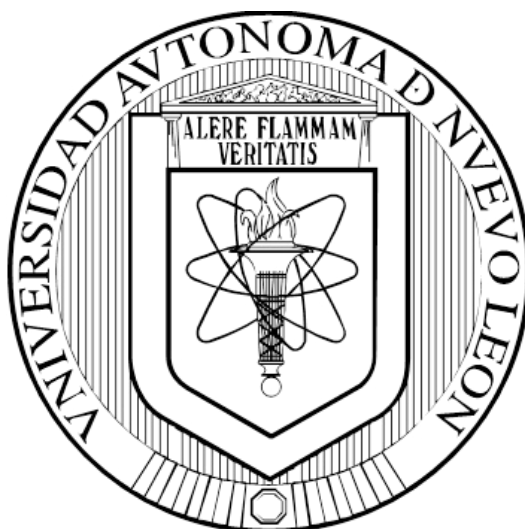


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**PREPARACIÓN DEL  $\text{NAMNPO}_4$  VÍA HIDROTERMAL ASISTIDA CON PLANTILLAS  
TIPO *DITTMARITE*, PARA SU APLICACIÓN COMO CÁTODO EN BATERÍAS DE  
SODIO**

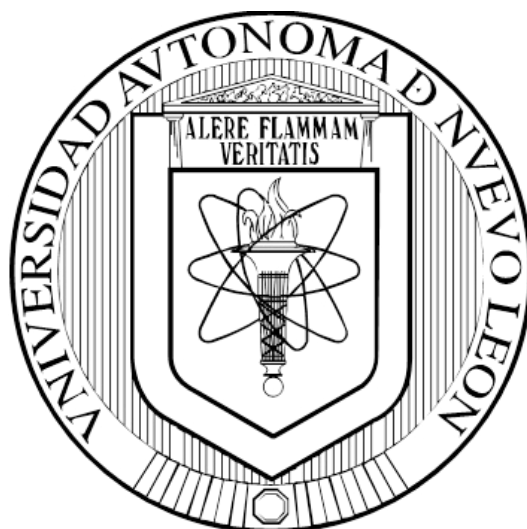
**POR**

**SABAS ALFREDO OVALLE PÉREZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN  
EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

**JUNIO, 2018**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



PREPARACIÓN DEL  $\text{NAMNPO}_4$  VÍA HIDROTHERMAL ASISTIDA CON PLANTILLAS  
TIPO *DITTMARITE*, PARA SU APLICACIÓN COMO CÁTODO EN BATERÍAS DE  
SODIO

POR

SABAS ALFREDO OVALLE PÉREZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN  
EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES

JUNIO, 2018

**PREPARACIÓN DEL  $\text{NaMnPO}_4$  VÍA HIDROTHERMAL ASISTIDA CON  
PLANTILLAS TIPO *DITTMARITE*, PARA SU APLICACIÓN COMO CÁTODO  
EN BATERÍAS DE SODIO**

Comité de revisión de tesis

---

**Dra. Lorena L. Garza Tovar**  
Presidenta

---

**Dr. Eduardo Maximiano Sánchez Cervantes**  
Co-Asesor

---

**Dr. Israel López Hernández**  
Revisor

---

**Dr. Luis Carlos Torres González**  
Revisor

---

**Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega**  
Revisora

---

**Dra. María Araceli Hernández Ramírez**  
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

**PREPARACIÓN DEL  $\text{NaMnPO}_4$  VÍA HIDROTERMAL ASISTIDA CON  
PLANTILLAS TIPO *DITTMARITE*, PARA SU APLICACIÓN COMO CÁTODO  
EN BATERÍAS DE SODIO**

Comité de aprobación de tesis

---

**Dra. Lorena L. Garza Tovar  
Presidenta**

---

**Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega  
Secretaria**

---

**Dr. Israel López Hernández  
Vocal**

---

**Dra. María Araceli Hernández Ramírez  
Subdirectora de Posgrado en Ciencias**

## RESUMEN

Sabas Alfredo Ovalle Pérez

Fecha de graduación: Junio, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: Preparación del NaMnPO<sub>4</sub> vía hidrotermal asistida con plantillas tipo dittmarite, para su aplicación como cátodo en baterías de sodio**

Número de páginas: 89

Candidato para el grado de  
Maestro en Ciencias con Orientación en  
Química de los Materiales

Área de estudio: Química de los materiales

**Propósito y Método del Estudio:** En este proyecto se propuso la síntesis del compuesto NaMnPO<sub>4</sub> vía hidrotermal asistida por una plantilla tipo dittmarite, el compuesto sintetizado se utilizó como cátodo en baterías de tipo botón. Su caracterización se realizó mediante difracción de rayos X en polvos DRX, microscopía electrónica de barrido SEM, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, análisis térmico gravimétrico y diferencial ATG-ATD, espectrometría de absorción atómica, espectroscopía FT-IR, espectroscopía Raman, voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica, se evaluó la capacidad de almacenamiento de energía mediante pruebas de inserción electroquímica de iones sodio, realizando experimentos galvanostáticos.

**Contribuciones y Conclusiones:** En el presente trabajo se realizó la síntesis NaMnPO<sub>4</sub> mediante el método hidrotermal, con el fin de evaluar su desempeño electroquímico como cátodo en baterías de sodio. Las condiciones de reacción encontradas para la obtención de la fase ortorrómbica de NaMnPO<sub>4</sub> fueron 180 °C durante 8 h en un reactor hidrotermal con un volumen de llenado del 50%. El análisis SEM mostró que la plantilla obtenida por el método de molienda está formada por partículas con tamaño de 254 nm mientras que el tamaño de partícula del material obtenido vía hidrotermal tiene un tamaño de 1 µm.

Los resultados de las pruebas galvanostáticas del compuesto NaMnPO<sub>4</sub> mostraron valores de capacidad específica de 20 mAh/g después de 10 ciclos en una ventana de potencial de 0.1- 4.0 V a una velocidad de C/10.

Firma del Asesor \_\_\_\_\_

Dra. Lorena L. Garza Tovar

## **Agradecimientos**

**La realización de este trabajo fue posible gracias al apoyo económico, técnico y científico brindado por CONACYT- SENER.**

**A mis padres por apoyarme en cada paso de mi vida y siempre estar allí cuando más los necesite, por todos aquellos consejos, castigos y regaños que hoy rinden frutos.**

**A mi hermano con el cual he compartido grandes momentos de mi vida y por ser un gran amigo.**

**A mi directora de tesis la Dra. Lorena L. Garza Tovar por todo el apoyo incondicional y tiempo brindado, por todas las enseñanzas y paciencia que me ha dado, gracias por estar ahí a lo largo de todo el camino y ayudarme a realizar este proyecto.**

**Agradezco a mi prometida por pasar todos esos momentos a mi lado tanto los buenos como los malos y siempre estar allí cuando más la necesite por hacerme ver que las mejores cosas de la vida están enfrente de mí.**

**A todo el grupo de investigación del laboratorio de materiales II por sus consejos y su apoyo para la realización de esta tesis.**

**A todos los profesores que me guiaron y orientaron a lo largo de mi vida por todos esos esfuerzos que realizaron para mi formación.**

*Dedicatoria*

***A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo.***

***Todo este trabajo ha sido posible gracias a ellos.***

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
<b>Capítulo 1 Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Justificación .....	3
1.2 Antecedentes.....	6
1.3 Análisis Crítico .....	9
1.4 Aportación Científica .....	10
1.5 Hipótesis .....	10
1.6 Objetivo General .....	10
1.7 Objetivos Específicos .....	11
<b>Capítulo 2 Marco Teórico</b> .....	<b>12</b>
2.1 Baterías .....	12
2.1.1 Baterías Primarias.....	12
2.1.2 Baterías Secundaria.....	13
2.1.3 Baterías de sodio .....	14
2.2 Componentes de la batería .....	16
2.2.1 Electrolito.....	16
2.2.2 Cátodo.....	16
2.2.3 Ánodo.....	17
2.3 Funcionamiento de una batería de sodio.....	18
2.4 Método de Síntesis.....	20
2.4.1 Mecanosíntesis .....	20
2.4.2 Hidrotermal .....	20
2.5 Fosfatos .....	20
2.6 Estructura Cristalina .....	21
2.7 Factores que afectan la intercalación .....	22
2.8 Estrategias para el desarrollo de materiales con mayor desempeño electroquímico.....	23
2.8.1 Adición de carbón como material conductor .....	23
2.8.2 Tamaño de partícula .....	24
2.9 Caracterización del Material.....	25
2.9.1 Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) .....	25
2.9.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD).....	25
2.9.3 Difracción de rayos X (DRX).....	26
2.9.4 Ecuación de Scherrer .....	28
2.9.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	28
2.9.6 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDXS30	



2.9.7	Análisis químico por espectrometría de absorción atómica (AA)	31
2.9.8	Pruebas Electroquímicas	32
2.9.8.1	Método Galvanostático Intermitente (GIT)	32
2.9.8.2	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	33
2.9.9	Espectroscopía de Infrarrojo FT-IR	38
2.9.10	Espectroscopía Raman	39
<b>Capítulo 3 Materiales y Métodos</b>		<b>42</b>
3.1.1	Obtención de la plantilla tipo Dittmarite	42
3.1.2	Síntesis del materiales $\text{NaMnPO}_4$ vía hidrotermal	42
3.2	Caracterización del material	43
3.2.1	Análisis Térmico	43
3.2.2	Difracción de Rayos X en polvos	43
3.2.3	Microscopía Electrónica de Barido	44
3.2.4	Análisis Químico por EDXS	44
3.2.5	Análisis Químico por EAA	45
3.2.6	Análisis FT-IR	45
3.2.7	Espectroscopía Raman	45
3.3	Fabricación de las baterías tipo botón	46
3.3.1	Preparación de materiales para electrodos	46
3.3.2	Elaboración del electrodo	46
3.3.3	Armado de la batería	47
3.4	Pruebas electroquímicas	48
3.4.1	Voltamperometría cíclica	48
3.4.2	Pruebas galvanostáticas	48
3.4.3	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	48
<b>Capítulo 4 Resultados y Discusión</b>		<b>50</b>
4.1	Caracterización	50
4.1.1	Análisis térmico diferencial y gravimétrico	50
4.1.2	Difracción de Rayos X en polvo (DRX)	53
4.1.2.1	Tamaño de cristal	55
4.1.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	56
4.1.3.1	Microscopía electrónica de barrido para la plantilla $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	56
4.1.3.2	Microscopía electrónica de barrido para el compuesto $\text{NaMnPO}_4$	59
4.1.4	Análisis Químico por EDXS	59
4.1.5	Análisis Químico por Espectrometría de Absorción Atómica	62
4.1.6	Espectroscopia FT-IR	62
4.1.7	Espectroscopía Raman	64
4.1.8	Voltamperometría Cíclica (VC)	65
4.1.9	Pruebas de inserción electroquímica	66

4.1.10 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en una batería de sodio.....	72
<b>Capítulo 5 Conclusiones y Recomendaciones .....</b>	<b>77</b>
5.1 Conclusiones.....	77
5.2 Recomendaciones .....	79
<b>Referencias.....</b>	<b>80</b>
<b>APÉNDICES .....</b>	<b>83</b>
<b>APÉNDICE A Preparación del electrolito .....</b>	<b>85</b>
<b>APÉNDICE B Tamaño de partícula .....</b>	<b>86</b>
<b>APÉNDICE C Parámetros característicos de la batería .....</b>	<b>87</b>
<b>APÉNDICE D Micrografías del compuesto NaMnPO<sub>4</sub> .....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Capítulo 2 .....	12
2.1. <i>Comparación de la abundancia en la corteza terrestre de los algunos metales de transición utilizados como materiales de electrodos para baterías recargables.</i> .....	15
2.2. <i>Comparación de características entre litio y sodio</i> .....	15
2.3. <i>Principales fases de fosfato que se pueden utilizar como electrodo positivo en las baterías de sodio y sus capacidades específicas</i> .....	21
Capítulo 4 .....	35
4.1. <i>Tamaño de cristalito promedio</i> .....	41
4.2. <i>Porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos en la fase <math>\text{NaMnPO}_4</math></i> ..	46
4.3. <i>Análisis Químico por Absorción Atómica del <math>\text{NaMnPO}_4</math></i> .....	62
4.4. <i>Modos vibracionales presentes en el espectro FT-IR del compuesto <math>\text{NaMnPO}_4</math></i> .....	63
4.5. <i>Comparación de señales Raman observadas para <math>\text{NaMnPO}_4</math> con las reportadas por Fanian Shi</i> .....	65
4.6. <i>Capacidad de carga y descarga del <math>\text{NaMnPO}_4</math> (E1)</i> .....	70
4.7. <i>Capacidad de carga y descarga del <math>\text{NaMnPO}_4</math> (E2)</i> .....	71
4.8. <i>Capacidad de carga y descarga del <math>\text{NaMnPO}_4</math> (E3)</i> .....	71
4.9 <i>Valores obtenidos del ajuste (fiting) para la batería de sodio</i> .....	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
<b>Capítulo 1</b>	
<i>1 Representación de una batería de ion sodio</i> .....	2
<i>1.1 Estructuras de (a) maricita <math>\text{NaMnPO}_4</math>, (b) olivino <math>\text{LiMnPO}_4</math>, y (c) olivino <math>\text{NaMnPO}_4</math></i> .....	5
<b>Capítulo 2</b>	
<i>2.1 Vista de un corte de una batería alcalina en miniatura</i> .....	13
<i>2.2 Representación de los materiales de cátodo y ánodo estudiados para su aplicación en baterías de ion sodio, así como su capacidad específica y la tensión de funcionamiento</i> .....	17
<i>2.3 Representación de una batería de ion sodio</i> .....	19
<i>2.4 Estructura de (A) Olivino. (B) Maricita, y (C) Natrofilita</i> .....	22
<i>2.5 Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos</i> .....	26
<i>2.6 Difracción de rayos X producida por un cristal</i> .....	27
<i>2.7 Esquema de un microscopio electrónico de barrido</i> .....	30
<i>2.8. Espectrofotómetro de llama típico</i> .....	31
<i>2.9 Esquema de la valoración galvanostática intermitente (GITT), relación ente la variable controlada (a) y la respuesta del sistema (b)</i> .....	33

2.10 Respuesta del potencial aplicado (V) ante el paso de una corriente alterna (I) .....	34
2.11 Curva de corriente y tensión típica de EIS.....	36
2.12 Diagrama de Nyquist (a); diagrama de Bode (b).....	38
2.13 Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.....	40

### Capítulo 3

3.1 Secuencia del armado de la batería tipo botón.....	47
--	----

### Capítulo 4

4.1 Gráfica ATG-ATD para $\text{NaMnPO}_4$ .....	52
4.2 Difractograma de la plantilla $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sintetizada por Mecanosíntesis.....	54
4.3 Difractograma del compuesto $\text{NaMnPO}_4$ sintetizada por vía hidrotermal a $180^\circ\text{C}$ por 8 h .....	55
4.4 Micrografía del compuesto $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25 kV y X5000.....	56
4.5 Micrografía del compuesto $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25 kV y X10000.....	57
4.6 Micrografía del compuesto $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 25 kV y X20000.....	58
4.7 Micrografía del compuesto $\text{NaMnPO}_4$ a 20 kV y X10000.....	59
4.8 Micrografía del compuesto $\text{NaMnPO}_4$ utilizada para EDXS.....	60

4.9 Análisis de EDXS del compuesto $\text{NaMnPO}_4$ .....	61
4.10 Espectro FT-IR del compuesto $\text{NaMnPO}_4$ .....	63
4.11 Espectro Raman del compuesto $\text{NaMnPO}_4$ .....	64
4.12 Voltamperometría cíclica del compuesto $\text{NaMnPO}_4$ . En una batería tipo botón con configuración: $\text{NaMnPO}_4//\text{NaClO}_4:\text{PC//Na}$ .....	66
4.13 Curvas de carga y descarga de $\text{NaMnPO}_4$ a C/10 en una ventana de potencial de 0.1 a 4.0 V (E1) .....	67
4.14 Curvas de carga y descarga de $\text{NaMnPO}_4$ a C/10 en una ventana de potencial de 0.1 a 4.0. V (E2) .....	68
4.15 Curvas de carga y descarga de $\text{NaMnPO}_4$ a C/10 en una ventana de potencial de 0.1 a 4.0 V (E3) .....	69
4.16 Diagrama de Nyquist para una batería $\text{NaMnPO}_4//\text{NaClO}_4:\text{PC//Na}$ .....	73
4.17 Representación de un circuito eléctrico para una batería tipo botón.....	73
4.18 Representación de una batería tipo botón y su relación con un circuito eléctrico equivalente .....	75
4.19 Representación ilustrativa de un diagrama de Nyquist.....	76

## **NOMENCLATURA**

**ATD – Análisis térmico diferencial**

**ATG – Análisis termogravimétrico**

**DRX – Difracción de rayos X**

**SEM – Microscopía electrónica de barrido**

**EDXS – Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X**

**EIS – Espectroscopia de impedancia electroquímica**

**Fem – Fuerza electromotriz**

**E° – Potencial Estándar**

**Å - Angstrom**

**EC – Etilencarbonato**

**PVDF – Difloruro de Polivinilideno**

**GITT – Titulación galvanostática intermitente**

**M – Cualquier metal de transición**

**PC – Propilencarbonato**

**rA<sup>+</sup> – Radio iónico de A**

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día existe una mayor demanda de energía, la cual se combina con los aumentos drásticos en el precio de los combustibles fósiles que a consecuencia de su uso dañan el medio ambiente, una alternativa para poder minimizar estos problemas es el uso de fuentes renovables de energía como celdas solares, dispositivos eólicos, entre otras <sup>[1]</sup>.

Esto conlleva a la necesidad de desarrollar dispositivos de almacenamiento de energía donde el reto es obtener dispositivos que sean recargables, eficientes y de alta vida útil <sup>[2]</sup>. Hoy en día las baterías de litio han dominado el mercado de la electrónica portátil y no se detiene en eso, sino que también están impulsando los vehículos tanto eléctricos como híbridos <sup>[1]</sup>. Pero si la demanda de litio para su uso en baterías aumenta dramáticamente, el desequilibrio entre la oferta y la demanda puede convertirlo en un problema en función de las políticas de recursos de los países productores y sus restricciones a la exportación <sup>[3]</sup>.

A diferencia del litio, el sodio es uno de los elementos más abundantes en la tierra, presenta propiedades químicas similares, es más reactivo, lo que indica que la química del sodio podría ser aplicada a un sistema de batería similar al que conocemos <sup>[4]</sup>.

Recientemente, el interés por investigar las baterías de sodio ha sido impulsado por su bajo costo y a las nuevas aplicaciones con requisitos diferentes a los aparatos electrónicos portátiles <sup>[5]</sup>, dichas baterías podrían proporcionar una alternativa a la química de las baterías de litio, incluso podrían llegar a ser igual de competitivas como estas en otros mercados <sup>[6,7]</sup>.



Una batería es un dispositivo que almacena energía química para convertirla en energía eléctrica y viceversa, la cual está formada por un sistema de tres componentes: cátodo (electrodo positivo), ánodo (electrodo negativo) y electrolito; el cátodo y el ánodo se encuentran separados por un aislante eléctrico e inmersos en un electrolito como se muestra en la Figura 1; las reacciones electroquímicas, oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo provocan la transferencia de iones a través de la interfaz y electrones a través de un conductor externo, por consiguiente, se origina la conversión de energía química en energía eléctrica [8].

En el proceso de carga de una batería de ion-sodio, los iones sodio se extraen del electrodo positivo, pasan a través del electrolito y se insertan entre las capas del electrodo negativo. En la descarga se invierte este proceso.

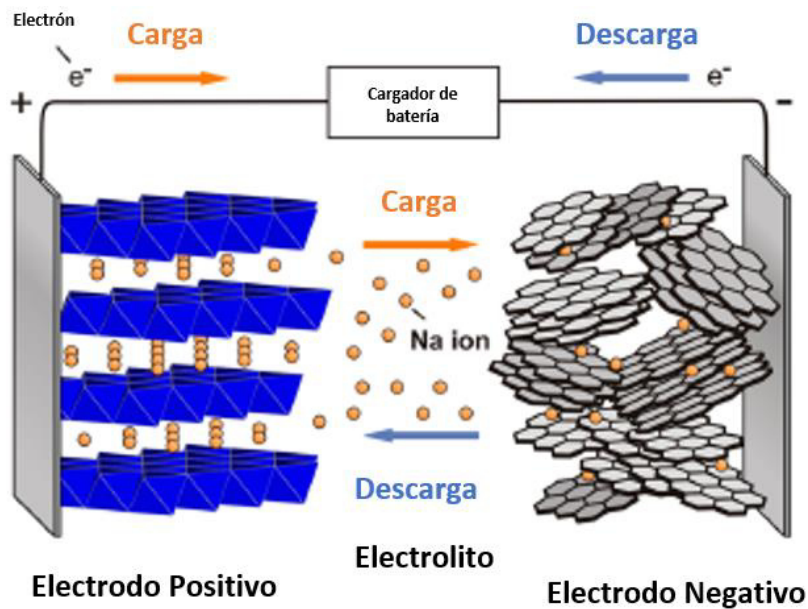


Figura 1. Representación de una batería de ion sodio <sup>[4]</sup>.

Los materiales con estructuras basadas en polianiones fosfato han sido estudiados en gran parte para su aplicación en baterías de ion sodio <sup>[9]</sup>. Entre los principales cátodos polianiónicos estudiados a la fecha, se encuentran el  $\text{NaFePO}_4$ , el cual posee la mayor capacidad específica teórica, el  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  y el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . El fuerte efecto inductivo del polianión  $\text{PO}_4^{3-}$  es el que modera la energía del par redox del metal de transición a fin de generar potenciales de operación relativamente altos para estos compuestos <sup>[10]</sup>.

De acuerdo con los motivos antes expuestos, la mejora y desarrollo de materiales para cátodos de baterías de sodio es un campo de investigación atractivo y prometedor. Está investigación planea el desarrollo de materiales con potencial aplicación como cátodos en baterías de sodio. A continuación, se presenta el estado del arte en cuanto a estos materiales estudiados para su aplicación en baterías.

## **1.1 Justificación**

A lo largo de su vida el hombre ha necesitado de la energía, ejemplo de ello es el desarrollo de baterías para diversos usos, pero este desarrollo no sólo trajo beneficios sino también problemas de contaminación. Algunas de las primeras baterías desarrolladas fueron las de zinc-carbón las cuales contenían pequeñas cantidades de mercurio y su tiempo de vida era muy corto, también se encuentran las alcalinas con una cantidad mayor de mercurio y con sustancias alcalinas con lo cual los tiempos de vida se alargaron un poco más. Con la finalidad de mejorar estas tecnologías se diseñó la batería de níquel-cadmio que, a diferencia de las anteriores, es posible reutilizarla con tan solo recargarla, por lo tanto, tiene una vida útil mayor, se reduce el uso de mercurio, el cual fue sustituido por metales pesados Cd y Ni que de igual forma contaminan.

El siguiente paso fue el desarrollo de baterías a base de litio esto con la finalidad de sustituir a los metales pesados además de proveer una mayor cantidad de energía <sup>[11]</sup>. Esta innovación fue aceptada muy rápidamente para la mayoría de los dispositivos portátiles y algunas otras aplicaciones, fue tanta su aceptación que el aumento en la demanda de las baterías de ion-litio, ha generado el consumo de cantidades importantes de elementos de transición (como Co y Fe) y del mismo litio, provocando la sobre explotación de los recursos. Por lo tanto, la búsqueda de nuevas alternativas en materiales es una tarea importante para los investigadores.

Sin embargo, las alternativas hasta ahora propuestas no han resultado satisfactorias, los esfuerzos continúan enfocados en la innovación de cátodos, con altos rendimientos en términos de energía y potencia, además que sean eficientes, de bajo costo, confiables y seguros tanto para los usuarios como para el ambiente <sup>[7]</sup>.

En la búsqueda de nuevos materiales que puedan remplazar al litio, han emergido las baterías de sodio las cuales poseen la ventaja de un costo menor a las del litio, y alta disponibilidad <sup>[7]</sup>.

La estructura que puede adoptar un compuesto depende de varios factores entre ellos están los reactivos utilizados así como las condiciones de síntesis, el  $\text{NaMnPO}_4$  se presenta naturalmente de forma ortorrómbica con el nombre de “*natrofilita*” <sup>[12]</sup>, aunque algunos investigadores han encontrado que es posible obtener la estructura “*maricita*” <sup>[13,14]</sup>, en la cual el Mn tiene un arreglo octaédrico, el fósforo un arreglo tetraédrico y el sodio está dentro de dicha estructura ver Figura 1.1 (a), de igual forma mencionan que la estructura “*maricita*” es capaz de transformarse a “*olivino*” esto a temperaturas de síntesis bajas, menores de 450

$^{\circ}\text{C}$  <sup>[15]</sup>, esta fase tiene un arreglo parecido a la anterior solo que los metales se invierten de posición Figura 1.1 (b).

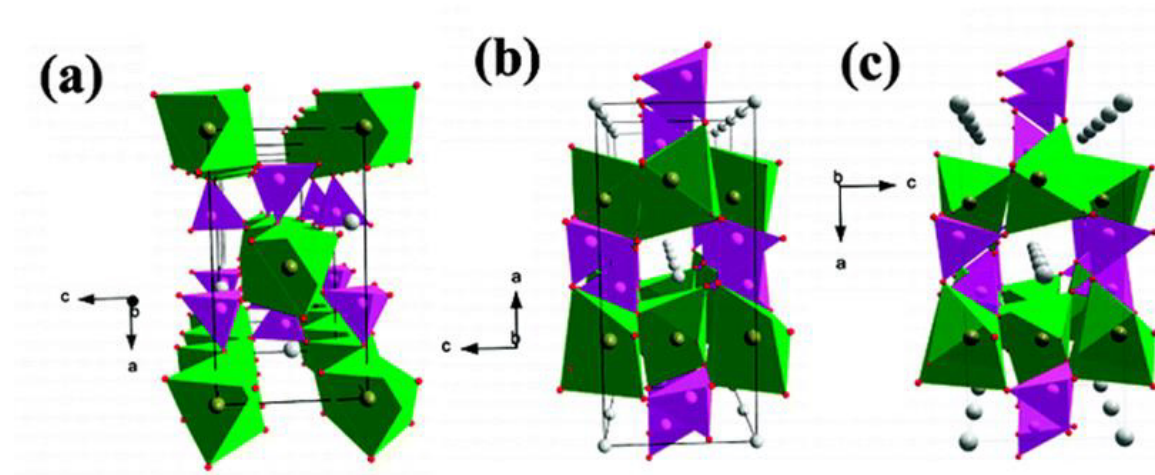


Figura 1.1. Estructuras de (a) maricita  $\text{NaMnPO}_4$ , (b) olivino  $\text{LiMnPO}_4$ , y (c) olivino  $\text{NaMnPO}_4$  <sup>[12]</sup>.

Se ha reportado que la fase “*olivino*” sintetizada por diferentes métodos tiene cualidades deseadas para aplicaciones en baterías ya que presenta canales de difusión logrando mejorar la capacidad específica y la ciclabilidad no solo para el ion litio sino también para el sodio [16].

Es de vital importancia la elección del método de síntesis al querer preparar algún material, ya que varios factores dependerán del mismo, como la composición del material final, su morfología, e incluso su estructura cristalina, con todo esto es evidente que también se ven afectadas sus propiedades, en este trabajo, se plantea el estudio del efecto de una plantilla en la síntesis del material  $\text{NaMnPO}_4$  por vía hidrotérmal, así como la evaluación de su desempeño como cátodo en una batería de sodio.

### 1.3 Antecedentes

Fanian Shi *et al.* en el 2005, realizaron la síntesis de microtubos a partir de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , acetato de manganeso(II) tetrahidratado ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ácido adípico ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ ),  $\text{NaVO}_3$  y  $\text{NaOH}$ . Mediante proceso hidrotermal a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 días. Lograron sintetizar  $\text{NaMnPO}_4$  con estructura “*natrofilita*” en forma de microtubos que posteriormente decoraron con partículas de oro, mencionaron que el ácido adípico parece tener un papel eficaz en el control del pH dentro del rango (4.5 a 6.0) y actuar como una plantilla para producir partículas similares a tubos <sup>[17]</sup>.

Violeta Koleva *et al.* en el 2010, lograron sintetizar el compuesto  $\text{LiMnPO}_4$  con estructura “*olivino*” mediante liofilización, a partir de  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Se realizaron soluciones mixtas de  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  las cuales se sometieron a liofilización mediante la congelación instantánea con nitrógeno líquido y se secaron en vacío de (20 a 30 mbar) durante aproximadamente 17 h a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente el producto fue tratado térmicamente a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  por 10 h en atmósfera de argón <sup>[18]</sup>.

Wu Xuehang *et al.* en el 2010, lograron sintetizar  $\text{NaMnPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con estructura “*maricita*” en capas, por reacción en estado sólido de baja temperatura usando  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  y surfactante polietilenglicol (PEG) como materias primas. Se utilizó molienda controlada y lavados para eliminar sales solubles. Se logró obtener  $\text{NaMnPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , posteriormente se realizó un calcinado a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h para eliminar las moléculas de agua obteniendo  $\text{NaMnPO}_4$  <sup>[19]</sup>.

Kyu Tae *et al.* en el 2011, realizaron la síntesis de diferentes compuestos de  $\text{Na}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]\text{PO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ), por reacción de estado sólido de baja temperatura (sal fundida) utilizando  $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la mezcla reaccionó entre 65 y 100 °C. La oxidación de  $\text{NaMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ ) se llevó a cabo usando un ligero exceso de  $\text{NOBF}_4$  o  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  en acetonitrilo, además realizó experimentos de intercalación dando como resultado que se puede intercalar 0.6 iones sodio en la fase  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  [15].

Violeta Koleva *et al.* en el 2011 lograron sintetizar  $\text{LiMnPO}_4$  con estructura “*olivino*” usando una plantilla tipo “*dittmarite*”  $\text{KMnPO}_4$  la cual se mezcló con una composición eutéctica de  $\text{LiCl-LiNO}_3$ , se calentó de 200 a 270 °C en un flujo de argón. El tiempo de reacción se varió de 90 a 360 min. Por último, los productos sólidos se lavaron con alcohol etílico y se calentaron a 500 °C durante 10 h [20].

Malko Saka *et al.* en el 2012 reportaron un método de co-precipitación para producir un fosfato de manganeso y sodio representado por  $\text{NaMnPO}_4$ , a partir de hidróxido de sodio, cloruro de manganeso(II) hexahidratado y fosfato ácido de amonio. El producto de deposición se calienta para eliminar el líquido y producir  $\text{NaMnPO}_4$ , reportaron que su capacidad es de 32 mAh/g [21].

Violeta Koleva *et al.* en el 2013 lograron sintetizar  $\text{NaMnPO}_4$  con estructura “*maricita*” mediante un precursor de formiato y fosfato, el cual se preparó por liofilización de soluciones mixtas de  $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , el pH fue ajustado a 3.5. La liofilización la llevaron a cabo a 20 - 30 mbar durante 17 h. Después del secado, los precursores sólidos se

pre-descomponen en argón a 350 °C durante 3 h. El sólido se calcina a 400 °C durante 10 h en una atmósfera de argón de alta pureza 99.99% [13].

Hamdi Ben *et al.* en el 2013 sintetizaron la fase  $\text{LiNaFe}(\text{PO}_4)\text{F}$  por reacción en estado sólido a partir de mezclas estequiométricas de  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiFePO}_4$  y  $\text{NaMnPO}_4$ , de este último reportan que se obtuvo por calentamiento de una mezcla 1:2:2 de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  a 350 °C durante 6 h y a 850°C durante 12 h [22].

Baskar Senthilkumar *et al.* en el 2014 lograron sintetizar diversos fosfatos de metales con sodio,  $\text{NaMPO}_4$  (M = Mn, Co y Ni) con estructura “*maricita*” para su posterior aplicación en supercapacitores, se obtuvieron mediante síntesis por combustión (glicina-nitrato) utilizando como reactivos,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , calcinando a una temperatura de 300 °C. Obtuvieron una estructura ortorrómbica con fase “*maricita*” para  $\text{NaMnPO}_4$ , la cual proporciona una capacitancia específica de 163 F/g a una densidad de corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup> [23].

Violeta Koleva *et al.* en el 2014 lograron sintetizar  $\text{LiMnPO}_4$  con estructura “*olivino*” por medio de dos diferentes plantillas  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dichos compuestos se molieron, con la composición eutéctica de  $\text{LiCl-LiNO}_3$  y se calentaron a 200 o 270 °C respectivamente en una atmósfera de argón el tiempo de reacción fue de 180 min. Después de enfriar a temperatura ambiente, los productos se lavaron con agua y alcohol etílico, finalmente se filtraron y se secaron en aire durante 5-6 h obteniendo el compuesto  $\text{LiMnPO}_4$  [24].

T. Boyadzhieva *et al.* en el 2015 sintetizaron el compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  mediante una reacción de intercambio de iones utilizando  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , los cuales se calentaron a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 h. El producto se lavó a fondo y se secó en aire durante 5 h. Finalmente se calcinó a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h bajo atmósfera de argón. Se usó molino de bolas durante 4 h a una velocidad de 300 rpm, el cual se usó bajo argón a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , esta muestra se utilizó como electrodo en una batería de litio, la capacidad del compuesto fue de 80-85 mAh/g <sup>[25]</sup>.

Manickam Minakshi *et al.* en el 2015 sintetizaron el compuesto  $\text{NaMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{PO}_4$  vía sol-gel, mediante acetato de sodio, acetato de cobalto, manganeso, níquel y  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  en agua destilada, obtuvieron un gel transparente el cual secaron a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h. El polvo obtenido se calcinó a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 h y a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h en aire con molienda intermitente, el material mostró estructura “*maricita*” que posteriormente se utilizó como capacitor híbrido dando como resultado una capacidad de descarga de 40 F/g en un electrolito no acuoso <sup>[26]</sup>.

#### **1.4 Análisis Crítico**

A pesar de que hay varios reportes de la obtención del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  por diferentes métodos, estos generalmente forman la estructura “*maricita*” que no es considerada electroactiva ya que su desempeño es de 32 mAh/g. Además de esto, las rutas de síntesis como combustión y liofilización requieren de mucho cuidado, sin mencionar que la mayoría de las síntesis se necesitan mínimo 10 h de reacción a temperaturas de  $400$  a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Por otra parte dichas investigaciones se enfocan sólo en la síntesis de dicho compuesto y no se dedican



a buscar una aplicación; los únicos casos donde se presenta aplicación son dos enfocados en capacitores. En el área de baterías podemos encontrar tres: el primero donde la capacidad obtenida es de 32 mAh/g sin especificar el ánodo utilizado, el segundo en una batería híbrida con una capacidad de 80 – 85 mAh/g utilizando ánodo de litio y el tercero no menciona el valor de capacidad específica sólo reporta una sustitución del 50% de Mn con Fe formando una solución sólida  $\text{NaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  utilizando para la oxidación  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , es por ello que se encuentra un área de oportunidad para poder llevar a cabo dicho proyecto y poder evaluar el desempeño de la fase en una batería de sodio.

### **1.5 Aportación Científica**

El compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  con un mayor desempeño electroquímico como cátodo en baterías de sodio.

### **1.6 Hipótesis**

El compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  con estructura tipo olivino sintetizado vía hidrotérmal asistido por una plantilla presenta un desempeño electroquímico y capacidad específica para su aplicación como cátodo en baterías de sodio.

### **1.7 Objetivo General**

Evaluar el desempeño electroquímico del  $\text{NaMnPO}_4$  sintetizado vía hidrotérmal, en una batería de sodio.

## 1.8 Objetivos Específicos

- Sintetizar la plantilla  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- Sintetizar el compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  por el método hidrotermal.
- Caracterizar los productos de reacción por DRX, ATD-ATG, SEM/EDS, FT-IR y Raman.
- Construir baterías tipo botón y caracterizarlas por EIS.
- Evaluar el desempeño electroquímico de las fases sintetizadas con la inserción electroquímica de iones sodio mediante pruebas galvanostáticas.

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Baterías

Una batería es un dispositivo que almacena energía química para convertirla en energía eléctrica y viceversa. Una batería está formada por un sistema de tres componentes: cátodo (electrodo positivo), ánodo (electrodo negativo) y electrolito; el cátodo y el ánodo se encuentran separados por un aislante eléctrico e inmersos en un electrolito; las reacciones electroquímicas, oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo provocan la transferencia de iones a través de la interface y electrones a través de un conductor externo, por consiguiente, se origina la conversión de energía química en energía eléctrica <sup>[27]</sup>.

##### 2.1.1 Baterías Primarias

Una batería primaria (no recargable) conocida comúnmente como batería alcalina se utiliza únicamente en la descarga (conversión de energía química en energía eléctrica). Cuando se descarga, el material de uno de sus electrodos se disuelve en el electrolito, así el electrodo se consume y las características del electrolito se ven alteradas, por lo tanto, no se pueden recargar, se necesita renovar el electrodo y el electrolito. Consecuentemente son desechadas o recicladas una vez que su fem llega a cero <sup>[28]</sup>.

El ánodo de esta batería consiste en zinc metálico en polvo inmovilizado en un gel y en contacto con una disolución concentrada de KOH (de ahí el nombre de batería alcalina). El cátodo es una mezcla de  $\text{MnO}_2$  (s) y grafito, separada del ánodo por una tela porosa. La batería está herméticamente encerrada en una lata de acero a fin de reducir el riesgo de fuga del KOH concentrado. La Figura 2.1 muestra una vista esquemática de una batería alcalina [29].

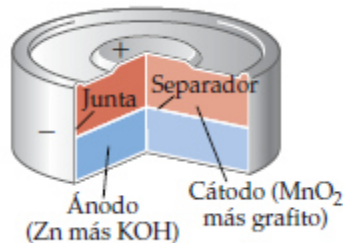
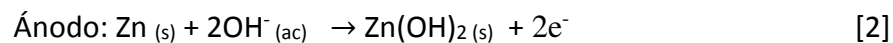
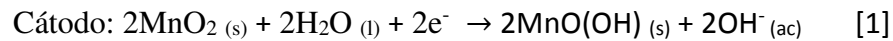


Figura 2.1. Vista de un corte de una batería alcalina en miniatura [29].

Las reacciones de la celda se representan en las ecuaciones 1 y 2.

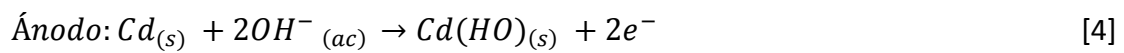
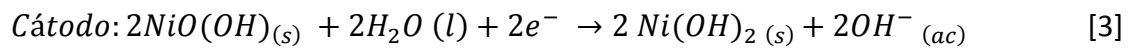


### 2.1.2 Baterías Secundarias

Una celda secundaria es cargada desde una fuente de energía externa una vez que la fem se agota [28].

El enorme crecimiento de los dispositivos electrónicos portátiles de gran demanda de energía ha incrementado la demanda de baterías ligeras y fáciles de recargar. Una de las baterías

recargables más comunes es la batería de níquel y cadmio (nicad). Durante la descarga se oxida el cadmio metálico en el ánodo de la batería, al mismo tiempo que se reduce el oxihidróxido de níquel  $[\text{NiO}(\text{OH})_{(s)}]$  en el cátodo como se muestra en las siguientes ecuaciones 3 y 4 <sup>[29]</sup>.



### 2.1.3 Baterías de sodio

Con la amplia disponibilidad y el bajo costo del sodio, las baterías a base de sodio, tienen el potencial para satisfacer las necesidades de almacenamiento de energía de la red a gran escala. Además, puesto que el sodio es abundante como se muestra en la tabla 2.1, las baterías a base de sodio podrían proporcionar una alternativa a la química de las baterías de litio, incluso podrían llegar a ser igual de competitivas como estas en otros mercados <sup>[30]</sup>.

Tabla 2.1. Comparación de la abundancia en la corteza terrestre de los algunos metales de transición utilizados como materiales de electrodos para baterías recargables <sup>[31]</sup>.

Elemento	Material abundancia (ppm)
Li <sup>+</sup>	20
Na <sup>+</sup>	23600
Ti <sup>3+</sup>	5600
V <sup>3+</sup>	120
Cr <sup>3+</sup>	102
Fe <sup>3+</sup>	56300
Mn <sup>3+</sup>	950
Co <sup>3+</sup>	25
Ni <sup>3+</sup>	84

Las principales diferencias entre las características del litio y el sodio se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Comparación de características entre litio y sodio <sup>[32]</sup>.

Aspecto	Litio	Sodio
Radio iónico (Å)	0.76	1.06
Masa atómica	6.9 g/mol	23 g/mol
E° (vs. Li/Li+)	0	0.3 V
Capacidad (mAh/g), metal	3829	1165
Preferencia de coordinación	Octaédrica y tetraédrica	Octaédrica y prismática

## **2.2 Componentes de la batería**

En general, las propiedades de una batería recargable de ion sodio se encuentran definidas por la combinación de materiales usados como electrodos, además del electrolito que se utiliza, con estos se obtendrá un valor de capacidad específica determinada <sup>[33]</sup>.

Los cátodos y ánodos para baterías recargables se denominan compuestos de intercalación y constituyen una clase especial de materiales electroactivos. En este caso, intercalación se refiere a la inserción reversible de una especie huésped dentro de una red cristalina anfitrión, la cual contiene un sistema interconectado de sitios de red vacíos de tamaño apropiado en donde se introduce la especie huésped sin afectar la integridad estructural del anfitrión <sup>[34]</sup>.

### **2.2.1 Electrolito**

Las formulaciones de electrolitos más comunes para baterías de sodio utilizan ya sea  $\text{NaPF}_6$  o  $\text{NaClO}_4$  como sales en disolventes de éster de carbonato, especialmente carbonato de propileno (PC) <sup>[31]</sup>.

### **2.2.2 Cátodo**

Los cátodos para baterías de sodio funcionan mejor si actúan como un material de acogimiento para el sodio, el cambio de volumen debe ser tan insignificante como sea posible para el material a medida que transcurren los ciclos, y esta capacidad es fundamental para el rendimiento sobre la ciclabilidad de la batería. Como era de esperar, los materiales con baja variación de volumen en función del contenido de sodio tienden a imitar las estructuras comunes a los de cátodos de baterías de ion-litio. Por su parte, el sodio posee una coordinación preferencial de seis, ya sea en un arreglo prismático u octaédrico,

desfavoreciendo la disposición tetraédrica; esta propiedad inherentemente plantea una limitación a los tipos de estructuras disponibles para materiales de cátodo <sup>[30]</sup>.

### 2.2.3 Ánodo

En cuanto a los ánodos, hay más limitaciones, especialmente en los basados en materiales de carbono, ya que el grafito, material anódico por excelencia en las baterías de ion-litio, no es capaz de intercalar iones sodio debido al mayor tamaño de éstos con respecto a los iones litio (1.06 vs 0.76 Å). La elección de un electrodo negativo adecuado es el tema crítico para el desarrollo exitoso de una batería de ion-sodio <sup>[35]</sup>.

Algunos de los materiales que se han estudiado para su posterior uso como cátodos y ánodos, para su aplicación en baterías de ion sodio, se muestran en la Figura 2.2.

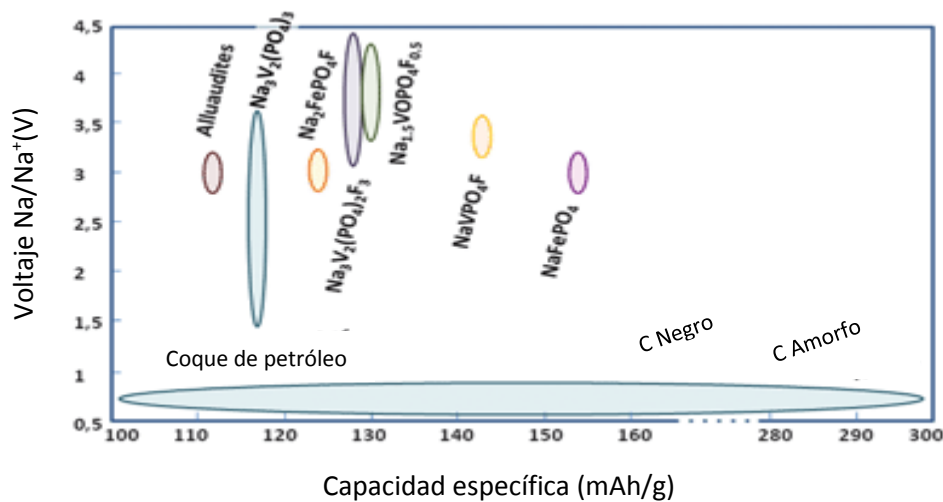


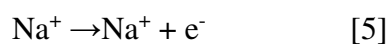
Figura 2.2. Representación de los materiales de cátodo y ánodo estudiados para su aplicación en baterías de ion sodio, así como su capacidad específica y la tensión de funcionamiento <sup>[36]</sup>.



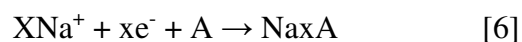
### 2.3 Funcionamiento de un batería de sodio

En la descarga, el electrodo negativo se oxida y el ion sodio es liberado al electrolito, donde el electrodo positivo intercala sodio y sobrelleva una reducción<sup>[37]</sup>.

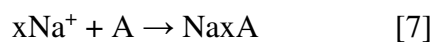
Durante la descarga, en el electrodo negativo, se produce la oxidación del sodio como se muestra en la ecuación 5:



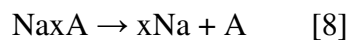
El electrón producido en esta semirreacción es conducido a través del circuito externo hacia el electrodo positivo. De igual forma, el ion  $\text{Na}^+$  migra a través del electrolito hacia el electrodo positivo donde se produce la reacción de reducción de la especie anfitrión, así como el proceso de inserción de la especie huésped; en este caso, el ion  $\text{Na}^+$ , ecuación 6.



Después de dicha reacción, el ion  $\text{Na}^+$  suele conservar sus características iónicas, por lo que puede decirse que la especie que es reducida, debido al aporte de electrones que llega del electrodo negativo a través del circuito externo, es la especie anfitrión A. Por lo tanto, la reacción global que se produce durante el proceso de descarga puede ser escrita en la ecuación 7:



Ahora bien, en el proceso de carga debemos aportar energía para invertir el sentido de la reacción y volver a un estado que nos permita descargar la batería de nuevo. Durante este proceso, se produce en el electrodo positivo la oxidación de la especie anfitrión (mediante una reacción de desintercalación), mientras que en el negativo se produce una deposición de sodio metal. Este proceso global durante la etapa de descarga se representa mediante la reacción de la ecuación 8.



De esta manera, la batería puede cargarse y recargarse reversiblemente por una determinada cantidad de ciclos; mediante estos sistemas, por lo tanto, será posible almacenar energía a fin de ser entregada para utilizarse en algún dispositivo portátil o bien transmitirla a través de una red eléctrica. La ilustración de una batería de ion sodio se muestra en la Figura 2.3.

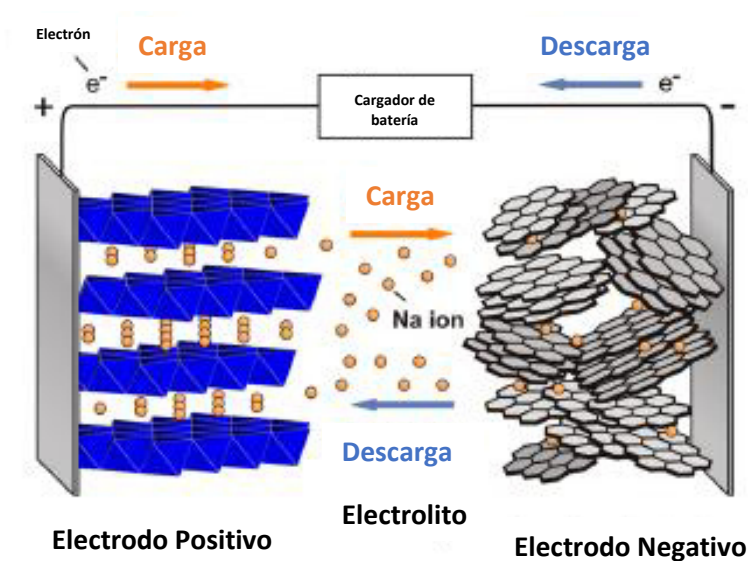


Figura 2.3. Representación de una batería de ion sodio <sup>[4]</sup>.

## 2.4 Método de síntesis

### 2.4.1 Mecanosíntesis

La mecano-síntesis es una técnica de producción de materiales en fase fuera del equilibrio termodinámico, tales como soluciones sólidas extendidas, amorfas, fases nanocristalinas, fases nanovítreas, cuasicristales, entre otras. Su característica es que no necesita pasar por los elevados puntos de fusión de los metales o de las aleaciones metálicas reactantes, este método es considerado como una técnica en frío debido a que se basa fundamentalmente en reacciones del estado sólido producidas por proceso de difusión rápidos.

### 2.4.2 Hidrotermal

La síntesis del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  se realizó a través de la vía hidrotermal este término se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y 1 bar. Una característica distintiva es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logra hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales <sup>[38]</sup>.

## 2.5 Fosfatos

Los materiales con estructuras basadas en polianiones fosfato han sido estudiados en gran parte para su aplicación en baterías de ion sodio. Entre los principales cátodos polianiónicos estudiados a la fecha, se encuentran el  $\text{NaFePO}_4$ , quien posee la mayor capacidad específica teórica, el  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  y el  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , como se puede apreciar en la Tabla 2.3. El fuerte efecto inductivo del polianión  $\text{PO}_4^{3-}$  es el que modera la energía del

par redox del metal de transición a fin de generar potenciales de operación relativamente altos para estos compuestos <sup>[36]</sup>.

Tabla 2.3. Principales fases de fosfato que se pueden utilizar como electrodo positivo en las baterías de sodio y sus capacidades específicas.

Compuesto	Transferencia e <sup>-</sup>	Capacidad teórica mAh/g
NaFePO <sub>4</sub> (olivino)	1	154
NaVPO <sub>4</sub> F	1	143
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2	128
Na <sub>1.5</sub> VOPO <sub>4</sub> F <sub>0.5</sub>	1	130
Na <sub>2</sub> FePO <sub>4</sub> F	1	118
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2	118
NaFe <sub>2</sub> Mn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2	108

## 2.6 Estructura cristalina

La estructura cristalina maricita tiene el mismo marco aniónico como olivino; sin embargo, los sitios M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> las ocupaciones del catión están totalmente invertidas. Por ejemplo, en olivino NaMnPO<sub>4</sub> los sitios M<sub>1</sub> están totalmente ocupados por Na<sup>+</sup>, mientras que (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) ocupan los sitios M<sub>2</sub>. En contraste para maricita, los átomos de (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) están en sitios M<sub>1</sub>, mientras que Na<sup>+</sup> ocupa todos los sitios M<sub>2</sub>, finalmente tenemos el caso de la natrofilita

los sitios  $M_1$  están ocupados tanto por  $\text{Na}^+$  como por  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  en una relación equitativa de aproximadamente un 50% de cada uno de estos elementos Figura 2.4 [39].

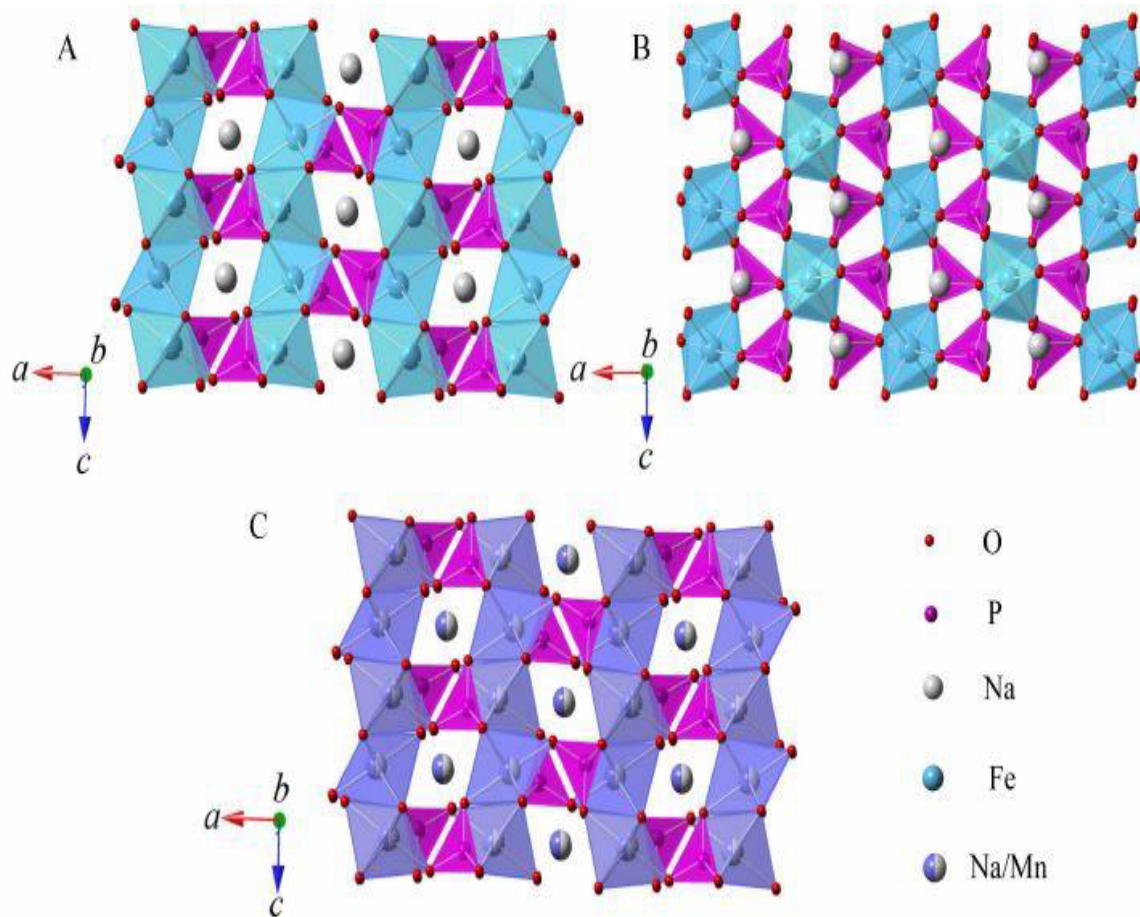


Figura 2.4. Estructura de (A) Olivino. (B) Maricita, y (C) Natrofilita [40].

## 2.7 Factores que afectan la intercalación

Entre las principales características de un material electroquímico positivo de intercalación adecuado se incluyen las siguientes [41]:

- Una larga energía libre de reacción,  $\Delta G$ , para proveer un alto voltaje de celda.

- Un amplio rango composicional  $x$  en la reacción, para obtener altas capacidades en la celda.
- Una alta difusividad del ion,  $\text{Na}^+$  en este caso, en el huésped, a fin de poseer una alta densidad energética.
- Una buena conductividad electrónica a través de un amplio rango de  $x$ .
- Cambios estructurales mínimos en relación al grado de intercalación, lo cual representa la factibilidad de una reacción reversible con un largo ciclo de vida.

Debido al tamaño mayor de los átomos de sodio ( $r_{\text{Na}^+} = 0.98 \text{ \AA}$ ) con respecto al litio ( $r_{\text{Li}^+} = 0.71 \text{ \AA}$ ), existen múltiples fases cristalográficas al utilizar el sodio en este tipo de materiales, dado que se inserta una mayor cantidad de sodio dentro de la red cristalina del material anfitrión, se provoca que las reacciones resulten solamente parcialmente reversibles <sup>[41]</sup>.

## **2.8 Estrategias para el desarrollo de materiales con mayor desempeño electroquímico**

### **2.8.1 Adición de carbón como material conductor**

Con el fin de disminuir la resistencia eléctrica de los electrodos en una batería, se añaden ya sea en el cátodo o en el ánodo materiales de carbono, generalmente, carbono negro o grafito, para optimizar la carga específica del electrodo, así como la densidad de energía de la batería,

la cantidad de carbono agregada es mínima, ya que esta masa no participa en el proceso de oxidación-reducción de la celda electroquímica.

La cantidad de carbono utilizada típicamente se encuentra por debajo del 10% en peso de la masa total del electrodo. Por lo tanto, en relación con el material electroquímicamente activo del electrodo, el componente de carbono conductor puede ser considerado como un aditivo.

En general, el carbono conductor proporciona la matriz conductora que permite el transporte de electrones en el componente activo, influye en la penetración de electrolito en el electrodo, estabilizando la humectación e hinchazón, además, puede mejorar el contacto del electrodo al colector de corriente.

La selección del material de carbono empleado como conductor, grafito o carbono negro se relaciona con los requisitos de la batería y el tipo de material activo empleado como electrodo [42].

### **2.8.2 Tamaño de partícula**

Se ha reportado que la utilización de partículas con tamaños nanométricos puede influir de manera positiva sobre las propiedades conductoras del compuesto, ya que se produce un incremento de la superficie, así como mayor área de contacto entre el electrodo y el electrolito, lo cual aumenta la oportunidad de que los iones se puedan intercalar de nuevo en la estructura. Por lo tanto, la disminución en el tamaño de partícula promueve un transporte iónico más rápido debido a la disminución de la resistencia interfacial [43].

## 2.9 Caracterización del material

### 2.9.1 Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

El equipo consta de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos <sup>[44]</sup>.

### 2.9.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T$ , aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la referencia se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial tal como se muestra en la Figura 2.5 <sup>[44]</sup>.



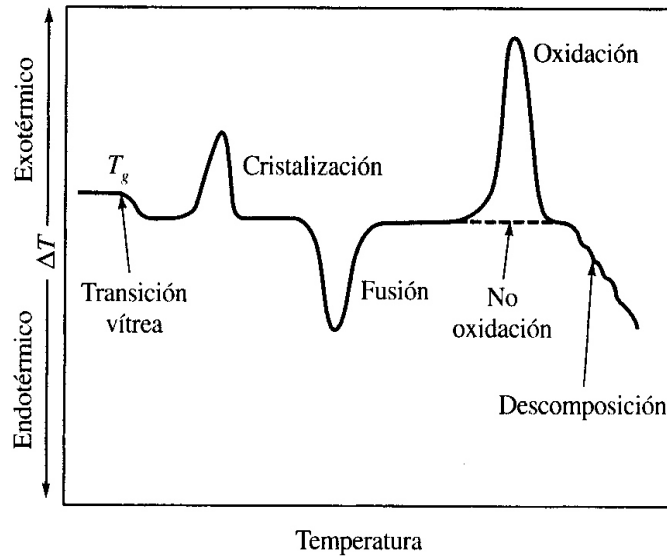


Figura 2.5. Esquema de un termograma diferencial que muestra los tipos de cambios encontrados con materiales poliméricos<sup>[44]</sup>.

### 2.9.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son una difracción electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos.

Al igual que los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción. Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda

capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa Figura 2.6. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

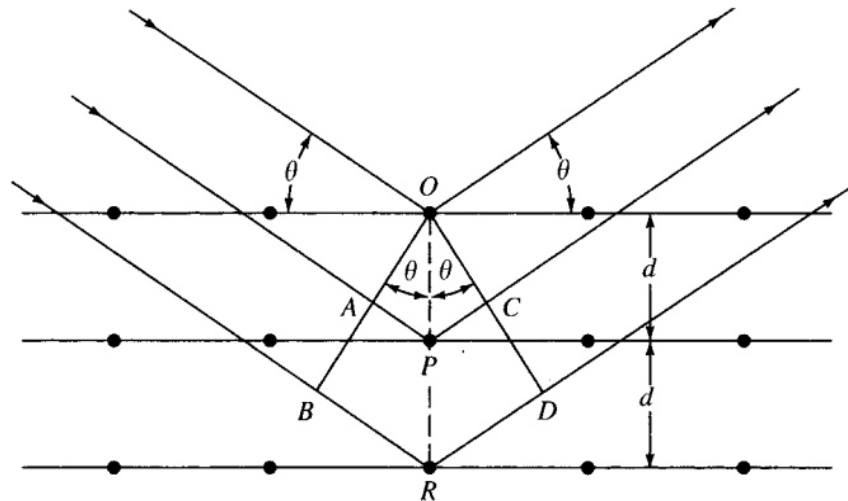


Figura 2.6. Difracción de rayos X producida por un cristal <sup>[45]</sup>.

En 1912 W.L. Bragg determinó que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal, están dadas por la ecuación 9.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad [9]$$

donde  $n$  es un número entero,  $d$  es la distancia interplanar del cristal.

La ecuación 9 representa la ecuación de Bragg y es de suma importancia. Los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la siguiente condición en la ecuación 10.

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad [10]$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas <sup>[45]</sup>.

#### **2.9.4 Ecuación de Scherrer**

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer ecuación 11.

$$\beta = \frac{kx\lambda}{FWHM(S)x\cos\theta} \quad [11]$$

donde:  $\beta$  es el tamaño promedio de cristal,  $K$  es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ ),  $\theta$  es la posición del pico de difracción,  $FWHM(S)$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

#### **2.9.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Cuando corriente alta pasa a través de tungsteno o cristales de  $LaB_6$  o  $CeB_6$ , los electrones expulsados del cátodo del filamento son enfocados por un cilindro de Wehnelt cargado negativamente, y atraídos hacia una placa cargada positivamente que contiene una pequeña abertura. Los electrones que se escapan a través de la apertura se dirigen a la muestra y en consecuencia se producen en la superficie diversos tipos de señales que son almacenadas en un sistema computarizado donde posteriormente se convierten en una imagen morfológica o topográfica. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversa energía <sup>[38]</sup>.

Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el SEM.

Los sistemas de lentes de condensador magnético y objetivo sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final de un haz sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensadoras, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivo y éstas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra, esto puede observarse en la figura 2.7.

Se utilizan bombas de vacío de alta capacidad que permite disminuir la presión hasta  $10^{-4}$  Torr o incluso menos. El soporte de la muestra capaz de sujetar por el borde, muestras de varios centímetros. Además, el portaobjetos puede moverse en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y rotar alrededor de cada uno de los ejes; como consecuencia las superficies de las muestras se pueden ver desde cualquier perspectiva <sup>[46]</sup>.

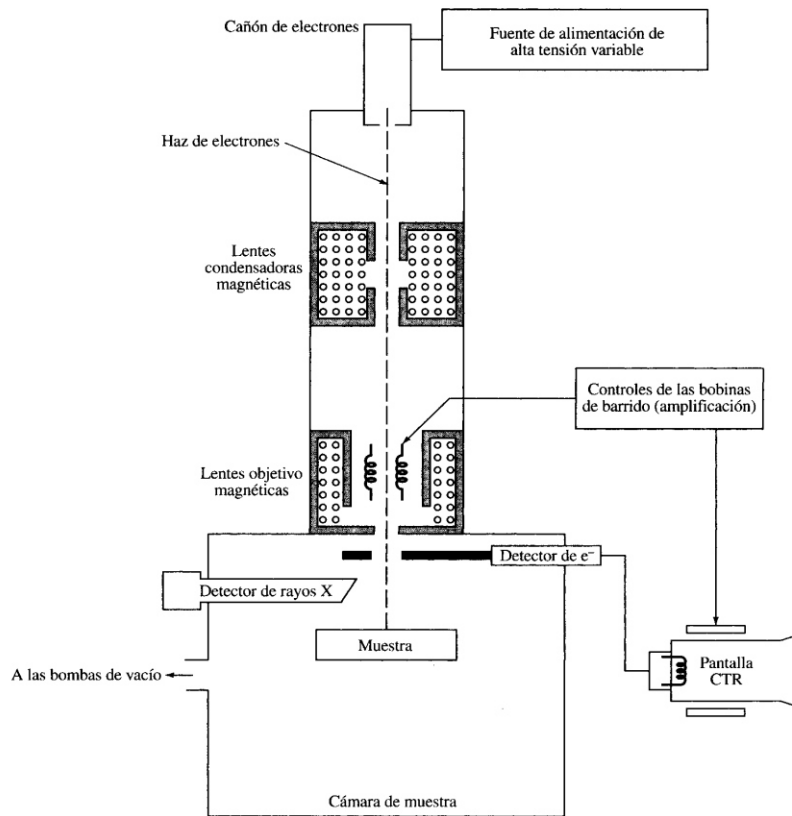


Figura 2.7. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [46].

### 2.9.6 Espectroscopía de Energías Dispersivas de Rayos X (EDXS)

El análisis EDXS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. Un área de la muestra es irradiada estáticamente con un haz de electrones finamente enfocado. Los electrones, considerados como partículas, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan, dando como resultado la ionización de éstos. En este estado, un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa que está deficiente de un electrón y ocupa el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, en forma de rayos X, es medido con un espectroscopio de rayos X

dicho valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente y es única para cada elemento <sup>[47]</sup>.

### 2.9.7 Análisis Químico por Espectrometría de Absorción Atómica (AA)

La espectroscopía de absorción atómica es un método para la detección y la determinación de elementos químicos, particularmente de elementos metálicos. Los compuestos, para su examen, se tienen que romper en los átomos que los constituyen. Ello se realiza por pulverización en una llama a alta temperatura, según el montaje indicado en la figura 2.8. Un rayo luminoso de una cierta longitud de onda, producido por un tipo especial de lámpara, se dirige a lo largo del eje longitudinal de una llama plana y hacia un espectrofotómetro. Simultáneamente, la solución de la muestra es aspirada hacia el interior de la llama. Antes de entrar en ésta, la solución es dispersada formando una niebla de gotitas muy finas, que se evaporan en la llama dando inicialmente la sal seca y luego el vapor de la sal, el cual se disocia, por lo menos en parte, en átomos del elemento que se desea determinar <sup>[48]</sup>.

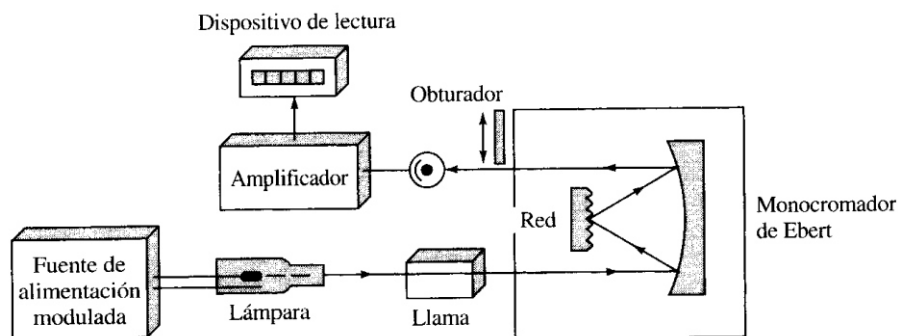


Figura 2.8. Espectrofotómetro de llama típico <sup>[48]</sup>.

## **2.9.8 Pruebas Electroquímicas**

Los compuestos de inserción comprenden a una amplia familia de sólidos formados esencialmente por dos partes componentes: (a) un enrejado cristalino que puede tener láminas o túneles en una, dos o tres dimensiones, llamado "anfitrión" y (b) un átomo o molécula de alta movilidad, "huésped", que puede ser introducido o removido en los huecos del material anfitrión (insertado o extraído). La inserción es en sí misma un fenómeno que, a partir de fuerzas impulsoras químicas físicas o fisicoquímicas, deriva en la introducción de la especie huésped en el enrejado cristalino.

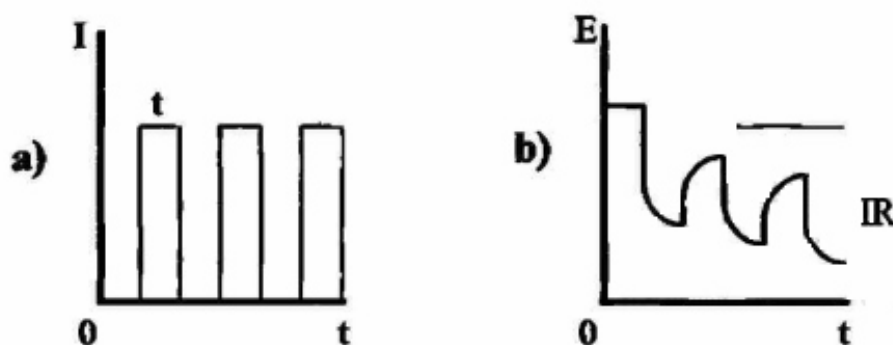
Las técnicas de caracterización electroquímica para compuestos de inserción pueden ser divididas en dos grupos tomando como base el parámetro a controlar. Pueden ser llevados a potencial o corriente controlados, tomando los nombres de experimentos potencioestáticos y galvanostáticos respectivamente <sup>[49]</sup>.

### **2.9.8.1 Método Galvanostático Intermitente (GITT)**

Este método es muy útil en la construcción de diagramas voltaje-composición y consiste en la aplicación de pulsos de corriente durante un tiempo  $t$ , Figura 2.9. Este flujo de electrones genera la reducción/oxidación de los electrodos, así como el flujo de especies móviles del ánodo al cátodo. Como el fenómeno de transporte de la especie móvil en el seno del electrolito presenta una cinética rápida con respecto a la del flujo de la especie móvil dentro de la especie a insertar, se produce una acumulación de especies activas en la interfaz electrodo/electrolito, generando una concentración en la superficie del electrodo varios

grados de magnitud superior a la existente en el interior del mismo. Este gradiente de concentración genera una caída del potencial de la celda hasta un potencial de trabajo.

Cuando el sistema entra en un intervalo de relajación y cesa la acumulación de iones en la superficie, continúa el flujo de iones acumulados en la superficie del electrodo (interfaz electrodo/electrolito) al interior del enrejado cristalino con la consecuente disminución de concentración en la interfaz, lo que redundará en un aumento del potencial. Si el tiempo de relajación es lo suficientemente amplio, la celda alcanzará un potencial de equilibrio <sup>[49]</sup>.



*Figura 2.9. Esquema de la valoración galvanostática intermitente (GITT), relación ente la variable controlada (a) y la respuesta del sistema (b) <sup>[49]</sup>.*

### 2.9.8.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La resistencia en un circuito (elemento R) es la habilidad de ejercer oposición al paso de la corriente eléctrica (I), la ley de Ohm describe a R como la relación en términos del voltaje



aplicado (V) y la corriente como se puede observar en la ecuación 12 esta relación está limitada a un resistor ideal bajo las siguientes simplificaciones:

- La ley de Ohm se sigue a todas las corrientes y voltajes.
- Su valor de resistencia es independiente de la frecuencia.
- A corriente alterna (AC), la señal de voltaje se encuentra en fase con la corriente.

$$R = \frac{E}{I} \quad [12]$$

Sin embargo, en el mundo real se exhibe un comportamiento más complejo debido a otros elementos en el circuito (como los capacitores “C” e inductores “L”). Así como la resistencia, la impedancia (Z) es la oposición que presenta un circuito al paso de la corriente alterna en función de la frecuencia, está compuesta en su parte real por un valor de resistencia en el cual la corriente y el voltaje están en fase y una parte imaginaria dada por un valor de reactancia en la cual la corriente y el voltaje no están en fase como se ilustran en la Figura 2.10. Un elemento puramente resistivo presenta un ángulo de desfases  $\Theta = 0^\circ$ , mientras que en un elemento puramente capacitivo  $\Theta = 90^\circ$ .

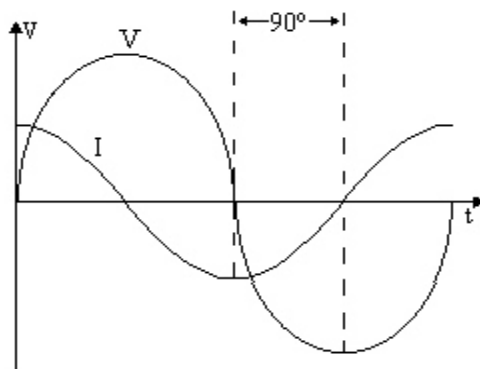


Figura 2.10. Respuesta del potencial aplicado (V) ante el paso de una corriente alterna (I)

La expresión para “I” y “V” expresada en función del tiempo ecuaciones 13 y 14.

$$V_t = V_o \text{sen}(wt) \quad [13]$$

$$I_t = I_o \text{sen}(wt + \theta) \quad [14]$$

Donde  $I_t$  y  $V_t$  son la corriente y el potencial a un tiempo “t”,  $I_o$  y  $V_o$  son las amplitudes de las señales y  $w$  es la frecuencia radial. Una expresión análoga a la ley de Ohm (ecuación 15) nos permite calcular la impedancia de un sistema.

$$\frac{V_t}{I_t} = \frac{V_o \text{sen}(wt)}{I_o \text{sen}(wt + \theta)} = Z_o \frac{\text{sen}(wt)}{\text{sen}(wt + \theta)} \quad [15]$$

Si se utiliza la relación de Euler (ecuación 16) es posible expresar la impedancia como una función compleja.

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\text{sen}\theta \quad [16]$$

$$V_t = V_o \text{sen}(jwt) \quad [17]$$

$$I_t = I_o \text{sen}(jwt - \theta) \quad [18]$$

Análogo a la ley de Ohm ecuación 19.

$$Z(w) = \frac{V}{I} = Z_o \exp(j\theta) = Z(\cos\theta + j\text{sen}\theta) \quad [19]$$

Cuando se grafica la parte real en el eje “X” y la parte imaginaria o compleja en el eje “Y”, se obtiene el diagrama complejo de Nyquist como el que se muestra en la Figura 2.11.

Los gráficos resultantes de la impedancia compleja son semicírculos, líneas o combinación de ellos. El comportamiento de la gráfica puede ser modelado como un circuito eléctrico

usando principalmente resistencias y capacitancias, representando los procesos de la celda electroquímica. El circuito equivalente permite una interpretación cuantitativa de cada uno de los componentes que contribuyen al comportamiento electroquímico en el sistema, estos procesos son debido a la resistencia de los contactos, del material, el efecto de los poros, el electrolito, la capacitancia de doble capa y la pseudocapacitancia entre otros <sup>[50]</sup>.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es un método experimental utilizado para obtener una visión más profunda de los sistemas electroquímicos. En los últimos años EIS se aplicó por varios grupos de investigación a las baterías de iones de litio. La ventaja de EIS es la medición en una amplia gama de frecuencias, que ofrece la posibilidad de sacar conclusiones sobre los procesos internos con diferentes constantes de tiempo.

El principio general del método de EIS es aplicar una señal sinusoidal y la medición de la respuesta característica de la batería que depende de la impedancia de la pila. La señal de entrada puede ser de corriente (galvanostática) o voltaje (potenciostático). Una curva de corriente y el voltaje típica de EIS tiene la forma de una figura de Lissajous. Una de estas cifras registradas se ilustra en Figura 2.11.

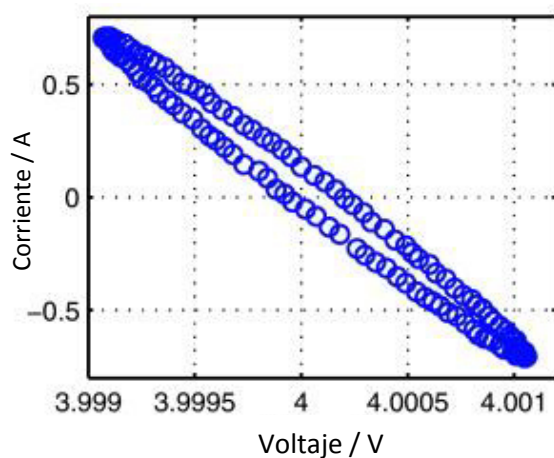


Figura 2.11 Curva de corriente y voltaje típica de EIS <sup>[50]</sup>.

El voltaje  $u(t)$  y el desplazamiento de fase  $\phi$  se registran como respuestas de las mediciones. Mediante el uso de la ecuación 20.

$$Z = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{U \sin(\omega t)}{I \cos(\omega t - \phi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad [20]$$

Dónde  $U$  es la amplitud de la señal de tensión,  $I$  es la amplitud de la señal de corriente,  $\omega$  es la frecuencia angular,  $\phi$  es el desplazamiento de fase y  $|Z|$  es el valor absoluto de la impedancia, una correlación con la impedancia  $Z$  se puede calcular. Además, es posible separar la impedancia en una parte real  $Z'$  y una parte imaginaria  $Z''$  usando  $\phi$  de nuevo (ecuaciones 21-23).

$$Z' = |Z| \cos(\phi) \quad [21]$$

$$Z'' = |Z| \sin(\phi) \quad [22]$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad [23]$$

Finalmente,  $Z'$  y  $Z''$  se pueden mostrar en un diagrama de Nyquist, a fin de visualizar la influencia de los parámetros. Los diagramas de Nyquist son la primera opción para las mediciones de EIS pero tienen la desventaja de que no contienen información sobre el tiempo. Por lo tanto, no es posible identificar la frecuencia de los puntos medidos. Con el fin de evitar este problema, se utilizan los diagramas de Bode. En la Figura 2.12 se muestran el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode <sup>[51]</sup>.

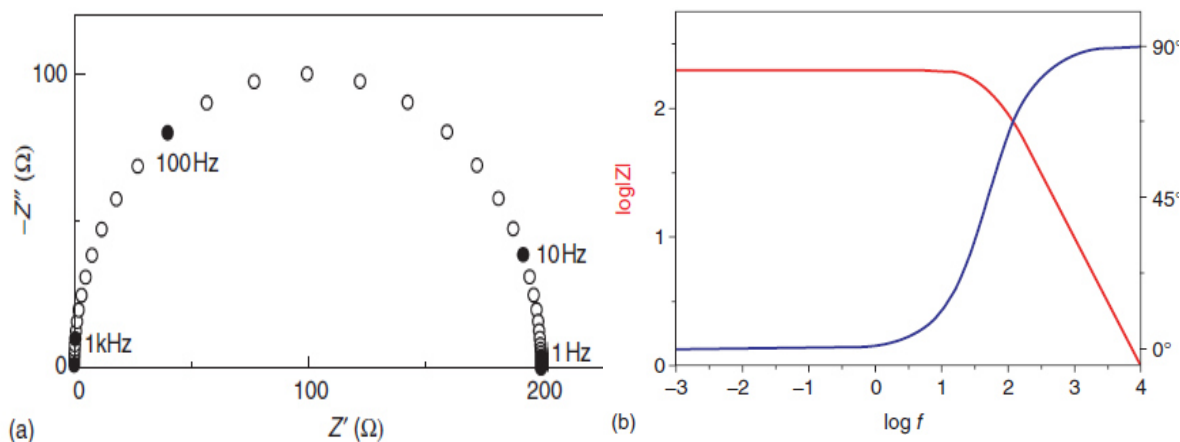


Figura 2.12. Diagrama de Nyquist (a); diagrama de Bode (b) <sup>[51]</sup>.

### 2.9.9 Espectroscopía de Infrarrojo FT-IR

La región infrarroja del espectro incluye radiaciones con números de onda comprendidos entre 12,800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ , lo que es lo mismo, longitudes de onda entre 0.78 y 1000  $\mu\text{m}$ . Para aplicaciones analíticas se emplean radiaciones pertenecientes al infrarrojo medio con números de onda entre 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (longitudes de onda entre 2.5 y 50  $\mu\text{m}$ ). La espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, vibración en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. Cuando la frecuencia de vibración de un enlace coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes de la radiación infrarroja incidente, se produce la absorción. Es decir, una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Lo que se va a registrar es la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o

absorbancia, el cual presenta las longitudes de onda a las que la muestra absorbe el IR, y permite la interpretación de los grupos funcionales presentes en la muestra <sup>[52,55]</sup>.

### **2.9.10 Espectroscopía Raman**

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a cierto ángulo, casi siempre 90°, con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito <sup>[53]</sup>.

La espectroscopía Raman es una técnica de espectroscopía vibracional para identificación de interacciones de las moléculas en el material. En 1928 Raman un físico hindú descubrió que la longitud de onda de la radiación en el infrarrojo medio (4000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ ) que es dispersada, difiere de la del haz incidente y además, los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. Un espectro Raman puede ser idéntico o distinto a uno infrarrojo, debido a que aun cuando dependen de los mismos modos vibracionales surgen de procesos mecanísticamente distintos, La absorción en el infrarrojo requiere un momento dipolar, mientras que la dispersión implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula está temporalmente polarizada y desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que desaparece cuando se produce relajación y reemisión, es decir, la dispersión Raman requiere que la polarizabilidad de un

enlace varíe en función de la distancia e implica un cambio en la frecuencia correspondiente a la excitación o la desexcitación de un modo de vibración.

La radiación electromagnética puede interactuar con las vibraciones de una molécula mediante dispersión elástica o inelástica de la luz irradiada, produciendo, dispersión de Rayleigh o dispersión Raman Figura 2.13. En la dispersión Raman se producen eventos Stokes, con menor frecuencia que la luz irradiada; y anti-Stokes, con mayor frecuencia que la luz irradiada.

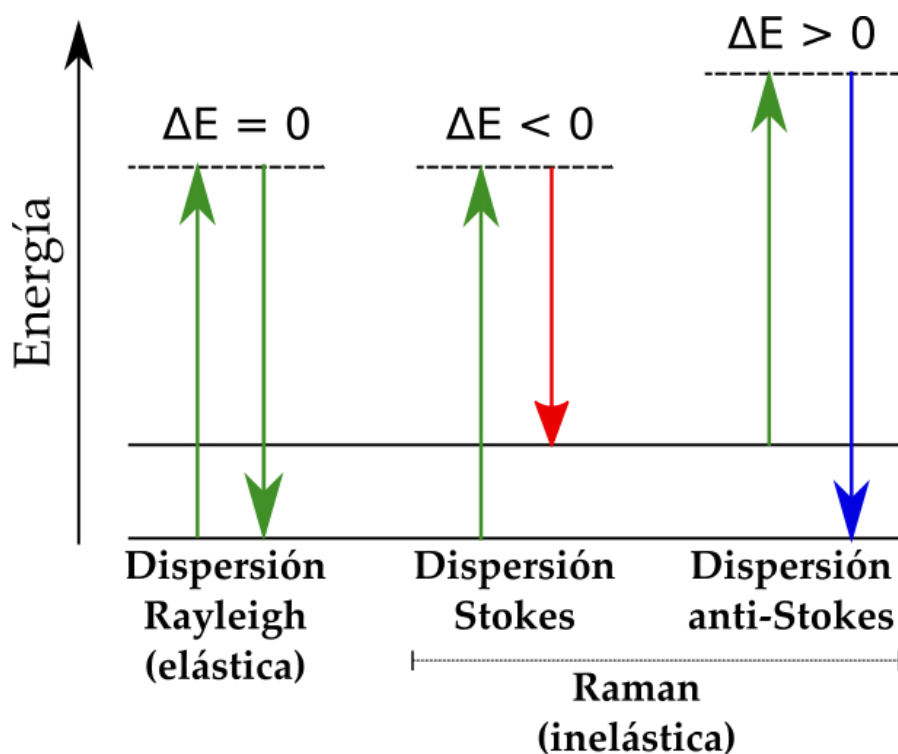


Figura 2.13. Origen de la dispersión Rayleigh y Raman <sup>[53]</sup>.

Los instrumentos para la espectroscopía Raman constan de tres componentes: una fuente láser, un sistema de iluminación de la muestra y un espectrómetro. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente de radiación luz monocromática. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo (por lo general 90°) con un espectrómetro. En los espectros Raman se representa la abscisa el desplazamiento de número de onda  $\Delta\nu$ , que se define como la diferencia, en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), entre la radiación observada y la de la fuente. La espectroscopía Raman se aplica al análisis cualitativo y cuantitativo de sistemas inorgánicos, orgánicos y biológicos <sup>[54]</sup>.



## CAPÍTULO 3

### Materiales y Métodos

#### 3.1 Obtención del material $\text{NaMnPO}_4$

##### 3.1.1 Obtención de la plantilla tipo dittmarite

Para llevar a cabo la síntesis de la plantilla se pesaron cantidades estequiométricas de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , posteriormente se situaron en un mortero de ágata donde se molieron por un tiempo de 1 h con una fuerza moderada en forma circular con etilenglicol para ayudar al intercambio de iones además de lograr una mayor homogenizar en la mezcla, al finalizar la molienda el material se dejó reposar por 24 h, transcurrido este tiempo se realizaron lavados con agua y etanol para eliminar las sales solubles remanentes, finalmente se dejó secar a vacío a una temperatura de 60 a 70°C por 3 h para obtener la plantilla dittmarite ( $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

##### 3.1.2 Síntesis del material $\text{NaMnPO}_4$ vía hidrotermal

Para la síntesis del material  $\text{NaMnPO}_4$  se utilizó una cantidad estequiométrica de la plantilla previamente sintetizada la cual se mezcló por medio de molienda con  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  por 10 min. Posteriormente la mezcla se transfirió a un reactor hidrotermal de teflón, llenando el reactor al 50% de su capacidad, por lo que se añadieron 25 mL de agua y se ajustó el pH

entre 9 y 10 con NaOH. El reactor con la mezcla se colocó en una estufa a 180°C por un tiempo de 8 h, se dejó enfriar y el producto de reacción se lavó con agua y etanol, finalmente se secó a una temperatura de 50 °C en una estufa para su posterior caracterización.

Los residuos obtenidos se trataron según los lineamientos de disposición de residuos de la facultad de ciencias químicas.

## **3.2 Caracterización del Material**

### **3.2.1 Análisis Térmico**

Se llevaron a cabo de manera simultánea análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico en un analizador térmico simultáneo SDT Q600, de TA-Instruments utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente (~25°C) hasta una temperatura de 800 °C en atmósfera inerte de nitrógeno (N<sub>2</sub>) para estudiar la estabilidad térmica del compuesto, así como los procesos involucrados con los cambios de energía y transiciones de fase en el mismo.

### **3.2.2 Difracción de Rayos X en polvos**

La caracterización estructural de los productos de reacción fue llevada a cabo mediante un análisis por difracción de rayos X en polvos usando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$  Å) en el intervalo de  $2\theta = 5-90^\circ$  con un tamaño de paso de 0.05° cada 0.5 segundos con un equipo D2 Phaser de Bruker.

También se determinó el tamaño de cristalito promedio a partir de los patrones de difracción de rayos-X del compuesto sintetizado utilizando la ecuación de Scherrer y empleando el software DIFFRAC.EVA.

### **3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido**

Con el fin de observar la estructura de la superficie del material, así como caracterizar morfológicamente al compuesto sintetizado, se utilizó la técnica de SEM. Las imágenes fueron obtenidas bajo un voltaje de aceleración de 20, 25 kV en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JCM-6490LV.

Para este análisis se añade una pequeña cantidad de muestra del material sintetizado finamente molido. El polvo obtenido se dispersó sobre una cinta de carbón conductor la cual está adherida a un soporte de metal posteriormente se introdujo al equipo para realizar vacío, donde fue irradiada por los electrones a un voltaje de 25 kV.

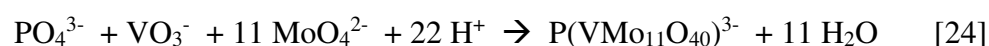
Los electrones secundarios emitidos por la muestra son colectados y transformados en una señal eléctrica, que será interpretada por la computadora como una imagen.

### **3.2.4 Análisis Químico por EDXS**

Para tratar de confirmar la composición química elemental presente en el compuesto sintetizado, se llevaron a cabo análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, conocido como EDXS con el equipo JEOL modelo JCM-6490LV en un rango de 0 a 10 keV.

### 3.2.5 Análisis Químico por EAA

Se analizó mediante AA la concentración de Na y Mn presentes en el compuesto sintetizado, para lo cual, previamente se realizó una digestión ácida de la muestra utilizando ácido clorhídrico concentrado, para posteriormente ser aforada a un volumen de 100 mL y llevada a cuantificar en un equipo de absorción atómica GBC modelo 932AA. El fósforo fue determinado mediante espectrofotometría UV-Vis mediante la formación de un heteropoliácido con el reactivo vanadato-molibdico (de color amarillo y soluble en agua) cuya absorción de luz se midió a 420 nm. Para el ortofosfato, la formación del complejo tiene lugar según la ecuación 24.



### 3.2.6 Análisis FT-IR

Se empleó la técnica de espectroscopía infrarroja para identificar las bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro del espectro. Se llevaron a cabo análisis de espectroscopía FT – IR del material en un rango de longitud de onda de 400 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  en un equipo interspec 200-X de Interspectrum, previamente el material fue mezclado con bromuro de potasio para ser prensado en forma de pastilla.

### 3.2.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se utilizó para la identificación del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  principalmente, esto mediante sus vibraciones, para ello se utilizó al equipo Olympus Ex 41 de Horiba. La muestra fue montada en forma de polvo y analizada en un rango de longitud de onda de 800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , con un láser de (He-Ne) con longitud de onda 633 nm.

### **3.3 Fabricación de las baterías tipo botón**

#### **3.3.1 Preparación de materiales para electrodos**

Para la elaboración de electrodos se mezclaron los siguientes materiales considerando las proporciones en masa: 80% de material activo  $\text{NaMnPO}_4$ , 10% de teflón y 10% de carbón conductor. Los materiales se transfirieron a un mortero de ágata donde fueron mezclados y homogenizados agregando 1 mL de etanol hasta la formación de una pasta. Posteriormente la pasta sólida, se colocó en medio de dos películas de papel celofán para ser laminado utilizando un rodillo de cuarzo hasta formar una película. Después la película fue cortada en pequeñas piezas que se secaron dentro de un horno a una temperatura de 60 °C por 1 h.

#### **3.3.2 Elaboración del electrodo**

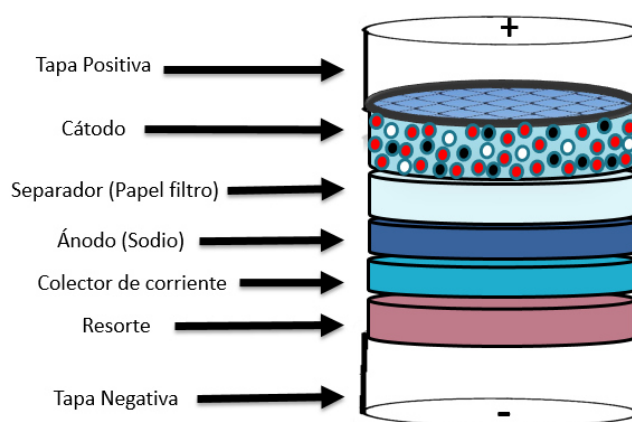
Se utilizó malla de acero la cual se cortó en pequeños círculos de 1 cm de diámetro, los cuales se limpiaron utilizando etanol y ultrasonido, después de 10 min las mallas se secaron con papel hasta que no dejara rastros de residuos.

El material y la malla fueron prensados con la ayuda de una prensa hidráulica y dados de acero inoxidable, aplicando una presión de 6 toneladas por un tiempo de 1 min, el electrodo elaborado se dejó secando en el horno a una temperatura de 60 °C para su posterior uso.

### 3.3.3 Armado de la batería

Los electrodos obtenidos anteriormente fueron sacados del horno y trasladados rápidamente a una caja seca de acero inoxidable OMNI-LAB marca VAC con atmósfera de Ar. Antes de introducir los electrodos en la caja seca, estos permanecieron dentro de la precámara utilizando vacío por 30 min para asegurar la mínima contaminación con agua.

Para el armado de la batería se utilizó la siguiente secuencia que se muestra en la Figura 3.1.



*Figura 3.1. Secuencia del armado de la batería tipo botón.*

Los filtros de microfibras de vidrio Whatman GF/F fueron utilizados como separadores, los cuales se empaparon con una solución de electrolito  $\text{NaClO}_4$  1M disuelto en carbonato de propileno. (En el apéndice A se describe la preparación del electrolito)

Para conformar los componentes de la batería tipo botón se utilizó una prensa manual, dentro de la caja seca.

## **3.4 Pruebas electroquímicas**

### **3.4.1 Voltamperometría cíclica**

La voltamperometría cíclica se llevó a cabo en un equipo Zahner Zennium pro Electrochemical Workstation usando una batería tipo botón en una ventana de potencial de 0.1 a 4 V y una velocidad de barrido de 100 mv/s con la finalidad de estudiar los fenómenos de oxido/reducción presentes en el material así como establecer una ventana de potencial, para ciclar las baterías.

### **3.4.2 Pruebas galvanostáticas**

Las baterías elaboradas se conectaron a un sistema analizador de baterías potenciostato/galvanostato marca Neware (battery testing system), el cual está diseñado para el estudio de reacciones redox lentas de materiales sólidos. Se llevaron a cabo los experimentos galvanostáticos mediante la aplicación de una intensidad de corriente constante a una velocidad de  $C/10$  que pasaba a través de la batería en una ventana de potencial definida (0.1 a 4.0 V).

### **3.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**

La espectroscopía de impedancia electroquímica puede observar varios procesos como la resistencia de los contactos, del material, el efecto de los poros, el electrolito, la capacitancia de doble capa y la pseudocapacitancia entre otros.

Los experimentos de Impedancia fueron realizados a una batería nueva sin previo ciclado en un equipo Zahner Zennium pro Electrochemical Workstation en un intervalo de frecuencia

de 1 a 500,000 Hz utilizando el voltaje de circuito abierto y una amplitud de voltaje de 5 mV, con la finalidad de modelar un circuito equivalente que permita una interpretación de cada uno de los componentes que contribuyen al comportamiento electroquímico en el sistema, utilizando el software Ec-Lab 11.10,



# CAPÍTULO 4

## Resultados y Discusión

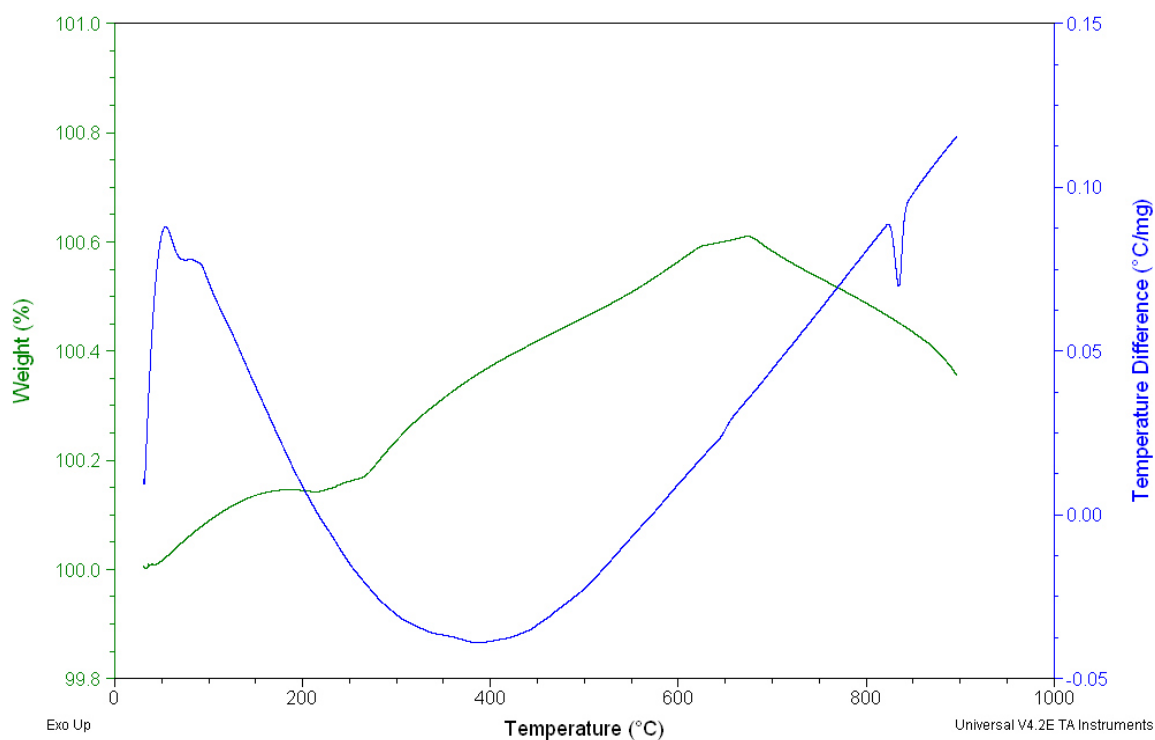
### 4.1 Caracterización

La caracterización de los productos de reacción sintetizados por el método hidrotermal se llevó a cabo mediante las técnicas de:

- Análisis simultáneo térmico diferencial y análisis termogravimétrico (ATD-ATG)
- Difracción de rayos X en polvos (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Análisis químico por EDXS
- Análisis Químico por Espectrometría de absorción atómica (AA)
- Espectroscopía FT-IR
- Espectroscopía Raman
- Voltamperometría cíclica (VC)
- Pruebas Galvanostáticas
- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

### 4.1.1 Análisis Térmico Diferencial y Gravimétrico

Se realizó análisis de la estabilidad térmica del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  sintetizado vía hidrotermal mediante ATG-ATD. En la figura 4.1 se muestra las curvas de ATG-DTA obtenidas en atmósfera de nitrógeno.



*Figura 4.1. Gráfica ATG-ATD para  $\text{NaMnPO}_4$ .*

En la curva de análisis térmico diferencial (color azul) se observaron dos eventos, el primero es de naturaleza endotérmica en un intervalo de temperatura entre 50 y 100 °C, que podría atribuirse a la pérdida de agua adsorbida, el segundo evento también de naturaleza endotérmica aproximadamente a 840 °C.

El análisis térmico gravimétrico (color verde) muestra una ligera ganancia en peso (0.2%) a temperaturas bajas. Posteriormente el incremento en peso se hace gradual a partir de una temperatura de 300 °C hasta llegar a 600 °C, pero sigue siendo pequeño (0.4%). En el intervalo de temperaturas entre los 600 °C y 700 °C, el peso se mantiene casi constante. Arriba de esta temperatura empieza a perder peso (0.2%). Una posible explicación por la cual el material tiene este comportamiento se podría atribuir a la posible presencia de poros en el sólido, sí este material posee porosidad puede absorber nitrógeno, gas utilizado como atmósfera del experimento. En este proyecto no fue evaluada esta propiedad.

El fenómeno observado en la curva de ATD entre 820 y 860°C, puede atribuirse a la fusión del material  $\text{NaMnPO}_4$ . No se observó pérdida de peso correspondiente a una descomposición.

El material  $\text{NaMnPO}_4$  muestra estabilidad térmica en un amplio rango de temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 700 °C, después de esta el compuesto se funde.

#### 4.1.2 Difracción de Rayos X en polvos (DRX)

Se realizaron los análisis por difracción de rayos X tanto para la plantilla Dittmarite,  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sintetizada por mecano-síntesis, como para el compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  sintetizado por el método hidrotermal.

Para identificar las fases cristalinas presentes se compararon los patrones de difracción de rayos X obtenidos de los compuestos sintetizados  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaMnPO}_4$  con la base de datos de International Centre on Diffraction Data (ICDD), los materiales presentan patrones de difracción de rayos X similares a los de la fase niahite syn,  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (tarjeta PDF 00-050-0554) y natrophilite,  $\text{NaMnPO}_4$  (tarjeta PDF 00-025-0846) respectivamente.

En la Figura 4.2 se muestra el difractograma obtenido para la plantilla tipo dittmarite,  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sintetizada, junto con el patrón reportado para niahite syn,  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (tarjeta PDF 00-050-0554) observando completa concordancia, se observó que el patrón muestra señales definidas (picos agudos y de alta intensidad) evidencia de alta cristalinidad del material sintetizado. La estructura del material es ortorrómbica y tiene los siguientes parámetros de celda  $a$ : 5.729 Å,  $b$ : 8.817 Å,  $c$ : 4.910 Å, además sus ángulos son  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

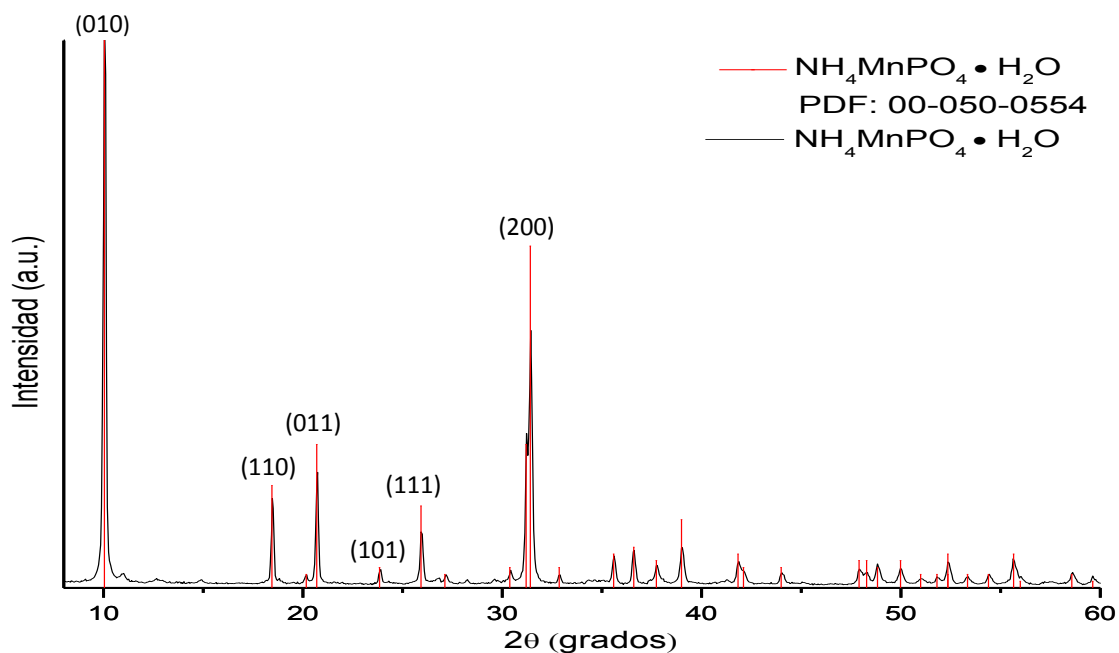


Figura 4.2. Difractograma de la plantilla  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sintetizada por mecanosíntesis.

Por otra parte, en la Figura 4.3 se muestra el difractograma del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  sintetizado por ruta hidrotérmica, donde fue posible observar la desaparición de la señal principal con ángulo  $2\theta = 10^\circ$  correspondiente a la plantilla, confirmando así la transformación completa de la plantilla al compuesto de interés. Al identificar la fase cristalina presente se observó que las señales del material sintetizado concuerdan en posición ( $2\theta$ ) e intensidad con los reportados para la fase natrophilite,  $\text{NaMnPO}_4$  (tarjeta PDF 00-025-0846). La estructura obtenida también es ortorrómbica y sus parámetros de celda  $a = 10.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.98 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.31 \text{ \AA}$  y sus ángulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

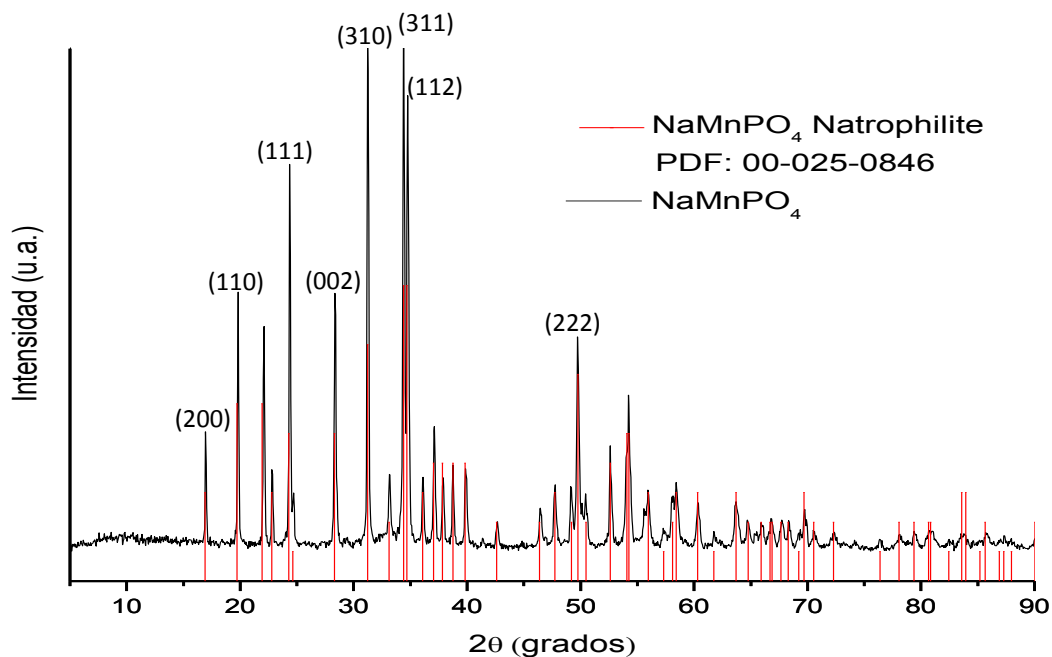


Figura 4.3. Difractograma del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$ , sintetizado por vía hidrotermal a 180 °C por 8 h

#### 4.1.2.1 Tamaño de Cristal

Se determinó el tamaño de cristalito a partir de los patrones de difracción de rayos X de los compuestos obtenidos utilizando la ecuación de Scherrer y empleando el software DIFFRAC.EVA. El tamaño de cristalito promedio obtenido para la fase plantilla y la fase natrophillite,  $\text{NaMnPO}_4$  se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Tamaño de cristalito promedio.

Compuesto	Tamaño promedio de cristalito
$\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	49.2 nm
$\text{NaMnPO}_4$	51.4 nm

El tamaño promedio de cristalito determinado para la plantilla fue de 49 nm. No se observó un crecimiento en el tamaño de cristalito al pasar de la plantilla a la fase natrophillite,  $\text{NaMnPO}_4$  de 51.4 nm.

### 4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

#### 4.1.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido para la plantilla $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Se realizó la caracterización morfológica de la plantilla  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , las micrografías obtenidas utilizando diferentes aumentos se muestran en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 respectivamente.

En la micrografía mostrada en la Figura 4.4 se observó la formación de pequeñas partículas en forma de hojuelas o láminas distribuidas homogéneamente además de no observó formación de aglomerados.

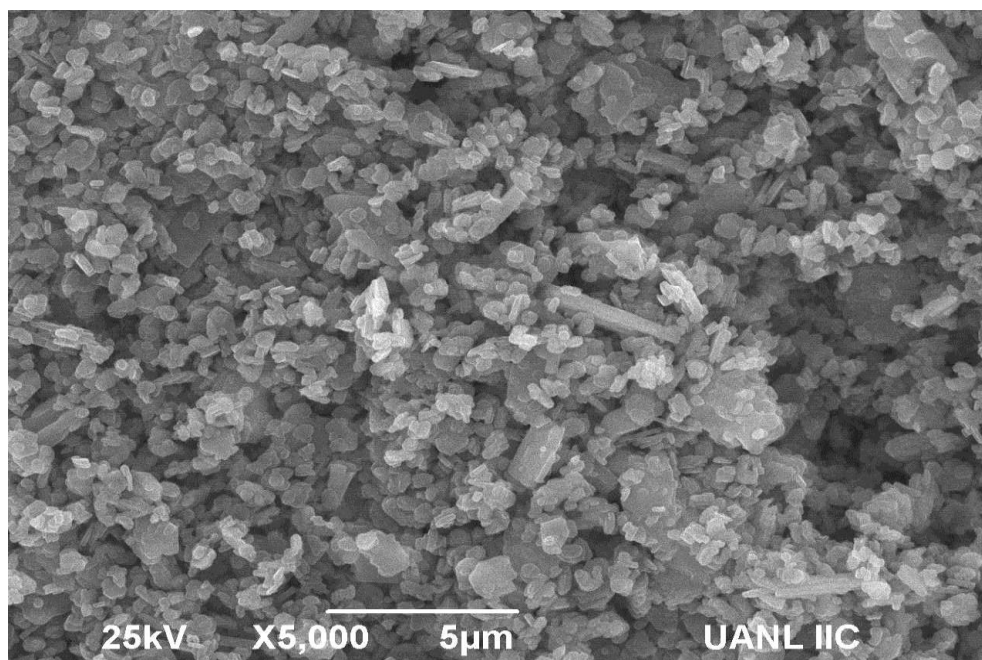
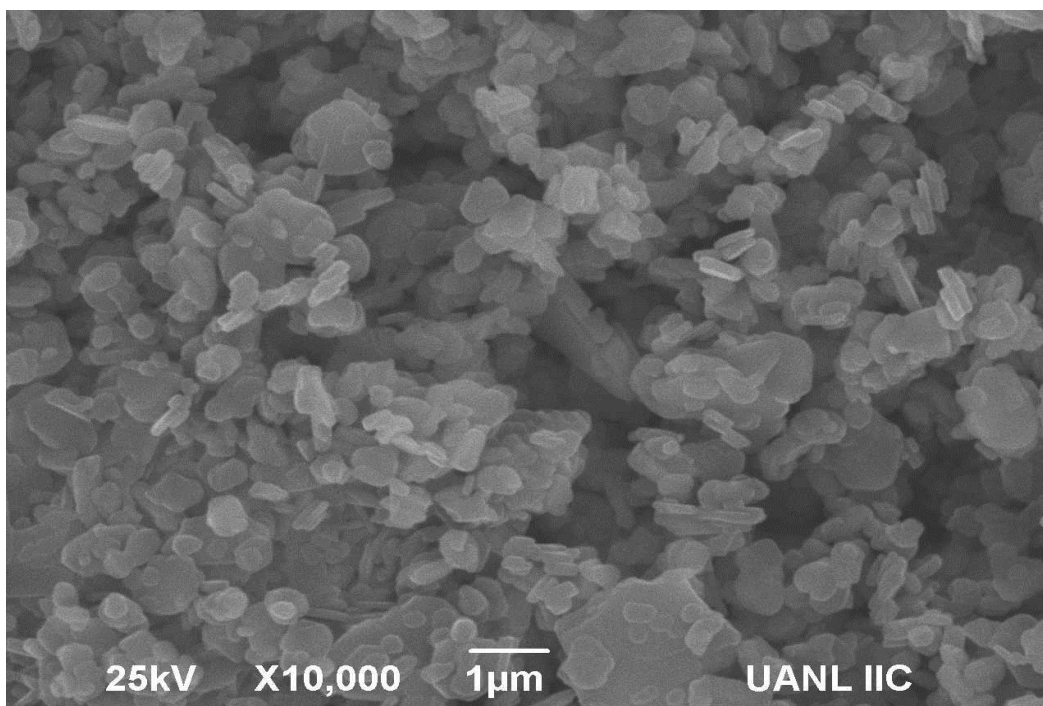


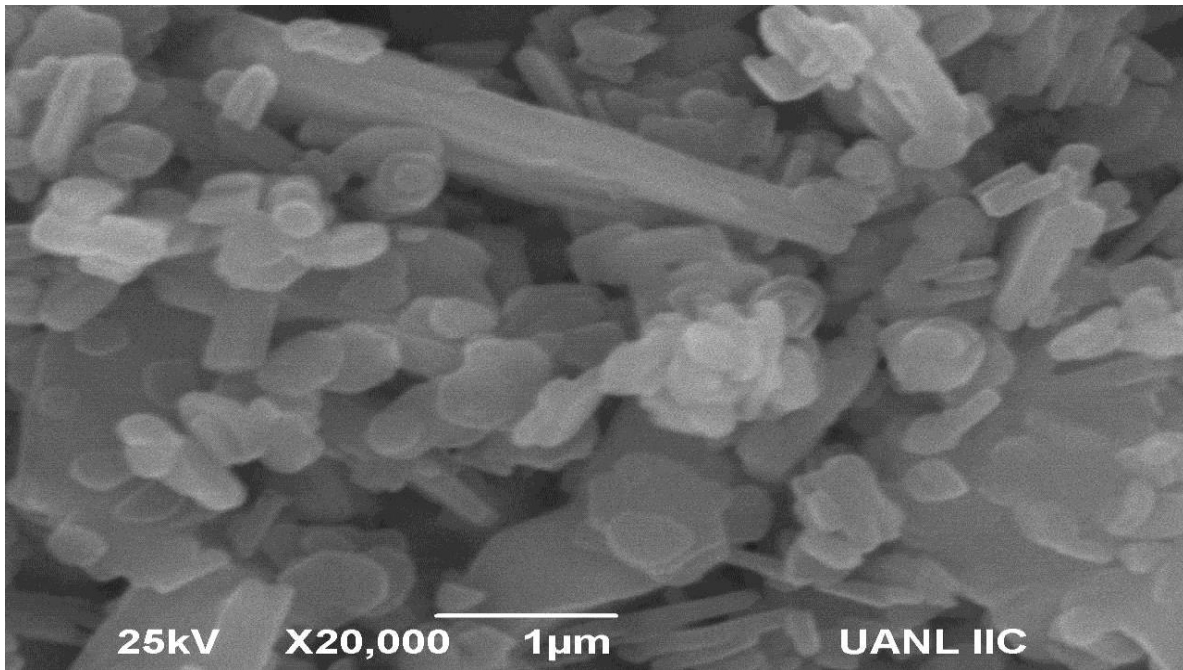
Figura 4.4. Micrografía del compuesto  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a 25 kV y X5000.

En las Figuras 4.5 y 4.6 se tomaron imágenes de la muestra con mayores magnificaciones X10000 y X20000 respectivamente, observando con mayor claridad las estructuras antes mencionadas además algunas láminas de mayor tamaño. Con estas micrografías se pudo medir el tamaño promedio de los cristales llevando a cabo el estudio de al menos 50 puntos. Los resultados de distribución de tamaño se presentan en forma de histograma como material suplementario en apéndice B. El tamaño promedio fue de  $254 \pm 67$  nm.



*Figura 4.5. Micrografía del compuesto  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a 25 kV a X10000*

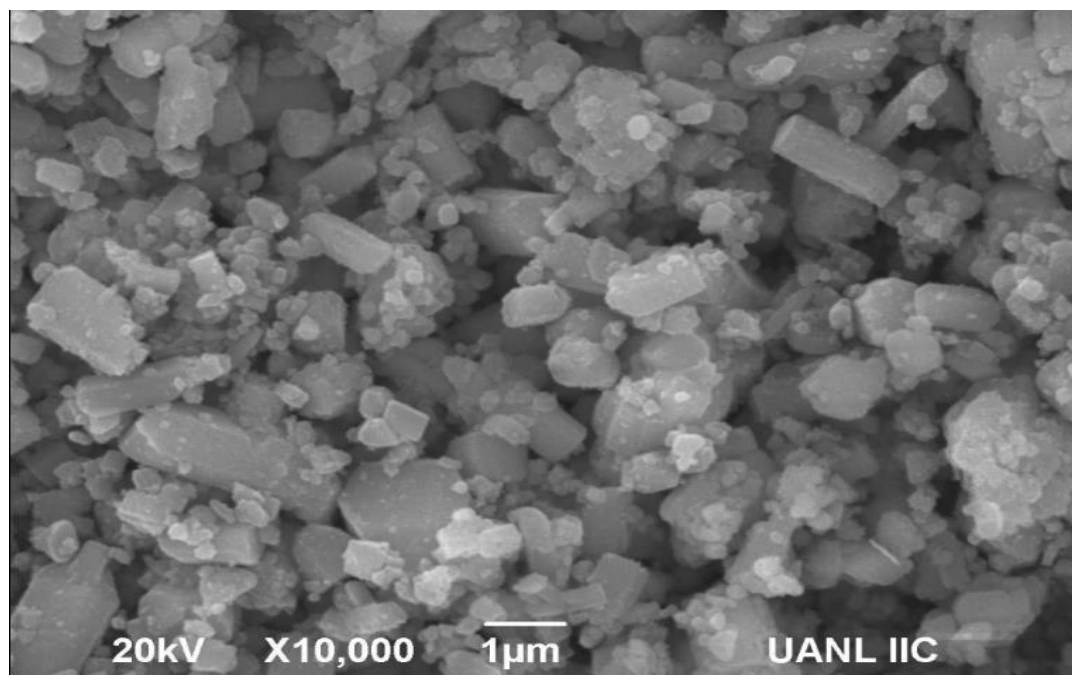




*Figura 4.6. Micrografía del compuesto  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a 25 kV a X20000*

#### 4.1.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido para el compuesto $\text{NaMnPO}_4$

También se realizó la caracterización morfológica del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$ , la Figura 4.7 muestra la micrografía obtenida con magnificación X10000.



*Figura 4.7. Micrografía del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  a 20 kV y X10000.*

Se observó una morfología similar que la obtenida para la plantilla de hojuelas o láminas, pero también se presentan barras con tamaños (longitud) que varían entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  que pueden atribuirse el crecimiento en una de sus direcciones. En el apéndice D se presentan micrografías con diferentes magnificaciones que muestran la presencia de barras.

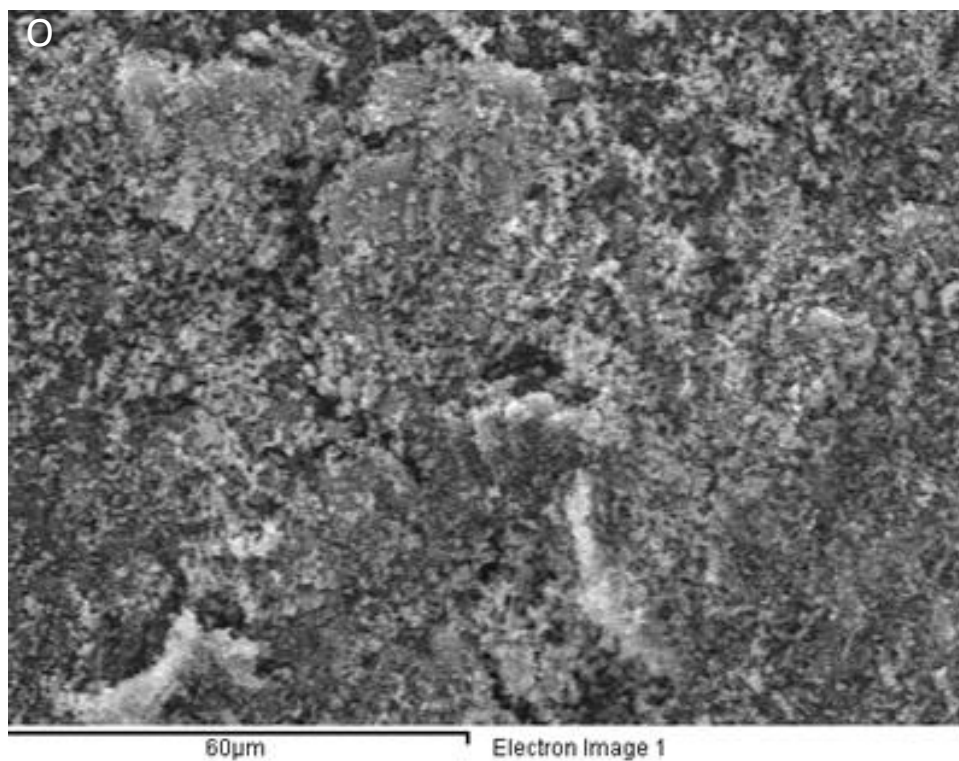
#### 4.1.4 Análisis Químico por EDXS

En las Figuras 4.8 y 4.9 se presentan la imagen SEM de una muestra del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  sintetizado vía hidrotérmal y el espectro EDX correspondiente al análisis químico de la misma. Se observó la presencia de los elementos C, O, Mn, Na y P mismos que están

presentes en el compuesto de interés, la señal de carbón corresponde a la cinta conductora utilizada para soportar la muestra.

El porcentaje tanto en peso como atómico del análisis de EDXS se muestra en la tabla 4.2, así como sus valores de  $K_{\alpha}$ .

Los porcentajes reportados sólo proporcionan información cualitativa de la composición, por este motivo se llevó a cabo un análisis químico por absorción atómica para poder determinar de manera cuantitativa los elementos presentes en el material, los resultados de dicho análisis se presentan en la siguiente sección.



*Figura 4.8. Micrografía del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  utilizada para EDXS*

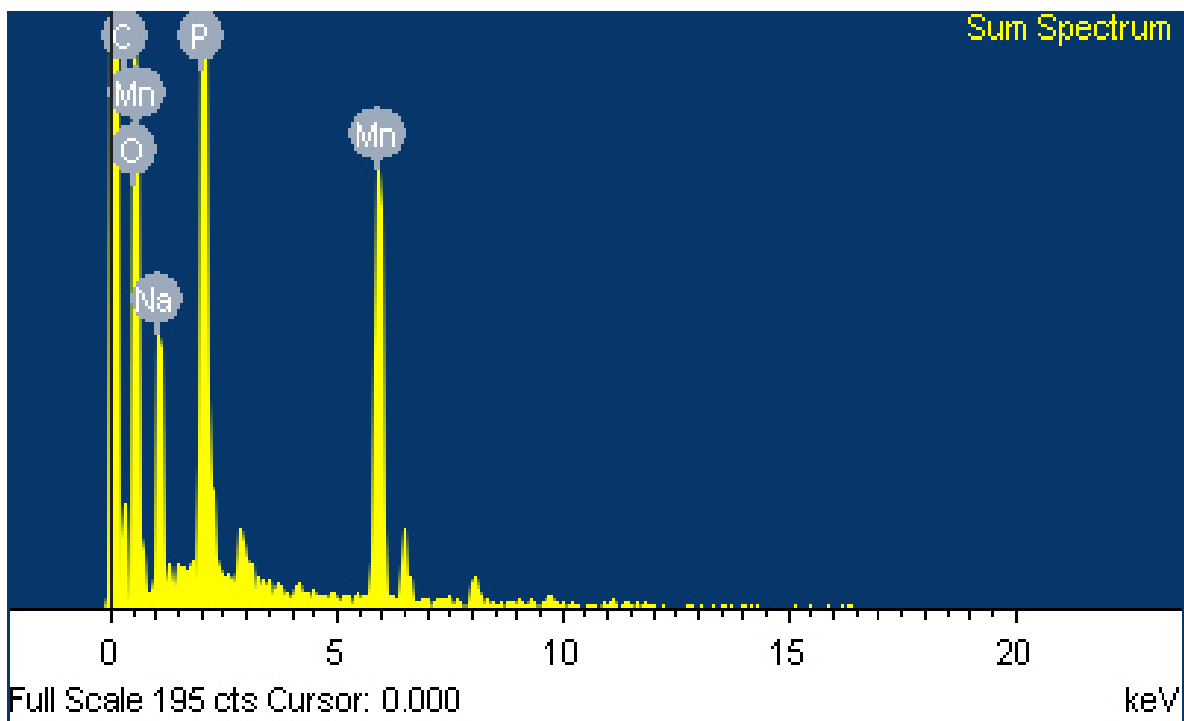


Figura 4.9. Análisis de EDXS del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$ .

Tabla 4.2. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos en la fase  $\text{NaMnPO}_4$ .

Elemento	% Peso	% Atómico	$K_{\alpha}$ (keV)
O <sub>K</sub>	56.22	74.975	0.525
Na <sub>K</sub>	8.124	7.537	1.040
P <sub>K</sub>	12.130	8.357	2.010
Mn <sub>K</sub>	23.524	9.129	5.89
Total	100%	100%	-

#### 4.1.5 Análisis Químico por Espectrometría de Absorción Atómica

Se analizó la composición química del  $\text{NaMnPO}_4$ . En la Tabla 4.3 se muestran los resultados del análisis químico por absorción atómica.

Se encontró que la composición obtenida experimentalmente corresponde con los valores teóricos, aunque difiere un poco de la composición estequiométrica teórica que se utilizó para la síntesis en los valores obtenidos para el sodio y el oxígeno, esto puede atribuirse a pérdidas en los lavados realizados y/o posiblemente a que no se llevó por completo el intercambio iónico en la plantilla.

Tabla 4.3. Análisis Químico por Absorción Atómica del  $\text{NaMnPO}_4$ .

<b>Elemento</b>	<b>% Peso Experimental</b>	<b>% Peso Teórico</b>
<b>Na</b>	<b>11.36</b>	<b>13.29</b>
<b>P</b>	<b>17.9</b>	<b>17.91</b>
<b>Mn</b>	<b>31.92</b>	<b>31.77</b>
<b>O</b>	<b>38.82</b>	<b>37.01</b>
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>100</b>

#### 4.1.6 Espectroscopía FT-IR

En la Figura 4.10 se presenta el espectro obtenido por espectroscopía infrarroja, FT-IR. Dicho espectro mostró bandas de absorción a 1172, 1142 y 1043  $\text{cm}^{-1}$ , relacionados con estiramientos antisimétricos y bandas a 674, 630, 590 y 521  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes con flexión plana, todos ellos asociado al grupo fosfato como se presentan en la Tabla 4.4.

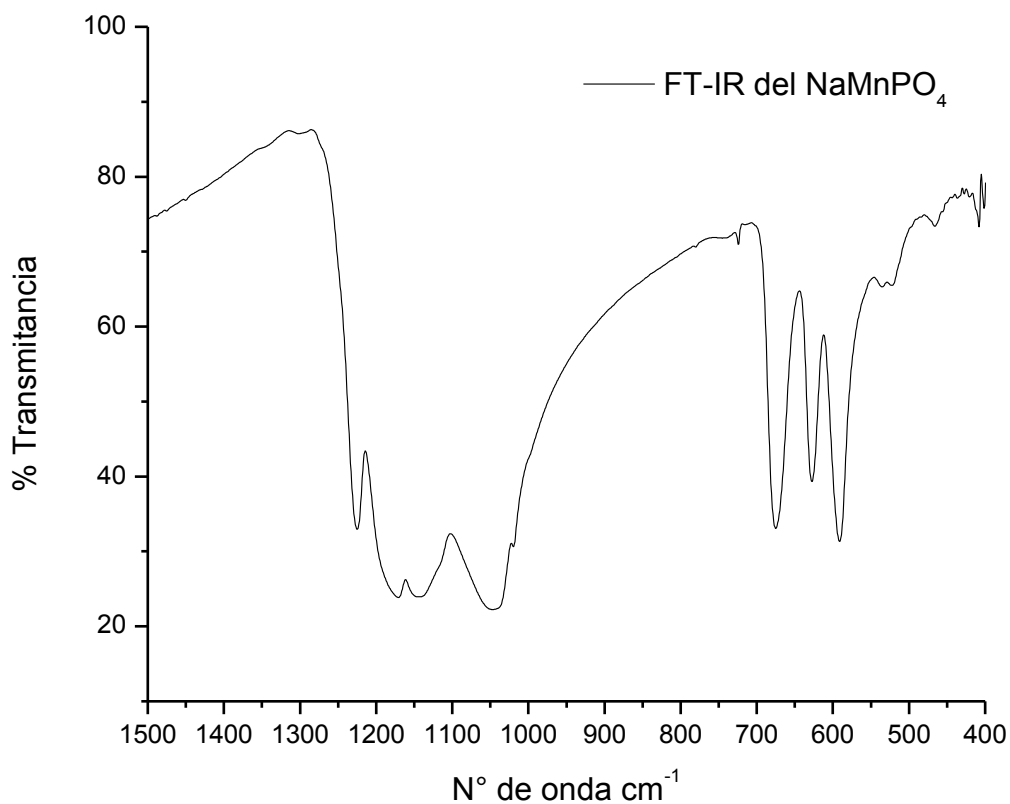


Figura 4.10. Espectro FT-IR del compuesto NaMnPO<sub>4</sub>.

Tabla 4.4. Modos vibracionales presentes en el espectro FT-IR del compuesto NaMnPO<sub>4</sub>.

Modo vibracional	Número de onda cm <sup>-1</sup>	Grupo al que se le atribuye
Flexión Plana	521, 590, 630, 675	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Estiramientos Antisímétricos	1043, 1142, 1172	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Tensión del enlace C-O	1225	Carbón residual

Adicionalmente se logró observar una señal adicional a 1225 cm<sup>-1</sup> que podría ser asociada a la tensión del enlace C-O de una pequeña cantidad de carbón residual presente en el material posiblemente del etilenglicol residual.

#### 4.1.7 Espectroscopía Raman

En la figura 4.11 se muestra el espectro Raman que se obtuvo para el compuesto  $\text{NaMnPO}_4$  sintetizado por vía hidrotermal. En el espectro se identificaron los modos vibracionales a 947, 1010 y 1051  $\text{cm}^{-1}$  con una forma aguda correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  presente en el material. En la tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos mediante análisis del espectro Raman para el compuesto sintetizado y su comparación con los reportados por Fanian Shi<sup>[17]</sup>, mostrando las señales del grupo fosfato con una buena concordancia.

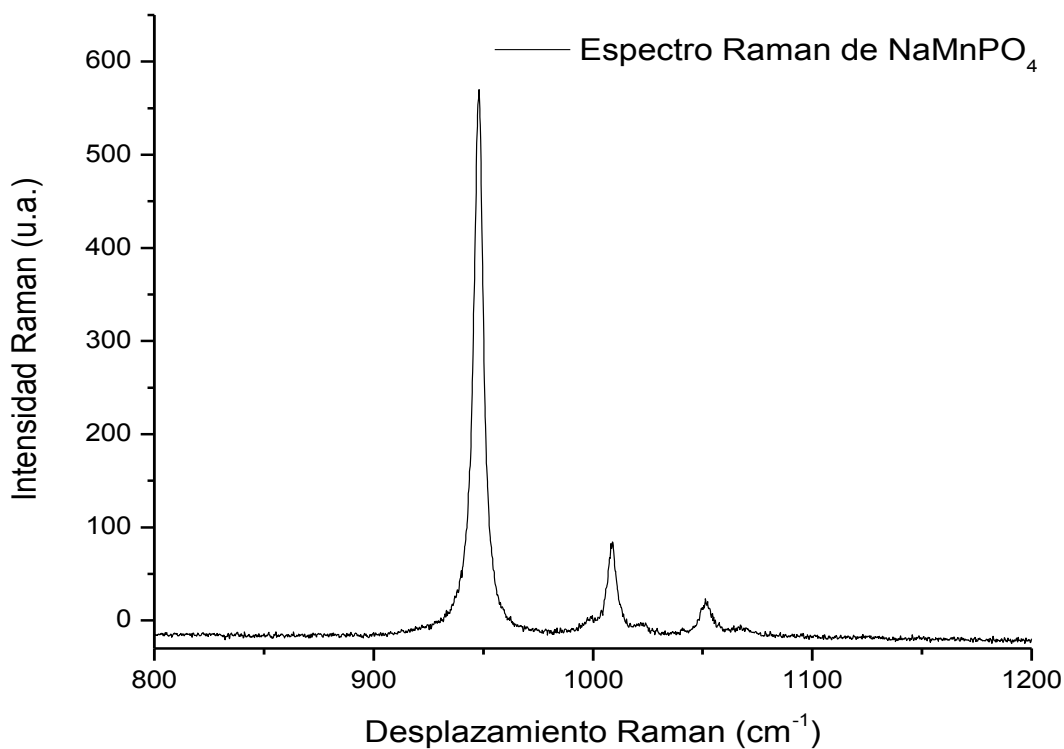


Figura 4.11. Espectro Raman del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$ .

Tabla 4.5. Comparación de señales Raman observadas para NaMnPO<sub>4</sub> con las reportadas por Fanian Shi <sup>[17]</sup>.

Señal	Observadas	Fanian Shi <sup>[17]</sup>
1°	948 cm <sup>-1</sup>	947.8 cm <sup>-1</sup>
2°	1008.9 cm <sup>-1</sup>	1009.8 cm <sup>-1</sup>
3°	1052.3 cm <sup>-1</sup>	1053.6 cm <sup>-1</sup>

#### 4.1.8 Voltamperometría Cíclica (VC)

Con la finalidad de establecer la ventana de potencial adecuada para llevar a cabo los ciclos de carga y descarga de las baterías se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica. Se diseñó un experimento realizando un barrido de potencial entre 0.1 a 4 V para poder observar los fenómenos de óxido-reducción que ocurrían en el dispositivo, además de identificar si estos procesos eran reversibles. En la Figura 4.12 se muestra la voltamperometría cíclica de 3 ciclos para una batería tipo botón con configuración NaMnPO<sub>4</sub>//NaClO<sub>4</sub>:PC//Na. Se observaron dos señales de pico anódico a 3 y 3.3 V en el sentido de la oxidación en el primer ciclo atribuidas a la formación de la SEI y a la oxidación del Mn<sup>2+</sup> a Mn<sup>3+</sup>, por otro lado, en el proceso de la reducción solo fue posible observar un solo pico catódico a 0.37 V, atribuido a la reducción del Mn<sup>3+</sup> a Mn<sup>2+</sup> y a la SEI. En los ciclos subsiguientes ya no se presentó la señal a 3 V, sólo se detectó la señal de 3.3 V, la cual fue atribuida al par Mn<sup>2+</sup> / Mn<sup>3+</sup>. La señal de 3 V podría atribuirse a la presencia de alguna impureza. Con los resultados de este



experimento fue posible establecer la ventana de potencial entre 0.1 y 4 V para llevar a cabo las pruebas de ciclos de carga – descarga de baterías de sodio (experimentos galvanostáticos).

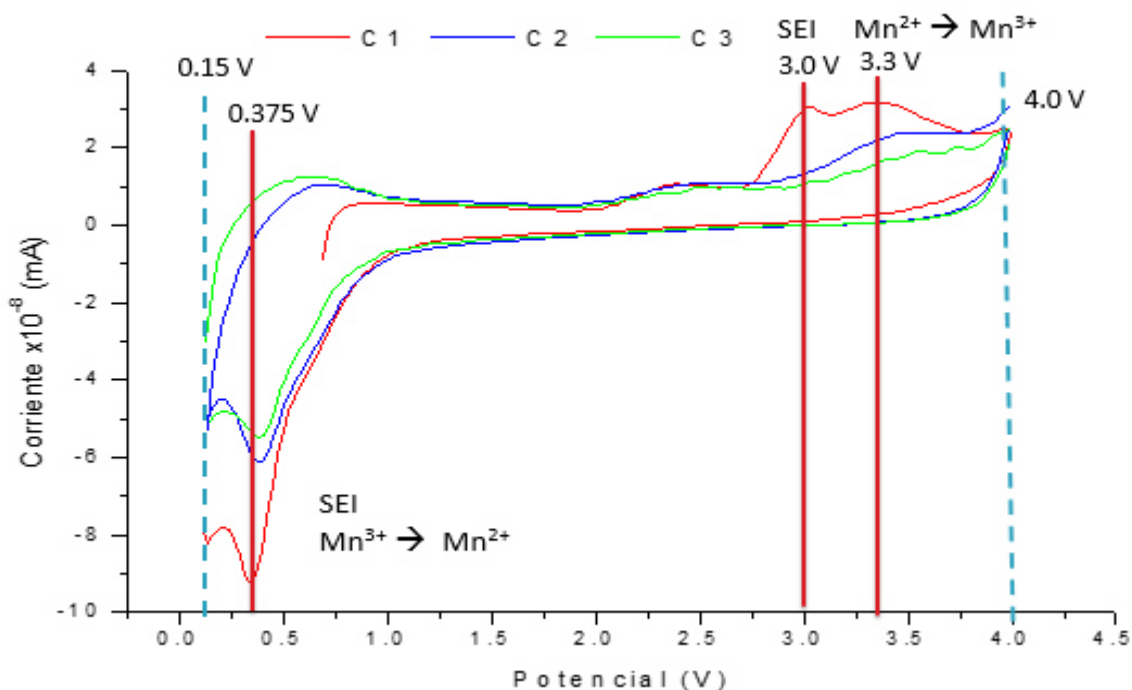


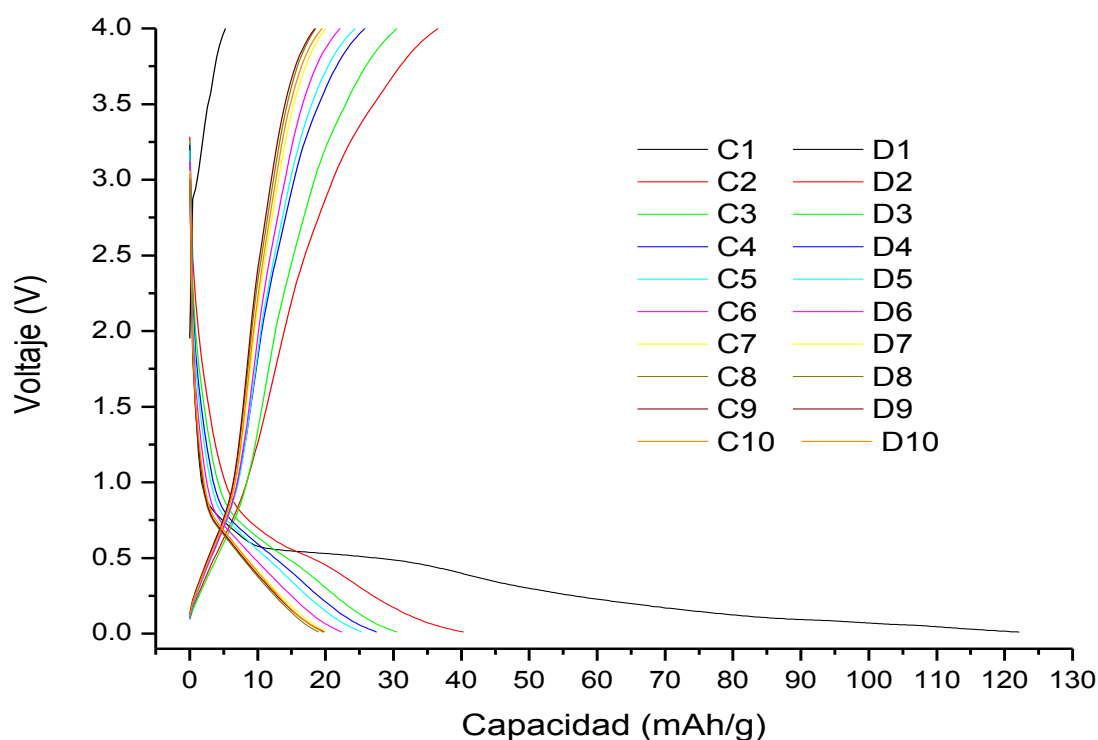
Figura 4.12. Voltamperometría cíclica del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$ . En una batería tipo botón con configuración:  $\text{NaMnPO}_4/\text{NaClO}_4:\text{PC}/\text{Na}$ .

#### 4.1.9 Pruebas de Inserción Electroquímica

Se procedió a evaluar los materiales sintetizados como cátodos en celdas electroquímicas tipo botón utilizando como electrolito una solución 1 M de  $\text{NaClO}_4$  en carbonato de propileno (PC) y sodio metálico como electrodo negativo con el fin de evaluar la respuesta del sistema y determinar su capacidad específica.

Se realizaron tres experimentos nombrados E1, E2 y E3 los cuales están representados con las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 respectivamente.

La figura 4.13 muestra un gráfico de la capacidad específica de  $\text{NaMnPO}_4$  utilizando una tasa de descarga de C/10, utilizando una ventana de potencial en el intervalo de 0.1 - 4.0 V.



*Figura 4.13. Curvas de carga y descarga de  $\text{NaMnPO}_4$  a C/10 en una ventana de potencial de 0.1 a 4.0 V (E1)*

Durante el proceso del ciclado se obtienen capacidades específicas iniciales relativamente altas, del orden de 120 mAh/g, cabe mencionar que la capacidad teórica del material es de 155 mAh/g. Posteriormente, la capacidad específica de la batería disminuye a

medida que se continua con los ciclos de carga y descarga, en el segundo ciclo se pierde aproximadamente el 65% de la capacidad inicial, la cual presentó un valor de capacidad específica de 40 mAh/g. En los siguientes ciclos la pérdida de capacidad fue gradual hasta mantenerse constante con valores entre 15 y 20 mAh/g.

Se realizaron réplicas del experimento nombradas E2 y E3 para ver su reproducibilidad, la variación entre E1 y E2 no son significativas, en cambio para la réplica E3 esta tiene variación al principio del ciclado, pero posteriormente sigue la misma tendencia.

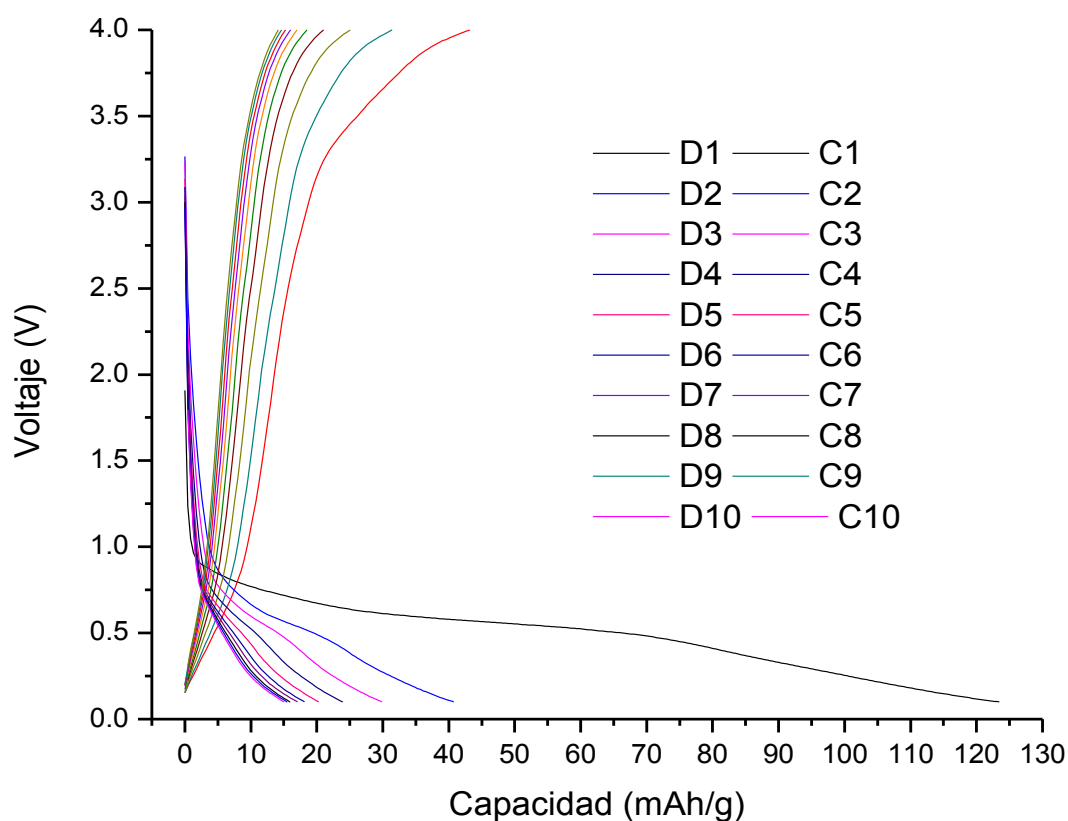
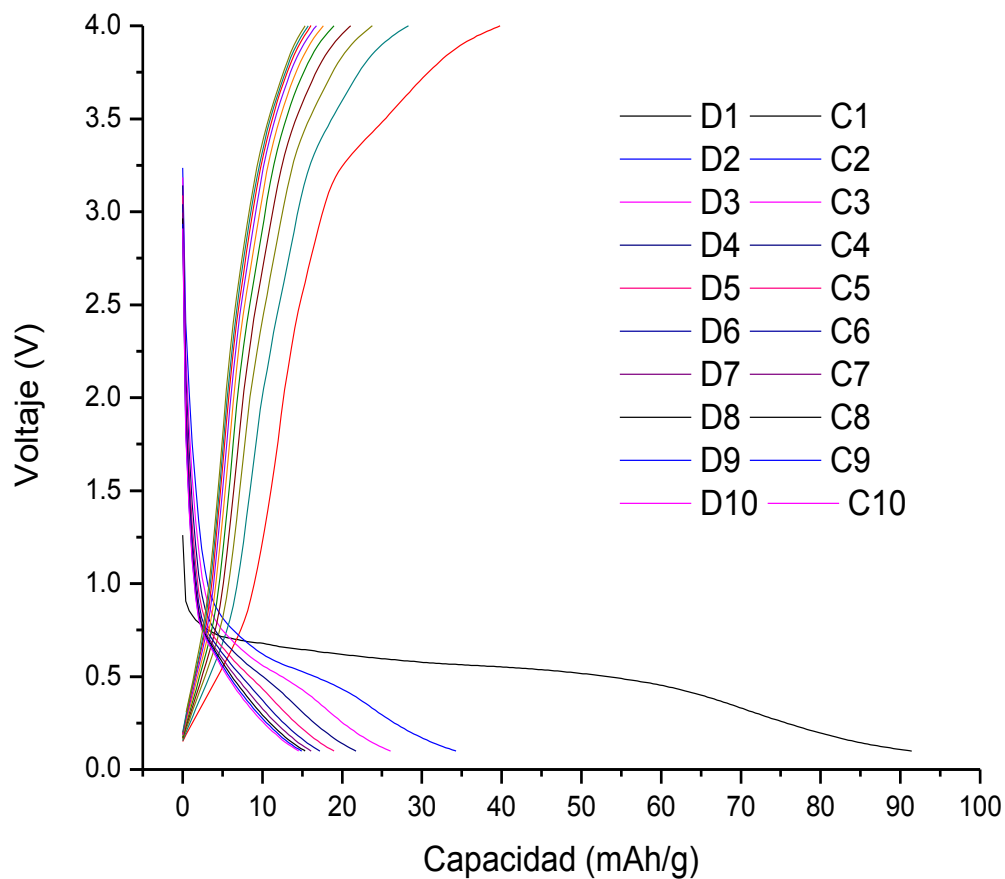


Figura 4.14. Curvas de carga y descarga de NaMnPO<sub>4</sub> a C/10 en una ventana de potencial de 0.1 a 4.0 V (E2).



*Figura 4.15. Curvas de carga y descarga de  $\text{NaMnPO}_4$  a  $C/10$  en una ventana de potencial de 0.1 a 4.0 V (E3).*

Al comparar los resultados obtenidos con lo reportado en la literatura por Boyadzhieva, T <sup>[25]</sup> podemos decir que el material aquí sintetizado tiene una menor capacidad, pero hay que resaltar las diferencias que existen entre estos trabajos, en el caso de Boyadzhieva, T reporta una capacidad de 85 mAh/g después de 10 ciclos a una velocidad de  $C/20$ , en esta parte la

diferencia es que en este proyecto se realizó a una velocidad más rápida a C/10 la cual puede afectar la intercalación de los iones de sodio, la otra diferencia es el electrolito y el ánodo los cuales son de litio en el caso de la literatura y en el proyecto se utilizaron a base de sodio, además utilizaron carbón adicional y un molino de bolas para disminuir el tamaño de partícula y modificar la morfología pasando de barras a estructuras esféricas, cosas que en este proyecto no se realizaron, por lo anterior se recomendaría la realización de una batería con el material sintetizado pero utilizando parámetros similares a lo ya reportado.

Los valores obtenidos de las pruebas galvanostáticas se resumen en las Tablas 4.6, 4.7 y 4.8, respectivamente.

Tabla 4.6. Capacidad de carga y descarga del NaMnPO<sub>4</sub> (E1).

<b>N° Ciclo</b>	<b>Capacidad específica en la carga (mAh/g)</b>	<b>Capacidad específica en la descarga (mAh/g)</b>
<b>1</b>	5	122
<b>2</b>	36.5	40
<b>3</b>	30.5	30.5
<b>4</b>	25.8	27.5
<b>5</b>	24.3	25
<b>6</b>	22	22
<b>7</b>	20	20
<b>8</b>	18.5	19
<b>9</b>	18.5	19.7
<b>10</b>	19.5	19.6

Tabla 4.7. Capacidad de carga y descarga del NaMnPO<sub>4</sub> (E2).

<b>N° Ciclo</b>	<b>Capacidad específica en la descarga (mAh/g)</b>	<b>Capacidad específica en la carga (mAh/g)</b>
<b>1</b>	124	43
<b>2</b>	40	31
<b>3</b>	30	25
<b>4</b>	24	21
<b>5</b>	20	18
<b>6</b>	18	17
<b>7</b>	17	16
<b>8</b>	16	16
<b>9</b>	15	15
<b>10</b>	15	15

Tabla 4.8. Capacidad de carga y descarga del NaMnPO<sub>4</sub> (E3).

<b>N° Ciclo</b>	<b>Capacidad específica en la descarga (mAh/g)</b>	<b>Capacidad específica en la carga (mAh/g)</b>
<b>1</b>	91	40
<b>2</b>	34	28
<b>3</b>	26	23.7
<b>4</b>	21.7	21
<b>5</b>	18.9	20
<b>6</b>	17.2	17.6

<b>7</b>	16.1	16.7
<b>8</b>	15.35	16.1
<b>9</b>	14.9	15.73
<b>10</b>	14.5	15.35

De acuerdo a los resultados obtenidos, las baterías no mostraron un desempeño satisfactorio a pesar de que el compuesto obtenido en este trabajo presenta características morfológicas adecuadas (tamaño nanométrico o micrométrico), por otro lado la estructura natrophillite obtenida por vía hidrotermal, no permite la inserción de los iones  $\text{Na}^+$ , ya que solo un 50% de los iones están disponibles para poderse intercalar y desintercalar, mientras que el otro 50% se encuentran “inmovilizados” en las posiciones octaédricas ocupando sitios de los iones  $\text{Mn}^{2+}$ .

#### **4.1.10 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en una batería de sodio**

Se realizó el análisis de impedancia en una batería de sodio para tratar de entender y explicar los fenómenos electroquímicos que se llevan a cabo en el dispositivo. Se obtuvo una gráfica de Nyquist de impedancia real ( $Z_{\text{real}}$ ) vs imaginaria ( $Z_{\text{imag}}$ ) que se presenta en la Figura 4.16. En forma general solo se observa un semicírculo y una recta con pendiente de aproximadamente  $45^\circ$ . Los puntos negros representan los resultados experimentales del análisis y la línea roja es el ajuste (fitting) realizado a los datos usando el software Ec- Lab 11.10. Se propusieron diferentes componentes de circuito equivalente con el objetivo de encontrar el que lograra describir el comportamiento y permitiera explicar lo que sucede en el dispositivo.

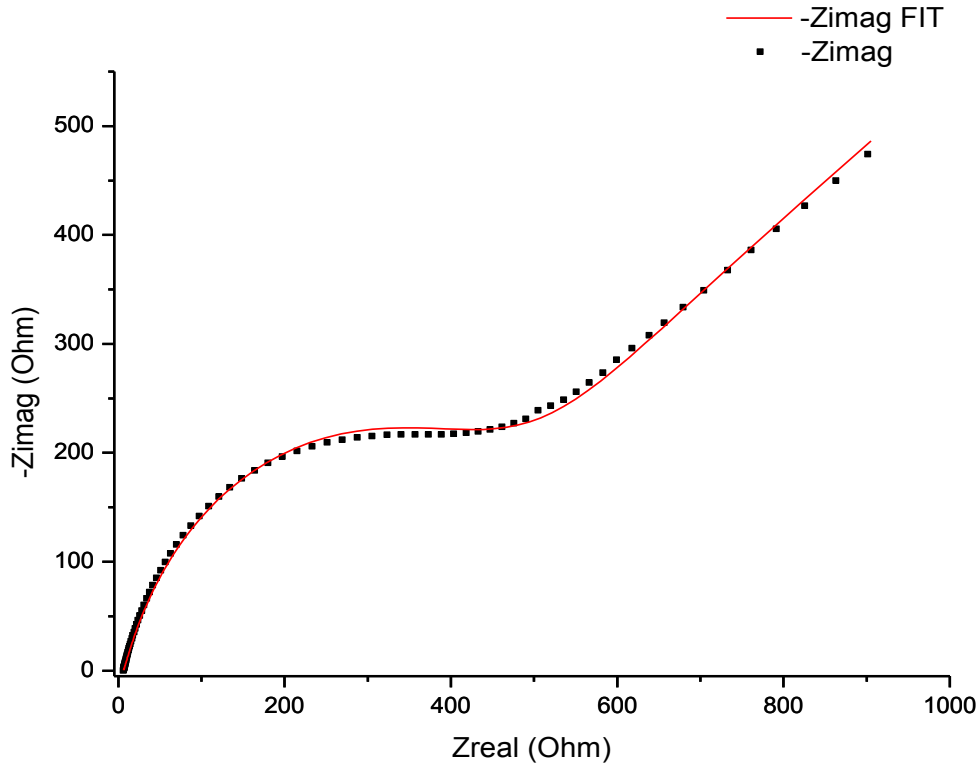


Figura 4.16 Diagrama de Nyquist para una batería  $\text{NaMnPO}_4//\text{NaClO}_4:\text{PC}/\text{Na}$ .

El circuito eléctrico que permitió el ajuste de los resultados obtenidos se presenta en la Figura 4.17. Consiste de una resistencia  $R_s$  ( $R1$ ) en serie con un elemento RC ( $R2$ ) que a su vez está en serie con un elemento de fase constante  $Q1$ , acompañado de una resistencia y un Warburg ( $W2$ ) en paralelo, los valores de cada elemento presente en el circuito se reportan en la Tabla 4.9

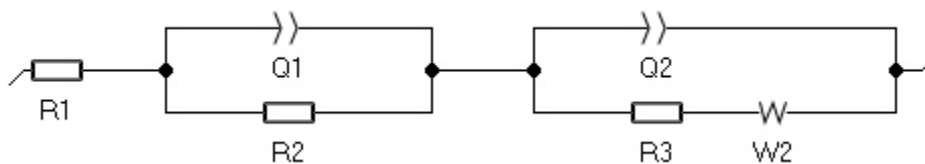


Figura 4.17. Representación de un circuito eléctrico para una batería tipo botón.



Tabla 4.9. Valores obtenidos del ajuste (fitting) para la batería de sodio.

Elemento	Valor
R1	6.13 Ohm
Q1	$22.11e^{-6} F \cdot s^{a-1}$
R2	420.5 Ohm
a1	0.835
Q2	$0.496e^{-3} F \cdot s^{a-1}$
a2	0.61
R3	4950 Ohm
s2	$-6550 Ohm \cdot s^{-1/2}$
X <sup>2</sup>	$1.962 \times 10^3$

La espectroscopía de impedancia electroquímica observada mediante el diagrama de Nyquist de la Figura 4.16, muestra que el dispositivo se puede modelar con un circuito eléctrico como este  $R1+Q1/R2+Q2/(R3+W2)$ . La Figura 4.18 muestra una representación gráfica donde se comparan los elementos antes mencionados en la Tabla 4.9 con los posibles componentes asociados en la batería.

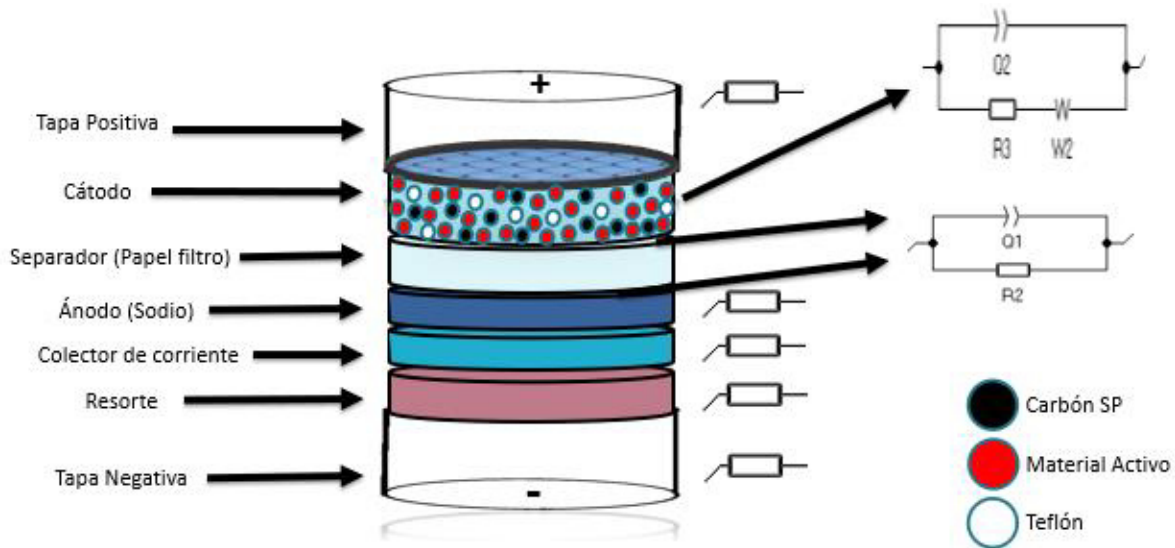


Figura 4.18. Representación de una batería tipo botón y su relación con un circuito eléctrico equivalente.

En la Figura 4.19 se muestra un diagrama de Nyquist ilustrativo para poder puntualizar los eventos que ocurren en las impedancias antes mostradas, en el que se pueden ver tres segmentos el primero consta de una resistencia  $R_S$  atribuida a la resistencia óhmica de la celda en la intersección con el eje real, que representa la suma de las resistencias de colectores de corriente, material activo, electrolito y el separador, el segundo segmento ( $R_{tc}$ ) que consta de un semi-círculo que se asocia a la SEI (solid electrolyte interface), se forma durante un ciclo en la superficie del ánodo, capacidad de doble capa y la resistencia de transferencia de carga en los electrodos, finalmente está el tercer segmento ( $W$ ) se puede observar procesos de difusión en el material activo de los electrodos a frecuencias bajas que comúnmente en baterías se presenta como una pendiente cercana a  $45^\circ$ .

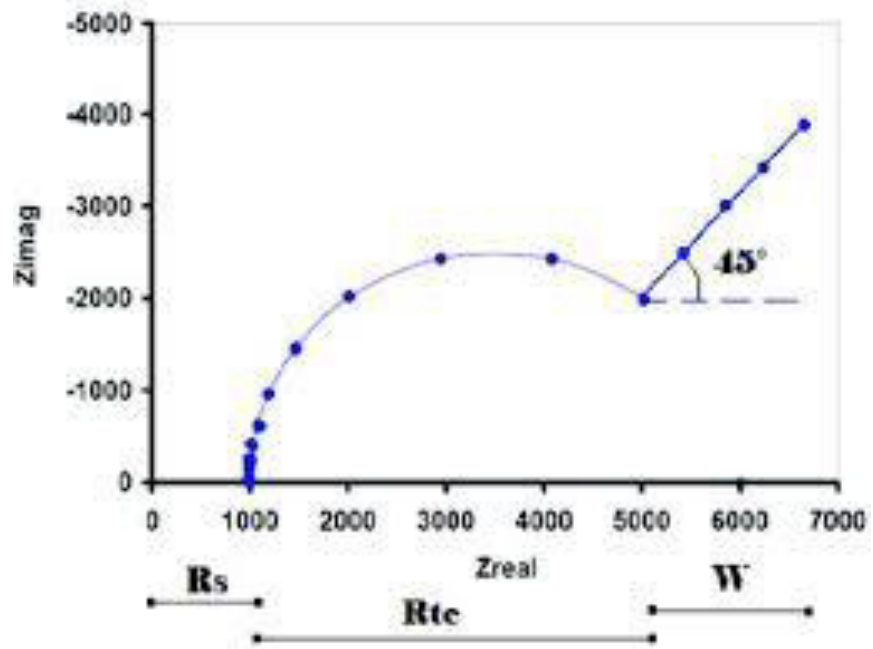


Figura 4.19. Representación ilustrativa de un diagrama de Nyquist.

# CAPÍTULO 5

## Conclusiones y Recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

En el presente trabajo se realizó la síntesis de  $\text{NaMnPO}_4$  mediante el uso de una plantilla tipo Dittmarite como precursor, que posteriormente fue sometida a un método hidrotermal con el fin de evaluar el desempeño electroquímico del material como cátodo en baterías de sodio.

Se logró sintetizar la plantilla tipo dittmarite  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  por un método de molienda, al realizar los análisis de difracción de rayos X se observa una alta cristalinidad y señales definidas, al ser comparada con la base de datos se obtiene una gran similitud con la plantilla buscada, obteniendo los parámetros de celda a: 5.729 Å, b: 8.817 Å, c: 4.910 Å y sus ángulos  $\alpha: \beta: \gamma = 90^\circ$ , posteriormente por medio de SEM se pueden apreciar morfologías de pequeñas hojuelas o láminas dispersas homogéneamente con un tamaño de  $254 \pm 67$  nm en su mayoría, además de no mostrar aglomerados.

Fue posible obtener la fase  $\text{NaMnPO}_4$  por el método hidrotermal a una temperatura de 180 °C por 8 h, el análisis de difracción de rayos X muestra la obtención de la estructura tipo natrofilita, en sus micrografías se puede apreciar una morfología tipo barra con tamaños variados que van hasta una micra y por medio de los resultados del EDX se confirman la presencia de los elementos de interés.

En el análisis químico se encontró que la composición obtenida experimentalmente corresponde con los valores teóricos, aunque difiere un poco de la composición

estequiométrica teórica que se utilizó para la síntesis en los valores obtenidos para el sodio y el oxígeno.

Utilizando espectroscopía Raman se confirma la presencia del grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  por sus tres señales principales a 947, 1010 y 1051  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los estiramientos vibracionales.

Además, el FT-IR muestra señales en 1172, 1142 y 1043  $\text{cm}^{-1}$  atribuidos a los estiramientos antisimétricos y a 674, 630, 590 y 521  $\text{cm}^{-1}$  referentes a la flexión plana.

Por medio de la voltamperometría cíclica se encontró que la ventana ideal de trabajo es de 0.1 a 4.0 V.

La capacidad específica que logró entregar el dispositivo fue de entre 15 y 20 mAh/g después de 10 ciclos a una velocidad de C/10 en una ventana de trabajo de 0.1 a 4.0 V, presentando una disminución continua de la capacidad.

Por otra parte, la espectroscopía de impedancia electroquímica muestra que el dispositivo se puede modelar con un circuito  $R_1+Q_1/R_2+Q_2/(R_3+W_2)$ , además se puede observar mediante el diagrama de Nyquist que se presenta una pendiente cercana a  $45^\circ$  representativa de los problemas de difusión que presenta el material.

## **5.2 Recomendaciones**

Con los resultados obtenidos se pueden proponer las siguientes recomendaciones para continuar con esta investigación.

Realizar la caracterización del electrolito ya que este fue preparado, porque no está disponible comercialmente y así determinar la cantidad de humedad que pueda tener.

Realizar pruebas con diferentes aglutinantes además del teflón.

Realizar baterías híbridas con litio para observar el comportamiento de la fase con diferente electrolito y ánodo.

## Referencias Bibliográficas

- [1] Ellis, B. L., & Nazar, L. F. (2012). Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16 (4), 168-177.
- [2] Pan, H., Hu, Y. S., & Chen, L. (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6 (8), 2338-2360.
- [3] Kawamoto, H., & Tamaki, W. (2011). Trends in supply of lithium resources and demand of the resources for automobiles. *Quarterly Review*, (39).
- [4] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. *Chemical reviews*, 114 (23), 11636-11682.
- [5] Kim, S. W., Seo, D. H., Ma, X., Ceder, G., & Kang, K. (2012). Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2 (7), 710-721.
- [6] Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S. (2013). Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 23 (8), 947-958.
- [7] Pan, H., Hu, Y. S., & Chen, L. (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6 (8), 2338-2360.
- [8] Ozawa, K. (Ed.). (2012). *Lithium ion rechargeable batteries: Materials, Technology, and New Applications*. John Wiley & Sons.
- [9] Kundu, D., Talaie, E., Duffort, V., & Nazar, L. F. (2015). The emerging chemistry of sodium ion batteries for electrochemical energy storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (11), 3431-3448.
- [10] Palomares, V., Serras, P., Villaluenga, I., Hueso, K. B., Carretero-González, J., & Rojo, T. (2012). Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy & Environmental Science*, 5 (3), 5884-5901.
- [11] Xu, B., Qian, D., Wang, Z., & Meng, Y. S. (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73(5), 51-65.
- [12] Moore, P. B. (1972). Natrophilite, NaMnPO<sub>4</sub>, has ordered cations. *American Mineralogist*, 57 (9-10), 1333-1344.
- [13] Koleva, V., Boyadzhieva, T., Zhecheva, E., Nihtianova, D., Simova, S., Tyuliev, G., & Stoyanova, R. (2013). Precursor-based methods for low-temperature synthesis of defectless NaMnPO<sub>4</sub> with an olivine-and maricite-type structure. *CrystEngComm*, 15 (44), 9080-9089.

- [14] Senthilkumar, B., Sankar, K. V., Vasylechko, L., Lee, Y. S., & Selvan, R. K. (2014). Synthesis and electrochemical performances of maricite  $\text{NaMPO}_4$  (M= Ni, Co, Mn) electrodes for hybrid supercapacitors. *RSC Advances*, 4 (95), 53192-53200.
- [15] Lee, K. T., Ramesh, T. N., Nan, F., Botton, G., & Nazar, L. F. (2011). Topochemical synthesis of sodium metal phosphate olivines for sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 23 (16), 3593-3600.
- [16] Oh, S. M., Myung, S. T., Hassoun, J., Scrosati, B., & Sun, Y. K. (2012). Reversible  $\text{NaFePO}_4$  electrode for sodium secondary batteries. *Electrochemistry Communications*, 22, 149-152.
- [17] Shi, F., Rocha, J., & Trindade, T. (2005). Synthetic  $\text{NaMnPO}_4$  microtubules. *Materials Letters*, 59(6), 652-655.
- [18] Koleva, V., Stoyanova, R., & Zhecheva, E. (2010). Nano-crystalline  $\text{LiMnPO}_4$  prepared by a new phosphate-formate precursor method. *Materials Chemistry and Physics*, 121 (1), 370-377.
- [19] Wu, X., Wu, W., Liu, C., Li, S., Liao, S., & Cai, J. (2010). Synthesis of layered sodium manganese phosphate via low- heating solid state reaction and Its properties. *Chinese Journal of Chemistry*, 28 (12), 2394-2398.
- [20] Koleva, V., Zhecheva, E., & Stoyanova, R. (2011). Facile synthesis of  $\text{LiMnPO}_4$  olivines with a plate-like morphology from a dittmarite-type  $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  precursor. *Dalton Transactions*, 40 (28), 7385-7394.
- [21] Saka, M. (2012). *U.S. Patent Application No. 13/500,524*.
- [22] Yahia, H. B., Shikano, M., Sakaebe, H., & Kobayashi, H. (2013). Synthesis, crystal structure and electrochemical properties of the manganese-doped  $\text{LiNaFe}[\text{PO}_4] \text{F}$  materials. *Materials Chemistry and Physics*, 141 (1), 52-57.
- [23] Senthilkumar, B., Sankar, K. V., Vasylechko, L., Lee, Y. S., & Selvan, R. K. (2014). Synthesis and electrochemical performances of maricite  $\text{NaMPO}_4$  (M= Ni, Co, Mn) electrodes for hybrid supercapacitors. *RSC Advances*, 4 (95), 53192-53200.
- [24] Koleva, V., Stoyanova, R., Zhecheva, E., & Nihtianova, D. (2014). Dittmarite precursors for structure and morphology directed synthesis of lithium manganese phospho-olivine nanostructures. *CrystEngComm*, 16 (32), 7515-7524.
- [25] Boyadzhieva, T., Koleva, V., Zhecheva, E., Nihtianova, D., Mihaylov, L., & Stoyanova, R. (2015). Competitive lithium and sodium intercalation into sodium manganese phospho-olivine  $\text{NaMnPO}_4$  covered with carbon black. *RSC Advances*, 5 (106), 87694-87705.
- [26] Sundaram, M. M., Watcharatharapong, T., Chakraborty, S., Ahuja, R., Duraisamy, S., Rao, P. T., & Munichandraiah, N. (2015). Synthesis, and crystal and electronic structure of sodium metal phosphate for use as a hybrid capacitor in non-aqueous electrolyte. *Dalton Transactions*, 44 (46), 20108-20120.



- [27] Kenzo M. & Kazunori O. (2009). Lithium ion rechargeable batteries: Materials technology and new applications. Ed Wiley. pp. 1-9.
- [28] T. Croft, C.C Carr & J.H Watt. American electrician's handbook. Ed. Reverté, S.A. (1994, 3a Edición) p.136.
- [29] 100 Brown, T. L., Le May, H. E., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2003). Quimica: La ciencia central. pag 807
- [30] Michael D., Donghan K., Eungje L. & Christopher S. (2013). Sodium-ion batteries. *Materials*, 23, pp. 947–958.
- [31] Naoaki Y., Kei K., Mouad D., Shinichi K. (2014). Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, X, pp. X. (Research).
- [32] Engelke S. (2013). Current and future sodium-ion battery research. *Storage 4, 1. pp. 1-7* (Draft).
- [33] Alexandre P., Elena M., Matthieu C., Jean M., Rosa P. (2012). In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5, pp. 8572–858.
- [34] Leite, Edson Roberto. Nanostructured materials for electrochemical energy production and storage. Springer, 2009. Print.
- [35] Cristina A., Alberto R., Juan L. (2014) Nanofibras de Grafito expandidas: preparación y aplicación como ánodos en baterías de ion sodio para almacenamiento de energía renovables. Departamento de energía de la Universidad de oviedo.
- [36] Palomares, V., Serras P., Villaluenga I., Hueso, K., Carretero G., Rojo T. (2012) Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy Environ*, pp. 5884.
- [37] Ellis, B.L. & Nazar, L.F. (2012) Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current opinion in solid state and materials science*, 16, pp. 2168-177.
- [38] Fahlman B. (2011). *Electron Microscopy*. Materials chemistry (pp. 617-629). USA: Springer.
- [39] Maxim A., Zakiah M., Chris D., Jiechen L., Mao T., Atsuo Y. & Prabeer B. (2013). Magnetic structures of NaFePO<sub>4</sub> maricite and triphylite polymorphs for sodium-ion batteries. *Inorganic Chemistry*, 52, pp. 8685-8693.
- [40] Lin X., Wu X., Hou X. & Yang Y.(2014). Preparación de sinterización a alta temperatura y propiedades electroquímicas NaMnPO<sub>4</sub>. *J.Electrochem*, 20(6), pp. 542-546.
- [41] Xu J., Lee D. & Meng Y. (2013). Recent advances in sodium intercalation positive electrode materiales for sodium ion batteries. *Functional Materials Letters*, 6, pp. 1.

- [42] Yoshio M., Brodd R. & Kozawa A. (2009). Carbon-conductive additives for lithium-ion batteries. *Lithium-ion batteries* (pp. 117-154) USA. Springer.
- [43] Zhu Y., Yunhua X., Yihang L., Chao L. & Chunsheng W. (2013). Comparison of electrochemical performances of olivine  $\text{NaFePO}_4$  in sodium-ion batteries and olivine  $\text{LiFePO}_4$  in lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 5, pp. 780–787.
- [44] Skoog D., Holler F. & Nieman T. (2001). *Métodos térmicos*. Principios de Análisis Instrumental (pp. 864 - 870). España: Mc Graw Hill.
- [45] Skoog D., Holler F. & Nieman T. (2001). *Difracción de rayos X*. Principios de Análisis Instrumental (pp. 297 - 299). España: Mc Graw Hill.
- [46] Skoog D., Holler F. & Nieman T. (2001). *Caracterización de superficies por espectroscopía y microscopía*. Principios de Análisis Instrumental (pp. 593 - 594). España: Mc Graw Hill.
- [47] American Water Chemicals. (2014). *EDS: Espectroscopía de energía dispersiva*. Mayo, 25, 2014, <http://www.membranechemicals.com/es/membrane-test/eds-energy-dispersive-spectroscopy/>
- [48] Walton F., Walton H. & Reyes J. (2008). *Espectroscopía de absorción atómica*. Análisis químico e instrumental moderno (p. 243) España: Reverté.
- [49] Treviño J. (1998). *Técnicas de inserción electroquímica*. Estudio electroquímico de la inserción de litio en vanadatos  $\text{MxV}_2\text{O}_{5+x}$  ( $\text{M} = \text{Cd}$ ,  $x = 1,2$ ) (pp. 9-11). Monterrey N.L. UANL.
- [50] Macdonald, J. R., & Johnson, W. B. (2005). Fundamentals of impedance spectroscopy. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Second Edition, 1-26.
- [51] Andre, D., Meiler, M., Steiner, K., Wimmer, C., Soczka-Guth, T., & Sauer, D. U. (2011). Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. *Journal of Power Sources*, 196(12), 5334-5341.
- [52] Skoog, D.A., et al., Principios de Análisis Instrumental 2001: McGraw-Hill Madrid.
- [53] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Principios de análisis instrumental. Ed. McGraw Hill, 6ta Edición, 2011, ISBN, 0495012017.
- [54] Garcke, J. (2013). Encyclopedia of electrochemical power sources. C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. Rand, & B. Scrosati (Eds.). Newnes.
- [55] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Espectroscopía de absorción en el infrarrojo. Principios de Análisis Instrumental. pp.409.

# *Apéndices*

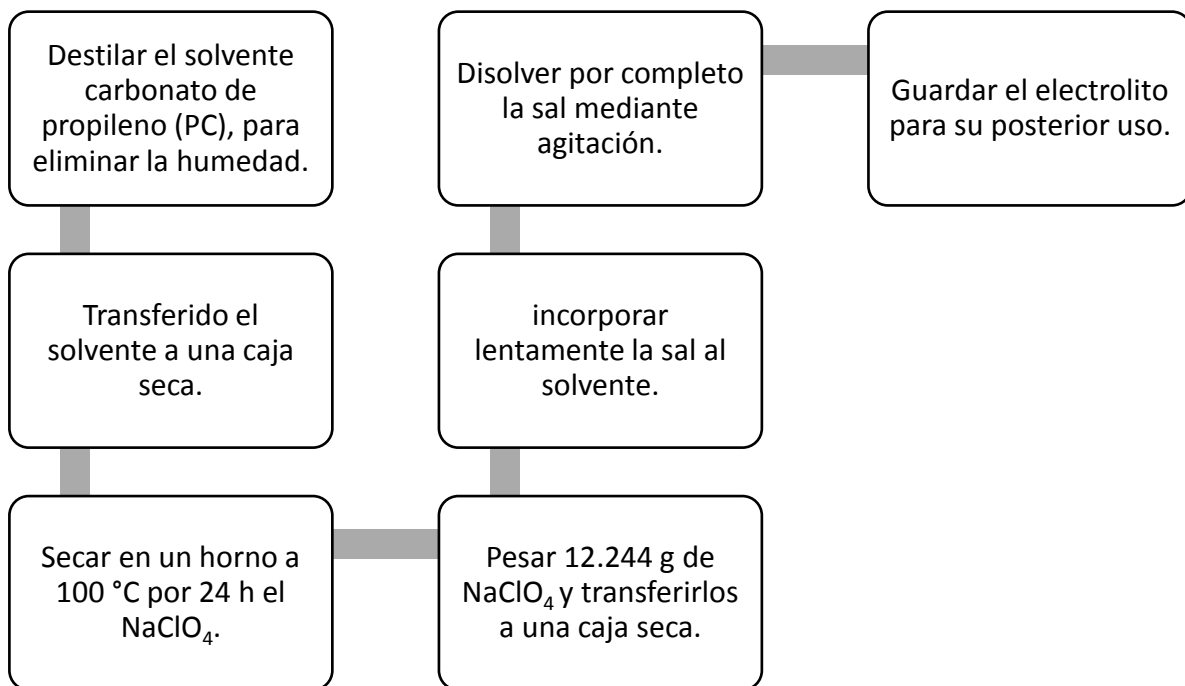
## Apéndice A

### Preparación del electrolito

El electrolito está conformado por una sal de sodio y un solvente, con una concentración de 1M.

Su preparación fue con perclorato de sodio  $\text{NaClO}_4$  en carbonato de propileno (PC), el solvente fue destilado para eliminar la humedad y transferido a una caja seca hasta juntar un volumen de 100 mL, la sal fue secada en un horno a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, también para eliminar la humedad.

Posteriormente se pesan 12.244 g de  $\text{NaClO}_4$  y se transfieren a una caja seca donde son incorporados lentamente al carbonato de propileno con agitación hasta disolverse por completo, la solución se transfiere a un envase esmerilado donde es guardado para su posterior uso.

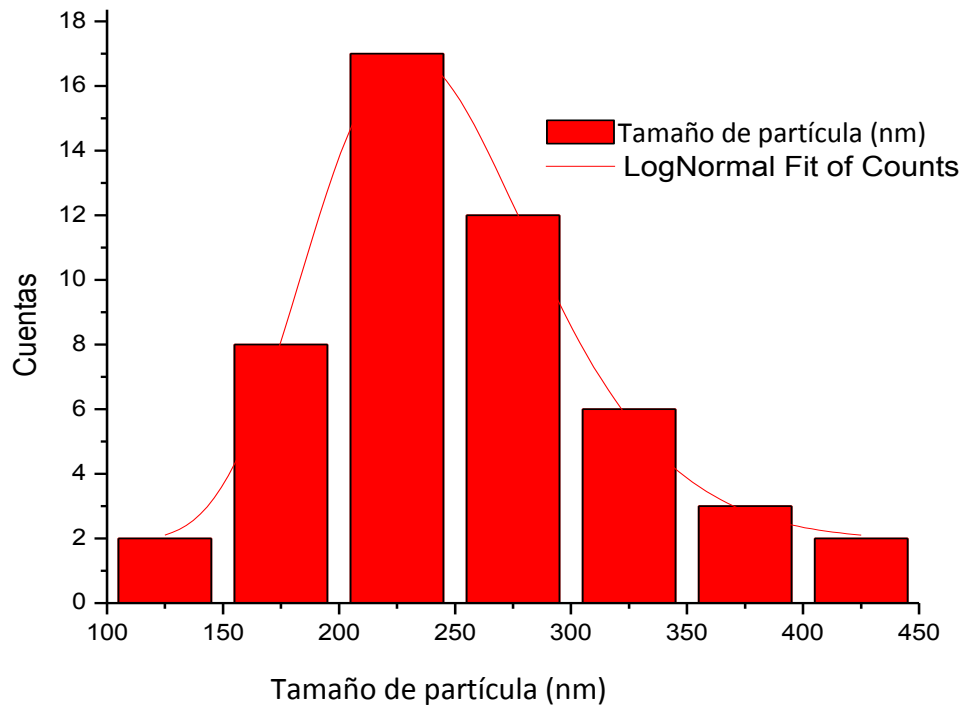


## Apéndice B

### Tamaño de partícula

El tamaño de partícula fue calculado mediante el programa imageJ en el cual se tomaron 50 datos de las mediada a lo ancho de las hojuelas que posteriormente se representaron en el siguiente histograma figura A, con estos mismos datos se obtuvieron el tamaño promedio de partícula, así como la desviación estándar.

Los resultados obtenidos para el tamaño de la hojuela fueron de  $254 \pm 67$  nm.



*Fig. A Histograma del tamaño de partícula para la plantilla.*

## *Apéndice C*

### **Parámetros característicos de la batería**

#### **Capacidad**

Para una batería, el término “capacidad” se refiere a la cantidad total de carga eléctrica  $Q$  que se pueden extraer del dispositivo; la capacidad  $Q$  se determina como la integral de la corriente de descarga durante el tiempo de descarga, a partir del estado completamente cargado al totalmente descargado, ecuación [A]. Donde  $I$  es la corriente de descarga y  $t_D$  la descarga al tiempo.

$$Q = \int_0^{t_D} I(t) dt = I(t_D) \quad [A]$$

#### **Capacidad práctica**

La capacidad práctica generalmente es menor a la capacidad teórica de una batería, esto se debe a la limitación de material activo por múltiples factores, entre ellos se puede señalar:

##### ➤ **Capacidad teórica**

La capacidad teórica de una celda (batería) galvánica se calcula a partir de la ley de Faraday de la electrólisis, suponiendo una conversión del 100% del material activo.

La constante de Faraday,  $F$  es la magnitud de la carga eléctrica por mol de electrones, y tiene un valor de 26.8 Ah/mol.

##### ➤ **Procesos de difusión**

En los sistemas electroquímicos, los fenómenos de transferencia de masa (difusión, migración y convección) son a menudo demasiado lentos para mantener las altas tasas de

carga y descarga deseadas. Esto provoca una disminución de la capacidad disponible a altas tasas de descarga y/o a bajas temperaturas.

➤ **Conductividad eléctrica del material activo**

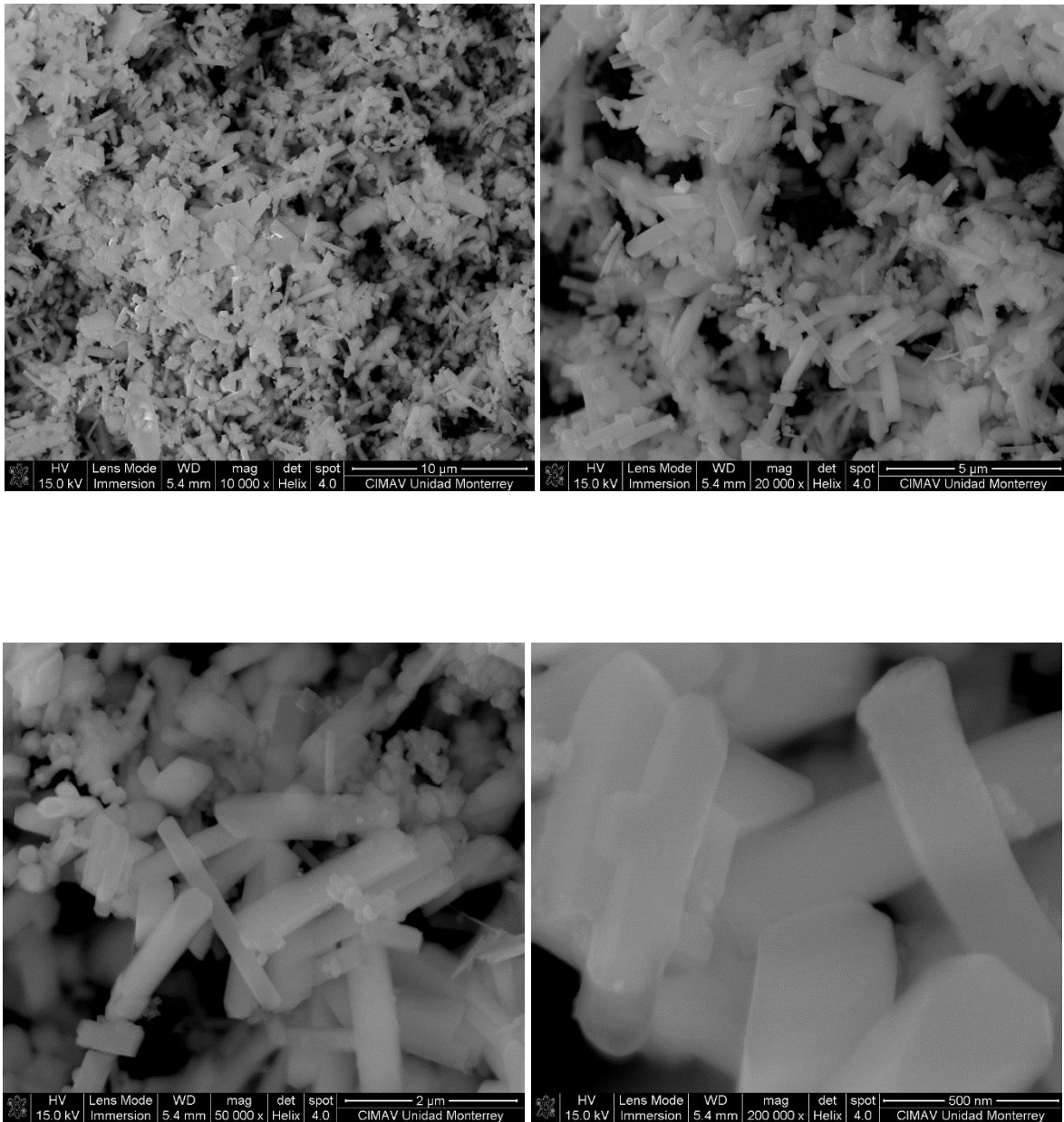
La composición química y estructura cristalina de los materiales activos se transforman gradualmente durante el proceso de descarga de la batería; el material conductor se convierte en no conductor. La conductividad del material activo se puede mejorar por adición de fibras conductoras, recubrimiento con una capa conductora, o mediante la inclusión de un conductor microestructural.

➤ **Cambios irreversibles del material activo causados por la descarga total**

La caída de voltaje en la última descarga de la batería puede ocasionar reacciones de electrólisis y otras reacciones indeseables (desprendimiento de gas), por ello en aplicaciones (para baterías de plomo-ácido), es prudente restringir la capacidad de la batería al 80% de su capacidad, con el fin de preservar el tiempo de vida de la batería.

## Apéndice D

### Micrografías del compuesto $\text{NaMnPO}_4$



*Fig. B* Micrografías del compuesto  $\text{NaMnPO}_4$ .