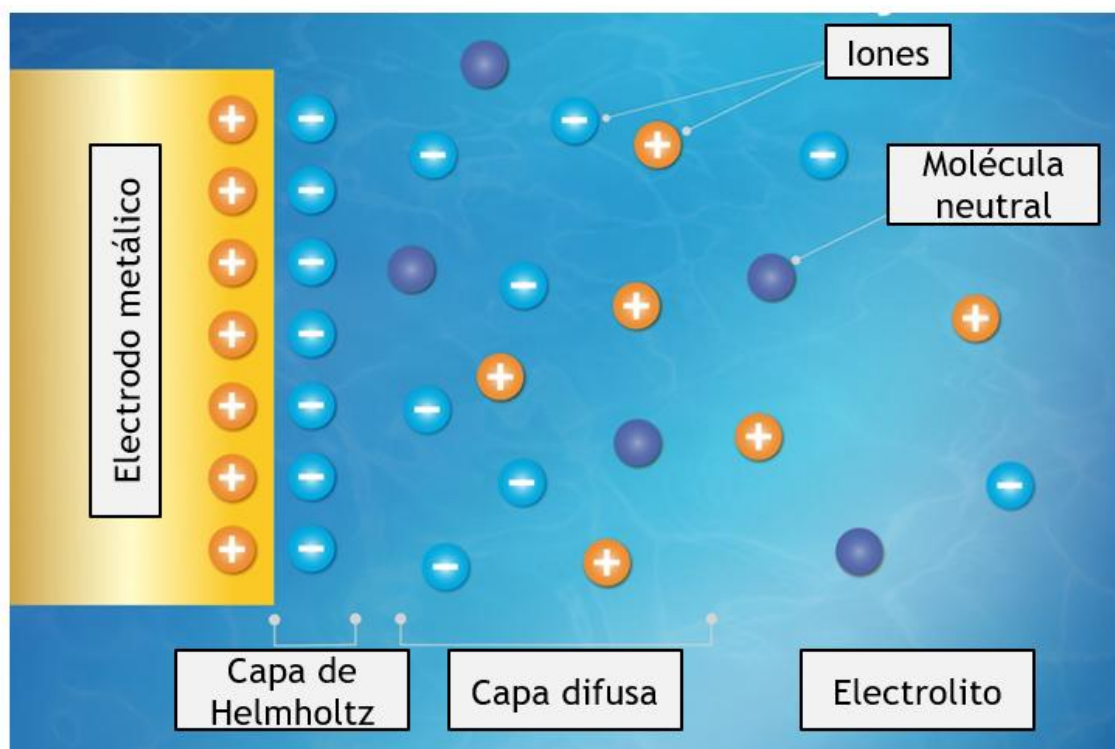


Figura 7. Diagrama de la doble capa eléctrica en la superficie de un electrodo [36].

Existen diferentes materiales que presentan este fenómeno, tales como los polimorfos de carbono y gracias a este fenómeno estos pueden ser útiles para la fabricación de electrodos. Un punto importante es el espesor de la capa, mientras mayor sea este valor, mayor será la capacidad del material para almacenar energía. Debido a que este proceso ocurre enteramente en la superficie, la modificación de las propiedades morfológicas del material son clave para mejorar el rendimiento del dispositivo. Una mayor área superficial es una forma de mejorar la capacitancia, ya que habrá una mayor cantidad de sitios activos para que se de esta atracción de iones y por ende se forme la doble capa eléctrica [34].

2.2.2 Pseudocapacitancia

El mecanismo de pseudocapacitancia se basa en reacciones redox superficiales reversibles que se dan en el electrodo y un factor clave es el cambio en los estados de valencia mediante la transferencia de electrones de los

materiales usados como electrodos, La reversibilidad es clave en estas reacciones para que se pueda dar una mejor estabilidad y tiempo de vida al dispositivo. Esto es debido a que estas reacciones químicas pueden inducir a una degradación en el material y por ende disminuir la carga posible después de un determinado número de ciclos de carga y descarga. Una ventaja que presenta este mecanismo frente al de doble capa eléctrica es que la capacidad de carga en dispositivos con este mecanismo es usualmente un orden de magnitud mayor [25,34]. En la Figura 8 se puede ver un diagrama representativo de este mecanismo.

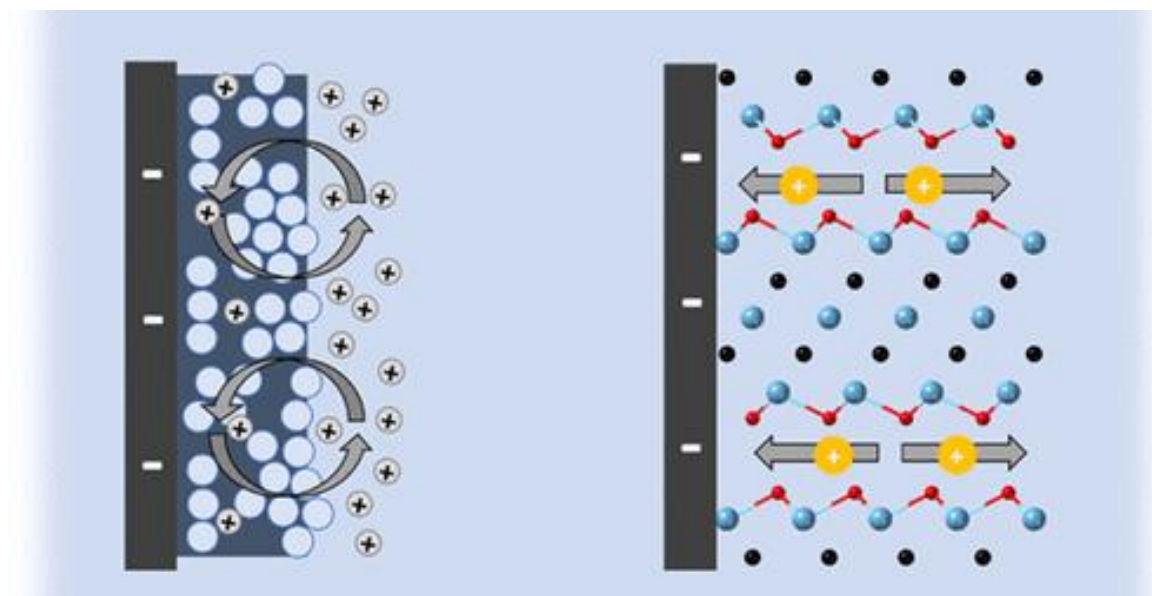


Figura 8. Diagrama representativo del mecanismo de pseudocapacitancia por actividad redox en la superficie del electrodo (izquierda) y por proceso de intercalación (derecha) [37].

2.2.3 Intercalación de iones

El mecanismo de intercalación de iones se puede considerar una subclase del mecanismo de pseudocapacitancia, ya que este se basa de igual manera en reacciones redox reversibles en el electrodo. Sin embargo, en este tipo de pseudocapacitancia las reacciones son inducidas por la intercalación de iones. Esto puede ocurrir en materiales que tengan túneles cristalinos o capas con un tamaño ideal para la entrada de estas especies. Un punto importante para

mentar es que el tamaño del ion debe de ser similar al tamaño del túnel del material para que pueda haber un buen rendimiento en las reacciones electroquímicas y si no es así, esto podría llevar a una pérdida de capacitancia. [25, 34].

2.3 Materiales para electrodos en supercapacitores

Existe una gran variedad de materiales posibles para la fabricación de electrodos en supercapacitores, sobre todo en el caso de pseudocapacitores, donde la implementación de materiales con reacciones redox puede permitir un mayor rango de opciones. En el caso de supercapacitores de doble capa eléctrica, la mayoría de los materiales se resumen en polimorfos de carbono, ya que estos son materiales que presentan el fenómeno de doble capa eléctrica. En la Figura 9 se puede ver la clasificación de estos dispositivos de acuerdo con los materiales usados para su fabricación.

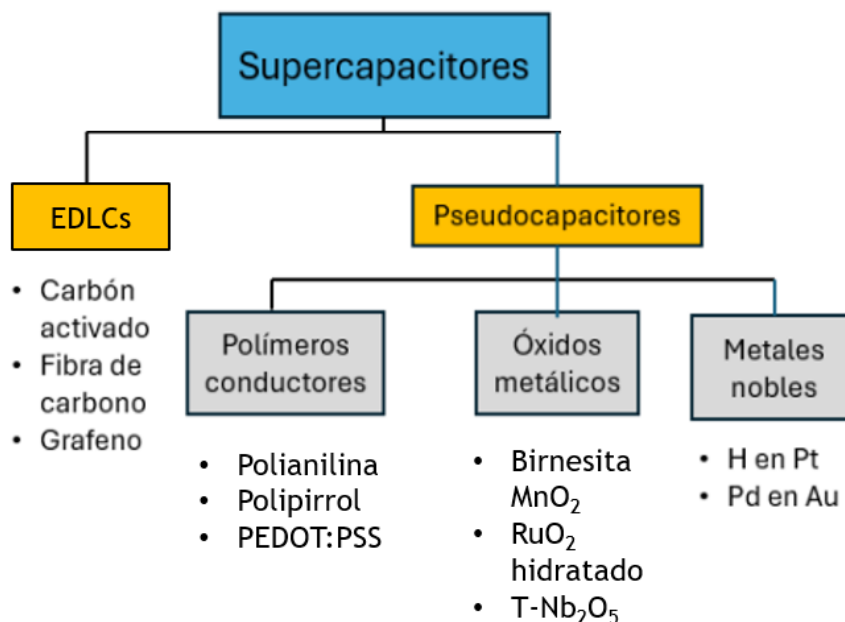


Figura 9. Clasificación de supercapacitores por los materiales usados para sus electrodos [25].

El grafeno es uno de los materiales más investigados en el área de supercapacitores, ya que no solo presenta el efecto de doble capa, sino que también tiene propiedades únicas. Primeramente, tiene un área superficial de

hasta $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y una alta capacidad de movilidad de cargas de hasta $230,00 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$.

2.3.1 Clasificación de supercapacitores

Los supercapacitores se pueden dividir en diferentes grupos de acuerdo con sus mecanismos de almacenamiento y los materiales usados para la fabricación de sus electrodos. Primeramente, están los supercapacitores simétricos y asimétricos. En los primeros, los electrodos son iguales en cuanto a su material, dando un comportamiento electroquímico similar en ambas ventanas. Este tipo de dispositivos tienen una desventaja, siendo esta que la ventana de potencial posible en la que el dispositivo puede operar es limitada, ya que ambos electrodos son iguales en cuanto a su voltaje de operación. En el caso de los asimétricos, estos superan esta desventaja, al usar materiales distintos para la fabricación de cada electrodo. Cada material en estos dos electrodos opera en su propia ventana de potencial, por lo que se puede ampliar el voltaje de operación del dispositivo al sumar las ventanas de potencial del electrodo negativo y positivo, llevando a un aumento en el rango de potencial en comparación uno simétrico donde ambos electrodos están limitados al mismo voltaje de operación. De esta forma se puede maximizar el voltaje de operación del supercapacitor. La razón por la que maximizar la ventana de potencial es útil, es que esto impacta directamente en la energía que el dispositivo almacena. De acuerdo con la ecuación 1, que define la densidad energética en un supercapacitor, La energía es directamente proporcional al voltaje al cuadrado, por lo que una ventana mayor permitirá el aumento de energía almacenada [25,34].

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \text{ Eq. 1 [25]}$$

Por otra parte, se le denomina al sistema como híbrido cuando un electrodo se comporta como capacitor electroquímico y el otro como batería,

siendo este una subclase de los supercapacitores asimétricos. Esto puede permitir una mayor energía específica al involucrar reacciones redox faradaicas que puedan aportar a la capacidad de almacenar energía [25,34]. En la Figura 10 se puede ver un esquema que detalla los tres sistemas ya mencionados.

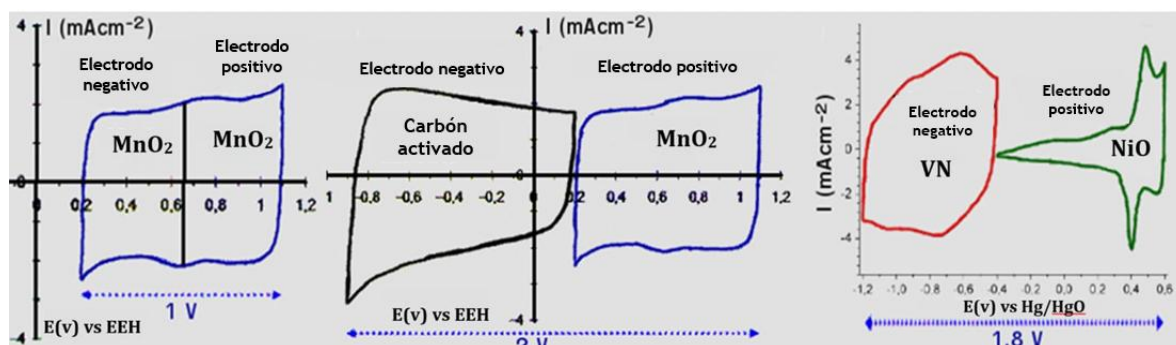


Figura 10. Supercapacitor simétrico (izquierda), asimétrico capacitivo (centro) e híbrido (derecha) [25].

2.3.2 Birnesita

Los óxidos de manganeso (MnO₂) son materiales adecuados para la fabricación de electrodos en supercapacitores, ya que presentan ventajas como su bajo costo, disponibilidad y alta capacitancia teórica de hasta 1370 F g⁻¹ (en el caso de la birnesita) [shijin]. Entre sus desventajas está el hecho de que el manganeso se puede disolver en distintos electrolitos, siendo común el uso de electrolitos neutros para la aplicación de electrodos basados en MnO₂ [15,24].

Los óxidos de manganeso están usualmente formados de unidades octaédricas con un átomo de manganeso y seis átomos de oxígeno. Dependiendo de cómo estos átomos están conectados, se pueden formar diferentes estructuras cristalinas. Entre estas diversas configuraciones hay estructuras en una dimensión tipo túnel, estructuras por capas en dos dimensiones y redes tridimensionales. En la Figura 11 se puede apreciar seis de estas configuraciones dependiendo de sus estructuras cristalina [24].

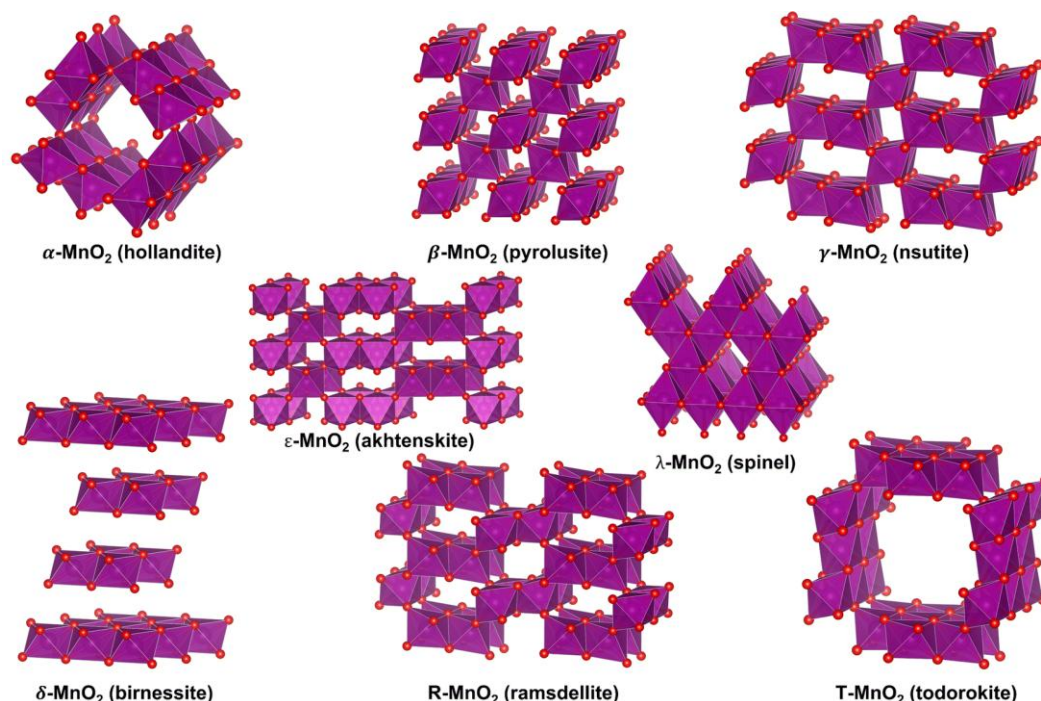


Figura 11. Estructuras cristalinas de óxidos de manganeso [24].

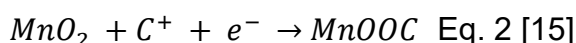
Una de estas estructuras cristalinas es la birnesita (δ -MnO₂), siendo esta del tipo laminar y cuyas capas están formadas por unidades de MnO₆, las cuales están unidas por sus ejes compartidos. Al ser este un óxido de manganeso hidratado, las capas formadas son separadas de forma interplanar por cationes hidratados, los cuales ayudan a compensar el déficit de carga en las capas. Este déficit de carga se genera debido a los defectos en las capas, ya que algunos de los átomos de manganeso se encuentran en un estado de oxidación de Mn³⁺ o Mn²⁺ en vez del estado usual Mn⁴⁺, esto hace de la birnesita una estructura cristalina del tipo semiestable [38]. Además, se pueden presentar vacancias de Mn. Todo esto, en conjunto con la carga negativa dada por los átomos de oxígeno, provocan que la capa tenga una carga negativa neta que le brindan una alta área superficial y suficientes sitios activos para llevar a cabo reacciones químicas. Por lo general, hay una mayor cantidad de átomos de manganeso en un estado de oxidación de Mn⁺³, por lo que para que se pueda compensar la carga general, ocurre una interacción con cationes en el material, los que se encuentran entre las capas de birnesita. Cabe mencionar que pueden ocurrir

defectos o vacancias de oxígeno en la estructura, lo que puede inducir a un desbalance de carga y para mantener la neutralidad de esta, los átomos de manganeso pueden cambiar su valencia [25]. Otro elemento importante para mencionar es que la birnesita tiene un mejor rendimiento electroquímico que otros óxidos de manganeso debido a su estructura cristalina, otras variaciones de estos óxidos, como la λ -MnO₂ o la β -MnO₂ tienen un mayor volumen de “masa muerta” o material que reducen el espacio disponible para el almacenamiento de iones del electrolito. Debido a esto, la estructura tipo túnel de la birnesita resulta una de las óptimas para este tipo de almacenamiento [38].

Hay diferentes métodos para lograr la síntesis de birnesita, principalmente se encuentran los métodos donde Mn(II) pasa a Mn(III) o Mn(IV) después de inducir las sales de Mn(II) a un proceso de oxidación en medios alcalinos con agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, después de este proceso, el manganeso se reorganiza en capas para formar la birnesita [38]. En el artículo publicado por Xiong H.F., (et. al.) [b] se sintetizó birnesita a partir de la oxidación de Mn(II) en un medio alcalino al utilizar O₂ como agente oxidante y un procedimiento de secado por congelamiento. También existen los métodos de sol-gel donde usualmente el precursor es KMnO₄ y se usa un agente reductor en un medio acuoso. Después de un proceso redox se obtiene un sol que se gelifica y mediante un proceso térmico se cristaliza en birnesita K⁺ [38]. También existen los métodos de precipitación para la formación de birnesita, estos usualmente utilizan precursores como Mn(NO₃)₂ y MnCl₂ que se disuelven en un medio acuoso, donde el pH se ajusta a uno básico al agregar hidróxidos como NaOH y después de un proceso de oxidación con persulfatos o peróxido de hidrógeno se forman las láminas de birnesita con una variedad posible de cationes intercalados, dependiendo de los reactivos al utilizar. El método de reducción de MnO₄ es otra forma de sintetizar este material y consiste usualmente en la utilización de ácido clorhídrico o peróxido de hidrógeno en medios ácidos, específicamente, calentando un precursor que normalmente es KMnO₄ mientras que el ácido clorhídrico es agregado por gotas. La solución es calentada a 60°C

por una noche, resultando en la formación de birnesita [d]. Otro camino que no requiere de calentamiento es el que utiliza peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico para la reducción del precursor. Se ha reportado la producción de nanoflores de birnesita con un área superficial de 10 a 173 m²g⁻¹ por medio de este último método [38].

Hay dos mecanismos de almacenamiento presentes en la birnesita, siendo esta la capacitancia de doble capa eléctrica y pseudocapacitancia. El primer caso ocurre gracias a la separación de cargas presente en la superficie de las capas de la estructura del material, mientras que los procesos pseudocapacitivos ocurren gracias a los cambios en los estados de valencia de los átomos de manganeso. Además, debido a sus cargas opuestas ocurren interacciones de adsorción entre cationes alcalinos como Na⁺ y K⁺ con los átomos de oxígeno en el octaedro de MnO₆ y la carga es transferida a los átomos de manganeso adyacentes, provocando cambios en sus estados de valencia de Mn⁺³ a Mn⁺⁴. La pseudocapacitancia por intercalación también está presente en este material, donde protones y cationes alcalinos se intercalan en el material al reducirse y salen de este al momento de oxidarse. Esta interacción con los cationes se puede ver en la Ecuación 2 [25].



Otra cualidad importante de este material es la variedad de formas en la que puede configurarse, pudiendo ajustar elementos clave como las especies de iones intercalados, el espacio interplanar entre capas, la morfología de su estructura cristalina y los materiales con los que pueda formar un compuesto [38]. Gracias a esto y las propiedades físico-eléctricas mencionadas previamente se han reportado muchos casos de uso de birnesita como material activo en supercapacitores, modificando sus propiedades tanto físicas como químicas o dopándola con otros materiales para mejorar su rendimiento capacitivo o de estabilidad. Como se dijo anteriormente, la capacidad teórica de la birnesita es

de 1370 F g^{-1} , pero por lo general solo se reportan casos donde se alcanza una capacitancia experimental por debajo de 400 F g^{-1} , estando los valores comúnmente entre 200 y 400 F g^{-1} [38]. Ha habido casos excepcionales donde se superan estos valores al usar birnesita en conjunto de otros materiales mediante la formación de compósitos. En el artículo publicado por Zhu, et. al. se reportaron nanoestructuras de oro mesoporoso dopadas con birnesita. El oro no solo ofrece una alta conductividad al material compuesto, si no que permite una transición de iones más rápida. Otro ejemplo del uso de birnesita para formar compósitos se puede ver en el artículo publicado por Kong, et. al., que formó un compuesto de MnO_2 con Co_3O_4 .

En cuanto a la ventana de potencial operable, la birnesita ha demostrado la posibilidad de trabajar incluso hasta en ventanas de 1.23 V en electrolitos acuosos, habiendo algunos casos donde se haya utilizado la birnesita en dispositivos que llegan hasta 2.6 V en Na_2SO_4 1 M. Un resumen de los casos de uso de birnesita en electrodos para supercapacitores se puede ver en la tabla 1.

Tabla 1. Birnesita como electrodos en supercapacitores

Material activo	Capacitancia	Estabilidad cíclica	Electrolito	Referencia
Nano flores de birnesita	197.3 F g^{-1} a 1.0 A g^{-1}	94.6% (1000 ciclos)	1M Na_2SO_4	16
Nanotubos mesoporosos de birnesita	365 F g^{-1} a 0.25 A g^{-1}	90.4% (3000 ciclos)	1M Na_2SO_4	17
Birnesita dopada con molibdeno	202 F g^{-1} a 0.1 A g^{-1}	90% (2000 ciclos)	1M Na_2SO_4	18
Nanohojas porosas tridimensionales de birnesita	306 F g^{-1} a 0.2 A g^{-1}	92% (1000 ciclos)	1M Na_2SO_4	19

Esfera hueca de birnesita	188 F g ⁻¹ a 0.5 a mA cm ⁻²	63% (1000 ciclos)	0.1M Ca(NO ₃) ₂	20
Aerogeles de grafeno impresos en 3D con depósito de birnesita	44.13 F cm ⁻²	92.9% (20,000 ciclos)	3M LiCl	21
Estructura tridimensional de birnesita depositada en hilos de fibra de carbono activado	42.73 F cm ⁻³ a 0.11 A cm ⁻³	79.01% (10,000 ciclos)	PVA-KOH gelificado	22
Nanopartículas de MnO ₂ tipo birnesita	329 F g ⁻¹ a 0.2 A g ⁻¹	92% (1000 ciclos)	1M Na ₂ SO ₄	23
Nanopartículas de MnO ₂ tipo birnesita incorporadas en carbón dopado con nitrógeno	895 F g ⁻¹ a 0.5 A g ⁻¹	90.4% (5000 ciclos)	1M Na ₂ SO ₄	24
Nanoesferas de MnO ₂ tipo birnesita	210 F g ⁻¹ a 200 mA g ⁻¹	96% (300 ciclos)	1M Na ₂ SO ₄	25

2.3.3 Grafeno

Los polimorfos de carbono son materiales ampliamente estudiados para la producción de supercapacitores, estando presentes en el estado del arte el uso de puntos cuánticos de carbono (0D), nanotubos de carbono (1D), nano hojas/nano discos de carbono (2D) o también estructuras tridimensionales de carbono para la producción de materiales activos de electrodos. El grafeno es uno de los materiales más innovadores de estos polimorfos, teniendo aplicaciones en diversas áreas de la industria, tales como en la de transistores,

pantallas flexibles y especialmente en el área de almacenamiento de energía [26].

Este es un material 2D formado de átomos de carbono enlazados en un patrón hexagonal con hibridación sp^2 . Este material no solo presenta el efecto de doble capa, sino que también tiene propiedades únicas. Primeramente, tiene un área superficial de hasta $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, una alta capacidad de movilidad de cargas de hasta $230,00 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ y teóricamente una capacitancia específica de hasta 550 mF cm^{-2} . Estos elementos en conjunto le permiten a este material formar parte de supercapacitores con una alta densidad de potencia, habiéndose reportándose casos donde hay pérdidas de solo un 5% después de una sesión de 1000 ciclos de carga y descarga. Este buen rendimiento se puede ver especialmente en supercapacitores donde el mecanismo principal de almacenamiento de energía sea el de doble capa eléctrica, ya que se puede aprovechar de la alta área superficial del grafeno, siendo este un parámetro clave en este tipo de dispositivos ya que habría más sitios activos para llevar a cabo estos procesos [19,37].

Sin embargo, hay obstáculos presentes en estas aplicaciones debido a los problemas de escalabilidad, costos de producción, estabilidad, defectos y la tendencia a reacomodo de las capas del material. Este último obstáculo es de gran importancia ya que el reacomodo de capas provocaría una disminución en el área superficial del grafeno y también en la cantidad de iones transportados. Otro punto para considerar es que el grafeno no presenta procesos redox por si solo, por lo que la capacidad energía almacenada se limita enteramente al mecanismo de doble capa eléctrica, sin poder hacer uso del mecanismo de pseudocapacitancia [37].

Para mitigar estos problemas se han aplicado estrategias que implican el uso de demás materiales o metodologías de síntesis para modificar las propiedades del grafeno. La síntesis de aerogeles de grafeno para conseguir un

material tridimensional es una manera de inhibir el reacomodo de las capas y así inhibir la disminución de área superficial. Otra manera evitar el reacomodo es mediante la implementación de nanomateriales entre las capas para evitar que estas se agreguen entre sí, si los materiales introducidos pueden llevar a cabo reacciones redox, esta puede ser otra manera de aumentar la capacitancia específica del material [36,37].

Cabe mencionar que existen metodologías de modificación morfológica y funcionalización del grafeno para igualmente evitar el reacomodo, viéndose en literatura la síntesis de fibras, puntos cuánticos o nano listones de grafeno. Cada una de estas morfologías modifica de manera diferente las propiedades electroquímicas del material, pero por lo general cumplen el objetivo de mantener una alta área superficial, habiendo en algunos casos como el de los hidrogeles y aereogeles [26] una mayor afinidad a otros materiales para la fabricación de materiales compuestos. En el caso de puntos cuánticos de grafeno, estos no solamente evitan el reacomodo de capas, si no que demuestran una capacitancia por doble capa eléctrica aumentada [36]. En aereogeles e hidrogeles de grafeno, el añadir polímeros conductores puede ser otra forma de mejorar el rendimiento electroquímico del material [37], ya que estos pueden mejorar la conductividad de la matriz en general, además, estos pueden proveer procesos pseudocapacitivos y por ende aumentar la capacidad de almacenamiento. Otra forma de aumentar la capacitancia del grafeno es mediante la combinación de este con óxidos de metales de transición para formar compuestos. Estos óxidos pueden presentar tanto el mecanismo de almacenamiento por pseudocapacitancia como el de doble capa eléctrica y al momento de implementarlos junto al grafeno se puede hacer uso de estos mecanismos para aumentar la retención de carga y por ende la capacitancia. Además, estos materiales pueden prevenir la aglomeración y actuar como espaciadores entre capas de grafeno. Cabe mencionar que, en el caso de óxido de grafeno reducido, sus grupos funcionales ayudan a aumentar las interacciones con óxidos metálicos y, en consecuencia, aumentar su actividad electroquímica [33]. En la

tabla 2 se puede apreciar ejemplos del uso de grafeno con demás compuestos en supercapacitores con sus respectivos resultados [37].

Tabla 2. Usos de grafeno en electrodos de supercapacitores

Material activo	Capacitancia	Estabilidad cíclica	Electrolito	Referencia
NiO + Co ₃ O ₄ + Grafeno	2.4 mF cm ⁻²	77.1% (1000 ciclos)	---	37
NiCo ₂ O ₄ /Puntos cuánticos de grafeno	481.4 F g ⁻¹ a 0.35 A g ⁻¹	65.88% (300)	---	37
MnO ₂ /Óxido de grafeno reducido	789 F g ⁻¹ a 0.5 A g ⁻¹	84.8% (5000 ciclos)	0.5M Na ₂ SO ₄	37
Hidrogeles de grafeno funcionalizados con alizarin	285.6 F g ⁻¹ a 1 A g ⁻¹	88% (1000 ciclos)	1M H ₂ SO ₄	37
Óxido de grafeno reducido/PANI	853 F g ⁻¹ a 1 A g ⁻¹	63% (1000 ciclos)	0.1M Ca(NO ₃) ₂	37
Grafeno/PANI + SiO ₂	727 F g ⁻¹	90% (3,500 ciclos)	---	37
Mxeno/Grafeno + Aereogel de NiCo ₂ Se ₄	352.4 mAh g ⁻¹ a 1 A g ⁻¹	91.5% (5,000 ciclos)	---	37
RuO ₂ /Óxido de grafeno reducido	328.6 F g ⁻¹ a 0.2 A g ⁻¹	82.81% (5000 ciclos)	3M H ₂ SO ₄	37
Grafeno en textil de carbono	3480 F g ⁻¹ a A g ⁻¹	86.2% (20,000 ciclos)	---	37

Ni-MOF en grafeno	70.41 F g ⁻¹ a 1 A g ⁻¹	---	3M H ₂ SO ₄	37
-------------------	--	-----	-----------------------------------	----

El uso de moléculas orgánicas redox se ha visto como una alternativa a los óxidos metálicos de transición, ya que estas pueden contar con grupos funcionales que puedan llevar a cabo reacciones redox reversibles y por ende contribuir a un aumento en la energía almacenada por medio de pseudocapacitancia. En específico, las moléculas de la familia de las quinonas se han utilizado previamente en la literatura para aplicación en supercapacitores. Estas cuentan con la ventaja de tener reversibilidad en sus reacciones redox, además de poder ser usadas en conjunto con materiales de carbono para crear materiales compuestos que presenten pseudocapacitancia y capacitancia por doble capa eléctrica. Además, la alta área superficial de materiales basados en carbono permite una adsorción alta de este tipo de moléculas, mejorando el rendimiento a comparación de casos donde estas moléculas se usen por si solas en supercapacitores [37,40].

Un ejemplo de este tipo de moléculas se puede ver en el artículo publicado por Y. Yang, et. al. [40] donde moléculas de 2,6-diaminoquinonas fueron funcionalizadas de forma covalente con grafeno para la preparación de supercapacitores, esto brindo buenos resultados, consiguiendo una capacitancia específica de 332 F g⁻¹ a 1 A g⁻¹ y una retención de capacitancia de 81.8% después de 5000 ciclos. Otro ejemplo es en el artículo por N. An, et. al. [41] donde se se funcionalizan hidrogeles de grafeno con una molécula de la clase de las quinonas, en este caso siendo la alizarina. Esta molécula contiene un grupo hidroxilo y uno carbonilo, siendo estos dos centros redox reversibles que se pueden aprovechar en los procesos de carga y descarga del material. Un punto importante de este artículo es que, a diferencia del anterior, la funcionalización se hizo de manera no covalente con el grafeno. Esto es de suma importancia, ya que una funcionalización covalente interrumpiría la hibridación sp² de los átomos de carbono inherente del grafeno al convertirla a una sp³, como consecuencia,

esto puede disminuir la conductividad del material y por ende su rendimiento electroquímico.

2.4 Hipótesis

La intercalación de Alizarin Red S en $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ y en grafeno inducirá procesos faradaicos que incrementarán la carga almacenada como electrodos en supercapacitores asimétricos.

2.5 Propuesta

Se propone el desarrollo de un supercapacitor asimétrico cuyo cátodo esté basado en birnesita de magnesio ($\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$) y como ánodo basado en grafeno intercalado con alizarin red s (ARS). Estos materiales exhiben el fenómeno de capacitancia por doble capa eléctrica y en el caso de la birnesita, reacciones redox reversibles que asisten en la retención de carga del material, además, se propone el uso de la molécula orgánica alizarin red s para su intercalación en grafeno y birnesita de magnesio. Esto permitiría aumentar la carga almacenada en los electrodos gracias a los centros redox presentes en la molécula. El propósito de construir un supercapacitor asimétrico se resume en aprovechar el rango de potencial en el que ambos materiales pueden trabajar, maximizando la ventana de potencial operable y por ende la cantidad de carga almacenada. Para lograr la intercalación de grafeno con ARS se propone un método de intercalación química asistida por sonicación, mientras que para sintetizar la birnesita de magnesio se propone un método de síntesis por coprecipitación. Estos materiales serían caracterizados por técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Después de esto se utilizarían estos materiales para la fabricación de electrodos, formando un compuesto de estos con carbón activado y teflón para la fabricación de electrodos. Estos electrodos serían caracterizados electroquímicamente por medio de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica. Se variaría la ventana de potencial y los electrolitos a utilizar para obtener los parámetros donde se obtenga el mejor rendimiento en

cuanto a retención de carga y estabilidad de ciclado. Después de eso se fabricaría el dispositivo supercapacitor con ambos electrodos en un electrolito que sea óptimo para ambos.

2.6 Objetivos

2.6.1 Objetivo general

Desarrollar un supercapacitor asimétrico basado en grafeno y Mg- δ -MnO₂ funcionalizadas con Alizarin Red S para el ánodo y el cátodo.

2.6.2 Objetivos específicos

- Intercalar Alizarin Red S en grafeno.
- Sintetizar Mg- δ -MnO₂.
- Interacalar Alizarin Red S en Mg- δ -MnO₂.
- Caracterizar grafeno, grafeno-ARS, Mg- δ -MnO₂ y Mg- δ -MnO₂-ARS por SEM, TEM, BET, FTIR, Raman y XRD.
- Caracterizar por voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica a grafeno, grafeno-ARS, Mg- δ -MnO₂ y Mg- δ -MnO₂-ARS.
- Determinar el porcentaje de retención durante 5000 ciclos de carga y descarga para determinar su estabilidad.
- Caracterizar por voltamperometría cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando una celda Swagelok a un electrodo negativo basado en grafeno y a un electrodo positivo basado en MnO₂.

3. Procedimiento experimental

En este apartado se verá la metodología usada para la fabricación de los materiales usados para cátodo y ánodo en supercapacitores, así como sus caracterizaciones morfológicas, elementales y electroquímicas. Se describen las

técnicas usadas para caracterización y los métodos de síntesis. Además, también se habla de la metodología usada para la impresión 3D de estos materiales a partir de monolitos que actúan como andamios.

En la Figura 12 se presenta la metodología implementada para el presente trabajo de tesis, la cual consta de la síntesis de los materiales de estudio, seguido de la caracterización mediante SEM, XRD, espectroscopía RAMAN, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y la caracterización electroquímica mediante pruebas de voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica. Por último, se realiza la impresión 3D de los materiales con la finalidad de armar un supercapacitor asimétrico.

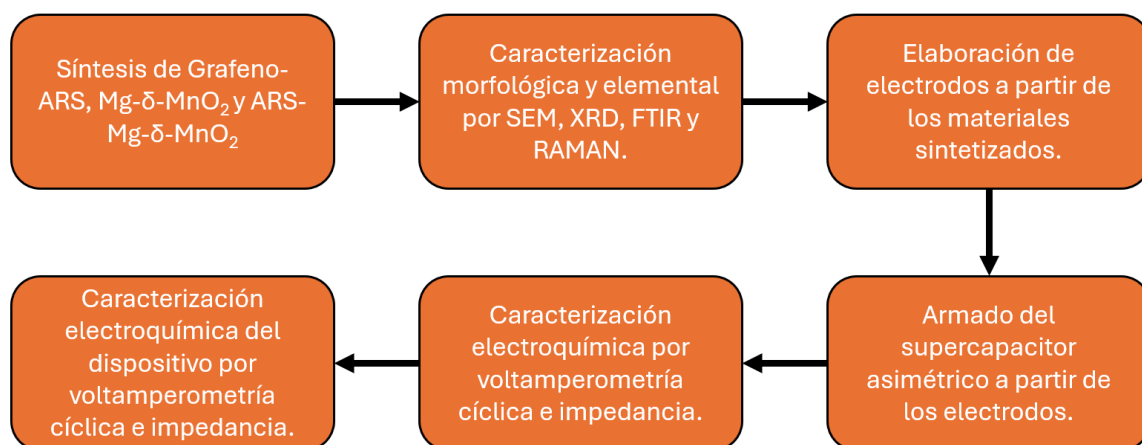


Figura 12. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

El grafeno intercalado con ARS (grafeno-ARS) fue sintetizado por ultrasonido, primeramente, realizando una solución con 300 mg ARS en 75 mL de dimetilformamida (DMF) por medio de agitación. Una solución de grafeno en DMF de igual concentración fue puesta en ultrasonido por dos horas y media. Ambas soluciones fueron mezcladas y puestas en ultrasonido por dos horas. Después de esto se sometió la solución a un proceso de filtración por vacío, utilizando dos papeles filtro Whatman 42 y lavando con agua, etanol y acetona. El material obtenido fue secado en plancha de calentamiento por una hora a 50 °C y posteriormente molido en un mortero para obtener un polvo fino.

La birnesita intercalada con magnesio ($\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$) fue sintetizada por método de coprecipitación. Primeramente, se formó una solución disolviendo 5.6 g de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) en 17 mL de agua destilada por medio de agitación a 300 rpm y después se agregó 7 mL de peróxido de hidrógeno a la solución para finalmente aforar a 80 mL con agua destilada. Separadamente, se disolvieron 2.36 g de nitrato de manganeso (II) tetrahidratado $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ en 40 mL de agua destilada. Se le agregó lentamente la primera solución a esta última y fue agitada a 500 rpm por una hora. El siguiente paso consistió en desestabilizar la solución resultante con 60 mL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Se dejó la solución en un reposo de 24 horas donde la solución fue precipitada para después calentarla a 70 °C para reducir el volumen. Después del calentamiento, la solución fue filtrada utilizando dos papeles filtro Whatman 42, lavando con acetona solamente. El material obtenido fue secado en plancha de calentamiento por una hora a 50 °C y posteriormente molido en un mortero para obtener un polvo.

Se realizó un proceso de sonicación de 300 mg de grafeno en 75 ml de DMF por dos horas para obtener un material como control y hacer una comparativa del grafeno funcionalizado con ARS.

La intercalación de ARS en $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ fue realizada por medio de sonicación de una solución de 150 mg de ARS y 300 mg de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ en 75 mL de agua por dos horas para después filtrar con dos papeles filtro Whatman 42 y lavar con acetona, aplicando un secado a 50 °C en plancha de calentamiento y moliendo el material resultante hacia un fino polvo ($\text{ARS-Mg-}\delta\text{-MnO}_2$).

Los materiales obtenidos en estas síntesis ($\text{ARS-Mg-}\delta\text{-MnO}_2$, $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$, grafeno-ARS y el grafeno del grupo control) fueron preparados para caracterización por espectroscopía infrarroja, primeramente, mezclando KBR y el material activo correspondiente en una relación de 100 a 1 mg del material. Esta

mezcla de polvos fue molida en un mortero para conseguir un polvo fino, el cual fue prensado para obtener una pastilla, la cual fue introducida al equipo de FTIR. Además, los materiales fueron caracterizados por espectroscopía Raman, utilizando un microscopio Raman DXR de la marca Thermo Scientific, el cual cuenta con un láser de 532 nm. Al estar los materiales en estado sólido y en forma de polvos, no se requirió de preparación especial, solamente aplastando este mismo polvo en una placa de vidrio para después ser introducida al microscopio. Se utilizaron potencias de 0.1, 1, 5 y 10 mW para obtener diferentes espectros de cada muestra.

Los espectros obtenidos tanto por espectroscopía infrarroja y espectroscopía Raman fueron analizados para verificar la presencia de bandas correspondientes a los grupos hidroxilos, carbonilos, grupos sulfato y los anillos aromáticos existentes en el ARS, esto con el fin de comprobar la presencia de esta molécula ARS-Mg- δ -MnO₂ y en el grafeno-ARS. Además, para la birnesita y la birnesita funcionalizada con ARS se buscó identificar por medio de ambas técnicas las bandas de su estructura cristalina correspondiente para determinar si la estructura cristalina del material era la monoclinica, triclinica u hexagonal. En el caso del grafeno, por medio de espectroscopía Raman se buscaron las bandas D, G y 2D correspondientes a este material, además de la identificación de sus anillos aromáticos.

Los materiales también fueron caracterizados por espectroscopía de rayos-x, colocando los polvos en placas de vidrio y llevándolas al equipo, el cual contaba con una lámpara de cobre. Los datos de los espectros obtenidos fueron ajustados para desplazar los picos hacia una posición donde resultaría una difracción realizada con lámpara de cobre, esto con el propósito de comparar los espectros con patrones de XRD conocidos de birnesita de magnesio y grafeno presentes en bases de datos. En esta comparación se identificaron los picos característicos de cada material.

Además, se usó microscopía electrónica de barrido para determinar la morfología y el tamaño de partícula de los cuatro materiales. Para cada uno se colocó polvo del material en una cinta metálica adherida a un porta muestras especial del equipo para después ser introducido en este. La escala de las imágenes conseguidas varió entre 500 nm y 5 μ m.

Estos cuatro materiales fueron utilizados como materiales activos para la fabricación de cuatro películas compuestas del material activo correspondiente, carbón activado y teflón. Para crear estas películas se agregaron 0.07 g del material activo, 0.02 g de carbón activado y 0.01 g de teflón a un mortero para después moler y mezclar, agregando etanol para formar una masa maleable que fue aplanada hasta lograr un espesor entre 80-100 μ m, formando la película. Un ejemplo de película terminada se puede ver en la Figura 13.



Figura 13. Película de grafeno.

Para construir electrodos se recortaron secciones circulares de la película, siendo estas de medio centímetro de diámetro, estas fueron colocadas dentro de mallas de acero inoxidable. Las mallas fueron unidas a un cable de cobre, cuyo punto de unión fue descapelado de su recubrimiento de plástico. Posteriormente estas mallas, en conjunto con su punto de unión fueron aplastadas en una prensa hidráulica. Después de esto se recubrió con resina la sección expuesta del cable de cobre para evitar su oxidación. Finalmente se esperó un día para el secado de la resina. Se fabricó un mínimo de 7 electrodos para cada una de las cuatro películas, considerando el número de electrolitos que

se iban a usar. En la Figura 14 se puede ver un ejemplo de estos electrodos fabricados.

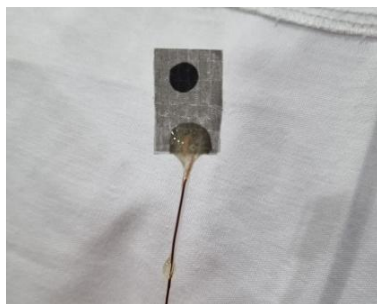


Figura 14. Ejemplo de electrodo antes de hacer una prueba.

Estos electrodos fueron sometidos a pruebas de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica, variando la ventana de potencial, la tasa de escaneo y el electrolito a utilizar. Esto con el potenciostato SP-150 de la marca BioLogic y el programa EC-Lab para analizar los resultados. La configuración para realizar estas pruebas se resume en el uso de tres electrodos: De trabajo, de referencia y auxiliar. El electrodo de trabajo corresponde al electrodo fabricado con el material activo, mientras que para el de referencia, al trabajar con nitratos neutros, se usó un electrodo de plata. En el caso del electrodo auxiliar, este fue de platino. Esta configuración se puede ver en la Figura 15.

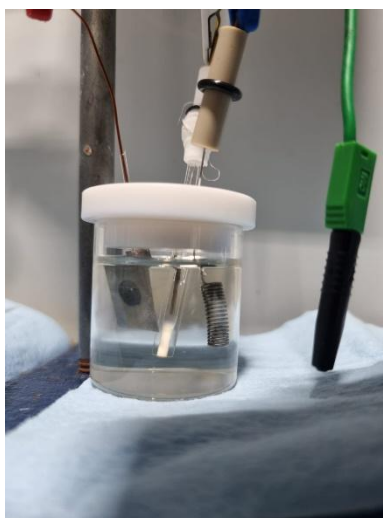


Figura 15. Configuración para realización de pruebas en el potenciostato.

Los electrolitos constaron de nitratos y sulfatos de pH neutro, siendo estos los siguientes: 3M LiNO₃, 3M NaNO₃, 3M KNO₃, Mg(NO₃)₂, 3M Ca(NO₃)₂, 1M Li₂SO₄ y 1M Na₂SO₄. Para las pruebas de voltamperometría cíclica, se trabajó con una ventana de potencial negativa para los electrodos basados en grafeno y grafeno-ARS, siendo esta de -0.8 a 0 V y realizando pruebas con cada uno de los electrolitos. Esto para determinar el rendimiento electroquímico de los materiales y verificar el efecto de funcionalización con ARS. Para los casos de la birnesita de magnesio y la birnesita de magnesio funcionalizada con ARS se realizaron las mismas pruebas con cada electrolito, pero utilizando tanto una ventana de 0 a 0.8 V y una segunda ventana de 0 a 1 V, determinando el efecto no solo de la funcionalización del ARS, si no la extensión de la ventana de potencial.

Cabe mencionar que se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica con distintas tasas de escaneo, siendo estas de 2, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 500, 1000 y 1500 mV s⁻¹. Además de estas pruebas, a cada electrodo se le aplicaron 5000 ciclos de carga y descarga a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹ con el propósito de analizar la retención de carga después de un proceso de degradación.

Los datos de corriente de los voltamperogramas obtenidos fueron normalizados de acuerdo con la masa de cada película de material presente en los electrodos (siendo esta la masa activa) y fueron graficados en formato de voltaje contra densidad de corriente, de esta manera se pudieron determinar visualmente los picos de reducción y oxidación. Por medio de estas pruebas se pudo calcular la capacitancia y los porcentajes de retención de carga en los electrodos gracias a la Ecuación 3. Esto al utilizar los datos obtenidos de carga y los valores conocidos de masa activa y ventana de potencial.

$$C = \frac{Q}{\Delta V MA} \text{ Eq.3 [1,2]}$$

Donde C es la capacitancia específica, ΔV es la ventana de potencial usada, MA es la masa activa del electrodo en gramos y Q es la carga en Coulombs.

4. Resultados

4.1 Grafeno y Grafeno-ARS

En el proceso de síntesis se obtuvo grafeno intercalado con ARS (grafeno-ARS), el que fue comparado con una muestra control de grafeno a la que solo se le aplicó un proceso de sonicación de dos horas. Las dos muestras fueron secadas y molidas, obteniendo dos polvos que fueron caracterizados por espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido. Además, los polvos fueron usados para construir electrodos que fueron caracterizados electroquímicamente por medio de voltamperometrías cíclicas.

4.1.1 Espectroscopía Raman

Se utilizó espectroscopía Raman para analizar las muestras obtenidas en la síntesis en forma de polvos, obteniendo los espectros que se pueden ver en la Figura 16. Por medio de esta técnica se confirmamos tres bandas características del grafeno y la presencia de Alizarin Red S en el grafeno-ARS. Estas tres bandas son la D, G y 2D. De acuerdo con la literatura, la banda G se encuentra aproximadamente en 1585 cm^{-1} y corresponde a las vibraciones interplanares de los átomos de carbono con hibridación sp^2 . La segunda banda es la D y se encuentra en la posición 1343, esta es indicativa de los defectos de las láminas de grafeno. En ambas muestras la posición del pico, así como la intensidad de este no difieren de manera significativa, dando a entender que el proceso de

intercalación por sonicación no implicó una mayor cantidad de defectos. También está la banda característica 2D, que es causada por las vibraciones laterales de los fonones en el material. La presencia de ARS se pudo confirmar al identificar los picos correspondientes al grupo sulfato en 1044 y 1123 cm^{-1} . Además, un pico en 840 puede corresponder al enlace C-H presente en la molécula de ARS [42,43].

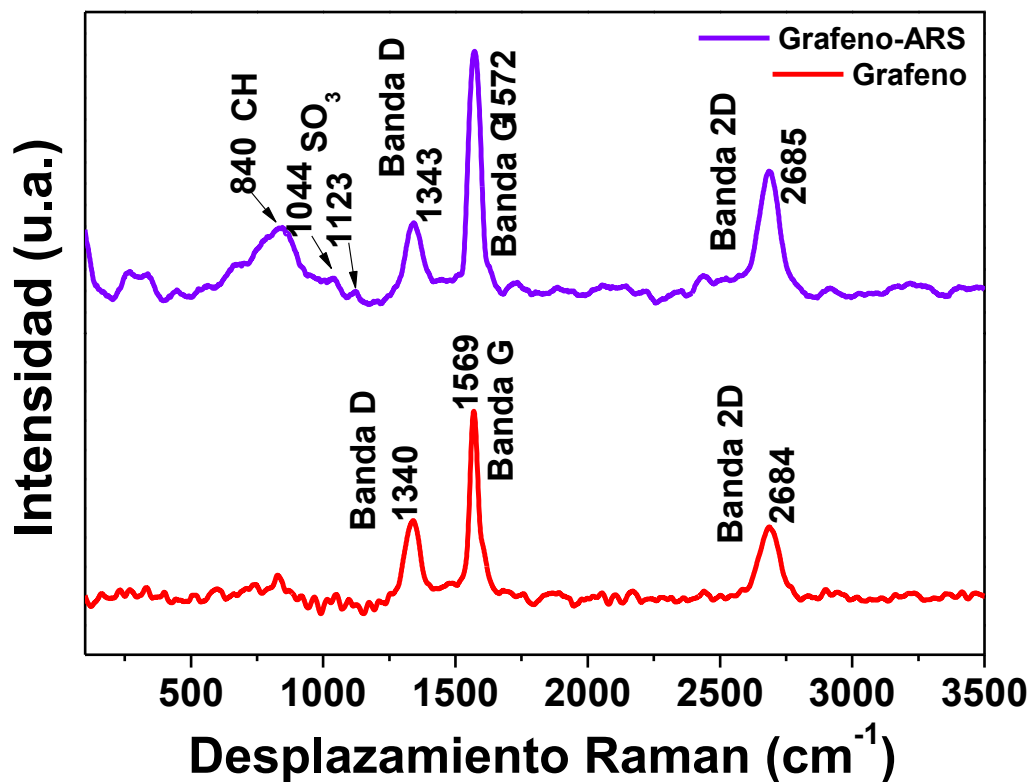


Figura 16. Espectros Raman de Grafeno y Grafeno-ARS.

4.1.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, también llamada FTIR por sus siglas en inglés permitió conseguir un espectrograma del grafeno-ARS donde se pudieron identificar enlaces característicos del grafeno y de la molécula de ARS. Este espectro se puede ver en la Figura 17, donde en la posición 3755 cm^{-1} se observa un pico causado por el estiramiento del enlace C-H [42] y en la posición 3615 cm^{-1} uno generado por

el estiramiento del enlace O-H [43]. Esto puede indicar que el grafeno no es completamente prístino, si no que tiene la presencia de hidróxidos y defectos en sus capas. Además, hay un pico intenso en la posición 2357 cm^{-1} que corresponde a la absorción de CO_2 , lo que pudo haber ocurrido en el proceso de síntesis. Cabe mencionar que los dobles enlaces C=C y C=O se pueden ver en los picos de 1660 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , respectivamente. El enlace C=C es uno característico del grafeno, además de la molécula de ARS, ya que esta contiene anillos aromáticos con este enlace. Por último, se pudieron identificar dos grupos sulfato característicos de la molécula de ARS en los picos de 1028 cm^{-1} y 670 cm^{-1} [43-45].

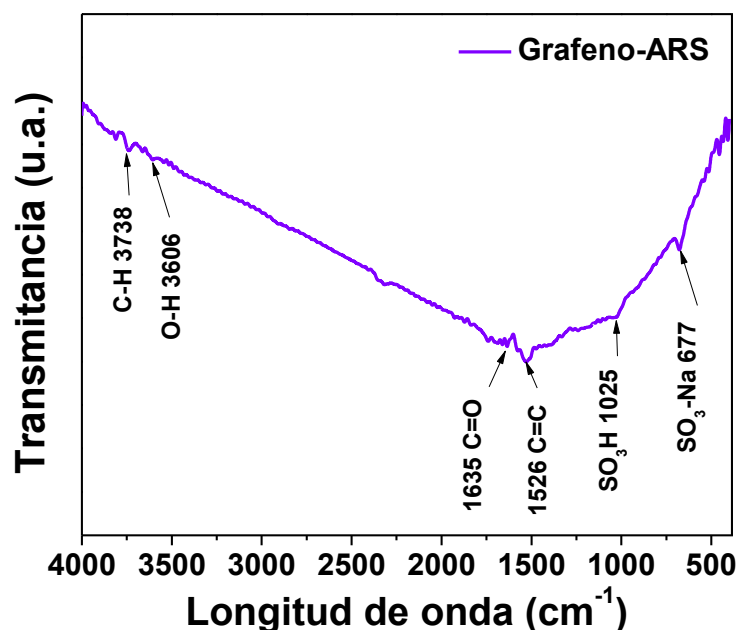


Figura 17. Espectros FTIR de Grafeno-ARS.

4.1.3 Microscopía electrónica de barrido

Se realizaron micrográficas mediante microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de realizar el análisis morfológico, tanto del grafeno base como del grafeno-ARS. Estas micrográficas se pueden ver en la Figura 18. Por medio de esta técnica se pudo confirmar la estructura laminar característica del grafeno en ambas muestras. También se tomaron medidas de espesor a partir de las

imágenes tomadas de ambos materiales, obteniendo así una distribución de espesor, tal como se aprecia en la Figura 19. Con esto se puede determinar que el espesor promedio del grafeno base es de alrededor de los 14 nm. mientras que del grafeno-ARS fue de 16 nm. Este aumento general del espesor del grafeno-ARS se le puede atribuir al fenómeno de autoensamblaje por intercalación. Al estar presente la molécula de ARS, esta es intercalada en el grafeno por medio de la sonicación y después de un proceso de reposo, las capas de grafeno se reacomodan unas sobre otras, capturando las moléculas de ARS entre ellas, expandiendo el espacio entre las láminas [46].

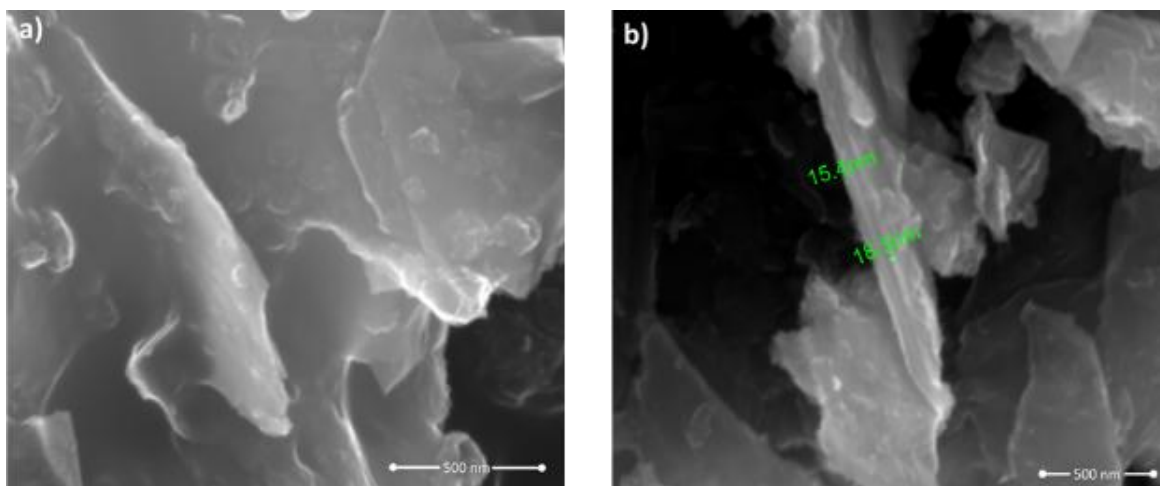


Figura 18. Microscopía electrónica de barrido de grafeno (izquierda) y grafeno-ARS (derecha).

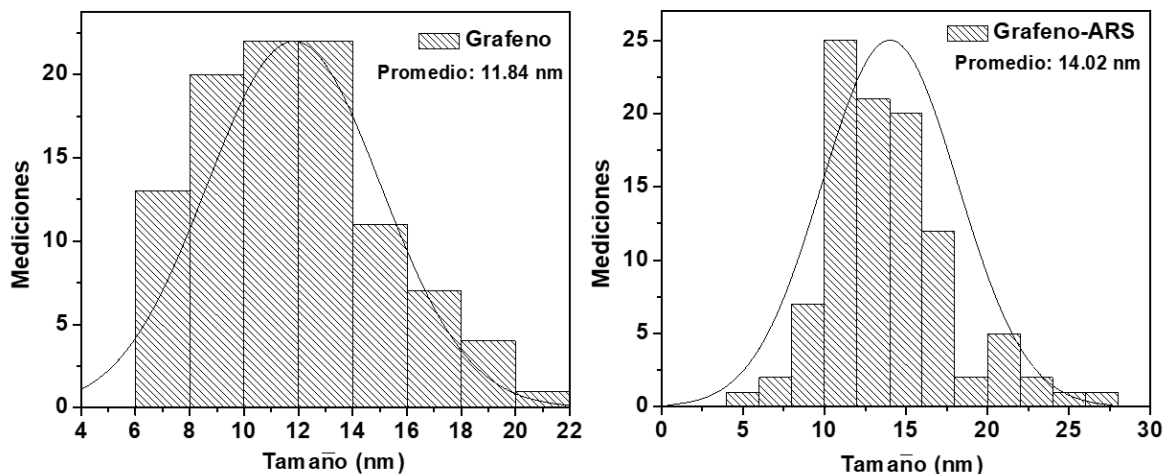


Figura 19. Distribución de tamaños de grafeno (izquierda) y grafeno-ARS (derecha).

4.1.4 Voltamperogramas cíclicos a 2mVs^{-1} (-0.8 a 0 V):

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica a velocidad de 2mVs^{-1} para los electrodos realizados tanto a la muestra de grafeno como el de grafeno-ARS. Estas pruebas fueron realizadas a una ventana de potencial negativa, específicamente de -0.8 a 0 V. Esta ventana se ha visto previamente en literatura con otras moléculas. En el artículo publicado por P. Dubey et. al. [47] se utiliza esta misma ventana de -0.8 a 0 V para un sistema de tres electrodos donde el electrodo de trabajo está basado en un compuesto de carbón activado en conjunto con la molécula orgánica perileno diimida (PDI), siendo esta una molécula redox al igual que el ARS. En literatura también se ha visto que las ventanas negativas son un buen rango de trabajo para los electrodos basados en grafeno, inclusive en grafeno puro, presentando voltamperogramas estables que van incluso de -1.0 a 0.4 V [8], cabe mencionar que los puntos del voltaje donde las reacciones redox. Entre otros ejemplos, se ha reportado el uso de 2-aminoantraquinona en conjunto con grafeno en una ventana de -0.2 a 0.6 V, mostrando una estabilidad incluso en zonas de potencial positivo [47,48]. Específicamente, se muestran picos redox entre -0.2 y 0 V ligados a la 2-antraquinona. Cabe mencionar que las reacciones que provocan estos picos se

basan en la transformación de los grupos carbonilo a grupos hidroxilo durante el proceso de reducción y su reversibilidad durante la oxidación.

Se probaron seis electrolitos diferentes, cuyos voltamperogramas se pueden ver en las figuras 21, 22 y 23, presentando picos redox ligados al ARS. En la Figura 20 se puede ver la estructura molecular del ARS, así como su reacción electroquímica. Esta reacción se resume en un mecanismo de transferencia de electrones, provocando de los dos carbonilos presentes en el estado inicial de la molécula se vuelvan grupos hidroxilos. Específicamente, una transferencia de dos electrones en la fracción antraquinona de la molécula [49]. Esta reacción es altamente reversible y una de las razones por las que es una molécula adecuada para sistemas de ciclado largo. Esto se puede ver en la Figura 22, específicamente en los electrolitos de sulfato y nitrato de litio, pudiéndose asignar los picos presentes en ese rango a las reacciones electroquímicas ligadas a la molécula ARS [50].



Figura 20. Cambio electroquímico que experimenta la molécula de ARS [50].

En la Figura 21 que incluye los electrolitos nitrato de litio y nitrato de potasio los picos redox presentes en el grafeno base aparecen de igual manera en el electrodo de grafeno-ARS, apareciendo estos en -0.25 en el caso de nitrato de litio. Una posible explicación de esto es que los picos redox correspondientes a las reacciones del ARS mencionadas anteriormente estén en la misma posición de picos redox presentes en el electrodo de grafeno base y no se puedan distinguir con el grafeno-ARS. Estas reacciones del grafeno base se pueden deber a grupos funcionales residuales del grafeno, tales como grupos hidroxilo y carbonilos [51]. Los grupos hidroxilos pasan a convertirse en grupos carbonilo

durante la oxidación y viceversa durante la reducción. Cabe mencionar que en literatura se han reportado las reacciones de estos dos grupos funcionales alrededor del potencial de -0.3 V que justamente se pueden ver en las voltamperometrías de nitrato de litio [41]. Además, es posible que, en estos electrolitos, los procesos redox estén distribuidos a lo largo de un rango de potencial amplio, evitando que ocurran picos redox agudos que se puedan distinguir de los procesos de capacitancia por doble capa del grafeno [39,41].

En la Figura 22 que incluye el nitrato de sodio y de magnesio se pueden apreciar nuevos picos de oxidación y reducción, los que pueden ser atribuidos a la molécula de ARS. En el caso de nitrato de sodio, los picos de oxidación ocurren en -0.7 V y -0.3 V , teniendo además uno de reducción en -0.5 V . En el caso de nitrato de magnesio es donde se ven más pronunciados estos picos, ocurriendo tanto el de oxidación como el de reducción en -0.65 V . Cabe mencionar que en el nitrato de sodio se presentó el mayor aumento de corriente, implicando que el tamaño de ion de sodio es el más adecuado para procesos de pseudocapacitancia por intercalación entre las capas de grafeno donde se encuentran las moléculas de ARS. En el caso del sulfato de sodio visto en la Figura 23, hay un cambio poco significativo en la corriente, esto puede ocurrir ya que las moléculas de ARS pueden no mostrar actividad específicamente redox en este electrolito pero si poder aumentar la señal de la corriente [52,53].

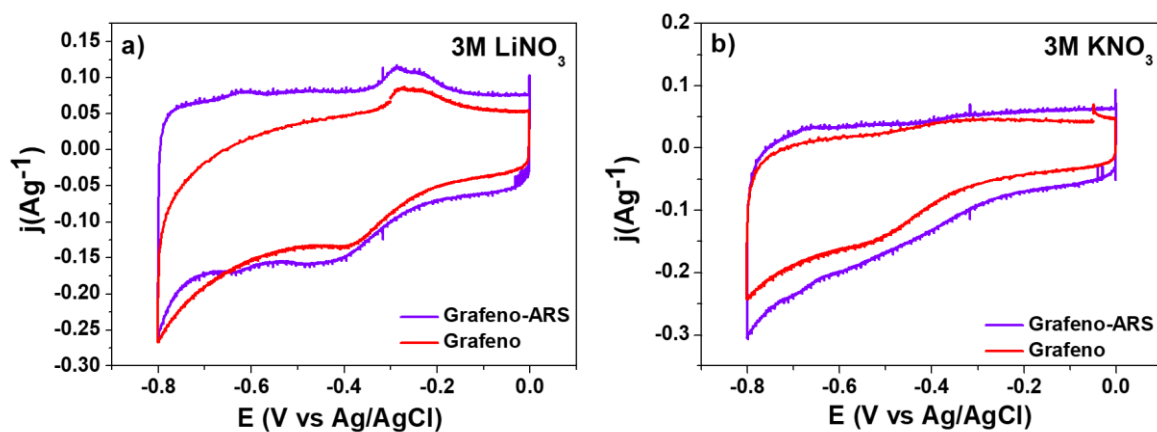


Figura 21. Voltamperometrías cíclicas de grafeno y grafeno-ARS en nitrato de litio (izquierda) y nitrato de potasio (derecha).

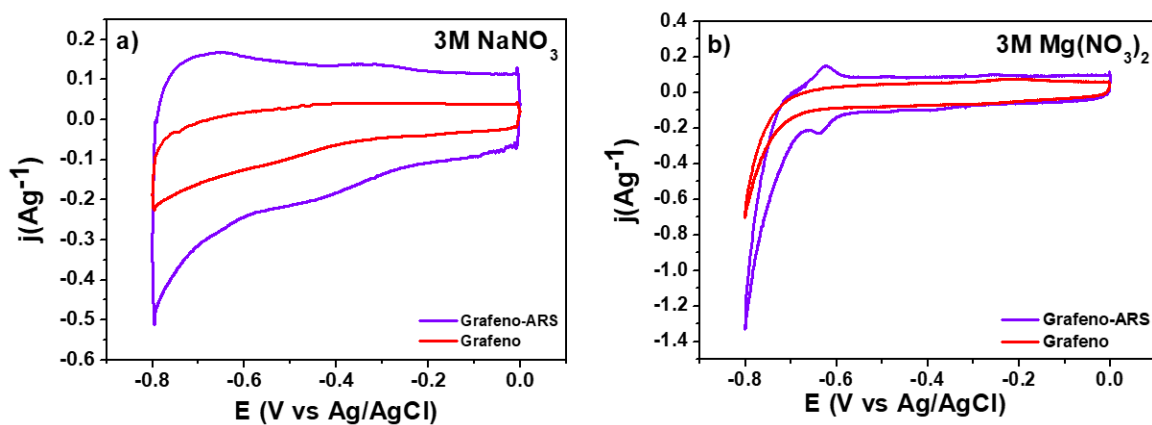


Figura 22. Voltamperometrías cíclicas de grafeno y grafeno-ARS en nitrato de sodio (izquierda) y nitrato de magnesio (derecha).

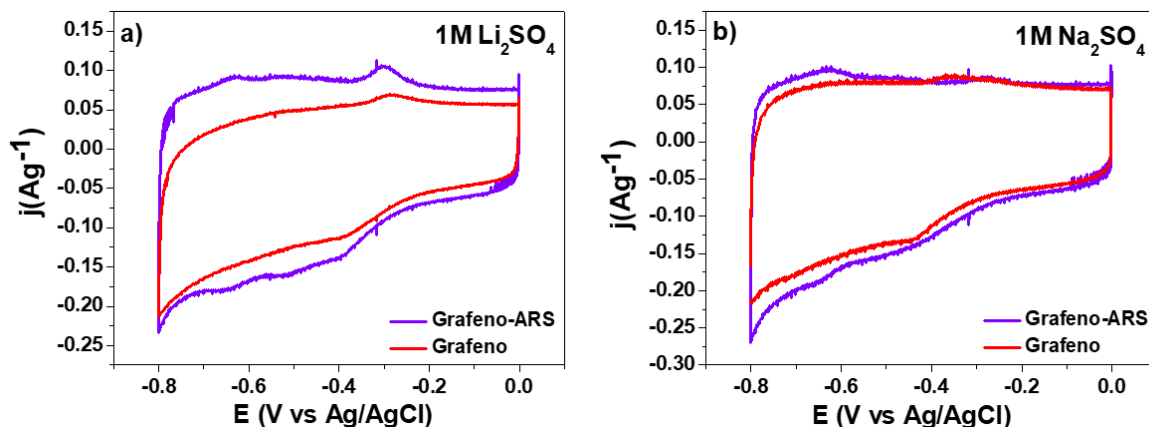


Figura 23. Voltamperometrías cíclicas de grafeno y grafeno-ARS en sulfato de litio (izquierda) y sulfato de sodio (derecha).

4.1.5 Capacitancias específicas

Se utilizaron los datos obtenidos en las voltamperometrías cíclicas y los pesos de los electrodos para normalización de corriente para calcular las capacitancias de acuerdo con la Ecuación 1. con base a lo anterior, se lograron obtener valores de capacitancias específicas en Fg^{-1} . En la Figura 24 se pueden apreciar los valores de capacitancia con una variación en las tasas de barrido. En el caso del grafeno, la mayor capacitancia se alcanzó con el sulfato de sodio (47 Fg^{-1}), estando detrás el nitrato de magnesio (44 Fg^{-1}) y el de litio (42 Fg^{-1}), obteniéndose el valor más bajo con el nitrato de sodio (11 Fg^{-1}). Al compararlo con el electrodo a base de grafeno-ARS, los mejores resultados se obtuvieron en nitrato de calcio y nitrato de sodio, siendo el tercero el nitrato de magnesio. Como se puede ver (Figura 24), se reporta un aumento general en los valores de capacitancia. Por ejemplo, el valor de capacitancia del grafeno-ARS en electrolito de nitrato de sodio fue de 82 Fg^{-1} contra un valor de 30 Fg^{-1} en el caso de grafeno con el mismo electrolito. Esto respalda lo mencionado anteriormente relacionado con el aumento de capacitancia al momento de intercalar el grafeno con ARS para hacer uso de sus reacciones redox. Cabe mencionar que los mejores electrolitos para el grafeno-ARS no son los mismos que los del grafeno base, implicando que en el caso de grafeno-ARS, el tamaño ideal para los iones en

procesos de pseudocapacitancia por intercalación cambia, haciendo que unos iones sean más afines que otros debido a su tamaño. Esto se puede ver más en el caso de nitrato de sodio, que llevaba el menor valor para el grafeno, pero el mayor para el grafeno-ARS [31,54].

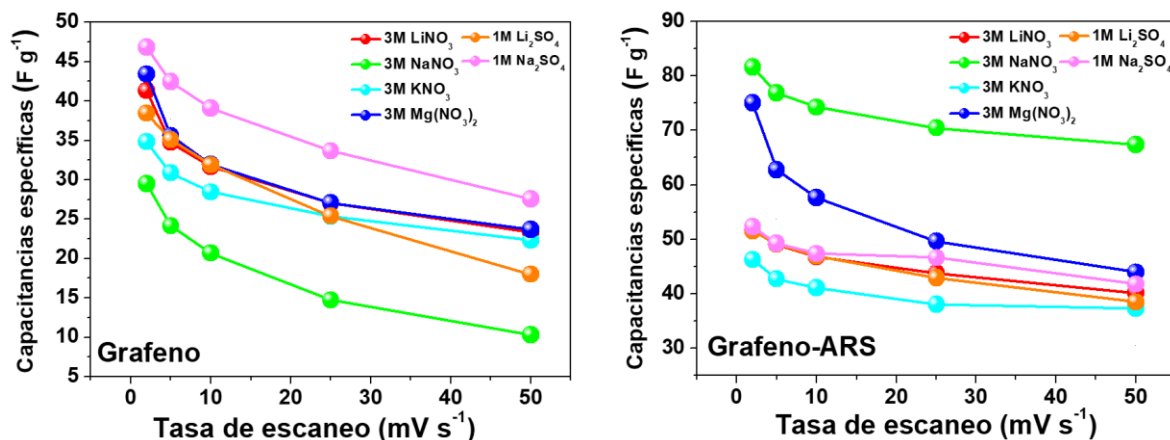


Figura 24. Capacitancias específicas de grafeno (izquierda) y grafeno-ARS (derecha).

4.1.6 Porcentajes de retención

Además de los cálculos de capacitancias específicas, también se pudieron calcular los porcentajes de retención, ya que se sometieron a pruebas de 5000 ciclos de carga y descarga a una velocidad de 50 mVs^{-1} . Estos resultados se pueden ver en la Figura 25. En el caso del grafeno el porcentaje de retención de carga no cayó debajo del 93% en ninguno de los electrolitos, mientras que en el caso del grafeno-ARS este decayó hasta debajo de 80%. Esto se le puede atribuir directamente a la molécula de ARS se haya desprendido de las capas de grafeno y disuelto en el electrolito acuoso. Esta molécula tiene alta solubilidad en electrolitos acuosos debido a su grupo sulfonato y esto permite que este escape del material, siendo en este caso el grafeno [49]. Se puede asumir que la molécula intercalada de ARS ayudó a aumentar la capacitancia a comparación del grafeno puro por lo visto en la sección anterior, por lo que su pérdida en el material de Grafeno-ARS implicaría un decaimiento de la capacitancia. La solubilidad del ARS en agua no es la única razón por la que se pudiera desprender del material, también se puede

considerar la forma en la que el ARS esté intercalado. Como se mencionó anteriormente, se optó por una ruta de intercalación electrostática, evitando la formación de enlaces covalentes. Al ser de esta manera la intercalación, es posible la pérdida de la molécula después de los procesos de ciclado. Se ha reportado previamente en literatura que al no funcionalizarse de manera covalente en estructuras de carbono, las moléculas orgánicas pueden desprenderse o disolverse más fácilmente en el electrolito, ya que no tienen un enlace covalente reteniendo la molécula en el material [55]. Además, se ha visto en literatura que los electrodos cuyo mecanismo de almacenamiento de energía con base en reacciones redox tiene a decaer en retención de carga mientras más ciclos de carga y descarga se le apliquen, ya que las reacciones electroquímicas degradan más el material que los procesos electrostáticos del mecanismo de capacitancia por doble capa eléctrica [39,53].

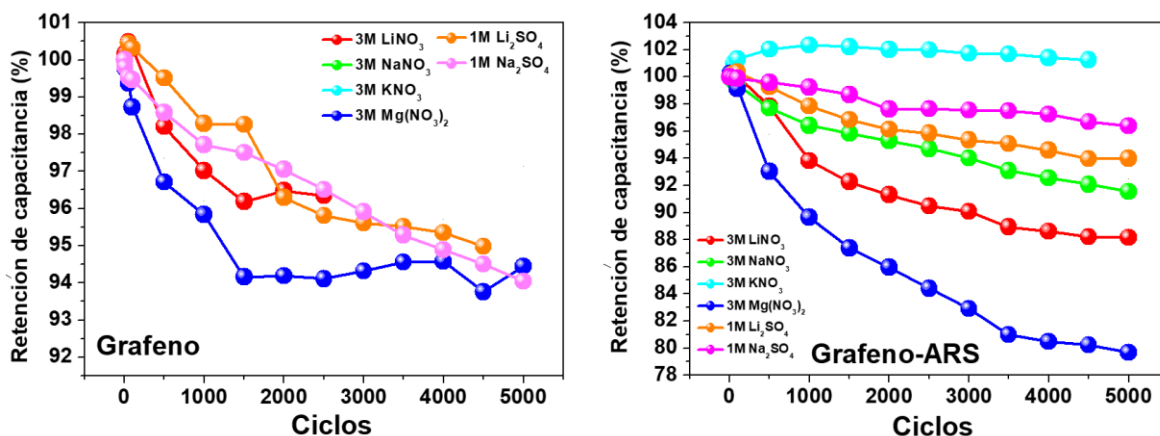


Figura 25. Porcentajes de retención de grafeno (izquierda) y grafeno-ARS (derecha).

4.2 Mg- δ -MnO₂ y δ -MnO₂-ARS

Al igual que en el caso de grafeno y grafeno-ARS, se obtuvieron dos polvos basados en birnesita, uno base (Mg- δ -MnO₂) y otro intercalado con ARS (δ -MnO₂-ARS). Se utilizaron las técnicas ya mencionadas anteriormente para llevar a cabo su caracterización espectroscópica, morfológica y electroquímica.

4.2.1 Difracción de Rayos-x

Se realizó difracción de rayos-x a las muestras de Mg- δ -MnO₂ y δ -MnO₂-ARS, las cuales fueron comparadas con un patrón de δ -MnO₂. Esta comparación se puede ver en la Figura 26. En el patrón de la literatura se aprecia un pico característico de la birnesita correspondiente a la orientación (001), estando en 12.6° y causado por el espaciamiento de las capas de birnesita. Al comparar este pico con el de la muestra de Mg- δ -MnO₂ el pico se desplazó hacia un ángulo 2θ menor, se encuentra en 7.04°. En el caso del material δ -MnO₂-ARS este valor fue de 19.29°.

En el material δ -MnO₂-ARS, se puede ver que este pico se recorrió hasta 19°. Esto es causado por la diferencia en distancias interplanares en ambos materiales. El desplazamiento de esta banda hacia un valor mayor de grado indica una mayor compresión entre las capas. Para calcular este espacio se utilizó la ley de Bragg [56] que se puede calcular para determinar la distancia interplanar. Este valor de distancia se encuentra despejado en la ecuación 4, donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda y θ el ángulo de difracción. Para este caso en específico, el orden de difracción sería 1, mientras que la longitud de onda usada en la caracterización fue de 1.54 Å. Teniendo en cuenta los valores mencionados anteriormente, se puede determinar la distancia interplanar de los dos materiales. En el caso del material δ -MnO₂-ARS la distancia fue de 2.33 Å, mientras que en el material Mg δ -MnO₂ la distancia fue mayor, teniendo un valor de 6.28 Å.

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin(\theta)} \quad \text{Eq. 4 [56]}$$

Una posible explicación de esto es que los iones de magnesio previamente intercalados hayan sido liberados en el proceso de sonicación y remplazados por la molécula de alizarin durante el autoensamblaje que se lleva

a cabo durante la precipitación, provocando una mayor compresión entre capas por la liberación del espacio. Esto ayuda a fundamentar la idea de liberación de iones de magnesio previamente mencionada, ya que estos mismos iones serían los que estarían aumentando este espacio y al momento de liberarse lo reducirían, pudiéndose ver esto en la birnesita sin intercalación de ARS, donde se encuentra este nuevo pico en 13.8° [57,58].

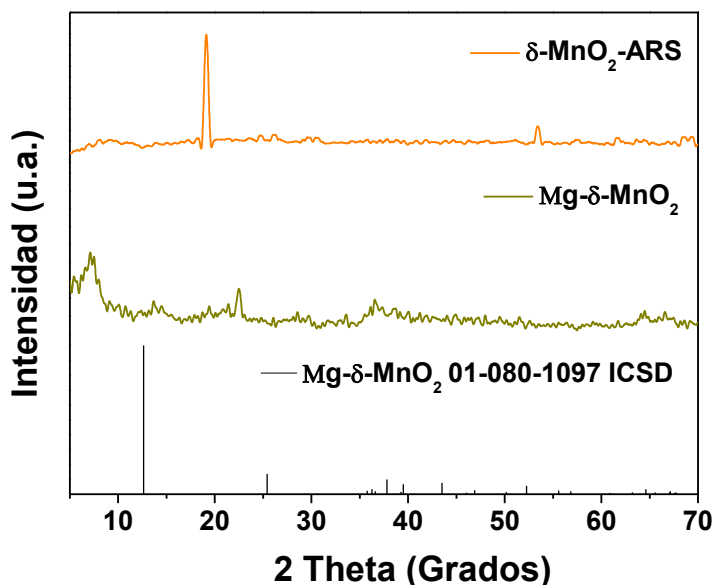


Figura 26. Difracción de rayos-X de $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$, $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ y patrón de rayos-x de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ de literatura.

4.2.2 Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman se empleó para identificar la formación de birnesita ($\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$) y la intercalación de ARS para $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$. En la Figura 27 se pueden ver los espectros de ambos materiales, primeramente, en el material $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ se pueden apreciar tres bandas características de la birnesita en relación con sus enlaces Mn-O, específicamente de la birnesita en estado monoclinico cristalino. Esta identificación del estado se puede hacer debido al orden de intensidades de los picos característicos de 486, 562 y 623 cm^{-1} [9], dependiendo de este orden se puede determinar el estado cristalino del material. Conforme aumenta la longitud de onda, si se determina que el primer pico que aparecer es el menor, el mayor después y el de intensidad intermedia

al final, se puede considerar a la birnesita en el estado monoclinico. Cabe mencionar, que el pico en 211 cm^{-1} indica la presencia del ion de magnesio, ya que este pico indica la interacción de este ión con los átomos de oxígeno helicoidales de la capa de birnesita [58]. El espectrograma de $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ no contiene la banda característica del ion de magnesio, indicando que este no se encuentra en la muestra, reforzando la idea de que los iones de magnesio se pudieron haber liberado en el proceso de intercalación. Las tres bandas características de la birnesita se encuentran aquí también en las posiciones 492, 572 y 636 cm^{-1} , pero en un orden de intensidades diferente, estando en orden ascendente. Esto indica que hay presencia de otro estado cristalino, siendo este el triclinico [59]. Esto se puede relacionar al proceso de ultrasonido, que haya incitado a un reacomodo en la estructura del material. Cabe mencionar que se puede confirmar la presencia de la molécula de ARS debido a la identificación de bandas asociados con grupos SO_3 en las posiciones 1060 y 1160 cm^{-1} , además de los grupos carbonilo C=O , enlaces C-C y C-OH presentes en 1252, 1312 y 1443 cm^{-1} respectivamente, correspondiendo estos a los enlaces presentes en la molécula de ARS [59,60,61].

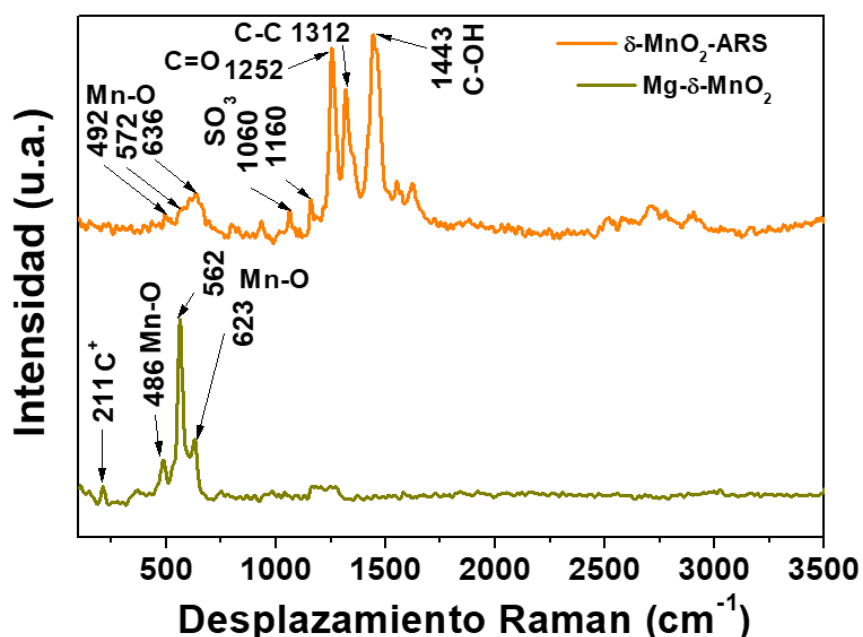


Figura 27. Espectros Raman de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$.

4.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Al igual que en la espectroscopía Raman, se puede confirmar los estados cristalinos de la birnesita y la presencia de la molécula de ARS intercalada por medio de la técnica de FTIR. En el espectro de Mg- δ -MnO₂ presente en la Figura 28 se observan los picos correspondientes a los enlaces O-H de las moléculas de agua que se encuentran entre las capas de la birnesita en las posiciones 3416, 3015, 1484 y 1384 cm⁻¹. Además, también se encuentran los picos causados por los enlaces Mn-O de la birnesita en 948, 1006 y 831 cm⁻¹. Por otro lado, se encuentran bandas características del estado monoclinico, siendo estos los de las posiciones 704, 514 y 746 cm⁻¹ y correspondientes al enlace Mn-O. Finalmente, el pico en 414 cm⁻¹ [15] es correspondiente a la formación octaédrica de las capas de birnesita. En el caso de la δ -MnO₂-ARS, se pueden confirmar los mismos enlaces de O-H en las posiciones 3755, 3338, 1438, 1637, 1383 cm⁻¹ [62], mientras que los enlaces Mn-O se encuentran en la posición 934 y 797 cm⁻¹ [62]. Junto a estos últimos, se encuentran los picos en 716, 516 y 479 cm⁻¹ correspondientes al enlace Mn-O, cuya posición indica la presencia de un estado triclinico en la birnesita. De igual manera, la banda en 420 cm⁻¹ corresponde a las capas octaédricas del material. Cabe mencionar el grupo SO₃, el cual se puede identificar gracias a las bandas presentes en 1060 y 1160 [59,62].

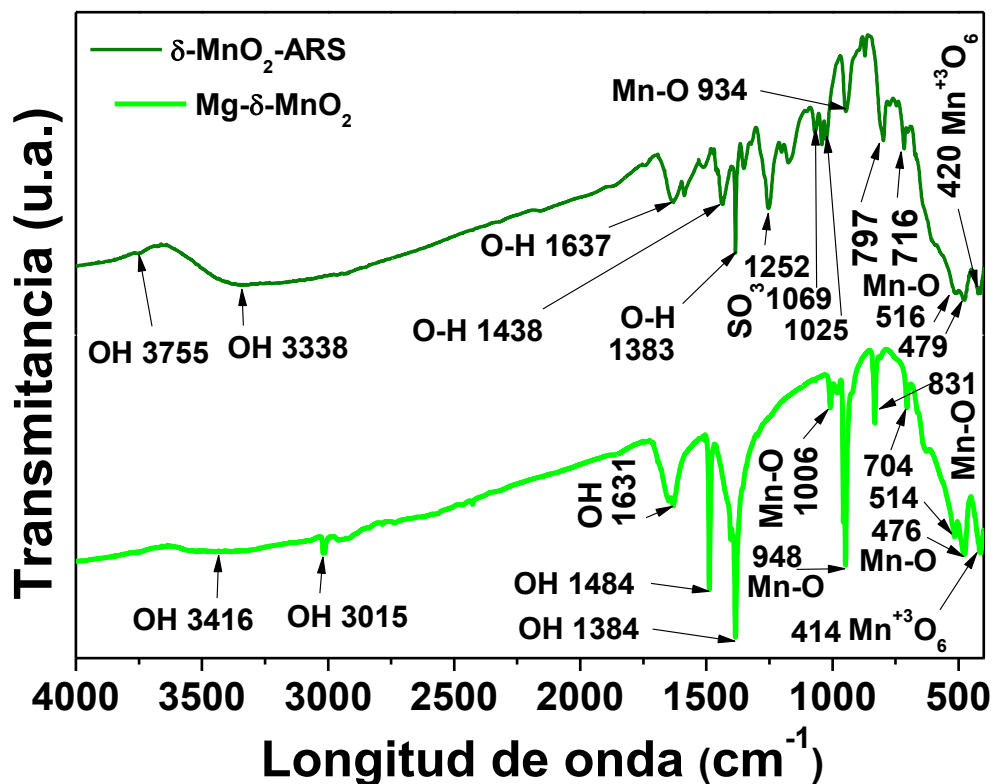


Figura 28. Espectros FTIR de Mg- δ -MnO₂ y δ -MnO₂-ARS.

4.2.4 Microscopía electrónica de barrido

Al igual que en el caso del grafeno, se pudo confirmar por medio de microscopía electrónica de barrido la estructura laminar tanto de la birnesita como de la birnesita con ARS. Estas micrograffas se pueden observar en la Figura 29. Así mismo, se realizó una distribución de tamaños tomando medidas de espesor de ambas muestras que se puede ver en la Figura 30. Con esto se pudo determinar que el espesor promedio de las láminas de birnesita fue de 14 nm, mientras que con la birnesita-ARS este valor fue de 11 nm. Esta diferencia de espesor puede ser explicada a partir del método de síntesis de la birnesita-ARS. Para su realización, se aplicó sonicación a la birnesita base en conjunto con una solución de ARS por dos horas. Una posible explicación es que el proceso de sonicación haya inducido a una exfoliación mecánica que reduciría el espesor de las láminas del material. También hay que considerar que durante este proceso los iones de magnesio se favorece la liberación del material, lo que promueve

una disminución del espesor. Esto es respaldado por la sección anterior de espectroscopía Raman, ya que la banda característica del ion de magnesio desaparece al momento de comparar la $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ y la $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ [63,64].

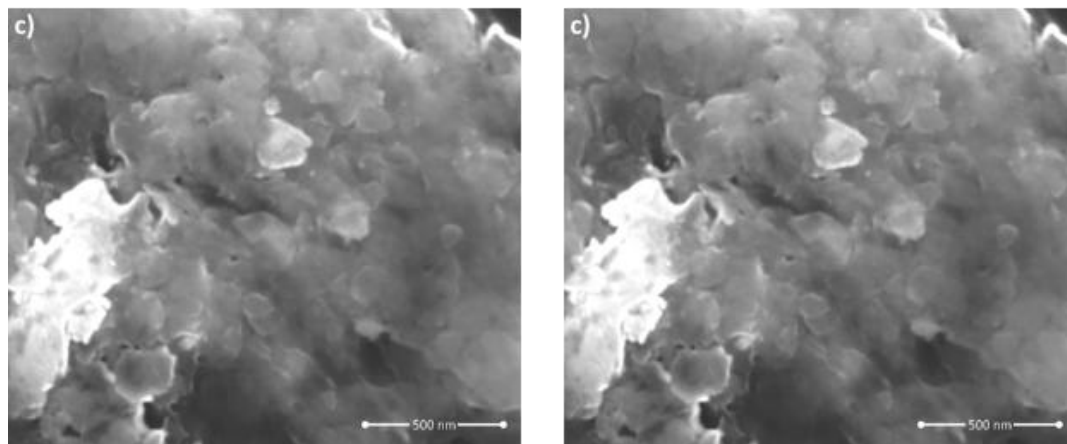


Figura 29. Microscopías electrónicas de barrido de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ (izquierda) y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ (derecha).

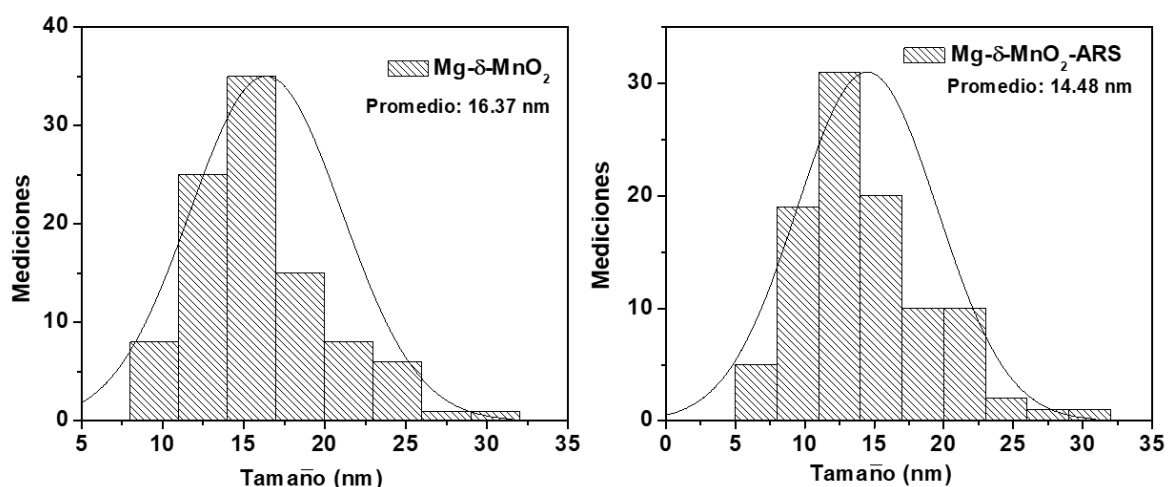


Figura 30. Distribución de tamaños de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ (izquierda) y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ (derecha).

4.2.5 Voltamperogramas cíclicos a 2mVs^{-1} (0 a 0.8 V)

Al igual que en el caso de grafeno y grafeno-ARS, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica con $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ en seis electrolitos diferentes. También se realizaron estas pruebas a diferentes velocidades de barrido, siendo estas de 2, 5, 10, 50, 100, 500, 1000, y 1500 mVs^{-1} . Cabe mencionar que hubo dos ventanas electroquímicas en las que se hicieron las

pruebas, siendo la original de 0 a 0.8 V y la segunda una ventana extendida de 0 a 1 V. En esta sección se discutirán las pruebas realizadas a 2 mV s^{-1} con una ventana de potencial de 0 a 0.8 V.

En la Figura 16 se pueden ver estas pruebas comparando el material de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ con seis electrolitos diferentes. Se puede notar en los seis casos del $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ se presentan picos de oxidación y reducción cuyos voltajes se registran en la tabla 3. Estos se deben a dos fenómenos principales, las reacciones redox inherentes a la birnesita y los procesos de intercalación y deintercalación de los iones de magnesio. El primer fenómeno se basa en la reacción característica por la que pasa la birnesita en procesos redox, cambiando entre los estados de oxidación Mn^{3+} y Mn^{4+} [65] el segundo fenómeno está ligado al anterior, para que esta transición de estados ocurra eficientemente, debe de ocurrir un proceso de intercalación de iones para mantener una neutralidad eléctrica [8]. Específicamente, estos picos llegan a ser muy pronunciados con las pruebas en nitrato y sulfato de litio (ver Figura 31a y e), sugiriendo que, en las pruebas con este ion, los procesos redox ligados a la pseudocapacitancia por intercalación se den más rápidamente. Una de las posibles explicaciones de esto puede ser debido al tamaño del ion, en la tabla 4 vienen los datos de tamaños de los iones [66], se puede ver que el ion con el menor tamaño es el de litio, y esto podría ser un factor clave para que haya picos más pronunciados, al haber menos restricción mecánica, los iones podrían entrar y salir del material más fácilmente, concentrando toda la transferencia de carga en un punto específico de voltaje. El caso opuesto en nitrato y sulfato de sodio (ver Figura 31c y f), donde ocurren para ambos un par de picos de oxidación y un par de reducción, todo esto en un rango más amplio para los picos. Esto indica un rango más amplio para que se lleven a cabo las reacciones redox a comparación de los electrolitos del ion litio. El electrolito de nitrato de potasio (Figura 31b) presentó solamente un pico de reducción y uno muy leve de oxidación, siendo el electrolito donde los picos se notaron menos pronunciados, sugiriendo que los procesos redox se llevaron a cabo a lo largo de un rango más alto de voltaje.

El material δ -MnO₂-ARS no presentó picos redox en el potencial aplicado. Una posible explicación de esto se puede basar en la posibilidad discutida en secciones anteriores, que se resume en que los iones de magnesio se pierden durante el proceso de autoensamblado. Esta pérdida implica una menor distancia entre las capas o mayor compresión de estas como indican el análisis de XRD visto en la sección de caracterización. Esta compresión puede inhibir el paso de iones del electrolito al material en los procesos de carga y descarga, ya que no habría un espacio suficiente para que estos pudieran intercalarse.

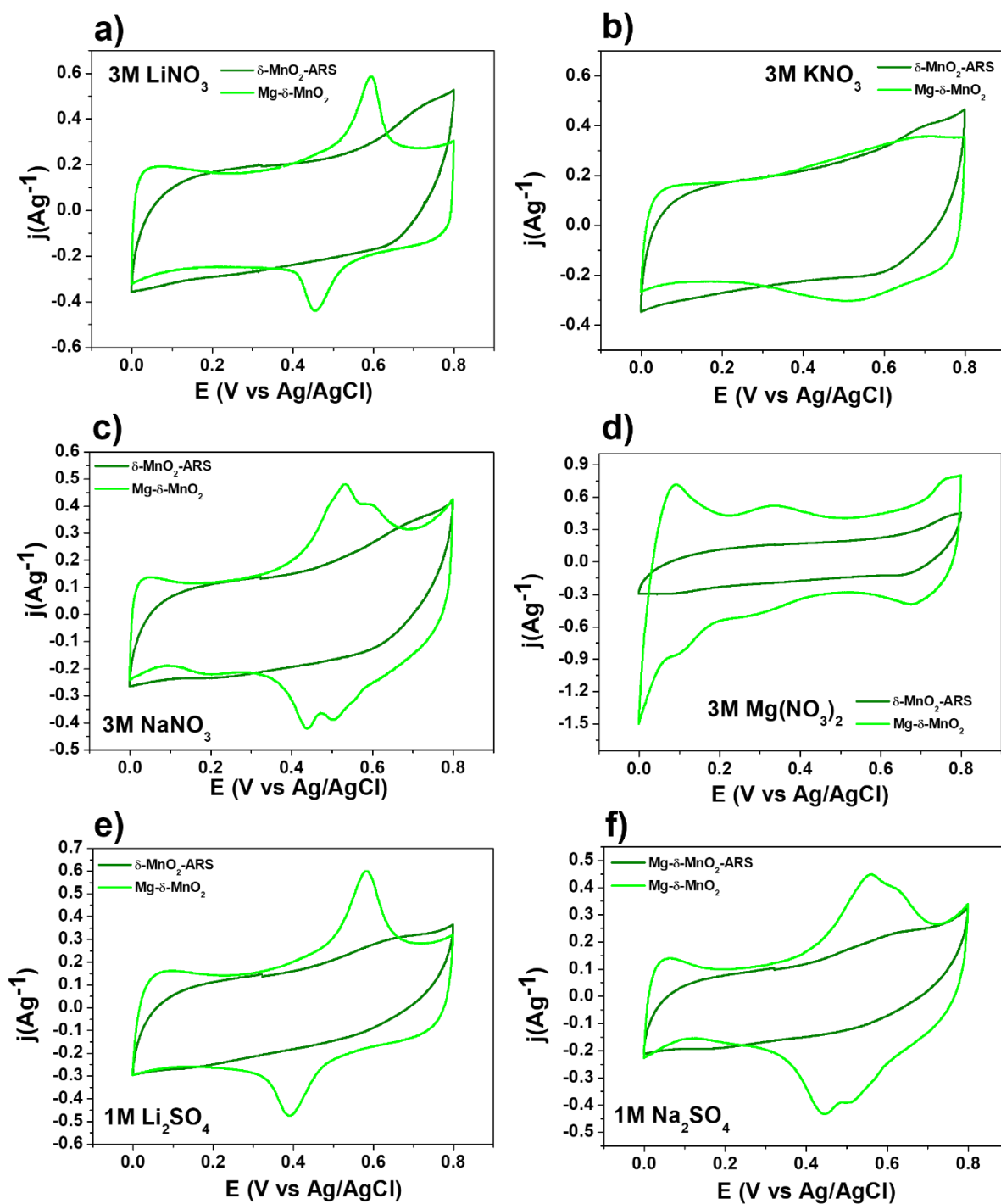


Figura 31. Voltamperometrías cíclicas a 2 mV s⁻¹ de Mg- $\delta\text{-MnO}_2$ y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.

Tabla 3. Picos de oxidación y reducción para Mg- δ -MnO₂ y δ -MnO₂-ARS en la venta de 0 - 0.8 V.

Electrolito	Mg- δ -MnO ₂		δ -MnO ₂ -ARS	
	Oxidación V vs Ag/AgCl	Reducción V vs Ag/AgCl	Oxidación V vs Ag/AgCl	Reducción V vs Ag/AgCl
3M LiNO ₃	0.59	0.45	---	---
3M KNO ₃	---	0.5	---	---
3M NaNO ₃	0.53, 0.6, 0.04	0.18, 0.43, 0.5	---	---
3M Mg(NO ₃) ₂	0.09, 0.33, 0.75	0.67, 0.27, 0.1	---	---
1M Li ₂ SO ₄	0.58	0.39	---	---
1M Na ₂ SO ₄	0.55, 0.62, 0.06	0.44, 0.5	---	0.62

Tabla 4. Radios de los iones usados en los electrolitos de las pruebas [66].

Ion	Tamaño del ion solo (Å)	Tamaño del ion hidratado (Å)
H ⁺	1.15	2.8
Li ⁺	0.6	3.82
Na ⁺	0.95	3.58
K ⁺	1.33	3.31
Mg ²⁺	0.72	4.28

Además del análisis a velocidad de 2 mVs^{-1} , también se estudió el comportamiento en todos los electrolitos a las demás velocidades ya mencionadas. En la Figura 32 se pueden apreciar los voltamperogramas cíclicos del material $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ a todas las velocidades hasta 100 mVs^{-1} . El material $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ muestra para el primer caso de nitrato de litio (Fig. 32a) que los picos redox se mantienen mientras aumenta la velocidad de barrido. Es hasta la velocidad de 50 mVs^{-1} que se deja de notar el pico de oxidación. Además, cabe mencionar que los picos redox experimentan un corrimiento hacia la izquierda en el caso del pico de reducción y hacia la derecha en el caso del pico de oxidación conforme aumenta la velocidad de barrido. Este tipo de corrimiento debido al aumento de velocidad se ha reportado previamente [67]. La razón principal por la que pasa este fenómeno se debe a que, conforme aumenta la velocidad de barrido, no se le da tanto tiempo para que se complete en su totalidad el transporte de los iones del electrolito hacia el material para mantener una neutralidad eléctrica. Este retraso entonces actúa como una resistencia para la transferencia de carga de los electrones a altas velocidades, ya que, al limitar el transporte de iones, no se completa la reacción a tiempo y esta se retrasa, provocando un alargamiento y corrimiento de los picos redox en un rango de potencial más grande.

El electrolito de nitrato de potasio (Fig. 32b) fue el único caso donde no se vieron picos redox específicos, además, este fue el electrolito donde hubo una mayor polarización conforme aumentaba la velocidad de barrido. El siguiente caso fue el de nitrato de sodio (Fig. 32c), el cual presentó estabilidad en sus picos redox vistos desde la velocidad más baja de 2 mVs^{-1} hasta la de 50 mVs^{-1} , donde los picos empezaron a desaparecer, especialmente el de oxidación. Algo similar ocurre con el nitrato de magnesio (Fig. 32d), donde este alcanza una buena estabilidad hasta los 50 mVs^{-1} , cabe mencionar que los picos a velocidades bajas no estaban tan definidos como en el caso de nitrato de sodio y aun así estos se pudieron notar a lo largo de todas las velocidades. En el electrolito de sulfato de litio (Fig. 32e), los picos redox previamente definidos a la velocidad de 2 mVs^{-1}

fueron desapareciendo a partir de 10 mVs^{-1} conforme aumentaba la velocidad, mostrando una menor estabilidad que en los demás electrolitos. Finalmente, en el electrolito de sulfato de sodio (Fig. 32d) se pudo ver este mismo comportamiento, presentando una estabilidad en los picos redox hasta los 10 mVs^{-1} para después ir disminuyendo en intensidad. En la Figura 33 se pueden apreciar estos mismos voltamperogramas pero determinadas para el material $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$, lo principal a notar es que, al igual que en los voltamperogramas a una velocidad de 2 mVs^{-1} no hubieron picos redox, independientemente de esto, se pudo ver una clara estabilidad de todos los electrolitos en todas las velocidades.

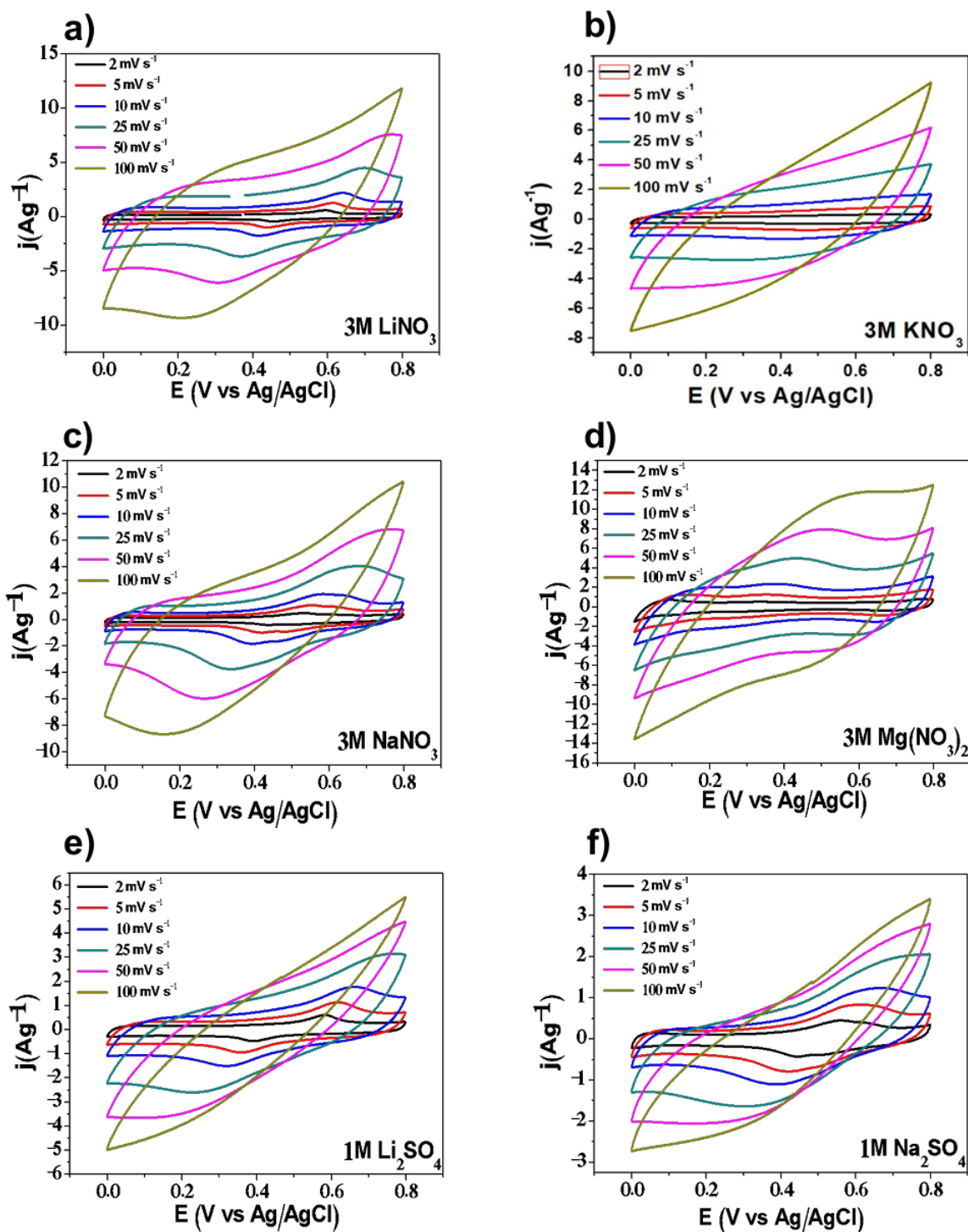


Figura 32. Voltamperometrías cíclicas a 2, 5, 10, 25, 50 y 100 mV s⁻¹ de Mg-δ-MnO₂ en ventana de 0.8 V en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.

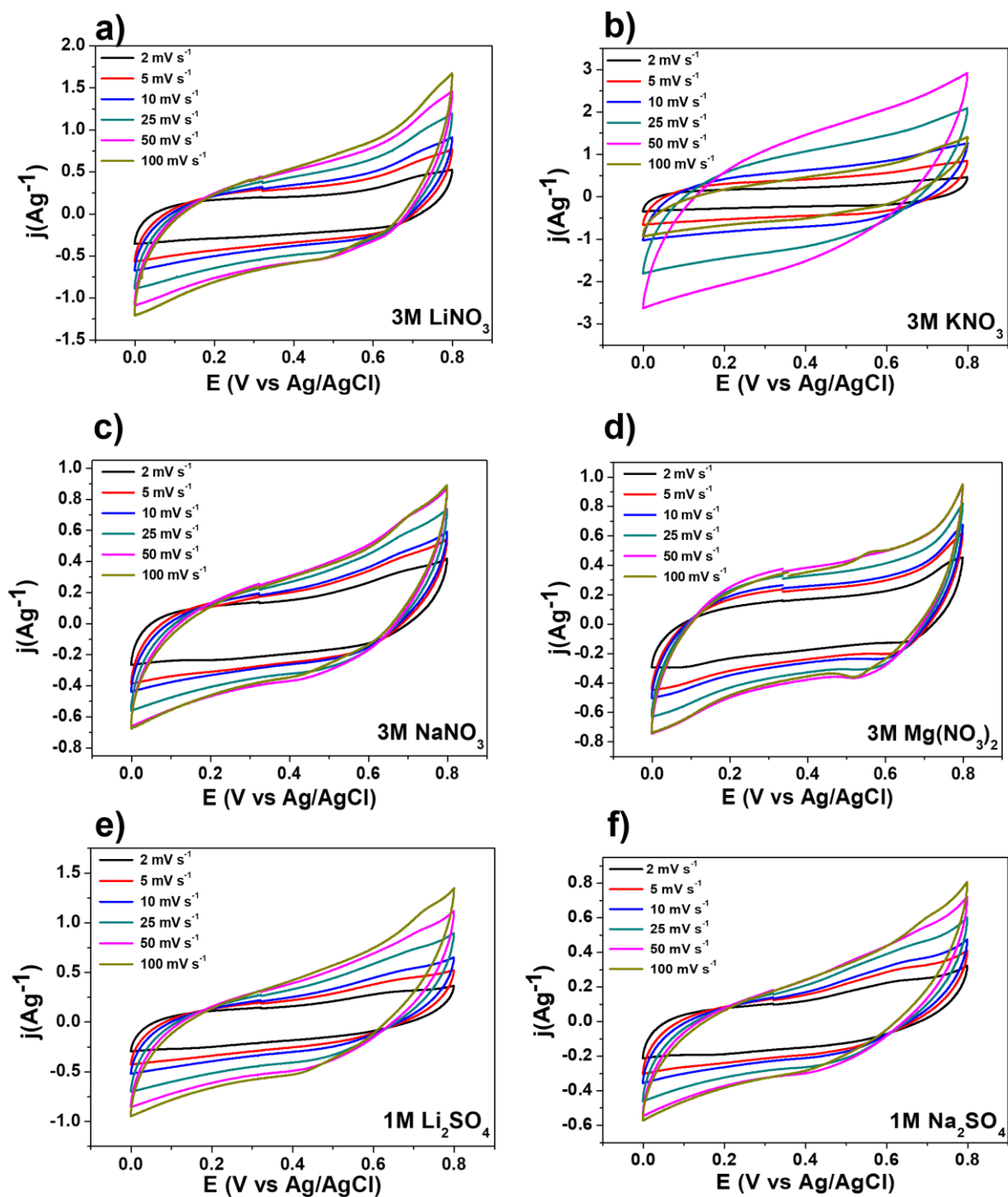


Figura 33. Voltamperometrías cíclicas a 2, 5, 10, 25, 50 y 100 mV s^{-1} de $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ en ventana de 0.8 V en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.

4.2.6 Capacitancias específicas (0 a 0.8 V)

Se calcularon los valores de capacitancia a partir de las pruebas de voltamperometría realizadas a diferentes velocidades de barrido y estas se pueden ver para el material de Mg- δ -MnO₂ y el material δ -MnO₂-ARS en la Figura 34. Donde se puede destacar es la diferencia significativa en valor de capacitancia para el nitrato de magnesio, en δ -MnO₂-ARS el valor es de 93 F g⁻¹ mientras que en el caso de Mg- δ -MnO₂ el valor es de 249 F g⁻¹, más del doble. Esto va acorde a lo propuesto anteriormente, resumiéndose en que los iones de magnesio del electrolito tienen una mayor facilidad de intercalación por su tamaño en de Mg- δ -MnO₂.

En los demás electrolitos la diferencia es menos significativa a comparación (ver Figura 19) con la diferencia presente en el nitrato de magnesio, pero igualmente hay una mayor capacitancia en el material Mg- δ -MnO₂. En algunos electrolitos se puede notar un aumento considerable, como en el caso de nitrato de sodio que va de (92 a 119) F g⁻¹ o el caso del nitrato de litio donde hay un aumento de hasta 20 F g⁻¹. Sin embargo, en los electrolitos como de nitrato de calcio y sulfato de sodio, la capacitancia es mayor por solamente 1 F g⁻¹ y 4 F g⁻¹ en el material de Mg- δ -MnO₂, respectivamente, mostrando que no hubo un aumento significativo en los electrolitos donde la diferencia es mínima, es posible que los iones del nitrato de calcio y sulfato de sodio tengan dificultad de intercalación para ambos materiales por su tamaño y que por ello presenten el mismo comportamiento electroquímico para ambos [68-70].

Cabe destacar que donde se observó una mayor diferencia en la capacitancia fue en el caso de nitrato de magnesio. Una posible explicación de esto es que los iones de magnesio tienen un radio adecuado para ser intercalados eficientemente en las capas de birnesita. Es muy importante mencionar que hay moléculas de agua entre las capas de la birnesita, estas pueden hidratar los iones de magnesio, esto mediante la formación de la capa de

solvatación, la cual aparece debido a la atracción de las moléculas de agua con los iones de magnesio, aumentando considerablemente su tamaño [8]. Esto también puede ser consecuencia de la presencia de iones de magnesio intercalados en la birnesita base. Al estar previamente intercalados en el material, la distancia entre capas (que fue de 6.28 Å y vista en la sección 4.2.1) ya debería de estar ajustada para permitir la intercalación eficiente de nuevos iones de magnesio provenientes del electrolito.

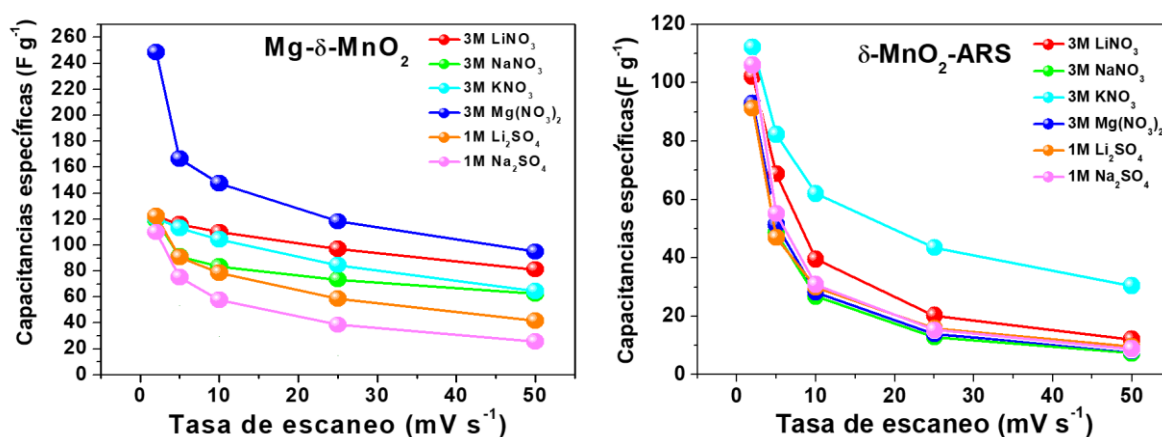


Figura 34. Capacitancias específicas de Mg-δ-MnO₂ (izquierda) y δ-MnO₂-ARS (derecha).

4.2.7 Porcentajes de retención (0 a 0.8 V)

Se calcularon los porcentajes de capacitancia después de pruebas de 5000 ciclos de carga y descarga para los materiales Mg-δ-MnO₂ y δ-MnO₂-ARS, pudiéndose ver estos en la Figura 35. Para el material de Mg-δ-MnO₂ la degradación más significativa fue en el electrolito de nitrato de magnesio, degradándose hasta un valor de 75.6%. Cabe mencionar que en este electrolito se obtuvo el mayor resultado de capacitancia. Esto sugiere que al haber un mayor desempeño electroquímico que en otros electrolitos, principalmente debido a reacciones redox, estas van a ocasionar una mayor degradación en el material debido al estrés químico inducido en la estructura de la birnesita. Otra de las razones por las que puede ocurrir la degradación es debido a que durante los ciclos de carga y descarga ocurran reacciones redox en Mg-δ-MnO₂ que se

vuelvan irreversibles y que la diferencia entre Mn^{+3} y Mn^{+4} aumente, provocando un desbalance de cargas.

Se ha reportado en literatura donde se analiza el uso de birnesita en supercapacitores, que pueden llegar a haber pérdidas de cristalinidad en el material, específicamente, el artículo publicado por L. Athouël, et. al. [71] reporta el uso de birnesita para supercapacitores en electrolito de Na_2SO_4 y se encontró que había una pérdida de cristalinidad en la estructura después del proceso de ciclado, perdiendo su estabilidad hasta pasados los 1100 ciclos. Se explica que la intercalación y deintercalación de cationes de Na^+ durante los ciclados puede ocasionar una delaminación de la estructura cristalina. Específicamente, durante el proceso de oxidación los cationes salen del material, provocando una mayor repulsión entre las capas de la birnesita y desorganizando la estructura cristalina. En el proceso de reducción los iones se reintroducen a la estructura, brindando una mayor estabilización cristalina y un menor espacio entre capas. Esta repulsión y contracción provoca un estrés en el material y puede ser la causa responsable de la delaminación [71]. Es posible que tanto el material $Mg-\delta-MnO_2$ como el $\delta-MnO_2-ARS$ estén pasando por este proceso no solamente en el electrolito de sulfato de sodio, si no en los demás electrolitos que muestran un aumento de capacitancia. Esta delaminación puede aumentar el área superficial y crear defectos estructurales en el material, lo que puede permitir una mayor cantidad de sitios activos. En estos nuevos sitios creados a partir del ciclado se pueden llevar a cabo reacciones redox, los que contribuye a un aumento en la carga y, por ende, capacitancia. Además, la exfoliación también puede permitir una mayor accesibilidad de los iones al material, aumentando la cantidad de iones intercalados por parte del electrolito y gracias a eso, una mayor cantidad de reacciones pseudocapacitivas por intercalación [68,72].

Además del efecto del estrés mecánico en el material, también se puede considerar que el efecto de contracción y compresión puede estar aumentando el espacio interplanar entre las capas de la birnesita y, por ende, exponer más sitios

activos donde los iones del electrolito pueden acceder, además de activarse sitios activos para reacciones redox. En el caso del material $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ es posible que este aumento de espacio interplanar permita la exposición de moléculas de ARS que previamente estaban atrapadas entre capas.

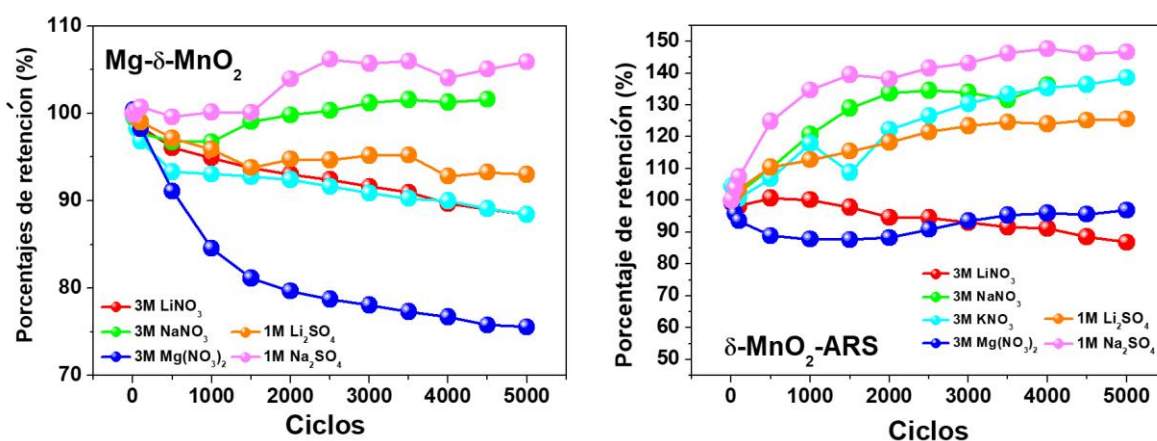


Figura 35. Capacitancias específicas de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ (izquierda) y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ (derecha).

4.2.8 Voltamperogramas cíclicos a 2mVs^{-1} (0 a 1 V)

Se hicieron pruebas de voltamperometría cíclica a una ventana de 1 V. Se determinó el efecto de aumentar la ventana por 0.2 V en los materiales de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$. En la Figura 36 se pueden apreciar los voltamperogramas cíclicos de ambos materiales con esta nueva ventana y en los mismos electrolitos de la sección anterior. En la tabla 5 se pueden ver los picos redox encontrados en esta nueva ventana. La principal diferencia que hubo al aumentar la ventana se puede resumir en la aparición de nuevos picos redox en el material de $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$, ya que en la ventana anterior no se pudieron ver picos redox notables. La razón de esto puede ser por el comportamiento del ARS en esta nueva ventana. Se ha visto en literatura que la fracción catecol, que es el conjunto de los dos grupos funcionales hidroxilos de la molécula de ARS, tiene actividad electroquímica entre 0.75 y 0.83 V, reaccionando para convertirse en grupos carbonilos durante la oxidación y viceversa [49]. Es posible que en la ventana anterior estas reacciones no se llegaron a dar completamente, ya que se estaba

cortando la ventana justo donde los picos ligados a estas reacciones se empezaran a generar y ahora, en esta nueva ventana, se puedan dar. Esto se puede ver en la Figura 36, donde la mayoría de los nuevos picos aparecen en un rango cercano a 0.7 y 0.8 V, explicándose más a detalle con cada electrolito a continuación. La comparativa entre ambos materiales en el electrolito de nitrato de litio se puede ver si se consideran las Figuras 36a y 31a, el efecto de aumentar el rango de la ventana se hace notorio en el caso de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$, donde, si se compara con la Figura 31a, aparece un pico de oxidación. En el caso de nitrato de potasio, hay un aumento de intensidad en los picos de oxidación y reducción. Esta diferencia se puede notar y se puede deber a la extensión de la ventana, ya que esto permitiría que se puedan llevar los procesos redox de una mejor manera.

Se probaron también los electrolitos de nitrato de sodio y de magnesio (ver Figura 36c y d). Al comparar el rendimiento electroquímico con las pruebas en la primera ventana, se puede ver que el mayor cambio ocurrió en el material de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$. Esto con el electrolito de nitrato de sodio, donde en la ventana de 1 V ya no se encuentran presentes los cuatro picos redox de la ventana original, en cambio, se encuentran dos picos, indicando un solapamiento en ambos casos en la ventana de 1V y con una menor intensidad. El solapamiento de estos picos en uno solo de menor intensidad debido a la extensión de la ventana electroquímica puede sugerir que las reacciones redox no se están llevando a cabo en un punto de potencial en específico, si no que estas se pueden estar llevando a cabo en un rango extendido de la ventana electroquímica, dado el nuevo rango de 1 V [49]. Además, es posible que la ventana extendida, al permitir nuevas reacciones redox, provoque que el material cambie de fase y por ende modifique el historial químico de las reacciones redox al hacer el barrido de potencial, provocando un comportamiento electroquímico diferente. En el caso de la $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ se pudieron notar tanto un nuevo pico de oxidación como un pico de reducción leve, esto con la nueva ventana. La razón de esto puede ser que, debido al rango de

potencial extendido, se permiten reacciones electroquímicas que estaban limitadas antes en puntos específicos de la ventana [49].

Otro de los electrolitos donde la ventana extendida se probó fue el de nitrato de magnesio (ver Figura 36d). El primer caso para analizar es el de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$, el efecto principal que el aumento de ventana tuvo fue el de permitir dos nuevos picos redox. Cabe mencionar que se mantuvieron los dos picos de oxidación que estaban en la ventana original, además del pico de reducción. En el caso de $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ también aparecieron dos picos redox en la nueva ventana. Al igual que en el caso de nitrato de sodio, es posible que la ventana extendida permita un rango más amplio para que puedan ocurrir más reacciones de oxidación y reducción, cabe mencionar que este pico de oxidación nuevo es análogo al pico de oxidación nuevo para la, $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ sugiriendo que este cambio no corresponde a reacciones relacionadas con el ARS, si no por la extensión de la ventana. Otro efecto importante es que se puede ver una mayor corriente en los voltamperogramas del material $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ al extender la ventana, esto está ligado con la mayor carga retenida en el material gracias a este aumento de potencial, respaldada por la ecuación 1.

Los últimos dos electrolitos donde se estudió la extensión de la ventana fueron los del sulfato de litio y de sodio (Figura 36e y 36f). Además, estos se pueden comparar con los de la Figura 31. En el caso del sulfato de litio en el material de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$, se mantuvo el pico de oxidación en ambas ventanas mostrando un leve corrimiento hacia la derecha y una menor intensidad, además de mostrar un nuevo pico leve al inicio de la ventana. De igual forma, el pico de reducción de la ventana original se mantuvo con una menor intensidad, además de hacerse notar otro pico leve al final de la ventana. Esto puede ser debido a que la extensión de la ventana permite que ocurran reacciones que previamente estaban limitadas por el rango de potencial. Esta misma explicación puede aplicar para el material de $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$, donde originalmente no se presentaron picos redox y ahora con la ventana de 1 V apareció un nuevo pico de oxidación. El caso

de sulfato de sodio es análogo al caso del nitrato de sodio, donde los dos picos de oxidación y dos de reducción con una intensidad considerable se solaparon en un solo par de baja intensidad, sin embargo, en este caso no solamente ocurrió esto, si no que apareció un pico de reducción nuevo al principio de la ventana. Este nuevo pico de reducción puede estar ligado a la formación de dímeros de alizarina, siendo esta una reacción secundaria reportada entre 0.4 y 0.42 V [41].

En la Figura 37 se puede ver la estabilidad de la birnesita con ARS a diferentes velocidades. En el caso de nitrato de sodio, los picos fueron viéndose cada vez menos pronunciados hasta polarizarse a la velocidad de 100 Mv s^{-1} . Esto pudo haber sido provocado por la resistencia interna del sistema por el aumento de corriendo y también por la inherente velocidad aumentada de barrido, ya que al aumentar esta velocidad, los iones del electrolito tienen un acceso más limitado por el tiempo hacia el material, siendo posible que solo alcancen zonas como la superficie del electrodo [67,73]. Otro elemento para considerar es la monovalencia del ion de sodio, lo que limita el rango de estabilidad posible a corrientes altas. Para ejemplificar mejor esto se puede ver el caso de nitrato de magnesio, el cual presenta picos redox que se hacen más pronunciados mientras más se va aumentando la velocidad de barrido. El ion de magnesio es un ion divalente, por lo que, en comparación de un ion monovalente como el sodio, este podría trabajar con una corriente doblemente mayor sin perder la capacidad de presentar picos redox. Esto es debido a que, por cada ion de magnesio intercalado, hay una transferencia de dos electrones y no solamente uno como en el caso del sodio [74]. Otra cualidad del material de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ es que ya presenta iones de magnesio intercalados, por lo que debería tener una afinidad estructural para intercalación de demás iones de magnesio externos, facilitando más la entrada y salida de estos. En el resto de los electrolitos también existió una polarización normal, siendo que en el nitrato de potasio esta se vio disminuida, presentando una mayor estabilidad al aún mantener tener una forma rectangular a velocidades altas.

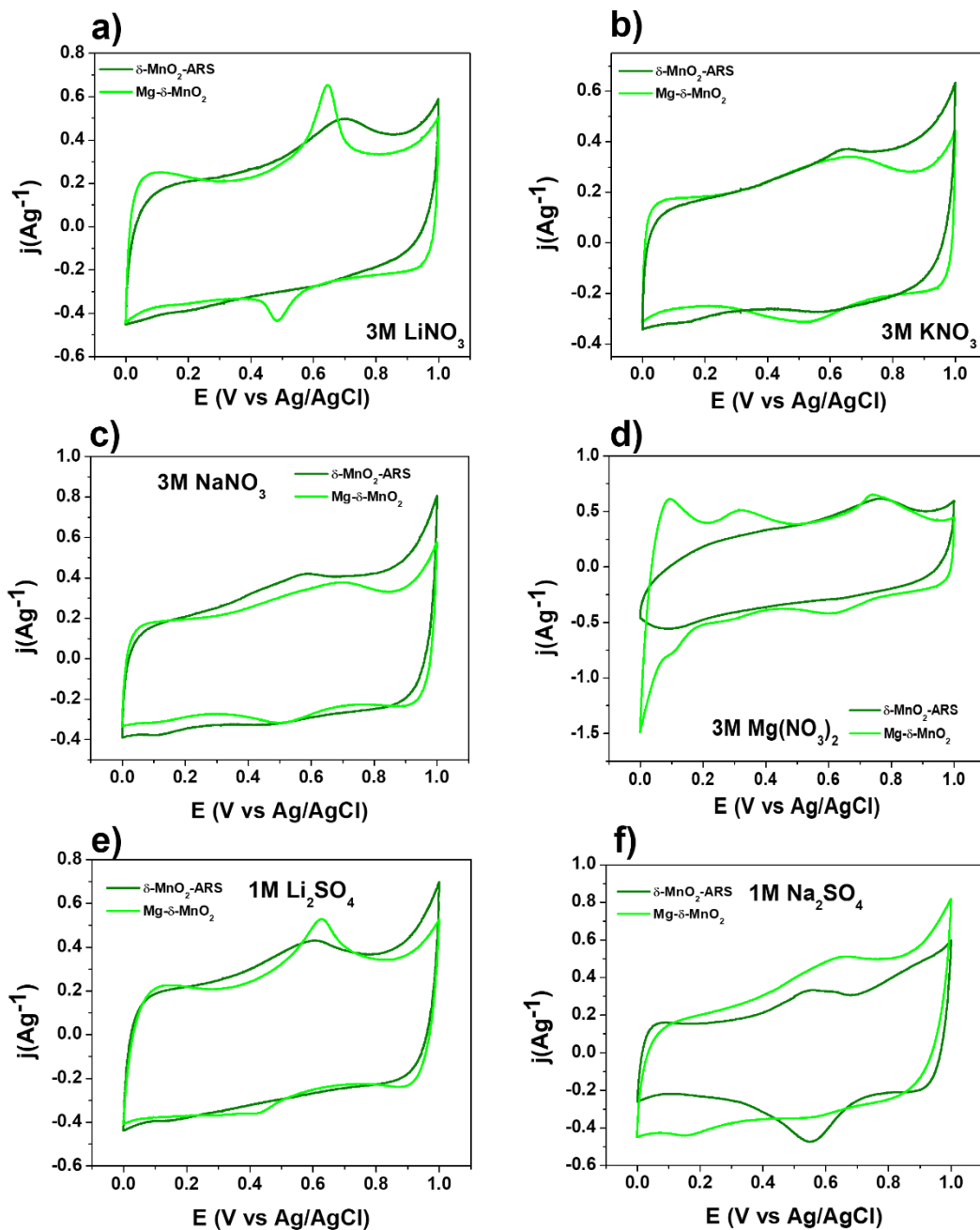


Figura 36. Voltamperometrías cíclicas a 2 mV s^{-1} de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ y $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ en una ventana de 0 a 1 V en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.

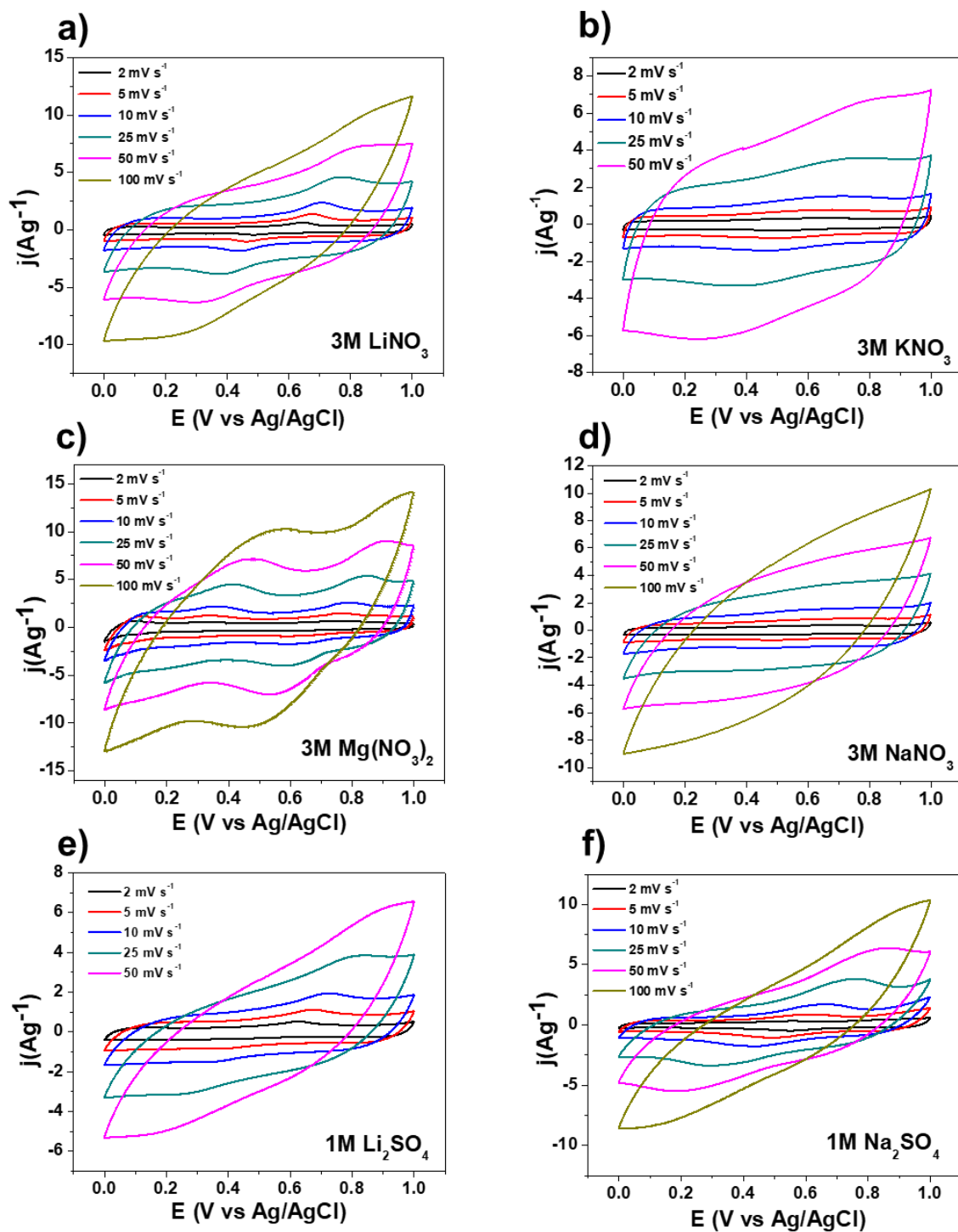


Figura 37. Voltamperometrías cíclicas a 2, 5, 10, 25, 50 y 100 mV s⁻¹ de Mg- δ -MnO₂ en ventana de 0.8 V en a) nitrato de litio b) nitrato de potasio c) nitrato de sodio d) nitrato de magnesio e) sulfato de litio f) sulfato de sodio.

Tabla 5. Picos de oxidación y reducción para Mg- δ -MnO₂ y δ -MnO₂-ARS en la ventana de 0 - 1 V.

Electrolito	Mg- δ -MnO ₂		δ -MnO ₂ -ARS	
	Oxidación	Reducción	Oxidación	Reducción
3M LiNO ₃	0.64 V, 0.1 V	0.48 V	0.7 V	---
3M KNO ₃	0.65 V	0.5 V	0.65 V	0.56 V
3M NaNO ₃	0.69 V	0.09 V, 0.5 V	0.58 V	0.09 V, 0.45 V
3M Mg(NO ₃) ₂	0.09 V, 0.31 V, 0.74 V	0.11 V, 0.27 V, 0.6 V	0.76 V	0.09 V
1M Li ₂ SO ₄	0.62 V, 0.14 V	0.43 V, 0.9 V	0.6 V	0.14 V
1M Na ₂ SO ₄	0.64 V	0.15 V, 0.54 V	0.55 V	0.54 V

4.2.9 Capacitancias específicas (0 a 1 V)

Se calcularon las capacitancias específicas de los materiales Mg- δ -MnO₂ y δ -MnO₂-ARS en esta nueva ventana, estas se pueden ver en la Figura 38 con las velocidades de barrido de potencial de 2, 5, 10, 25 y 50 mV s⁻¹. Primeramente, se analizará el caso del material Mg- δ -MnO₂. A comparación de las capacitancias obtenidas en la ventana original, todas aumentaron en su valor, siendo la más significativa la de nitrato de litio, que tuvo un aumento de 32 F g⁻¹ y la menos significativa de nitrato de potasio, que solo tuvo un aumento de 7 F g⁻¹. Hubo una excepción en esta tendencia y fue con el electrolito de nitrato de magnesio, donde el mayor valor de capacitancia fue el de la ventana original, siendo este de 249 F g⁻¹ y el valor de la nueva ventana de 230 F g⁻¹. La razón de esto puede ser debido a la relación no lineal que presenta el voltaje y la capacitancia. Mientras

incrementa el voltaje en el sistema, se fuerza una mayor cantidad de iones del electrolito a adsorberse en la superficie. Esto por lo general implica una mayor carga por el aumento de iones en los poros del material, sin embargo, puede llegar un punto donde estos sobresaturen la superficie del material y no haya un crecimiento proporcional entre el voltaje y la carga, por lo que esta última puede decrementar. A pesar de este decremento, el valor de capacitancia alcanzado en el electrolito de nitrato de magnesio se mantuvo como el mayor en los seis electrolitos, de igual manera que en la ventana original.

El efecto de extender la ventana electroquímica en el material $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ tuvo un efecto mayor que en el material $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$, ya que se vieron aumentos de capacitancia significativos, siendo el más notorio el aumento de nitrato de magnesio, que originalmente alcanzó una capacitancia de 93 F g^{-1} y con la nueva ventana alcanzó una capacitancia de 174 F g^{-1} . Esto se puede relacionar con lo visto en la sección anterior, donde se reportó un nuevo par de picos redox en la ventana de 1 V. Esto puede implicar una mayor carga en el material gracias a las nuevas reacciones redox en esos potenciales específicos y, por ende, una mayor capacitancia. Estas nuevas reacciones podrían estar provocadas por nuevos estados de oxidación en el manganeso, se ha visto en literatura que al trabajar en potenciales cercanos a 1V hay una menor estabilidad termodinámica del manganeso en estado de oxidación +4 y es posible una transición hacia estados de oxidación irreversibles de mayor valencia [75]. Otra posibilidad es que la ventana de 0.8 V no diera el potencial necesario para que los iones de magnesio de intercalaran de manera óptima, siendo posible que sean procesos de difusión lenta que no pudieran completarse en la ventana más corta y ahora sí, permitiendo la aparición de nuevos picos ligados a su deintercalación del material [76]. Estas capacitancias para ambos materiales se pueden ver en la Figura 22.

Otro detalle importante es que en contraste con las pruebas realizadas a 0.8 V, ahora con las pruebas en la ventana de 1 V todas las capacitancias

aumentan en el material $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$ a comparación del $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$, indicando un efecto positivo en la capacitancia con la intercalación de ARS que no se había visto en la ventana de 0.8 V. Sin embargo, este aumento no es significativo en todos los casos, estando por ejemplo el caso de nitrato de litio y de potasio, donde el aumento es de 2 y 7 F g^{-1} respectivamente. Los únicos dos casos donde este aumento es significativo es son con los electrolitos de nitrato de sodio y sulfato de sodio, donde el aumento es de 22 y 21 F g^{-1} respectivamente. Una posible razón de esto es por la misma extensión de la ventana ya que se puede considerar que los procesos redox relacionados con el ARS estaban limitados por la ventana electroquímica original y se pudieron llevar a cabo en la ventana de 1 V. Específicamente, estos procesos están ligados a la fracción catecol o los dos grupos hidroxilos de la molécula. Se ha reportado en literatura que entre 0.75 y 0.83 V existe un pico redox ligado a estos grupos funcionales y su transición electrónica [49]. A pesar de esto, los electrolitos con ion sodio fueron los que mostraron cambios verdaderamente significativos, sugiriendo que este ion puede tener un mejor rendimiento electroquímico en $\delta\text{-MnO}_2\text{-ARS}$, esto posiblemente debido a un tamaño adecuado del radio iónico hidratado del sodio para llevar a cabo una intercalación en la birnesita. Otros iones como el de litio y el de potasio no mostraron una mejora significativa, posiblemente porque su tamaño era ya sea demasiado pequeño o grande para intercalarse reversiblemente en las capas del material. Específicamente, los radios iónicos hidratados del potasio, sodio y litio son 3.31, 3.58 y 3.82 Å respectivamente [8]. El ion de sodio, que está en un punto intermedio de tamaño de estos dos últimos, tiene un mejor rendimiento y esto puede sugerir que tiene un tamaño que no es demasiado grande ni pequeño para llevar a cabo la intercalación. Hay una excepción con el nitrato de magnesio, en este electrolito, a diferencia de los demás, siguió presentando un valor mayor de capacitancia para el material de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$, incluso después de aumentar la ventana a 1 V. Esto puede ser debido a que el material $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ puede tener una compatibilidad inherente con el electrolito de nitrato de magnesio, ya que este está intercalado con iones de magnesio y puede tener el espacio interplanar adecuado para que entren los iones del electrolito.

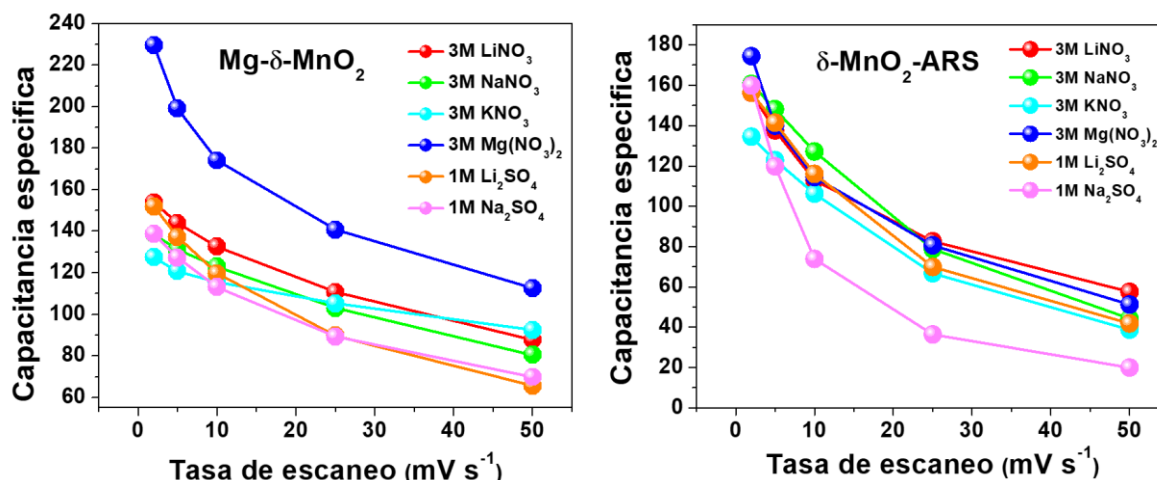


Figura 38. Capacitancias específicas de Mg- δ -MnO₂ (izquierda) y δ -MnO₂-ARS (derecha).

4.2.10 Porcentajes de retención (0 a 1 V)

En la Figura 39 se pueden ver los porcentajes de retención de ambos materiales en esta nueva ventana. En el material Mg- δ -MnO₂ el mejor electrolito en cuanto a retención de carga fue el nitrato de sodio, con el sulfato de sodio como segundo mejor. En ambos electrolitos la capacitancia aumentó después de los 5000 ciclos, esto debido a las razones mencionadas en la sección 4.2.7, resumiéndose en el efecto de delaminación y exposición de más sitios activos por la intercalación de estos iones en específico y además por el efecto de compresión y expansión en los procesos de carga y descarga. En el material de δ -MnO₂-ARS los electrolitos de sodio se mantuvieron con una buena capacidad de retención, pero ahora teniendo el electrolito de nitrato de potasio como el segundo mejor. Una de las posibles razones es la diferencia en distancia interplanar de los materiales, la birnesita intercalada con ARS tiene una distancia menor, pudiendo ser esta mejor acoplada para promover más reacciones redox por intercalación en el material.

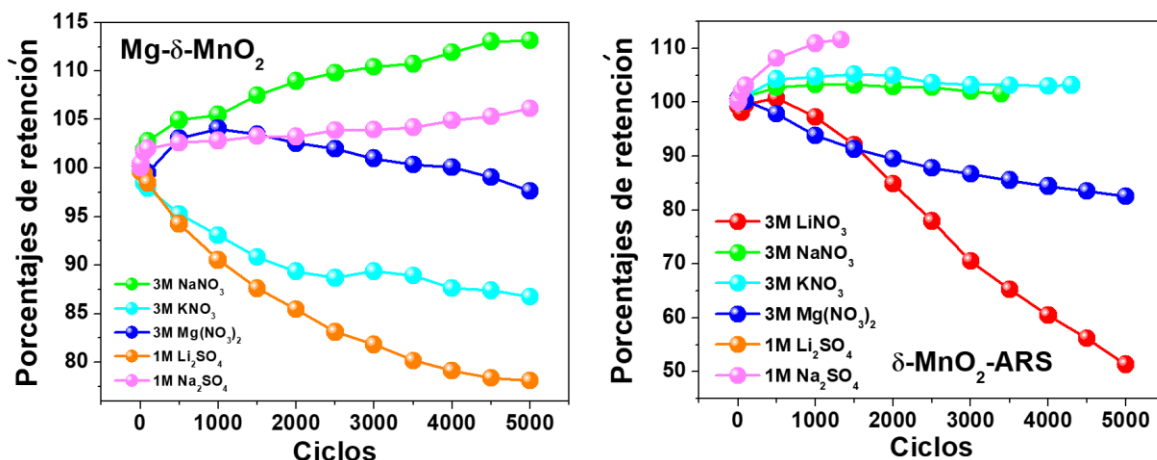


Figura 39. Porcentajes de retención de Mg- δ -MnO₂ (izquierda) y δ -MnO₂-ARS (derecha).

4.3 Supercapacitor asimétrico

Se armó el dispositivo supercapacitor haciendo uso de la Swagelok (Figura 40), usando un electrodo de Mg- δ -MnO₂ como el cátodo y un electrodo de Grafeno-ARS como el ánodo. Se le aplicaron pruebas impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica de barrido y cronopotenciometrías, esto en el electrolito de Mg(NO₃)₂, ya que este obtuvo el mejor rendimiento electroquímico en las pruebas individuales de cada electrodo.



Figura 40. *Setup experimental de la celda SwageLock para el supercapacitor asimétrico.*

4.3.1 Voltamperometrías cíclicas

Se hicieron pruebas de voltamperometría cíclica en el dispositivo, pudiéndose aplicarse una ventana de potencial de hasta 2.2 V. El voltamperograma de la celda asimétrica se observa en la Figura 41a, y los voltamperogramas de Grafeno-ARS y Mg- δ -MnO₂ como electrodo negativo y positivo respectivamente, se observan en la Figura 41b. Cabe destacar de esta ventana completa es el comportamiento capacitivo de esta, teniendo una forma rectangular a excepción de la zona entre 0 y 0.4 V. En esta zona se puede apreciar un pico de oxidación en 0.3 V, siendo este el único pico de toda la ventana. Además, se nota una polarización hacia el lado negativo que se asemeja a las vistas previamente en las ventanas de potencial del Grafeno-ARS. En cuanto a las ventanas individuales se pueden ver dos leves picos de oxidación en la ventana de grafeno-ARS, estando estos en -0.9 V y -0.15 V. También se pueden ver dos picos de oxidación en la ventana del Mg- δ -MnO₂, uno en 0.1 V y otro en 0.7 V. Cabe mencionar que en ninguna de las dos ventanas se notan

picos de reducción que se habían visto previamente en las pruebas con nitrato de magnesio. Específicamente, no aparecen picos de reducción en la birnesita que se habían visto en 0.1 y 0.6 V. En el caso del grafeno-ARS, no aparece el pico de reducción de -0.6 V que se había visto anteriormente. Una de las posibles explicaciones por las que esto ocurra es porque los procesos faradaicos estén ocurriendo constantemente mientras se completa la ventana, a diferencia de ocurrir en un solo punto específico de potencial. De esta manera, se suaviza la señal de la corriente para formar una ventana semi-rectangular. [47].

Cabe mencionar que la configuración de la prueba es diferente a la configuración de tres electrodos usadas para las pruebas en los materiales independientes, por lo que la medición de la corriente va a ser diferente. Esto se debe a que no hay un electrodo de referencia con el cual hacer las mediciones. Con un electrodo de referencia, los picos redox de cada material son más notorios, sin embargo, en un sistema de dos electrodos, las señales de corriente provienen de ambos materiales, integrándolas en una sola señal de corriente para la celda en general. Esto puede ser otra razón por la que no se vean picos redox definidos en el ciclovoltamperograma [40].

Uno de los puntos más importantes de esta prueba es que se logró extender la ventana electroquímica a comparación con las ventanas que se habían trabajado previamente en los materiales por si solos, pudiendo trabajar en un rango de hasta 2.2 V. De esta manera se pudo aprovechar el rango de estabilidad de cada material para que puedan trabajar en conjunto. Además, la extensión de esta ventana, de acuerdo con la ecuación 1, permitiría un aumento en la densidad energética del sistema.

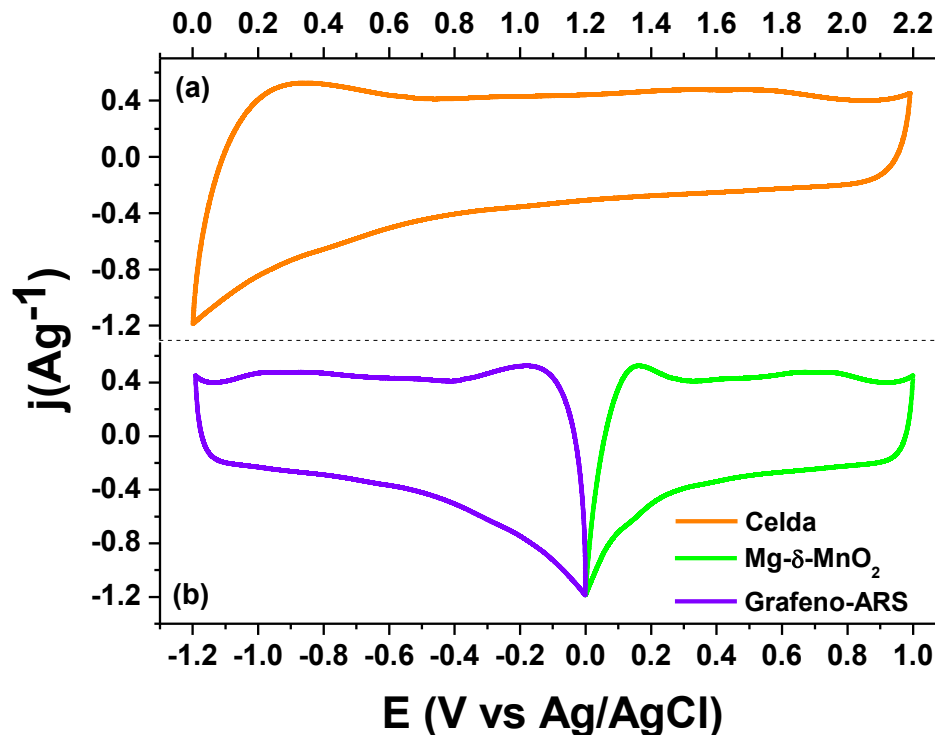


Figura 41. Ventana completa de potencial del supercapacitor asimétrico.

4.3.2 Capacitancias específicas y porcentajes de retención

Se calcularon las capacitancias específicas del dispositivo a diferentes velocidades, las cuales se pueden ver en la Figura 42. El valor más alto fue de 23 F g^{-1} , el cual fue decayendo conforme aumentaba la velocidad de barrido. Los electrodos funcionan como supercapacitores conectados en serie y de acuerdo con la fórmula de capacitancia total mostrada en la ecuación 4, y la relación de capacitancias obtenidas en celdas de 3 electrodos o y celdas de dos electrodos tiene un factor de 4. Además, la capacitancia total de la celda siempre estará limitada por el valor mínimo de capacitancia de una de las unidades del dispositivo. En este caso el valor de capacitancia específica del grafeno podría limitar el valor total de la celda, provocando un valor menor al del obtenido en el grafeno (que fue de 84 F g^{-1} en MgNO_3) [8, 77]. Esta sería una de las características principales de diseñar un supercapacitor asimétrico como dispositivo, no está en las condiciones ideales de un sistema de tres electrodos.

$$\frac{1}{C_{Total}} = \frac{1}{C_{+}} + \frac{1}{C_{-}}$$

Ecuación 4

Al diseñar el dispositivo, es importante balancear las masas de acuerdo con el valor l de capacidad (Cg^{-1}) de cada material, teniendo que compensar con una mayor cantidad del material con menor capacidad. [<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100789-1.00009-5>]. En este caso, se hizo la prueba con una relación de 5 a 1 en masa con el grafeno-ARS como el material de mayor masa. La razón por la que se decidió esta relación se basa en la Ecuación 5. Esta ecuación fue utilizada para el balanceo de masas de acuerdo con las cargas de las pruebas individuales. Se calcularon de acuerdo con las cargas obtenidas a una velocidad de 2 mVs^{-1} y debido a que la carga obtenida en el electrodo de birnesita fue cinco veces mayor que el del electrodo de grafeno, se determinó la relación de masa previamente mencionada.

$$m_1 Q_1 = m_2 Q_2$$

Ecuación 5

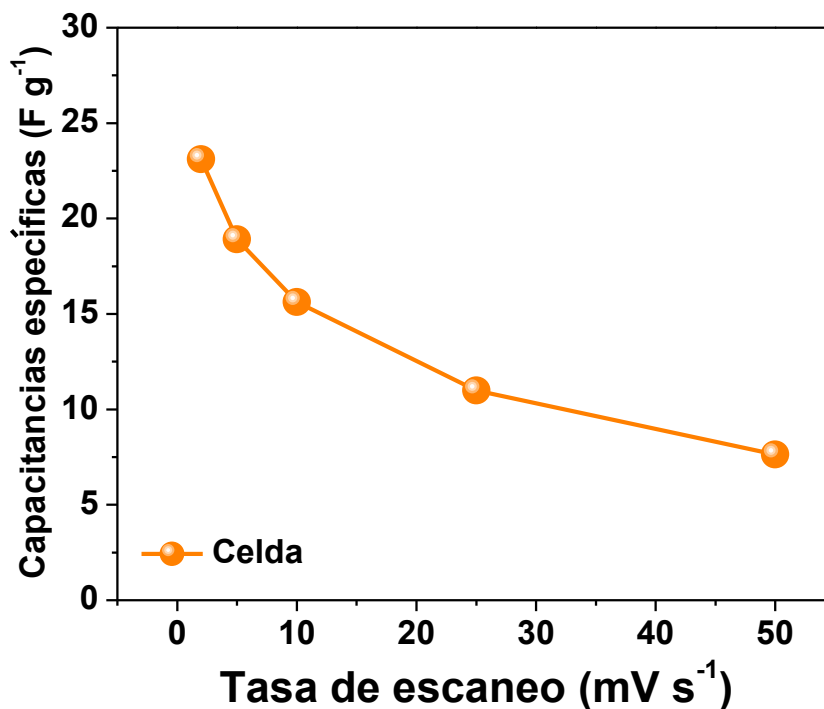


Figura 42. Capacitancias específicas del dispositivo.

También se realizaron pruebas de estabilidad cíclica en el dispositivo, las cuales se pueden ver en la Figura 43. En este caso, se corrieron hasta 380 ciclos de carga y descarga a una velocidad de 2 mVs^{-1} . Lo más importante a notar es el declive en retención, llegando a retener menos del 50% de capacitancia total después de 370 ciclos. Esto se puede deber a la configuración inherente del sistema. Un dispositivo corriendo a bajas velocidades implicaría un declive más intenso en los porcentajes de retención, ya que, a estas velocidades, pueden aparecer reacciones redox irreversibles que degraden el material, siendo estos procesos que a velocidades altas no se dan tiempo para completarse. Además, la extensión de la ventana también es un factor importante para la degradación, ya que se está extendiendo el rango de potencial donde actúa el dispositivo y, por ende, una mayor actividad electroquímica que degrada más el material [75,76]. Otra posible razón es que, debido a la solubilidad del ARS en medios acuosos, este se esté disolviendo en el electrolito y, por ende, provocando una pérdida de capacitancia en el electrodo de grafeno-ARS que además lleva a un desbalance de cargas entre ambos electrodos, degradando ambos materiales.

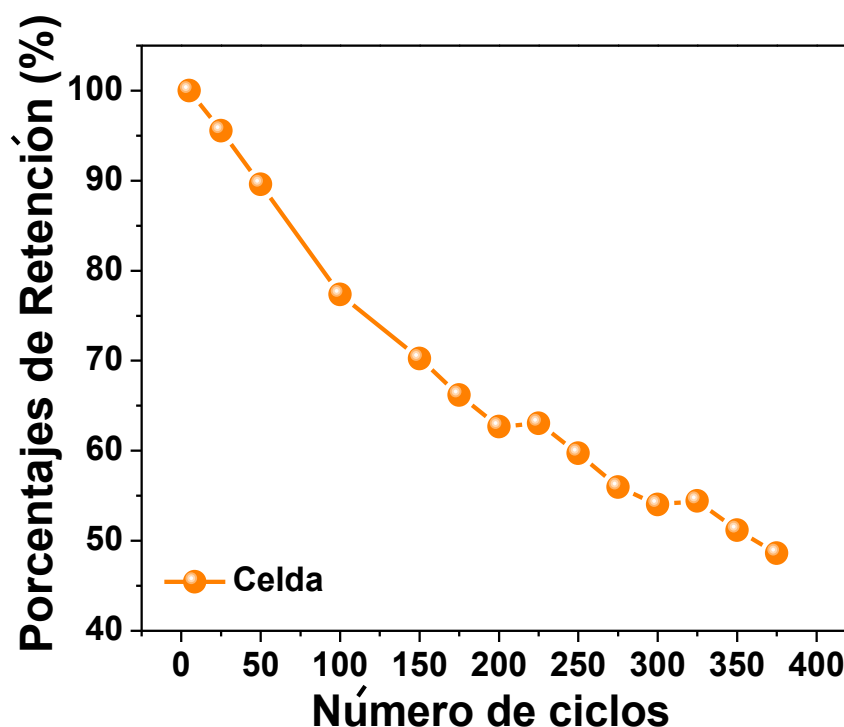


Figura 43. Porcentaje de retención de carga después de pruebas de estabilidad cíclica del dispositivo.

4.3.3 Cronoamperometrías

Se realizaron diferentes pruebas de cronoamperometría al dispositivo, cada una a corrientes diferentes, se determinó que las más estables fueron las de 0.5, 1 y 2 mA. En la figura 44 se puede apreciar el comportamiento lineal de las curvas durante la carga y descarga que confirma el comportamiento capacitivo del dispositivo, donde el electrodo positivo es el Mg- δ -MnO₂ y el electrodo negativo es el grafeno-ARS. En los primeros dos casos, al ser tan similares los tiempos de carga con los de descarga, se puede considerar tiene una buena reversibilidad y por ende estabilidad cíclica, indicando una eficiencia coulombica del 100%. [8, 75, 76]

Otro punto importante para notar en esta figura es que existe un fenómeno de caída óhmica al inicio de cada proceso de descarga. Esto ocurre debido a la resistencia interna tanto de los materiales activos como de los componentes del

dispositivo, provocando una caída de voltaje al momento de iniciar el proceso de descarga. Se ha reportado previamente que la caída óhmica aumenta mientras mayor sea la corriente, ya que esta es directamente proporcional a esta última [78, 79]. Los valores de esta caída para las corrientes de 0.5, 1 y 2 mA son 0.04, 0.09 y 0.26 V respectivamente.

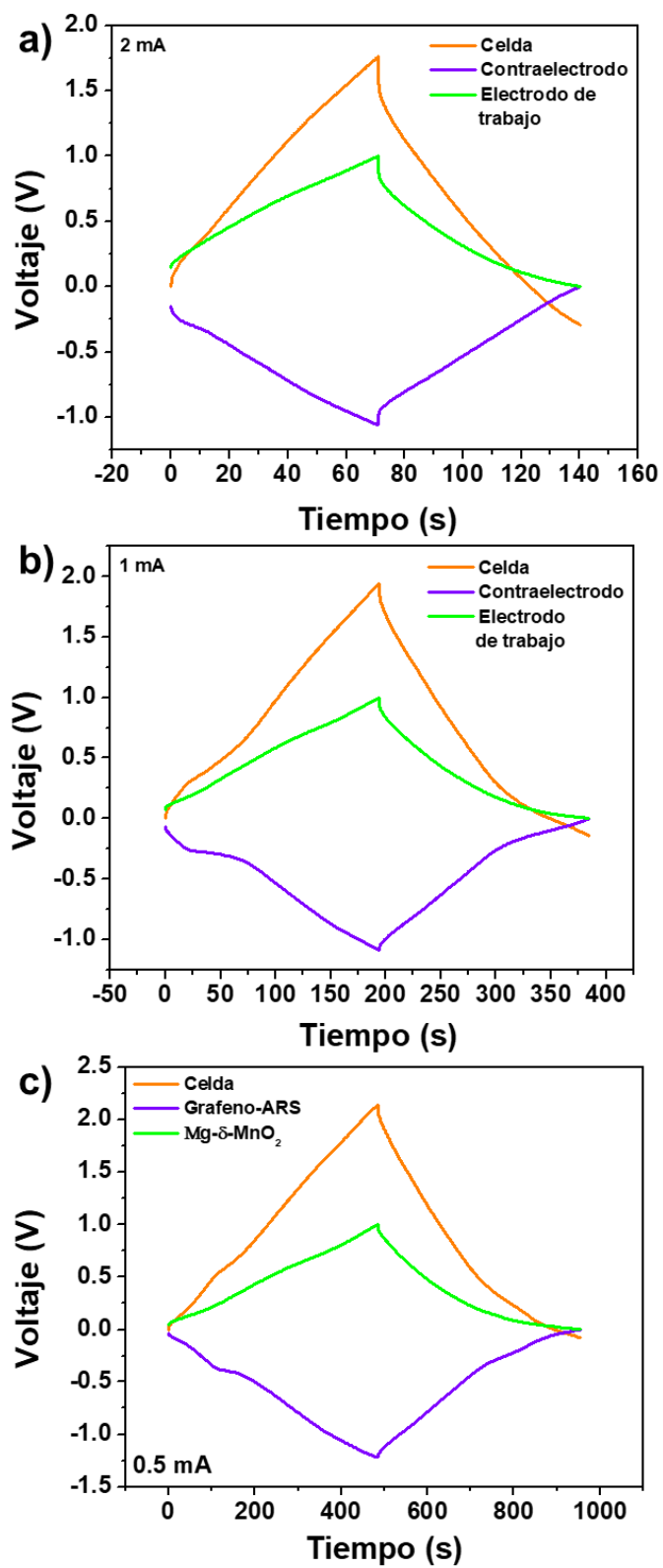


Figura 44. Cronoamperometrías realizadas en el dispositivo, se muestran las mejores tres corrientes de las pruebas: a) 2 mA, b) 1 mA y c) 0.5 mA.

4.3.4 Gráfica de Ragone

Tomando en cuenta los tiempos de descarga obtenidos gracias a los datos de la sección anterior, se puede hacer uso de las ecuaciones 6 y 7 para calcular los valores de energía y potencia específica del dispositivo respectivamente. Para la ecuación 6, I es el valor de corriente, t_d el tiempo de descarga en ese valor de corriente específico, V el voltaje y MA la masa activa. Para la ecuación 7 se utiliza el valor de energía específica y se divide entre el tiempo para obtener la potencia. La gráfica de Ragone se muestra en la Figura 45 muestra la energía y potencia específica obtenidos con estas ecuaciones. Al comparar con literatura, Wang et. [55]. al. reportó un dispositivo asimétrico basado en carbono poroso de lingsulfonato con ARS, cuyos valores fueron de 9.45 Wh kg^{-1} de energía específica y 100 W kg^{-1} de densidad de potencia. Este valor es similar al obtenido, con una diferencia de potencia mayor en el caso del dispositivo propuesto en este trabajo.

$$E = \frac{I t_d V}{MA \times 2} \quad \text{Eq 6}$$

$$P = \frac{E}{t_d} \quad \text{Eq 7}$$

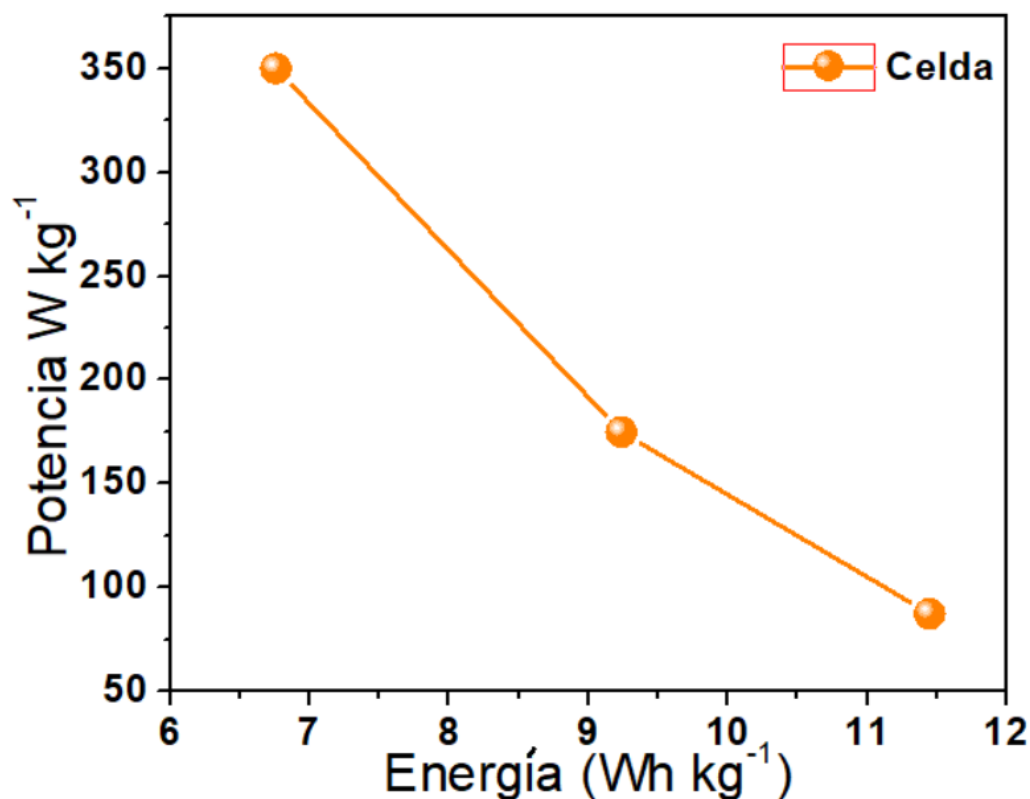


Figura 45. Gráfica de Ragone del dispositivo construido.

5. Conclusiones

En este trabajo se logró la síntesis del material de Mg- δ -MnO₂ birnesita intercalada con magnesio con una fase cristalina triclinica. Esto confirmado por medio de XRD, espectroscopía Raman e FTIR. Además, se consiguió la intercalación de la molécula ARS tanto en grafeno como en birnesita, esto comprobado por medio de las técnicas de caracterización RAMAN, FTIR y

XRD. Además, se consiguió una morfología y tamaño de la escala nanométrica, visto por medio de SEM.

Se pudieron probar estos electrodos al variar los electrolitos y las ventanas de potencial a usar en el potenciostato. Gracias a esto se pudieron determinar las

mejores condiciones en las cuales los materiales conseguían los mayores valores de capacitancia y mejores porcentajes de retención, comparando así los materiales intercalados con ARS con los materiales base de grafeno y birnesita.

Se concluyó que la implementación de ARS impactó positivamente en el material de grafeno, aumentando los valores de capacitancia. Sin embargo, no se vio un cambio significativo en el caso de la birnesita en cuanto a sus valores de capacitancia, pero si en un aumento de sus porcentajes de retención, posiblemente por la estabilidad estructural que le daba la molécula al mantener un espacio interlaminar más pequeño que la birnesita sin intercalación de ARS. Estos materiales luego se utilizaron para fabricar un dispositivo supercapacitor que consiste en un electrodo negativo de grafeno-ARS y un electrodo positivo de $\text{Mg-}\delta\text{-MnO}_2$ utilizando como electrolito 3M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y que demostró tener una estabilidad hasta los 375 ciclos con una energía y potencia específica de 11.44 Wh kg⁻¹ y 87.5 W/kg respectivamente a una corriente de 0.5 mA.

6. Bibliografía

Introducción

[1] International Energy Agency. Energy System - Transport. Amir, M., Deshmukh, R. G., Khalid, H. M., Said, Z., Raza, A., Muyeen, S. M., Nizami, A.-S., Elavarasan, R. M., Saidur, R., & Sopian, K. (2023). Energy storage technologies: An integrated survey of developments, global economical/environmental effects, optimal scheduling model, and sustainable adaption policies. *Journal of Energy Storage*, 72, 108694. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108694>

[2] Jha, S., Chakraborty, S., & Mishra, R. (2022). A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? *Sustainability*, 14(8), 4792. <https://doi.org/10.3390/su14084792>

[3] Nanaki, E. A. (2021). Electric vehicles. *Electric Vehicles for Smart Cities*, 13–49. doi:<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815801-2.00006-x>

- [4] da Silva, J. P., Afonso, J. C., & Tenório, J. A. S. (2019). A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, 5(4), 68. <https://doi.org/10.3390/batteries5040068>
- [5] Xiong Shu, Yingfu Guo, Wenxian Yang, Kexiang Wei, Guanghui Zhu. (2021). Life-cycle assessment of the environmental impact of the batteries used in pure electric passenger cars. *Energy Reports*, Volumen 7. Páginas 2302-2315, ISSN 2352-4847. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.04.038>.
- [6] Sonali Goel, Renu Sharma, Akshay Kumar Rathore. (2021). A review on barrier and challenges of electric vehicle in India and vehicle to grid optimisation, *Transportation Engineering*, Volumen 4, 100057, ISSN 2666-691X. <https://doi.org/10.1016/j.treng.2021.100057>.
- [7] Czagany M, Hompoth S, Keshri AK, Pandit N, Galambos I, Gacsi Z, Baumli P. (2024). Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application. *Materials (Basel)*. doi: <https://doi.org/10.3390/ma17030702>
- [8] Yuanlong Shao, Maher F. El-Kady, Jingyu Sun, Yaogang Li, Qinghong Zhang, Meifang Zhu, Hongzhi Wang, Bruce Dunn, Richard B. Kaner. (2018). Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors*. 10.1021/acs.chemrev.8b00252
- [9] Shifei Huang, Xianglin Zhu, Samrat Sarkar, Yufeng Zhao. (2019) Challenges and opportunities for supercapacitors. *APL Mater.* <https://doi.org/10.1063/1.5116146>
- [10] Lixue Jiang, Menyang Dong, Yuhai Dou, Shan Chen, Porun Liu, Huajie Yin, Huijun Zhao. (2020). Manganese oxides transformed from orthorhombic phase to birnessite with enhanced electrochemical performance as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry A*. 8, 3746-3753. <https://doi.org/10.1039/C9TA12297D>
- [11] Ahmed, S., & D'Angola, A. (2025). Energy Storage Systems: Scope, Technologies, Characteristics, Progress, Challenges, and Future Suggestions—Renewable Energy Community Perspectives. *Energies*, 18(11), 2679. <https://doi.org/10.3390/en18112679>
- [12] Amir, M., Deshmukh, R. G., Khalid, H. M., Said, Z., Raza, A., Muyeen, S. M., Nizami, A.-S., Elavarasan, R. M., Saidur, R., & Sopian, K. (2023). Energy storage technologies: An integrated survey of developments, global economical/environmental effects, optimal scheduling model, and sustainable adaption policies. *Journal of Energy Storage*, 72, 108694. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108694>
- [13] I. E. Agency, Growth in global energy demand surged in 2024 to almost twice its recent average doi:<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025>
- [14] Upadhyay, A., Tröndle, T., Ganter, A., Petkov, I., Gabrielli, P., & Sansavini, G. (2025). The role of energy storage towards net-zero emissions in the European electricity

system. *Energy Conversion and Management*, 338, 119887. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2025.119887>

[15] da Silva, J. P., Afonso, J. C., & Tenório, J. A. S. (2019). A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, 5(4), 68. <https://doi.org/10.3390/batteries5040068>

[16] Zhao, G., & Baker, J. (2022). Effects on environmental impacts of introducing electric vehicle batteries as storage - A case study of the United Kingdom. *Energy Strategy Reviews*, 40, 100819. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2022.100819>

[17] Xiong Shu, Yingfu Guo, Wenxian Yang, Kexiang Wei, Guanghui Zhu. (2021). Life-cycle assessment of the environmental impact of the batteries used in pure electric passenger cars. *Energy Reports*, Volumen 7. Páginas 2302-2315, ISSN 2352-4847. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.04.038>.

[18] Huseyin, A., & Salih, A. J. S. (2025). Batteries and supercapacitors: An analytical perspective on electrode materials and performance challenges. *Journal of Alloys and Compounds*, 1037, 181972. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181972>

[19] Yuanlong Shao, Maher F. El-Kady, Jingyu Sun, Yaogang Li, Qinghong Zhang, Meifang Zhu, Hongzhi Wang, Bruce Dunn, Richard B. Kaner. (2018). Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors*. 10.1021/acs.chemrev.8b00252

[20] Nanaki, E. A. (2021). Electric vehicles. *Electric Vehicles for Smart Cities*, 13–49. doi:<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815801-2.00006-x>

[21] Guzmán, J. I. (2022). On the source of metals and the environmental sustainability of battery electric vehicles versus internal combustion engine vehicles: The lithium production case study. *Journal of Cleaner Production*, 133588. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133588>

[22] Dhibar, S. (2017). Electrochemical behaviour of graphene and carbon nanotubes based hybrid polymer composites. *En Hybrid Polymer Composite Materials* (pp. 211–248). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100789-1.00009-5>

[23] Czagany M, Hompoth S, Keshri AK, Pandit N, Galambos I, Gacsi Z, Baumli P. (2024). Supercapacitors: An Efficient Way for Energy Storage Application. *Materials* (Basel). doi: <https://doi.org/10.3390/ma17030702>

[24] X. F. Minghao Yu, Thin-Film Electrode-Based Supercapacitors, *Joule* 3 (2019) 338–360. doi:<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.12.012>

[25] Shao, Y., El-Kady, M. F., Sun, J., Li, Y., Zhang, Q., Zhu, M., Wang, H., Dunn, B., & Kaner, R. B. (2018). Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Reviews*, 118(18), 9233–9280. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00252>

- [26] M. Carrasco-Marín, Francisco Álvarez-Merino, Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos, Editorial UNIA.
- [27] Yu, M., Peng, Y., Wang, Y., Guo, F., & Ran, F. (2023). All-in-one membrane micro-supercapacitors for implantable devices. *Journal of Membrane Science*, 687, 122084. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122084>
- [28] Yadav, P., Tyagi, C., & Saidi, N. M. (2025). A brief review: transition metal oxides with carbon composite materials for high-performance supercapacitor, applications, fabrication methods, and future perspective. *Ionics*, 31(7), 6695–6718. <https://doi.org/10.1007/s11581-025-06393-z>
- [29] Michael Horn, Jennifer MacLeod, Meinan Liu, Jeremy Webb, Nunzio Motta. (2019). Supercapacitors: A new source of power for electric cars? *Economic Analysis and Policy*. Volumen 61. Páginas 93-103. ISSN 0313-5926. <https://doi.org/10.1016/j.eap.2018.08.003>.
- [30] Toyota Wins First Race With A hybrid. (18 de Julio del 2007). [thehttps://web.archive.org/web/20070821143304/http://www.edmunds.com/insideline/doNews/articleId=121759](https://web.archive.org/web/20070821143304/http://www.edmunds.com/insideline/doNews/articleId=121759)
- [31] Rowan Horncastle. The Lamborghini Sián is a hybrid V12 with supercapacitors. (3 de Septiembre del 2019). BBC TopGear. <https://www.topgear.com/car-news/frankfurt-motor-show/lamborghini-sian-hybrid-v12-supercapacitors>
- [32] Alex García. La historia de la semana: Toyota Supra HV-R, el primer híbrido ganador. (7 de Noviembre del 2015). DIARIOMOTOR. <https://www.diariomotor.com/competicion/2015/11/07/la-historia-de-la-semana-toyota-supra-hv-r-el-primer-hibrido-ganador/>
- [33] Ahmed, M. M. M., & Imae, T. (2017). Graphene-Based Nanolayers Toward Energy Storage Device. En *Nanolayer Research* (pp. 353–389). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63739-0.00010-4>
- [34] X. L. Y. Z. Y. W. T. v. R. Lei Zhou, Chunyang Li, 7- Metal oxides in supercapacitors , *Metal Oxides in Energy Technologies* (2018) 169 203doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811167-3.00007-9>.
- [35] Tender X-Rays Map the Double-Layer Potential , Berkley Labdoi:<https://als.lbl.gov/tender-x-rays-map-double-layer-potential/>.
- [36] Pérez. A. F. (junio del 2018). Departamento de Ingeniería Química. Universidad de los Andes. MEJORAMIENTO DE LA PSEUDOCAPACITANCIA DE PELICULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADAS ELECTROQUIMICAMENTE. <https://repositorio.uniandes.edu.co/server/api/core/bitstreams/194cad76-289c-4e09-a442-3f6aab91bd68/content>

- [37] Fleischmann, S., Mitchell, J. B., Wang, R., Zhan, C., Jiang, D., Presser, V., & Augustyn, V. (2020). Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials. *Chemical Reviews*, 120(14), 6738–6782.
- [38] Zhu, S., Huo, W., Liu, X., & Zhang, Y. (2020). Birnessite based nanostructures for supercapacitors: challenges, strategies and prospects. *Nanoscale Advances*, 2(1), 37–54. <https://doi.org/10.1039/c9na00547a>
- [39] H. J. M. A. K. S. A. M. B. K. S. M. A. M. D. F. R. H. T. M. J. S. M. B. A. S. Farooq Ahmad, Muhammad Zahid, Advances in graphene-based electrode materials for high-performance supercapacitors: A review, *Journal of Energy Storage* 72. doi:<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108731>.
- [40] Yang, Y., Ma, W., Zhu, H., Meng, H., Wang, C., Ma, F., & Hu, Z. (2020). Graphene covalently functionalized with 2,6-diaminoanthraquinone (DQ) as a high performance electrode material for supercapacitors. *New Journal of Chemistry*, 44(39), 16821–16830. <https://doi.org/10.1039/d0nj03358h>
- [41] An, N., An, Y., Hu, Z., Guo, B., Yang, Y., & Lei, Z. (2015). Graphene hydrogels noncovalently functionalized with alizarin: an ideal electrode material for symmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(44), 22239–22246. <https://doi.org/10.1039/c5ta05812k>
- [42] A. Flack. Raman Microscopy of Graphene. Edinburgh Instruments.
- [43] Catalán, C. A. N., Justino, L. L. G., Fausto, R., Ildiz, G. O., & Brandán, S. A. (2025). Structural and Vibrational Characterizations of Alizarin Red S. *Molecules*, 30(15), 3286. <https://doi.org/10.3390/molecules30153286>
- [44] Hayyan, Maan & Abo-Hamad, Ali & Al-Saadi, Mohammed & Hashim, Mohd. (2015). Functionalization of graphene using deep eutectic solvents. *Nanoscale Research Letters*. 10. 10.1186/s11671-015-1004-2.
- [45] Holmgren, A., Wu, L., & Forsling, W. (1999). Fourier transform infrared and Raman study of Alizarin Red S adsorbed at the fluoride–water interface. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(9), 1721–1730. [https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(98\)00342-4](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(98)00342-4)
- [46] Hood, K., Qian, W., Xia, Y., Krupa, S., Dao, A., Ahmed, S., Olson, S., Nguyen, N., Turner, J. A., & Jiao, J. (2023). Self-assembly of exfoliated graphene flakes as anticorrosive coatings for additive manufactured steels. *Results in Surfaces and Interfaces*, 11, 100116. <https://doi.org/10.1016/j.rsufi.2023.100116>
- [47] Dubey, P., Bhardwaj, K., Kumar, R., Sundriyal, S., & Maheshwari, P. H. (2022). Perylene diimide incorporated activated carbon as a composite electrode for asymmetric

supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 56, 106058. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106058>

[48] Wu, Q., Sun, Y., Bai, H., & Shi, G. (2011). High-performance supercapacitor electrodes based on graphene hydrogels modified with 2-aminoanthraquinone moieties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(23), 11193. <https://doi.org/10.1039/c1cp20980a>

[49] Deffo, G., Tonleu Temgoua, R. C., Foukmeniok Mbokou, S., Njanja, E., Kenfack Tonlé, I., & Ngameni, E. (2021). A sensitive voltammetric analysis and detection of Alizarin Red S onto a glassy carbon electrode modified by an organosmectite. *Sensors International*, 2, 100126. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2021.100126>

[50] Turcanu, A., & Bechtold, T. (2011). pH Dependent redox behaviour of Alizarin Red S (1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone-3-sulfonate) – Cyclic voltammetry in presence of dispersed vat dye. *Dyes and Pigments*, 91(3), 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.04.011>

[51] Askari, M. B., & Salarizadeh, P. (2025). State-of-the-art review on reduced graphene oxide for supercapacitor electrode applications. *Results in Engineering*, 28, 107429. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.107429>

[52] Dawit M, Turbale M, Moges A, Amare M. Poly(alizarin red S) modified glassy carbon electrode for square wave adsorptive stripping voltammetric determination of metronidazole in tablet formulation. *PLoS One*. 2020 Dec 22;15(12):e0244115. doi: 10.1371/journal.pone.0244115. PMID: 33351825; PMCID: PMC7755201.

[53] Tang, J., Wong, N. H., Zhang, P., Zhao, Y., Sunarso, J., Zhou, J., & Zhuo, S. (2023). Supercapacitor based on the redox of quinone-carbon negative electrode with high cycle performance. *Journal of Energy Storage*, 65, 107273. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107273>

[54] Dai, H.-P., & Shiu, K.-K. (1998). Voltammetric behavior of alizarin red S adsorbed on electrochemically pretreated glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 43(18), 2709–2715. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(97\)10185-2](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(97)10185-2)

[55] Wang, T., Hu, S., Wu, D., Zhao, W., Yu, W., Wang, M., Xu, J., & Zhang, J. (2021). Boosting the capacity of biomass-based supercapacitors using carbon materials of wood derivatives and redox molecules from plants. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(19), 11839–11852. <https://doi.org/10.1039/d1ta01542g>

[56] Ice, G. E., Barabash, R. I., & Pang, J. W. L. (2005). Polychromatic X-ray Microdiffraction Characterization of Local Crystallographic Structure and Defect Distributions. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 1–15). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/02065-9>

- [57] Gao, Q., Giraldo, O., Tong, W., & Suib, S. L. (2001). Preparation of Nanometer-Sized Manganese Oxides by Intercalation of Organic Ammonium Ions in Synthetic Birnessite OL-1. *Chemistry of Materials*, 13(3), 778–786. <https://doi.org/10.1021/cm000426c>
- [58] Sun, X., Duffort, V., Mehdi, B. L., Browning, N. D., & Nazar, L. F. (2016). Investigation of the Mechanism of Mg Insertion in Birnessite in Nonaqueous and Aqueous Rechargeable Mg-Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 28(2), 534–542. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03983>
- [59] Boumaiza, H., Renard, A., Rakotomalala Robinson, M., Kervern, G., Vidal, L., Ruby, C., Bergaoui, L., & Coustel, R. (2019). A multi-technique approach for studying Na triclinic and hexagonal birnessites. *Journal of Solid State Chemistry*, 272, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.017>
- [60] Scheitenberger, P., Brimaud, S., & Lindén, M. (2021). XRD/Raman spectroscopy studies of the mechanism of (de)intercalation of Na⁺ from/into highly crystalline birnessite. *Materials Advances*, 2(12), 3940–3953. <https://doi.org/10.1039/d1ma00161b>
- [61] Jen, M., Lee, S., Jeon, K., Hussain, S., & Pang, Y. (2017). Ultrafast Intramolecular Proton Transfer of Alizarin Investigated by Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(16), 4129–4136. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b12408>
- [62] Ling, F. T., Post, J. E., Heaney, P. J., Kubicki, J. D., & Santelli, C. M. (2017). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of triclinic and hexagonal birnessites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 178, 32–46. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.032>
- [63] Tantis, Iosif & Talande, Smita & Tzitzios, Vasileios & Basina, Georgia & Shrivastav, Vishal & Bakandritsos, Aristides & Zboril, Radek. (2023). Non - van der Waals 2D Materials for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Functional Materials*. 33. 2209360. 10.1002/adfm.202209360.
- [64] Zhai, XZ., Qu, J., Hao, SM. et al. Layered Birnessite Cathode with a Displacement/Intercalation Mechanism for High-Performance Aqueous Zinc-Ion Batteries. *Nano-Micro Lett.* 12, 56 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0397->
- [65] Ahamad, T., Naushad, M., Ubaidullah, M., Alzaharani, Y., & Alshehri, S. M. (2020). Birnessite-type manganese dioxide nanoparticles embedded with nitrogen-doped carbon for high-performance supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 32, 101952. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101952>
- [66] Zhong, C., Deng, Y., Hu, W., Qiao, J., Zhang, L., & Zhang, J. (2015). A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 44(21), 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>

- [67] Laucirica, G., Carbonaro, A. B., Nuzzo, M., Crespo, G. A., & Cuartero, M. (2026). Scan-Rate-Induced Transition from Redox to Ion Current Rectification in Carbon Nanopipettes. *Analytical Chemistry*, 98(18), 13197–13202. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6c00702>
- [68] Zhu, S., Huo, W., Liu, X., & Zhang, Y. (2020). Birnessite based nanostructures for supercapacitors: challenges, strategies and prospects. *Nanoscale Advances*, 2(1), 37–54. <https://doi.org/10.1039/c9na00547a>
- [69] Zhu, S., Li, L., Liu, J., Wang, H., Wang, T., Zhang, Y., Zhang, L., Ruoff, R. S., & Dong, F. (2018). Structural Directed Growth of Ultrathin Parallel Birnessite on β -MnO₂ for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *ACS Nano*, 12(2), 1033–1042. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b03431>
- [70] Rantho, M. N., Madito, M. J., Oyedotun, K. O., Tarimo, D. J., & Manyala, N. (2020). Hybrid electrochemical supercapacitor based on birnessite-type MnO₂/carbon composite as the positive electrode and carbonized iron-polyaniline/nickel graphene foam as a negative electrode. *AIP Advances*, 10(6). <https://doi.org/10.1063/5.0011862>
- [71] Athouël, L., Moser, F., Dugas, R., Crosnier, O., Bélanger, D., & Brousse, T. (2008). Variation of the MnO₂ Birnessite Structure upon Charge/Discharge in an Electrochemical Supercapacitor Electrode in Aqueous Na₂SO₄ Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(18), 7270–7277. <https://doi.org/10.1021/jp0773029>
- [72] Gao, P., Metz, P., Hey, T., Gong, Y., Liu, D., Edwards, D. D., Howe, J. Y., Huang, R., & Misture, S. T. (2017). The critical role of point defects in improving the specific capacitance of δ -MnO₂ nanosheets. *Nature Communications*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms14559>
- [73] Zhao, S., Liu, T., Hou, D., Zeng, W., Miao, B., Hussain, S., Peng, X., & Javed, M. S. (2015). Controlled synthesis of hierarchical birnessite-type MnO₂ nanoflowers for supercapacitor applications. *Applied Surface Science*, 356, 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.037>
- [74] Thejas Prasannakumar, A., R., R., Cherusseri, J., R. Mohan, R., & J. Varma, S. (2022). High areal capacitance and long cycling stability in asymmetric supercapacitors using binder-free, hierarchical nanostructured Ni₃S₂/MnO₂ hybrid electrodes. *Journal of Energy Storage*, 55, 105723. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105723>
- [75] Pugolovkin, L. V., & Tsirlina, G. A. (2022). Birnessite for supercapacitors: alkaline versus neutral electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 53(5), 909–918. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01823-6>
- [76] Suresh, S., Sindhu, V., Ramesh Aravind, M., Arundinesh, A., & Krishna Chandar, N. (2024). Asymmetric pseudocapacitive electrodes for high energy density

supercapacitor in aqueous electrolyte. *Journal of the Indian Chemical Society*, 101(10), 101354. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101354>

[77] Dhibar, S. (2017). Electrochemical behaviour of graphene and carbon nanotubes based hybrid polymer composites. En *Hybrid Polymer Composite Materials* (pp. 211–248). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100789-1.00009-5>

[78] Bandpey, M., Lung, E. J., & Barz, D. P.J. (2025). High performance asymmetric redox capacitor utilizing all oxidation states of vanadium. *Journal of Power Sources*, 654, 237837. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237837>

[79] Zhou, Y., Lachman, N., Ghaffari, M., Xu, H., Bhattacharya, D., Fattahi, P., Abidian, M. R., Wu, S., Gleason, K. K., Wardle, B. L., & Zhang, Q. M. (2014). A high performance hybrid asymmetric supercapacitor via nano-scale morphology control of graphene, conducting polymer, and carbon nanotube electrodes. *J. Mater. Chem. A*, 2(26), 9964–9969. <https://doi.org/10.1039/c4ta01785d>