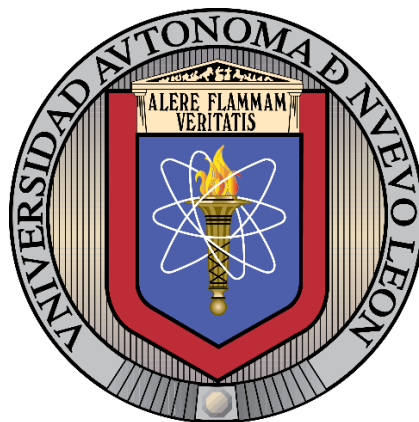


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DESARROLLO DE ELECTRODOS DE Bi_2S_3 @rGO CON POTENCIAL
APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ION LITIO**

Por:

JAVIER MORALES RODRÍGUEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRO EN CIENCIAS con
Orientación en Química de los Materiales

Septiembre, 2024

**“DESARROLLO DE ELECTRODOS DE $\text{Bi}_2\text{S}_3@r\text{GO}$ CON POTENCIAL
APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ION LITIO”**

Aprobación de la Tesis:



DRA. YOLANDA PEÑA MÉNDEZ
Presidente



DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Secretario



DR. TOMÁS CONSTANTINO HERNÁNDEZ GARCÍA
Vocal



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

**“DESARROLLO DE ELECTRODOS DE $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$ CON POTENCIAL
APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ION LITIO”**

Revisión de la Tesis:



DRA. MARÍA IDALIA DEL CONSUELO GÓMEZ DE LA FUENTE
Co-Asesora



DR. ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ
Revisor



DR. TOMÁS CONSTANTINO HERNÁNDEZ GARCÍA
Revisor



DRA. EDITH OSORIO DE LA ROSA
Revisora



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS
Sub-Directora de Posgrado

DEDICATORIA

Dedico este proyecto de tesis:

A mi padre Javier Morales Castillo por su guía, consejos en el desarrollo experimental y a mi madre Agustina Rodríguez López por su amor incondicional en esta etapa de vida.

A mi prometida Iriany Alejandra Acuña Téllez por su apoyo y soporte emocional para afrontar las dudas y los miedos durante el desarrollo de este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fortaleza para afrontar las situaciones de angustia e incertidumbre en el transcurso del proyecto.

Al CONAHCyT por la beca nacional otorgada para realizar mis estudios de posgrado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, la Facultad de Ciencias Químicas y el Laboratorio de Materiales I, por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar mi proyecto de investigación.

A mi directora de tesis, la Dra. Yolanda Peña Méndez por su guía y recomendaciones en la escritura del documento de tesis, así como de sus enseñanzas a lo largo de estos dos años de maestría.

A mi co-directora de tesis, la Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente, por brindarme el apoyo adecuado para realizar una estancia de investigación y de su apoyo a lo largo de estos dos años de maestría.

A mi comité tutorial, el cuál estuvo conformado por el Dr. Israel Alejandro López Hernández, el Dr. Tomás Constantino Hernández García y la Dra. Edith Osorio de la Rosa por sus comentarios y observaciones en el transcurso del proyecto de tesis.

A la Dra. Sara Luisa Rodríguez De Luna, por la oportunidad brindada de realizar una estancia de investigación en el Tecnológico de Monterrey.

Agradezco al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez del Instituto de Energías Renovables, UNAM, por sus enseñanzas en el área de la electroquímica, tanto en la teoría como en la cuestión práctica.

A la Dra. María Fernanda Retana Betancourt, de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, por guiarme en el uso adecuado del Potenciostato/Galvanostato (Methrom Autolab Modelo PGSTAT302N) y por sus consejos en la realización de las mediciones electroquímicas correspondientes para el proyecto.

Agradezco la colaboración del Dr. Ricardo Briones Martínez de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, por las mediciones de fisisorción de Nitrógeno, realizadas para el proyecto.

Agradezco la colaboración del Dr. David Avellaneda Avellaneda de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL, por las mediciones de UV – Vis, XPS, MEB – EDX y mapeo elemental realizadas para el proyecto.

Agradezco la colaboración de la Dra. Beatriz Escobar Morales del Centro de Investigación Científica de Mérida, Yucatán, México, por las mediciones de espectroscopía Raman realizadas para el proyecto

¡Muchas gracias!

FINANCIAMIENTO

El presente trabajo de investigación fue financiado:

Por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) con una beca de investigación para el proyecto titulado: **“Desarrollo de electrodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con potencial aplicación en baterías de ion Litio”** (No. De Folio: 03-96781QMT-19-062). También agradecer por el financiamiento de la UANL con el proyecto PROACTI-2023 55-BQ-2023.

El apoyo brindado a la investigación científica de este trabajo se llevó a cabo por parte del Laboratorio de Materiales I ubicado en el Centro de Laboratorios Especializados, UANL, bajo la dirección de mi asesora de tesis la Dra. Yolanda Peña Méndez, así como de mi co-asesora de tesis la Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente.

TABLA DE CONTENIDO

| Capítulo | Página |
|--|--------|
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1. Problemática energética..... | 2 |
| 1.2. Dispositivos de almacenamiento de energía..... | 4 |
| 1.2.1. Almacenamiento eléctrico de energía..... | 5 |
| 1.2.1.1. Supercondensador..... | 6 |
| 1.2.1.2. Superconductor..... | 7 |
| 1.2.2. Almacenamiento mecánico de energía..... | 8 |
| 1.2.2.1. Centrales de bombeo hidroeléctrico..... | 9 |
| 1.2.2.2. Sistemas de turbina de aire comprimido..... | 10 |
| 1.2.2.3. Sistemas de volantes de inercia..... | 11 |
| 1.2.3. Almacenamiento térmico de energía..... | 13 |
| 1.2.3.1. Almacenamiento térmico de baja temperatura..... | 14 |
| 1.2.3.2. Almacenamiento térmico de alta temperatura..... | 15 |
| 1.2.4. Almacenamiento de energía electroquímica..... | 15 |
| 1.2.4.1. Celdas de combustible..... | 16 |
| 1.2.4.2. Celdas de combustible de hidrogeno..... | 16 |
| 1.2.4.3. Baterías..... | 17 |
| 1.2.4.3.1. Baterías de Plomo-Ácido..... | 18 |
| 1.2.4.3.2. Baterías de Niquel-Cadmio..... | 19 |
| 1.2.4.3.3. Baterías de Sulfuro-Sodio..... | 21 |
| 1.2.4.3.4. Baterías de ion Litio..... | 23 |
| 1.3. Materiales alternativos..... | 25 |
| 1.4. Características del Bi_2S_3 | 25 |

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO..... | 27 |
| 2.1 Antecedentes..... | 28 |
| 2.1.1 Óxido de grafeno reducido..... | 28 |
| 2.1.2 Sulfuro de bismuto..... | 30 |
| 2.1.3 Sulfuro de bismuto con óxido de grafeno reducido..... | 33 |
| 2.2 Análisis Crítico..... | 36 |
| 2.3 Aportación científica..... | 36 |
| 2.4 Hipótesis..... | 36 |
| 2.5 Objetivos..... | 36 |
| 2.5.1 Objetivo general..... | 36 |
| 2.5.2 Objetivos específicos..... | 37 |
| 2.6 Metas..... | 37 |
| 2.6.1 Metas académicas..... | 37 |
| 2.6.2 Metas profesionales..... | 37 |
| | |
| CAPÍTULO 3. MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN..... | 38 |
| 3.1 Síntesis del óxido de grafeno reducido..... | 39 |
| 3.1.1 Materiales..... | 39 |
| 3.1.2 Síntesis del rGO por el método de Hummers..... | 39 |
| 3.2 Síntesis del sulfuro de bismuto y del sulfuro de bismuto con óxido de grafeno reducido..... | 40 |
| 3.2.1 Materiales..... | 40 |
| 3.2.2 Síntesis del Bi_2S_3 por el método de precipitación..... | 41 |
| 3.2.3 Síntesis del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por el método de co – precipitación..... | 41 |
| 3.3 Desarrollo de electrodos de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 42 |
| 3.3.1 Materiales..... | 42 |
| 3.3.2 Lavado de sustratos..... | 42 |
| 3.3.3 Preparación de pasta de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 43 |
| 3.3.4 Método de serigrafía..... | 43 |

| | |
|--|----|
| 3.4 Tratamiento térmico..... | 44 |
| 3.5 Técnicas de caracterización..... | 45 |
| 3.5.1 Caracterización estructural..... | 45 |
| 3.5.1.1 Difracción de rayos X..... | 45 |
| 3.5.1.2 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X.... | 47 |
| 3.5.2 Caracterización óptica..... | 49 |
| 3.5.2.1 Espectroscopía Raman..... | 49 |
| 3.5.2.2 Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Ultra Violeta Visible..... | 51 |
| 3.5.3 Caracterización morfológica..... | 53 |
| 3.5.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido..... | 53 |
| 3.5.3.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X..... | 54 |
| 3.5.3.3 Fisisorción de Nitrógeno..... | 56 |
| 3.5.4 Caracterización electroquímica..... | 57 |
| 3.5.4.1 Voltamperometría cíclica..... | 57 |
| 3.5.4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica..... | 59 |
| 3.5.4.3 Carga – Descarga Galvanostática..... | 60 |
| 3.6 Disposición de residuos..... | 62 |
| | |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 63 |
| 4.1. Síntesis del rGO..... | 64 |
| 4.1.1. Análisis del rGO por la técnica DRX..... | 64 |
| 4.1.2. Análisis del rGO por la técnica de XPS..... | 65 |
| 4.1.3. Análisis del rGO por espectroscopía Raman..... | 66 |
| 4.1.4. Análisis del rGO por la técnica MEB..... | 67 |
| 4.1.5. Análisis del rGO por EDX | 68 |
| 4.2. Síntesis del Bi ₂ S ₃ y del Bi ₂ S ₃ @rGO..... | 69 |
| 4.2.1. Análisis del Bi ₂ S ₃ y Bi ₂ S ₃ @rGO por la técnica DRX..... | 70 |
| 4.2.2. Análisis del Bi ₂ S ₃ y Bi ₂ S ₃ @rGO por la técnica de XPS..... | 75 |
| 4.2.3. Análisis del Bi ₂ S ₃ y Bi ₂ S ₃ @rGO por espectroscopía Raman..... | 78 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.4. Análisis de Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por ERD – UV – Vis..... | 80 |
| 4.2.5. Análisis del Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por la técnica MEB..... | 84 |
| 4.2.6. Análisis del Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por EDX..... | 86 |
| 4.2.7. Análisis del Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por fisorción de Nitrógeno..... | 88 |
| 4.2.8. Análisis de Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por la técnica de CV..... | 91 |
| 4.2.9. Análisis de Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por EIE..... | 93 |
| 4.2.10. Análisis de Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por la técnica de CDG..... | 101 |
| | |
| CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES..... | 106 |
| | |
| REFERENCIAS..... | 110 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | Página |
|--|---------------|
| Tabla 1. Disposición de residuos de la síntesis de: rGO, Bi ₂ S ₃ y Bi ₂ S ₃ @rGO..... | 62 |
| Tabla 2. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos presentes en el rGO..... | 69 |
| Tabla 3. Tamaño de cristalito del Bi ₂ S ₃ | 73 |
| Tabla 4. Tamaño de cristalito del Bi ₂ S ₃ @rGO..... | 73 |
| Tabla 5. Distancia interplanar del Bi ₂ S ₃ | 74 |
| Tabla 6. Distancia interplanar del Bi ₂ S ₃ @rGO..... | 75 |
| Tabla 7. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos presentes en el Bi ₂ S ₃ | 86 |
| Tabla 8. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos presentes en el Bi ₂ S ₃ @rGO..... | 88 |
| Tabla 9. Reporte de carga – descarga galvanostática del Bi ₂ S ₃ | 103 |
| Tabla 10. Reporte de carga – descarga galvanostática del Bi ₂ S ₃ @rGO..... | 105 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|---|---------------|
| Figura 1. Clasificación de dispositivos electrónicos..... | 2 |
| Figura 2. Producción de energía a partir de combustibles fósiles..... | 3 |
| Figura 3. Ilustración gráfica de recursos renovables..... | 4 |
| Figura 4. Clasificación de los ESD..... | 5 |
| Figura 5. Diagrama esquemático de un SC..... | 7 |
| Figura 6. Diagrama esquemático de un sistema SMES..... | 8 |
| Figura 7. Diagrama esquemático de un sistema PHES..... | 9 |
| Figura 8. Diagrama esquemático de un sistema CAES..... | 11 |
| Figura 9. Diagrama esquemático de un sistema FES..... | 13 |
| Figura 10. Esquema gráfico de una celda de combustible de hidrogeno..... | 17 |
| Figura 11. Diagrama explosionado de una batería Pb – Ácido..... | 19 |
| Figura 12. Diagrama esquemático de una batería Ni – Cd..... | 21 |
| Figura 13. Diagrama esquemático de una batería Na – S..... | 22 |
| Figura 14. Funcionamiento interno de una batería de ion Litio..... | 24 |
| Figura 15. Estructura cristalina ortorrómbica del Bi_2S_3 | 26 |
| Figura 16. Representación gráfica del método por serigrafía..... | 44 |
| Figura 17. Diagrama de fases binario de Bi – S..... | 45 |
| Figura 18. Diagrama de DRX con interferencia constructiva..... | 46 |
| Figura 19. Representación gráfica del fundamento de la técnica XPS..... | 48 |

| | |
|--|----|
| Figura 20. Diagrama de estados de energía de la dispersión Rayleigh, dispersión Stokes y dispersión anti Stokes..... | 50 |
| Figura 21. Representación gráfica de la reflectancia difusa y la reflectancia especular..... | 51 |
| Figura 22. Diagrama esquemático de un equipo MEB..... | 54 |
| Figura 23. Representación gráfica del fundamento del EDX..... | 55 |
| Figura 24. Ejemplos de isothermas de fisisorción de Nitrógeno..... | 57 |
| Figura 25. Ejemplo de un voltamperograma cíclico..... | 58 |
| Figura 26. Ejemplo de un gráfico de Nyquist..... | 60 |
| Figura 27. Ejemplo de una gráfica de CDG..... | 61 |
| Figura 28. Difractograma de rayos X del rGO..... | 64 |
| Figura 29. Espectro XPS del rGO sintetizado: a) espectro de alta resolución de C 1s y b) espectro de alta resolución de O 1s..... | 65 |
| Figura 30. Espectro Raman del rGO..... | 66 |
| Figura 31. Micrografías por MEB de: a) rGO a 5,000 x, b) rGO a 10,000 x y c) rGO a 20,000 x..... | 67 |
| Figura 32. Espectro EDX del rGO..... | 68 |
| Figura 33. Mapeo elemental del rGO: a) C y b) O..... | 69 |
| Figura 34. Difractograma de rayos X de: a) Bi_2S_3 y b) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 71 |
| Figura 35. Espectro XPS del Bi_2S_3 : a) espectro de alta resolución de Bi 4f y b) espectro de alta resolución de S 2p..... | 76 |
| Figura 36. Espectro XPS del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$: a) espectro de alta resolución de C 1s, b) espectro de alta resolución de O 1s, c) espectro de alta resolución de Bi 4f y d) espectro de alta resolución de S 2p..... | 77 |
| Figura 37. Espectro Raman de: a) Bi_2S_3 y b) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 79 |

| | |
|---|----|
| Figura 38. Espectro óptico ERD – UV – Vis de: a) Bi_2S_3 y b) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 81 |
| Figura 39. Brecha de energía del Bi_2S_3 | 83 |
| Figura 40. Brecha de energía del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 83 |
| Figura 41. Micrografías por MEB de: a) Bi_2S_3 a 5,000 x, b) Bi_2S_3 a 10,000 x y c) Bi_2S_3 a 20,000 x..... | 84 |
| Figura 42. Micrografías por MEB de: a) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 5,000 x, b) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 10,000 x y c) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 20,000 x..... | 85 |
| Figura 43. Espectro EDX del Bi_2S_3 | 86 |
| Figura 44. Mapeo elemental del Bi_2S_3 : a) Bi, b) S..... | 87 |
| Figura 45. Espectro EDX del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 87 |
| Figura 46. Mapeo elemental del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$: a) C, b) O, c) Bi, d) S..... | 88 |
| Figura 47. Isotermas de adsorción – desorción del Bi_2S_3 | 89 |
| Figura 48. Volumen de poro del Bi_2S_3 | 89 |
| Figura 49. Isotermas de adsorción – desorción del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 90 |
| Figura 50. Volumen de poro del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 91 |
| Figura 51. Curvas de voltamperometría cíclica del Bi_2S_3 a 20, 50 y 100 mV/s.. | 92 |
| Figura 52. Curvas de voltamperometría cíclica del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 20, 50 y 100 mV/s..... | 93 |
| Figura 53. Gráfica de Nyquist del Bi_2S_3 con amplitud a CA de 0.1, 0.2 y 0.3 V..... | 94 |
| Figura 54. Gráfica de bode del Bi_2S_3 con amplitud a CA de 0.1, 0.2 y 0.3 V..... | 95 |
| Figura 55. Gráfica de fase del Bi_2S_3 con amplitud a CA de 0.1, 0.2 y 0.3 V..... | 96 |

| | |
|---|-----|
| Figura 56. Circuito equivalente tipo Randless del Bi_2S_3 | 97 |
| Figura 57. Gráfico de Nyquist del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con amplitud a CA de 0.1, 0.2 y 0.3 V..... | 98 |
| Figura 58. Gráfica de bode del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con amplitud a CA de 0.1, 0.2 y 0.3 V..... | 99 |
| Figura 59. Gráfica de fase del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con amplitud a CA de 0.1, 0.2 y 0.3 V..... | 100 |
| Figura 60. Circuito equivalente tipo Randless del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | 101 |
| Figura 61. Gráfica de CDG del Bi_2S_3 a 25, 50 y 100 μA | 102 |
| Figura 62. Gráfica de CDG del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 25, 50 y 100 μA | 104 |

NOMENCLATURA

| Abreviatura | Definición |
|--|---|
| A | Ampere |
| AA – CAES | Almacenamiento de energía de aire comprimido adiabático avanzado |
| As | Arsénico |
| Ag | Plata |
| AgCl | Cloruro de plata |
| AL – TES | Sistemas térmicos de almacenamiento de energía acuífero de baja temperatura |
| β – Al ₂ O ₃ | Beta – alumina |
| BET | Brunauer – Emmett – Teller |
| Bi | Bismuto |
| Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O | Nitrato de bismuto pentahidratado |
| Bi ₂ S ₃ | Sulfuro de bismuto |
| Bi ₂ S ₃ @rGO | Sulfuro de bismuto con óxido de grafeno reducido |
| BJH | Barret – Joyner – Halenda |
| cm | Centímetro |
| C | Carbono |
| °C | Grados celsius |
| CA | Corriente alterna |
| CAES | Almacenamiento de energía por aire comprimido |
| CC | Corriente continua |
| Cd | Cadmio |
| Cd(OH) ₂ | Hidróxido de cadmio |
| CDG | Carga – descarga galvanostática |
| CES | Almacenamiento criogénico de energía |
| C ₂ H ₅ NS | Tioacetamida |
| C ₂ H ₆ O | Etanol |

| | |
|----------------------|---|
| $C_2H_6O_2$ | Etilenglicol |
| C_3H_6O | Acetona |
| $C_3H_7NO_2S$ | L – cisteina |
| C_3H_8O | Isopropanol |
| $C_6H_8O_6$ | Ácido ascórbico |
| $C_6H_{15}NO_3$ | Tietralonamina |
| $C_{10}H_{18}O$ | Terpineol |
| $C_{23}H_{24}N_6O_4$ | Etil celulosa |
| CNT | Nanotubos de carbono |
| $CS(NH_2)_2$ | Tiourea |
| C_p | Capacidad específica |
| CV | Voltamperometría cíclica |
| DMF | N-N-dimetilformamida |
| DRX | Difracción de rayos X |
| ECS | Electrodo de calomel saturado |
| EDLC | Capacitor eléctrico de doble capa |
| EDX | Energía dispersiva de rayos X |
| EES | Almacenamiento de energía eléctrica |
| EIE | Espectroscopía de Impedancia Electroquímica |
| ESD | Dispositivos de almacenamiento de energía |
| eV | Electrón voltios |
| F | Faradios |
| FES | Almacenamiento de energía por volantes de inercia |
| FT – IR | Infrarrojo con transformada de Fourier |
| g | Gramos |
| Ge | Germanio |
| GO | Óxido de grafeno |
| h | Horas |
| HCl | Ácido clorhídrico |
| He | Helio |

| | |
|--------------------------------|--|
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| H ₂ O | Agua |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de hidrógeno |
| HPLC | Cromatografía líquida de alta resolución |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| Hz | Hercio |
| I | Corriente |
| Im | Densidad de corriente |
| ITO | Óxido de estaño dopado con indio |
| Kg | Kilogramo |
| KOH | Hidróxido de potasio |
| KMnO ₄ | Permanganato de potasio |
| kW | Kilo vatio |
| L | Litro |
| Li | Litio |
| LIB | Baterías de ion litio |
| LiCoO ₂ | Óxido de cobalto litio |
| LiPF ₆ | Hexafluorofosfato de Litio |
| m | Metro |
| M | Molaridad |
| mA | Mili amperio |
| μA | Micro amperio |
| MEB | Microscopio Electrónico de Barrido |
| MES | Almacenamiento mecánico de energía |
| min | Minutos |
| mL | Mili litro |
| μm | Micro metro |
| mV | Mili voltios |
| MW | Mega vatio |
| mW | Mili vatio |

| | |
|---|--|
| N | Nitrógeno |
| N ₂ | Nitrógeno molecular |
| Na | Sodio |
| NaNO ₃ | Nitrato de sodio |
| Na ₂ S | Sulfuro de sodio |
| NaSO ₄ | Sulfato de sodio |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | Tiosulfato de sodio |
| Nb | Niobio |
| (NH ₄) ₂ S | Sulfuro de amonio |
| Ni | Níquel |
| Ni(OH) ₃ | Hidróxido de níquel |
| nm | Nanómetro |
| NMP | N – metilpirrolidona |
| NP | Nanopartícula |
| O | Oxígeno |
| P | Fósforo |
| Pb | Plomo |
| PbO ₂ | Óxido de plomo |
| PbSO ₄ | Sulfato de plomo |
| PCM | Sistema térmico de almacenamiento de energía de materiales de cambio de fase |
| pH | Potencial de hidrógeno |
| PHES | Almacenamiento de energía por bombas hidroeléctricas |
| Pt | Platino |
| PVP | Polivinilpirrolidona |
| rGO | Óxido de grafeno reducido |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| RTIL | Almacenamiento en sales fundidas y líquidos iónicos a temperatura ambiente |
| s | Segundos |

| | |
|----------|--|
| S | Azufre |
| Sb | Antimonio |
| SC | Supercapacitor |
| Si | Silicio |
| SMES | Almacenamiento de energía magnética por superconductor |
| Sn | Estaño |
| T | Temperatura |
| t | Tiempo |
| TES | Almacenamiento de energía térmica |
| Ti | Titanio |
| UV – Vis | Ultra violeta visible |
| V | Voltios |
| XPS | Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X |

RESUMEN

LQI Javier Morales Rodríguez

Fecha de graduación: Septiembre, 2024

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: DESARROLLO DE ELECTRODOS DE $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ CON POTENCIAL APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ION LITIO

Número de páginas: 121

Candidato para el grado de Maestría
en ciencias con Orientación en
Química de Materiales

Área del Estudio: Química de Materiales y propiedades avanzadas de los materiales.

Propósito y Método de estudio: Hoy en día se buscan nuevas tecnologías para almacenar la energía que producen los sistemas de energía renovables, la búsqueda de nuevos materiales ha sido de gran interés para desarrollar componentes de dispositivos de almacenamiento de energía, como lo son los electrodos de baterías de ion Litio. En el presente trabajo de investigación se realizó la formación de electrodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por la técnica de serigrafía para su potencial aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía.

Contribuciones y conclusiones: Se desarrollaron electrodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ mediante la técnica de serigrafía, aplicando 10 capas del material. Los electrodos desarrollados fueron tratados térmicamente a 220 °C durante 1 h a una presión de 760 Torr. El material con el cual se desarrollaron los electrodos fue analizado a través de la técnica DRX confirmando la fase ortorrómbica del material compuesto, utilizando la ficha cristalográfica PDF#17-0320, no se detectó la presencia del rGO debido a su baja concentración. El análisis de XPS y espectroscopía Raman, confirmaron la interacción del Bi_2S_3 y el rGO, la deconvolución del espectro de alta resolución del Bi y S confirmaron el estado de oxidación de Bi^{3+} y S^{2-} , respectivamente. Así mismo, se detectaron los enlaces C = C, C – O, y O – C = O, respectivamente, de la estructura del rGO. El espectro Raman, exhibió las bandas características del Bi_2S_3 y del rGO a 162, 225, 429, 960, 1,304 y 1,583 cm^{-1} , respectivamente.

Mediante el análisis por MEB se confirmó la unión entre el Bi_2S_3 y el rGO con una morfología tipo núcleo coraza distribuida uniformemente, el análisis complementario por EDX, exhibió, la presencia de los elementos C, O, Bi y S en la superficie del material sintetizado. Por último, se midieron las propiedades electroquímicas de los electrodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, los análisis de CV presentaron los procesos Faradaicos de oxidación a -0.22 V , y de reducción a -0.79 V , el análisis de EIE, mostró el comportamiento de semicírculo a una polarización de 0.3 V , las gráficas de bode y fase confirmaron el comportamiento tipo capacitor del material compuesto a $900\ \Omega$ y 45 grados, respectivamente y la simulación del circuito equivalente presentó un valor de χ^2 de 0.6656 . Las pruebas de carga – descarga galvanica del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ presentó valores de hasta $12,055.31\text{ mAh/g}$ a densidades de corriente de $100\ \mu\text{A/g}$, lo cuál es apto para dispositivos de almacenamiento de energía como lo son las baterías de iones de Litio.



Firma del asesor: _____

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se abordará la problemática energética que se presenta a nivel global, los aspectos básicos de un dispositivo de almacenamiento de energía, la clasificación y tipos de dispositivos de almacenamiento de energía, el funcionamiento de un acumulador, así como de las propiedades y las características del compuesto Bi_2S_3 y que le permiten ser un potencial candidato para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía.

1.1 Problemática energética

Hoy en día se tiene un uso exhaustivo de dispositivos electrónicos, como lo son: los teléfonos inteligentes, las computadoras portátiles, gadgets electrónicos así como los vehículos híbridos eléctricos y el almacenamiento a gran escala, como se ilustra en la Figura 1 [1, 2].

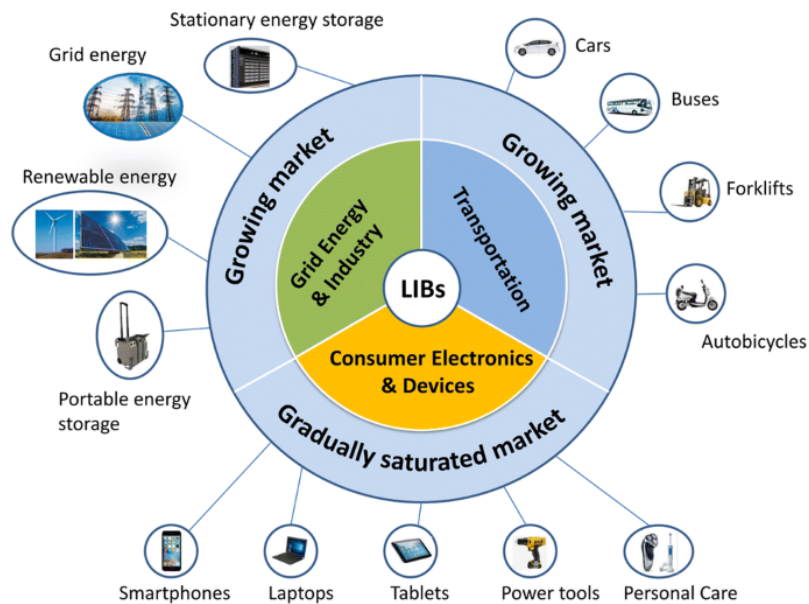


Figura 1. Clasificación de dispositivos electrónicos [3].

Los dispositivos antes mencionados requieren de cierta cantidad de energía eléctrica para su funcionamiento, la producción de la energía eléctrica se ha llevado a cabo en los últimos años, mediante la quema exhaustiva de recursos naturales como lo son: el petróleo, el gas y el carbono, como se ilustra en la Figura 2, lo que ha provocado la emisión de gases contaminantes al medio ambiente y como consecuencia de esto la producción del efecto invernadero y el calentamiento global [4, 5].



Figura 2. Producción de energía a partir de combustibles fósiles [6].

Como consecuencia del incremento exponencial de la población y por ende de la explotación de recursos naturales, el uso masivo de dispositivos electrónicos y la amenaza inminente del calentamiento global, se ha visto en la necesidad de una transición energética limpia, a través de energía renovables como la energía solar y la energía eólica entre otras como los que se observan en la Figura 3, mitigando los problemas energéticos y medio ambientales [7]. La implementación de recursos naturales, se ha visto en aumento y, en consecuencia, hay una creciente necesidad de almacenar la energía durante más tiempo y de manera más eficiente [8].



Figura 3. Ilustración gráfica de recursos renovables [9].

1.2 Dispositivos de almacenamiento de energía

Debido al desarrollo de las energías renovables surgió otro ámbito de la investigación como es el almacenamiento de la energía generada por estos mismos, para poder aprovechar la mayor cantidad de energía producida por los recursos renovables, es necesario que se almacene la energía generada por los sistemas antes mencionados en los ESD, los cuales se clasifican de acuerdo a la Figura 4 [10].

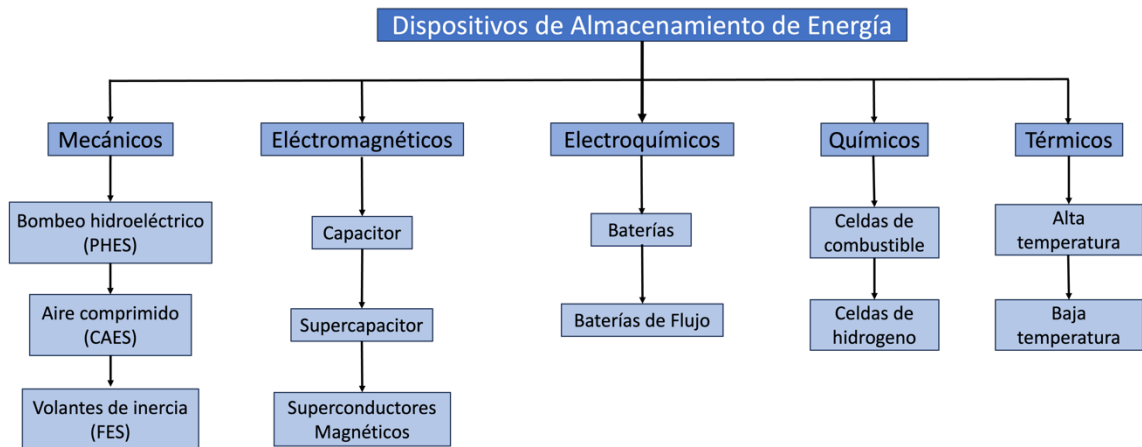


Figura 4. Clasificación de los ESD.

1.2.1 Almacenamiento eléctrico de energía

Los EES, constan de una unidad de almacenamiento y una unidad de conversión de energía. Los voltajes de CC se utilizan para hacer funcionar la unidad de almacenamiento de energía y el inversor se utiliza para convertir la energía de CC a CA. En algunos sistemas ESD, el rectificador convierte la CA en CC para suministrarla en los sistemas de almacenamiento [11]. Los EES se clasifican en: sistemas electrostáticos de almacenamiento de energía, los cuáles se subclasifican en: condensadores y supercondensadores; y los sistemas magnéticos de almacenamiento de energía, así mismo en sistemas de almacenamiento magnético superconductor de energía (SMES) [12].

1.2.1.1 Supercondensador

Los supercondensadores (SC), también denominados condensadores eléctricos de doble capa (EDLC), son dispositivos de almacenamiento de energía con características especiales. Como se ilustra en la Figura 5, en su interior consta de dos electrodos metálicos con una superficie de carbono, separados por una membrana porosa empapada en un electrolito, que tiene simultáneamente el papel de aislante electrónico y conductor iónico. Su capacitancia, que viene determinada por el área efectiva de las placas (A), la distancia entre los electrodos (d) y la constante dieléctrica del medio separador (ϵ), es de 100 – 1,000 veces mayor que la de los condensadores convencionales.

Los SC almacenan idealmente la energía eléctrica en el campo electrostático de la doble capa electroquímica, por lo que pueden ser sometidos a millones de ciclos. Los ultracondensadores presentan eficiencias muy elevadas, de hasta el 95%, debido a su baja resistencia, lo que se traduce en una menor pérdida de energía. En los últimos años, los bancos de ultracondensadores se han utilizado en aplicaciones energéticas para compensar tensiones eléctricas, almacenar energías renovables intermitentes y suavizar el consumo de energía [13].

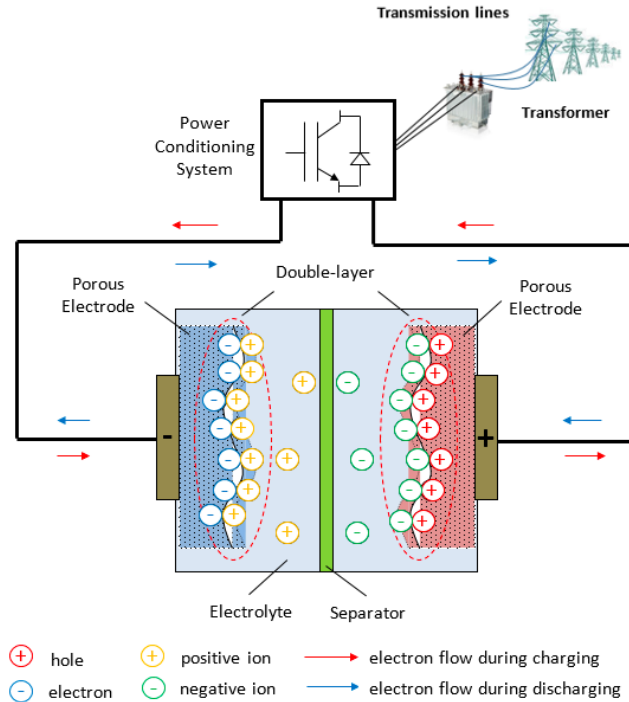


Figura 5. Diagrama esquemático de un SC [14].

1.2.1.2 Superconductor

El almacenamiento en un sistema SMES, se lleva a cabo directamente en un campo magnético sin pérdidas de energía debido a las bobinas superconductoras. Los SMES almacenan la energía eléctrica en forma de corriente eléctrica directa que pasa a través de un inductor y/o bobina fabricado con Nb y Ti, de modo que la corriente puede circular indefinidamente con una pérdida casi nula como se ilustra en la Figura 6. Para mantener el inductor en su estado superconductor, este se sumerge en un sistema de refrigeración criogénica con He y/o N₂ líquido al vacío, para que el estado superconductor se mantenga, el dispositivo debe estar a $-264\text{ }^{\circ}\text{C}$ (9.2 K) permitiendo así que la corriente fluya de manera permanente por el inductor [15].

La cantidad de energía almacenada por los SMES, depende del tamaño de la bobina, así como de su geometría debido a que esto determina la inductancia de la bobina de los superconductores magnéticos. Los SMES, ofrecen una eficiencia de almacenamiento de hasta el 98%, pero sólo durante cortos periodos de tiempo, cabe mencionar que también presentan un ciclo de vida muy largo y, por lo tanto, es de gran beneficio para dispositivos que requieren ciclos constantes y completos, asimismo, de un funcionamiento continuo [16].

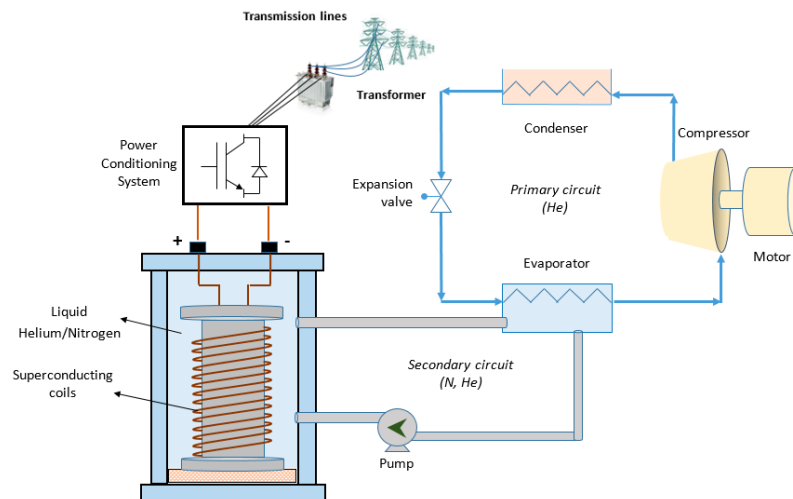


Figura 6. Diagrama esquemático de un sistema SMES [17]

1.2.2 Almacenamiento mecánico de energía

Los sistemas MES, son muy atractivos debido a que ofrecen varias ventajas en comparación con otros ESD, en términos de impacto ambiental, costos y sostenibilidad. Existen tres tipos principales de MES, las centrales hidroeléctricas por bombeo (PHES), el almacenamiento de energía mediante aire comprimido (CAES) y los volantes de inercia (FES). La cuestión crucial a la hora de elegir el sistema adecuado entre estos depende de la fuente de energía y el espacio disponible [18].

1.2.2.1 Centrales de bombeo hidroeléctrico

Los sistemas PHES, constan normalmente de generadores reversibles, a través de los cuales utilizan la electricidad para mover el agua de un embalse inferior a uno superior y, de este modo, la energía eléctrica se almacena en forma de energía potencial hidráulica. Por medio de una turbina que genera electricidad con el agua que regresa a la altitud más baja (convirtiendo la energía potencial en electricidad) como se observa en la Figura 7. La cantidad de energía almacenada es proporcional a la diferencia de altura entre los dos embalses y al volumen de agua almacenada. Cuanto mayor sea el volumen de agua disponible y mayor sea la altura, más energía podrá almacenarse, y cuanto mayor sea el caudal que circula por las tuberías del sistema, más energía podrá producirse [19]. La potencia de los PHES es de las más elevadas (100 – 3,000 MW) de entre los ESD, por lo que se suele utilizar para la gestión de la energía, y la provisión de reservas. El largo plazo de ejecución que es normalmente de 10 años y el elevado coste de la construcción (de cientos a miles de millones de dólares) así como los problemas medioambientales debido a la deforestación de los terrenos utilizados para estos sistemas, son de las principales limitaciones de la implementación de los PHES [20].

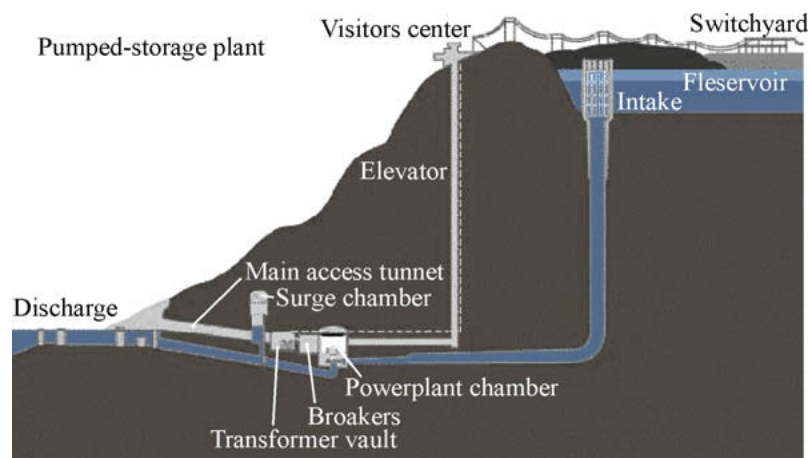


Figura 7. Diagrama esquemático de un sistema PHES [20].

1.2.2.2 Sistemas de turbina de aire comprimido

El almacenamiento de un sistema CAES, es de las pocas tecnologías disponibles de manera comercial que proporciona un almacenamiento de energía superior a los 100 MW. En la Figura 8, se observa el diagrama esquemático de un sistema CAES, el cuál consta de cinco componentes principales: (1) Un motor–generador que emplea embragues para proporcionar un acoplamiento alternativo a los compresores y/o turbinas. (2) Un compresor de aire de dos o más etapas con inter enfriadores y post enfriadores, para lograr una compresión económica y reducir el contenido de humedad del aire comprimido. (3) Un tren de turbinas que contiene turbinas de alta y baja presión. (4) Una cavidad y/o contenedor para almacenar el aire comprimido.

Mediante el procedimiento de carga, la turbina se desacopla y el compresor es accionado por el generador, que ahora se utiliza como motor y toma su energía de otras unidades generadoras a través de las interconexiones del sistema. El aire comprimido almacenado se utiliza posteriormente durante periodos de carga máxima, cuando se añade combustible a la cámara de combustión, este se quema y se expande a través de la turbina. Durante ese periodo, toda la potencia de la turbina se utiliza para accionar el generador y que suministra al sistema eléctrico [21].

Los sistemas CAES tradicionales de primera generación presentan una eficiencia baja, del orden del 42 – 54 %, debido al aumento de las pérdidas de calor a la atmósfera durante la compresión y a las necesidades de energía térmica cuando el aire descomprimido enfría la turbina [22]. Los sistemas CAES de segunda generación aprovechan el calor liberado durante el proceso de compresión, que se transfiere y almacena en acumuladores de calor. Los sistemas AA – CAES tienden a consumir poco combustible y/o energía externa para calentar el aire durante la expansión, aumentando así la eficiencia global hasta un 70% teórico y eliminando las emisiones asociadas [23].

Los CAES tiene un periodo de almacenamiento largo, un alto rendimiento y los costos de las instalaciones dependen de las condiciones de almacenamiento subterráneo, oscilando normalmente entre 400 y 800 dólares por kW. La potencia típica de un sistema CAES es de 50 – 300 MW. Esta cifra es muy superior a la de otras tecnologías de almacenamiento [24].

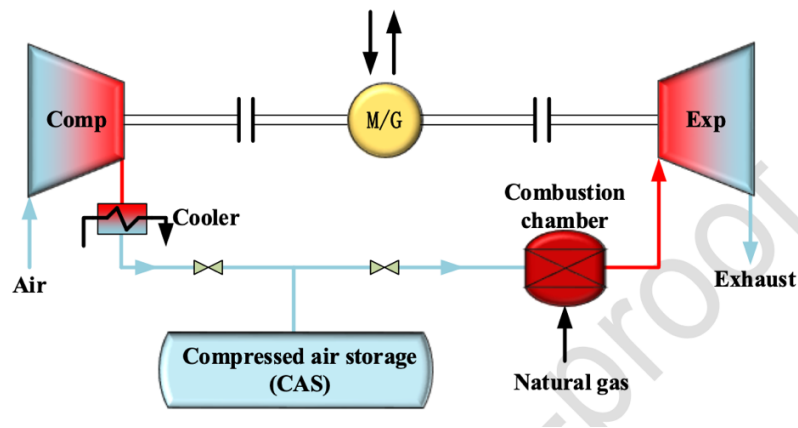


Figura 8. Diagrama esquemático de un sistema CAES [24].

1.2.2.3 Volantes de inercia

Los sistemas FES, se viene utilizando desde el comienzo de la era industrial, la aplicación de estos sistemas se ha dirigido a la propulsión de vehículos o inclusive, el almacenamiento de energía eléctrica. Estos sistemas almacenan energía en discos giratorios como energía cinética. Como se ilustra en la Figura 9, para "cargar" este dispositivo, se utiliza energía para alimentar un motor que hace girar el disco, y este permanece girando hasta que se necesita la energía. La velocidad del volante aumenta en el proceso de carga añadiendo energía y disminuye durante el proceso de descarga perdiendo energía [25].

La energía total de un sistema de volante de inercia depende del tipo de rotor y la potencia nominal depende del motor–generador. Estos dispositivos se clasifican en: sistemas de baja velocidad y sistemas de alta velocidad.

- FES de baja velocidad: La mayoría de los diseños de baja velocidad funcionan a 10,000 rpm o menos y suelen estar fabricados con discos de acero extremadamente pesados. El eje es vertical u horizontal y puede tener cojinetes mecánicos o magnéticos.

- FES de alta velocidad: Los diseños de alta velocidad funcionan a más de 10,000 rpm, algunos a más de 100,000 rpm. Debido a estas velocidades y a los riesgos de fatiga asociados, se requieren materiales más resistentes, como compuestos de grafito o fibra de vidrio, por lo que también se necesitan cojinetes magnéticos y un eje vertical.

Los volantes de inercia también se han utilizado para la reducción de la demanda y la recuperación de energía en sistemas de transporte público alimentados eléctricamente. En comparación con otras energías renovables, la duración de estos sistemas es relativamente corta, las elevadas pérdidas por fricción y la baja densidad energética impiden que los sistemas de volante de inercia se apliquen a la gestión de la energía [26].

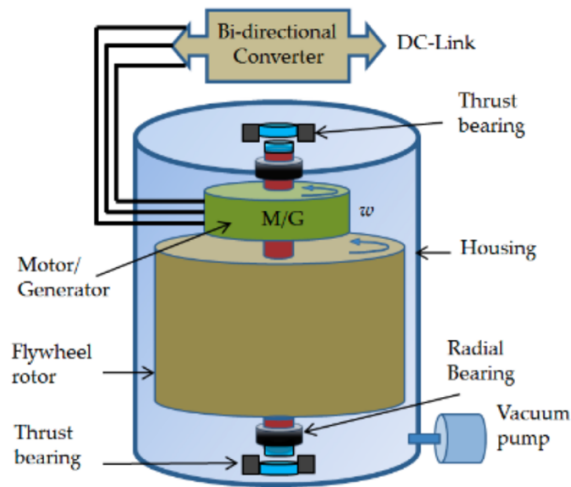


Figura 9. Diagrama esquemático de un sistema FES [27].

1.2.3 Almacenamiento térmico de energía

El almacenamiento de energía térmica (TES), utilizan materiales que pueden soportar temperaturas muy altas o temperaturas muy bajas en contenedores aislados. El calor y el frío residual que se queda en el sistema es recuperado y aplicado a la generación de electricidad mediante motores térmicos y pueden clasificarse en: sistemas de almacenamiento térmicos de baja temperatura y sistemas de almacenamiento térmicos de alta temperatura, dependiendo de si la temperatura de funcionamiento del material de almacenamiento de energía es superior a la temperatura ambiente [28].

Los principales parámetros técnicos del almacenamiento de energía térmica son el medio de almacenamiento, el intervalo de temperaturas de funcionamiento y la forma en que se lleva a cabo el intercambio de calor entre el dispositivo de almacenamiento y la fuente de calor [29].

1.2.3.1 Almacenamiento térmico de baja temperatura

Las tecnologías de baja temperatura en uso y en desarrollo incluyen: sistemas térmicos de almacenamiento de energía acuíferos (AL–TES) y sistemas térmicos de almacenamiento de energía criogénicos (CES).

En los AL–TES, el agua se enfría en un frigorífico y se almacena para cubrir las necesidades de refrigeración. La cantidad de energía de refrigeración almacenada depende de la diferencia de temperatura entre el agua almacenada en el depósito, así como del agua que se aprovecha del intercambiador de calor. Estos dispositivos se utilizan para reducir los picos de las cargas de refrigeración comercial e industrial durante el día [30].

Los CES son considerados como una mejor alternativa de TES de baja temperatura, estos utilizan una fuente criogénica, (por ejemplo, N líquido o aire líquido) que se genera a partir de fuentes renovables o incluso mediante trabajo mecánico directo de una turbina hidráulica o eólica (la electricidad se almacena). Los CES también pueden proporcionar refrigeración directa a unidades de aire acondicionado y funcionar como fuente de energía para vehículos, estos presentan una densidad energética relativamente alta de 100 – 200 Wh/kg, un bajo costo por unidad de energía, y tener un periodo de almacenamiento relativamente largo. Sin embargo, la eficiencia de los CES es relativamente baja, es decir de un 40% [31, 32].

1.2.3.2 Almacenamiento térmico de alta temperatura

Las tecnologías de alta temperatura en uso y en desarrollo incluyen: sistemas térmicos de almacenamiento de energía de sales fundidas y líquidos iónicos (RTIL) y sistemas térmicos de almacenamiento de energía de materiales de cambio de fase (PCM).

Los RTIL son dispositivos que cuentan en su interior con sales orgánicas a una presión de vapor despreciable en el intervalo de temperatura pertinente y una temperatura de fusión inferior a 25 °C. Se ha propuesto esta tecnología para el almacenamiento de energía, que tienen el potencial de almacenarse a altas temperaturas sin descomponerse [33].

Los PCM son materiales que cambian de fase en función de la temperatura de la fuente de aporte térmico. El elevado "calor latente" en un cambio de fase ofrece la posibilidad de densidades de almacenamiento de energía más elevadas que el almacenamiento de materiales de alta temperatura sin cambio de fase. Dado que se produce un cambio de fase sólido/líquido, se necesita un medio de transferencia de calor para trasladar el calor de la fuente al PCM [34].

1.2.4 Almacenamiento de energía electroquímica

El almacenamiento de energía electroquímica consta del almacenamiento de energía como potencial químico de reactivos meta estables que pueden reaccionar entre sí produciendo una liberación neta de energía. El almacenamiento de energía en forma electroquímica tiene dos ventajas inherentes. La alta densidad energética de un sistema químico permite un almacenamiento compacto, generalmente de bajo costo, y un fácil transporte de la energía, y se convierte fácilmente en otras formas de energía útiles mediante diversos métodos y dispositivos [35].

1.2.4.1 Celdas de combustible

Las celdas de combustible son consideradas dispositivos electroquímicos, estos presentan un flujo continuo de combustible y oxidante llevando a cabo una reacción química que da lugar a los productos que se suministran de forma directa, es decir, corriente eléctrica a un circuito externo. El proceso electroquímico que tiene lugar en las celdas de combustible son de alta eficiencia y mínimo impacto ambiental. En general, la eficiencia energética de una pila de combustible está entre 40 – 60 %, y puede llegar hasta un 85 – 90 %, si se almacena el calor residual para su uso [36].

1.2.4.2 Celdas de combustible de hidrógeno

Los sistemas de almacenamiento de energía basados en el hidrógeno están recibiendo cada vez más atención en la actualidad, especialmente en relación con su integración con fuentes de energía renovables. Una celda de combustible de hidrógeno utiliza hidrógeno y oxígeno para producir electricidad y agua, como se muestra en la Figura 10. Los elementos esenciales comprenden una unidad electrolizadora, para convertir la entrada de energía eléctrica en hidrógeno, el propio sistema de almacenamiento de hidrógeno y un sistema de conversión de la energía del hidrógeno, para volver a convertir la energía química almacenada en energía eléctrica [37]. Las celdas de combustible de hidrógeno presentan una serie de ventajas intrínsecas, como su alta densidad energética (0.6 – 1.2 kWh/kg), la independencia de la velocidad de carga, descarga y almacenamiento del sistema y su construcción modular. Las celdas de combustible de hidrógeno se encuentran actualmente en desventaja en cuanto a costos (6 – 20 dolares/kWh) y también de una eficiencia de ida y vuelta baja (20 - 50%) [38].

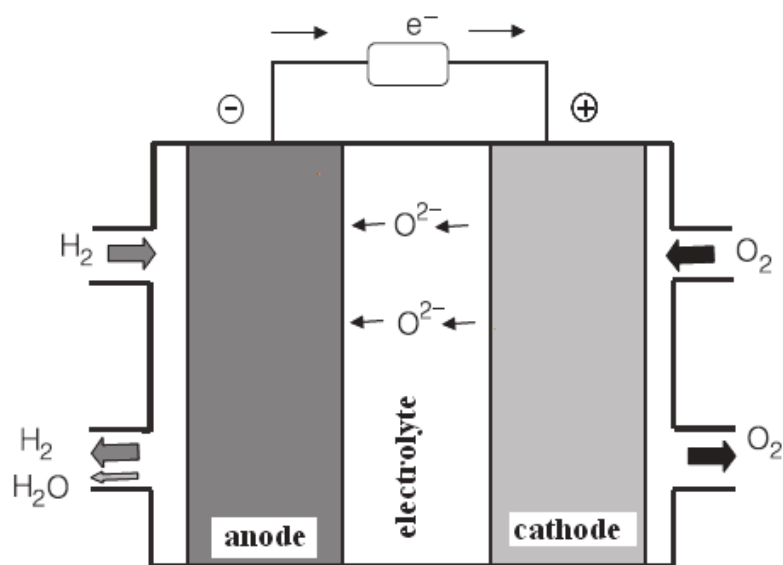


Figura 10. Esquema gráfico de una celda de combustible de hidrógeno [39].

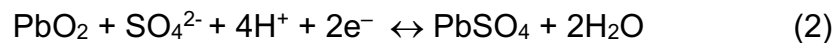
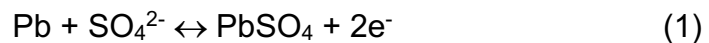
1.2.4.3 Baterías

Los acumuladores de energía, mayormente conocidos como baterías, son dispositivos que se componen de electrodos positivos (cátodo), electrodos negativos (ánodo) y un electrolito soporte que permite el flujo de iones. El flujo o paso de iones de un electrodo a otro permite la generación de corriente continua para alimentar circuitos eléctricos. El funcionamiento de un acumulador se basa en un proceso reversible llamado “redox”, donde uno de los componentes se oxida, es decir, pierde electrones y el otro se reduce, es decir, gana electrones, al llevar a cabo dicho proceso los materiales de la celda electroquímica cambian su estado de oxidación [40].

1.2.4.3.1 Baterías Plomo-Ácido

Las baterías de Pb – Ácido, han sido de las más implementadas en la industria automotriz, están constituidas por dos electrodos de plomo, que se encuentran sumergidas en una disolución de H_2SO_4 , como se muestra en la Figura 11. El funcionamiento de las baterías Pb – Ácido, es el siguiente: durante el proceso de carga, el $PbSO_4$ se reduce a Pb metálico en el cátodo, mientras que en el ánodo se forma PbO_2 y durante la descarga el PbO_2 , que ahora actúa como cátodo, se reduce a $PbSO_4$, mientras que el Pb elemental se oxida en el ánodo para dar nuevamente $PbSO_4$. Los electrones intercambiados se aprovechan en forma de corriente eléctrica por un circuito externo [40].

Los procesos elementales que ocurren en el interior de la batería Plomo-Ácido se representan en las ecuaciones 1 y 2 correspondientes:



Las ventajas que tienen este tipo de baterías es que son de bajo costo, así como la fabricación de estas son sencillas, en cambio las desventajas que presentan son que no admiten sobrecargas ni descargas profundas, viendo seriamente disminuida su vida útil, son altamente contaminantes y de baja densidad de energía de unos 30 Wh/kg [41].

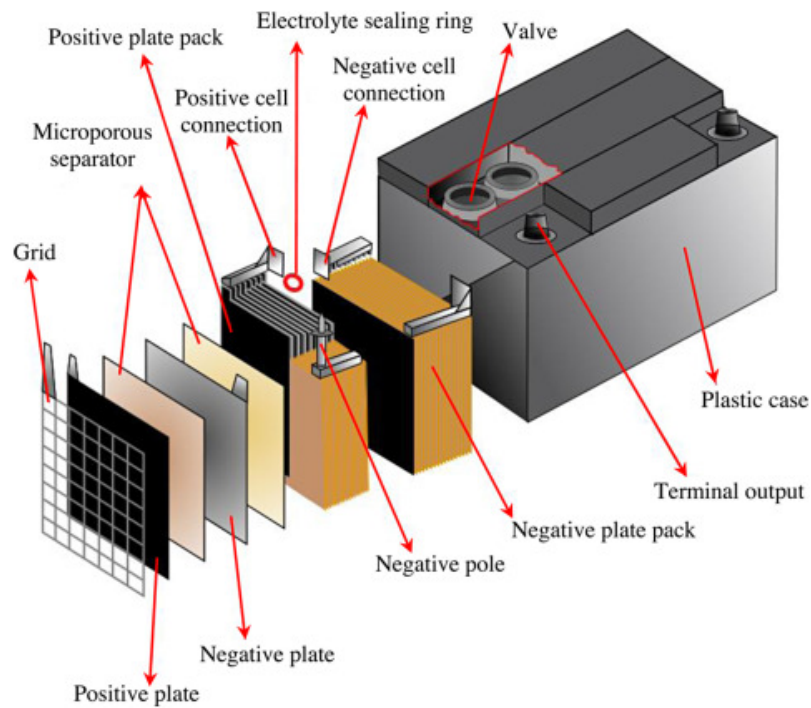
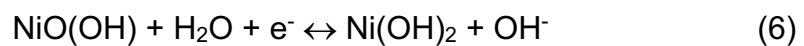
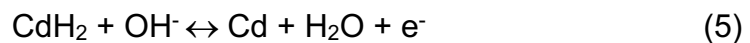
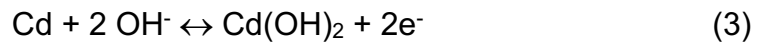


Figura 11. Diagrama explosionado de una batería Pb – Ácido [42].

1.2.4.4 Baterías Niquel – Cadmio

Las baterías de Ni – Cd contienen un cátodo de $\text{Ni}(\text{OH})_3$, un ánodo de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, un separador y un electrolito de KOH . Como se ilustra en la Figura 12, los electrodos, se encuentran aislados entre sí por el separador, enrollándose en forma de espiral dentro de la caja. Esta configuración permite recargar la batería una vez está agotada, para su reutilización [43].

Los procesos elementales que trascurren en las baterías Ni – Cd suceden de acuerdo a las ecuaciones 3 – 6, respectivamente:



Las baterías de Ni – Cd tienen una alta densidad energética (50 – 75 Wh/kg), una gran fiabilidad, pero una vida útil relativamente baja (2,000 – 2,500 ciclos). El principal inconveniente de este tipo de baterías es su costo relativamente elevado (1,000 dolares/kWh) debido al costoso proceso de fabricación. El Cd es un metal tóxico, por lo que su eliminación plantea problemas al medio ambiente. Las baterías de Ni – Cd también sufren el "efecto memoria", por lo que sólo se cargan completamente tras una serie de descargas completas [44].

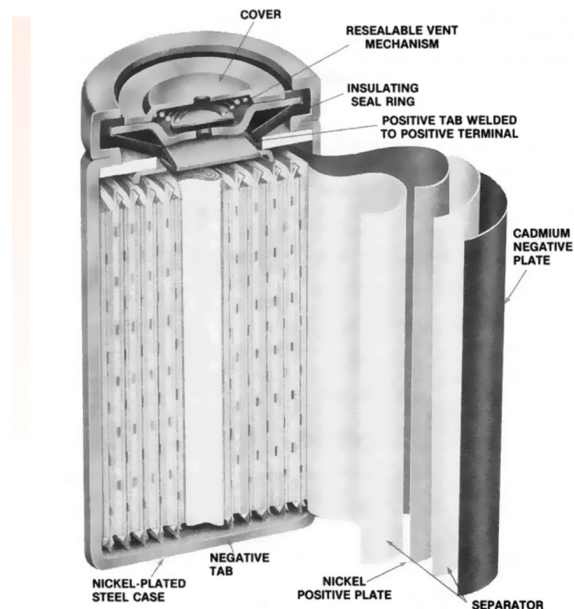


Figura 12. Diagrama esquemático de batería Ni – Cd [45].

1.2.4.5 Baterías Sulfuro – Sodio

Las celdas electroquímicas de Na – S forman parte de una categoría única de baterías denominadas dispositivos de "sales fundidas" ya que sus electrodos están fundidos y funcionan a temperaturas en torno a los 300 °C. Son conocidas por su larga vida útil, su buena eficiencia energética y su energía específica, siendo tres o cuatro veces mejor que las baterías de Pb – Ácido [46].

Una pila de Na – S, como se muestra en la Figura 13, consta de un cátodo compuesto de S₂ en estado líquido, es decir, se encuentra fundido y Na líquido (fundido) en el ánodo de la batería, como materiales activos separados por un electrolito cerámico sólido de β – Al₂O₃. En el proceso de carga, el electrolito sólo deja pasar los iones de Na⁺ y se combina con el S₂ para formar polisulfuros de sodio. Durante la descarga, los iones de Na⁺ fluyen a través del electrolito y los electrones fluyen en el circuito externo de la batería produciendo 2.0 V [47].

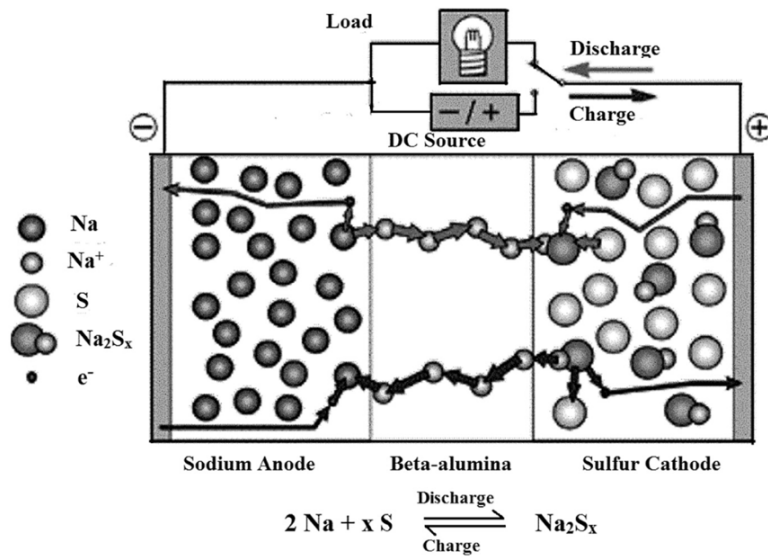
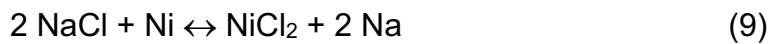


Figura 13. Diagrama esquemático de una batería Na – S [47].

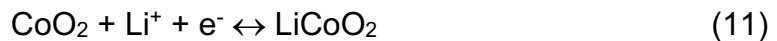
Los procesos elementales que trascurren dentro del funcionamiento de la batería Na – S, se representa con las ecuaciones 7 – 9 correspondientes:



1.2.4.6 Baterías de ion Litio

Las baterías de ion Litio, se han vuelto muy popular debido a que se encuentran en los dispositivos electrónicos que se usan en el día a día, se han convertido en una opción para solucionar el problema de almacenamiento de energía. Las celdas electroquímicas de ion Litio cuentan con un cátodo de LiCoO_2 , un ánodo de C (grafito), una membrana separadora hecha de PVP, así como de un electrolito de LiPF_6 disuelto en solventes orgánicos [48]. El proceso de funcionamiento de las baterías de ion Litio es el siguiente: en el proceso de carga, los átomos de Li en el cátodo se convierten en iones Li^+ y migran por el electrolito hacia el ánodo de grafito, donde se combinan con electrones externos y se depositan entre las capas del alotropo de carbono en forma de átomos de Li como se ilustra en la Figura 14. Este proceso se invierte durante la descarga [49].

Los procesos elementales que trascurren en una batería de ion Litio, se representan en las ecuaciones 10 – 13, respectivamente:



Dentro de las ventajas de este tipo de baterías, es que cuentan con una densidad energética de 75 – 200 Wh/kg y una vida útil de hasta 10,000 ciclos. Una de las problemáticas de las baterías de ion Litio es su elevado costo (> 600 dolares/kWh), debido al embalaje especial y a los circuitos internos de protección contra sobrecargas [50].

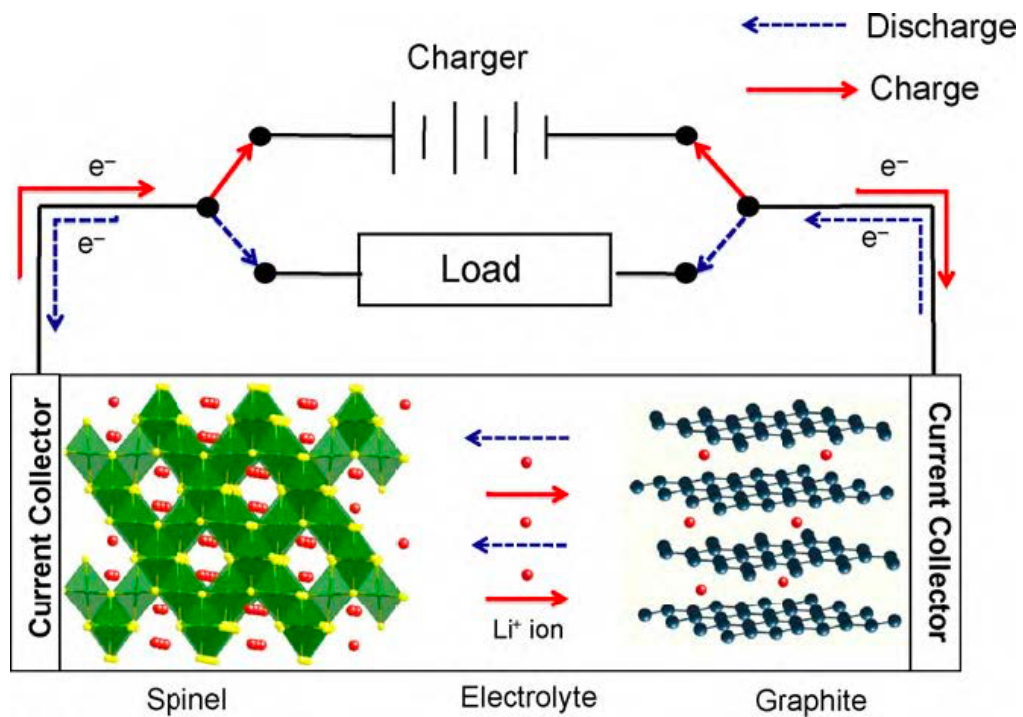


Figura 14. Funcionamiento interno de una batería de ion Litio [51].

1.3 Materiales alternativos

Las investigaciones actuales se han centrado en la búsqueda y el desarrollo de nuevos materiales alternativos para su implementación como ánodo de baterías, como lo son los alotropos de carbono, los cuáles incluyen: el GO, el rGO, los CNT, así como los fulerenos [52]. Además, se han utilizado otra clase de materiales como: aleaciones metálicas de Litio, conocidas como aleaciones LiM; donde M puede ser: Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb y Bi [53]; óxidos de metales de transición [54], y sulfuros de metales de transición [55], estos últimos han presentado un gran interés, principalmente por su elevada capacidad teórica, su mayor estabilidad de ciclo y han demostrado ser candidatos prometedores para materiales electroquímicamente activos en baterías de iones de Li.

1.4 Características del Bi_2S_3

El Bi_2S_3 , es un semiconductor que forma parte de los sulfuros de metales de transición, con estructura de capas, que cristaliza en un sistema ortorrómbico y un grupo espacial Pbnm, en la Figura 15, se presenta la estructura cristalina del semiconductor calcogenuro, este material ha tenido gran interés debido a su bajo costo, su gran abundancia natural, su baja toxicidad y sus excelentes propiedades electroquímicas (625 mAh/g y 4,250 mAh/mL) por todo lo anterior, el Bi_2S_3 es un material muy prometedor para el desarrollo de electrodos de baterías de iones de Litio [56].

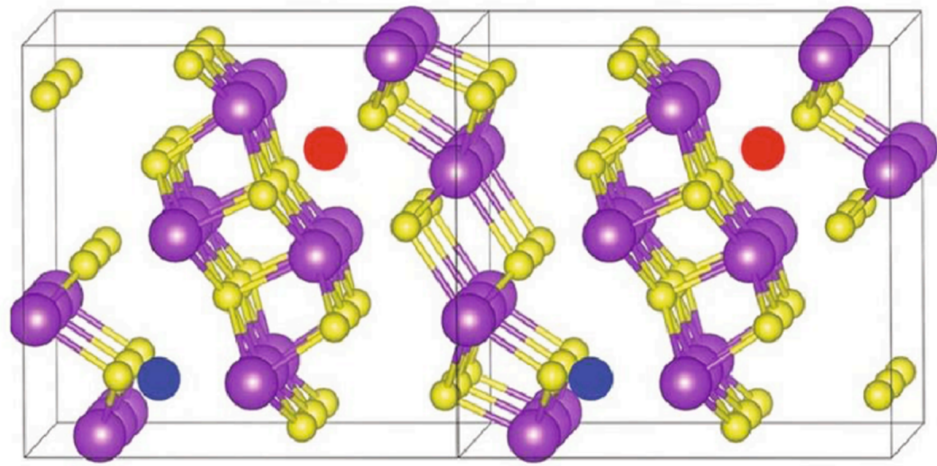


Figura 15. Estructura cristalina ortorrómbica del Bi₂S₃ [56].

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta el análisis de las investigaciones más relevantes en la obtención del rGO, el Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. Además, se plantea la hipótesis del proyecto; los objetivos y metas a cumplir con el presente trabajo de investigación.

2.1 Antecedentes.

2.1.1 Óxido de grafeno reducido (rGO)

En el 2018 K. K. H. De Silva, *et al.* llevaron a cabo la síntesis del GO, oxidando el grafito por la metodología de Hummers y llevando a cabo la reducción con $C_6H_8O_6$ (AA), siendo este un agente reductor sustentable. Se llevó a cabo el análisis por DRX de los materiales preparados a diferentes tiempos (grafito, GO y rGO), se observó una señal intensa a $2\theta = 26.6^\circ$ con un espaciado entre capas de 3.35 \AA y durante la oxidación del grafito se desplazó la señal hacia el azul a 9.50° , dando lugar a un espaciado entre capas de 9.30 \AA debido a la intercalación de grupos funcionales de oxígeno (epoxi e hidroxilo). Con el aumento del tiempo de reducción, se observó el desplazamiento hacia arriba del pico de GO dando simultáneamente un amplio pico centrado en aproximadamente $2\theta = 25.0^\circ$ debido a la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno y la consiguiente restauración de los enlaces $C = C$. A partir de los compuestos rGO1 – rGO4, ambos picos de GO y rGO coexisten dando lugar a mezclas de GO y rGO con diferente espaciado entre capas y resultando en un valor medio de 3.58 \AA para el pico ancho del rGO. Los autores realizaron análisis por espectroscopia Raman, el grafito presentó un pico prominente a 1578 cm^{-1} (banda G) correspondiente a dominios de carbono sp^2 , un pico débil a 1345 cm^{-1} (banda D) correspondiente a carbonos sp^3 , defectos estructurales o planos de borde y otro pico a $2,713 \text{ cm}^{-1}$ (pico G' con dos componentes). En el GO, la banda G se desplazó hacia la izquierda hasta 1585 cm^{-1} y la banda D se intensificó debido a la formación de grupos funcionales de oxígeno. La relación de intensidad de las bandas D y G (I_D/I_G) es una estimación del nivel de desorden en la estructura gráfica. Esta relación incrementó a 0.92 (para el GO) y hasta 1.12 (para el rGO6) tras la reducción, los picos se volvieron más agudos. Esto podría deberse a la formación de dominios sp^2 de menor tamaño/rGO en mayores cantidades o a la mayor fracción de bordes de grafeno. Sin embargo, el pico D resultó ser más agudo en el rGO6 en comparación con el GO como resultado de la eliminación de elementos amorfos durante la reducción.

Las micrografías por MEB mostraron los cambios morfológicos del grafito, el GO y el rGO que tuvieron lugar durante los procesos de oxidación y reducción. El grafito presentó una estructura en capas bien definida con bordes afilados. Por otro lado, el GO exhibió láminas exfoliadas reapiladas con bordes ondulados. La naturaleza apilada del GO se ha producido después del secado y ha desaparecido al aumentar el tiempo de reducción. También se observó que las láminas se desgarraron, dando lugar a láminas en forma de velo con bordes ondulados, pero con una morfología bien exfoliada y una naturaleza más porosa. La reducción acompañada de una agitación vigorosa provocó el aumento de la naturaleza porosa en el rGO con el tiempo [57].

En 2018 E. Jaafar, *et al.* prepararon GO mediante un método químico y rGO mediante tratamiento térmico. Las películas delgadas de GO y rGO se recubrieron sobre un sustrato de vidrio mediante el método de *drop casting*. Las películas delgadas de GO y rGO se caracterizaron por MEB, las micrografías revelaron la existencia de una estructura arrugada en el GO. Esto se debe a la exfoliación del grafito para convertirse en GO y da lugar a la deformación tras la exfoliación y en las micrografías del rGO se presentó una estructura plegada y arrugada, debido a las pérdidas de grupos funcionales de oxígeno. Los autores llevaron a cabo análisis ópticos de FT – IR, el GO presentó un pico amplio entre $3,600\text{ cm}^{-1}$ y $2,800\text{ cm}^{-1}$ en el espectro IR debido al modo de estiramiento O – H del carboxilo. Así mismo, el GO exhibió los picos de absorción correspondientes al estiramiento O – H ($3,290\text{ cm}^{-1}$) que se superpone al estiramiento O – H del $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, debido a la presencia de moléculas de H_2O absorbidas y grupos OH^- y la señal localizado a $1,633\text{ cm}^{-1}$ se asoció con enlaces aromáticos C = C. La presencia de los grupos funcionales carboxílico y carbonilo mostró el éxito de la oxidación del grafeno.

En los espectros del rGO, la intensidad del grupo $-OH$ disminuyó en comparación con el GO. Esto se debe a la reducción del GO con una temperatura elevada de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a la reducción de las propiedades de hidrofiliidad del GO. Como se observó en el espectro IR, las intensidades de carbonilo y carboxilo en el rGO disminuyeron en comparación con el GO. Esto se debe a la reducción de los grupos funcionales de oxígeno en el GO [58].

2.1.2 Sulfuro de Bismuto (Bi_2S_3)

En 2017 S. Liu, *et al.* reportaron la síntesis de nano estructuras de Bi_2S_3 similares al crisantemo como material anódico de alto rendimiento para el almacenamiento de Litio. Los autores trabajaron con $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ como fuente de iones S^{2-} así como de $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$, como agente complejante, la reacción de los componentes se llevó a cabo en un baño de aceite a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min y obtuvieron como resultado un precipitado de color café oscuro. Los autores realizaron análisis por DRX y el material presentó la fase ortorrómbica del Bi_2S_3 con parámetros de red de $a = 11.149\text{ \AA}$, $b = 11.304\text{ \AA}$, y $c = 3.981\text{ \AA}$, las señales obtenidas coinciden con la ficha estándar JCPDS n.º 17-0320 y no se detectaron picos característicos de ninguna otra fase, lo que indica la elevada pureza del Bi_2S_3 . Las imágenes por MEB del material mostraron una morfología similar a la de los crisantemos uniformes, con un diámetro medio de $\sim 500\text{ nm}$. Los pétalos de los crisantemos presentaron una longitud de $\sim 200\text{ nm}$ y un diámetro de $\sim 200\text{ nm}$. Posteriormente, se comprobaron las propiedades de almacenamiento de Litio del Bi_2S_3 tipo crisantemo, los electrodos mostraron una capacitancia de 713 mAh/g a una densidad de corriente de 0.1 A/g , y de 612 mAh/g a 0.2 A/g . A densidades de corriente superiores de 0.5 , 1 , 2 y 5 A/g , siguieron presentando capacidades de 500 , 401 , 325 y 251 mAh/g , respectivamente. Con una densidad de corriente de 0.5 A/g , las primeras capacidades específicas de carga y descarga del electrodo fueron de 491 mAh/g y 874 mAh/g , respectivamente. [59].

En el 2019 P. Kumari, *et al.* prepararon nano estructuras en forma de flor de Bi_2S_3 por medio de la ruta de síntesis hidrotérmal, utilizando como fuente de S la $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$. Por medio de un análisis de DRX verificaron la formación de nano estructuras de Bi_2S_3 , todas las señales de difracción se indexaron a la fase ortorrómbica del Bi_2S_3 junto con algunas trazas de Bi_2O_3 . Los parámetros de red del material preparado resultaron ser de $a = 11.15 \text{ \AA}$, $b = 11.30 \text{ \AA}$ y $c = 3.98 \text{ \AA}$, coincidiendo con los valores de la base de datos JCPDS. Los estudios morfológicos por MEB confirmaron la estructura en forma de flor del Bi_2S_3 , formada por nano varillas con un diámetro entre 10 – 150 nm y con una longitud en el rango de 150 – 400 nm. El perfil electroquímico de carga – descarga galvanostática de las nanoestructuras mostraron resultados interesantes, con una capacitancia de carga y descarga de 494 mAh/g y 685 mAh/g, respectivamente a 125 °C. Las capacidades de carga y descarga fueron de 352 mAh/g y 375 mAh/g tras aplicar 50 ciclos [60].

A Moysowicz, *et al.* en el año 2019, llevaron a cabo un método sencillo de precipitación química en un solo paso para la preparación del Bi_2S_3 a $T = 0, 25$ y 75 °C , trabajando con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ como fuente precursora de iones S^{2-} . Se llevó a cabo el análisis por DRX, el Bi_2S_3 exhibió los picos de difracción característicos del material y estos se correlacionan con la fase ortorrómbica. No se observaron impurezas en los materiales sintetizados mediante el método de precipitación propuesto con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Posteriormente, se realizaron análisis por XPS, los espectros de sondeo revelaron señales que fueron asignadas al Bi y al S, se observaron distorsiones en los picos $\text{Bi } 4f^{7/2}$ y $\text{Bi } 4f^{5/2}$ indicando una composición heterogénea de la superficie del Bi_2S_3 , así mismo los autores también observaron dos picos adicionales en la región Bi 4f en la unión energética de 164.7 y 159.4 eV que se pueden atribuir a la aparición de Bi_2O_3 . La región ampliada de S 2p reveló los picos de $\text{S}^{2p 3/2}$ a 161.1 eV y $\text{S}^{2p 1/2}$ a 162.2 eV. Estas señales de doblete confirmaron el estado de valencia primario del azufre como S^{2-} .

Las imicrografías por MEB del Bi_2S_3 , presentaron la morfología de flor formada por nano varillas. Las nano varillas del Bi_2S_3 sintetizado a $75\text{ }^\circ\text{C}$ exhibieron una longitud superior a $5\text{ }\mu\text{m}$, mientras que el diámetro se observó en el rango de $100 - 200\text{ nm}$. El Bi_2S_3 sintetizado a $75\text{ }^\circ\text{C}$ mostró una capacitancia específica de 457 mAh/g a 1 A/g de densidad de corriente en una solución de KOH 6 M como electrolito. Además, el material preparado a $75\text{ }^\circ\text{C}$ mantuvo el mejor valor de capacitancia a una gran densidad de corriente de 20 A/g , en comparación con el Bi_2S_3 sintetizados a las temperaturas de $0\text{ }^\circ\text{C}$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$ [61].

En el 2019 H. Yue, *et al.* obtuvieron con éxito Bi_2S_3 con una morfología similar a la hierba de limón mediante un crecimiento solvotermal, utilizando $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ como fuente precursora de S, seguido de una posterior calcinación. Las micrografías por MEB exhibieron esferas uniformes de Bi_2S_3 con un diámetro exterior de $3 - 5\text{ }\mu\text{m}$. Los autores observaron una vista panorámica de esta muestra sólida al aumentar la magnificación de la imagen, revelando las estructuras en forma de hierba de limón, compuestas por nano varillas de $\sim 100\text{ nm}$ de diámetro, y extruidas hacia fuera a lo largo de la dirección radial. El patrón típico de DRX del material preparado presentó los picos de difracción muy definidos que corresponden a los planos (130) y (211), identificándose el material como fase ortorrómbica del Bi_2S_3 con respecto a la ficha JCPDS nº 17-0320. Cuando se empleó como material anódico en baterías de iones de Litio, el Bi_2S_3 mostró una capacidad reversible de 686 mAh/g a una densidad de corriente de 200 mA/g tras 150 ciclos. Cuando se aumentó la densidad de corriente a $2,000\text{ mA/g}$, el Bi_2S_3 proporcionó una capacitancia específica de más de 400 mAh/g después de 500 ciclos [62].

2.1.3 Sulfuro de bismuto con óxido de grafeno reducido.

En el 2013 Z. Zhang, *et al.* desarrollaron una ruta sencilla de un solo paso para sintetizar compuestos de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$ por el método hidrotermal. El GO lo prepararon utilizando la metodología de Hummers y el Bi_2S_3 lo obtuvieron utilizando el $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y la $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ como fuente precursora de iones Bi^{3+} y S^{2-} . Los compuestos de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$ mostraron señales de difracción intensas, en los planos (130) y (211), la introducción del GO no influyó en la fabricación de la nanoestructura de Bi_2S_3 . Los compuestos obtenidos se analizaron por espectroscopía Raman, confirmando la presencia de Bi_2S_3 como del rGO, se observaron dos picos característicos de las bandas D y G del GO y de los compuestos $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$ en torno a $1,354 \text{ cm}^{-1}$ y $1,585 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Además, en los espectros Raman del Bi_2S_3 puro y del $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$, el pico observado en torno a 970 cm^{-1} se atribuye al Bi_2S_3 , confirmando la presencia tanto de Bi_2S_3 como del rGO en los compuestos obtenidos. Las micrográficas por MEB de los compuestos de Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$ revelaron que las partículas de Bi_2S_3 son de tamaño nanométrico con una longitud de $\sim 100 \text{ nm}$, y las nanopartículas están bien ancladas en las láminas de rGO. Las pruebas electroquímicas mostraron que el compuesto $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$ exhibió una extraordinaria capacitancia de $1,073.1 \text{ mAh/g}$ con una excelente estabilidad cíclica y una elevada capacidad de tasa en comparación con las partículas de Bi_2S_3 puro preparadas por una ruta similar en ausencia de GO [63].

En el 2018 A. K. Noordeen, *et al.* llevaron a cabo la síntesis de nanoestructuras compuestas de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ mediante un método hidrotermal de un solo paso. Los autores utilizaron la metodología de Hummers para la obtención del rGO y la $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ como precursor de iones S^{2-} para la síntesis del Bi_2S_3 . El análisis de DRX reveló la cristalinidad de los materiales preparados, presentando señales en valores de $2\theta = 25.2^\circ$, 25.9° , 28.9° , que corresponden a los planos (130), (211), (221), (231), (141), (431) y (531), respectivamente.

De acuerdo con lo anterior se obtuvo una estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial Pbnm con respecto a la ficha JCPDS nº 17-0320. Los autores observaron las imágenes típicas de MEB del compuesto de GO, presentando una morfología arrugada y apilada de las láminas de grafeno; las imágenes del Bi₂S₃ a diferente resolución, exhibieron una morfología de flor jerárquica. El tamaño de la morfología en forma de flor es de ~ 1 µm y con respecto al Bi₂S₃@rGO presentó una morfología mixta, formada por la interacción química entre la lámina de grafeno y el Bi₂S₃. El estado de valencia y el análisis elemental del GO y del compuesto Bi₂S₃/rGO se analizaron mediante XPS. El espectro de sondeo del GO y del compuesto Bi₂S₃/rGO confirmó la presencia de los elementos C, Bi y S. El espectro exhibió los picos de alta resolución a 158.5 y 163.8 eV correspondientes al Bi 4f^{7/2} y Bi 4f^{5/2}, respectivamente. El espectro también presentó señales de C 1s del GO con picos deconvolucionados a 285.1, 287.2, 290.4 y 292.0 eV, respectivamente, debido a la respuesta de las funcionalidades C = C, C = O, π - π* y C - OH. Además, el espectro de C 1s presentó los picos deconvolucionados a 284.8, 286.2 y 288.9 eV en el compuesto Bi₂S₃/rGO que corresponden al C = C, C - O - C y O - C = O, respectivamente. En los espectros Raman del GO y del compuesto Bi₂S₃/rGO se presentaron los picos característicos del GO a 1,336.7 y 1,593.7 cm⁻¹, que corresponden a la banda D y a la banda G, respectivamente. Del mismo modo, en el compuesto Bi₂S₃/rGO se observaron las bandas D y G a 1,330.9 y 1,577.3 cm⁻¹, respectivamente. Así mismo, los valores I_D/I_G calculados de los compuestos de GO y del Bi₂S₃/rGO fueron de 0.86 y 0.71. El electrodo compuesto de Bi₂S₃/rGO alcanzó capacitancias específicas cinco veces superiores, de 680.6 mAh/g a una densidad de corriente de 1 A/g, en comparación con el Bi₂S₃ puro que resultó ser de 152.23 mAh/g a 1 A/g, respectivamente [64].

En el 2020 Z. Li, *et al.* prepararon con éxito nano varillas de Bi_2S_3 alojados en nanohojas de rGO ($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO}$, BSG) utilizando la estrategia de pirólisis a partir de precursores moleculares de Bi y S. Las muestras sintetizadas se caracterizaron por DRX para obtener información detallada sobre la estructura cristalina. La cristalinidad de la muestra incrementó con el aumento de la temperatura de pirólisis. La muestra de BS y de BSG-400 presentaron la misma posición de las señales, lo que demostró que la adición de GO no afectó a la estructura cristalina del Bi_2S_3 . No se observaron picos de difracción a $20 - 30^\circ$ en las muestras BSG, debido al bajo contenido de grafeno en las mismas. Todas las muestras se sometieron a ensayos de espectroscopía Raman para obtener información estructural. Se observaron tres picos a 960, 1,349 y 1,581 cm^{-1} en las muestras obtenidas por pirólisis, que corresponden al fonón superficial del Bi_2S_3 y a las bandas D y G del rGO, respectivamente. Para determinar el estado de valencia y el contenido relativo de los elementos superficiales se llevó a cabo el análisis por XPS, en la muestra BSG-400, se observaron las señales de los elementos C, Bi, S, y N. En el espectro XPS de alta resolución de Bi 4f y S 2p; las señales intensas a 158.5 y 164.0 eV corresponden a $4f^{7/2}$ y $4f^{5/2}$ de Bi^0 , y los picos más débiles a 159.0 y 164.6 eV corresponden a los $4f^{7/2}$ y $4f^{5/2}$ de Bi^{3+} . Se observó una señal con menor intensidad a 161.2 eV correspondiendo a la órbita 2p de S^2 . En el espectro C 1s, las dos bandas centradas en 284.8 y 285.3 eV representan enlaces C – C y C – S, respectivamente, lo que sugiere interacciones covalentes entre el grafeno y el Bi_2S_3 . El pico a 286.4 eV corresponde al enlace C – O debido a la oxidación superficial parcial de la muestra. Las capacidades de descarga proporcionadas por el electrodo BSG-400 son de 809 a 522 mAh/g a densidades de corriente de 0.1 a 1.5 A/g. Además, la capacitancia específica se mantuvo en 666 mAh/g cuando la densidad de corriente se restablece a 0.1 A/g. El compuesto BSG-400 y BS, se probaron en el intervalo de densidad de corriente de 0.2 – 2 A/g, las capacidades de descarga de los compuestos BSG-400/BS, presentaron los valores de 657/416 mAh/g, 548/175 mAh/g, 462/133 mAh/g, 396/124 mAh/g, 326/120 y 448/176 mAh/g a densidades de corriente de 0.2, 0.5, 1, 1.5, 2 y 5 A/g, respectivamente [65].

2.2 Análisis crítico

Se ha reportado la síntesis de Bi_2S_3 por la técnica hidrotérmal, solvotérmal, pirólisis, precipitación química entre otras. Estas técnicas requieren de altas presiones, altas temperaturas y equipo sofisticado. Además, se han utilizado varios precursores de azufre peligrosos e insalubres para el medio ambiente como: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$, el Na_2S , entre otros. La propuesta de este proyecto es la síntesis de un compuesto de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por una ruta de síntesis sustentable y escalable a nivel industrial como lo es el método de co – precipitación.

2.3 Aportación científica

Desarrollo de electrodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ y su evaluación de las propiedades electroquímicas para su potencial aplicación en baterías de ion Litio.

2.4 Hipótesis

Las propiedades electroquímicas del Bi_2S_3 sintetizado por el método de precipitación química mejoran con la incorporación del rGO en la matriz química del material.

2.5 Objetivos y Metas

2.5.1 Objetivo general

Desarrollar electrodos de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por el método de serigrafía.

2.5.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el rGO por el método de Hummers.
- Sintetizar el Bi_2S_3 por el método de precipitación química.
- Sintetizar el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por el método de co – precipitación química.
- Realizar tratamiento térmico a 220 °C para obtener la fase cristalina del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.
- Caracterizar el rGO por medio de DRX, espectroscopía Raman, MEB – EDX, y XPS.
- Caracterizar el Bi_2S_3 por medio de adsorción de Nitrógeno, DRX, ERD – UV – Vis, espectroscopía Raman, MEB – EDX y XPS.
- Caracterizar el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por adsorción de Nitrógeno, DRX, ERD – UV – Vis, espectroscopía Raman, MEB – EDX y XPS.
- Desarrollar electrodos de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por el método de serigrafía.
- Realizar mediciones electroquímicas de voltamperometría cíclica, EIE y CDG en los electrodos de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

2.5.3 Metas

2.5.3.1 Metas académicas

- Realizar una estancia de investigación

2.5.3.2 Metas profesionales

- Concluir en tiempo y forma el proyecto de investigación.
- Obtener el grado de maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

CAPÍTULO 3. MATERIALES, METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se presentan los materiales, los reactivos y los equipos utilizados para la síntesis del rGO, el Bi_2S_3 y el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. Asimismo, se presenta el método experimental utilizado para la obtención de los materiales antes mencionados y el fundamento de las técnicas de caracterización utilizadas para la medición de las propiedades de los materiales y la disposición de los residuos generados.

3.1 Síntesis del óxido de grafeno reducido

3.1.1 Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis del rGO fueron: C (grafito, 99%, < 20 μm , Sigma Aldrich), H_2SO_4 (ácido sulfúrico conc., 98 %, DEQ S.A de C.V), NaNO_3 (nitrato de sodio, ≥ 99 %, Sigma Aldrich), KMnO_4 (permanganato de potasio, 99.4 %, DEQ S.A de C.V), H_2O_2 (peróxido de hidrógeno 30 %, DEQ S.A de C.V), HCl (ácido clorhídrico ACS, Fermont), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico, DEQ S.A de C.V) y H_2O (agua destilada. DEQ S.A de C.V).

3.1.2 Síntesis del rGO por el método de Hummers

Para la síntesis del rGO se llevó a cabo la metodología propuesta por Hummers para la obtención del GO [66] y una posterior reducción química con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Comenzando con la metodología propuesta por Hummers, se llevó a cabo la oxidación del grafito, se añadieron: 25 mL de H_2SO_4 a una mezcla de 0.5 g de grafito y 0.5 g de NaNO_3 . A continuación, el sistema se dejó en agitación constante y a $T = 25$ °C para homogenizar los componentes. Posteriormente, se enfrió la mezcla a $T = 5$ °C y se dejó en agitación durante 20 min. Después, se procedió a añadir 3 g de KMnO_4 , en pequeñas porciones para mantener la temperatura del sistema, debido a que el KMnO_4 es un agente oxidante fuerte. Al finalizar la adición del KMnO_4 , se trasladó el sistema a un baño María a $T = 40$ °C y se mantuvo en agitación durante 30 min, transcurrido este tiempo, se añadieron 50 mL de H_2O destilada. Después, se calentó el sistema a $T = 90$ °C durante un periodo de 15 min. Se agregaron 150 mL de H_2O destilada adicionales y 10 mL de H_2O_2 al 30% lentamente, se presentó un cambio de color de café a amarillo, se dejó reposar con agitación por un periodo de 24 h, se decantó la solución y se procedió a añadir 90 mL de HCl .

A continuación, se dejó en reposo el sistema a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mezcla se trasladó a un baño de ultrasonido por un periodo de 1 h y se purificó realizando múltiples lavados con H_2O destilada, se utilizó la centrifuga (Centurion, modelo Pro – Xtrack 5) a 6,000 r.p.m con lapsos de 10 min. Finalmente, se secó a $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h para obtener el sólido de óxido de grafito. La exfoliación del óxido de grafito se llevó a cabo con la adición de H_2O destilada con ayuda del baño ultrasónico durante 1 h. Se procedió a secar a $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h obteniendo como producto final el GO. Para la reducción del GO se trabajó con el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ como agente reductor y se procedió a secar a $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h para obtener hojuelas de rGO [67].

3.2 Síntesis del sulfuro de bismuto y del sulfuro de bismuto con óxido de grafeno reducido.

3.2.1 Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ fueron: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de bismuto pentahidratado, cristal ACS, J. T. Baker), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosulfato de sodio anhidro, RA, Fermont), $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6$ (etilenglicol, RA, Fermont), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (alcohol etílico absoluto, ACS, Fermont), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (N, N–dimetilformamida, grado HPLC, ACS, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich), rGO (óxido de grafeno reducido, Laboratorio de Materiales 1) y H_2O (agua destilada. DEQ S.A de C.V).

3.2.2 Síntesis de Bi_2S_3 por el método de precipitación

La síntesis del Bi_2S_3 se llevó a cabo mediante la técnica de precipitación química. Se colocó la siguiente composición en un vaso de precipitado de 100 mL: 30 mL de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, 30 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.4 M y 40 mL de H_2O destilada. El vaso de precipitado se colocó encima de una manta de calentamiento a $T = 70^\circ\text{C}$ durante 2 h. El precipitado de color café oscuro que se produjo, se procedió a realizar una filtración mecánica y lavados con H_2O destilada y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. El producto filtrado se secó a $T = 60^\circ\text{C}$ durante un periodo de 24 h. Por último, se trasladó a una caja petri de vidrio y se procedió a secar a $T = 100^\circ\text{C}$ por un periodo de 24 h.

3.2.3 Síntesis del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por el método de co – precipitación

La síntesis del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ se llevó a cabo mediante la técnica de co – precipitación química. Se colocó la siguiente composición en un vaso de precipitado de 100 mL: 30 mL de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, 30 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.4 M, 20 mL de rGO 2 ppm y 20 mL de H_2O destilada. El vaso de precipitado se colocó encima de una manta de calentamiento a $T = 90^\circ\text{C}$ durante 2 h. El precipitado de color café oscuro que se produjo, se procedió a realizar una filtración mecánica y lavados con H_2O destilada y $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. El producto filtrado se secó a $T = 60^\circ\text{C}$ durante un periodo de 24 h. Después, se trasladó a una caja petri de vidrio y se procedió a secar a $T = 100^\circ\text{C}$ por un periodo de 24 h.

3.3 Desarrollo de electrodos de Bi_2S_3 y de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$

3.3.1 Materiales

Los reactivos utilizados para el desarrollo de la pasta de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ fueron: Jabón Neutro (Detergente libre de fosfatos, CTR), HCl (Ácido clorhídrico, Fermont), HNO_3 (Ácido nítrico, J. T. Baker), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Acetona, DEQ, S.A de C. V.) Bi_2S_3 (Sulfuro de bismuto, Laboratorio de Materiales 1), $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ (Sulfuro de bismuto con óxido de grafeno reducido, Laboratorio de Materiales 1), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Alcohol etílico absoluto ACS, Fermont), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (Terpineol, Sigma Aldrich), $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$ (Etil celulosa, Aldrich Chemistry), $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (Isopropanol, DEQ S.A de C.V), H_2O (Agua destilada. DEQ S.A de C.V) y sustratos de vidrio conductor ITO (Óxido de Estaño dopado con Indio, Sigma Aldrich).

3.3.2 Lavado de sustratos

Para el desarrollo de electrodos de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ se utilizaron sustratos de vidrio ITO con dimensiones de 25 x 10 mm, los cuales se colocaron en un vaso de precipitado con $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ y se traslado a un baño de ultrasonido (Fisher Scientific modelo FS30) por 15 min. Enseguida, los sustratos fueron lavados con gasa y jabón neutro y finalmente enjuagados con agua destilada hasta eliminar los restos de detergente. Posteriormente, se colocaron en un vaso de precipitado con $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ y se traslado a un baño de ultrasonido (Fisher Scientific modelo FS30) por un periodo de 15 min. Por último, los sustratos conductores se enjuagaron con H_2O destilada, y fueron secados con aire comprimido.

3.3.3 Preparación de pasta de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$

Para la obtención del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ en estado físico viscoso se utilizó el siguiente procedimiento: en un vaso de precipitado de 100 mL se agregó Bi_2S_3 o $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. A continuación, se adicionó $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Posteriormente, el sistema se dejó en agitación constante y a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 15 min. para homogenizar los componentes, transcurrido este tiempo se procedió con la incorporación de $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ a la mezcla y se dejó en agitación durante 15 min. Por otro lado, en un vaso de precipitado de 100 mL se agregó $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$. Después, se adicionó $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ y se homogenizó la mezcla llevando a cabo una agitación constante durante 15 min. Por último la solución de $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$ se trasladó a la solución del Bi_2S_3 y/o $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se dejó el sistema en agitación durante 30 min y se llevó a cabo un calentamiento a $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 2 h para la posterior evaporación de los solventes y obtener como producto la pasta del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ [68].

3.3.4 Método de serigrafía

Para el desarrollo de electrodos de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ se utilizaron los sustratos conductores lavados previamente, así como, el material de interés preparado en forma de pasta. El depósito se realizó sobre sustratos de vidrio ITO utilizando la metodología de impresión por plancha como se ilustra en la Figura 16: Como primer paso se realizó una plantilla del sustrato conductor en donde se desea impregnar el material de interés y se ajustó el sustrato ITO previamente lavado sobre la base de la malla para serigrafía. Después, se procedió a limpiar la malla de serigrafía con $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ por ambos lados. A continuación, se procedió con la aplicación de la pasta de Bi_2S_3 y/o $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ sobre la malla para serigrafía, prensando la pasta sobre el sustrato ITO por medio del pistilo. Por último, se trasladó el sustrato ITO con la capa del material de interés encima de una plancha de calentamiento a $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min y se procedió a realizar el mismo procedimiento hasta obtener 10 capas del material de interés.

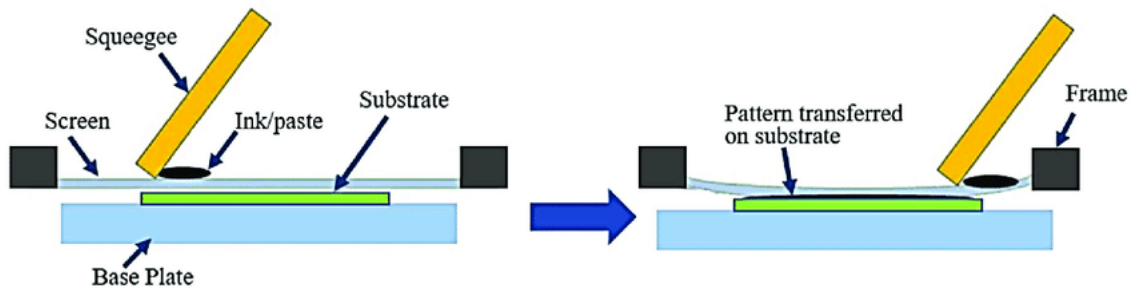


Figura 16. Representación gráfica del método por serigrafía [69].

3.4 Tratamiento térmico

El Bi_2S_3 y el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ en forma de polvo fueron tratados térmicamente con una mufla (Thermo Scientific modelo TD1545M) a $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$ a una presión de 760 Torr por un tiempo de 1 h. Posteriormente, los electrodos desarrollados de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ fueron tratados térmicamente con una mufla (Thermo Scientific modelo TD1545M) a $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$ a una presión de 760 Torr por un periodo de 1 h. La temperatura de tratamiento térmico fue seleccionada en base al diagrama de fases binario (Bi – S) como se presenta en la Figura 17. De acuerdo con el diagrama de fases antes mencionado, el Bi_2S_3 se forma con un 40 % atómico de Bi y 60 % atómico de S. Al finalizar el tratamiento térmico, el Bi_2S_3 y el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ se almacenarán en tubos eppendorf Thermo Fisher Scientific de 1.5 mL y los electrodos desarrollados se almacenaron en cajas Petri, para su posterior caracterización.

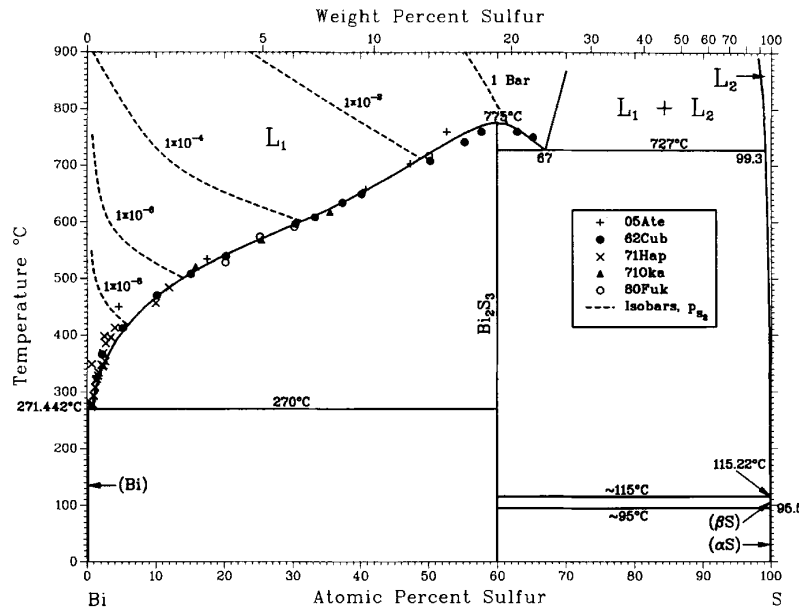


Figura 17. Diagrama de fases binario de Bi – S [70].

3.5 Técnicas de caracterización

3.5.1 Caracterización Estructural

3.5.1.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética, que se encuentran a una longitud de onda de 10^{-8} a 10^{-12} m, correspondiendo a frecuencias en el rango de 10^{16} a 10^{20} Hz. Los rayos X utilizados en DRX presentan longitudes de onda en el rango de 0.5 – 2.5 Å. Debido a que su longitud de onda característica es del mismo orden que las distancias interatómicas en materiales cristalinos, es decir, sistemas periódicos y ordenados, cuando los rayos X interactúan con dichos materiales se produce el fenómeno de difracción [71]. La técnica DRX se basa en el principio de que los rayos X, inciden sobre una muestra cristalina, esta radiación interactúa con los átomos dispuestos en una disposición regular en la red cristalina, es decir, se difractan al pasar a través de la red de átomos. Cuando estos rayos se difractan, interfieren entre sí y producen patrones de interferencia constructiva y destructiva.

Estos patrones son captados en forma de picos en un patrón de difracción, y el análisis de estos mismos permite determinar la disposición tridimensional de los átomos en la muestra [71]. La ley de Bragg es fundamental en la técnica de DRX. Esta ley establece que la diferencia de camino óptico entre los rayos X que se dispersan en planos cristalinos específicos y se encuentran en fase constructiva es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X incidentes, la ley de Bragg se representa de acuerdo al diagrama que se observa en la Figura 18 [72].

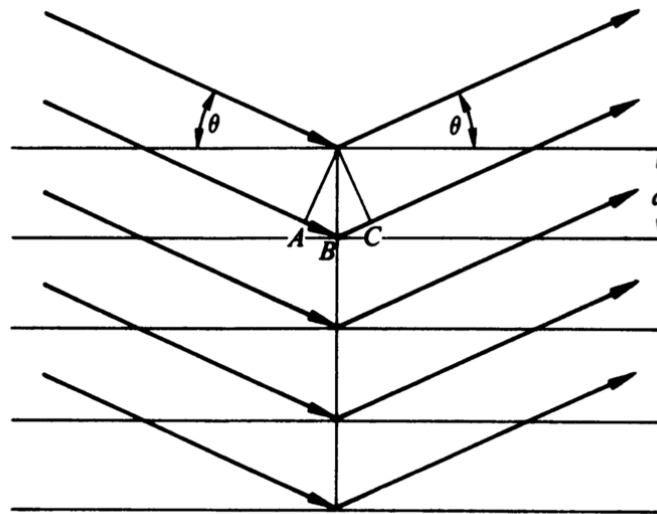


Figura 18. Diagrama de DRX con interferencia constructiva [73].

Cuando:

$$AB + BC = n\lambda \quad (14)$$

Siendo n un número entero de la geometría elemental

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (15)$$

Por lo tanto:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (16)$$

La información obtenida de los patrones de difracción de rayos X se utiliza para determinar la estructura cristalina, como la distancia interatómica, la orientación de los planos cristalinos y la composición de la muestra. Las medidas de difracción se registraron en un Difractómetro de Rayos X (PANalytical modelo X'Pert PRO), con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) para obtener los patrones de difracción en modo estándar, la intensidad fue medida en el intervalo 2θ entre 10° y 70° con un paso de 0.01° .

3.5.1.2 Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X, se basa en el principio de emisión de fotoelectrones cuando un material es expuesto a radiación de rayos X. Cuando los rayos X de alta energía inciden sobre un material, estos interactúan con los electrones de dicho material cristalino. Si la energía de los rayos X es suficiente, se produce la liberación de electrones de los niveles internos del átomo, creando lo que se conoce como fotoelectrones.

El fenómeno antes mencionado se presenta en la Figura 19, la energía de estos electrones está relacionada con los niveles de energía del átomo del material y puede proporcionar detalles sobre la identidad de los átomos presentes, su estado de oxidación y la estructura química del compuesto [74, 75]. Los datos recopilados de las muestras de estudio, se registraron en un equipo XPS (Thermo Scientific modelo K-Alpha), utilizando una fuente Al $K\alpha$ con una energía de 1 eV con 1,361 pulsos de energía, se llevarón a cabo dos escaneos con un tiempo de adquisición de datos de 2 min. con 16.1 s.

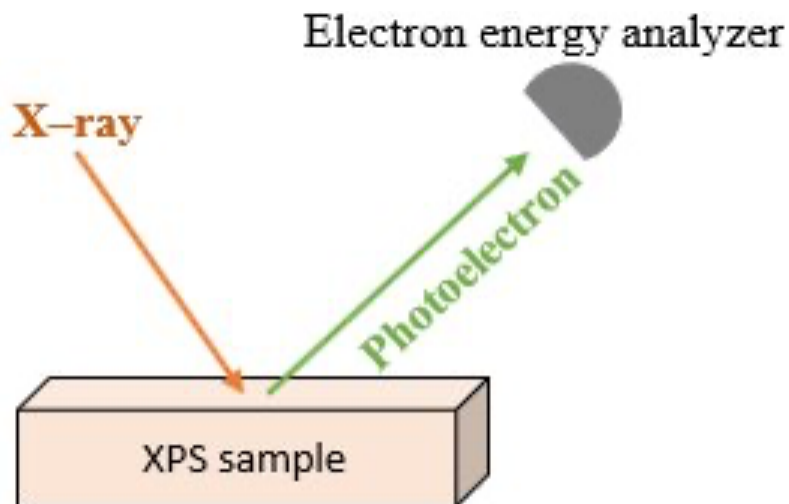


Figura 19. Representación gráfica del fundamento de la técnica XPS [76].

3.5.2 Caracterización Óptica

3.5.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de alta resolución que observa los cambios en la polarización de los enlaces moleculares. La interacción de la luz monocromática sobre una molécula provoca la deformación de su nube de electrones. Esta deformación se conoce como un cambio en la polarización de la molécula. Los enlaces moleculares presentan transiciones de energía específicas en las que se produce un cambio de polarización, dando lugar a los modos activos en la espectroscopía Raman [77].

El principio fundamental se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática emitida por un laser a determinada longitud de onda que interactúa sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar. La interacción entre la radiación incidente y la molécula en estudio da lugar a la excitación de la misma. La molécula excitada se puede relajar de dos maneras como se observa en la Figura 20. Cuando la molécula acaba en un nivel energético más elevado (dispersión Stokes), de modo que la energía que se libera es menor que la que se absorbe, por lo tanto aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación. Por el contrario, si la molécula acaba en un nivel energético inferior (dispersión anti – Stokes), se libera más energía que la que se absorbe; por tanto, disminuye la longitud de onda, aumenta la frecuencia de la radiación [78]. El espectro Raman resultante muestra cambios en la longitud de onda (espectro de frecuencia) que corresponden a las vibraciones moleculares únicas de la muestra. Esto proporciona información sobre la estructura molecular, enlaces químicos y composición de la muestra.

Los datos obtenidos de la espectroscopía Raman para el rGO se registraron en un equipo Raman (Thermo Fisher Scientific modelo DXR) utilizando una fuente laser de 780 nm, con una potencia de 6.0 mW, tiempos de integración de 10 min y magnificación de la lente de 50x. Los datos obtenidos de la espectroscopía Raman para el Bi_2S_3 y el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ se registraron en un equipo Raman (Thermo Fisher Scientific, modelo DXR) utilizando una fuente laser de 633 nm, con una potencia de 7.0 mW, tiempos de integración de 2 min y una magnificación de la lente de 50 x.

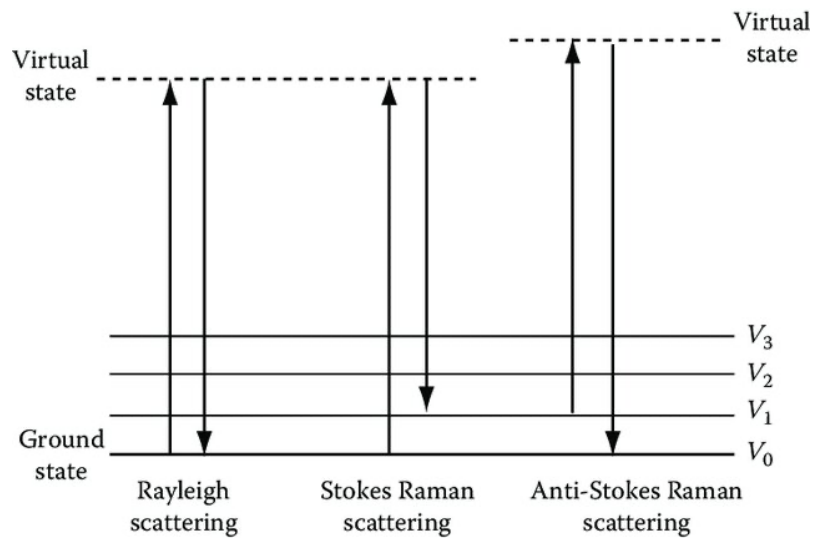


Figura 20. Diagrama de estados de energía de la dispersión Rayleigh, dispersión Stokes y dispersión anti Stokes [79].

3.5.2.2 Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Ultra Violeta Visible

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica analítica que se utiliza para estudiar la interacción de la luz con materiales en estado sólido. El fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa se usa comúnmente en las regiones de ultra violeta, visible, infrarrojo cercano (NIR) e infrarrojo medio, para obtener información espectroscópica molecular [80]. La reflexión se produce cuando la luz golpea la superficie de un material y causa un cambio en la dirección de las ondas de la luz. Existen dos tipos de reflectancia, la reflectancia especular y la reflectancia difusa, en donde la suma de los dos componentes es la reflectancia total. La reflectancia especular es la luz reflejada en un mismo ángulo que el del haz incidente, a diferencia de la reflectancia difusa que es la luz reflejada en una dirección diferente a la luz incidente, como se ilustra en la Figura 21 [81].

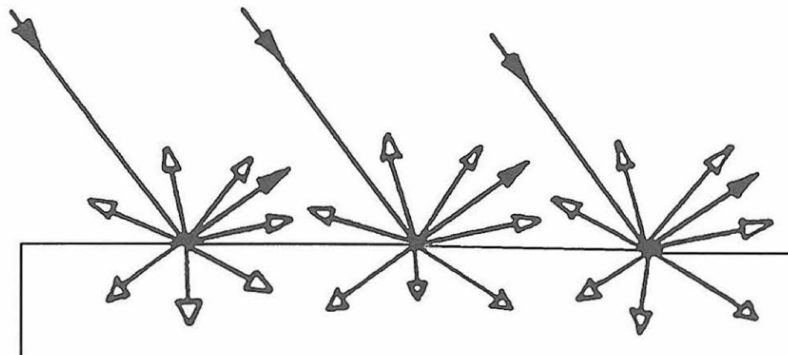


Figura 21. Representación gráfica de la reflectancia difusa y la reflectancia especular [82].

La teoría más utilizada para describir y analizar los espectros de reflectancia difusa es la teoría de Kubelka – Munk, dicha teoría está basada en una serie de resoluciones de ecuaciones diferenciales, el cual describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción. Si se considera que el espesor de la capa de una muestra solida es infinito o bien un sólido completamente opaco, se cumple que:

$$FKM = F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (17)$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{muestra})}{R_{\infty}(\text{estandar})} \quad (18)$$

Donde $F(R_{\infty})$ es una función de remisión por lo que FKM es conocida como la función de remisión de Kubelka – Munk, R_{∞} , es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa; k y s , son las constante de absorción y la constante de dispersión, respectivamente [83]. Para muestras ópticamente gruesas la función de la reflectancia difusa presenta una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. Es posible calcular la función Kubelka – Munk a partir de los datos de reflectancia difusa permitiendo determinar el valor de la energía de banda prohibida de una muestra, considerando que la dispersión es homogénea se cumple lo siguiente:

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = A(hv - E_g) \quad (19)$$

La representación gráfica de (R^∞) versus la energía del fotón ($h\nu$) permite obtener el valor de energía de banda prohibida, mediante la comparación de la ecuación con la ecuación de la línea recta, al realizar una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida y extrapolando la recta asumiendo que $(R^\infty) = 0$ se encuentra la intersección con el eje de las abscisas ($h\nu$), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida (E_g) [84]. Mediante el modelo de Kubelka – Munck se determinó la brecha energética del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, para lo cual se trabajó con el espectrómetro UV – Vis (Shimadzu modelo V-700), empleando un intervalo de longitud de onda de 2,500 – 250 nm, con accesorio de reflectancia difusa equipado con una esfera de integración Jasco de 150 mm, empleando como referencia vidrio de Spectralon.

3.5.3 Caracterización Morfológica

3.5.3.1 Microscopía electrónica de barrido

La técnica MEB, es utilizada para obtener imágenes de alta resolución. Su funcionamiento se describe a continuación, como se ilustra en la Figura 22: la técnica se basa en la interacción de un haz de electrones, generado por un filamento caliente que emite electrones, estos electrones son enfocados y dirigidos hacia la muestra mediante un sistema de lentes con bobinas electromagnéticas. Cuando el haz de electrones golpea la muestra, ocurren varias interacciones, algunos electrones de la muestra son dispersados (llamados electrones secundarios), mientras que otros pueden ser absorbidos o dispersados en diferentes direcciones. Los electrones secundarios generados son recolectados por un detector. Estos datos se convierten en una señal que se utiliza para crear la imagen en un monitor [85]. Para realizar las mediciones MEB se utilizó el equipo (Hitachi modelo SU8020). Para la obtención de las micrografías se utilizó una potencia de 3.0 a 7.0 kV, una distancia de trabajo de 8 mm y se llevarón acabo magnificaciones en un rango de 1,000 a 50,000 aumentos.

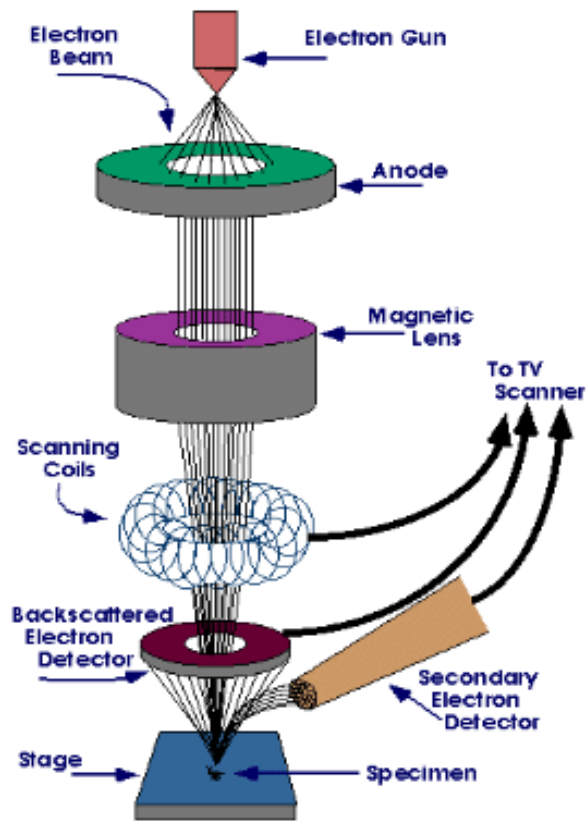


Figura 22. Diagrama esquemático de un equipo MEB [86].

3.5.3.2 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, por sus siglas en inglés (EDAX, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), es una técnica complementaria al microscopio electrónico de barrido, que permite conocer la composición química de la muestra por medio de un detector de rayos X. El principio de esta técnica se basa en la interacción de un haz de alta energía (> 15 eV) con el material de estudio.

Debido al incremento de la energía se promueve la liberación de un electrón ubicado en la capa electrónica más interna del átomo y como consecuencia de esta liberación, se emiten rayos X, como se observa en la Figura 23 [87]. Los niveles de energía de los rayos X depende del nivel de la capa electrónica que ha perdido un electrón, y estos son característicos para cada elemento químico, además de que su energía está directamente relacionada con la estructura electrónica de los átomos. Al estudiar las energías características de los rayos X, se puede determinar la composición elemental y la concentración de elementos en la muestra [88]. Los datos recopilados se llevaron a cabo por medio de un detector de rayos X (Media System Lab, modelo Octane), las mediciones se llevaron a cabo una energía del haz de 15 a 20 kV, una magnificación de 2,000 a 10,000 x, tiempo de vida de 50 s, tiempo de amplificación de 7.68 μ s y una resolución de 126.4 eV.

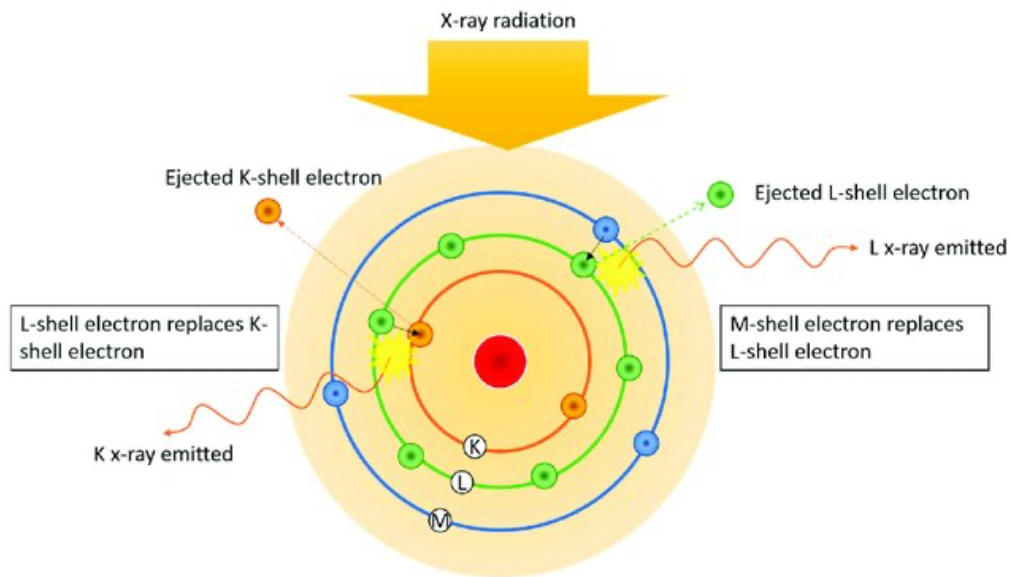


Figura 23. Representación gráfica del fundamento del EDX [89].

3.5.3.3 Fisisorción de Nitrógeno

El análisis de fisisorción de Nitrógeno es una técnica utilizada para estudiar la estructura de materiales porosos, como sólidos porosos, y otros materiales con una superficie interna significativa. El fundamento radica en la medida de la cantidad de gas adsorbido en la superficie del material a diferentes presiones. El proceso implica la adsorción del gas sobre la superficie del material poroso a bajas temperaturas y la desorción del gas a temperaturas más altas. Mediante la técnica de fisisorción de Nitrógeno, se generan isothermas de adsorción que muestran la cantidad de gas adsorbido en función de la presión a una temperatura constante. Estas isothermas proporcionan información valiosa sobre la estructura porosa del material, incluyendo el área superficial, el tamaño y la distribución de los poros, así como la cantidad de volumen de poros disponibles para la adsorción de nitrógeno como se presenta en la Figura 24. El análisis de estas isothermas mediante modelos matemáticos como el modelo BET o el método BJH, permiten calcular parámetros importantes como el área superficial específica, el volumen de poro, es decir, micro poro y/o meso poro [90]. Los análisis de fisisorción de nitrógeno se realizaron en un equipo de Fisisorción de de N₂ (Micromeritic modelo Tristar II plus), los análisis se llevaron a cabo utilizando una desgasificación de Nitrógeno a T = 180 °C durante 6 h.

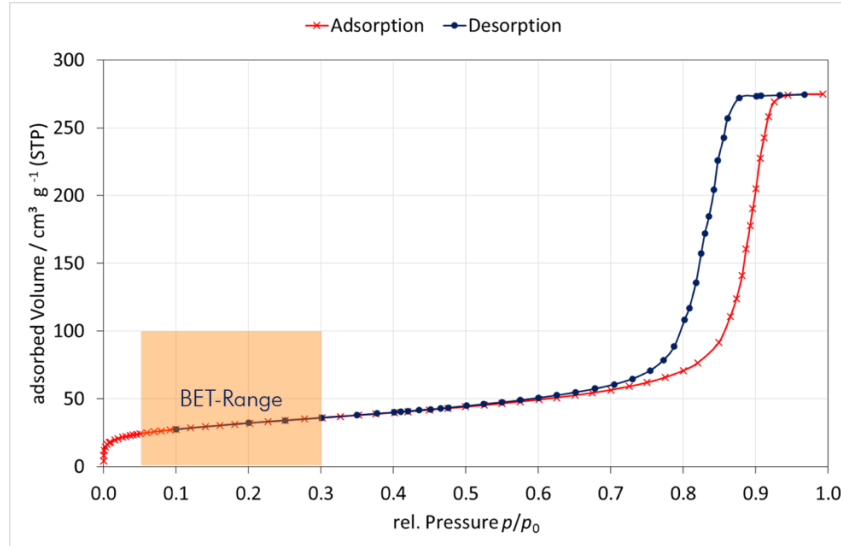


Figura 24. Ejemplos de isothermas de fisisorción de Nitrógeno [91].

3.5.4 Caracterización Electroquímica

3.5.4.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica utilizada para estudiar reacciones redox, que implican la transferencia de electrones en soluciones. Esta técnica proporciona información sobre la cinética y termodinámica de una reacción electroquímica. El fundamento de la voltamperometría cíclica, radica en la aplicación de un potencial eléctrico a través de una celda electroquímica compuesta de un electrodo de trabajo, que es el material de estudio en cuestión, un electrodo de referencia que puede ser Ag/AgCl o Hg/HgCl₂, así como de un contra electrodo que por lo general se trabaja con Pt o grafito. Posteriormente, se registra la corriente resultante mientras se varía gradualmente el potencial aplicado, el gráfico resultante se conoce como un voltamperograma cíclico, que muestra picos correspondientes a las reacciones redox como se observa en la Figura 25 [92, 93].

Los análisis de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato (Methrom modelo Autolab PGSTAT302N), se trabajo con una celda típica de tres electrodos compuesta de un electrodo de trabajo de Bi_2S_3 o $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, un contraelectrodo de alambre de Pt, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrolito soporte de Na_2SO_4 1 M. para las mediciones correspondientes se trabajo con una ventana de trabajo de -0.9 a 0.0 V, con velocidades de barrido de 20, 50 y 100 mV/s aplicando 3 ciclos de medición.

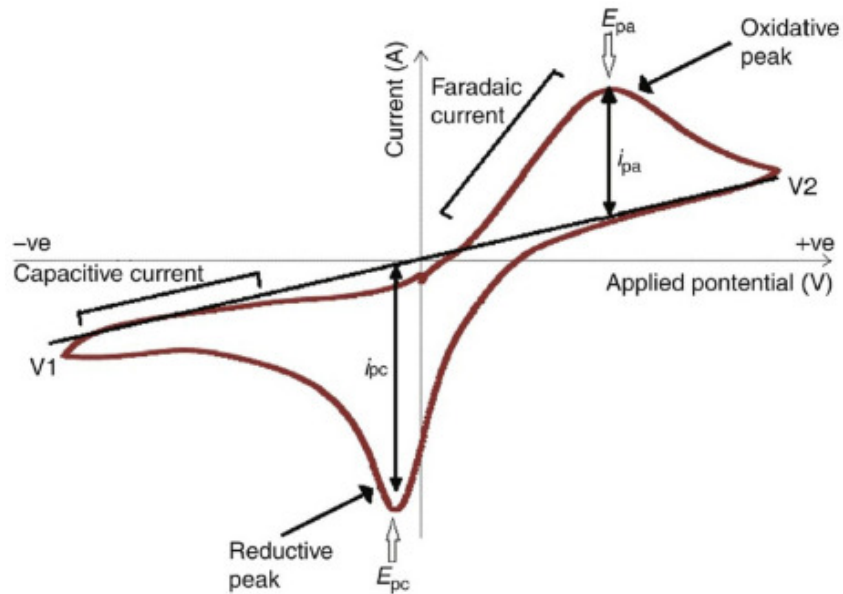


Figura 25. Ejemplo de un voltamperograma cíclico [94].

3.5.4.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La EIE, es una técnica electroquímica que estudia la respuesta de un sistema electroquímico y la medición de la respuesta de ese sistema en términos de impedancia. El fundamento de la EIE radica en la relación entre la respuesta del sistema y la frecuencia de la señal aplicada. Cuando se aplica una señal sinusoidal a un sistema electroquímico, este puede exhibir diferentes tipos de comportamiento, como la resistencia, la capacitancia y la inductancia, dependiendo de la frecuencia de la señal como se observa en la Figura 26. Así mismo la técnica de impedancia electroquímica varía la frecuencia del voltaje aplicado para observar cómo responde el sistema a diferentes frecuencias. Esto proporciona información detallada sobre los procesos electroquímicos en el sistema bajo estudio [95, 96]. Los análisis de EIE, se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato (Methrom Autolab modelo PGSTAT302N), se trabajo con una celda típica de tres electrodos compuesta de un electrodo de trabajo de Bi_2S_3 y/o $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, un contraelectrodo de alambre de Pt, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el electrolito soporte de Na_2SO_4 1 M, para las mediciones correspondientes se trabajo con una variación de oscilación de CA de 0.1 – 0.3 V, un rango de frecuencia de 100 kHz – 0.01 Hz y se aplicaron valores de 10 frecuencias por decada.

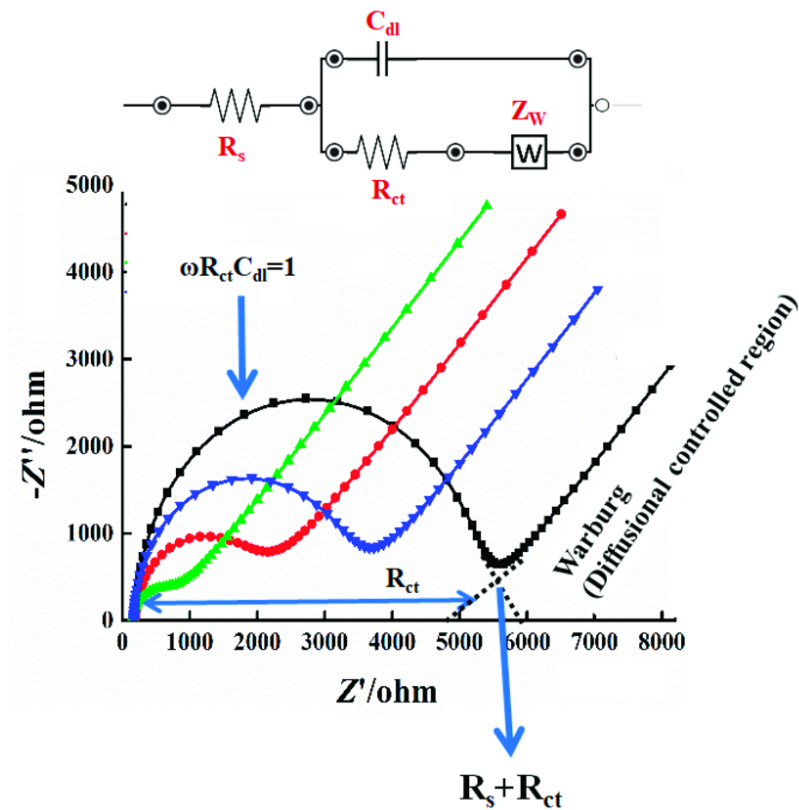


Figura 26. Ejemplo de un gráfico de Nyquist [97].

3.5.4.3 Carga – Descarga galvanostática

La técnica de carga y descarga galvanostática es un método utilizado en la electroquímica para estudiar y analizar las propiedades de los materiales electroactivos, como las baterías, los supercondensadores y los electrodos utilizados en sistemas electroquímicos. Su fundamento radica en aplicar una corriente constante al electrodo durante un período de tiempo específico para cargar o descargar el electrodo por completo. Durante la etapa de carga, se suministra una corriente constante al electrodo, lo que lleva a una acumulación gradual de carga en la interfaz electrodo – electrolito.

Una vez que la carga ha alcanzado un nivel específico, se detiene el suministro de corriente y comienza la etapa de descarga. Por otro lado, durante la descarga, la corriente fluye a través del dispositivo a medida que libera la energía almacenada cómo se observa en la Figura 27 [98]. Mediante la monitorización de la corriente y el tiempo durante la carga y la descarga, es posible obtener información sobre las propiedades electroquímicas de los materiales, como lo es la capacitancia, la capacidad de almacenamiento de energía, la eficiencia de carga y descarga, entre otros parámetros. Esta técnica es fundamental para comprender el rendimiento y la durabilidad de los dispositivos electroquímicos y para el diseño y la optimización de baterías y otros sistemas de almacenamiento de energía [99]. Los datos recopilados del análisis de carga – descarga galvanostática se llevaron a cabo en un equipo (Methrom Autolab modelo PGSTAT302N), para las mediciones correspondientes se trabajo con un rango de 25, 50 y 100 μA de corriente y se aplico un ciclo de medición con 1,000 s de carga y 1,000 s de descarga.

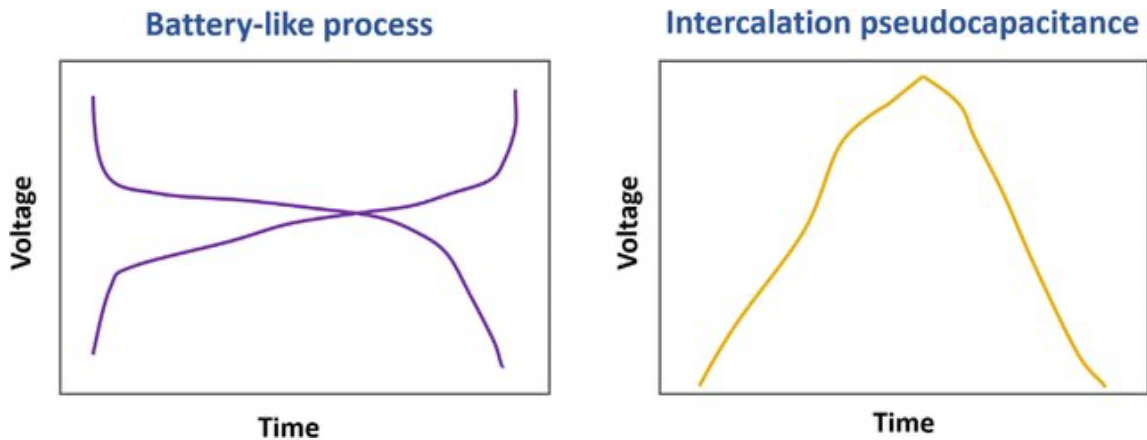


Figura 27. Ejemplo de una gráfica de CDG [100].

3.6 Disposición de residuos

La disposición de los residuos generados en la síntesis del rGO, el Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se llevó a cabo de acuerdo con el Departamento de Medio Ambiente y Seguridad de la FCQ – UANL, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Disposición de residuos de la síntesis de rGO, Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

| Síntesis | Residuo | Contenedor |
|------------------------------------|--------------|---------------------------|
| rGO | Decantado | A; soluciones inorgánicas |
| | Lavados | A; soluciones inorgánicas |
| Bi_2S_3 | Papel filtro | Basura industrial |
| | Lavados | A; soluciones inorgánicas |
| $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ | Papel filtro | Basura industrial |
| | Lavados | A; soluciones inorgánicas |

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y la discusión de las caracterizaciones realizadas en los productos obtenidos en la síntesis del rGO, el Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, para determinar la viabilidad de su aplicación como electrodo en baterías de ion Litio.

4.1. Síntesis de rGO

4.1.1. Análisis del rGO por la técnica DRX

En la Figura 28, se presenta el difractograma de rayos X del rGO sintetizado. Se muestra una señal intensa a $2\theta = 24.94^\circ$ correspondiendo al plano (002) y una señal de menor intensidad a $2\theta = 43.12^\circ$ que corresponde al plano (100), dichas señales no presentan una definición adecuada debido en parte a la oxidación y exfoliación del compuesto. Además, de la eliminación de los grupos funcionales y la consiguiente restauración de los enlaces C = C. Así mismo, se presentan dos señales con una intensidad baja, situados a $2\theta = 38.78^\circ$ y 40.67° que se atribuyen a contaminación y/o impurezas en el proceso de secado.

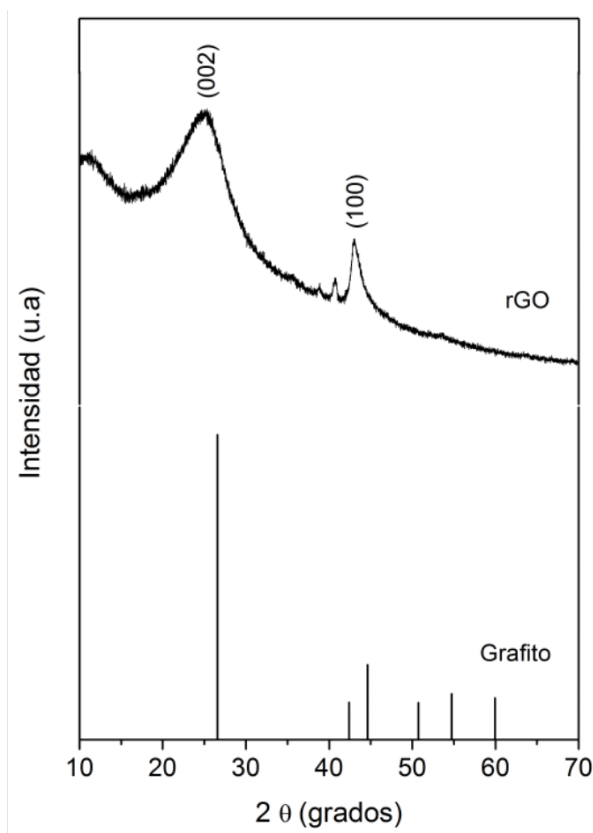


Figura 28. Difractograma de rayos X del rGO.

4.1.2. Análisis del rGO por la técnica de XPS

En la Figura 29, se presenta la estructura electrónica del rGO, sólo se detectaron los elementos de C y O. La Figura 29 (a), exhibe el espectro XPS de alta resolución de C 1s, se llevó a cabo la deconvolución detectándose tres señales, que consisten en una señal predominante, que se atribuye al enlace C = C ubicada a 284.58 eV y dos señales con menor intensidad que corresponden a los enlaces C – O a 286.31 eV y O – C = O a 288.79 eV, respectivamente. Las posiciones de las señales en el espectro de alta resolución de C 1s, coinciden con los valores de energía de enlace descritos en la bibliografía [101]. La Figura 29 (b), muestra el espectro XPS de alta resolución de O 1s del rGO, se llevó a cabo la deconvolución, observándose una sola señal a 532.60 eV que corresponde al grupo C – O – C. La posición de la señal en el espectro de alta resolución de O 1s presentado coincide con lo reportado en la literatura [102]. De acuerdo, con las señales que se observan en los espectros XPS de alta resolución de C 1s y O 1s, se considera que la reducción de las láminas de GO se realizó correctamente.

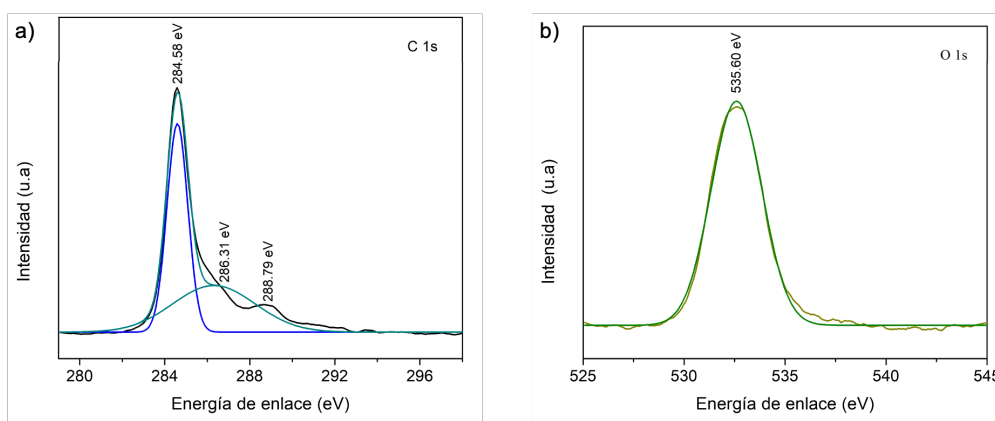


Figura 29. Espectro XPS del rGO sintetizado: a) espectro de alta resolución de C 1s y b) espectro de alta resolución de O 1s.

4.1.3. Análisis del rGO por espectroscopía Raman

En la Figura 30, se presenta el espectro Raman del rGO, se exhiben dos señales a 1,303 y 1,582 cm^{-1} . La señal intensa a 1,303 cm^{-1} denominada banda D corresponde a carbonos sp^3 del rGO, así como a los defectos estructurales y/o planos de borde; la señal con menor intensidad ubicada a 1,582 cm^{-1} denominada banda G corresponde a los carbonos sp^2 del rGO, dichas señales coinciden con lo reportado en la literatura [103, 104]. En comparación con el grafito la señal de la banda D (1,578 cm^{-1}), se ha intensificado debido a la formación de grupos funcionales de oxígeno en la estructura del compuesto. Se llevó a cabo la relación de la intensidad de la banda D con respecto a la intensidad de la banda G, obteniendo un valor de 0.82, este valor indica que el rGO está compuesto por multi capas.

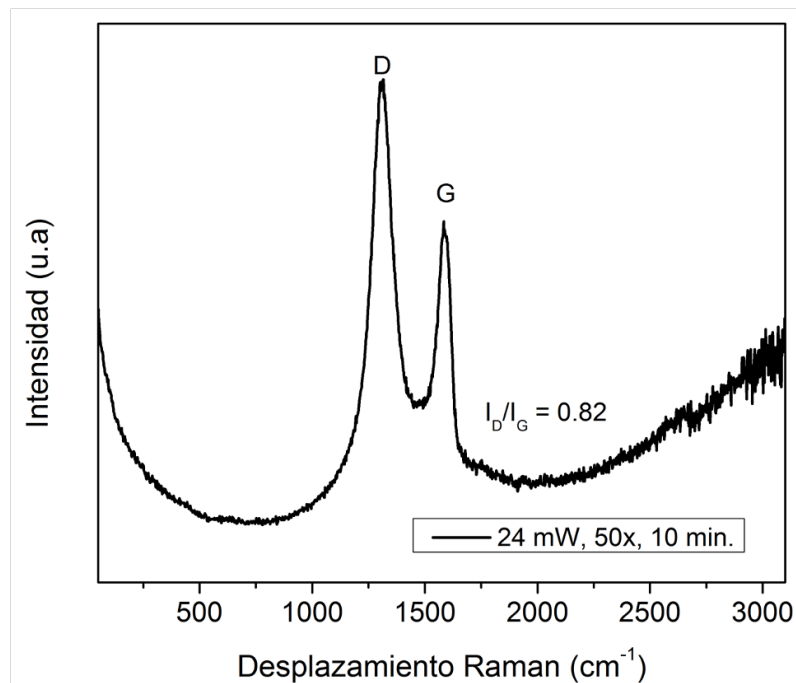


Figura 30. Espectro Raman del rGO.

4.1.4. Análisis del rGO por la técnica MEB

En la Figura 31, se presentan las micrografías por MEB del rGO realizadas desde 5,000 aumentos hasta 20,000 aumentos utilizando una potencia del haz de electrones de 7.0 kV y una distancia de trabajo de 8.8 mm. En las imágenes antes mencionadas se observa la morfología en forma de laminas desgarradas dando lugar a láminas en forma de velo con bordes que se desplazan con una morfología bien exfoliada y una naturaleza más porosa. La reducción acompañada de una agitación vigorosa provoca el aumento de la naturaleza porosa en el rGO. El pico ancho para el rGO obtenido en el DRX, así como los resultados observados en el espectro XPS de alta resolución de C 1s, es decir, la existencia de los enlaces C = C, C – O y O – C = O. Así mismo, los resultados por espectroscopía Raman, es decir la presencia de los carbonos sp^3 y carbonos sp^2 , dan como resultado, el ensacado desordenado de las nano láminas del rGO, como se puede observar en las micrografías.

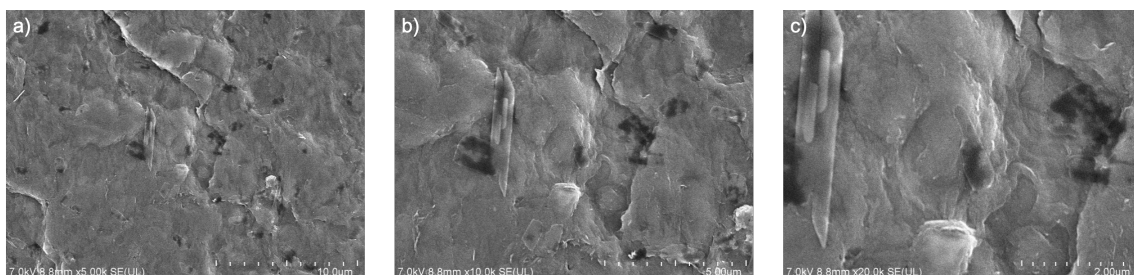


Figura 31. Micrografías por MEB de: a) rGO a 5,000 x, b) rGO a 10,000 x y c) rGO a 20,000 x.

4.1.5. Análisis del rGO por EDX

En conjunto con el análisis de SEM, se realizó un análisis de composición elemental en la superficie del rGO sintetizado. La Figura 32, presenta el espectro EDX del rGO, se observa la presencia de los elementos de interés como: C y O en la superficie del material, se presenta una ligera señal de S, debido al proceso de síntesis del material, al ser disuelto el grafito con H_2SO_4 . De acuerdo, con la Tabla 2, el rGO contiene un contenido en peso de C y O del 77.2 % y 21.7 %, respectivamente. Así mismo, exhibe un contenido atómico de 82.2 % y 17.4 %, respectivamente. Además, los resultados del mapeo elemental del rGO que se observan en la Figura 33, presentan distribuciones de los elementos C y O indicando la dispersión homogénea del material sintetizado.

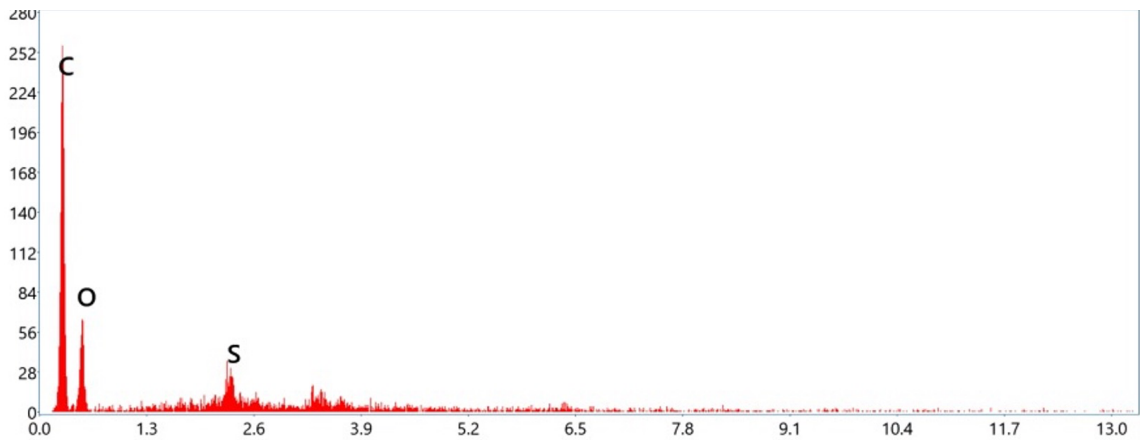


Figura 32. Espectro EDX del rGO.

Tabla 2. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos presentes en el rGO.

| Elemento | % Peso | % Atómico |
|----------|--------|-----------|
| C K | 77.2 | 82.2 |
| O K | 21.7 | 17.4 |

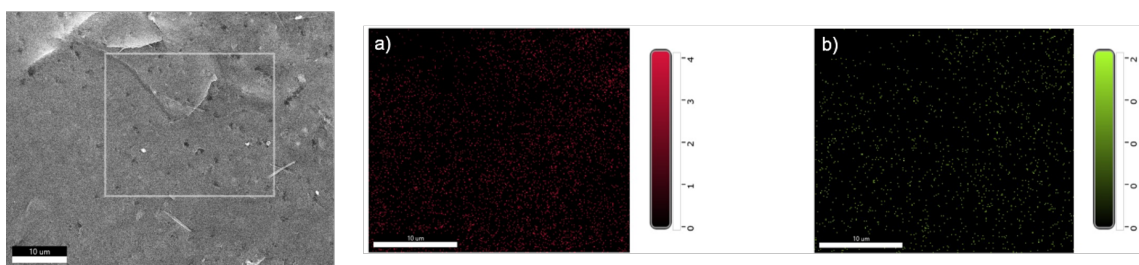


Figura 33. Mapeo elemental del rGO: a) C y b) O.

4.2. Síntesis del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

El material de Bi_2S_3 se preparó por la técnica de precipitación química, trabajando a una $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ para llevar a cabo la reacción entre los precursores de Bi^{3+} y S^{2-} y un posterior tratamiento térmico a $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a $P = 760\text{ Torr}$. Así mismo el compuesto de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ se sintetizó por la técnica de co – precipitación, a $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ y un posterior tratamiento térmico a $T = 220\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a $P = 760\text{ Torr}$.

4.2.1. Análisis de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por la técnica DRX

En la Figura 34, se presenta el difractograma de rayos X del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ sintetizados. En la Figura 34 (a), se observa el difractograma de rayos X del Bi_2S_3 , donde se observan las señales de los planos (020), (120), (220), (101), (310), (211), (221), (420), (430), (002), (501) y (312), que aparecen a $2\theta = 15.77^\circ, 17.62^\circ, 22.49^\circ, 23.76^\circ, 25.08^\circ, 28.66^\circ, 31.89^\circ, 35.72^\circ, 40.06^\circ, 45.58^\circ, 46.66^\circ$ y 52.79° . En la Figura 34 (b), se presenta el difractograma de rayos X del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ donde se observan los planos antes mencionados, apareciendo en $2\theta = 15.70^\circ, 17.60^\circ, 22.48^\circ, 23.74^\circ, 25.06^\circ, 28.66^\circ, 31.84^\circ, 35.71^\circ, 40.03^\circ, 45.56^\circ, 46.64^\circ$ y 52.74° . Las señales antes mencionadas coinciden con la ficha cristalográfica del mineral bismutinita (PDF # 17-0320), lo cual coincide con lo reportado en la literatura [105, 106]. Se observa que la intensidad de las señales del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ disminuyen en comparación con las del Bi_2S_3 . Además, dichas señales presentan un ligero desplazamiento hacia la izquierda, esto debido a la incorporación del rGO en el Bi_2S_3 . Esta disminución se atribuye a la presencia de los elementos C y O de los cuales está constituido el rGO. En ambos compuestos (Bi_2S_3 y $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$) no se presentan impurezas, todas las señales concuerdan con la ficha antes mencionada, en el caso del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ no se detectó las señales correspondientes al rGO, esto es debido a que su concentración es pequeña (2 ppm) y la intensidad de difracción es baja.

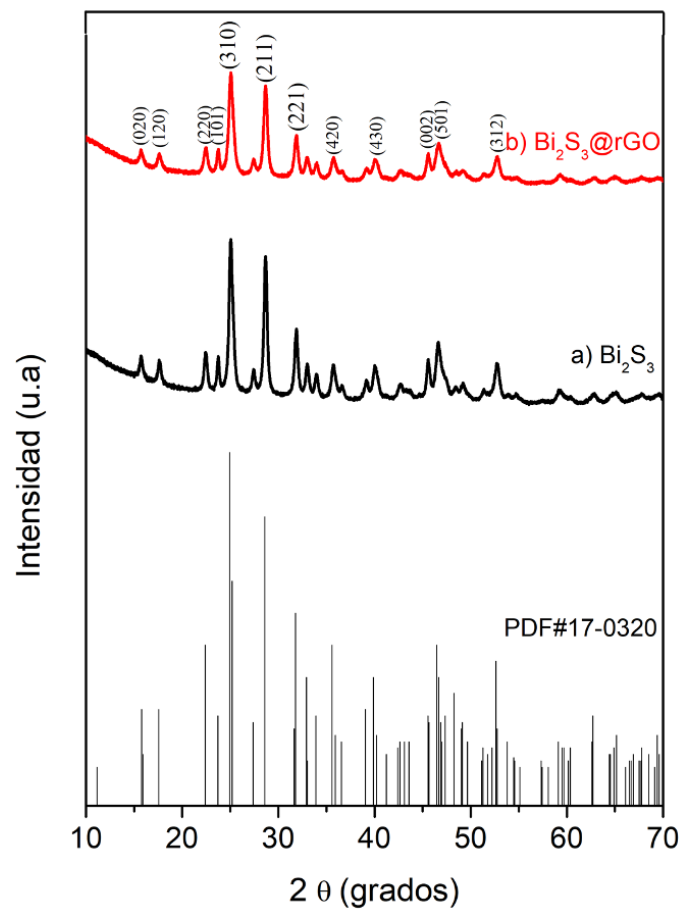


Figura 34. Difractograma de rayos X de: a) Bi_2S_3 y b) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

En el patrón de difracción del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se presentan tres señales intensas que corresponden a los planos (310), (211) y (221), en base a los datos recopilados del difractograma de rayos X, se procedió a calcular el tamaño de cristalito y la distancia interplanar correspondiente a los planos antes mencionados.

El tamaño de cristalito D se calculó utilizando la ecuación de Debye – Scherrer, la fórmula de la ecuación antes mencionada se presenta en la ecuación 20 [107]:

$$D_{Scherrer} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (20)$$

Donde:

K = constante de proporcionalidad.

λ = longitud de onda de la radiación de rayos X.

θ = ángulo de difracción de Bragg.

β = FWHM del pico preferente de difracción.

En la Tabla 3 y 4, que se presentan a continuación, se recopilan los valores obtenidos del cálculo de tamaño de cristalito para los planos correspondientes del Bi₂S₃ y del Bi₂S₃@rGO. La incorporación del rGO en el Bi₂S₃ presenta un efecto sobre el material compuesto, provocando la disminución del tamaño de grano como se observa en la Tabla 4. Esta disminución en el tamaño de grano se atribuye a la interacción entre ambos compuestos (rGO y Bi₂S₃) generando una estructura compacta tipo “núcleo – coraza”, en este sentido el Bi₂S₃ actúa como núcleo y el rGO como coraza y/o envoltura, provocando así la compactación y disminución en el tamaño de grano como se mencionó anteriormente.

Tabla 3. Tamaño de cristalito del Bi₂S₃.

| Plano | 2 θ (°) | K | λ(nm) | D (nm) |
|-------|---------|-----|---------|---------|
| (310) | 25.09 | 0.9 | 0.15406 | 15.6835 |
| (211) | 28.66 | 0.9 | 0.15406 | 19.7924 |
| (221) | 31.85 | 0.9 | 0.15406 | 22.0373 |

Tabla 4. Tamaño de cristalito del Bi₂S₃@rGO.

| Plano | 2 θ (°) | K | λ (nm) | D (nm) |
|-------|---------|-----|---------|---------|
| (310) | 25.06 | 0.9 | 0.15406 | 13.2766 |
| (211) | 28.65 | 0.9 | 0.15406 | 16.2593 |
| (221) | 31.82 | 0.9 | 0.15406 | 15.0207 |

La distancia interplanar se calculó utilizando la ley de Bragg como referencia, como se presenta en la ecuación 21 [108]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (21)$$

Donde:

λ = longitud de onda de la radiación de rayos X.

d = distancia interplanar del cristal, en nm.

θ= ángulo de difracción.

Posteriormente, en la ecuación 22 se observa el despeje matemático para realizar el cálculo de la distancia interplanar, resultando la ecuación de la siguiente manera:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (22)$$

En la Tabla 5 y 6, que se presentan a continuación se recopilan los valores obtenidos de la distancia interplanar calculados para los planos correspondientes del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. El aumento en la distancia interplanar se atribuye a la formación de los enlaces C – S que presenta el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ y debido a esta formación de nuevos enlaces se tiene una atracción/repulsión entre las nubes electrónicas de los orbitales en donde se lleva a cabo una interacción tipo covalente. Como consecuencia de lo anterior se exhibe una modificación en los valores de las señales en los espectros de alta resolución, así mismo del espectro Raman que se presentan a continuación. De acuerdo, con los datos obtenidos de la distancia interplanar y el tamaño de cristalito, se identificó que la incorporación del rGO en el Bi_2S_3 , disminuye el tamaño de cristalito en un 17.85 % y como consecuencia de este se presenta un incremento en la distancia interplanar en un 0.06435 %.

Tabla 5. Distancia interplanar del Bi_2S_3 .

| Plano | $2 \theta (^{\circ})$ | d (nm) |
|-------|-----------------------|--------|
| (310) | 25.0883 | 0.3547 |
| (211) | 28.6991 | 0.3108 |
| (221) | 31.8372 | 0.2809 |

Tabla 6. Distancia interplanar del Bi₂S₃@rGO.

| Plano | 2 θ (°) | d (nm) |
|-------|---------|--------|
| (310) | 25.0619 | 0.3550 |
| (211) | 28.6860 | 0.3110 |
| (221) | 31.8241 | 0.2810 |

4.2.2. Análisis de Bi₂S₃ y del Bi₂S₃@rGO por la técnica de XPS

En la Figura 35, se presenta el estado superficial y la estructura electrónica del Bi₂S₃, sólo se detectaron elementos de Bi y S. La Figura 35 (a), muestra el espectros XPS de alta resolución de Bi 4f, se llevó a cabo la deconvolución y se observaron dos picos predominantes a 158.90 y 164.19 eV que se atribuyen al orbital Bi 4f^{7/2} y Bi 4f^{5/2} en el Bi₂S₃, respectivamente, confirmando la existencia de Bi en estado Bi³⁺. Las posiciones de las señales en el espectro de alta resolución de Bi 4f, coinciden con los valores de energía de enlace descritos en la bibliografía [109]. La Figura 35 (b), muestra la deconvolución de la región S 2p que consta de dos picos asimétricos, la señal de mayor intensidad situada a 161.97 eV se atribuye a S 2p^{3/2}. Sin embargo, la señal más pequeña situada aproximadamente a 160.15 eV se atribuye al estado de espín de S 2p^{1/2}. La localización de las señales S 2p^{3/2} y S 2p^{1/2} en los espectros S 2p demuestra que el S existe en el estado de valencia S²⁻ en el Bi₂S₃. Las posiciones de las señales en el espectro de alta resolución de S 2p, coinciden con los valores de energía de enlace descritos en la bibliografía [110].

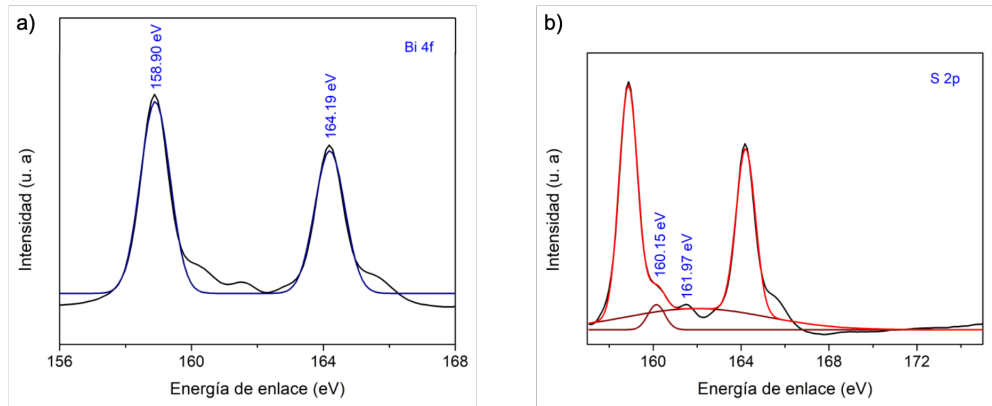


Figura 35. Espectro XPS del Bi_2S_3 : a) espectro de alta resolución de Bi 4f y b) espectro de alta resolución de S 2p.

En la Figura 36, se presenta el estado superficial y la estructura electrónica del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se detectaron los elementos de C, O, Bi y S. La Figura 36 (a), se muestra el espectro XPS de alta resolución de C 1s, se observan tres picos, que consisten en una señal predominante que se atribuye al enlace C = C ubicada a 285.97 eV y dos picos con menor intensidad que corresponden a los enlaces C – O a 287.57 eV y O – C = O a 289.38 eV, respectivamente. La Figura 36 (b), exhibe el espectro XPS de alta resolución de O 1s del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. La banda esta compuesta por un solo pico a 532.51 eV que corresponde al grupo O – C del rGO que se encuentra presente en el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. La Figura 36 (c) se muestra el espectro XPS de alta resolución de Bi 4f, se observan dos picos predominantes a 159.74 y 165.06 eV que se atribuye a Bi 4f^{7/2} y Bi 4f^{5/2} en el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, respectivamente confirmando la existencia de Bi en estado Bi³⁺. La Figura 36 (d), se presenta la región S 2p que consta de dos picos asimétricos. La señal de mayor intensidad situada aproximadamente a 162.30 eV se atribuye al S 2p^{3/2}. Sin embargo, la señal más pequeña situada aproximadamente a 161.05 eV se atribuye al estado de espín de S 2p^{1/2}. La localización de las señales S 2p^{3/2} y S 2p^{1/2} en los espectros S 2p demuestra que el S existe en el estado de valencia S²⁻ en el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

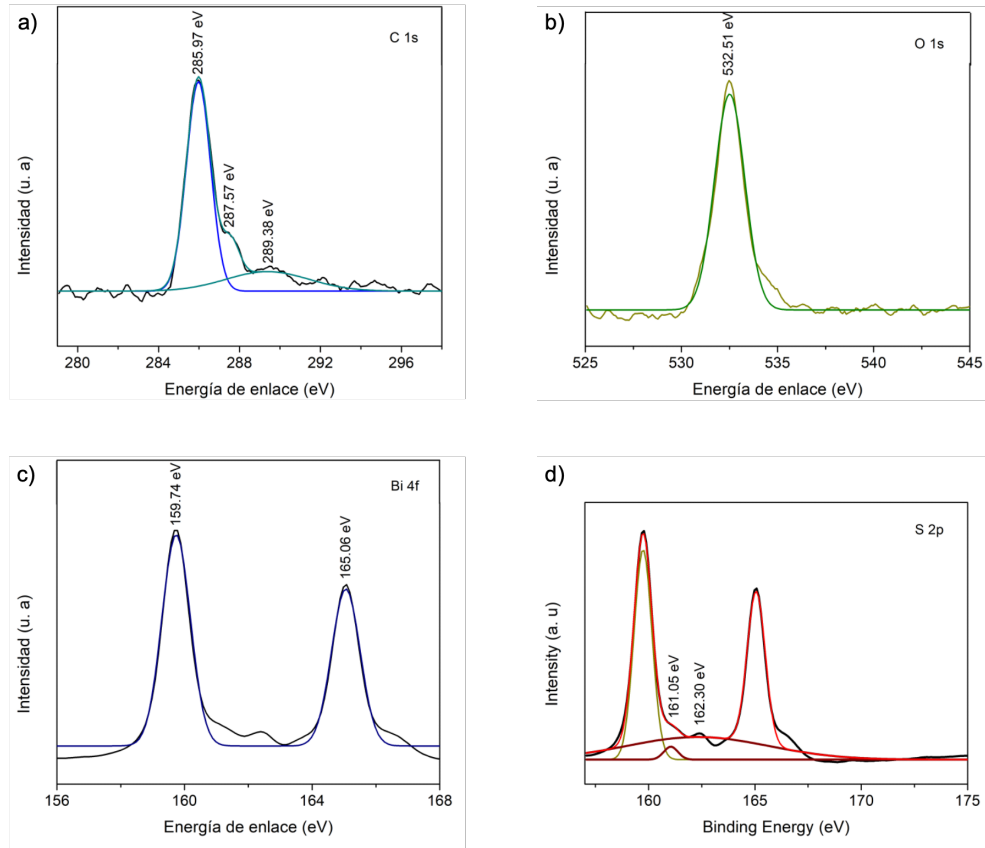


Figura 36. Espectro XPS del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$: a) espectro de alta resolución de C 1s, b) espectro de alta resolución de O 1s, c) espectro de alta resolución de Bi 4f y d) espectro de alta resolución de S 2p.

4.2.3. Análisis de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por espectroscopía Raman

En la Figura 37, se muestra el espectro Raman del Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, realizado en un rango de 0 a $3,500\text{ cm}^{-1}$ por medio del laser verde de 633 nm , con una potencia de 7 mW , tiempos de integración de 2 min y una magnificación de la lente de $50\times$. En la Figura 37 (a), se presenta el espectro Raman del Bi_2S_3 sintetizado, en el espectro Raman se observan los picos vibracionales a 173 , 236 , 435 y 970 cm^{-1} , asociados a la vibración de fonones ópticos transversales y longitudinales [111]. El grupo puntual que presenta la estructura cristalina ortorrómbica del Bi_2S_3 (Pbnm) y la simetría del grupo puntual D_{2h} , existen 60 modos de fonones en la zona central de la celda unitaria del calcogenuro. Estos modos fonónicos son: $10\text{ A}_g + 10\text{ B}_{1g} + 5\text{ B}_{2g} + 5\text{ B}_{3g} + 5\text{ A}_u + 5\text{ B}_{1u} + 10\text{ B}_{2u} + 10\text{ B}_{3u}$, de los cuales solamente los modos A_g , B_{1g} , B_{2g} y B_{3g} son modos fonónicos activos en Raman, el modo fonónico A_u es silencioso y los modos fonónicos B_{1u} , B_{2u} y B_{3u} son modos activos en el IR [112]. El primer pico de vibración Raman que aparece a 173 cm^{-1} está asociado a un modo vibracional activo en el IR, denominado B_{3u} , este aparece en los espectros Raman como resultado de la relajación de las reglas de selección Raman debido a la ruptura de la simetría en las nanoestructuras [113]. El pico que aparece a 236 cm^{-1} corresponde al modo fonónico A_g activo en Raman. La aparición del pico Raman a 435 cm^{-1} corresponde al modo fonónico B_{1g} activo en Raman. El pico de 970 cm^{-1} está relacionado al modo fonónico B_{3g} , es decir, a los modos de fonones superficiales debido a la elevada relación superficie – volumen.

En la Figura 37 (b), se muestra el espectro Raman del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, de forma similar, el material compuesto exhibe las bandas de dispersión en 162, 225, 429 y 960 cm^{-1} , que concuerdan con las descritas en la literatura para el Bi_2S_3 [114]. Se observaron, además las bandas D y G a $1,304$ y $1,583\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Las bandas D y G del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ se atribuyen al modo fonónico E_g de los átomos de carbono sp^2 y al modo fonónico A_g de las vibraciones en los carbonos sp^3 resultantes de la superficie y del desorden estructural del rGO, respectivamente, confirmando por medio del análisis de Raman la presencia de rGO en el composito de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ [115, 116].

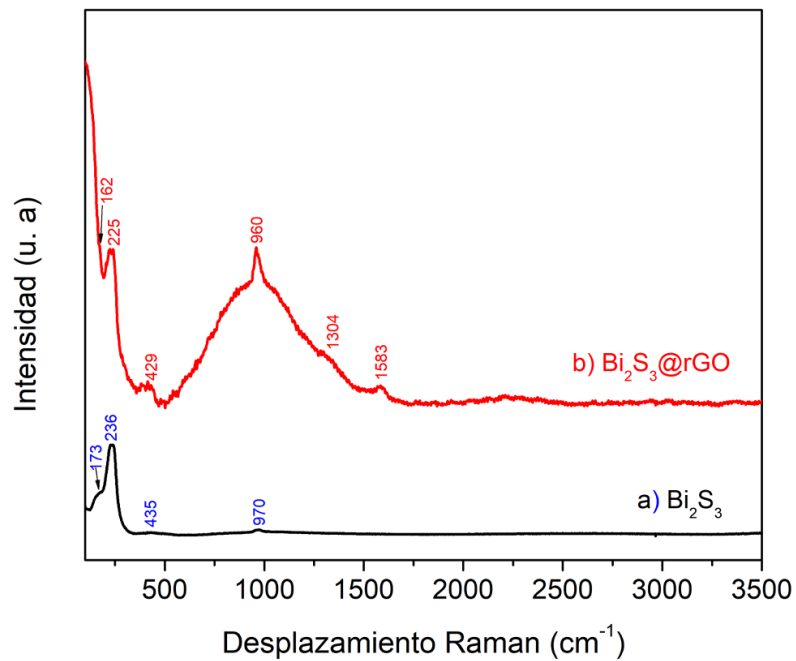


Figura 37. Espectro Raman de: a) Bi_2S_3 y b) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$

4.2.4. Análisis de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por ERD – UV – Vis.

En la Figura 38, se presenta el espectro óptico de reflectancia difusa del Bi_2S_3 así como del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. En la Figura 38 (a), se observa el espectro óptico del Bi_2S_3 , en el rango visible, el material presenta una reflectancia difusa del 12.51 – 13.88 %. Se utilizó la metodología Kubelka–Munk, descrita en las ecuaciones 23 – 26 [117] y por medio de la ecuación 26 se calculó la energía de banda prohibida, teniendo como resultado un valor de $E_g = 1.17$ eV, como se observa en la Figura 39 que corresponde al Bi_2S_3 . En la Figura 38 (b), se observa el espectro óptico del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, en el rango visible el material presenta una reflectancia difusa del 12.56 – 14.29 %. De igual manera, para el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ se utilizó la metodología Kubelka–Munk para calcular la energía de banda prohibida, teniendo como resultado un valor de $E_g = 1.14$ eV como se observa en la Figura 40. Se observa que la reflectancia del Bi_2S_3 es alta en la región del IR, en comparación con el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, la cual disminuye debido a la interacción que existe entre el Bi_2S_3 y el rGO. En ambos casos la reflectancia se mantiene aproximadamente en un 13% en la región del visible, favoreciendo al material en el desarrollo de electrodos de baterías.

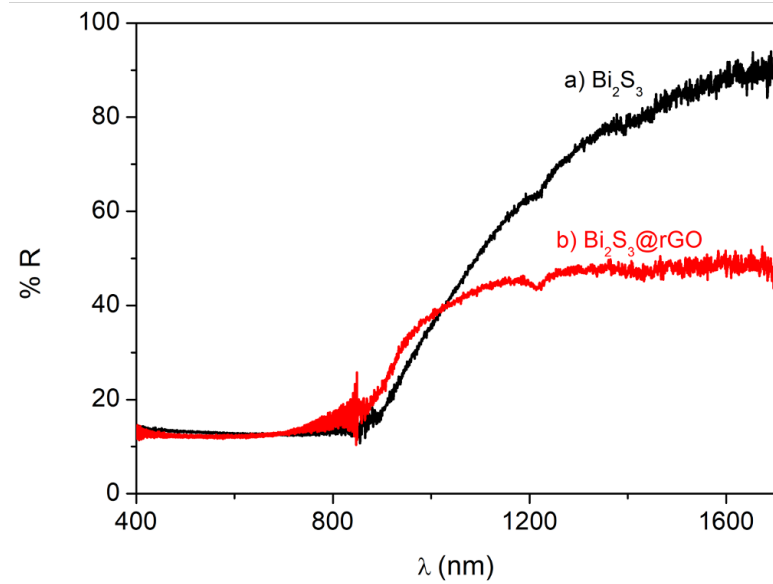


Figura 38. Espectro óptico ERD – UV – Vis de: a) Bi_2S_3 y b) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

$$(\alpha * hv^n) = A (hv - E_g) \quad (23)$$

Donde:

α = coeficiente de absorción

h = constante de Planck

ν = frecuencia del fotón

A = constante

E_g = energía de banda prohibida

n = factor de forma que puede tener valores de $\frac{1}{2}$ o 2.

$$F (R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} \quad (24)$$

Donde:

$R_{\infty} = \left(\frac{R_{muestra}}{R_{blanco}} \right)$ = reflectancia de una muestra de espesor infinito

K = coeficiente de absorción

S = coeficiente de dispersión.

$$F \left(\frac{R_{muestra}}{R_{blanco}} \right) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} \quad (25)$$

Poniendo $F(R_{\infty})$ en lugar de α en la ecuación 23 se obtiene la ecuación 26.

$$\left(F \left(\frac{R_{muestra}}{R_{blanco}} \right) * h\nu \right)^n = A (h\nu - E_g) \quad (26)$$

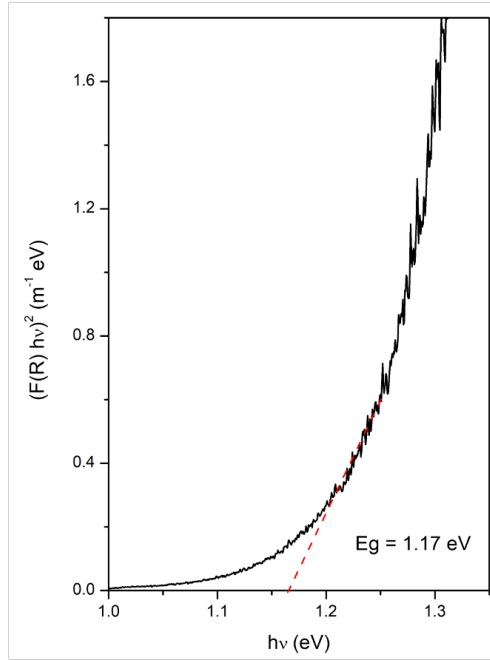


Figura 39. Brecha de Energía del Bi_2S_3 .

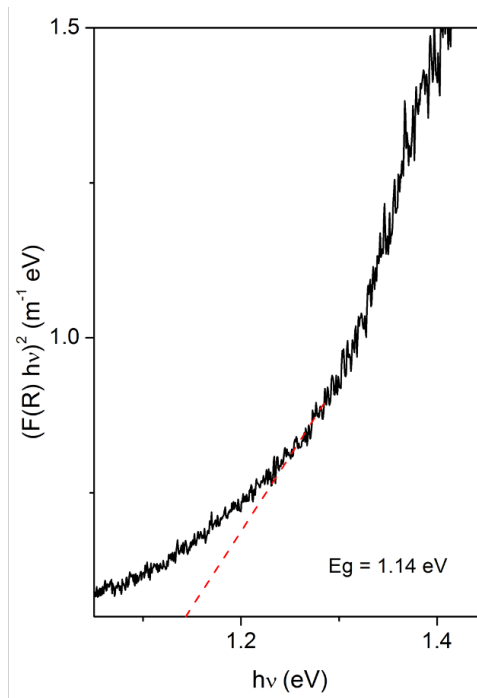


Figura 40. Brecha de energía del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

4.2.5. Análisis de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por la técnica de MEB

En la Figura 41, se muestran las micrografía por MEB del Bi_2S_3 realizadas desde 5,000 aumentos hasta 20,000 aumentos, fueron analizadas con una potencia del haz de electrones de 5.0 kV y una distancia de trabajo de 9.1 mm. En las imágenes antes mencionadas se observa la morfología del Bi_2S_3 , en la Figura 41 (a), se observa la micrografía a 5,000 aumentos, se logra observar un conjunto de flores tipo crisantemo; en la Figura 41 (b), se presenta la micrografía del material a 10,000 aumentos, exhibiendo un patrón tipo fractal en forma de flor. En la Figura 41 (c), se tiene la micrografía a 20,000 aumentos, se distingue la morfología tipo flor constituida por nanovarillas de Bi_2S_3 , se logran identificar que las nano varillas estan conectadas entre si, teniendo como consecuencia la formación de la flor mencionada en la Figura 41 (b).

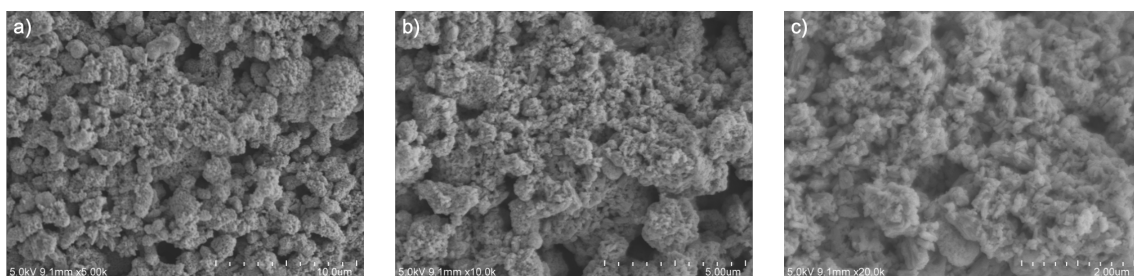


Figura 41. Micrografías por MEB de: a) Bi_2S_3 a 5,000 x, b) Bi_2S_3 a 10,000 x y c) Bi_2S_3 a 20,000 x.

En la Figura 42, se muestran las micrografías por MEB del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, realizadas desde 5,000 aumentos hasta 20,000 aumentos, utilizando una potencia del haz de electrones de 7.0 kV y una distancia de trabajo de 8.1 mm. En las imágenes antes mencionadas se observa la morfología del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, en la Figura 42 (a), se observa la micrografía a 5,000 aumentos, se logra identificar un conjunto de cumulos; en la Figura 42 (b), se observa la micrografía del material a 10,000 aumentos, exhibiendo huecos entre cada uno de los cumulos del composito. Por ultimo, en la Figura 42 (c), se tiene la micrografía a 20,000 aumentos, se distingue que los cumulos del composito están formados por varios conjuntos de flores formadas por nanovarillas, se logra identificar la interacción que se tiene del rGO con el Bi_2S_3 , se exhibe una morfología compacta con presencia de laminas desgarradas que envuelven los racimos de conjuntos de flores.

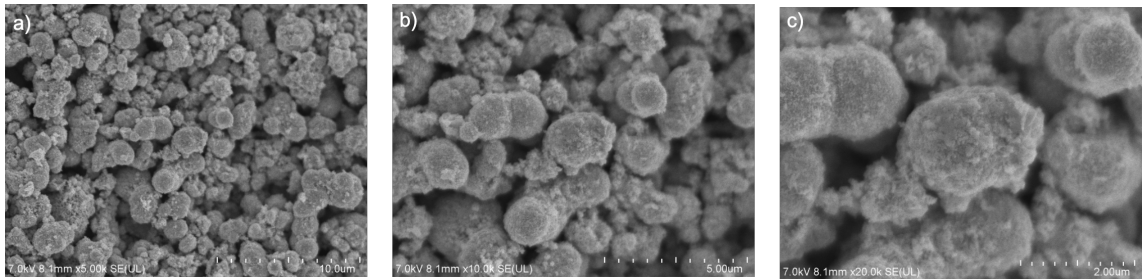


Figura 42. Micrografías por MEB de: a) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 5,000 x, b) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 10,000 x y c) $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 20,000 x.

4.2.6. Análisis de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por EDX

En conjunto con el análisis MEB, se realizó un análisis de composición elemental en la superficie del Bi_2S_3 sintetizado. La Figura 43, presenta el espectro EDX de la muestra, se observa la presencia de los elementos de interés como: Bi y S, en la superficie del material. De acuerdo con la Tabla 7, el Bi_2S_3 contiene un contenido en peso de Bi y S del 79.20 % y 12.80 %, respectivamente. Así mismo, muestra un contenido atómico del 44.00 % y 46.40 %, respectivamente. Además, los resultados del mapeo elemental del Bi_2S_3 que se observan en la Figura 44, presentan distribuciones de elementos Bi y S, que indican la dispersión homogénea del material sintetizado.

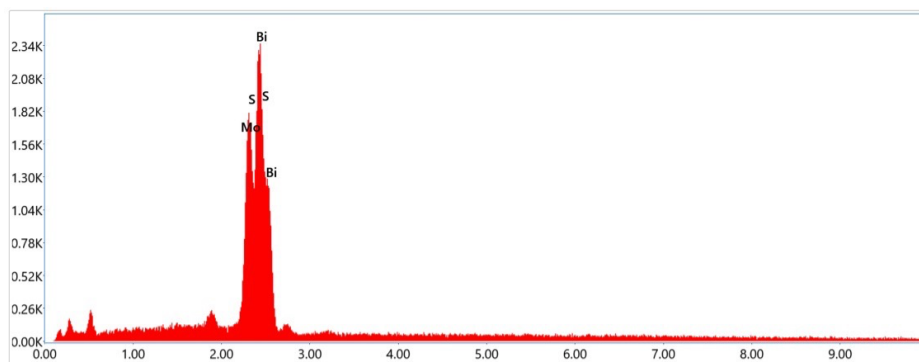


Figura 43. Espectro EDX del Bi_2S_3 .

Tabla 7. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos presentes en el Bi_2S_3 .

| Elemento | % Peso | % Atómico |
|----------|--------|-----------|
| S K | 12.8 | 46.4 |
| Bi K | 79.2 | 44.0 |

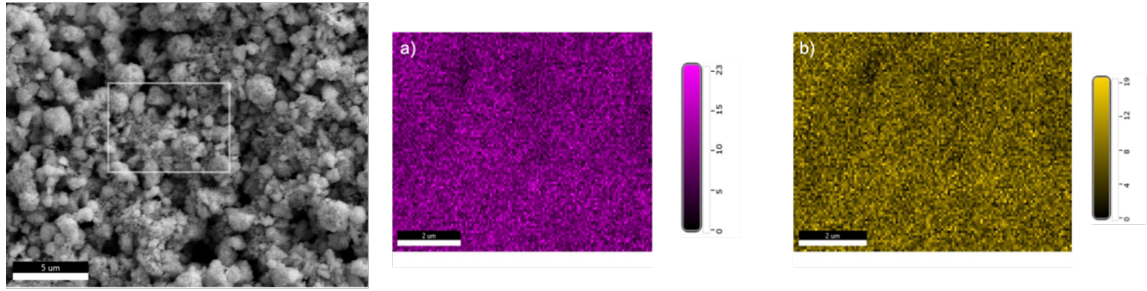


Figura 44. Mapeo elemental del Bi_2S_3 : a) Bi, b) S.

La Figura 45, presenta el espectro EDX del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se observa la presencia de los elementos de interés como: C, O, Bi y S, en la superficie del material. De acuerdo con la Tabla 8, el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ contiene un contenido en peso de C, O, Bi y S del 2.6 %, 4.6 %, 77.1 % y 15.6 %, respectivamente. Así mismo, exhibe un contenido atómico de C, O, Bi y S del 15.6 %, 21.9 %, 27.0 % y 35.5 %, respectivamente. Además, los resultados del mapeo elemental del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ que se observan en la Figura 46, presentan distribuciones de elementos C, O, Bi y S que indican la dispersión homogénea del material sintetizado.

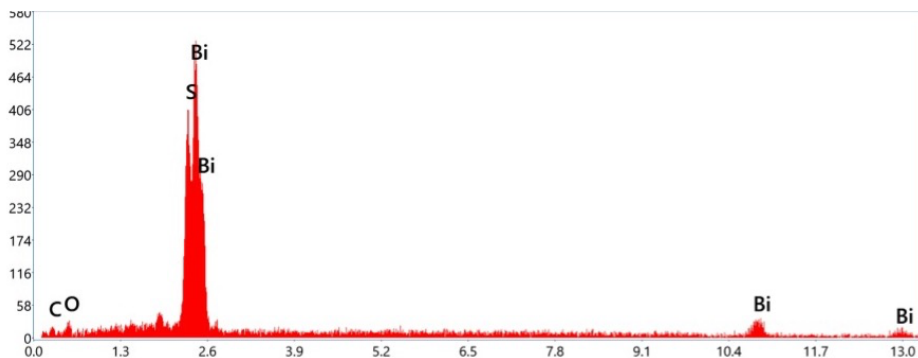


Figura 45. Espectro EDX del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

Tabla 8. Porcentaje en peso y porcentaje atómico de los elementos presentes en el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

| Elemento | % Peso | % Atómico |
|----------|--------|-----------|
| C K | 2.6 | 15.6 |
| O K | 4.8 | 21.9 |
| S K | 15.6 | 35.5 |
| Bi K | 77.1 | 27.0 |

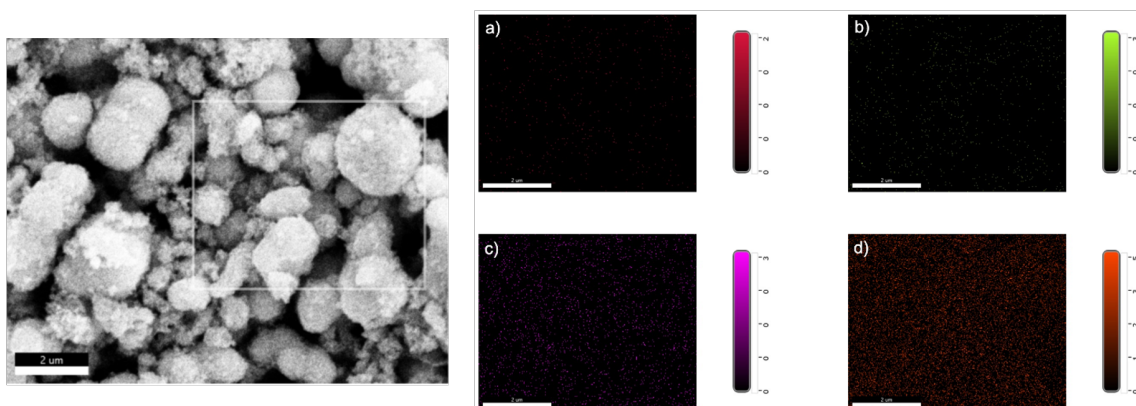


Figura 46. Mapeo elemental del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$: a) C, b) O, c) Bi y d) S.

4.2.7. Análisis de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por fisisorción de Nitrógeno.

En la Figura 47, se presenta las isotermas de adsorción – desorción de Nitrógeno en el Bi_2S_3 , la isoterma que se observa se asocia a una isoterma de tipo IV con un bucle de histéresis de tipo H_1 en el rango de p/p° de ~ 0.7 a 0.9 . El área superficial BET de las nano varillas de Bi_2S_3 es de $\sim 14.2679 \pm 0.05460 \text{ m}^2/\text{g}$. En la Figura 48, se muestra la curva de distribución del tamaño de poro mediante la metodología BJH obtenido para el Bi_2S_3 , se presentan valores de tamaño de poro de 22.74 nm y un volúmen de poro de $0.09468 \text{ cm}^3/\text{g}$. Estos resultados indican una naturaleza mesoporosa del Bi_2S_3 . El tipo de isoterma así como la forma de la gráfica coincide con lo reportado en la literatura [118].

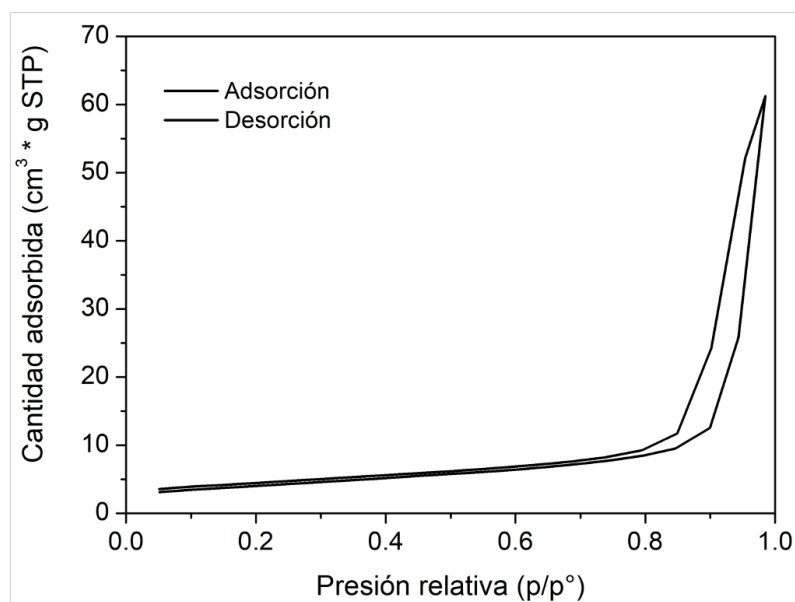


Figura 47. Isothermas de adsorción – desorción de Nitrógeno del Bi_2S_3 .

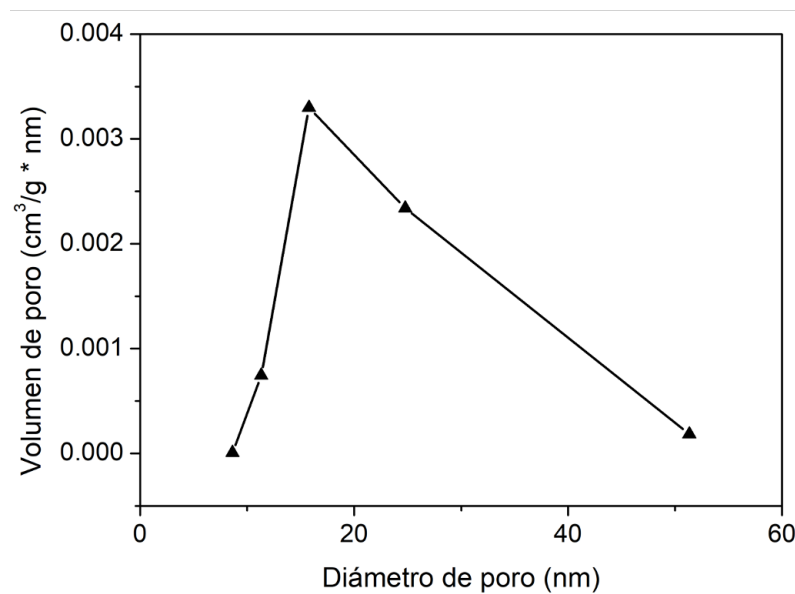


Figura 48. Volumen de poro del Bi_2S_3 .

En la Figura 49, se presenta las isothermas de adsorción – desorción de Nitrógeno en el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, la isoterma que se observa se asocia a una isoterma de tipo IV con un bucle de histéresis de tipo H_1 en el rango de p/p° de ~ 0.7 a 0.9 . El área superficial BET del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ es de $\sim 6.2064 \pm 0.0566 \text{ m}^2/\text{g}$. En la Figura 50, se muestra la curva de distribución del tamaño de poro mediante la metodología BJH obtenido para el $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se obtuvieron valores de tamaño de poro de 19.40 nm y un volúmen de poro de $0.02887 \text{ cm}^3/\text{g}$. Estos resultados indican una naturaleza mesoporosa del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. La disminución de los valores de área superficial, tamaño de poro y volúmen de poro se debe a la incorporación del rGO en el Bi_2S_3 , esto es debido a que el Bi_2S_3 es recubierto con los velos del rGO, como se observó en las micrografías por MEB, al tener una estructura compacta, se disminuye el área de contacto y por ende se presenta una disminución del 56.51% , 14.65% y 69.51% , respectivamente.

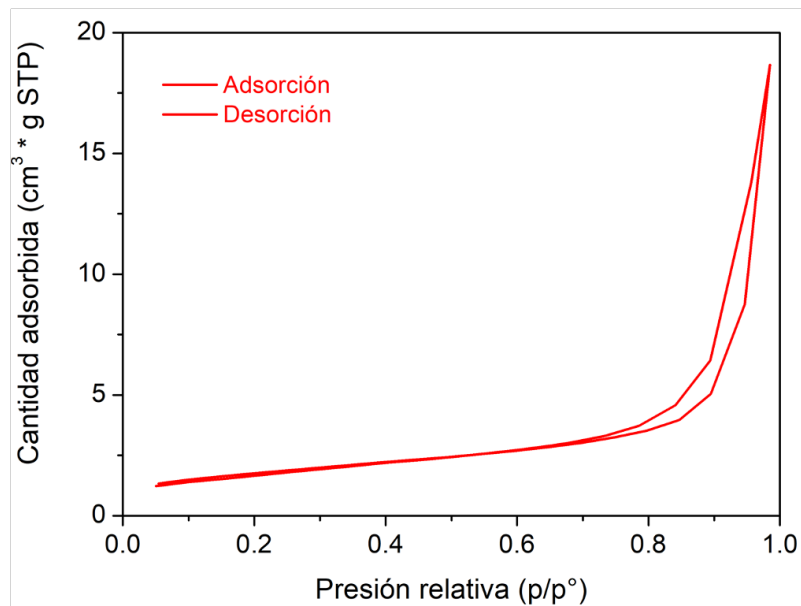


Figura 49. Isothermas de adsorción – desorción de Nitrógeno del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

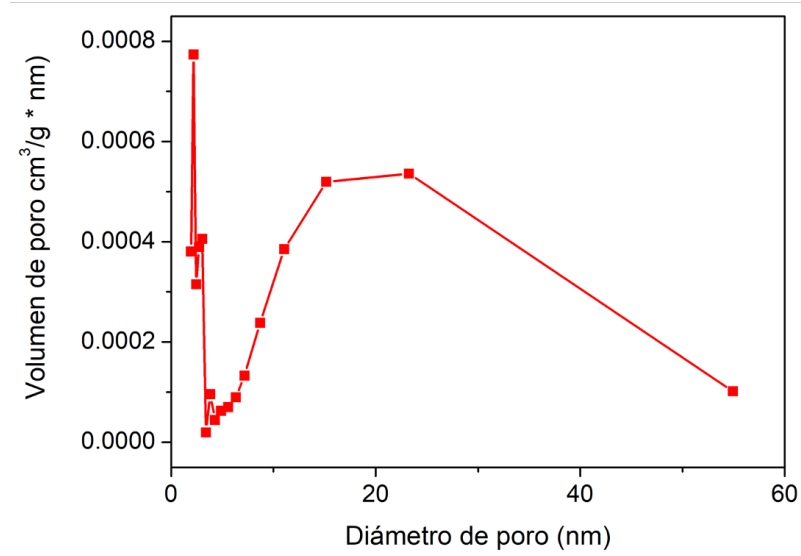


Figura 50. Volumen de poro del Bi₂S₃@rGO.

4.2.8. Análisis de Bi₂S₃ y del Bi₂S₃@rGO por la técnica de CV.

La Figura 51, se presenta los voltamperogramas cíclicos del electrodo de Bi₂S₃ a diferentes velocidades de barrido, en una ventana de potencial de - 0.9 a 0.0 V. Las curvas muestran un comportamiento rectangular no simétrico que presenta dos picos redox a -0.22 V y -0.79 V, dicha respuesta está asociada a la naturaleza faradaica del semiconductor. La ecuación redox general asociada al proceso se muestra en la ecuacion 27 [119]. La forma de las curvas se mantienen constantes al incrementar gradualmente la velocidad de barrido, mientras que el par de picos redox muestran un ensanchamiento al incrementar la velocidad de barrido y un corrimiento hacia valores más positivos y negativos a medida que la densidad de corriente aumenta. Este comportamiento puede atribuirse al incremento de la polaridad del material, lo que da indicio a que el material es de buena calidad y que cuenta con un buen rendimiento electroquímico.

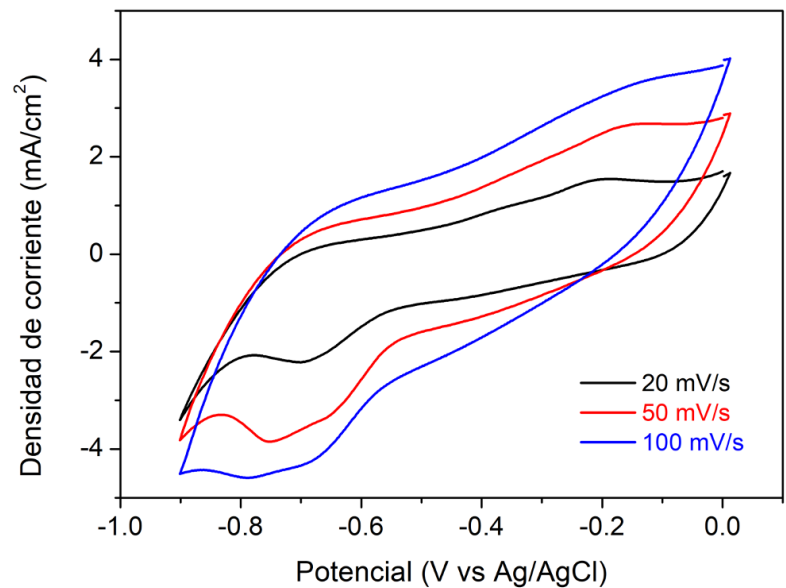


Figura 51. Curvas de voltamperometría cíclica del Bi_2S_3 a 20, 50 y 100 mV/s.

En la Figura 52, se presenta las curvas de voltamperometría cíclica del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se observan los picos anódicos alrededor de -0.79 V y -0.22 V siendo asociados a los procesos Faradaicos del material. Las curvas y forma de la gráfica se mantienen constantes y estables a pesar del incremento en la velocidad de barrido, lo que da indicio a que el material es de buena calidad, así mismo cuenta con un buen rendimiento electroquímico del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$. El rGO en el Bi_2S_3 , define las señales de respuesta en las curvas de voltamperometría cíclica. Este comportamiento electroquímico se asocia al rápido transporte electrónico debido a la interacción entre ambos materiales.

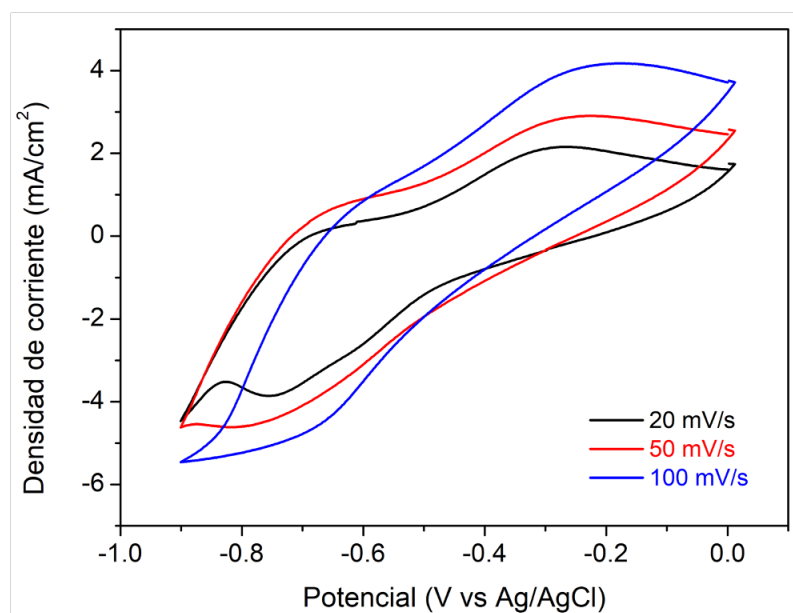


Figura 52. Curvas de voltamperometría cíclica del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 20, 50 y 100 mV/s.

4.2.9. Análisis de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por EIE

La espectroscopia de impedancia electroquímica, se midió en el rango de frecuencia de 100 kHz – 0.01Hz en condiciones de potencial de circuito abierto (OCP) y una perturbación de la amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V. En la Figura 53, se muestra el gráfico de Nyquist del Bi_2S_3 , se observa en la polarización a 0.1 V, el comportamiento de difusión, sin embargo al polarizar el sistema a 0.2 y 0.3 V en el rango de baja frecuencia se logra apreciar la formación de un pequeño semicírculo, asociado a la resistencia de transferencia de carga (R_{CT}) y que involucra la cinética iónica en la estructura cristalina, al polarizar el sistema a 0.3 V se tiene una mejor definición del semi círculo, el cuál se puede modelar con un circuito equivalente tipo Randless. En la sección de alta frecuencia para la polarización de 0.2 y 0.3 V se presencia el comportamiento de difusión de iones presentes en el sistema electroquímico.

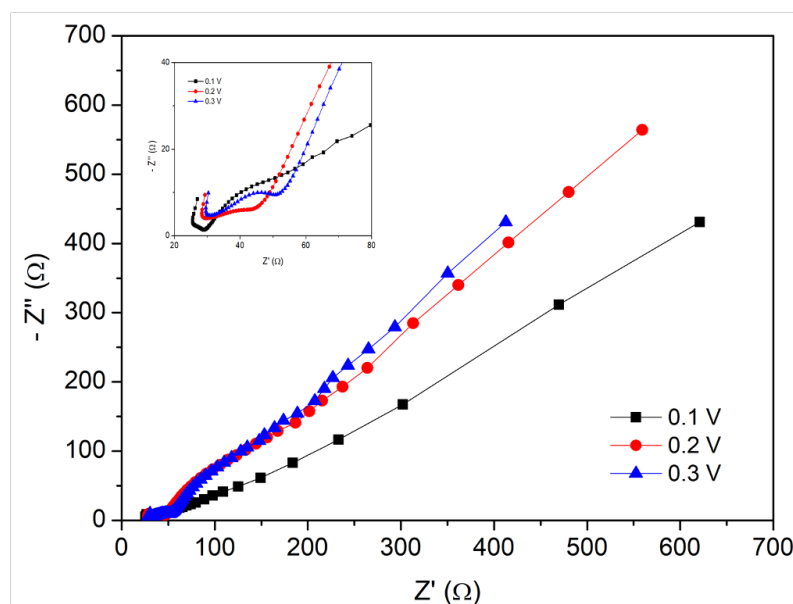


Figura 53. Gráfica de Nyquist del Bi_2S_3 con amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V.

En la Figura 54, se presenta el gráfico de bode del Bi_2S_3 con perturbación de la amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V, se observa la magnitud del sistema, es decir, la resistencia total, para frecuencias bajas de 0.01 Hz, la resistencia del material es de 900 Ω , conforme la frecuencia cambia, la resistencia total del sistema tiende a decaer. La curva de bode de 0.1 V de amplitud exhibe un mayor decaimiento con respecto a las curvas de 0.2 y 0.3 V de amplitud, sin embargo en las tres curvas se presenta una variación de la resistencia, así como un decaimiento rápido.

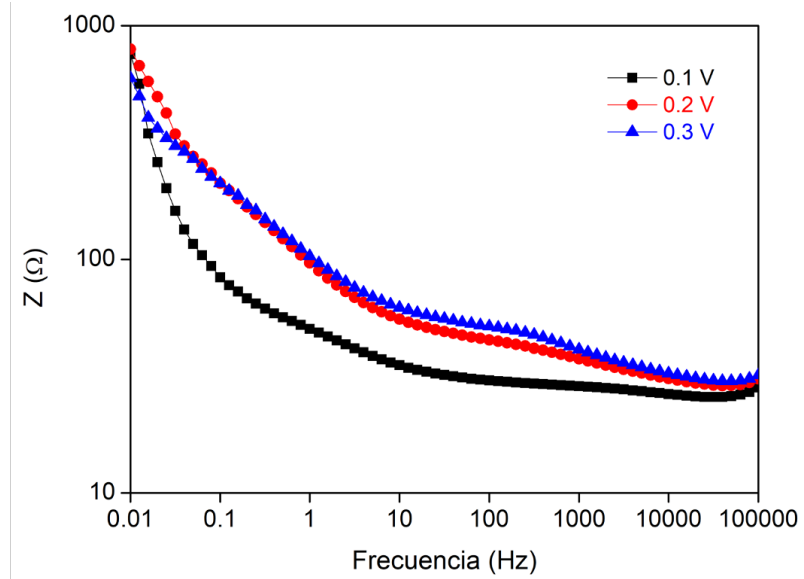


Figura 54. Gráfica de bode del Bi_2S_3 con amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V.

En la Figura 55, se observa la gráfica de fase del Bi_2S_3 con perturbación de la amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V, se observa un comportamiento de capacitor a ciertas frecuencias, debido a que varía la respuesta de la fase, el comportamiento de fase para 0.2 y 0.3 V de amplitud exhibe una mayor capacidad de retención de carga en comparación con la de 0.1 V de amplitud. Las gráficas de fase y de bode confirman que es mejor tener el sistema polarizado a 0.3 V para llevar a cabo el modelado del circuito equivalente y la simulación de dicho circuito.

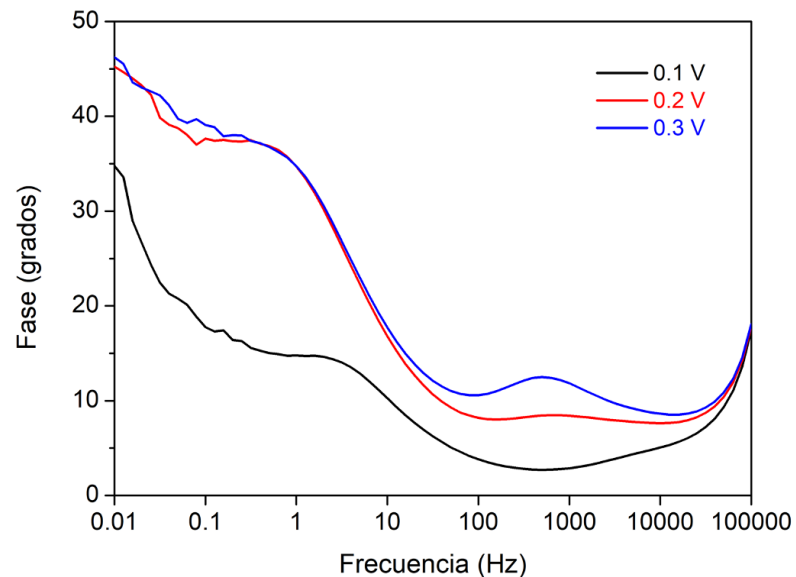


Figura 55. Gráfica de fase del Bi₂S₃ con amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V.

En la Figura 56, se presenta el circuito equivalente modelado para los datos obtenidos del gráfico de Nyquist, polarizando el sistema a 0.3 V, se cuenta con un elemento de resistencia a la solución (R_s) con valor de 30.4 Ω , un elemento de resistencia a la polarización (R_p) con valor de 7.86 Ω , un elemento de R_{CT} con valor de 7.86 Ω dos elementos de capacitor con valores de 16.8 y 13.3 μF y un elemento tipo Warburg con valor de 7.03 $\text{m}\Omega$. Posteriormente, se llevó a cabo la simulación del circuito equivalente con el software Autolab Nova 2.1.7, obteniendo un valor de χ^2 de 0.8938.

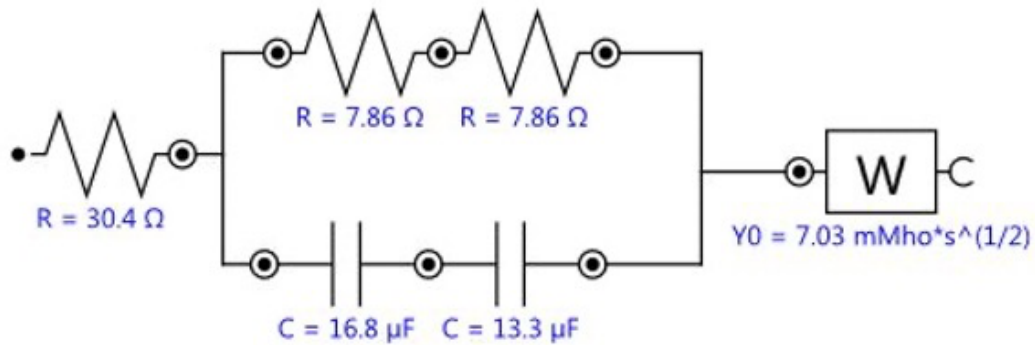


Figura 56. Circuito equivalente del Bi_2S_3 .

En la Figura 57, se observa el gráfico de Nyquist del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se observa que en el rango de baja frecuencia, polarizando a 0.1 V se tiene un comportamiento de semicírculo muy amplio, lo que nos indica que el R_{CT} es mayor, en cambio al polarizar el sistema a 0.2 y 0.3 V, el tamaño del semi círculo disminuye, por lo tanto, el R_{CT} y la cinética iónica en la estructura cristalina del compuesto es diferente, debido a la interacción entre el rGO y el Bi_2S_3 . Al polarizar el sistema a 0.2 y 0.3 V se tiene una mejor definición del semi círculo, el cuál se puede modelar con un circuito equivalente tipo Randless. En la sección de alta frecuencia para la polarización de 0.2 y 0.3 V se presencia de mejor manera el comportamiento de difusión de iones presentes en el sistema electroquímico, así mismo, se presenta una respuesta en la parte imaginaria del gráfico, esto nos da indicio que el material se puede aplicar en baterías.

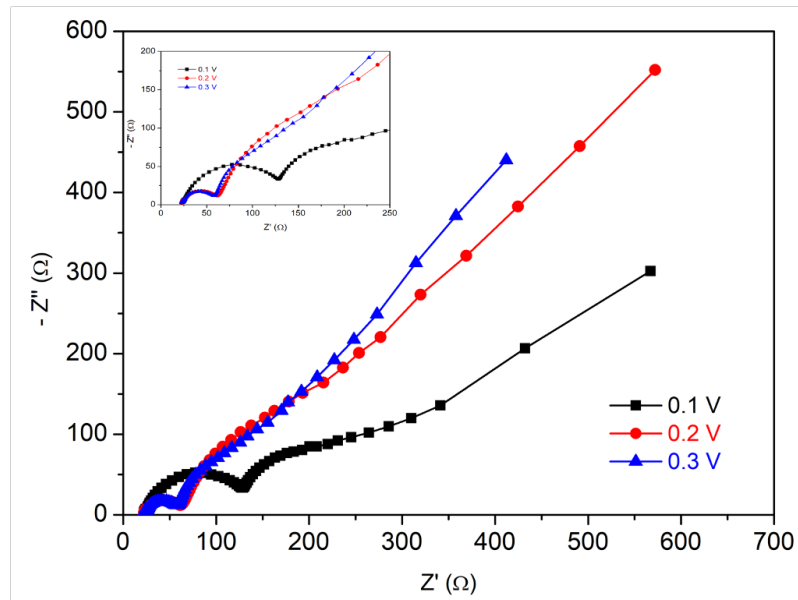


Figura 57. Gráfica de Nyquist del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V.

En la Figura 58, se presenta el gráfico de bode del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con perturbación de la amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V, se observa la magnitud del sistema, es decir, la resistencia total, para frecuencias bajas de 0.01 Hz, la resistencia del material es de 900Ω , conforme la frecuencia cambia, la resistencia total del sistema tiende a decaer. La curva de bode de 0.2 y 0.3 V de amplitud exhiben un mayor decaimiento con respecto a la curva de 0.1 V de amplitud, así mismo se logra presenciar una cresta debido a la interacción de los materiales relacionando el comportamiento de la pendiente en frecuencias altas con el semi círculo presenciado en frecuencias bajas en el gráfico de Nyquist.

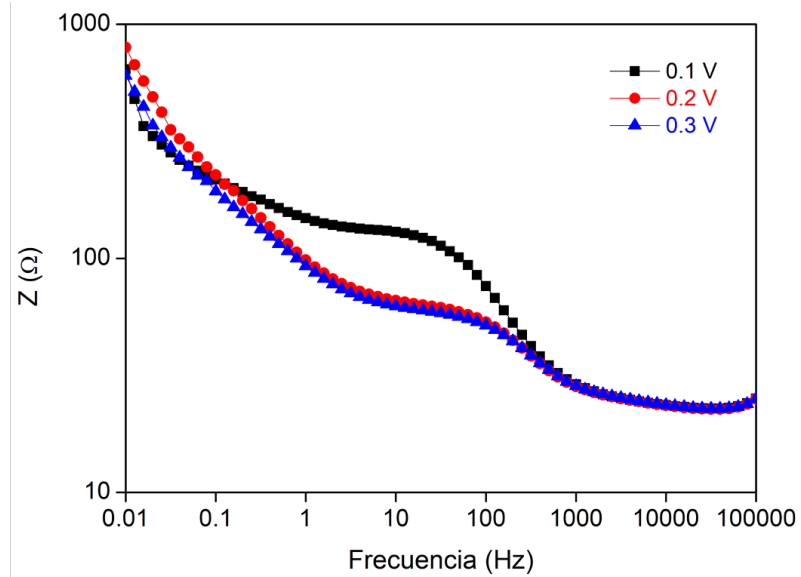


Figura 58. Gráfica de bode del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V.

En la Figura 59, se observa la gráfica de fase del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con perturbación de la amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V, las curvas exhiben un comportamiento de capacitor a ciertas frecuencias, debido a que varía la respuesta de la fase, el comportamiento de fase para 0.2 y 0.3 V de amplitud exhibe una mayor capacidad de retención de carga y un mejor comportamiento como capacitor a frecuencias bajas (0.01 – 1 Hz) en comparación con la de 0.1 V de amplitud. El rGO aporta a la estructura del material compuesto una mayor retención de carga, haciendo el material más capacitivo. Las gráficas de fase y de bode confirman que es mejor tener el sistema polarizado a 0.3 V para llevar a cabo el modelado del circuito equivalente y la simulación de dicho circuito.

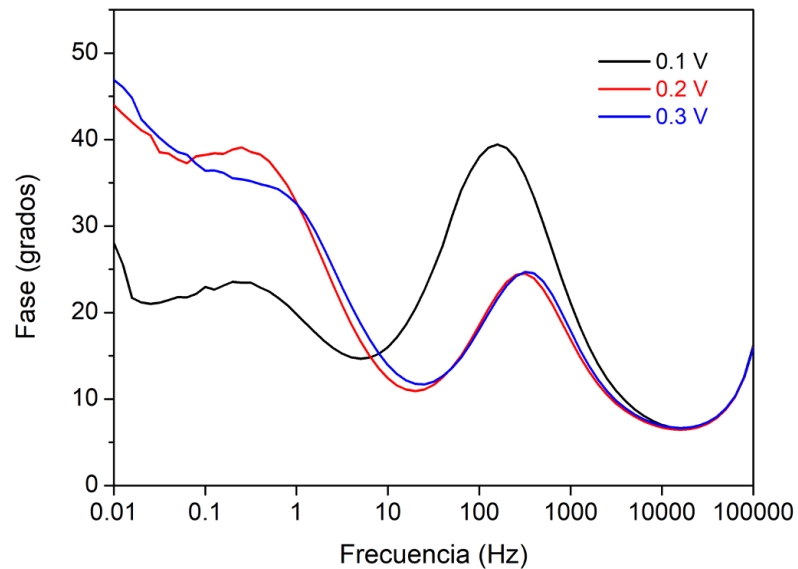


Figura 59. Gráfica fase del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con amplitud a CA de 0.1 a 0.3 V.

En la Figura 60, se presenta el circuito equivalente modelado para los datos obtenidos del gráfico de Nyquist del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, polarizando el sistema a 0.3 V, se cuenta con un elemento de R_s con valor de 22.7Ω , un elemento de R_p con valor de 26.6Ω , un elemento de CPE con valor de $43.5 \mu\Omega$ y un elemento tipo Warburg con valor de $7.75 m\Omega$. Posteriormente, se llevó a cabo la simulación del circuito equivalente con el software Autolab Nova 2.1.7, obteniendo un valor de χ^2 de 0.6656.

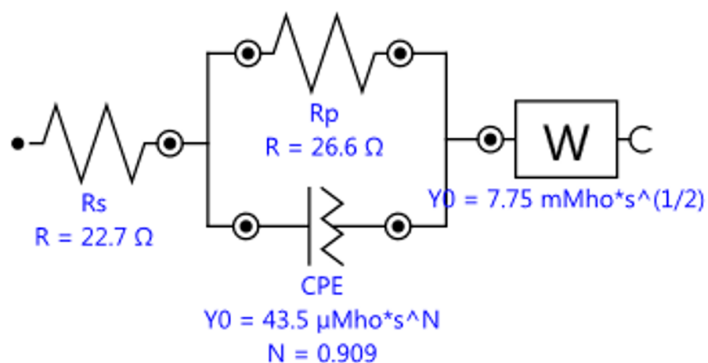


Figura 60. Circuito equivalente del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

4.2.10. Análisis de Bi_2S_3 y del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ por la técnica de CDG

En la Figura 61, se observa la gráfica de carga – descarga galvanostática del Bi_2S_3 , se tiene una carga rápida hasta llegar a un valor máximo de 1.7780 V, lo que nos indica la buena velocidad de carga con la que cuenta el material. Posteriormente, se tiene una retención de la energía por un periodo de 800 s. cuando se aplican 25 y 50 $\mu\text{A/g}$, al aplicar 100 $\mu\text{A/g}$, la retención de la carga es de solo 500 s. Al dejar de aplicar corriente se cuenta con una caída prominente de la descarga hasta un valor máximo de -0.7562 V, el Bi_2S_3 presenta facilidad para desprender la energía retenida, dando indicios de comportamiento como capacitor.

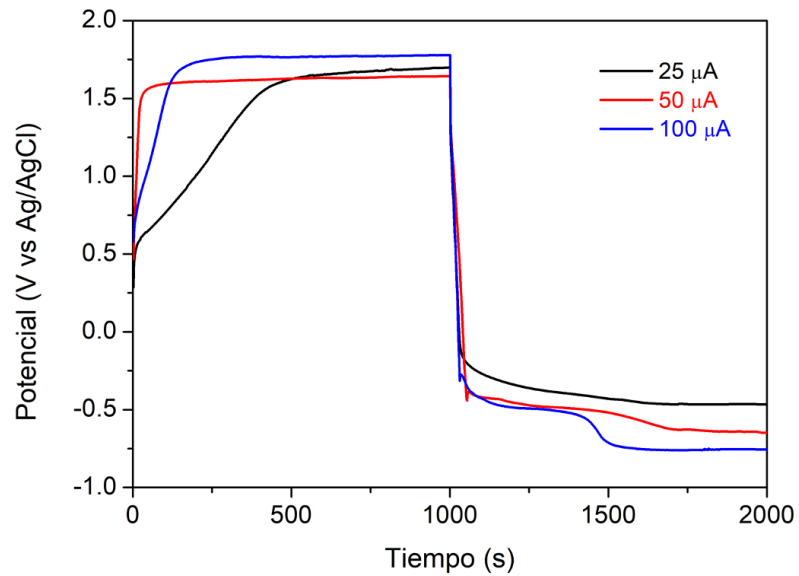


Figura 61. Gráfica de CDG del Bi_2S_3 a 25, 50 y 100 μA .

Las capacidades específicas del Bi_2S_3 se calcularon mediante la ecuación 28 [120], que se describe a continuación.

$$C_p = I_m * \frac{\Delta t}{\Delta V} \quad (28)$$

Donde:

C_p = capacidad específica

I_m = densidad de corriente

Δt = diferencial de tiempo

ΔV = diferencial de voltaje.

Los valores obtenidos de capacidad específica que se muestran en la Tabla 9, tienen unidades de F/g, por lo tanto se utilizó la conversión mostrada en la ecuación 29 [121], para convertir los resultados obtenidos en valores de capacitancia específica con unidades de mAh/g.

$$1 \frac{F}{g} = 26,801.4833 \frac{mAh}{g} \quad (29)$$

Tabla 9. Reporte de carga – descarga galvanostática del Bi₂S₃.

| I _m (A/g) | Δ t (s) | Δ V (V) | C _p (F/g) | C _p (mAh/g) |
|------------------------|-------------|---------|----------------------|------------------------|
| 25 x 10 ⁻⁶ | 1,000.00003 | 2.1645 | 0.01155 | 309.5571 |
| 50 x 10 ⁻⁶ | 1,000.00003 | 2.2883 | 0.02185 | 585.6124 |
| 100 x 10 ⁻⁶ | 1,000.00003 | 2.5368 | 0.03942 | 1,056.5145 |

Los valores de capacitancia específica superan a los reportados del Bi₂S₃ como electrodo para baterías, cuando se hacen mediciones directamente en la superficie del material, lo que nos indica que el Bi₂S₃ sintetizado en este trabajo cuenta con las propiedades necesarias para poder ser utilizado en armados como celdas o baterías.

En la Figura 62, se observa la gráfica de carga – descarga galvánica del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, se tiene una rápida carga hasta un valor máximo de 0.1891 V con una densidad de corriente de 100 μA , una vez que se deja de aplicar corriente se observa como el material retiene la energía por un adecuado periodo de tiempo (800 s) sin embargo la descarga es rápida, se presenta una caída pronunciada de 0.1891 V a -0.01845 V, seguido de una posterior caída gradual hasta llegar a valores de -0.03323 V. Al aplicar una densidad de corriente de 50 μA , se presenta un decaimiento de 0.06418 V hasta -0.08813 V, seguido de una caída pronunciada hasta llegar a -0.2435 V. Con una densidad de corriente de 25 μA , se tiene un valor máximo de -0.004938 V, se observa una leve caída hasta -0.05774 V, seguido de una caída casi lineal hasta llegar a valores de -0.1153 V. Posteriormente, se llevó a cabo el cálculo de la capacitancia específica del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, utilizando la ecuación antes mencionada, así mismo se realizó la conversión de los valores a unidades de mAh/g como se presenta en la Tabla 10.

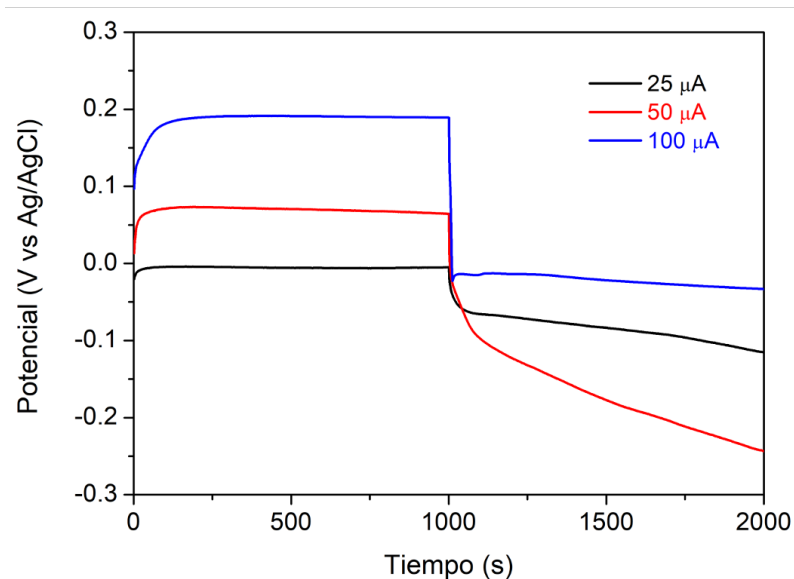


Figura 62. Gráfica de CDG del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ a 25, 50 y 100 μA .

Tabla 10. Reporte de carga – descarga galvanostática del Bi₂S₃@rGO.

| I _m (A/g) | Δ t (s) | Δ V (V) | C _p (F/g) | C _p (mAh/g) |
|------------------------|-------------|---------|----------------------|------------------------|
| 25 x 10 ⁻⁶ | 1,000.00003 | 0.1103 | 0.2269 | 6,801.2566 |
| 50 x 10 ⁻⁶ | 1,000.00003 | 0.1791 | 0.2792 | 7,482.9741 |
| 100 x 10 ⁻⁶ | 1,000.00003 | 0.2223 | 0.4498 | 12,055.3072 |

Los valores de capacitancia específica superan a lo reportado para el compuesto de Bi₂S₃@rGO como electrodo para baterías, cuando se hacen mediciones directamente en la superficie del material, lo que nos indica que el Bi₂S₃@rGO sintetizado en este trabajo cuenta con las propiedades necesarias para poder ser utilizado en dispositivos de almacenamiento electroquímico.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones del presente proyecto de investigación en base a los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo.

Se logró la síntesis del rGO a partir de la obtención del GO por la metodología de Hummers y una posterior reducción con $C_6H_8O_6$.

Se corroboró la obtención del rGO mediante DRX, de acuerdo a la señal intensa de difracción correspondiente al plano (002) a $2\theta = 24.94^\circ$, las señales de difracción presentan un desplazamiento hacia a la izquierda con respecto a la ficha cristalográfica del grafito, debido a que el rGO cuenta con una estructura molecular diferente. El análisis de XPS de alta resolución del C 1s, y O 1s, revelaron la formación de los enlaces característicos del rGO. Los análisis de espectroscopía Raman confirmaron la reducción del GO, se observaron las bandas correspondientes a la formación de C sp^2 y C sp^3 a 1,303 y 1582 cm^{-1} , respectivamente. Las micrografías por MEB del rGO, mostraron morfologías de laminas desgarradas características del rGO. Así mismo, se realizó un análisis elemental EDX, confirmando la presencia de los elementos C y O en la superficie del material y la distribución homogénea de los elementos antes mencionados.

Se logró la síntesis del Bi_2S_3 por el método de precipitación química. Mediante DRX, se confirmó la estructura cristalina ortorrómbica del material, presentando las señales intensas de difracción correspondientes a los planos (310), (211) y (221). Se presentaron tamaños de cristal de 15.68 a 22.04 nm. El análisis de XPS de alta resolución del Bi 4f, y S 2p, mostraron la formación de los enlaces Bi – S, así como el estado de valencia de Bi y S, siendo estos de Bi^{3+} y S^{2-} , confirmando la formación adecuada del Bi_2S_3 .

Los resultados de espectroscopía Raman, exhibió los modos fonónicos del Bi_2S_3 activos en Raman (A_g , B_{1g} y B_{3g}) y un modo activo en el IR (B_{3u}). El Bi_2S_3 , mediante MEB, presentó la morfología de nano flores conformadas por conjuntos de varillas. Así mismo, se realizó un análisis elemental EDX, se confirmó la presencia de los elementos Bi y S en la superficie del material, presentando una estequiometría de 2 : 3. El análisis de fisisorción de Nitrógeno en conjunto con la metodología BET y BJH confirman el área superficial (14.2679 m^2/g), así como el tamaño de poro (22.74 nm) y el volumen de poro (0.09468 cm^3/g). Estas técnicas nos dan indicio de que la síntesis del Bi_2S_3 resultó de manera exitosa.

Los estudios de voltamperometría cíclica revelaron un buen desempeño faradaico debido a la estabilidad que tiene conforme aumentan las velocidades de barrido, mientras que los estudios de impedancia electroquímica demuestran una buena adsorción de los iones o cargas en la superficie, movilidad iónica y una buena capacidad de velocidad, las gráficas de bode y de fase confirmaron el comportamiento de capacitor del Bi_2S_3 con valores de 900Ω y 45 grados, respectivamente en la región de baja frecuencia y la simulación del circuito equivalente presentó un valor de χ^2 de 0.8938 . Los análisis de carga – descarga revelaron valores de capacitancia específica de hasta $1,056.52 \text{ mAh/g}$ a una densidad de corriente de $100 \mu\text{A/g}$ lo que quiere decir que el material se puede utilizar en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.

Se logró de manera efectiva, la síntesis del composito de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$, por medio de la técnica de co – precipitación química.

Mediante DRX, se confirmó la estructura cristalina ortorrómbica del material, presentando las señales intensas de difracción correspondientes a los planos (310), (211) y (221), las señales del rGO en el material compuesto no se detectaron debido a la baja concentración del rGO y su intensidad de difracción baja. Se presentaron tamaños de cristal de 13.28 a 15.02 nm . La interacción entre el Bi_2S_3 y el rGO provocó un desplazamiento hacia el rojo en las señales obtenidas en los análisis de espectroscopía Raman y en la deconvolución de C 1s, O 1s, Bi 4f y S 2p. Los análisis de XPS y espectroscopia Raman, refutan la formación de los enlaces Bi – S y la unión del Bi_2S_3 con el rGO con la formación de enlaces de C – S.

El análisis MEB, presentó micrografías del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con una morfología tipo núcleo corraza, siendo así que las nano flores de Bi_2S_3 se vieron envueltas por las laminas del rGO. Así mismo, se realizó un análisis elemental EDX, se confirmó la presencia de los elementos C, O, Bi y S en la superficie del material. El análisis de fisisorción de Nitrógeno en conjunto con la metodología BET y BJH confirmaron el área superficial ($6.2064 \text{ m}^2/\text{g}$), así como el tamaño de poro (19.40 nm) y el volúmen de poro ($0.02887 \text{ cm}^3/\text{g}$), la interacción entre el Bi_2S_3 y el rGO provocó la disminución en el área superficial y el tamaño de poro debido a la compactación de la morfología del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$.

Los estudios de voltamperometría cíclica revelaron un buen desempeño faradaico debido a la estabilidad que tiene conforme aumenta la velocidad de barrido, mientras que los estudios de impedancia electroquímica demostraron una buena adsorción de los iones o cargas en la superficie, una adecuada movilidad iónica y una buena capacidad de velocidad, las gráficas de bode y de fase confirmaron el comportamiento de capacitor del $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ con valores de 900Ω y 45 grados, respectivamente en la región de baja frecuencia, la simulación del circuito equivalente presentó una resistencia a la solución de 22.7Ω y una resistencia a la polarización de 26.6Ω , la simulación del circuito equivalente presentó un valor de χ^2 de 0.6656 . Los análisis carga-descarga galvanica revelaron valores de capacitancia específica de hasta $12,055.31 \text{ mAh/g}$ a una densidad de corriente de $100 \mu\text{A/g}$.

Los pruebas electroquímicas de los electrodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{rGO}$ demostraron que el material compuesto de Bi_2S_3 y rGO puede ser utilizado como contacto eléctrico en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.

- [1] Cheng, X. B., Zhang, R., Zhao, C. Z., Zhang Q. (2017) Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review. *J. Chem. Rev.*, 117, 10403 – 10473.
- [2] Kouchachvili, L., Yaïci, W., Entchev, E. (2018) Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles. *J. Pow. Sour.*, 374, 237 – 248.
- [3] Ding, Y., Cano, Z. P., Yu, A., Lu, J., Chen, Z. (2018) Automotive Li–Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *J. Electrochem Energ. Rev.*, 2, 1 – 28.
- [4] Koohi–Fayegh, S., Rosen, M. A. (2020) A review of energy storage types, applications and recent developments. *J. Est.*, 27, 101047
- [5] Rahman, M. M., Oni, A. O., Gemechu, E., Kumar, A. (2020) Assessment of energy storage technologies: A review. *J. Enconman.*, 223, 113295.
- [6] Stop the proposed incinerators in WA, specifically the proposed incinerator in Hazelmere (2014) *Change.org*. Recuperado de: <https://www.change.org/p/environmental-protection-authority-epa-stop-the-proposed-incinerators-in-wa-specifically-the-proposed-incinerator-in-hazelmere>.
- [7] Kebede, A. A., Kalogiannis, T., Van-Mierlo, J., Berecibar, M. (2022) A comprehensive review of stationary energy storage devices for large scale renewable energy sources grid integration. *J. Rser.*, 159, 112213.
- [8] AL–Shaqsi, A. Z., Sopian, K., Al–Hinai, A. (2020) Review of energy storage services, applications, limitations, and benefits. *J. Egyr.*, 6, 288 – 306.
- [9] How are Human Activities Responsible for climate change? (2023) *climatechange crisis*. Recuperado de <https://climatechange crisis.net/human-activities-responsible-climate-change/>.
- [10] Ould-Amrouche, S., Rekioua, D., Rekioua, T., Bacha, S. (2016) Overview of energy storage in renewable energy systems. *J. Ijhydene.*, 41, 20914 – 20927.
- [11] Khan, N., Dilshad, S., Khalid, R., Kalair, A. R., Abas, N. (2019) Review of energy storage and transportation of energy. *J. Est.*, 1 (3), 49.

- [12] Mitali, J., Dhinakaran, S., Mohamad, A. A. (2022) Energy storage systems: a review. *J. Enss.*, 1 (5), 166 – 216.
- [13] Barker, P. P. (2002) Ultracapacitors for Use in Power Quality and Distributed Resource Applications. *J. IEEE*, 1, 316 – 320.
- [14] Olabi, A.G., Onumaegbu, C., Wilberforce, T., Ramadan, M., Ali-Abdelkareem, M., Al-Alami, A. H. (2020) Critical Review of Energy Storage Systems. *J. Energy*, 214, 118987.
- [15] Adetokun, B. B., Oghorada, O., Abubakar, S. J. (2022) Superconducting magnetic energy storage systems: Prospects and challenges for renewable energy applications, *J. Energy Storage*, 55 (C), 105663.
- [16] Elliman, R., Gould, C., Al-Tai, M. (2016) Review of Current and Future Electrical Energy Storage Devices. *J. UPEC.*, 15649817.
- [17] Nikolaidis, P., Poullikkas, A. (2017) A comparative review of electrical energy storage systems for better sustainability. *J. Power Technol.*, 97 (3), 220 – 245.
- [18] Alami, A.H. (2020). Introduction to Mechanical Energy Storage: Mechanical Energy Storage for Renewable and Sustainable Energy Resources: Advances in Science, Technology & Innovation. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-33788-9_1
- [19] Kalhammer, F. R., Schneider, T. R. (1976) Energy Storage. *J. Annu Rev. Energy.*, 1, 311 – 343.
- [20] Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Ding, Y. (2009) Progress in electrical energy storage system: A critical review. *J. Pnsc.*, 19, 291 – 312.
- [21] Olabi, A. G., Wilberforce, T., Ramadan, M., Abdelkareem, M. A., Alami, A. H. (2021) Compressed air energy storage systems: Components and operating parameters – A review. *J. Energy Storage*, 34, 102000.
- [22] Wang, J., Lu, K., Ma, L., Wang, J., Dooner, M., Miao, S., Li, J., Wang, D. (2017) Overview of Compressed Air Energy Storage and Technology Development. *J. Energies*, 10, 991.

- [23] Mozayeni, H., Negnevitsky, M., Wang, X., Cao, F., Peng, X. (2017) Performance Study of an Advanced Adiabatic Compressed Air Energy Storage System. *J. Energy Procedia*, 110, 71 – 76.
- [24] Zhou, Q., Du, D., Lu, C., He, Q., Liu, W. (2019) A review of thermal energy storage in compressed air energy storage system. *J. Energy*, 188, 115993.
- [25] Olabi A. G., Wilberforce T., Abdelkareem M. A., Ramadan, M. (2021) Critical Review of Flywheel Energy Storage System. *J. Energies.*, 14, 2159.
- [26] Li, X., Palazzolo, A. (2022) A review of flywheel energy storage systems: state of the art and opportunities. *J. Energy Storage*, 46, 103576.
- [27] Amiryar, M. E., Pullen, K. R. (2017) A Review of Flywheel Energy Storage System Technologies and Their Applications. *J. Appl. Sci.*, 7, 286.
- [28] Sarbu, I., Sebarchievici, C. (2018) A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. *J. Sustainability.*, 10, 191.
- [29] Alva, G., Lin, Y., Fang, G. (2018) An overview of thermal energy storage systems. *J. Energy.*, 144, 341 – 378.
- [30] Lee, K. S. (2010) A Review on Concepts, Applications, and Models of Aquifer Thermal Energy Storage Systems. *J. Energies*, 3 (6), 1320 – 1334.
- [31] Li, Y., Chen, H., Ding, Y. (2010) Fundamentals and applications of cryogen as a thermal energy carrier: A critical assessment. *Int. J. Therm. Sci.*, 40, 941 – 949.
- [32] Cetin, T. H., Kanoglu, M., Yanikomer, N. (2019) Cryogenic energy storage powered by geothermal energy. *J. Geothermics*, 77, 34 – 40.
- [33] Bhatnagar, P., Siddiqui, S., Sreedhar, I, Parameshwaran, R. (2022) Molten salts: Potential candidates for thermal energy storage applications. *Int. J. Energy Res.*, 46 (2), 8441.
- [34] Christopher, S., Parham, K., Mosaffa, A. H., Farid, M. M., Ma, Z., Thakur, A. K., Xu, H., Saidur, R. (2020) A Critical Review On Phase Change Material Energy Storage Systems With Cascaded Configurations. *J. Clean. Prod.*, 283, 124653.

- [35] Zuo, W. H., Li, R. Z., Zhou, C., Li, Y. Y., Xia, J. L., Liu, J. P. (2017) Battery-Supercapacitor Hybrid Devices: Recent Progress and Future Prospects. *J. Adv. Sci.*, 4, 1600539.
- [36] Dharmalingam, S., Kugarajah, V., Sugumar M. (2019) Chapter 1.7 - Membranes for Microbial Fuel Cells. *Microbial Electrochemical Technology*, 143 – 194.
- [37] Fan, L., Tu, Z., Chan, S. H. (2021) Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *J. Energy Reports*, 7, 8421 – 8446.
- [38] Staffell, I., Scamman, D., Velazquez–Abad, A., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., Shahd, N. Warda, K. R. (2019) The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *J. Energy Environ. Sci.*, 12, 463.
- [39] Eren, E., Mason, J. K. (2021) A constant of motion for ideal grain growth in three dimensions. *J. Phys. Rev. B*, 104, 140103.
- [40] Gallo, A.B., Simões–Moreira, J. R., Costa, H. K. M., Santos, M. M., Moutinh dos Santos, E. (2016) Energy storage in the energy transition context: A technology review. *J. Renew. Sustain. Energy Rev.*, 65, 800 – 822.
- [41] Hameer, S., Van–Niekerk J. L. (2015) A review of large-scale electrical energy storage. *Int. J. Energy Res.*, 39 (9), 1179 – 1195.
- [42] Aktaş, A., Kirçiçek, Y. (2021) Chapter 5 - Solar Hybrid Systems and Energy Storage Systems. *Solar Hybrid Systems*, 87 – 125.
- [43] Jeyaseelan, C., Jain, A., Khurana, P., Kumar, D., Thatai, S. (2020) Rechargeable Batteries: History, Progress, and Applications: Chapter 9 Ni-Cd Batteries, p. 177 – 194, DOI: 10.1002/9781119714774.
- [44] Zhou, D., Guo, X., Zhang, Q., Shi, Y., Zhang, H., Yu, C., Pang, H. (2021) Nickel-Based Materials for Advanced Rechargeable Batteries. *J. Adv. Funct. Matter.*, 32 (12), 2107928.
- [45] Akinyele, D. O., Rayudu, R. K. (2014) Review of energy storage technologies for sustainable power networks. *J. Seta*, 8, 74 – 91.
- [46] Oshima, T., Kajita, M., Okuno, A. (2004) Development of Sodium-Sulfur Batteries. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1 (3), 269 – 276.

- [47] Kumar, D., Rajouria, S. K., Kuhar, S. B., Kanchan, D. K. (2017) Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review. *J. Solid State Ionics*, 312, 8 – 16.
- [48] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G., Sastry, A. M. (2010) A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *J. Pow. Sour.*, 195, 7904 – 7929.
- [49] Manthiram, A. (2017) An Outlook on Lithium Ion Battery Technology. *ACS Cent. Sci.*, 3, 1063 – 1069.
- [50] Diouf, B., Pode, R. (2015) Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *J. Renene.*, 76, 375 – 380.
- [51] Liu, K., Liu, Y., Lin, D., Pei, A., Cui, Y. (2018). Materials for lithium-ion battery safety. *J. Sci. Adv.*, 4(6), eaas9820.
- [52] Rajkamal, A., Thapa, R. (2019) Carbon Allotropes as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Adv. Mater. Technol.*, 4 (10), 1900307.
- [53] Park, C.-M., Kim, J.-H., Kim, H., Sohn, H.-J. (2010) Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *J. Chem. Soc. Rev.*, 39, 3115 – 3141.
- [54] Zhu, J., Ding, Y., Ma, Z., Tang, W., Chen, X., Lu, Y. (2020) Recent progress on nanostructured transition metal oxides as anode materials for lithium-ion batteries. *J. Electron Mater.*, 51, 3391 – 3417.
- [55] Yuan, H., Kong L., Li, T., Zhang, Q. (2017) A review of transition metal chalcogenide/graphene nanocomposites for energy storage and conversion. *J.CCL.*, 28 (12), 2180 – 2194.
- [56] Ajiboye, T. O., Onwudiwe, D. C. (2021) Bismuth sulfide based compounds: properties, synthesis and applications. *J. Results Chem*, 3 (3), 100151.
- [57] De Silva, K. K. H., Huang, H.-H., Yoshimura, M. (2018) Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid. *J. Appl. Surf. Sci.*, 447, 338 – 346.
- [58] Jaafar, E., Kashif, M., Sahari, S. K., Ngaini, Z. (2018) Study on morphological, optical and electrical properties of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). *Materials Science Forum.*, 917, 112 – 116.
- [59] Liu, S., Cai, Z., Zhou, J., Pan, A., Liang, S. (2017) Chrysanthemum-like Bi_2S_3 nanostructures: A promising anode material for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 715, 432 – 437.

- [60] Kumari, P., Awasthi, K., Agarwal, S., Ichikawa, T., Kumar, M., Jain, A. (2019) Flower-like Bi_2S_3 nanostructures as highly efficient anodes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. RSC Adv.*, 9, 29549.
- [61] Moysowicz, A. (2019) Scalable one-pot synthesis of bismuth sulfide nanorods as an electrode active material for energy storage applications. *J. Solid State Electrochem.*, 23, 1191–1199.
- [62] Yue, H., Chen, S., Li, P., Zhu, C., Yang, X., Li, T., Gao, Y. (2019) Lemongrass-like Bi_2S_3 as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *J. Ionics.*, 25, 3587 – 3592.
- [63] Zhang, Z., Zhou, C., Huang, L., Wang, X., Qu, Y., Lai, Y., Lia, J. (2013) Synthesis of bismuth sulfide/reduced graphene oxide composites and their electrochemical properties for lithium ion batteries. *J. Elect. Acta.*, 114, 84 – 94.
- [64] Noordeen, A. K., Sambasivam, S., Chinnasamy, S., Ramasamy, J., Subramani, T. (2018) Hierarchical flower structured Bi_2S_3 /reduced graphene oxide nanocomposite for high electrochemical performance. *J. Inor. Organomet. Polym.*, 28, 73 – 83.
- [65] Li, Z., He, M., Bo, B., Wei, H., Liu, Y., Wen, H., Liu, Y., Zhang, K., Zhang, P., Li, B. (2020) Bi_2S_3 nanorods hosted on rGO sheets from pyrolysis of molecular precursors for efficient Li-Ion storage. *J. Energy Environ. Mater.*, 1 – 10.
- [66] Oliveira A. E. F., Braga, G. B., Tarley C. R. T., Pereira, A. C. (2018) Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *J. Matter. Sci.*, 53, 12005 – 12015.
- [67] Smith, B. R., Conger, M. J., McMullen, J. S., Neubert, M. J. (2019) Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *J. Nano Mater. Sci.*, 1 (1), 31 – 47.
- [68] Samsudin, M. F. R., Sufian, S., Mohamed, N. M., Bashiri, R., Wolfe, F., Ramli R. M. (2018) Enhancement of hydrogen production over screen-printed $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ thin film in the photoelectrochemical cells. *J. Mater. Lett.*, 211, 13 – 16.

- [69] Jilany, S. F., Falade, O. P., Wildsmith, T., Reip, P., Alomainy, A. (2019) A 60-GHz Ultra-Thin and Flexible Metasurface for Frequency-Selective Wireless Applications. *J. Appl. Sci.*, 9 (5), 945.
- [70] Lin, J. C., Sharma, R. C., Chang, Y. A. (1996) The Bi-S (Bismuth-Sulfur) System. *J. Phase Equilibria*, 17 (2), 132 – 139.
- [71] Faraldos, M., Goberna, C. (2011) *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales: Difracción de Rayos X*. Madrid, España.
- [72] Stanjek, H., Hausler, W. (2004) Basics of X-ray Diffraction. *J. Hyperfine Interact.*, 154, 107 – 119.
- [72] Hübschen, G., Altpeter, I., Hans-Georg H. (2016) *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods: X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization*. Woodhead. DOI: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3
- [73] Mingos, D. M. P., Raithby, P. R. (2020) 21st Century Challenges in Chemical Crystallography I: *Early History of X-Ray Crystallography*. Springer, Cham. DOI: 10.1007/430_2020_73.
- [74] Engelhard, M. H., Droubay, T. C., Du, Y. (2017) Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry: X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications. pp. 716 – 724. Cambridge, Massachusetts, Estados Unidos. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12102-X
- [75] Carley, A. F. (2001) *Encyclopedia of Materials: Science and Technology: Surface Analysis: X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. pp. 8991 – 8996. Pergamon, Grecia. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/01621-1
- [76] Jacob, A. G., Ho, S.-M. (2024) A brief overview of X-ray photoelectron spectroscopy characterization of thin films. *J. Environ. Chem.*, 28 (1), 142 – 160.
- [77] Ismail, A. A., Van de Voort, F. R., Sedman, J. (1997) Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 18, 93 – 139.
- [78] Ferraro, J. R., Nakamoto, K., Brown, C. W. (2003) *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier Science, San Diego, California, USA. ISBN: 0080509126, 9780080509129.

- [79] Handapangoda, C. C., Nahavandi, S., Premaratne, M. (2013) *Nanoscale Spectroscopy with Applications: Review of nanoscale spectroscopy in medicine*. CRC Press. DOI: 10.1201/b15615-12.
- [80] Mulvaney, S. P., Keating, C. D. (2000) Raman Spectroscopy. *J. Anal. Chem.* 72 (12), 145 – 158.
- [81] Kortüm, G., Braun, W., Herzog, G. (1963) Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *J. Angew. Chem. internat. Edit.* 2 (7), 333 – 404.
- [82] Mirabella, F. M. (1998) *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy: Diffuse Reflectance Spectroscopy*. New York, John Wiley & Sons. DOI: 10.1021/ja9856699.
- [83] Weckhuysen, B. M., Schoonheydt, R. A. (1999) Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *J. Catal. Today*, 49. 441 – 451.
- [84] Escobedo-Morales, A., Sánchez-Mora, E., Pal, U. (2006) Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of unsupported nanostructures. *Rev. Mex. Fis.*, 53 (5), 18 – 22.
- [85] Reimer, L. (1998) *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis* (2da Ed.). Berlin: Springer.
- [86] Eraky–Mohammed, M. S. (2016) A Study on Synthesis and Characterization of Some (I-IV II-VI) Groups Compounds for Solar Cells Energy Application (tesis inedita de licenciado en ciencias). CMRDI, Helwan, Egipto.
- [87] Daisuke, S. Tetsuo, O. (2013) *Analytical Electron Microscopy for Materials Science: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*. pp. 81 – 102. Springer, Tokyo, Japón. DOI: 10.1007/978-4-431-66988-3.
- [88] Mishra R. K., Zachariah A. K., Sabu T, Raju, T. (2017) *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial*. pp. 383 – 405. Elseiver, Ámsterdam, Países Bajos. DOI: 10.1016/B978-0-323-46141-2.00012-2.
- [89] Long, J., Nand, A., Ray, S. (2021) Application of Spectroscopy in Additive Manufacturing. *J. Materials*, 14 (1), 203.

- [90] Sing, K. S. W. (1995) Physisorption of Nitrogen by Porous Materials. *J. Porous Mater.*, 2, 5 – 8.
- [91] Mineral analysis & consulting. Physisorption. Recuperado de <https://www.qmineral.com/analyses/n2-adsorption-and-microporosity>.
- [92] Kounaves, S. P. (2008) *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry: Voltammetric Techniques*. Frank A., Seattle, California, USA.
- [93] Namchi, P. S., Obayi, C. S. (2018) Characterization of Nanomaterials: Electrochemical Characterization of Nanomaterials. pp. 103 – 127. Woodhead Publishing, Sawston, Reino Unido. DOI: 10.1016/B978-0-08-101973-3.00004-3.
- [94] Azam, M. A., Mupit, M. (2022) Carbon nanomaterial-based sensor: Synthesis and characterization. India, Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-323-91174-0.00015-9.
- [95] Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., Orazem, M. E. (2021) Electrochemical impedance spectroscopy. *J. Nat. Rev. Methods Primer*, 1, 41.
- [96] Lazanas, A. C., Prodromidis, M. I. (2023) Electrochemical Impedance Spectroscopy – A Tutorial. *J. ACS Meas. Sci. Au.*, 3, 162 – 193.
- [97] Magar, H. S., Rabeay, Y. A, Mulchandani, A. (2021) Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *J. Sensors*, 21 (19), 6578.
- [98] Vlad, A., Singh, N., Rolland, J., Melinte, S., Ajayan, P. M., Gohy, J. F. (2014) Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage. *J. Sci. Rep.*, 4, 4315.
- [99] Yang, X., Rogach, A. L. (2019) Electrochemical Techniques in Battery Research: A Tutorial for Nonelectrochemists. *J. Adv. Energy Mater.*, 9, 1900747.
- [100] Liu, Y., Jiang, S. P., Shao, Z. (2020) Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development. *J. Matter. Today Chem.* 7, 100072.
- [101] Zhang, J., Xu, Y., Liu, Z., Yang, W., & Liu, J. (2015) Highly conductive porous graphene electrode prepared via in-situ reduction of graphene oxide using Cu nanoparticles for the fabrication of high performance supercapacitor. *J. RSC. Adv.*, 5, 54275 – 54282.

- [102] Choi, K. S., Park, Y., Kim, S. Y. (2013) Comparison of graphene oxide with reduced graphene oxide as hole extraction layer in organic photovoltaic cells. *J Nanosci. Nanotechnol.*, 13 (5), 3282 – 3287.
- [103] Hidayah, N. M. S., Liu, W. W., Lai, C. W., Noriman, N. Z., Khe, C. S., Hashim, U., Cheun–Lee, H. (2017) Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. *AIP Conf. Proc.* 1892, 150002.
- [104] Ghann W. E., Kang H., Uddin J., Chowdhury F. A., Khondaker S. I., Mohammed M., Md-Humayun K., Mohammed M. R. (2019) Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide and Their Application in Dye Sensitized Solar Cells. *J. Chem. Engineering*, 3 (1), 7.
- [105] Yu, H., Wang, J. (2016) Bismuth Sulfide (Bi_2S_3) Nanorods as Efficient Photodetection Materials. *5th ICAMCS*, 80, ISBN: 978-94-6252-189-6.
- [106] Dutta, A. K., Maji, S. K., Mitra, K., Sarkar, A., Saha, N., Ghosh, A. B., Adhikary, B. (2014) Single source precursor approach to the synthesis of Bi_2S_3 nanoparticles: A new amperometric hydrogen peroxide biosensor. *J. Sens Actuators B Chem*, 192, 578 – 585.
- [107] Lokhande, R. S., Thakur, S. R., Chate, P. A. (2020) Chemical deposition of bismuth sulphide thin films using malonic acid ligand. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31, 11095 – 11100.
- [108] Riahi, M., Martínez-Tomás, C., Agouram, S., Boukhachem, A., Maghraoui–Meherzi, H. (2017) The effects of thermal treatment on structural, morphological and optical properties of electrochemically deposited Bi_2S_3 thin films. *J. Thin Solid Films*, 626, 9 – 16.
- [109] Messalea, K. A., Zavabeti, A., Mohiuddin, M., Syed, N., Jannat, A., Atkin, P., Ahmed, T., Sumeet, W., McConville, C. F., Kalantar-Zadeh, K., Mahmood, N., Khoshmanesh, K., Daeneke, T. (2020) Two-Step Synthesis of Large-Area 2D Bi_2S_3 Nanosheets Featuring High In-Plane Anisotropy. *J. Adv. Mater. Interfaces*, 7 (22), 2001131.

- [110] AL-Zahrani A. A., Zainal Z., Talib Z. A., Lim H. N., Holi A. M. (2020) Bismuth sulphide decorated ZnO nanorods heterostructure assembly via controlled SILAR cationic concentration for enhanced photoelectrochemical cells. *J. Mater. Res. Express*, 7 (2), 025510.
- [111] Sharma, S., Khare, N. (2018) Hierarchical Bi₂S₃ nanoflowers: A novel photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of binary mixture of Rhodamine B and Methylene blue dyes and degradation of mixture of p-nitrophenol and p-chlorophenol. *J. Adv. Powder Technol.*, 29 (12), 3,336 – 3,347.
- [112] Biswal, J. B., Garje, S. S., Nuwad, J., Pillai, C. G. S. (2013) Bismuth (III) dialkyldithiophosphates: Facile single source precursors for the preparation of bismuth sulfide nanorods and bismuth phosphate thin films. *J. Solid State Chem.*, 204, 348 – 355.
- [113] Panigrahi, P. V., Pathak, A. (2013) The Growth of Bismuth Sulfide Nanorods from Spherical-Shaped Amorphous Precursor Particles under Hydrothermal Condition. *J. Nanoparticles*, (2), 367812.
- [114] Sambathkumar, C., Manirathinam, V., Manikandan, A., Kumar, M. K., Sudhakar, S., Devendran, P. (2021) Solvothermal synthesis of Bi₂S₃ nanoparticles for active photocatalytic and energy storage device applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 32, 20,827 – 20,843.
- [115] Qu, C., Li, H., Zhou, S., Li, G., Wang, C., Snyders, R., Bittencourt, C., Li, W. (2021) Bi₂S₃/rGO Composite Based Electrochemical Sensor for Ascorbic Acid Detection. *J. Chemosensors*, 9, 190.
- [116] Vattikuti, S.V.P., Police, A., Shim, J., Byon, C. (2018) Sacrificial-template-free synthesis of core-shell C@Bi₂S₃ heterostructures for efficient supercapacitor and H₂ production applications. *J. Sci. Rep.*, 8, 4194.
- [117] Makuła, P, Pacia, M, Macyk, W. (2018) How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *J Phys Chem Lett.*; 9 (23), 6814 – 6817.

- [118] Nishu, D., Ghosh, S., Kaushik, M. (2019) Supercapacitive performance of highly dispersed bismuth sulfide nanoparticles in organic matrix: The role of sulphur source. *J. Inorg. Chem. Commun.*, 103, 93 – 99.
- [119] Hamdan, H. M., Siddheshwar, D. R., Zeenat A. S., Rajaram S. M. (2023) Chemical Synthesis of Bismuth Oxide and Its Ionic Conversion to Bismuth Sulphide for Enhanced Electrochemical Supercapacitor Energy Storage Performance. *J. Electrochem. Sci.*, 169, 120537.
- [120] Liang, K., Wang, C., Xu, X., Leng, J., Ma, H. (2017) Capacitive and photocatalytic performance of Bi_2S_3 nanostructures synthesized by solvothermal method. *J. Phys. Lett. A*, 381, 652-657.
- [121] Sharma, S., Chand, P. (2023) Supercapacitor and electrochemical techniques: A brief review. *J. Results in Chemistry*, 5, 100885.