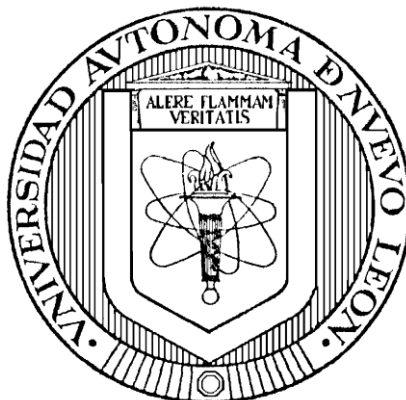


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE FeS_2/C POR
ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN COMO ÁNODO EN
BATERÍAS DE ION-LITIO**

Por

I.Q. LUIS SERGIO RIVERA AGUILAR

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

Agosto 2025

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE FeS_2/C POR
ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN COMO ÁNODO EN
BATERÍAS DE ION-LITIO**

Aprobación de la Tesis:

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega
Presidenta

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
Secretaria

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Posgrado

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE FeS_2/C POR
ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN COMO ÁNODO EN
BATERÍAS DE ION-LITIO**

Revisión de la Tesis

Dr. Eduardo Maximino Sánchez Cervantes
Co-Asesor

Dr. Jesús Guzmán Torres
Co-Asesor

Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
Comité Tutorial

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Comité Tutorial

Dr. Boris Ildusovich Kharissov
Comité Tutorial

Dra. Ma. Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Posgrado

RESUMEN

Luis Sergio Rivera Aguilar

Fecha de Graduación: Agosto, 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Estudio: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE FeS_2/C POR ULTRASONIDO Y SU EVALUACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS DE ION-LITIO

Número de páginas: 128

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Área de Estudio: Almacenamiento y Conversión de Energía

Propósito y Método del Estudio: El presente trabajo se centró en realizar la síntesis de FeS_2/C para su uso como ánodo en baterías de ion-litio (BIL). Se sintetizó el FeS_2 en fase pirita por el método de ultrasonido a condiciones ambientales normales de presión y temperatura mediante una sonda de sonicación. Para la preparación del compuesto híbrido se empleó el método solvothermal empleando como fuente de carbono, glucosa. La composición cristalográfica se determinó mediante la difracción de rayos-X de polvos (DRX); la caracterización estructural y morfológica del material se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para la estabilidad térmica se llevó a cabo análisis termogravimétrico. Para evaluar su desempeño electroquímico se emplearon celdas tipo Swagelok y posteriormente se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica y pruebas galvanostáticas de perfil de carga-descarga.

Contribuciones y Conclusiones: Se reportaron las condiciones de síntesis para el material de FeS_2 en fase pirita por método de ultrasonido por sonda de sonicación; la preparación de FeS_2/C se realizó por medio de una ruta solvothermal empleando etanol absoluto como solvente y glucosa como fuente de carbono. Se reportó por primera vez la obtención de FeS_2/C por esta ruta de síntesis. Se estudió la estructura cristalina, morfología y el desempeño electroquímico de los materiales obtenidos empleados como ánodos. La proporción 80:10:10 mostró mejor capacidad reversible. Los ánodos de FeS_2/C soportaron corrientes superiores a 0.2 C, lo que indica que estos materiales pueden ser una potencial alternativa para materiales anódicos en baterías de ion-litio.

FIRMA DE LA ASESORA: _____

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

AGRADECIMIENTOS

Agradezco sinceramente a la Dra. Salomé de la Parra por ser una gran directora académica y por enseñarme que todo es posible con dedicación y perseverancia.

A los miembros de mi comité tutorial: Dr. Luis Carlos Torres (QEPD), Dra. Idalia Gómez, Dr. Tomás Hernández y Dr. Boris Kharissov por sus valiosos aportes en la realización del proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. CONACYT con el No. de becario 1080930, por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios.

Al proyecto PAICYT 2022 “Preparación del material híbrido FeS_2 fase pirita/C y su uso como ánodo en baterías de ion-litio” Clave: 511-IT-2022.

A la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial al Laboratorio de Materiales II por proporcionar las instalaciones para realizar el proyecto.

A Jesús, Moisés, Arturo, Francisco, Esther, Eduardo y Adriana por los buenos momentos vividos durante mi estancia en el laboratorio.

Dedicatoria

A Dios

Por darme sabiduría para afrontar este reto

A mis padres

Por darme fuerza y amor siempre

A mi abuelo materno Lorenzo (QEPD) y abuela paterna María (QEPD)

Que, a pesar de su partida, este trabajo es una demostración de no rendirme y seguir adelante cueste lo que cueste.

TABLA DE CONTENIDO

CONTENIDO	PÁGINA
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Descripción del problema.....	1
1.2 Tipos de baterías.....	2
1.3 Partes de una batería.....	2
1.3.1 Aglutinante.....	3
1.3.2 Separador.....	4
1.3.3 Electrolito.....	4
1.3.4 Colector de corriente.....	5
1.4 Estudios de ánodos para baterías de ion-litio.....	6
1.5 Tipos de dicalcogenuros.....	8
1.5.1 Compuestos de hierro y azufre.....	8
1.5.1.1 Sulfuro de hierro (FeS).....	9
1.5.1.2 Pirrotita (Fe ₇ S ₈).....	10
1.5.1.3 Greitita y Smitita (Fe ₃ S ₄).....	11
1.5.1.4 Disulfuro de hierro (FeS ₂).....	11
1.5.1.4.1 Morfologías de la pirita.....	12
1.5.1.4.2 Métodos de síntesis.....	13
1.6 Antecedentes.....	14
1.6.1 Síntesis de FeS ₂	14
1.6.2 Síntesis del material híbrido FeS ₂ con fuentes de carbono.....	15
1.6.3 Síntesis del material híbrido con carbono empleando como fuente glucosa en distintos calcogenuros de metales de transición.....	18
1.6.4 Análisis crítico de los antecedentes.....	20
1.7 Aportación científica.....	20
1.8 Hipótesis.....	21
1.9 Objetivos.....	21
1.9.1 Objetivo general.....	21
1.9.2 Objetivos específicos.....	21
1.10 Metas.....	22
1.10.1 Meta científica.....	22
1.10.2 Meta académica.....	22
1.11 Propósito del trabajo.....	23
1.12 Justificación.....	23
CAPITULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
2.1 Metodología de trabajo.....	24
2.1.1 Síntesis de pirita FeS ₂	24
2.1.1.1 Reactivos.....	24
2.1.1.2 Preparación de mezcla de reacción.....	24

2.1.1.3 Método de síntesis por sonoquímica.....	25
2.1.1.4 Síntesis de pirita FeS ₂ por sonda de ultrasonido.....	26
2.1.1.5 Método solvotermal como medio para incorporar el carbono al FeS ₂	27
2.1.1.6 FeS ₂ /C.....	28
2.2 Fundamentos de las técnicas.....	29
2.2.1 Difracción de rayos-X en polvos (DRX).....	29
2.2.1.1 Condiciones utilizadas para la caracterización por DRX.....	30
2.2.1 Espectroscopía Raman.....	31
2.2.2.1 Caracterización por espectroscopía Raman.....	32
2.2.3 Análisis termogravimétrico.....	33
2.2.3.1 Condiciones utilizadas para el análisis termogravimétrico.....	34
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
2.2.4.1 Espectroscopia de energía dispersada de rayos-X (EDS).....	37
2.2.4.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)...	39
2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	39
2.2.5.1 Imágenes de campo claro y campo oscuro.....	40
2.2.5.2 Difracción de electrones de área selecta (SAED).....	41
2.2.5.3 Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	42
2.3 Caracterización electroquímica.....	43
2.3.1 Elaboración de electrodos.....	43
2.3.2 Ensamblaje de baterías tipo Swagelok.....	44
2.3.3 Pruebas potenciostáticas.....	44
2.3.3.1 Pruebas de voltamperometría cíclica (VC).....	44
2.3.3.1.1 Condiciones para pruebas de voltamperometría cíclica.....	46
2.3.3.2 Pruebas galvanostáticas de carga/descarga.....	46
2.3.3.2.1 Condiciones para pruebas galvanostáticas de carga/descarga	48
2.4 Disposición de residuos generados.....	49
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	50
3.1 Resultados de la Síntesis por Ultrasonido.....	50
3.2 Difracción de rayos-X (DRX) de FeS ₂	52
3.2.1 Sonicación a 78 W.....	52
3.2.2 Sonicación a 104 W.....	57
3.3 Difracción de rayos-X (DRX) FeS ₂ /C.....	59
3.3.1 Ruta de ultrasonido.....	59
3.3.2 Ruta de ultrasonido asistido por método solvotermal.....	60
3.4 Resultados por Espectroscopia Raman.....	64
3.4.1 Espectroscopía Raman de FeS ₂	64
3.4.2 Espectroscopía Raman de FeS ₂ /C.....	66
3.5 Resultados de análisis termogravimétrico.....	71
3.6 Resultados de Caracterización por Microscopía Electrónica.....	73
3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) FeS ₂	73

3.6.1.1 Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X (EDS) FeS ₂	75
3.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) FeS ₂ /C.....	76
3.6.2.1 Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X (EDS) FeS ₂ /C	78
3.6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo claro FeS ₂ ...	79
3.6.3.1 Determinación de las distancias interplanares en imágenes de HRTEM FeS ₂	81
3.6.3.2 Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) FeS ₂	82
3.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) FeS ₂ /C.....	84
3.6.4.1 Imagen HRTEM de FeS ₂ /C.....	86
3.6.4.2 Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) FeS ₂ /C.....	86
3.7 Caracterización electroquímica.....	88
3.7.1 Resultados de Voltamperometría cíclica (VC).....	88
3.7.1.1 FeS ₂ configuración 70:20:10 (material activo: carbón SP: teflón)...	88
3.7.1.2 FeS ₂ configuración 80:10:10.....	91
3.7.1.3 FeS ₂ /C configuración 70:20:10.....	93
3.7.1.4 FeS ₂ /C configuración 80:10:10.....	97
3.7.2 Resultados de pruebas galvanostáticas de carga/descarga.....	100
3.7.2.1 Pruebas galvanostáticas de carga/descarga FeS ₂	100
3.7.2.1.1 FeS ₂ configuración 70:20:10.....	100
3.7.2.2 Pruebas galvanostáticas de carga/descarga FeS ₂ /C.....	107
3.7.2.2.1 FeS ₂ /C configuración 70:20:10.....	107
3.7.2.2.2 FeS ₂ /C configuración 80:10:10.....	110
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	116
4.1 Conclusiones.....	116
4.2 Recomendaciones.....	118
REFERENCIAS.....	119

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
Tabla 1. Polimorfos conocidos del FeS.....	10
Tabla 2. Capacidad específica reportada por varios autores.....	12
Tabla 3: Potencias y tiempos propuestos para la síntesis.....	26
Tabla 4: Disposición general de residuos.....	49
Tabla 5: Condiciones de operación de síntesis y resultados de productos a 78 W (60 % de 130 W).....	51
Tabla 6: Condiciones de operación de síntesis y resultados de productos a 104 W (80 % de 130 W).....	52
Tabla 7: Bandas características mediante espectroscopia Raman FeS ₂	65
Tabla 8: Bandas características mediante espectroscopia Raman FeS ₂ /C.....	69
Tabla 9: Bandas características de carbono grafitico y amorfo mediante espectroscopia Raman FeS ₂ /C.....	70
Tabla 10: Pérdidas en % en peso mediante análisis termogravimétrico.....	72
Tabla 11: Morfologías y tamaños de partícula de FeS ₂ reportados por distintos autores.....	74
Tabla 12: Morfologías y tamaños de partícula de FeS ₂ /C reportados por distintos autores.....	77
Tabla 13: Tabla comparativa de las distancias interplanares reales de FeS ₂ con respecto a las reportadas con la tarjeta PDF 00-042-1340 e indexadas con los respectivos planos <i>hkl</i>	83
Tabla 14: Tabla comparativa de las distancias interplanares reales de FeS ₂ /C con respecto a las reportadas con la tarjeta PDF 00-042-1340 FeS ₂ fase pirita y PDF 01-075-1621 carbono grafitico e indexadas con los respectivos planos <i>hkl</i>	87
Tabla 15: Desempeños electroquímicos de FeS ₂ reportados por distintos autores.....	106
Tabla 16: Desempeños electroquímicos de FeS ₂ /C reportados por distintos autores.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Figura 1: Esquema interno de una batería de ion-litio.....	3
Figura 2: Diagrama de equilibrio de fases de S-Fe.....	9
Figura 3: Representación gráfica de la ley de Bragg.....	30
Figura 4: Representación gráfica de la dispersión Raman.....	32
Figura 5: Esquema gráfico de un equipo de análisis termogravimétrico.....	34
Figura 6: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	36
Figura 7: Esquema de interacción del haz de electrones sobre la muestra.....	37
Figura 8: Esquema de transición de los rayos X característicos.....	38
Figura 9: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	40
Figura 10: Diagramas de acomodo de los rayos entre los lentes objetivo y la muestra para producir: A) una imagen de campo claro tomada directamente desde el haz de electrones, B) una imagen de campo oscuro formada con un ángulo específico difractado en el eje X y C) una imagen de campo oscuro centrada en donde el haz incidente es difractado y emerge en el eje X.....	41
Figura 11: Imagen SAED de una muestra $MgAl_2O_4$ con su respectiva esfera de Ewald.....	42
Figura 12: Imagen SAED de patrón de anillos.....	42
Figura 13: Imagen de una celda tipo Swagelok.....	43
Figura 14: Esquema de colocación de los electrodos dentro de la celda Swagelok.....	44
Figura 15: Voltamperometría cíclica del desempeño electroquímico de un electrodo de FeS_2/C empelado como cátodo de BIL	45
Figura 16: Pruebas galvanostáticas de carga-descarga para $Co_{0.1}Fe_{0.9}S_2$ empleando una densidad de corriente de 500 mA/g.....	47
Figura 17: FeS_2 fase pirita obtenida por el método de ultrasonido.....	51
Figura 18: Señales de DRX de FeS_2 de la muestra d) a una potencia de 78 W a tiempo de 2 h 15 min, indexado con la tarjeta PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita.....	53
Figura 19: Señales de DRX de FeS_2 de las muestras a) 2 h, b) 2 h 15 min, c) 2 h 30 min y d) 2 h 45 min a una potencia de 78 W, indexado con la tarjeta PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita.....	54
Figura 20: Patrones de DRX de FeS_2 de las muestras 1, 2 y 3 empleadas como pruebas de reproducibilidad a condiciones de 78 W a tiempo de 2 h 15, indexadas con la tarjeta cristalográficas, PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita.....	55
Figura 21: Señales de DRX de FeS_2 de las muestras e) y f) a una potencia de 104 W a tiempos de 30 min y 1 h, respectivamente, indexada con la tarjeta cristalográfica PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita.....	58
Figura 22: Patrón de DRX de FeS_2/C sintetizada por ruta de ultrasonido indexadas con las tarjetas PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita, PDF 01-075-1621 carbono grafitico.....	60

Figura 23: Patrón de DRX de FeS ₂ /C sintetizada por ultrasonido asistida por ruta solvotermal a 160 °C por 6 h indexadas con las tarjetas PDF 00-042-1340 FeS ₂ fase pirita y PDF 01-075-1621 carbono grafitico.....	61
Figura 24: Patrón de DRX de FeS ₂ /C sintetizada por ultrasonido asistida por ruta solvotermal a 4 h y 6 h indexadas con las tarjetas PDF 00-042-1340 para el FeS ₂ fase pirita y PDF 01-075-1621 para el carbono grafitico.....	63
Figura 25: Espectro Raman FeS ₂ entre 100 y 600 cm ⁻¹	65
Figura 26: Espectro Raman FeS ₂ /C entre 100 y 600 cm ⁻¹	67
Figura 27: Espectros Raman de FeS ₂ y FeS ₂ /C entre 100 y 600 cm ⁻¹	68
Figura 28: Espectros Raman de FeS ₂ y FeS ₂ /C entre 1100 y 1600 cm ⁻¹	69
Figura 29: Gráfico de análisis termogravimétrico comparativo de FeS ₂ y FeS ₂ /C	72
Figura 30: a) Imagen de SEM de FeS ₂ sintetizada por ultrasonido ampliada a X10000, b) Distribución de tamaño promedio de partícula.....	73
Figura 31: Espectro EDS FeS ₂	75
Figura 32: a) Imagen de SEM de FeS ₂ /C asistida por ruta solvotermal a 160 °C por 6 h ampliada a X10000 b) Distribución de tamaño promedio de partícula FeS ₂ /C.....	76
Figura 33: Espectro EDS FeS ₂ /C asistido por una ruta solvotermal a 160 °C durante 6 h.....	78
Figura 34: Imágenes de TEM de FeS ₂ sintetizada por ultrasonido; a) 500 nm, b) 200 nm, c) 100 nm y d) 50 nm, e) Distribución de tamaño promedio de partícula FeS ₂ analizada mediante TEM.....	80
Figura 35: Imagen HRTEM de FeS ₂	82
Figura 36: Imagen de SAED de FeS ₂ indexada con los planos <i>hkl</i> correspondientes.....	83
Figura 37: a) Imagen de TEM de FeS ₂ /C tratada por ruta solvotermal a 160 °C por 6 h. b) Distribución de tamaño promedio de partícula FeS ₂ /C analizada mediante TEM.....	85
Figura 38: Imagen HRTEM de FeS ₂ /C.....	86
Figura 39: Imagen de SAED de FeS ₂ /C indexada con los planos <i>hkl</i> correspondientes.....	87
Figura 40: Curva de VC de la batería de FeS ₂ empleado como ánodo con configuración 70:20:10, analizada a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V en 10 ciclos	89
Figura 41: Curva de VC de la batería de FeS ₂ empleado como ánodo a configuración 70:20:10 analizada a una velocidad de barrido 0.2 mV/s de FeS ₂ en una ventana de potencial de 0.7-2.4 V durante los últimos cinco ciclos.....	90
Figura 42: Curvas de VC de la batería de FeS ₂ empleada como ánodo con configuración 80:10:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s, con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V en 10 ciclos.....	92
Figura 43: Curva de VC de la batería de FeS ₂ /C empleado como ánodo con configuración 70:20:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.1 mV s ⁻¹ con una ventana de potencial de 1.2-2.6 V en 6 ciclos	94

Figura 44: Curva de VC de la batería de FeS ₂ /C empleado como ánodo con configuración 70:20:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.1 mV s ⁻¹ con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V en 10 ciclos	96
Figura 45: Curva de VC de la batería de FeS ₂ /C empleado como ánodo con configuración 80:10:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.1 mV s ⁻¹ con una ventana de potencial de 1.2-2.6 V en 10 ciclos	98
Figura 46: Curva de VC de la batería de FeS ₂ /C empleado como ánodo con configuración 80:10:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.1 mV s ⁻¹ con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V en 10 ciclos.....	99
Figura 47: Perfil de carga/descarga a 0.01C (0.001715 A/g) en una ventana de potencial de 0.7-2.4 V para la batería de ánodo FeS ₂ con configuración 70:20:10.....	101
Figura 48: Capacidad específica con respecto a número de ciclos a 0.01C (0.001715 A/g) para la batería de ánodo FeS ₂ con configuración 70:20:10.....	102
Figura 49: Perfil de carga/descarga a 0.025C (0.003909 A/g) en una ventana de potencial de 0.7-2.4 V para la batería de ánodo FeS ₂ con configuración 70:20:10.....	103
Figura 50: Perfil de carga/descarga a 0.05C (0.007818 A/g) en una ventana de potencial de 0.7-2.4 V para la batería de ánodo FeS ₂ con configuración 70:20:10.....	105
Figura 51: Perfil de carga/descarga a 0.3 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS ₂ /C con configuración 70:20:10 durante 50 ciclos.....	108
Figura 52: Perfil de carga/descarga a 0.5 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS ₂ /C con configuración 70:20:10 durante 10 ciclos.	110
Figura 53: Perfil de carga/descarga a 0.3 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS ₂ /C con configuración 80:10:10 en los primeros cinco ciclos.....	111
Figura 54: Perfil de carga/descarga a 0.7 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS ₂ /C con configuración 80:10:10 en 50 ciclos.....	113
Figura 55: Perfil de carga/descarga a 1 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS ₂ /C con configuración 80:20:10 en 50 ciclos.....	114

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Descripción del problema

Actualmente la población mundial es de 8 billones de personas [1] y se estima un crecimiento proyectado de 1.7 billones para alcanzar los 9.2 billones de personas en 2040 [2], por lo que las demandas de energía se incrementan 1.3% cada año hasta 2040 en cualquier escenario regular sin aplicar algún cambio adicional en la política ambiental. De acuerdo con la IEA (International Energy Agency) en su “World Energy Outlook 2021” se estimó que el consumo de energía primaria cayó alrededor de entre 4.5% y un 6.3% en 2020, siendo cifras comparadas con el final de la segunda guerra mundial [3] lo que dio como resultado un incremento en el desarrollo y crecimiento de las energías renovables entre los países desarrollados.

La generación de energía es uno de los principales problemas ocasionados por el aumento de contaminantes proveniente de combustibles fósiles, por lo que una de las mejores alternativas para la disminución de estos es el uso de energías renovables, por lo que requieren de tres aspectos importantes, la generación de energía, el almacenamiento de esta y además la reducción de la liberación de contaminantes a la atmósfera [4].

La línea de investigación de almacenamiento y conversión de energía busca nuevos materiales para una gama amplia de dispositivos de

almacenamiento y conversión de energía para minimizar el consumo energético de alta demanda. Esta línea se involucra en el diseño y desarrollo de materiales de alto rendimiento, tales como: electrodos, electrolitos, absorbedores de luz, catalizadores, baterías de ion-litio entre otros; su caracterización fundamental y evaluación de desempeño electroquímico (electroquímica, espectroscopías y microscopías electrónicas) [5].

1.2 Tipos de baterías

Existen dos tipos de baterías, las primarias las cuales una vez que los electrones se han movido hacia el cátodo la energía almacenada de la batería se acaba y se desecha como por ejemplo las baterías alcalinas, zinc-carbono, pila de litio-dióxido de manganeso, entre otras. Las baterías secundarias o recargables en que la electricidad de una fuente externa puede revertir el proceso volviendo a cargar la batería, algunos ejemplos: batería de ion-litio, ácido-plomo, níquel-cadmio (NiCd), níquel-hidruro de metal (NiMH), entre otras [6]. Sin embargo, realizar este proceso no es completamente eficiente, el número de veces en el que una batería puede ser recargada es limitado.

1.3 Partes de una batería

Entre las baterías secundarias se encuentran las baterías de ion-litio (BIL). Una batería consiste de dos electrodos hechos de distintos materiales, uno cargado positivamente (cátodo) y uno cargado negativamente (ánodo), los cuales están divididos por una sustancia electrolítica denominada electrolito simplemente [7]. Cuando una batería se conecta a un circuito o dispositivo, se

llevan a cabo reacciones químicas en los electrodos ocasionando que los iones fluyan del ánodo al cátodo, mientras que los electrones son obligados a moverse hacia fuera del circuito ocasionando una corriente eléctrica y un voltaje [8]. [Figura 1]

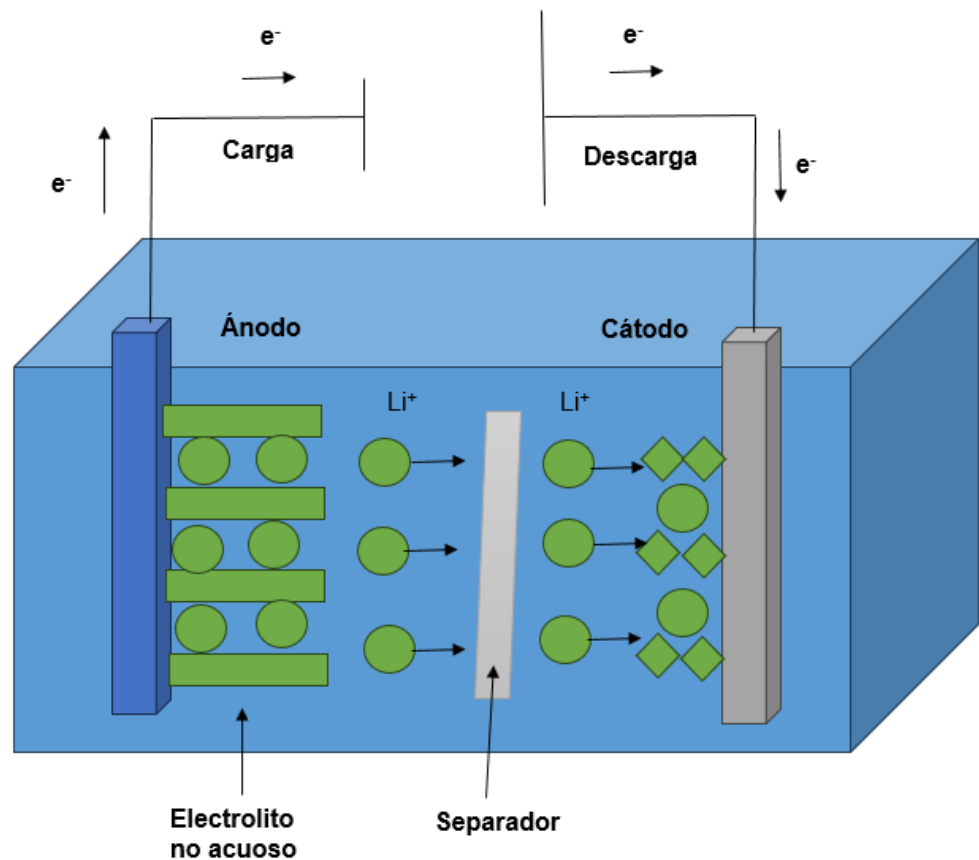


Figura 1: Esquema interno de una batería de ion-litio

1.3.1 Aglutinante

Cuando se prepara un electrodo (ya sea ánodo o cátodo) en una celda, el material activo se combina con una porción de carbón altamente conductor y un

aglutinante para mejorar las propiedades mecánicas e incrementar la adhesión al colector de corriente.

Los aglutinantes más comunes a escala pequeña/laboratorio son el fluoruro de polivinilideno (PVDF) $[-(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n-]$, el politetrafluoroetileno (PTFE) $[(\text{C}_2\text{F}_4)_n]$ o el caucho de estireno-butadieno (SBR). [9]

1.3.2 Separador

Los separadores sirven como una barrera entre el ánodo y el cátodo, los cuales previenen un cortocircuito. Sin embargo, debe de ser permeable para permitir el transporte iónico entre las especies de los electrodos.

En escala laboratorio, la microfibra de vidrio es el material más común, pero en escala industrial, los polímeros de carbono, particularmente poliolefinas, son el estándar. [9]

1.3.3 Electrolito

En una batería el electrolito es el conductor iónico entre los electrodos positivos y negativos, lo que permite la intercalación de iones. El electrolito ideal necesita cumplir con las siguientes características:

- Una ventana electroquímica que posea estabilidad en un voltaje amplio, en donde las reacciones electroquímicas puedan acomodarse sin descomponer el electrolito.

- Alta conductividad iónica ($\sigma_{\text{Li}} > 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) y baja conductividad electrónica ($\sigma_e < 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$)
- Baja viscosidad, lo que permite mayor movilidad entre los iones
- Alta estabilidad térmica
- El electrolito debe ser capaz de humectar los electrodos y la fibra separadora para una movilidad iónica consistente
- Debe de ser de bajo costo, no corrosivo, no reactivo y amigable con el ambiente

Los electrolitos comunes pueden ser clasificados como orgánicos, acuosos, líquidos iónicos, sal disuelta en agua y sólidos. [9]

Los electrolitos orgánicos involucran una sal metálica disuelta, la cual se encuentra unida en gran cantidad con un anión débil de coordinación como el BF_4^- o el PF_6^- en una concentración estándar de 1 M. La conductividad iónica de los solventes orgánicos está alrededor de 10 mS/cm. [10]

Históricamente, los carbonatos orgánicos como el etilen-carbonato (EC), propilen-carbonato, (PC), dimetil-carbonato (DMC) y sus mezclas han sido empleadas en baterías de ion-litio. De todos los solventes, el EC se emplea con su valor operacional (4 V) [11] y el DMC por su baja viscosidad [12].

1.3.4 Colector de corriente

En una batería, los colectores de corriente tienen como propósito recolectar y liberar electrones para generar corriente y voltaje. Usualmente se

emplean sustratos metálicos en los cuales los electrodos están unidos. Los principales requisitos de los colectores de corriente son: que sean conductores, estables e inertes bajo las condiciones de operación dentro de la celda. Por lo que se deben de seleccionar con cuidado, ya que estos estarán en contacto directo con el electrolito y este puede corroer el metal [13].

1.4 Estudio de ánodos para baterías de ion-litio (BIL)

Para considerar la utilización de un material para generar un nuevo ánodo para baterías de ion-litio se tienen que definir parámetros de desempeño electroquímico mejor que los reportados por los ánodos elaborados por grafito. Por ello se consideran varios factores que pueden afectar el desempeño del ánodo de una batería de ion-litio:

- i) Proponer materiales que tengan el mínimo voltaje promedio, lo que podrá contribuir en la densidad energética de la batería total, o de lo contrario un ánodo con un alto voltaje promedio tendrá un efecto muy mínimo sobre la batería. Por lo que el voltaje promedio es la mayor contribución que se puede ejercer sobre el ánodo.
- ii) Considerar la porosidad del material, ya que este factor puede afectar la capacidad específica de la batería. Si la porosidad del material es muy baja esto generará un incremento en la impedancia, reducirá el desempeño y la capacidad del dispositivo.
- iii) La pérdida irreversible de la capacidad es un factor que afectará la densidad energética de la batería de ion-litio (BIL), lo que a largo plazo

reducirá el desempeño y la eficiencia de la batería y generará interfases sólido-electrolito (SEI), lo que producirá cambios estructurales en el ánodo [14].

Entre los materiales más empleados para su uso y desempeño como ánodo en BIL se encuentran los materiales basados en silicio (como el uso de silicio elemental, óxido de silicio, entre otros) [15], materiales basados en germanio (como el germanio elemental, óxido de germanio, entre otros) [16], materiales basados en estaño (como estaño elemental, óxido de estaño, sulfuro de estaño, entre otros) [17], materiales basados en antimonio (como el antimonio elemental, óxido de antimonio, sulfuro de antimonio, entre otros) [18], óxidos de metales de transición (MT_xO_y) [19], óxidos de metales de transición de intercalación de litio ($Li_xMT_vO_z$) [20], sulfuros de metales de transición (MT_xS_y) [21], fosfuros de metales de transición (MT_xP_y) [22] y hexacianometalatos de metales de transición (empleando compuestos en donde esté presente el anión $[MT(CN)_6]^{3-}$) [23], en donde MT es el metal de transición, X, Y, Z son los subíndices que pueden variar dependiendo del compuesto de interés. Dichos materiales han sido una alternativa a los electrodos de grafito, debido a que dichos materiales presentan mayor área superficial, y por lo tanto presentan mayor desempeño electroquímico, resisten mejor los ciclos galvanostáticos de carga-descarga y poseen mejores valores de capacidad específica teórica.

Por otra parte, el propósito de la adición de una fuente de carbono a la estructura de los ánodos es evitar el desgaste de estos cuando se están llevando los procesos de carga-descarga, evitar la formación de las interfases sólido

electrolito (SEI) y prolongar la vida útil de la batería [24]. La glucosa es una fuente de carbono que, a diferencia de muchas otras como el óxido de grafeno reducido [25], biomasa [26], biomoléculas como L-cisteína [27], entre otras fuentes; no requiere un tratamiento previo para su obtención, es costeable y se puede adicionar a las estructuras mediante cualquier método de síntesis [28].

1.5 Tipos de dicalcogenuros

Los dicalcogenuros de metales de transición destacan entre los materiales que pueden ser utilizados como ánodos en una batería ion-litio. Algunos ejemplos son: WS_2 [29], MoS_2 [30], MoSe_2 [31], NbS_2 [32], FeS_2 [33], entre otros.

1.5.1 Compuestos de hierro y azufre

En la Figura [2] se muestra el diagrama de fases del hierro y el azufre, en donde el eje de las abscisas representa la fracción molar de azufre en el compuesto de Fe y S, y el eje de las ordenadas representa la temperatura a una presión fija de 1 atm. En porcentajes comprendidos de entre 52.5% de azufre en adelante, coexiste el FeS_2 fase pirita con los compuestos de la forma Fe_{1-x}S en un intervalo de temperatura entre 340-750 °C. En porcentajes mayores al 66.67% se presenta FeS_2 fase pirita con mezcla de azufre líquido y azufre en fase monoclinica [34].

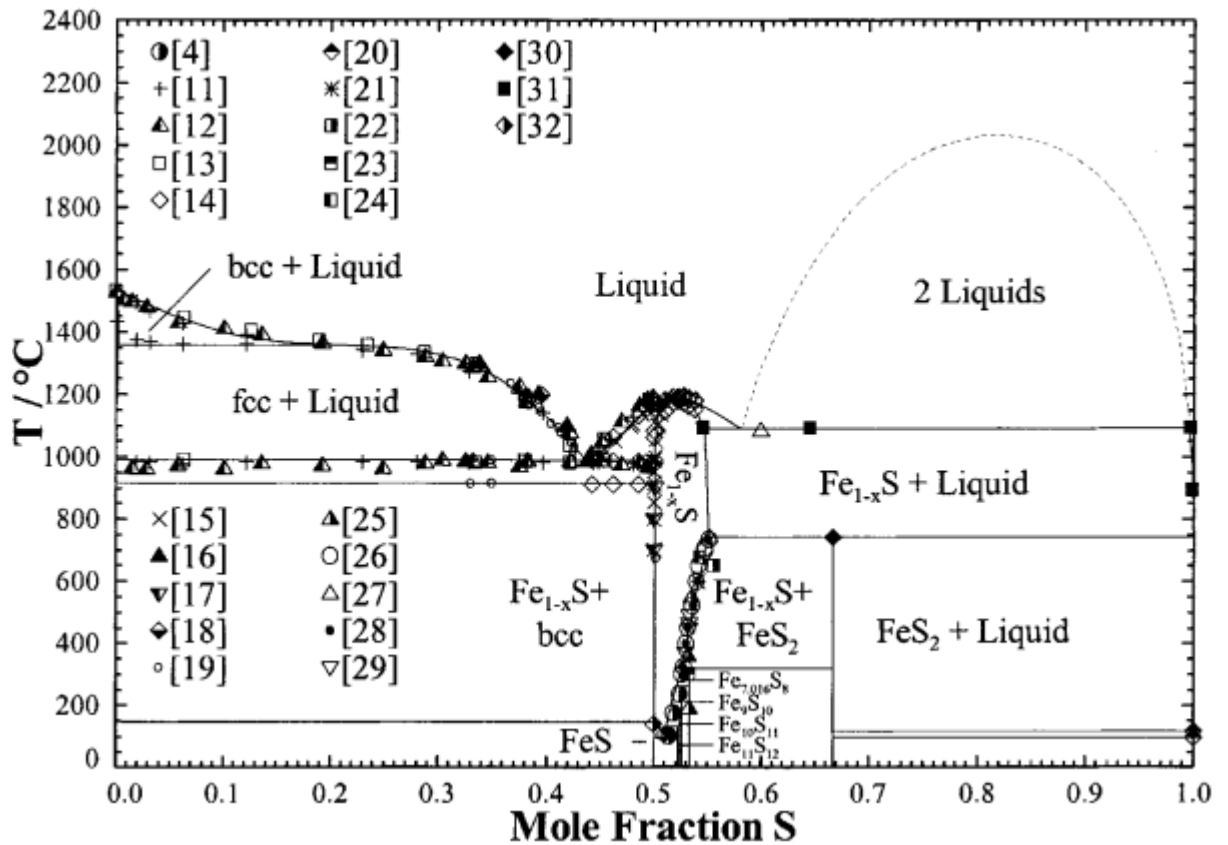


Figura 2: Diagrama de equilibrio de fases de S-Fe.[35]

1.5.1.1 Sulfuro de hierro (FeS)

El sulfuro de hierro puede cristalizar en los siguientes sistemas cristalinos, tales como el cúbico, monoclinico, ortorrómbico, tetraédrico y hexagonal. Estas estructuras se pueden clasificar de la siguiente manera: pirrotita, triolita, mackinawita y sus modificaciones. Estas clasificaciones se presentan en la Tabla 1 [33]:

Tabla 1. Polimorfos conocidos del FeS.

Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de red (a X b X c) Å	Modificación
Hexagonal	P6 ₃ /mmc	3.445 X 3.445 X 5.7763	Pirrotita
Tetragonal	P4/nmm	3.674 X 3.674 X 5.033	Mackinawita
Hexagonal	P6 ₂ c	5.965 X 5.965 X 11.756	Triolita
Ortorrómbico	Pnma	5.739 X 3.377 X 5.807	AT
Ortorrómbico	F222	5.195 X 5.487 X 5.540	BT
Cúbico	F43m	5.42 X 5.42 X 5.42	Blenda a AmT
Monoclínico	P2 ₁ /c	8.110 X 5.667 X 6.483, β=93.05	-
Hexagonal	P6 ₃ /mc	6.588 X 6.588 X 5.400	AT

Donde AT, BT y AmT son fases a alta, baja y temperatura ambiente, respectivamente.

1.5.1.2 Pirrotita (Fe₇S₈)

Fe₇S₈ puede cristalizar en dos grupos espaciales diferentes, el sistema monoclínico C2/c y el sistema hexagonal P3₁21. Sin embargo, ambos pertenecen al tipo pirrotita 3D. Hay cuatro y seis átomos de Fe en su cristalografía respectivamente, y todos los átomos de Fe están seis veces coordinados con átomos de S. Esta estructura tiene una limitada investigación como material para electrodos de baterías. Sin embargo, se han reportado altas capacidades específicas cuando se recubren con carbono [33].

1.5.1.3 Greitita y Smitita (Fe_3S_4)

Existen dos polimorfos para Fe_3S_4 denominadas greitita (Fd3m con estructura cristalina cubica) y smitita (hR21 con estructura cristalina trigonal). El primer polimorfo ha sido estudiado ampliamente como ánodo, mientras que el segundo ha atraído muy poco la atención, debido a la fase metaestable que presenta, lo que limita sus aplicaciones. Fe_3S_4 se descompone a temperaturas por encima de los 250 °C incluso en atmósferas inertes de argón [33].

Para la fase cúbica, los átomos de S construyen una celda cúbica centrada en las caras en la que 1/8 de las cavidades tetraédricas están ocupadas por iones Fe^{3+} y la mitad de las cavidades octaédricas están co-ocupadas por iones Fe^{2+} y iones Fe^{3+} . La estructura trigonal muestra un arreglo tubular en 1D, acorde a la dirección de ambos iones Fe^{2+} y Fe^{3+} conectados con seis átomos para formar un octaedro FeS_6 [33].

1.5.1.4 Disulfuro de hierro (FeS_2)

El disulfuro de hierro (FeS_2) posee una alta capacidad teórica (894 mAh/g) y bajo costo comparado con otras alternativas en la fabricación de ánodos. Se ha reportado, en los últimos años, una mejora importante en el rendimiento de los electrodos de disulfuro de hierro en celdas de litio, prestando muy especial atención en obtener altas capacidades específicas con alto número de ciclos. A continuación, en la Tabla 2 se presentan las distintas capacidades específicas reportadas por varios autores:

Tabla 2. Capacidad específica reportada por varios autores.

Compuesto	Capacidad final (mAh/g)	Ciclos	Corriente (A/g)	Año
FeS ₂ nanocristales	>630	100	0.2	2015 [36]
FeS ₂ nanocristales	401.7	400	0.5	2015 [37]
FeS ₂ nanoagujas acomodadas en nanotubos	887 805	100 500	1 2	2022 [38]

El FeS₂ presenta dos estructuras polimórficas: la pirita y la marcasita. La pirita (p-FeS₂) presenta una estructura cúbica cristalina similar a la del cloruro de sodio (NaCl) con un grupo espacial Pa3, mientras que la marcasita (m-FeS₂) posee un arreglo ortorrómbico con un grupo espacial Pnnm [39]. Sin embargo, la marcasita raramente es estudiada, debido a que es una fase metaestable del disulfuro de hierro que presenta muy baja estabilidad, por lo que se le dará mayor énfasis en el uso de la pirita como ánodo de baterías.

1.5.1.4.1 Morfologías de la pirita

La pirita es muy estudiada actualmente debido a la gran variedad de morfologías que puede presentar como nanopartículas [40], nanocadenas [41], nanocopos [42], nanopuntos [43] entre otras morfologías.

1.5.1.4.2 Métodos de síntesis

De entre los métodos empleados para la síntesis de la FeS_2 se encuentran el método hidrotermal [44-45], solvotermal [46-47], ultrasonido [48], pirólisis por pulverización [49], electrohilado [50], método de precipitación directa [51], reacción de estado sólido [52], entre otros métodos.

Sin embargo, cuando la pirita se utiliza como electrodo en las baterías de ion-litio se desgasta con cada recarga, por lo cual se recubre con una capa de carbono obtenido de distintas fuentes como óxido de grafeno reducido [53], carbono a partir de glucosa [54] y polidopamina [55], en donde dicha capa se puede incorporar por los métodos previamente mencionados.

1.6 Antecedentes

1.6.1 Síntesis de FeS₂

Hasta el momento sólo se tiene reportado un caso de síntesis por sonda de ultrasonido en la que los autores M. Khabbaz y M.H.Entezari [56] en el año 2016 obtuvieron nanocristales (NC) de FeS₂ empleando el 70% de la potencia de equipo (420 W) durante 10 min a 70 °C a presión de 1 atm y habiendo desplazado el aire con flujo de gas Ar. El material obtenido se caracterizó por difracción de rayos-X método de polvos (DRX) en donde se determinó una mezcla de fases de pirita y marcasita, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se estimó el tamaño promedio de partícula, el cual fue de 28.8 nm. Sin embargo, estos autores no realizaron alguna prueba electroquímica, solo se limitaron a realizar la caracterización del material obtenido.

D. Zhang, et al [57] sintetizaron en el año 2012 polvo de FeS₂ para su uso como ánodo de baterías de ion-litio mediante el método hidrotermal, en donde se empleó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB por sus siglas en inglés) como surfactante para el control de la morfología. Las condiciones del método hidrotermal fueron reportadas a 200 °C por 24 h. Como desempeño como ánodo de baterías de ion-litio, el polvo de FeS₂ con CTAB pudo retener capacidades específicas de 459 y 413 mAh/g a 89 y 445 mA/g después de 35 ciclos respectivamente, mucho mayores que los que fueron preparados sin CTAB (411 y 316 mAh/g).

Yang Jie, et al. [58] sintetizaron en el año 2016 nanocadenas de FeS_2 mediante pirólisis de aerosol asistido por un campo magnético, como ánodos de baterías ion-litio, los cuales después de 800 ciclos a 0.5 C, mantuvieron una capacidad de descarga de 342.4 mAh/g en una ventana de potencial de entre 1.0-2.6 V y solo mostrando una remarcable caída de 0.02% por cada ciclo.

1.6.2 Síntesis del material híbrido FeS_2 con fuentes de carbono

Respecto a la síntesis de materiales híbridos de FeS_2/C , se han reportado investigaciones como:

Ding X et al. [59] lograron sintetizar en el año 2019, microesferas de FeS_2 dopadas con óxido de grafeno reducido (rGO) mediante el uso de un líquido iónico $[\text{C}_{12}\text{MMim}]\text{FeCl}_4$ en donde $[\text{C}_{12}\text{MMim}]$ =1-dodecil-2,3-dimetilimidazolio. Como ánodo de batería ion-litio, los compósitos obtenidos de FeS_2/rGO mostraron una capacidad específica de 950 mA h g^{-1} después de 140 ciclos con una densidad de corriente de 150 mA g^{-1} y una capacidad reversible de descarga de 973, 867, 778 y 671 mAh/g a 0.2, 0.5, 1.0 y 2.0 A/g, respectivamente.

Yin, W. et al. [60] reportaron en el año 2019, que una mezcla de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{POC}$ (carbono octaédrico poroso) y azufre sublimado en relación peso 1:2 fueron molidos, posteriormente fueron sometidos a un proceso de sulfuración a 500 °C por 3 h usando una rampa de calentamiento de 2 °C/min para formar $\text{FeS}_2@\text{POC}$. El compósito se usó como ánodo de baterías ion-litio, el cuál mostró una alta capacidad específica de (381 mAh/g a 5000 mA/g) y buenos periodos

de ciclos de carga-descarga (1074 mAh/g a 100 mA/g después de 100 ciclos con una capacidad de retención de 99%).

Xu Q. et al. [61], sintetizaron en el año 2018, microesferas de FeS_2 dopadas con rGO, usados como ánodos de baterías ion-litio de larga duración. Primero el óxido de grafeno (GO) se sintetizó por el método de Hummer, el cual se preparó añadiendo 0.5 g de grafito natural y 0.5 g de NaNO_3 en 23 mL de H_2SO_4 concentrado, los cuales se llevaron a agitación en un baño de agua helada. Luego se añadió lentamente a la solución 3.0 g de KMnO_4 . La solución se transfirió a un baño de agua a 35 ± 5 °C y se agitó por 1 h para formar una pasta gruesa. Después, se añadió 40 mL de agua lentamente a la pasta y se volvió a agitar por 30 min, al mismo tiempo la solución se calentó hasta alcanzar una temperatura de 90 ± 5 °C. Posteriormente, se agregaron 100 mL de agua, seguidos de 3 mL de H_2O_2 al 30% para detener la reacción. El color de la solución cambió de un tono café oscuro a amarillo. Se filtró la solución y se lavó con agua desionizada hasta que se alcanzó un pH igual a 7.0. Finalmente, la suspensión de óxido de grafeno se dispersó por medio de agitación mecánica y ultrasonificación por 2 h seguido por una centrifugación a 4500 rpm por 15 min. El compósito se obtuvo por medio de una ruta hidrotermal simple a 180 °C por 12 h. Se registró una capacidad inicial de 1640.9 mAh/g a 100 mA/g, después de 100 ciclos, se retuvo una capacidad de 1131 mAh/g.

Wen X. et al. [62], sintetizaron en el año 2015, micropartículas de FeS_2 ancladas con óxido de grafeno reducido (rGO) empleado como ánodo de baterías de ion-litio preparado por el método hidrotermal de un solo paso. El desempeño

electroquímico como ánodo mostró una capacidad reversible inicial de 1147 mAh/g a 100 mA/g y se mantuvo hasta 1001.41 mAh/g durante 60 ciclos.

He J. et al. [63], sintetizaron en el año 2017, FeS₂ tipo coliflor autoensamblada anclada en una espuma de grafeno tridimensional (3DGF-FeS₂) por el método hidrotermal simple y empleado como ánodo de baterías de ion-litio. Como ánodo exhibió una capacidad inicial de 1251.3 mAh/g y retuvo 1080.3 mAh/g después de 100 ciclos a 0.2 C. También mostró un excelente desempeño electroquímico con una capacidad de 615.1 mAh/g a 5 A/g.

Zhang Y. et al. [64], sintetizaron en el 2022 nanoesferas de FeS₂@C como ánodo de baterías de ion-litio mediante una ruta solvotermal a 160 °C por 2 h. Emplearon PVP K30 como surfactante para el control de la morfología. Como fuente de carbono se empleó dopamina y se recubrieron las nanoesferas de FeS₂ previamente sintetizadas en un horno tubular a 500 °C por 2.5 h en atmósfera de Ar. Como ánodo el FeS₂@C con PVP K30 tuvo una capacidad específica de 1014 mAh/g después de 1000 ciclos a 0.1 A/g, mientras que las capacidades de FeS₂ puro y FeS₂ con PVP K30 fueron de 740.7 y 348.6 mAh/h, respectivamente. Adicionalmente, la capacidad específica para el FeS₂@C con PVP K30 se mantuvo tan alta dando como resultado un valor de 215 mAh/g después de 1000 ciclos a 5 A/g.

Li T. et al. [65], sintetizaron en el año 2022 compósitos de FeS₂/rGO como ánodo de baterías de ion-litio, en las cuales las nanopartículas de FeS₂ fueron sintetizadas usando la biomolécula de L-cisteína como fuente de azufre seguido

de una reducción de óxido de grafeno (GO) a óxido de grafeno reducido (rGO) usando NaBH_4 . Como material de ánodo de baterías de ion-litio, mostró un alto desempeño en la capacidad de 410 mAh/g a 5 C (1 C = 900 mA/g) y una mejor ciclabilidad de 826 mAh/g después de 150 ciclos a 0.2 C comparado con la pirita pura.

Dai L. et al. [66] sintetizaron en el año 2024 nanopartículas de FeS_2/C como ánodos para baterías de ion-litio empleando como precursores $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Fe y 1,4- dicarboxibenceno como fuente de carbono mediante el método hidrotermal simple. Posteriormente se sometió a una sulfuración en un horno tubular a 450 °C por 3 h usando una rampa de calentamiento de 3 °C/min bajo atmosfera inerte de Ar. Como material anódico para baterías de ion-litio, mostró una capacidad específica de 360 mAh/g 0.1 A/g después de 300 ciclos.

1.6.3 Síntesis del material híbrido con carbono empleando como fuente glucosa en distintos calcogenuros de metales de transición

Du X. et al. [67] sintetizaron en el año 2017 el nanocomposito de ZnS/C que fue empleado como ánodo de baterías ion-litio. El nanocomposito de ZnS/C fue sintetizado mediante una ruta solvothermal seguido de un proceso de calcinación empleando glucosa como fuente de carbono. El compósito mostró una alta capacidad específica de 741 mAh/g a una densidad de corriente de 0.1 A/g después de 300 ciclos.

Liu X, et al [68] sintetizaron en el año 2021, microesferas cuasi-huecas de MoS_2/C mediante el método hidrotermal simple y la adición de glucosa como

fuelle de carbono. En su desempe1o como 1no para bater1as de ion-litio el MoS₂/C mostr1 una capacidad espec1fica inicial de 924.6 mAh/g y present1 capacidades reversibles de 586, 506, 410, 350 y 300 mAh/g a 0.1, 0.2, 0.5, 1 y 2 A/g respectivamente durante 200 ciclos.

Xu J. et al. [69] sintetizaron en el a1o 2022 comp1ositos de VS₂/C empleados como 1no de bater1as de ion-litio. Los comp1ositos de VS₂/C presentaron estructuras de nanoflores tridimensional y se sintetizaron exitosamente mediante m1todo solvothermal empleando octilamina como solvente a 180 1C por 20 h. El material como 1no present1 una capacidad inicial de 940 mAh/g con una eficiencia coulombica 82.4% y mostr1 una alta retenci1n del 93.4% con una capacidad reversible de 878 mAh/g despu1s de 300 ciclos.

Yang Y. et al. [70] sintetizaron en el a1o 2025 estructuras jer1rquicas porosas de 1T/2H-MoS₂/C (en donde las 1T/2H representan fases hibradas del MoS₂, la fase 1T presenta una alta conductividad el1ctrica, mientras que la fase 2H act1a como un semiconductor), las cuales fueron usadas como 1nos de bater1as de ion-litio. Las estructuras de 1T/2H-MoS₂/C fueron preparadas por el m1todo hidrothermal empleando como precursores 0.4 g de molibdato de sodio como fuente de Mo, 0.8 g de tiourea como fuente de S y se vari1 las cantidades de glucosa (0.2 g, 0.4 g y 0.6 g) a 200 1C por 24 h. Posteriormente, las muestras fueron asignadas por la nomenclatura 1T/2H-MoS₂/C1, 1T/2H-MoS₂/C2 y 1T/2H-MoS₂/C3, correspondiendo con los incrementos en la cantidad de glucosa. La condici1n 1ptima fue la 1T/2H-MoS₂/C3, la cual mostr1 una capacidad espec1fica

de 926.7 mAh/g después de 100 ciclos a 0.2 A/g y mantuvo una capacidad de 615.9 mAh/g a 5 A/g.

1.6.4 Análisis crítico de los antecedentes

Una vez analizados los puntos 1.6.1, 1.6.2 y 1.6.3 para comparar los diferentes ánodos de FeS₂ fase pirita sintetizados por distintas rutas, empleados para baterías de ion-litio reportados en diferentes literaturas por varios autores y comparando sus morfologías y desempeños electroquímicos con el propuesto al presente trabajo:

El uso de diversas fuentes de carbono en la estructura de pirita ha logrado mejores desempeños electroquímicos en diversos dicalcogenuros de metales de transición, y además han permitido que el número de ciclos que puede soportar una batería de ion-litio sea más alto.

La glucosa se ha empleado como fuente de carbono en distintos ánodos de BIL elaborados por dicalcogenuros de metales de transición, ya que es más simple de trabajar e incorporar por distintos métodos de síntesis para los dicalcogenuros de metales de transición.

1.7 Aportación científica

La obtención de un material híbrido de FeS₂/C, en el cual el FeS₂ en fase pirita se sintetizó por el método de sonda de ultrasonido y el carbono se incorporó mediante una fuente de glucosa asistido por el método solvotermal, con el

propósito de mejorar el desempeño del ánodo permitiendo aumentar la capacidad específica de la batería, así como un mayor número de ciclos.

1.8 Hipótesis

La obtención de nanopartículas híbridas de FeS_2/C mediante el método de ultrasonido asistido por el método solvotermal, empleadas como material anódico en baterías de ion-litio mejora la capacidad específica.

1.9 Objetivos

1.9.1 Objetivo general

Sintetizar el nanomaterial híbrido FeS_2/C mediante el método de ultrasonido asistido por la ruta solvotermal para la incorporación de glucosa como fuente de carbono, y evaluar su desempeño electroquímico como ánodo en baterías de ion-litio.

1.9.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el nanomaterial híbrido FeS_2/C mediante el método de ultrasonido y asistido por la ruta solvotermal para la incorporación de carbono de una fuente de glucosa.
- Caracterizar la formación del nanomaterial híbrido por medio de difracción de rayos-X (DRX) método de polvos y espectroscopia Raman.

- Realizar análisis termogravimétrico para evaluar la estabilidad térmica del material.
- Caracterizar la microestructura formada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDS y por microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- Ensamblar las baterías de ion-litio y realizar la caracterización electroquímica (pruebas potenciostáticas de voltamperometría cíclica y pruebas galvanostáticas de carga-descarga).

1.10 Metas

1.10.1 Meta científica

- Realizar aportes a la ciencia básica sobre la preparación de FeS_2/C mediante ultrasonido asistido por la ruta solvothermal y su evaluación como ánodos para baterías de ion-litio.
- Capacitarse sobre el estado del arte actual en el desarrollo de baterías de ion-litio con ánodos obtenidos mediante distintas rutas de síntesis reportadas por diversos autores.

1.10.2 Meta académica

- Obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.
- Exponer los resultados obtenidos durante el proyecto de investigación en congresos nacionales e internacionales.

1.11 Propósito del trabajo

El propósito del presente trabajo es evaluar cómo afecta el recubrimiento de carbono en la morfología de la pirita para observar el efecto de la misma en la capacidad específica de una batería y sus ciclos.

1.12 Justificación

Explorar nuevas alternativas de energías renovables que sean limpias y costeables, y que además sean capaces de poder reutilizarse una cantidad considerable de veces.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Metodología de trabajo

2.1.1 Síntesis de pirita FeS_2

2.1.1.1 Reactivos

Para la obtención de FeS_2 , se utilizaron directamente los precursores de Sigma Aldrich, 1 mmol de FeCl_2 99.99% como fuente de hierro y 3 mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99.5% como fuente de azufre.

2.1.1.2. Preparación de mezcla de reacción

Para el procedimiento de sonicación en un vial de 20 mL de capacidad se utilizó 6 mL de mezcla de etilenglicol como solvente orgánico y agua desionizada en relación 1:1 previamente preparada, después se pesó 0.1988 g de FeCl_2 y se añadió a la mezcla anterior para realizar una agitación manual durante 15 min

que se llevó hasta disolución completa, para ello se revisó el color de la muestra, el cual era una tonalidad amarillenta. Posteriormente se pesó 0.7453 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y se añadió lentamente para disolverlo hasta su totalidad.

2.1.1.3 Método de síntesis por sonoquímica

De entre los diversos métodos de preparación de nanopartículas híbridas, el método de ultrasonido tiene la ventaja de realizarse en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica. La sonoquímica es la aplicación de ultrasonido a una mezcla de reacción, creando regiones de alta temperatura y presión provocando la formación, crecimiento y colapso de burbujas en un fenómeno llamado cavitación acústica. En el colapso de las burbujas en el interior se producen condiciones extremas que alcanzan ~ 1000 atm y ~ 5000 K, durante un lapso de ~ 100 ps produciendo un efecto llamado sonoluminiscencia, en donde se libera una luz (200-800 nm) [71], además de determinar las condiciones de las burbujas, en donde se llevan a cabo las reacciones químicas.

Hay dos tipos de métodos por ultrasonido:

- Baño de ultrasonido: Consiste en introducir una muestra contenida en un matraz para evitar el contacto directo con el medio acuoso del baño. Los baños de ultrasonido trabajan con frecuencias entre 30 y 50 kHz y operan con potencias entre 70 y 250 W. Esto provoca una distribución uniforme de la energía hacia el medio de reacción [72].
- Sonda de sonicación: A diferencia del baño ultrasónico, la sonda se sumerge directamente en la solución de reacción, lo que permite aumentar

la cantidad de potencia suministrada para la reacción. Usan frecuencias alrededor de los 20 kHz y la potencia ultrasónica transmitida es controlable (130-500 W) [73].

2.1.1.4 Síntesis de pirita FeS_2 por sonda de ultrasonido

Para la síntesis de FeS_2 se utilizó una sonda de sonicación de la marca Sonics Vibra Cell con punta de aleación de titanio con un diámetro de 6 mm, con una separación de 3 mm entre la punta y el fondo del vial. Se ajustó el modo intermitente del aparato, es decir mantenerlo 5 s encendido y 2 s apagado para no sobrecalentar el equipo.

Como condiciones experimentales de tiempo y potencia se propuso realizar una variación en estos parámetros de síntesis, ya que, al variar los tiempos y las potencias, se obtendrán mejores resultados al hacer las pruebas. Las condiciones de operación se reportan en la Tabla 3

Tabla 3: Potencias y tiempos propuestos para la síntesis

Condición	Potencia (W)	Tiempo 1	Tiempo 2	Tiempo 3	Tiempo 4	Tiempo 5	Tiempo 6
1	78 (60% de 130 W)	30 min	1 h	2 h	2 h 15 min	2 h 30 min	2 h 45 min
2	104 (80% de 130 W)	30 min	1 h	2 h	2 h 15 min	2 h 30 min	2 h 45 min

El precipitado obtenido se colocó en una centrifuga LWS COMBO V24 para separar el precipitado del sobrenadante, colocando una muestra en un extremo del aparato y para balancear el peso de la pirita (FeS_2) se usó un

contrapeso con agua destilada y posteriormente se realizaron cinco lavados con agua y etanol de manera alternada. Se agitó de manera manual para asegurar el correcto lavado del precipitado. Después de realizar los lavados, la muestra se secó en un horno de vacío SHEL LAB a 80 °C durante una noche para posteriormente caracterizarla.

2.1.1.5 Método solvotermal como medio para incorporar el carbono al FeS₂

El método solvotermal involucra la síntesis de materiales inorgánicos por medio del proceso de disolución-recristalización para precursores muy escasamente solubles o insolubles en agua o que sean propensos a la oxidación en caso de realizar una reacción hidrotermal en un reactor sellado especial como una autoclave de acero inoxidable recubierto de Teflón. En este método se emplea un solvente orgánico (como alcoholes, acetona, etilenglicol, entre otros) como medio de reacción, el cual crea un ambiente de alta presión y temperatura mediante la presurización, este proceso pertenece a la categoría de química suave. Los principales efectos del método solvotermal son: fáciles de operar, bajo consumo energético, control de la morfología del material con tamaño de partícula pequeño, alta cristalización, los solventes orgánicos poseen habilidad quelante para atrapar el catión e incrementar la estabilidad [74].

En el presente trabajo se optó por realizar una síntesis por método solvotermal para evitar una posible oxidación de FeS₂ fase pirita en medio acuoso.

2.1.1.6 FeS₂/C

Para el procedimiento experimental se utilizó 0.0216 g (0.12 mmol) de glucosa anhidra (99% pureza marca Thermo Scientific) (C₆H₁₂O₆) en 30 mL de etanol absoluto marca CTR Scientific y se sometió bajo agitación magnética vigorosa hasta alcanzar disolución total, luego se añadieron 130 mg de FeS₂ previamente sintetizado por ultrasonido mediante sonda de sonicación y se mezclaron en la disolución de etanol-glucosa durante 30 min, después se colocó la mezcla en baño de ultrasonido durante 10 min. Finalmente se realizó una segunda agitación durante 10 min, luego se transfirió la solución a la autoclave de acero inoxidable recubierta de Teflón de 50 mL y se dejó a 160 °C por 6 h en el horno y se empleó una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Para los productos obtenidos por el tratamiento solvotermal se realizaron lavados únicamente con alcohol etílico para evitar la oxidación de la pirita obtenida y se les realizaron tres centrifugados durante 15 min cada uno.

2.2 Fundamentos de las técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos-X en polvos (DRX)

La difracción de rayos-X es una técnica muy útil para la caracterización estructural de materiales que presentan cierto grado de cristalinidad. Cuando se hace incidir un haz de rayos-X sobre una muestra, esta tiende a dispersar o difractar estos rayos-X debido a las capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Las interacciones entre los rayos-X y la muestra son “no destructivas”, ya que la masa de la muestra analizada no se ve afectada durante la caracterización. Cuando esto ocurre este fenómeno obedece a la ley de Bragg, la cual se describe en la Ecuación 1.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Ecuación (1)

Esta ley establece que hay una relación entre el ángulo de incidencia de la radiación θ , la longitud de onda λ de la fuente, la distancia interplanar entre planos cristalinos d en un material cristalino que presenta una serie de planos paralelos entre ellos y n es un número entero que representa el orden de difracción. [Figura 3]

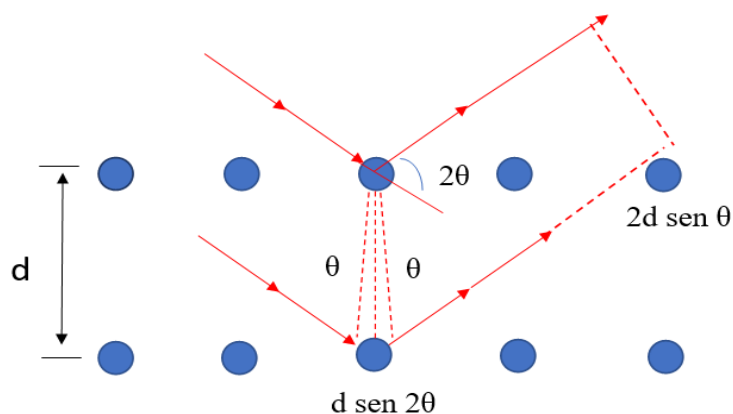


Figura 3: Representación gráfica de la ley de Bragg

El difractograma de rayos-X de polvos nos proporciona la posición, la intensidad y el perfil de los picos en función del ángulo 2θ . Con esta información es posible la identificación y cuantificación de fases cristalinas, así como el cálculo de las distancias interplanares.

2.2.1.1 Condiciones utilizadas para la caracterización por DRX

Se caracterizó la pirita por (DRX) usando una radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y utilizando un paso de 0.05° y un tiempo de paso de 0.05 s en el intervalo de entre 5° - 90° . El equipo empleado para este análisis fue el difractómetro modelo D2-Phaser marca Bruker ubicado en el Laboratorio de Materiales 2 de la FCQ de la UANL.

2.2.2 Espectroscopía Raman

El análisis por espectroscopía Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz de luz monocromática. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar semi cuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra de casi cualquier material para su identificación, detectar vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras. Los fotones del haz incidente pueden producir los siguientes efectos como colisiones elásticas, generando la dispersión Rayleigh, lo que no aporta información alguna con respecto a la composición de la muestra, ya que la energía al momento de colisionar se conserva y esto no produce un cambio significativo en la caracterización de la muestra del material; y las colisiones inelásticas, lo que presenta transferencia de energía que alteran la frecuencia de los fotones dispersados generando dispersión Raman, lo que arroja información acerca de la composición de la muestra debido a los cambios vibraciones de las moléculas. Los tipos de dispersión Raman son Stokes y anti-Stokes, las cuales son un reflejo de las primeras con las segundas con diferencia que la dispersión Stokes presenta intensidades más fuertes con respecto a las anti-Stokes. [Figura 4].

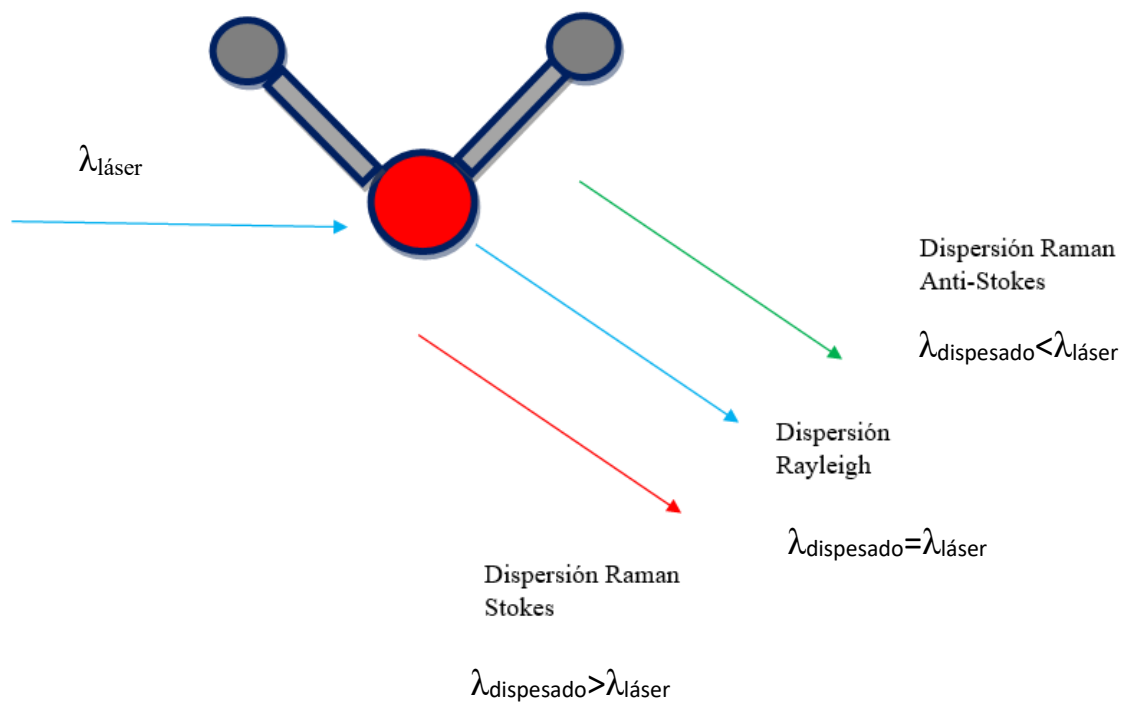


Figura 4: Representación gráfica de la dispersión Raman

2.2.2.1 Caracterización por espectroscopia Raman

La longitud de onda empleada para la espectroscopia Raman fue 532 nm (luz verde) mediante un espectrómetro modelo Horiba XploRA Confocal Micro-Raman ubicado en el CIQA Saltillo, Coahuila, México.

2.2.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico es una técnica cuantitativa que mide la masa (ya sea pérdida o ganancia de masa) de una muestra cuando ésta es sometida a un programa controlado de temperatura.

Por esta técnica puede determinarse el % de pérdida de peso por descomposición, por deshidratación, por pérdida de disolvente, por pérdida de plastificante, etc. También puede determinarse la estabilidad térmica u oxidativa, la descarboxilación, la pirólisis, el % de aditivos agregados, etc.

El equipo de termogravimetría [Figura 5] consiste en un equilibrio físico que contiene una celda, hecha de material resistente al calor. La celda contiene el objeto de la muestra que está sujeto a temperaturas superiores a los 1100° C. Durante el procedimiento de calentamiento, la atmósfera del horno se mantiene por la entrada de gas inerte (Ar, N₂), oxidante (O₂) o reductor (H₂). Antes de iniciar el análisis, el equilibrio físico se establece en una posición nula. Cualquier disminución de la masa en la muestra inicial “m₁” conduce a una alteración en el equilibrio físico, lo que hace que un mecanismo de corriente eléctrica a través de fotodiodos, coloque la balanza a su posición inicial. La corriente eléctrica empleada para reestablecer el equilibrio a su nivel inicial depende del grado de reducción o incremento de masa (el cual es “m₂”). Por lo tanto, el cambio en la masa (m₁-m₂) se puede cuantificar y esto permite el cálculo de un análisis gráfico de la disminución o incremento de la masa de la muestra en función del aumento

de la temperatura donde la masa se representa gráficamente frente a la temperatura [75].

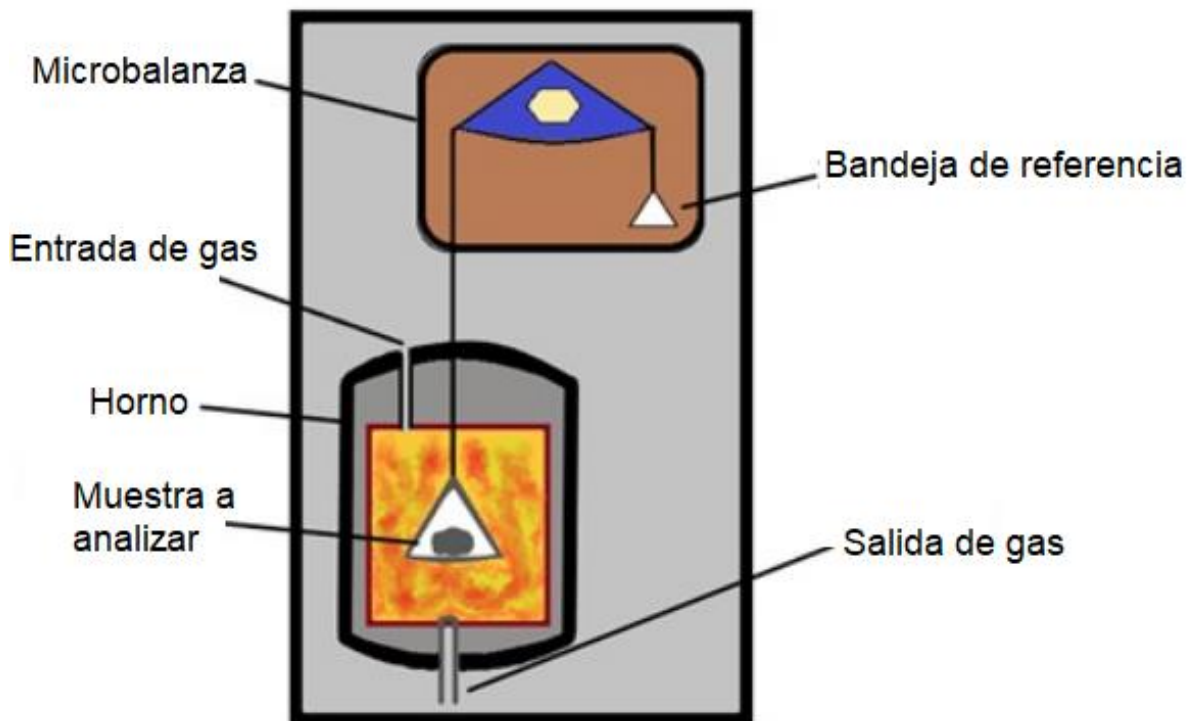


Figura 5: Esquema gráfico de un equipo de análisis termogravimétrico [73]

2.2.3.1 Condiciones utilizadas para el análisis termogravimétrico

La determinación se llevó a cabo en las siguientes condiciones: se usó atmósfera estática de aire, se programó una rampa de calentamiento a 10 °C/min de temperatura ambiente hasta 800 °C se emplearon crisoles de platino de 110 µL y el equipo se calibró con metal indio, de acuerdo a la norma E 794 "Melting Crystalization Temperatures by Thermal Analysis". Para esta medición se empleó un analizador termogravimétrico marca TA Instruments, modelo SDT Q600 ubicado en el CIMAV Unidad Monterrey, Apodaca, Nuevo León, México.

2.2.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido permite generar una imagen topográfica de una muestra mediante el uso de electrones secundarios producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra que se está analizando, por lo que se debe acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1 a 30 keV.

Los electrones acelerados salen del cañón y enfocados por las lentes condensadora y objetiva, las cuales reducen la imagen del filamento, lo que hace que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible para obtener una mejor resolución. Se produce un campo magnético por medio de unas bobinas mediante una variación de voltaje que reflecta este fino haz de electrones sobre la muestra, realizando un barrido punto por punto y línea por línea. [Figura 6]

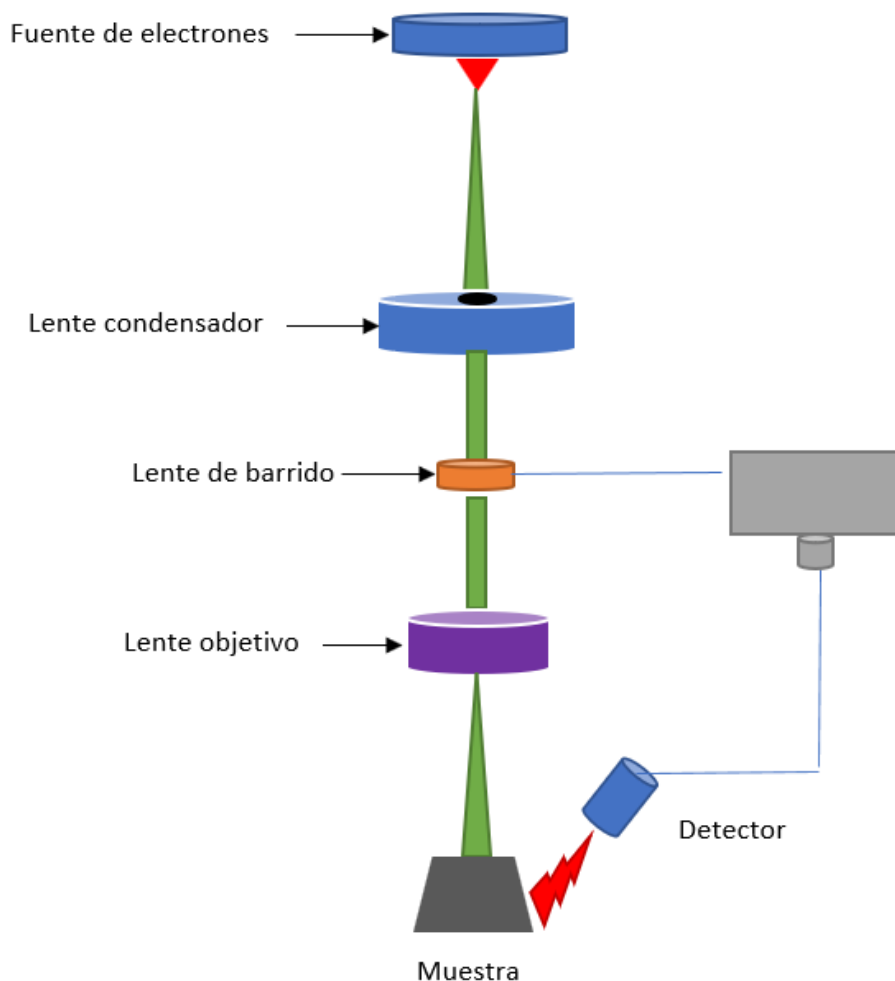


Figura 6: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, ocurre una serie de interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra, puede haber electrones retrodispersados los cuales generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial, aunque por otra parte la energía que pierden los electrones al impactar con la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios) y puedan producir rayos-X, entre otras interacciones.

Al aumentar los electrones secundarios detectados ocasiona un aumento en el voltaje del detector, y por lo tanto genera un área brillante en la superficie del tubo de rayos catódicos (CRT), como resultado generado por la alta intensidad de los electrones secundarios. El área oscura detectada por el CRT es el resultado de la detección de un voltaje pequeño, ya que el haz de electrones es movido a una depresión de la muestra. La imagen de SEM entonces consiste en miles de áreas de intensidad variante que se mostrarán en el CRT que corresponde a la topografía de la muestra. [Figura 7]

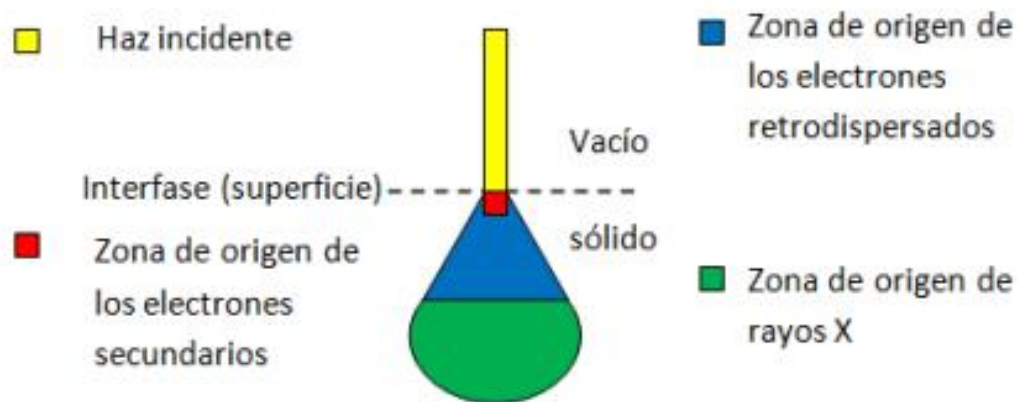


Figura 7: Esquema de interacción del haz de electrones sobre la muestra. [75]

2.2.4.1 Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X (EDS)

La espectroscopía de energía dispersada de rayos-X es una técnica complementaria a la microscopía electrónica, la cual cuantifica e identifica la composición elemental de una muestra. Esta técnica usa rayos-X que son emitidos de la muestra durante el bombardeo con un haz de electrones. La duración de la técnica solo puede durar unos minutos para la búsqueda de la composición de los elementos presentes. Permite determinar en un solo espectro

todos los elementos químicos presentes en el área analizada, además de que es una técnica no destructiva. Esta técnica no es una opción para analizar elementos ligeros. Los rayos-X característicos son distintos según del elemento de donde provengan y de la transición que producen. Por lo que la E de la transición de la capa L a la capa K en el Fe es distinta de la E de transición de la capa L a la K en el Pt. Por otra parte, la radiación $K\alpha$ siempre será más intensa que la $K\beta$, pero la radiación $K\beta$ tendrá más energía que $K\alpha$, debido a que la diferencia de energía entre capas será mayor. [Figura 8]

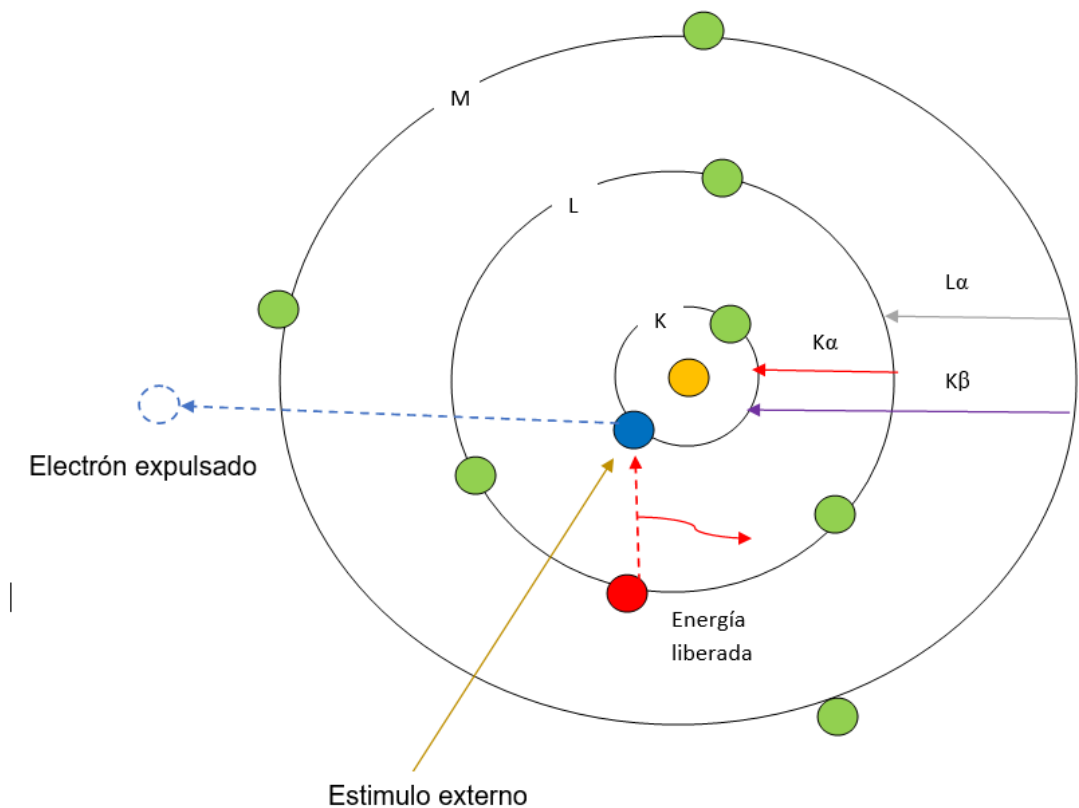


Figura 8: Esquema de transición de los rayos X característicos [77]

2.2.4.2 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras se caracterizaron con la técnica SEM para conocer la morfología del material mediante imágenes 3D con EDS para análisis elemental. El polvo se depositó en una cinta de carbono y se recubrió con oro. El voltaje de operación fue de 20 kV y se emplearon electrones secundarios para la generación de la imagen morfológica de la muestra. Para el análisis por SEM se empleó un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-6940LV, ubicado en el departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil, de la UANL.

2.2.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), se utiliza un haz de electrones de alta energía (100-300 keV), el cual atraviesa una muestra muy delgada (menor a los 150 nm), lo que altera varias propiedades físicas del haz de electrones que son recopilados por los detectores para formar imágenes del material. [Figura 9]

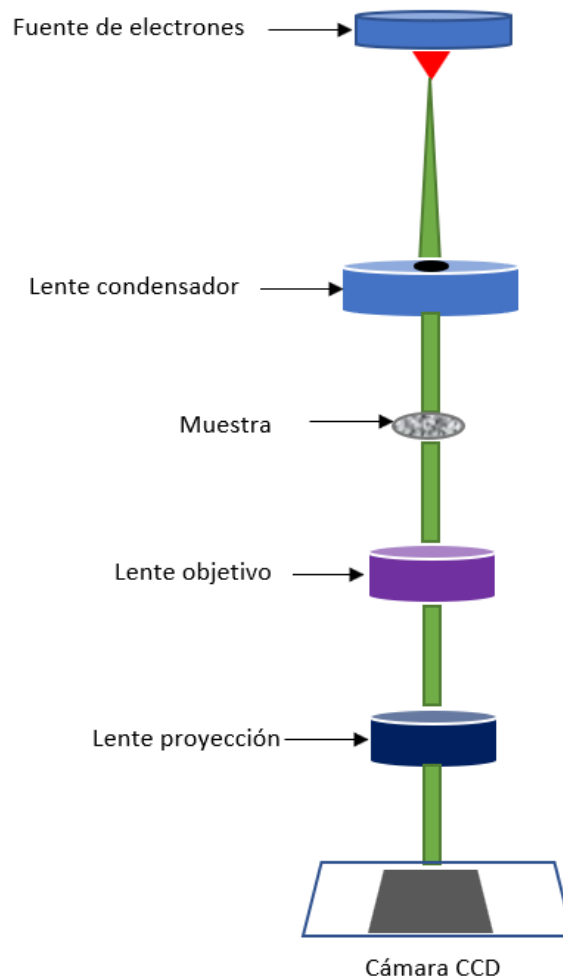


Figura 9: Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

2.2.5.1 Imágenes de campo claro y campo oscuro

La imagen de campo claro es una imagen sobre un fondo claro y contrastes oscuros, que es representativa de la estructura atómica de la muestra en esa dirección. El detector de campo claro recoge directamente el rayo, el cual varía en intensidad dependiendo del punto específico de la muestra iluminada en un tiempo específico. La imagen de campo oscuro da lugar a un contraste

invertido en la imagen, donde la muestra se presenta de color claro sobre un fondo oscuro, permitiendo distinguir mejor las imperfecciones. En la Figura 10 se muestra un esquema de enfoque de imágenes de campo claro y oscuro.

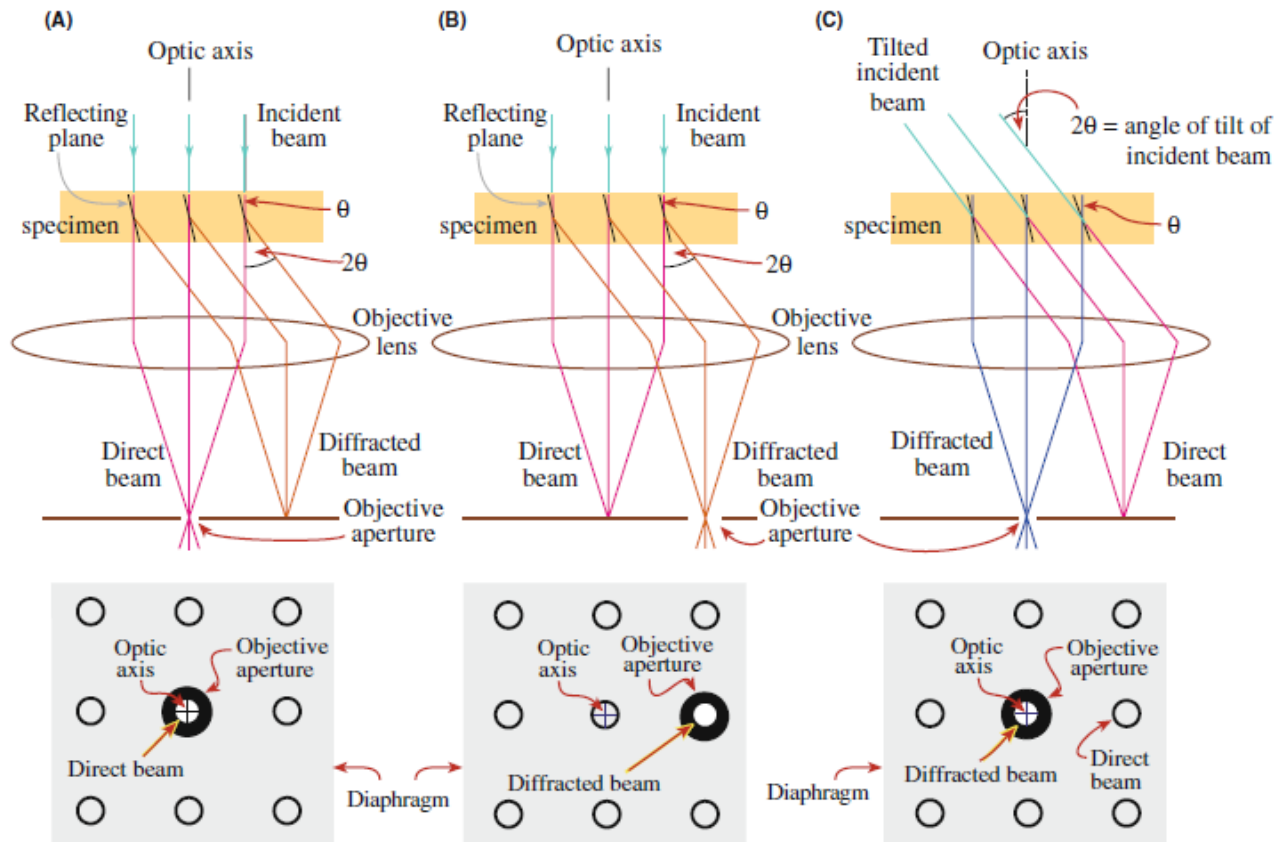


Figura 10: Diagramas de acomodo de los rayos entre las lentes objetivo y la muestra para producir: A) una imagen de campo claro tomada directamente desde el haz de electrones, B) una imagen de campo oscuro formada con un ángulo específico difractado en el eje X y C) una imagen de campo oscuro centrada en donde el haz incidente es difractado y emerge en el eje X [78].

2.2.5.2 Difracción de electrones de área selecta (SAED)

Permite la formación de un diagrama de puntos alrededor de uno central más intenso. Con esta técnica se obtiene información estructural de la materia a un nivel local, consiguiendo discernirse la simetría, los defectos estructurales, la relación con otras fases cristalinas, etc. [Figuras 11-12]

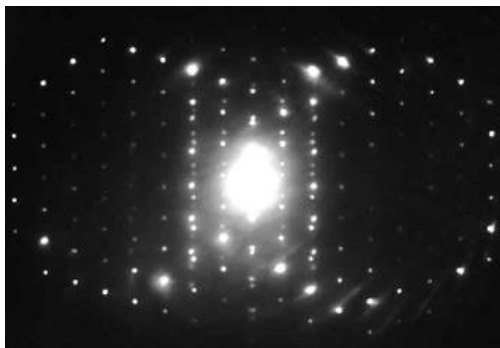


Figura 11: Imagen SAED de una muestra MgAl₂O₄ con su respectiva esfera de Ewald [78].



Figura 12: Imagen SAED de patrón de anillos [78].

2.2.5.3 Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Posteriormente las muestras se caracterizaron mediante un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) para conocer la morfología de la muestra con imágenes en 2D mediante el uso del microscopio electrónico de transmisión FEI-Titan G2 80-300 ubicado en el CIQA, Saltillo, Coahuila, México.

2.3 Caracterización electroquímica

2.3.1 Preparación de electrodos

Para la preparación de los electrodos de acuerdo con las proporciones establecidas 70:20:10 u 80:10:10 (relación material activo, material conductor y aglutinante), primero se hizo una molienda en un mortero de Ágata con el carbón superconductor durante 20 min, después se añadió el teflón sólido y se realizó una segunda molienda durante 10 min. Luego se añadieron dos gotas de n-pentil acetato, lo cual produjo una pasta que se extendió hasta obtener un espesor delgado y uniforme, luego se cortó en círculos de 7 mm de diámetro que se colocaron sobre Parafilm en una caja de Petri. Posteriormente, se cortaron separadores de fibra de vidrio de 7 mm de diámetro. Todo se secó en un horno de vacío a 80 °C por un día. Los componentes de la celda Swagelok, tal y como se muestran en la Figura 13, se secaron de manera independiente en vasos de precipitado a las mismas condiciones previamente establecidas.



Figura 13: Imagen de una celda tipo Swagelok

2.3.2 Ensamble de baterías tipo Swagelok

Las celdas se ensamblaron en una caja de guantes con atmósfera de gas argón, tal y como se muestra en la Figura 14, usando una lámina de litio de 7 mm de diámetro como contra electrodo, fibra de vidrio como separador y como electrolito una solución 1.0 M de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) disuelto en etilen-carbonato (EC) y dimetil-carbonato (DMC) (1:1 v/v) (conocido comercialmente como electrolito LP30).

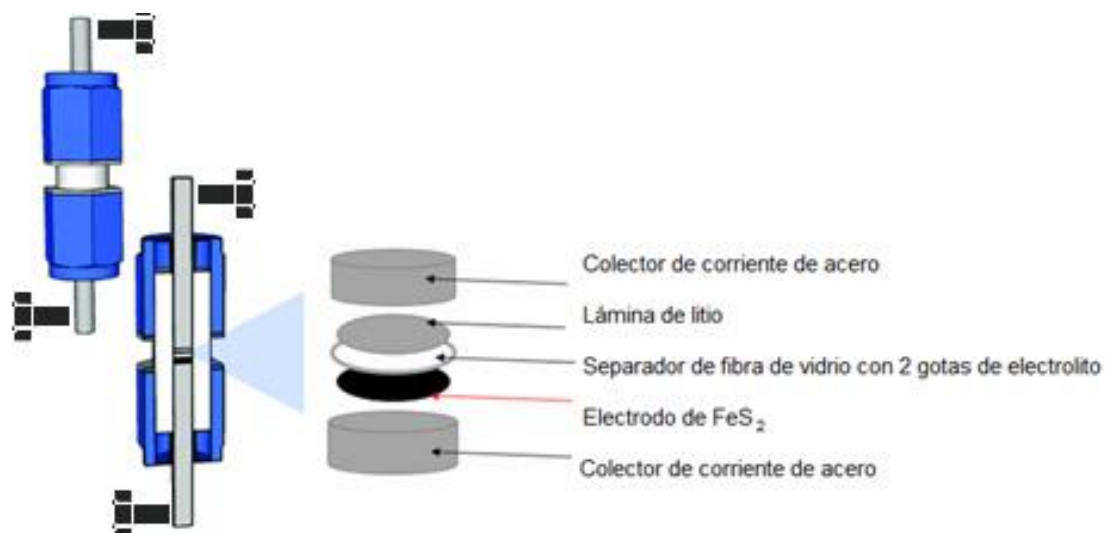


Figura 14: Esquema de colocación de los electrodos dentro de la celda Swagelok

2.3.3 Pruebas potencioestáticas

2.3.3.1 Prueba de voltamperometría cíclica (VC)

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la que se aplica un determinado potencial eléctrico para estudiar los cambios en la corriente del electrodo de interés para encontrar variaciones. Para realizar la voltamperometría

cíclica en una batería es importante que se encuentre reposo para evitar variaciones al momento de realizar las pruebas.[79].

Mediante la voltamperometría cíclica (VC) se analizan los fenómenos redox presentes durante los fenómenos anódicos y catódicos de una manera rápida en un sistema de inserción, por lo que esta técnica es muy habitual que se haga uso previamente a cualquier tipo de técnica potencioestática o galvanostática. Los parámetros de interés en voltamperometría cíclica son las magnitudes de las corrientes de los picos anódicos (i_{pa}) y catódicos (i_{pc}), su relación entre sus magnitudes obteniéndose un gráfico como el que se presenta en la Figura 15. [80]

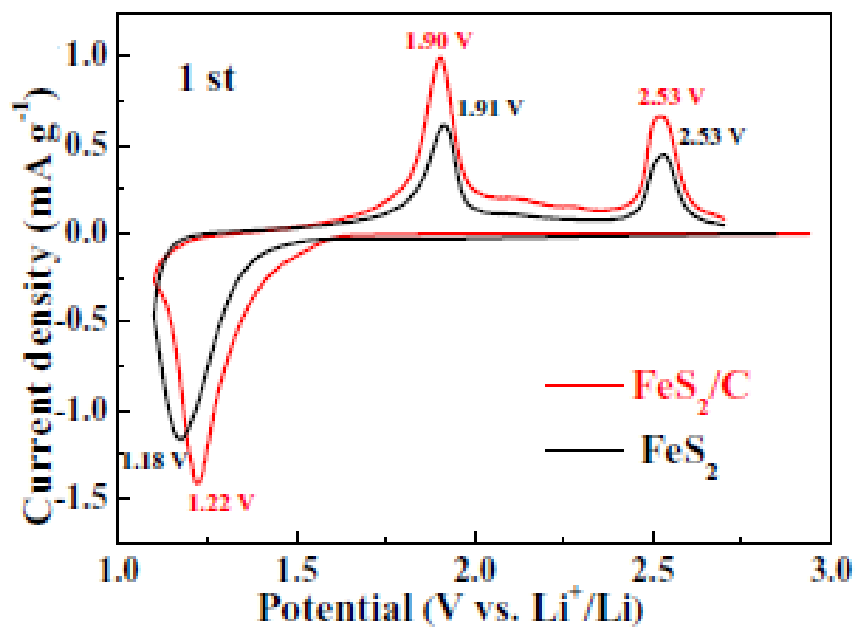


Figura 15: Voltamperometría cíclica del desempeño electroquímico de un electrodo de FeS₂/C empelado como cátodo de BIL. [61]

2.3.3.1.1 Condiciones para pruebas de voltamperometría cíclica.

En las pruebas potenciostáticas de voltamperometría cíclica de las celdas con FeS₂ fase piritita empleado como ánodo en baterías de ion-litio fueron medidas bajo dos amplitudes de potencial distintas entre 0.7 V - 2.4 V y 0.7 - 3.0 V a un índice de velocidad de barrido de 0.100 y 0.200 mV/s, con dos distintas configuraciones: 70:20:10 y 80:10:10.

Las pruebas potenciostáticas de voltamperometría cíclica de las celdas con FeS₂/C empleado como ánodo de baterías de ion-litio, fueron llevadas a cabo bajo dos amplitudes de potencial distintas; entre 1.2 V - 2.6 V y 0.7 V - 2.4 V, a un índice de velocidad de barrido de 0.100 mV/s, con las configuraciones previamente descritas.

El análisis se realizó mediante un potenciostato marca Biologic modelo VMP3 ubicado en el Laboratorio de Materiales 2 de la FCQ de la UANL.

2.3.3.2 Pruebas galvanostáticas de carga/descarga

En las pruebas galvanostáticas de carga-descarga se busca medir cuanta corriente es capaz de proporcionar una batería cuando se descarga o carga. Durante los procesos galvanostáticos de carga/descarga la corriente que se va suministrar o almacenar es común expresar como una tasa C, la cual es calculada de la capacidad nominal que ofrece el material. La tasa C es una medida que indica de que manera una batería es completamente cargada o descargada con respecto a la capacidad teórica del compuesto [81]. La

capacidad de una batería es comúnmente probada a 1 C, lo que significa que deberá de proveer 1 A por una hora (1 Ah^{-1}). Si la misma batería se le somete a una tasa de 0.5 C o C/2 deberá de proporcionar 500 mA por 2 horas, y a 2 C entregará 2 A por 30 minutos [78]. La corriente específica es usada como una medida alterna a la tasa C, la cual se define como la corriente aplicada a una batería por unidad de masa del electrodo (A/g), lo cual ayuda a evaluar la corriente que una batería podría proporcionar independientemente del tamaño de los electrodos [82].

La interpretación de la forma de las curvas galvanostáticas obtenidas mediante el proceso de carga/descarga permite conocer los cambios sucesivos en las fases intercaladas generadas en el electrodo que pueden afectar la reversibilidad del sistema electroquímico [Figura 16]. Esto se puede apreciar mediante la asignación de diferentes mesetas de potencial observadas en la curva, a procesos redox y esto se correlaciona con las pruebas potenciostáticas de voltamperometría cíclica [83].

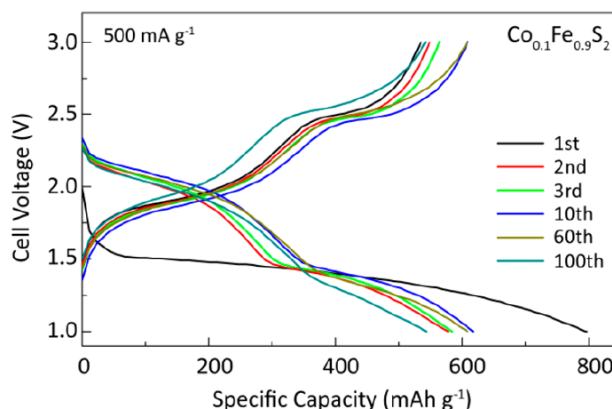


Figura 16: Pruebas galvanostáticas de carga/descarga para $\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}_2$ empleando una densidad de corriente de 500 mA/g [84].

2.3.3.2.1 Condiciones para pruebas galvanostáticas de carga/descarga.

Para las pruebas galvanostáticas de carga/descarga, las celdas con FeS₂ fase pirita empleado como ánodo de baterías de ion-litio se ciclaron a distintos valores de capacidad específica, los cuales fueron: 0.01 C, 0.025 C, 0.05 C, 0.1 C y 0.2 C a 10 ciclos cada una, por lo que se les aplicó distintas corrientes dependiendo su valor de capacidad específica nominal. Se empleo para las pruebas un ciclador modelo Neware. Se utilizó solo la configuración de 70:20:10 para estas pruebas, debido al tiempo que se consumió al realizar la prueba a 0.01 C.

Para las pruebas galvanostáticas de carga/descarga, las celdas con FeS₂/C empleado como ánodo de baterías de ion-litio se ciclaron a distintos valores de capacidad específica, los cuales fueron: 0.3 C, 0.5 C, 0.7 C y 1 C a 50 ciclos cada una, por lo que se les aplicó distintas corrientes dependiendo su valor de capacidad específica nominal. Se empleo para las pruebas un ciclador modelo Neware. Se utilizaron las dos configuraciones de 70:20:10 y 80:10:10 para estas pruebas.

El equipo empleado para pruebas de carga/descarga fue un ciclador marca Neware modelo ST10702 ubicado en el Laboratorio de Materiales 2 de la FCQ de la UANL.

2.4 Disposición de residuos generados

Tabla 4: Disposición general de residuos

Residuos	Colector	Contenido
Residuos de sólidos inorgánicos y sales inorgánicas	B	130-150 g
Residuos de solventes orgánicos no halogenados	C	50 mL
Guantes de plástico, papel y toallas impregnadas con reactivos	Basura industrial	Varios
Frascos de reactivos vacíos o material dañado o quebrado	Vidrio	Varios

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Resultados de la Síntesis de pirita FeS_2 por Ultrasonido

Se analizaron los productos de las distintas síntesis presentadas en la Tabla 3 de la sección de Materiales y Métodos, en donde se propusieron las potencias previamente descritas en el Capítulo 2. Se empleó el modo intermitente con 5 s de modo ON y 2 s de modo OFF para cada síntesis. El volumen empleado para cada síntesis fue de 6 mL.

En el $t_1 = 30$ min la mezcla de reacción presentó un color café claro, lo que indicó que el tiempo de reacción no fue lo suficiente para poder generar un cambio en la coloración. En el $t_2 = 1$ h la mezcla ya mostró un cambio de color de café claro a una coloración verdosa oscura. Sin embargo, a partir del $t_3 = 2$ h la coloración ya fue completamente oscura. [Figura 17]

En la Tabla 5 se muestran las condiciones de operación a la potencia de 78 W (60 % de 130 W):

Tabla 5: Condiciones de operación de síntesis y resultados de productos a 78 W (60 % de 130 W)

Muestra	Tiempo de operación	Masa del producto obtenido (mg)
a)	2 h	33.3
b)	2h 15 min	162
c)	2 h 30 min	135.4
d)	2 h 45 min	157.5



Figura 17: FeS₂ fase pirita obtenida por el método de ultrasonido

En el caso de la condición de 104 W (80 % de la potencia total del equipo de 130 W) la síntesis solo se evaluó para los tiempos $t_1 = 30$ min y $t_2 = 1$ h. Para tiempos mayores a 1 h no se evaluaron, debido al sobrecalentamiento que accionó un paro de seguridad del equipo de sonicación al momento de llevar a cabo las pruebas a dicha potencia. El volumen de cada síntesis fue de 7.5 mL,

mayor a los anteriores, debido a que se empleó mayor potencia para evitar pérdidas al momento de realizar la sonicación.

En la Tabla 6 se muestran las condiciones de operación a la potencia de 104 W (80 % de 130 W):

Tabla 6: Condiciones de operación de síntesis y resultados de productos a 104 W (80 % de 130 W)

Muestra	Tiempo de operación	Masa del producto obtenido (mg)
e)	30 min	9.8
f)	1 h	12.1

3.2 Difracción de rayos-X (DRX) de FeS₂

3.2.1 Sonicación a 78 W

En la Figura 18 se presenta el difractograma correspondiente a la muestra b), en donde se observan los picos característicos coincidiendo con la tarjeta cristalográfica (PDF 00-042-1340) correspondiente al FeS₂ en fase pirita con un sistema cristalino cúbico primitivo característico a condiciones de tiempo de operación de 2 h 15 min. El tiempo entre cada periodo de centrifugado fue de 15 min. Se obtuvo un producto más limpio y puro, mostrando señales más intensas. Cabe mencionar que no se registraron señales de la fase marcasita (polimorfo FeS₂ con sistema cristalino ortorrómbico) ni de los precursores.

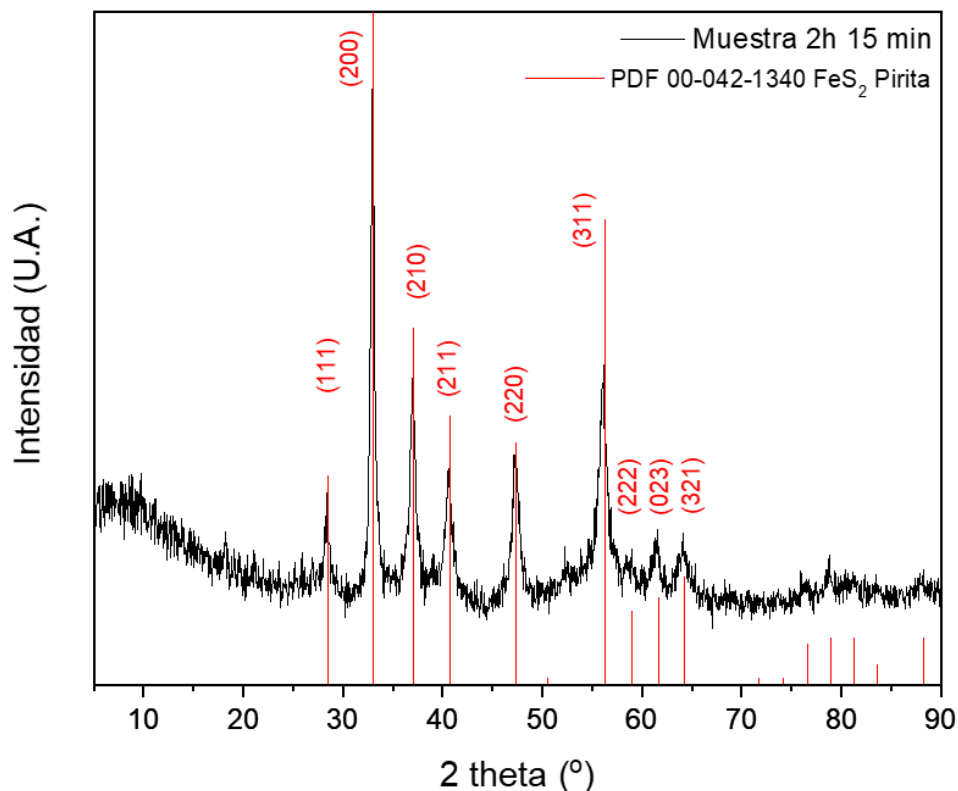


Figura 18: Señales de DRX de FeS_2 de la muestra b) a una potencia de 78 W a tiempo de 2 h 15 min, indexado con la tarjeta PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita.

En la Figura 19 se presentan de manera global los resultados de las muestras a), b), c) y d), cuyos tiempos de síntesis fueron 2 h, 2 h 15 min, 2 h 30 min y 2 h 45 min respectivamente; empleando la potencia de 78 W, en donde se observó, que todos los difractogramas mostraron la misma tendencia con respecto a la muestra previamente descrita. Se observan los picos característicos coincidiendo con la tarjeta cristalográfica (PDF 00-042-1340) correspondiente al FeS_2 en fase pirita. Se puede observar que la muestra sintetizada al tiempo de 2 h 15 min presentó mejor cristalinidad, debido a que la señal característica correspondiente al plano hkl (200) fue ligeramente más intensa que el resto de las señales. Adicionalmente, se logró obtener mayor cantidad de FeS_2 .

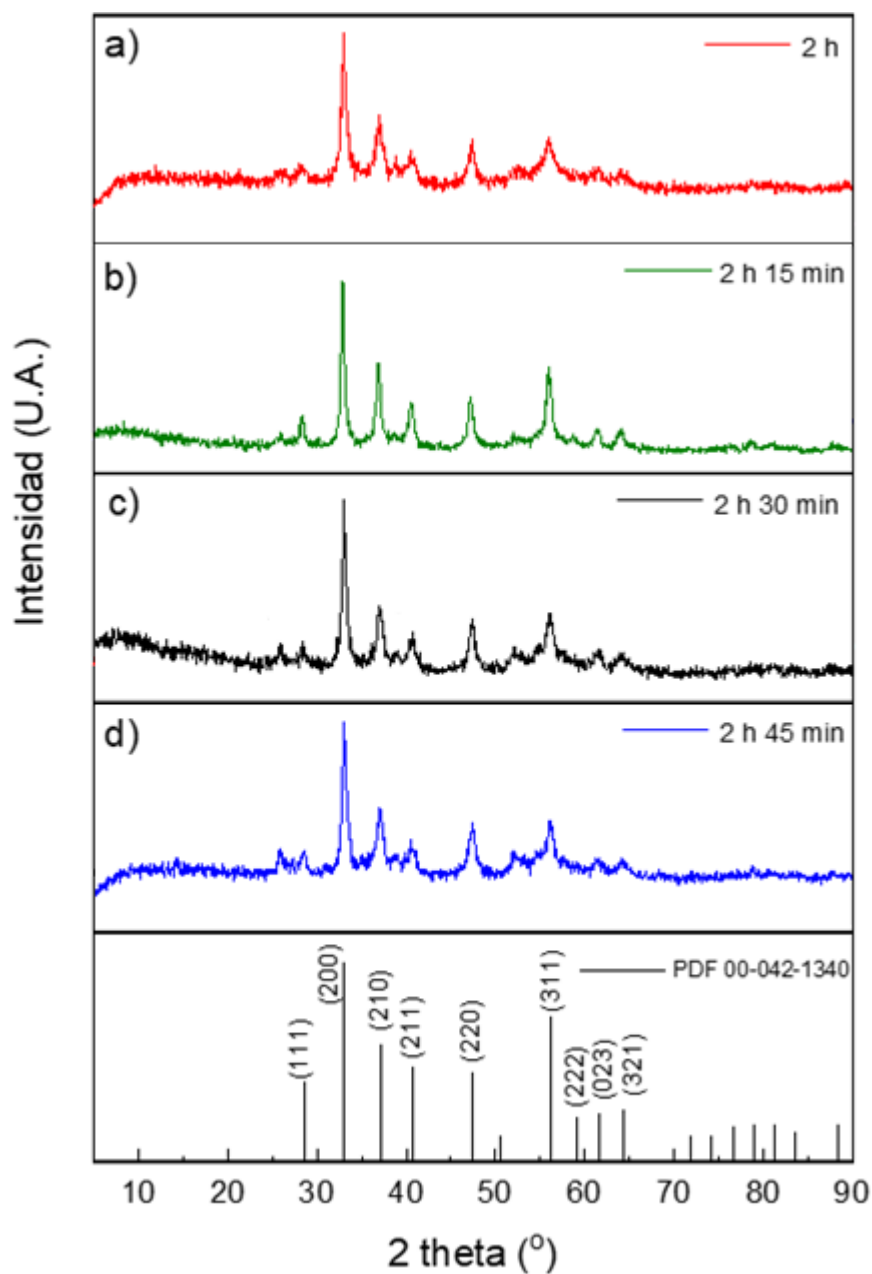


Figura 19: Señales de DRX de FeS₂ de las muestras a) 2 h, b) 2 h 15 min, c) 2 h 30 min y d) 2 h 45 min a una potencia de 78 W, indexado con la tarjeta PDF 00-042-1340 FeS₂ fase pirita

En la Figura 20 se presentan los difractogramas de las muestras 1, 2 y 3. Estas muestras se emplearon como reproducibilidad de la condición de 2 h 15 min. cuyas reacciones se realizaron a 78 W con intermitencia y se usó un

volumen de 6 mL de mezcla de etilenglicol-agua. Se obtuvieron masas de producto por encima de los 150 mg.

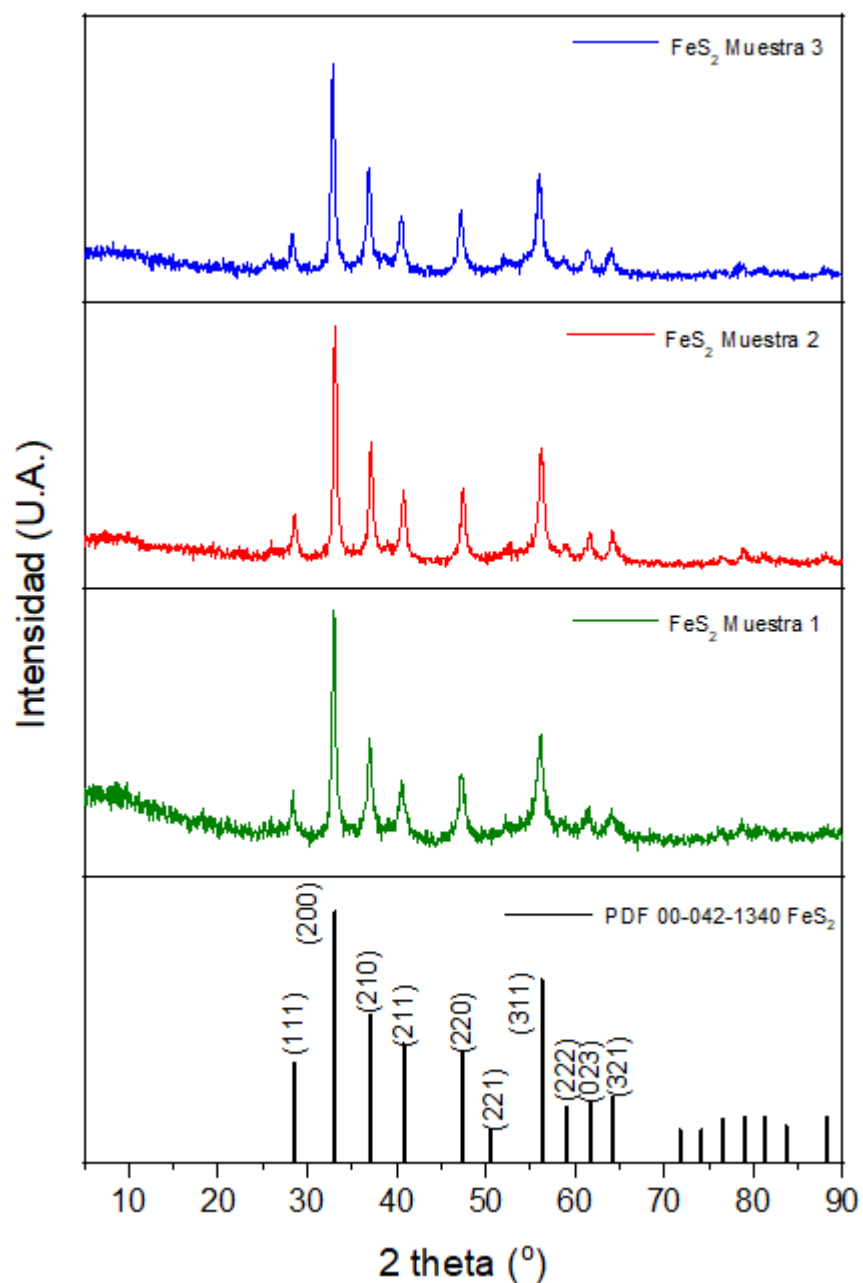


Figura 20: Patrones de DRX de FeS₂ de las muestras 1, 2 y 3 empleadas como pruebas de reproducibilidad a condiciones de 78 W a tiempo de 2 h 15, indexadas con la tarjeta cristalográfica, PDF 00-042-1340 FeS₂ fase pirita.

Khabbaz y Etnazari [56] obtuvieron mediante ruta de ultrasonido fases de pirita y marcasita en un tiempo de 10 min empleando el 70 % de la potencia de una sonda de 420 W en una atmósfera inerte de Ar. Ellos reportaron una fase más pronunciada de marcasita. En el presente trabajo no se registró la fase de marcasita.

Zhang et al [57] obtuvieron FeS_2 fase pirita mediante el método del estado sólido, en donde obtuvieron la fase deseada de pirita, la cual se indexó perfectamente con la tarjeta PDF 00-042-1340 con una estructura cúbica y grupo espacial $\text{Pa}\bar{3}$.

Xu et al [61] obtuvieron FeS_2 fase pirita mediante el método hidrotermal simple, en donde la fase deseada de pirita se indexó perfectamente, cristalizando en una estructura cúbica con un grupo espacial $\text{Pa}\bar{3}$.

3.2.2 Sonicación a 104 W

En la Figura 21 se presentan los resultados obtenidos de las muestras a $t_1 = 30$ min y $t_2 = 1$ h. En general, no presentaron la formación de la fase de pirita por el tiempo de operación empleado, debido a los tiempos que se emplearon no permitieron la formación de la fase pirita, ya que la coloración de la mezcla era de color marrón claro en ambos casos. Al indexar la tarjeta PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita no coincidió con los datos obtenidos, ya que no se presentaron las mismas señales previamente mencionadas. Los precipitados mostraron un color café oscuro, por lo que a simple vista no se obtuvo la fase deseada.

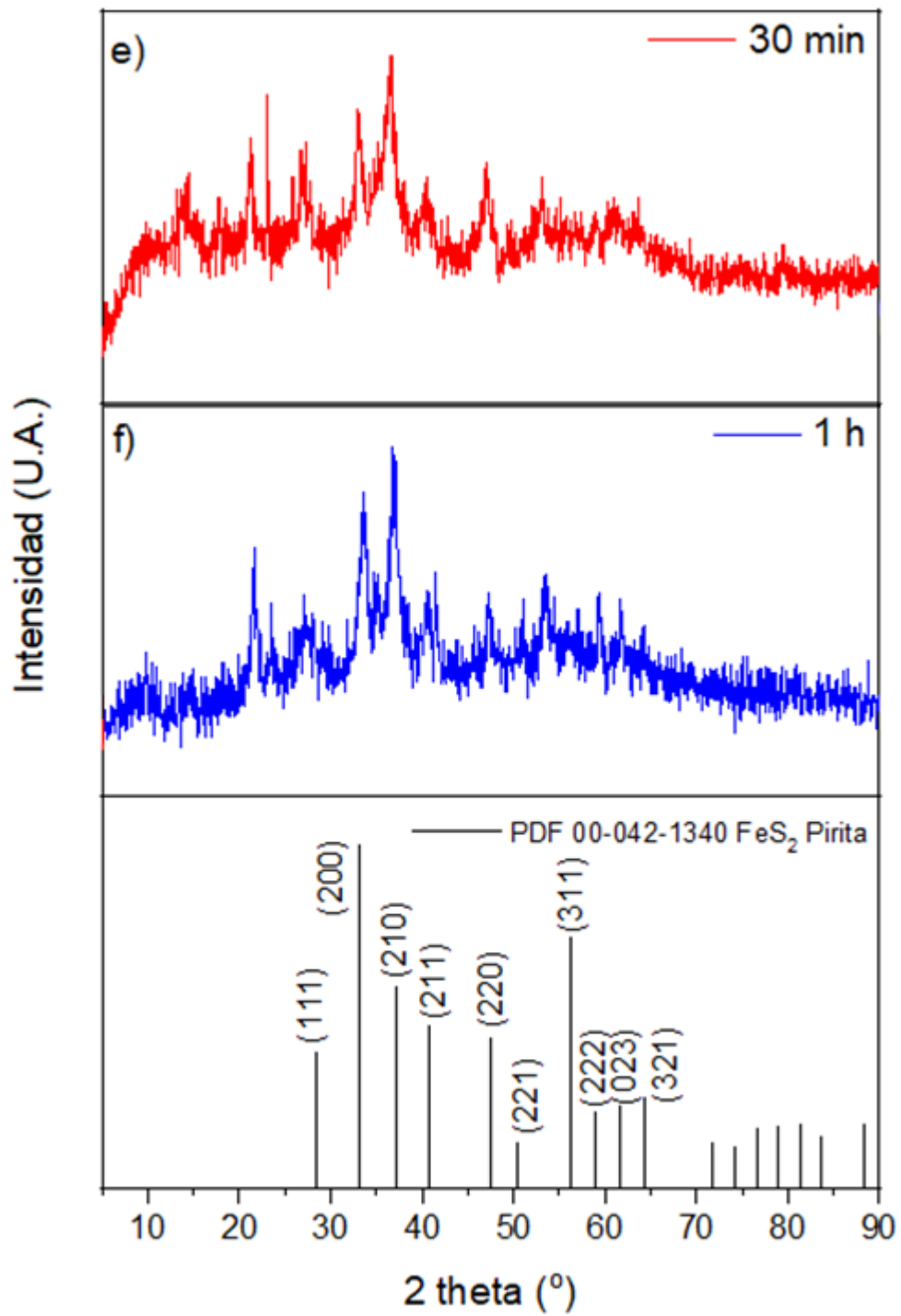


Figura 21: Señales de DRX de FeS₂ de las muestras e) y f) a una potencia de 104 W a tiempos de 30 min y 1 h, respectivamente, indexada con la tarjeta cristalográfica PDF 00-042-1340 FeS₂ fase pirita.

3.3. Difracción de rayos-X (DRX) FeS₂/C

3.3.1 Ruta de ultrasonido

En la Figura 22 se detectó la presencia de carbono, el cual se adhirió con la pirita. Se realizó primero una ruta de síntesis por ultrasonido, añadiendo los precursores de Na₂S₂O₃·5 H₂O y FeCl₂, además de la adición de la glucosa como fuente de carbono. Los resultados presentaron impurezas que provenían de los precursores y la fase no deseada de marcasita por lo tanto se descartó esta ruta de síntesis. Las tarjetas empleadas fueron la tarjeta PDF 00-042-1340 para el FeS₂ fase pirita y la tarjeta PDF 01-075-1621 para el carbono, en donde el pico característico de carbono en $2\theta = 26.2596^\circ$ mostró una señal débil. Además, se detectó la presencia de una reflexión sin identificar.

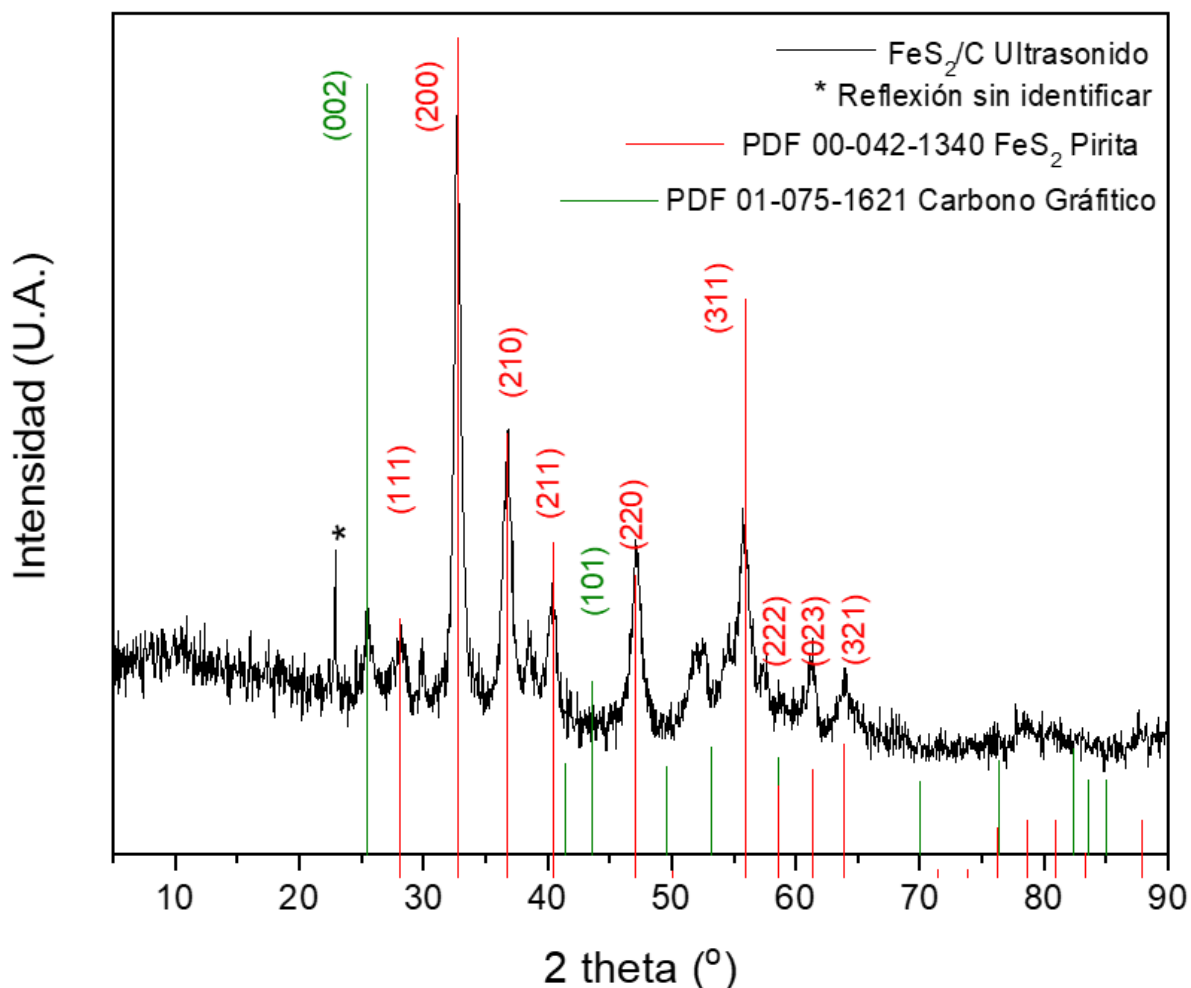


Figura 22: Patrón de DRX de FeS_2/C sintetizada por ruta de ultrasonido indexadas con las tarjetas PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita, PDF 01-075-1621 carbono gráfico.

3.3.2 Ruta de ultrasonido asistido por método solvotermal

En la Figura 23, se presentan las señales de difracción de rayos-X de una síntesis por ruta solvotermal a 160 °C durante 6 h de tratamiento térmico. Las tarjetas empleadas fueron la tarjeta PDF 00-042-1340 para el FeS_2 fase pirita y la tarjeta PDF 01-075-1621 para el carbono. La señal del carbono no se sobrepuso con respecto a la primera señal de la fase pirita, debido a que el

carbono formado por las condiciones del tratamiento solvotermal fue un carbono gráfico, el cual no le dio un tratamiento térmico previamente, debido a que la glucosa se incorporó directamente a la pirita durante la síntesis solvotermal.

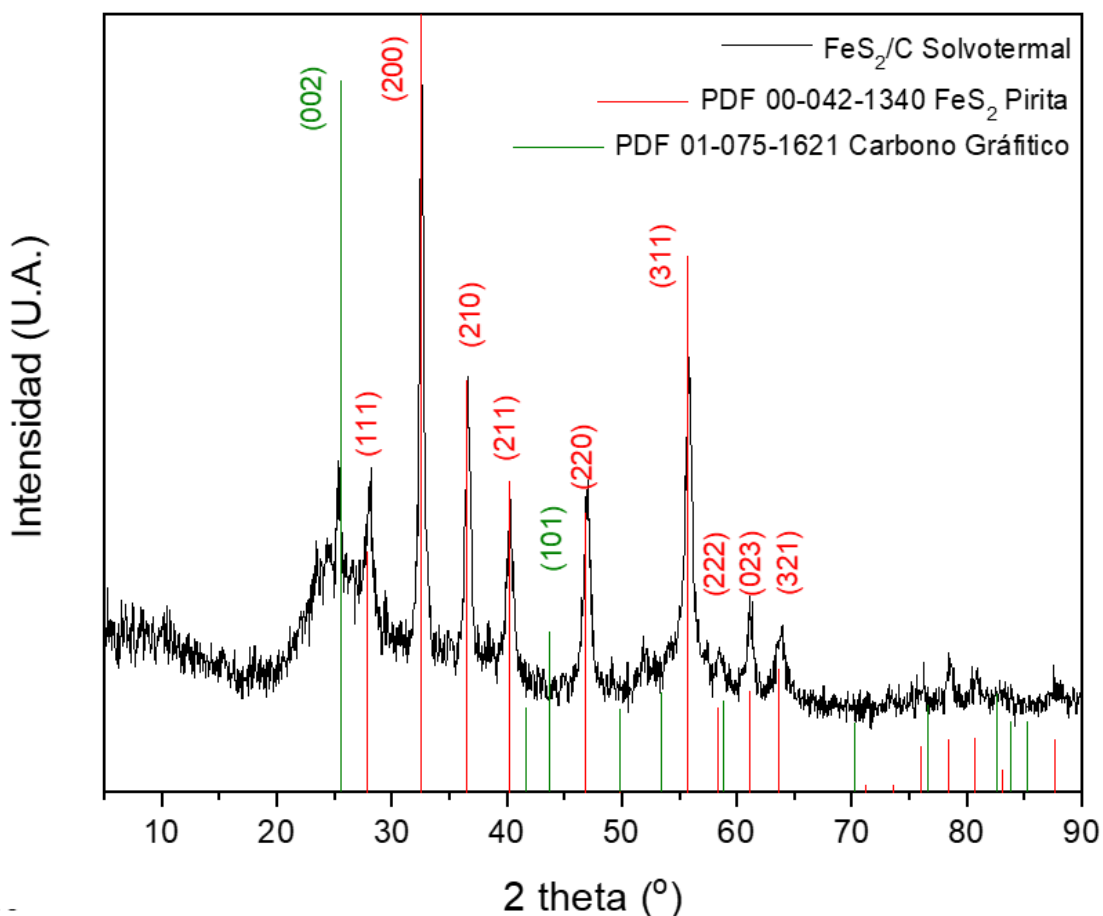


Figura 23: Patrón de DRX de FeS_2/C sintetizada por ultrasonido asistida por ruta solvotermal a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h indexadas con las tarjetas PDF 00-042-1340 FeS_2 fase pirita y PDF 01-075-1621 carbono gráfico.

En la Figura 24 se comparan distintos difractogramas de FeS_2/C sintetizadas por ruta solvotermal a diferentes tiempos de reacción de 4 y 6 h, respectivamente. El tiempo de reacción también es un factor importante para la incorporación del carbono a la estructura de la pirita, ya que se realizaron a

distintos tiempos de tratamiento térmico por ruta solvothermal a 160 °C. En el tiempo de 4 h, la señal de carbono se encuentra menos definida con respecto a la del tratamiento de 6 h, lo que el tiempo de tratamiento térmico favoreció mucho en la formación y cristalización de la fase de carbono grafítico. Según lo reportado con la literatura a tiempos mayores de tratamiento térmico favorecen la formación del carbono grafítico. La formación de este tipo de carbono se debió a las condiciones de tiempo a las que fueron sometidas las pruebas de tratamiento térmico.

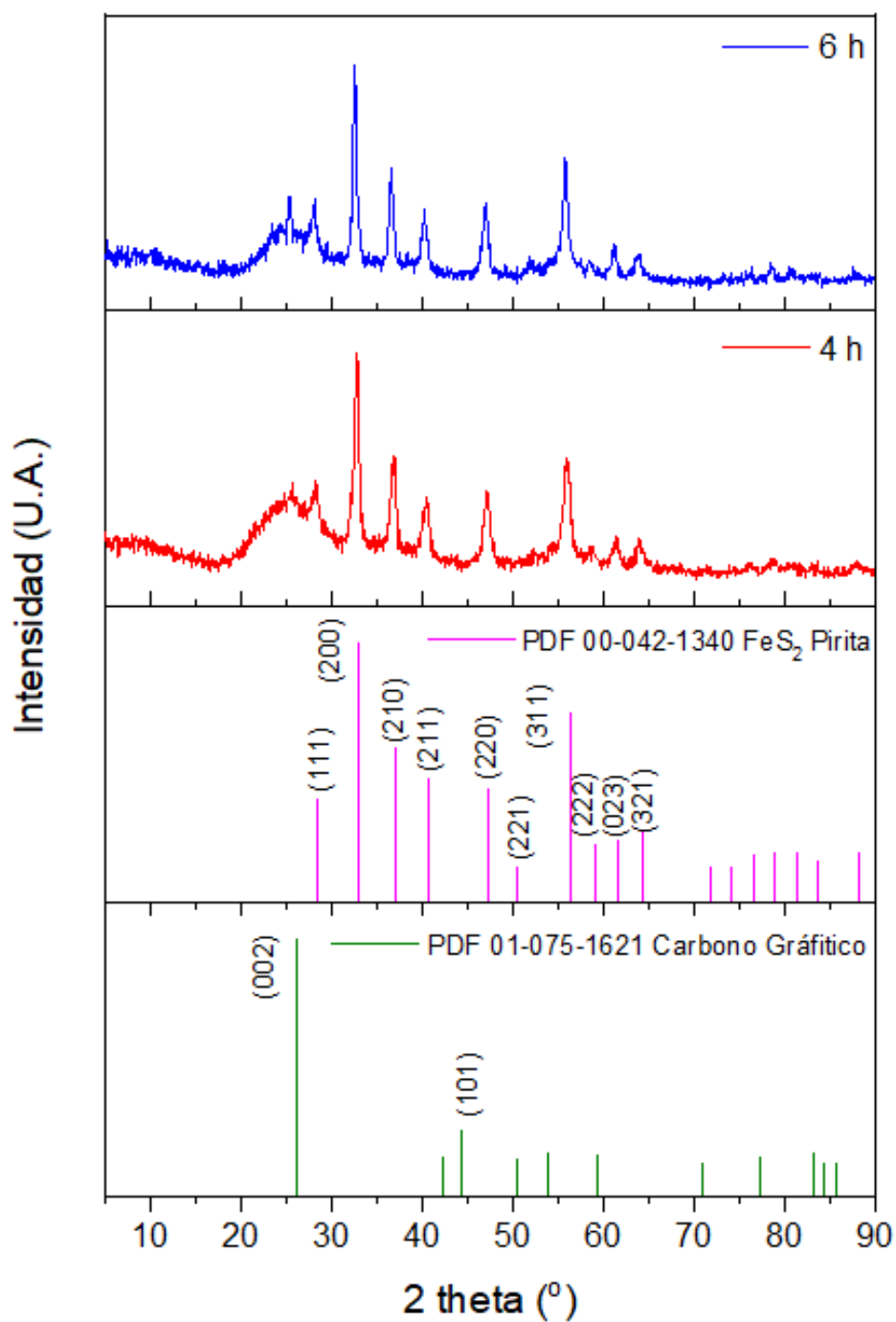


Figura 24: Patrón de DRX de FeS₂/C sintetizada por ultrasonido asistida por ruta solvotermal a 4 h y 6 h, indexadas con las tarjetas PDF 00-042-1340 para el FeS₂ fase piritita y PDF 01-075-1621 para el carbono grafitico

3.4 Resultados por Espectroscopía Raman

3.4.1. Espectroscopía Raman de FeS₂

Las estructuras como el FeS₂ fase pirita se le conocen como estructuras de tipo dumbbell (tipo mancuerna, por su significado en inglés), por lo que con frecuencia son consideradas como moléculas diatómicas permitiendo observar una clara distinción entre las vibraciones internas y externas de las celdas cristalinas.

Las estructuras tipo pirita son aquellas que presentan un alto grado de simetría y centros de inversión. Un centro de inversión se presenta en el punto intermedio en los pares X₂ (en donde X representa un elemento de los grupos 15 o 16), lo que implica una simplificación significativa en los patrones de desplazamiento de los fonones activos de la espectroscopia Raman. Cada átomo de X debe moverse en direcciones opuestas con igual amplitud, mientras que los átomos del metal permanecen en reposo. [85]

En la Figura 25 se presenta el espectro Raman de la muestra f) de pirita, en donde se muestran los picos característicos de FeS₂ a bajas longitudes de onda, cuyos valores son: 339.12, 378.97 y 508.50 cm⁻¹, los cuales corresponden a las bandas simétricas vibracionales E_g (bandas de estiramiento fijo de los enlaces S₂), A_g (bandas de estiramiento vibracional S-S) y T_g (combinación de señales de estiramiento fijo y vibracional de cuatro unidades adyacentes de S₂) respectivamente.

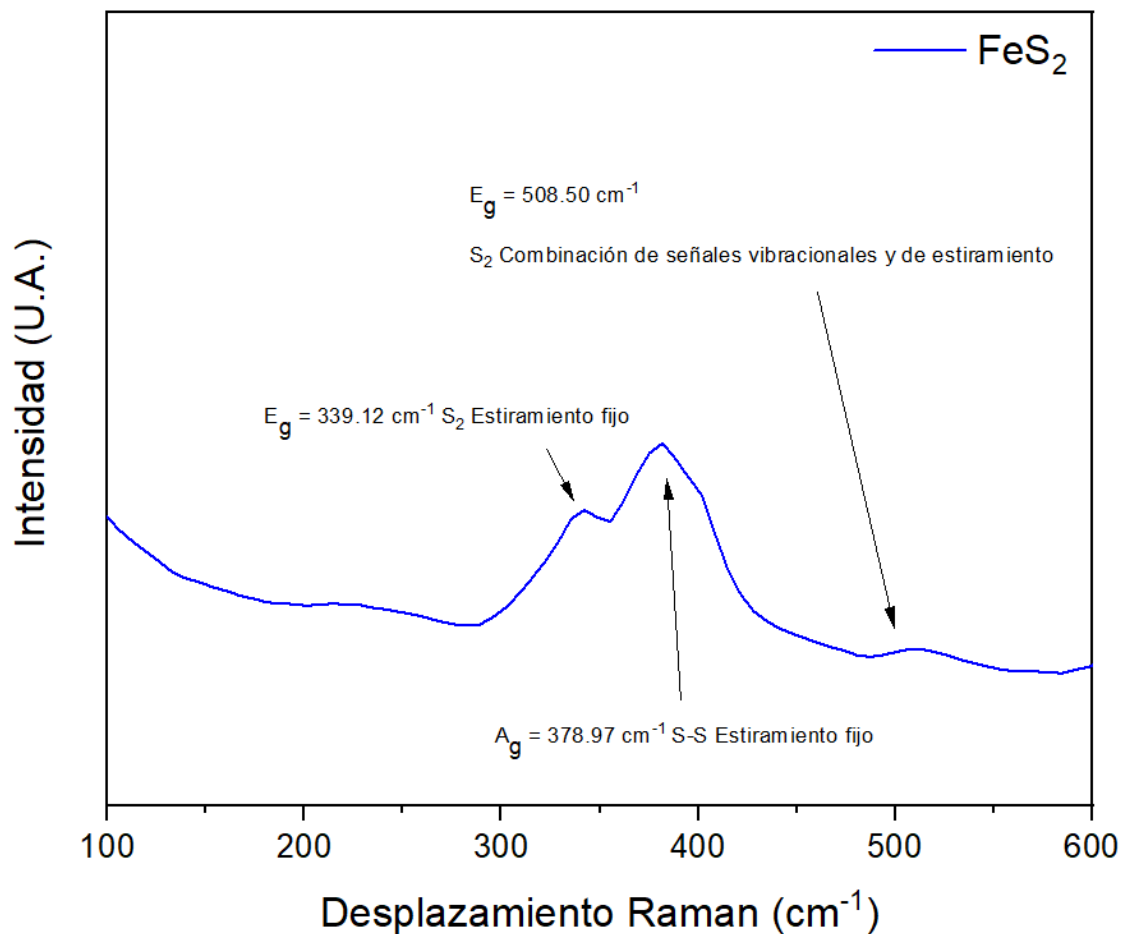


Figura 25: Espectro Raman FeS₂ entre 100 y 600 cm⁻¹

A continuación, en la Tabla 7, se reportan los valores obtenidos de las bandas características de E_g, A_g y T_g de diversos autores:

Tabla 7: Bandas características mediante espectroscopia Raman FeS₂

Método de síntesis	E _g (cm ⁻¹)	A _g (cm ⁻¹)	T _g (cm ⁻¹)	Trabajo
Ultrasonido	327	385	451	[56]
Pirolisis	335	378	428	[58]
Hidrotermal	338.8	386.6	426.5	[61]
Ultrasonido	339.12	378.97	508.50	Este trabajo

De manera similar con los trabajos previamente reportados, los valores de E_g y A_g presente en este trabajo presentaron valores muy similares con respecto a autores previos.

3.4.2. Espectroscopía Raman de FeS_2/C

En la Figura 26 se presenta el espectro Raman de la muestra FeS_2/C , en donde se muestran los picos característicos de FeS_2 fase pirita a bajas longitudes de onda, cuyos valores son: 344.87, 381.57 y 483.81 cm^{-1} , los cuales corresponden a las bandas simétricas vibracionales E_g (bandas de estiramiento fijo de los enlaces S_2), A_g (bandas de estiramiento vibracional S-S) y T_g (combinación de señales de estiramiento fijo y vibracional de cuatro unidades adyacentes de S_2) respectivamente. Adicionalmente, se detectó un pico a 219.56 cm^{-1} , el cual corresponde a una señal de FeS [56].

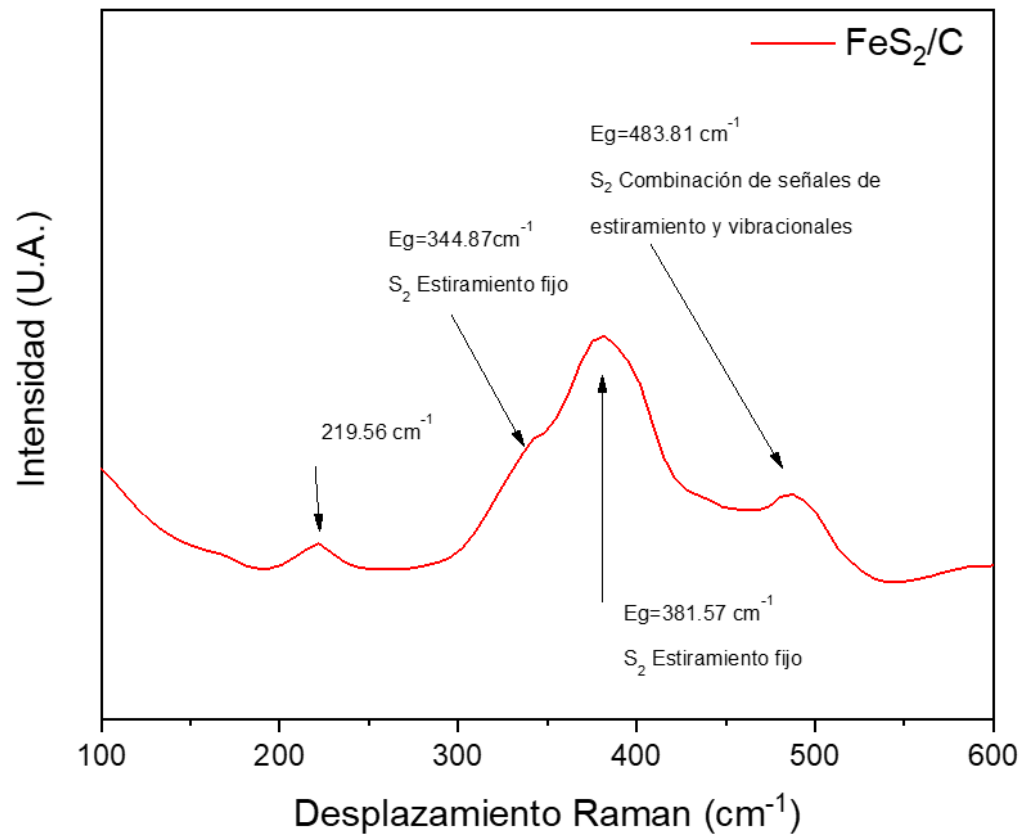


Figura 26: Espectro Raman FeS₂/C entre 100 y 600 cm⁻¹

En la Figura 27 se muestran los espectros de Raman de FeS₂ y FeS₂/C respectivamente, en donde se aprecia que la muestra de FeS₂ no se aprecia la presencia de la banda de FeS entre 210 y 280 cm⁻¹ [56], mientras que en la muestra de FeS₂/C si se encontró dicha banda.

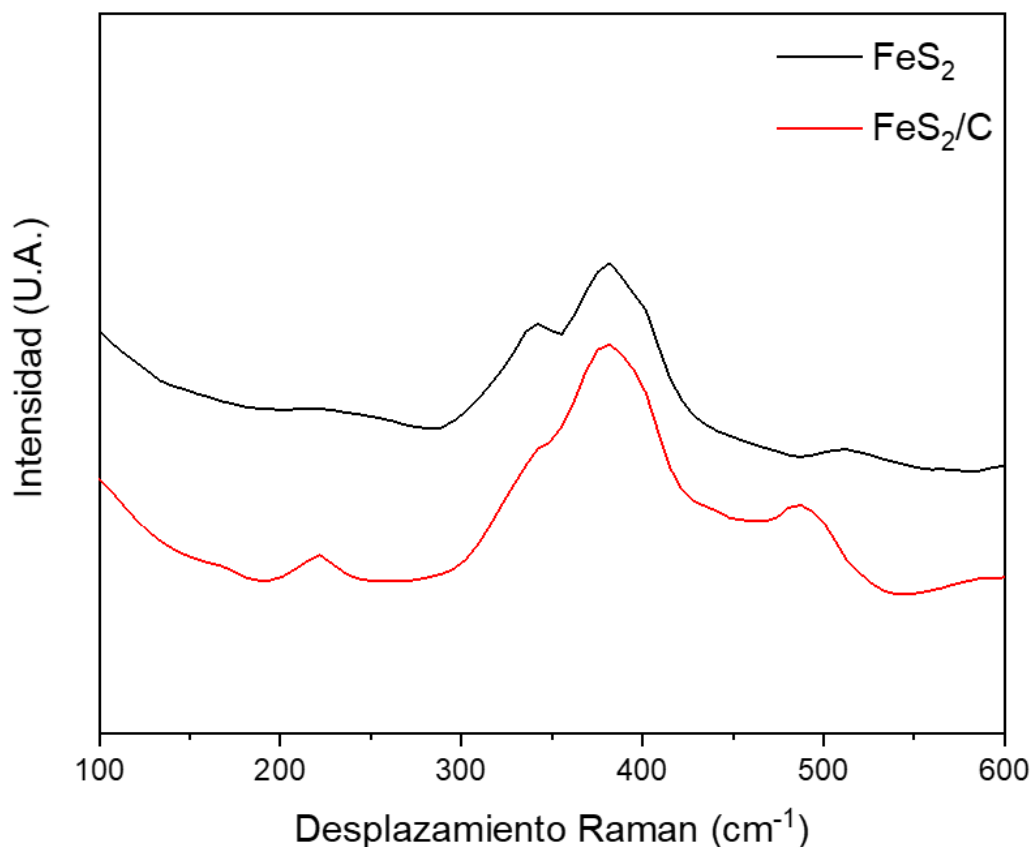


Figura 27: Espectros Raman de FeS_2 y FeS_2/C entre 100 y 600 cm^{-1} .

La Figura 28 se muestran los espectros Raman de FeS_2 y FeS_2/C en un intervalo entre 1100 y 1600 cm^{-1} . El espectro de FeS_2/C mostró una banda a 1540.47 cm^{-1} lo que se detectó la presencia del carbono gráfico previamente detectado. Debido a la presencia de carbono gráfico las señales de dicha forma de carbono son más débiles en comparación con las del carbono proveniente del grafeno, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO) o del carbono amorfo, por lo que la detección de carbono gráfico por espectroscopía Raman solo fue capaz de detectar las bandas características del FeS_2 fase pirita.[86]

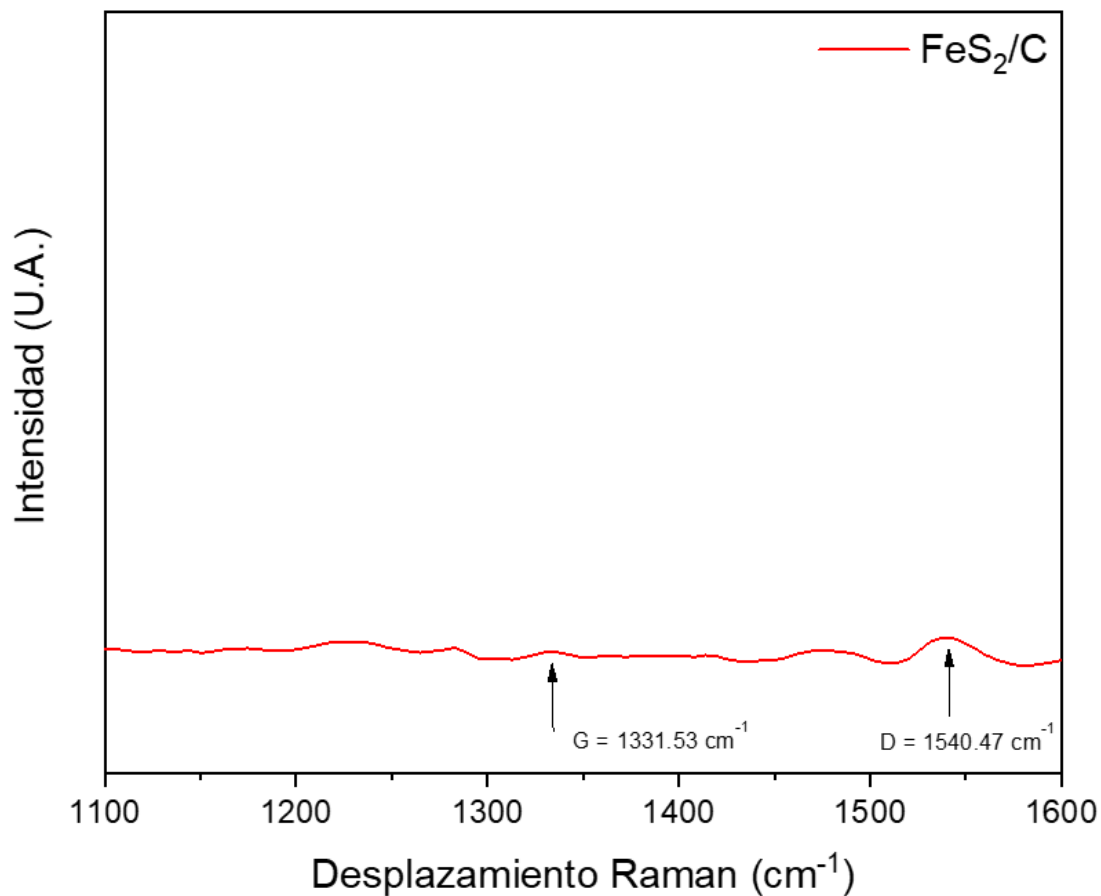


Figura 28: Espectros Raman de FeS₂ y FeS₂/C entre 1100 y 1600 cm⁻¹.

A continuación, en la Tabla 8, se reportan los valores obtenidos de las bandas características de E_g, A_g y T_g de diversos autores:

Tabla 8: Bandas características mediante espectroscopia Raman FeS₂/C

Método de síntesis	E _g (cm ⁻¹)	A _g (cm ⁻¹)	T _g (cm ⁻¹)	Trabajo
Solvotermal	338	367	420	[87]
Pirolisis	335	378	428	[58]
Hidrotermal	338.8	386.6	426.5	[61]
Ultrasonido	219.56	375.27	483.81	Este trabajo

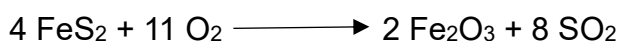
Adicionalmente, en la Tabla 9, se reportan los valores obtenidos para las bandas de carbono grafitico G y carbono amorfo D:

Tabla 9: Bandas características de carbono grafitico y amorfo mediante espectroscopia Raman
FeS₂/C

Método de síntesis	Fuente de carbono	G (cm ⁻¹)	D (cm ⁻¹)	Trabajo
Solvothermal	Glucosa	1355	1550	[87]
Hidrothermal	Óxido de grafeno reducido	1347	1595.80	[61]
Ultrasonido	Glucosa	1331.53	1540.47	Este trabajo

3.5 Resultados de análisis termogravimétrico

La Figura 29 muestra los análisis termogravimétricos comparativos de la FeS₂ con respecto a la FeS₂/C. Los cuales se llevaron a cabo en atmósfera de aire estacionario. La línea continua verde (FeS₂) mostró un descenso a 353.82 °C para posteriormente oxidarse hasta los 675 °C para finalmente formar en Fe₂O₃ y desprender SO₂ en forma de gas [88]. La reacción de descomposición térmica de FeS₂ fase pirita en atmósfera oxidante es la siguiente:



Por otro lado, la línea discontinua verde (FeS₂/C) pudo resistir mejor la primera pérdida propuesta anteriormente y la posterior oxidación debido a la presencia del carbono grafitico previamente discutido en la sección de Difracción de Rayos-X, esto debido a las propiedades refractarias que presenta el carbono grafitico y a su baja reactividad química [89]. Las pérdidas finales en % peso se debieron principalmente a la descomposición térmica de FeS₂ a Fe₂O₃ y SO₂ en presencia de la atmósfera de aire estático. Las pérdidas reportadas mediante este análisis fueron de 34 % peso.

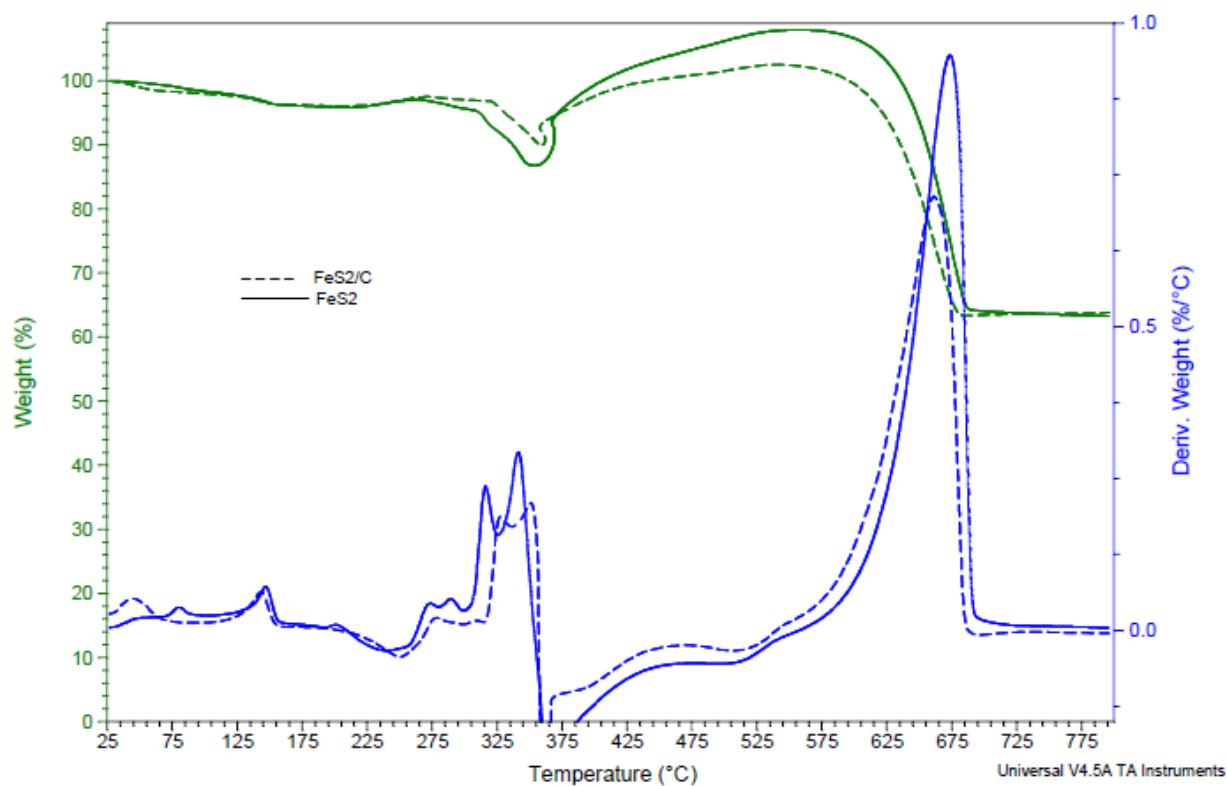


Figura 29: Gráfico de análisis termogravimétrico comparativo de FeS_2 y FeS_2/C

A continuación, en la Tabla 10, se reportan las pérdidas en % en peso del análisis termogravimétrico comparado con diferentes atmósferas reportado por diferentes autores:

Tabla 10: Pérdidas en % en peso mediante análisis termogravimétrico

Método de síntesis	Fuente de C	Tipo de atmósfera	Pérdida de masa (% en peso)	Referencia
Solvotermal	Glucosa	Aire	35.4	[87]
Hidrotermal apoyado con tratamiento térmico	Carbono poroso octaédrico	Aire	57.8	[60]
Ultrasonido por sonda	Glucosa	Aire estacionario	34	Este trabajo

3.6 Resultados de Caracterización por Microscopía Electrónica

Las nanopartículas por lo regular deben de cumplir con dos principales características para ser consideradas como tal: cumplir con un tamaño de partícula de entre 1-100 nm y deben de presentar uniformidad [90].

La escala de tamaño submicrométrico se emplea para partículas con un tamaño de partícula comprendido entre 0.1-1.0 μm . [91]

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) FeS_2

La Figura 30 a) presenta imágenes de SEM de una muestra de FeS_2 fase pirita sintetizada por método de ultrasonido. El polvo de pirita está compuesto de partículas granulares que forman aglomerados; el tamaño promedio de partícula es 389.73 nm (0.389 μm), lo que lo coloca en el valor de la escala submicrométrica. [Figura 30 b)].

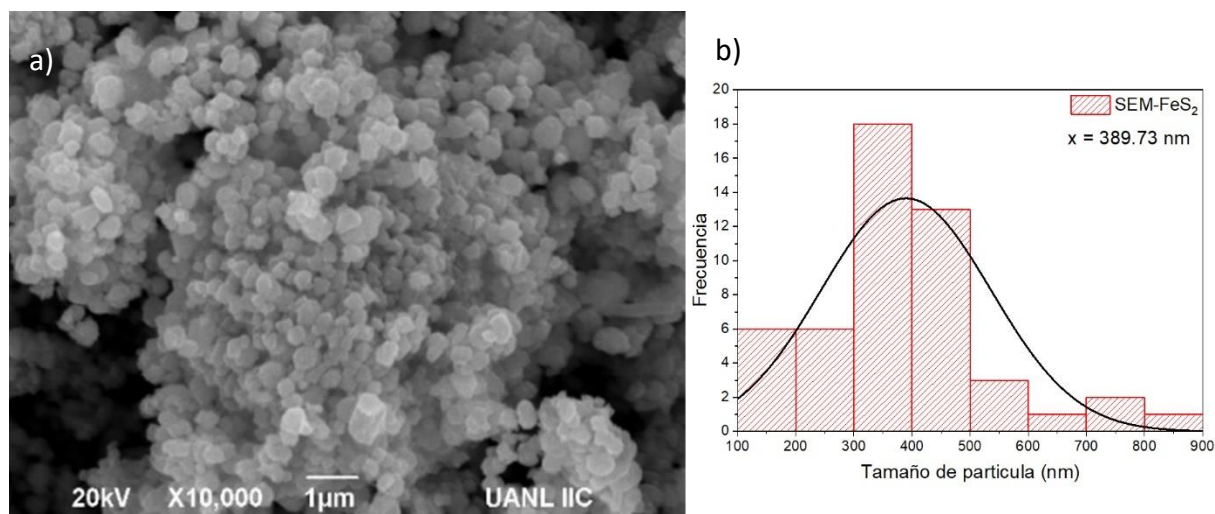


Figura 30: a) Imagen de SEM de FeS_2 sintetizada por ultrasonido ampliada a X10000, b) Distribución de tamaño promedio de partícula

A continuación, en la Tabla 11 se presentan las morfologías y los tamaños de partícula de FeS₂ reportados por distintos autores:

Tabla 11: Morfologías y tamaños de partícula de FeS₂ reportados por distintos autores

Método de síntesis	Morfología	Tamaño de partícula	Referencia
Solvothermal	Nanoesferas	500-600 nm	[87]
Hidrothermal	Poliédrica	2.5 µm	[92]
Solvothermal	Microcajas	30 nm	[93]
Ultrasonido por sonda	Partículas submicrométricas	389.78 nm	Este trabajo

Los resultados del presente trabajo se encuentran dentro de un rango de 150 nm a 3 µm, lo que indica que la síntesis por medio de ultrasonido por sonda de sonicación es un método factible para obtener partículas submicrométricas bajo condiciones ambientales de presión y temperatura.

3.6.1.1 Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X (EDS) FeS₂

La composición química del FeS₂ en fase pirita fue analizada más a fondo por medio de la técnica de EDS. En la Figura 31 se presentan los picos característicos con energías características de Fe y S en donde se determinó la pureza del material y la presencia de dichos elementos con energías de Fe y S.

Según, lo reportado con Khabbaz y Etnazari en el año 2016 [56], los valores de las energías características de Fe (0.75, 6.45 y 7.15 keV) y S (2.45 keV) coinciden con los valores obtenidos en el presente trabajo. Se obtuvo un producto puro.

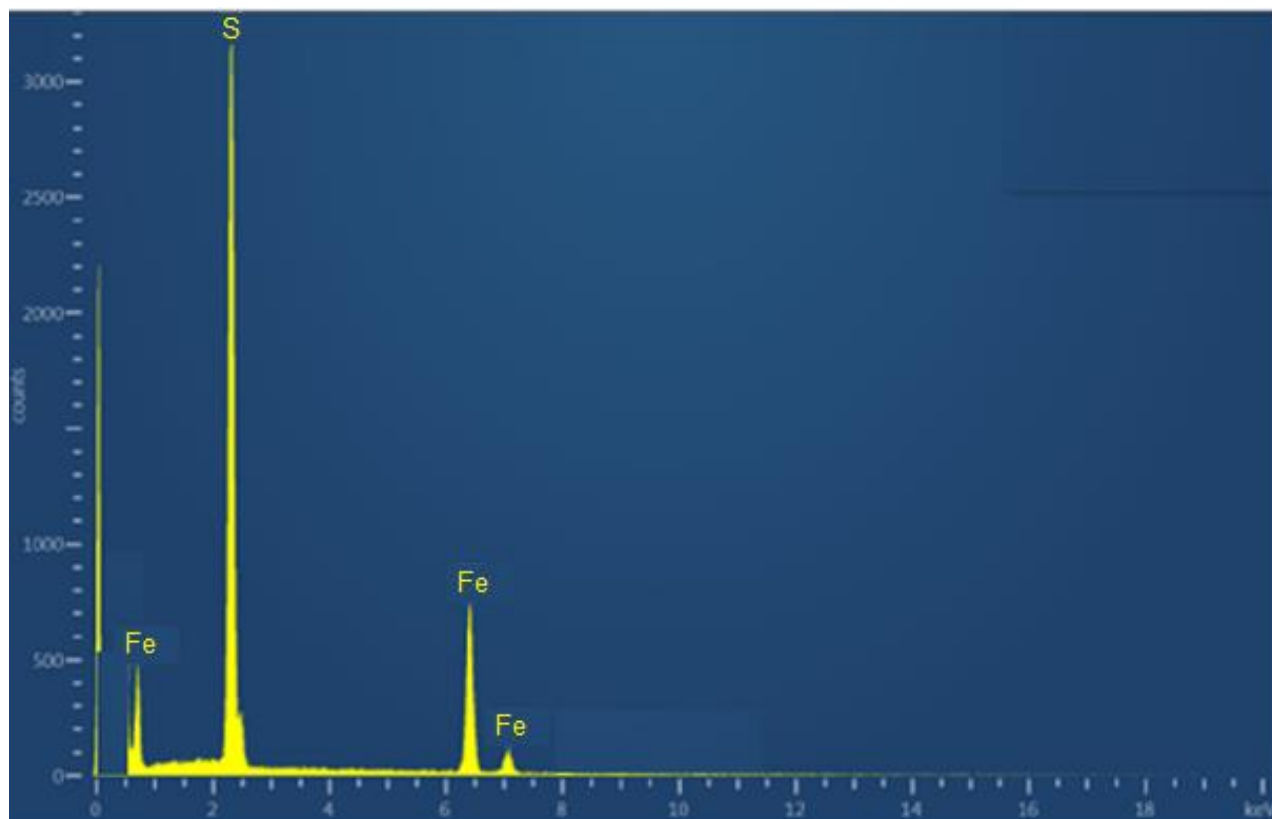


Figura 31: Espectro EDS FeS₂

3.6.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) FeS₂/C

La Figura 32 a) presenta imágenes de SEM de una muestra de FeS₂/C donde el FeS₂ fase pirita fue sintetizado por el método de ultrasonido y la incorporación del C se efectuó por la ruta solvotermal a 160°C durante 6 h. El polvo de FeS₂/C está compuesto de partículas granulares dispersas de manera más uniforme; el tamaño promedio de partícula es de 518.17 nm (0.518 µm). Las partículas presentan un tamaño submicrométrico. [Figura 32 b)]

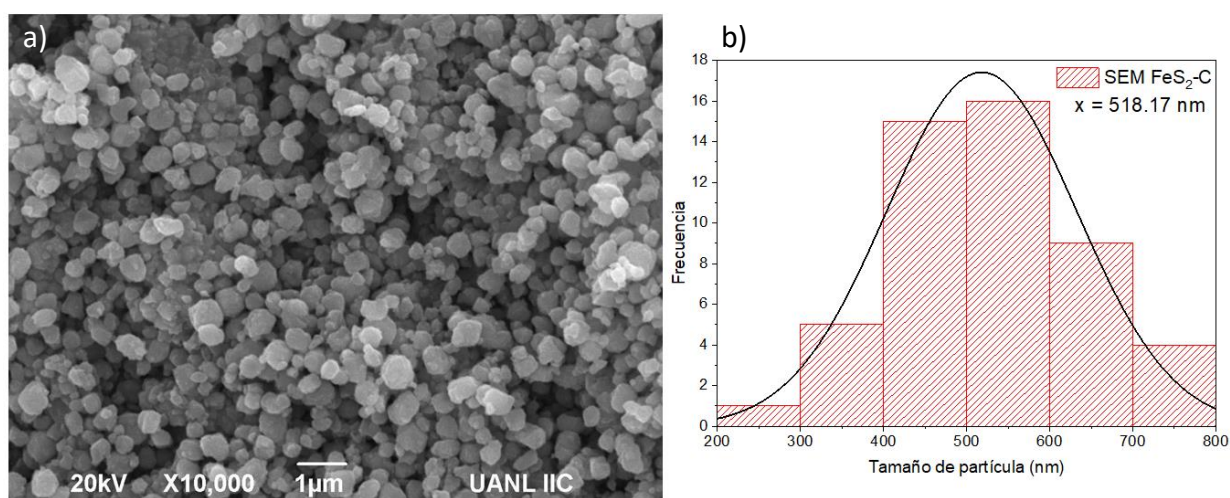


Figura 32: a) Imagen de SEM de FeS₂/C asistida por ruta solvotermal a 160 °C por 6 h ampliada a X10000 b) Distribución de tamaño promedio de partícula FeS₂/C

A continuación, en la Tabla 12 se presentan las morfologías y los tamaños de partícula de FeS₂/C reportados por distintos autores:

Tabla 12: Morfologías y tamaños de partícula de FeS₂/C reportados por distintos autores

Método de síntesis	Fuente de C	Morfología	Tamaño de partícula	Referencia
Solvothermal	Glucosa	Nanoesferas	500-600 nm	[87]
Hidrotermal	Polipirrol	Poliédrica	2.5 µm	[92]
Solvothermal	rGO	Microcajas	30 nm	[93]
Ultrasonido por sonda	Glucosa	Partículas submicrométricas	518.17 nm	Este trabajo

3.6.2.1 Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X (EDS) de FeS₂/C

En la Figura 33 se presentan los picos característicos con energías de Fe, S y C en donde se determinó la pureza del material y la presencia de dichos elementos en la muestra de FeS₂/C sintetizada por método de ultrasonido y tratada por una ruta solvotermal a 160°C durante 6 h.

Al igual que lo fue previamente reportado con Khabbaz y Etnazari en el año 2016 [56] en la muestra de FeS₂, los valores de las energías características de Fe (0.75, 6.45 y 7.15 keV) y S (2.45 keV) coinciden con los obtenidos en el presente trabajo, además de la presencia de C (0.45 keV), el cual indica la incorporación del carbono a la muestra de pirita.

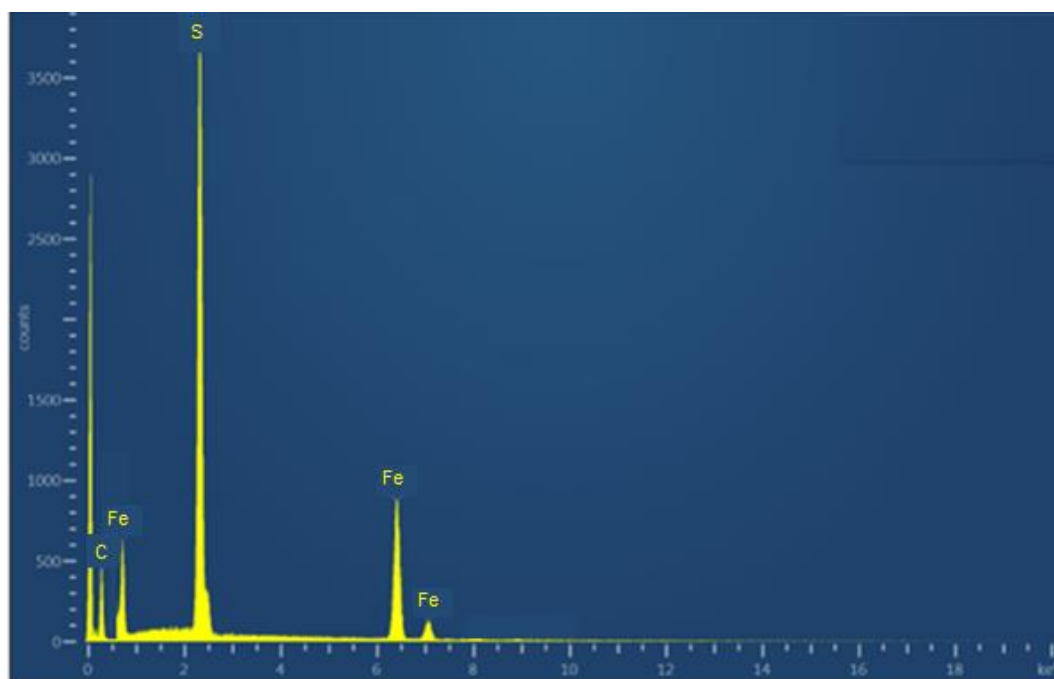


Figura 33: Espectro EDS FeS₂/C asistido por una ruta solvotermal a 160 °C durante 6 h

3.6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo claro FeS₂

La Figura 34 presenta imágenes de TEM de campo claro de la muestra de FeS₂ fase pirita sintetizada por método de ultrasonido. El polvo de pirita está compuesto de partículas irregulares. La Figura 34 a) y la Figura 34 b) presenta aglomeraciones irregulares de pirita a escalas de 500 y 200 nm respectivamente; mientras que la Figura 34 c) a una escala de 100 nm y la Figura 34 d) a una escala de 50 nm muestran con más detalle las partículas obtenidas las cuales tienen una forma irregular. El tamaño promedio del aglomerado es 377.52 nm (0.377 μm), lo que lo coloca en el valor de la escala submicrométrica. [Figura 34 e)].

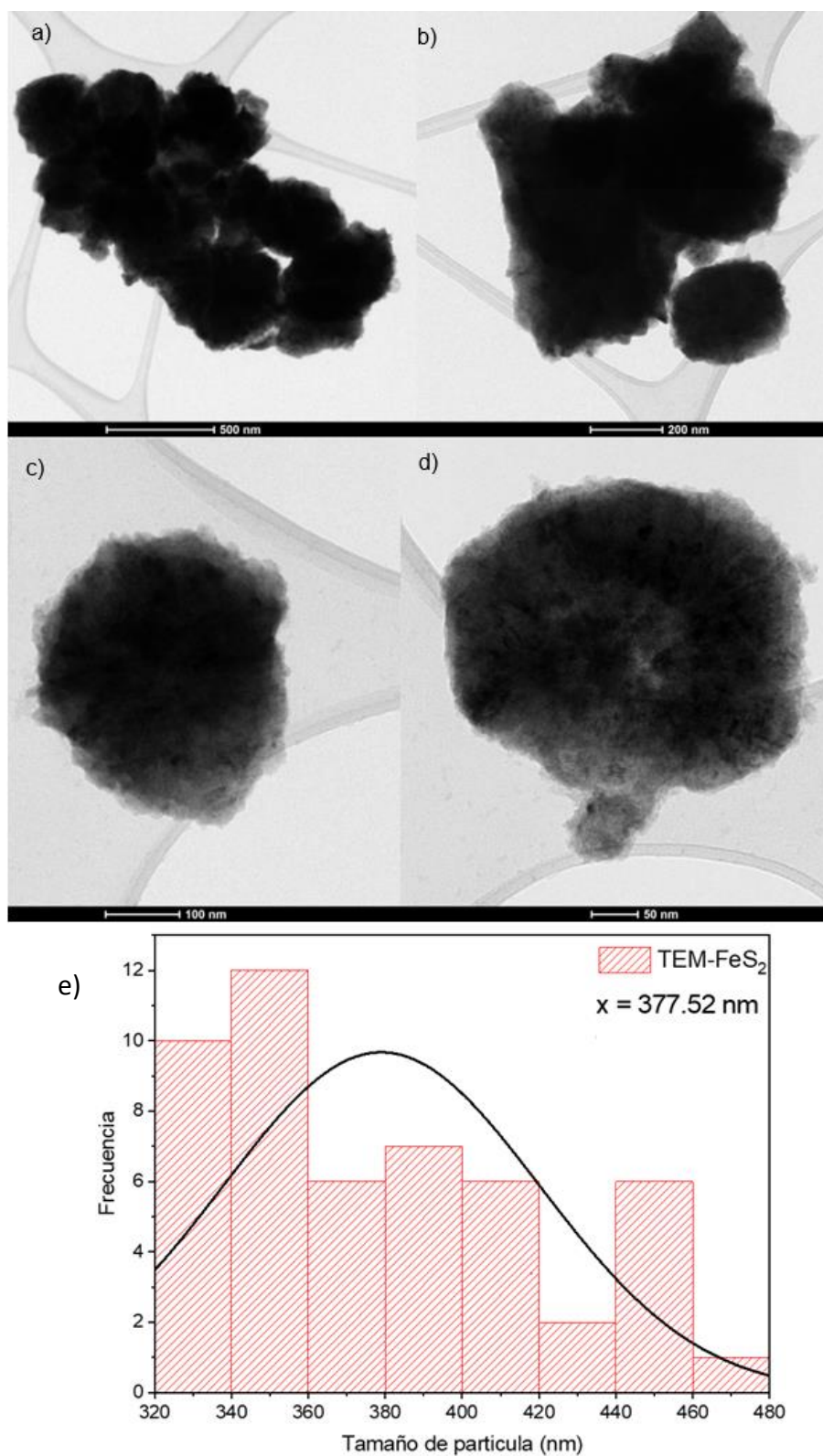


Figura 34: Imágenes de TEM de FeS₂ sintetizada por ultrasonido; a) 500 nm, b) 200 nm, c) 100 nm y d) 50 nm, e) Distribución de tamaño promedio de partícula FeS₂ analizada mediante TEM

3.6.3.1 Determinación de las distancias interplanares mediante HRTEM de FeS₂

La Figura 35 presenta una imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) de la muestra policristalina, debido a que se encontraron dos distancias interplanares diferentes, las cuales son: 0.327 nm y 0.293 nm. Estas distancias interplanares corresponden a los planos *hkl* (111) y (200) respectivamente; las cuales corresponden con la tarjeta cristalográfica PDF 00-042-1340 FeS₂ fase pirita. Zhang Y. et al [64] reportaron una distancia interplanar correspondiente al plano (200) de 0.2699 nm, el cual dicho resultado corresponde con lo obtenido en el presente trabajo.

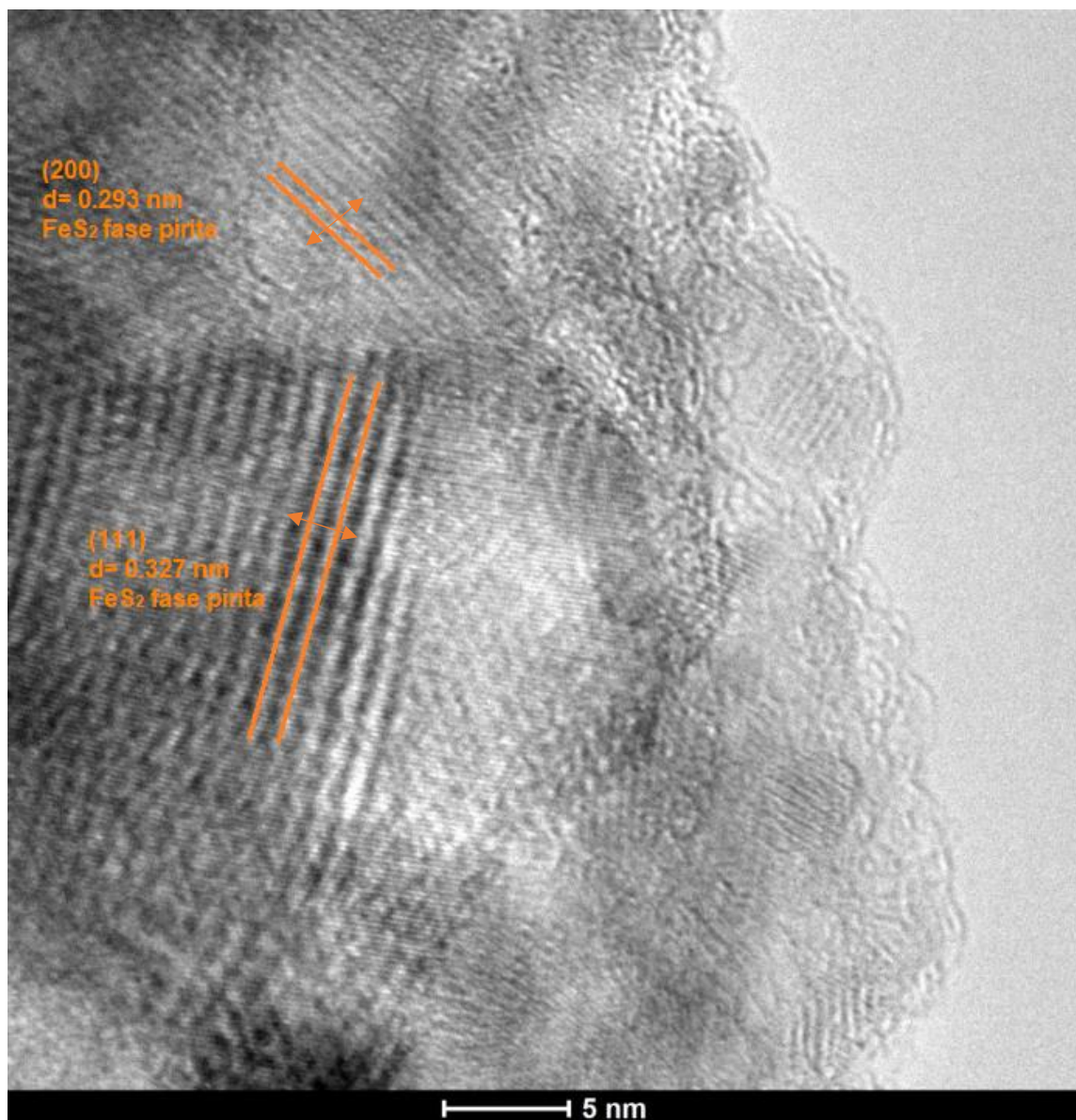


Figura 35: Imagen HRTEM de FeS₂

3.6.3.2 Patrón de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) de FeS₂

La Figura 36 se muestra el patrón de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) para la muestra FeS₂. En la Tabla 13 se presentan los valores de las distancias interplanares, los cuales se complementan con respecto a la

Figura 35, se realizó la comparación de las distancias interplanares reales obtenidas mediante la técnica de SAED con respecto a los valores reportados de la tarjeta cristalográfica PDF 00-042-1340 FeS₂ fase pirita y se indexó con los respectivos planos *hkl* correspondientes.

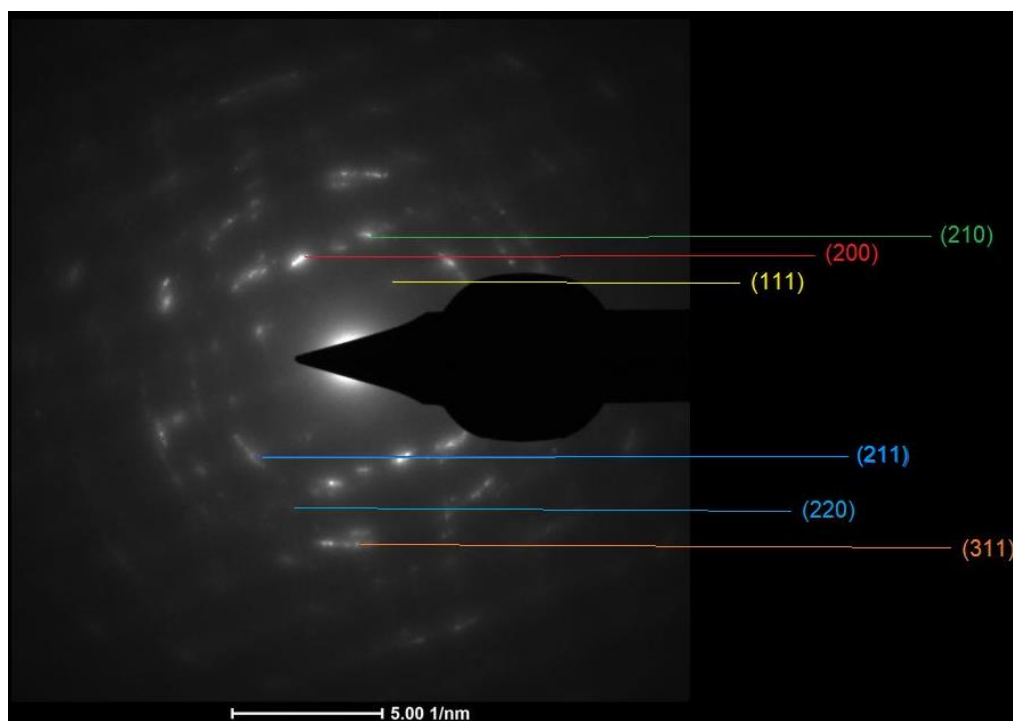


Figura 36: Imagen de SAED de FeS₂ indexada con los planos *hkl* correspondientes

Tabla 13: Tabla comparativa de las distancias interplanares reales de FeS₂ con respecto a las reportadas con la tarjeta PDF 00-042-1340 e indexadas con los respectivos planos *hkl*

No.	<i>hkl</i>	Distancia real (Å)	Distancia reportada (Å)	% error
1	(1 1 1)	3.353	3.128	0.934
2	(2 0 0)	2.662	2.705	1.018
3	(2 1 0)	2.363	2.421	1.024
4	(2 1 1)	2.129	2.211	1.038
5	(2 2 0)	1.890	1.916	1.016
6	(3 1 1)	1.604	1.633	1.016

3.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) FeS₂/C

La Figura 37 a) presenta una imagen de TEM de muestra de FeS₂/C. El polvo de FeS₂/C está compuesto de partículas irregulares que de la misma manera que con los resultados de SEM descritos previamente forman aglomerados. El tamaño promedio de partícula es 508.84 nm (0.508 μm), lo que lo coloca en el valor de la escala submicrométrica. [Figura 37 b)]

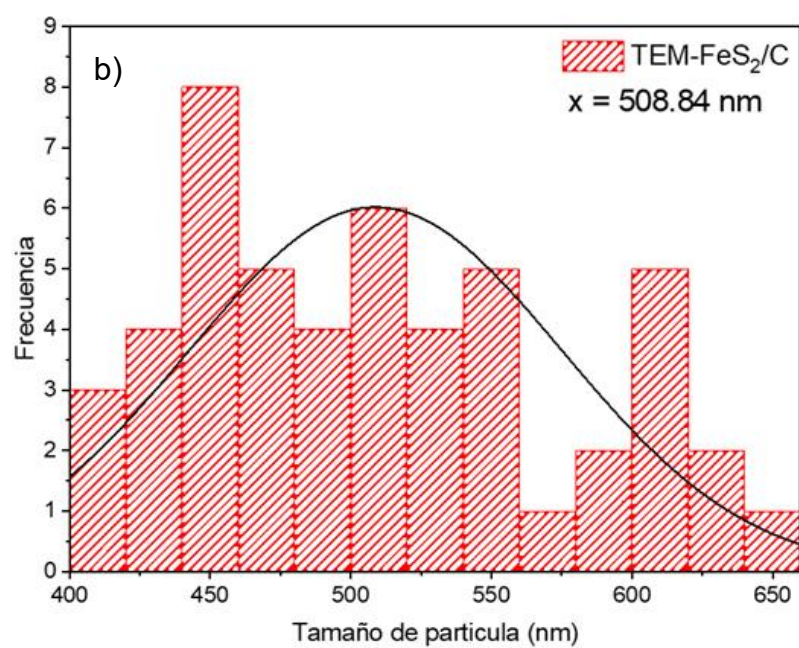
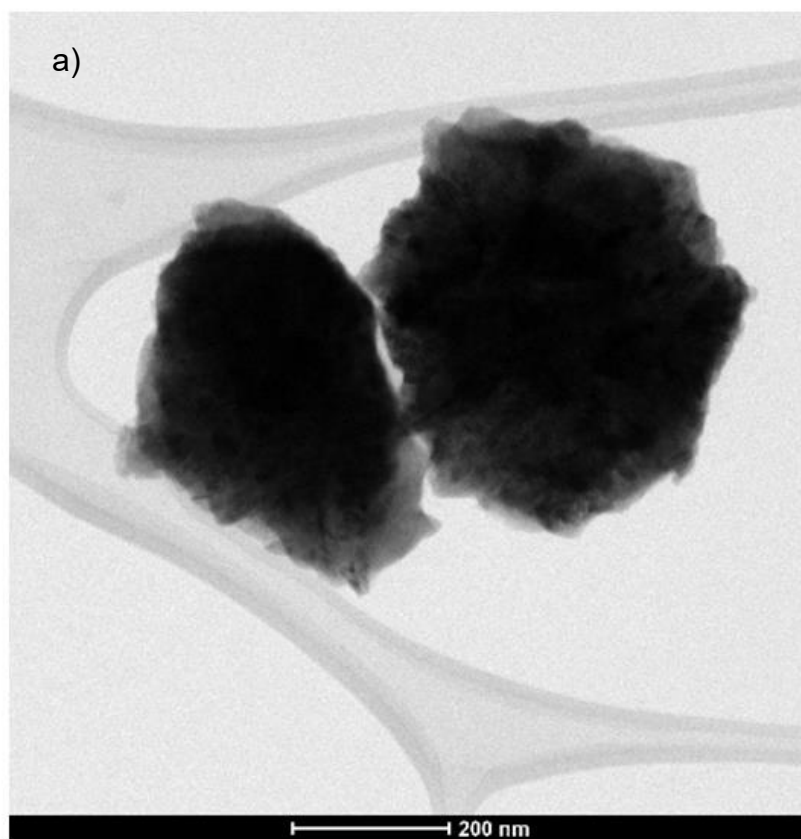


Figura 37: a) Imagen de TEM de FeS₂/C tratada por ruta solvotermal a 160 °C por 6 h. b) Distribución de tamaño promedio de partícula FeS₂/C analizada mediante TEM

3.6.4.1 Imagen HRTEM de FeS₂/C

La Figura 38 presenta una imagen de HRTEM de la muestra de FeS₂/C en donde se determina la presencia de carbón cristalino grafitico.

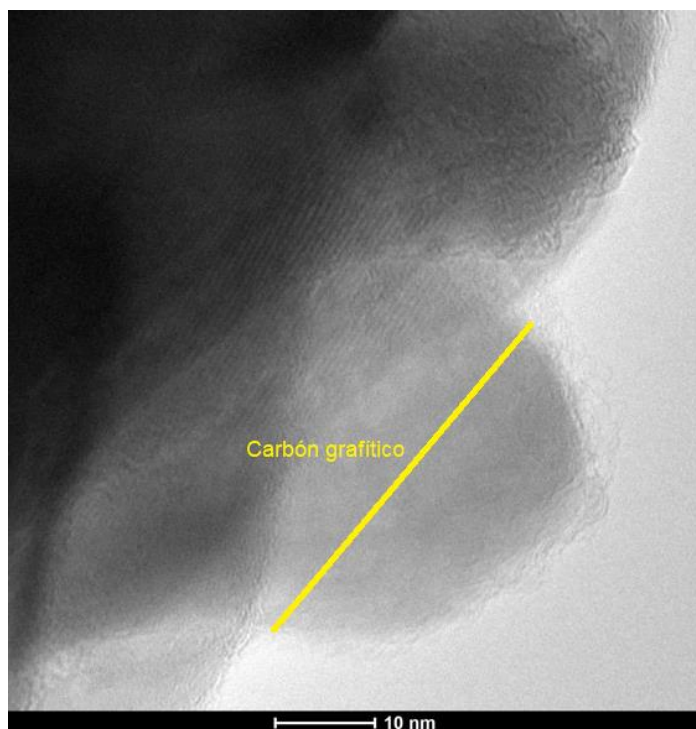


Figura 38: Imagen HRTEM de FeS₂/C

3.6.4.2 Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) FeS₂/C

La Figura 39 muestra el patrón de Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) de la muestra FeS₂/C. En la Tabla 14 se presentan los valores de las distancias interplanares, los cuales se complementan con respecto a la Figura 36, se realizó la comparación de las distancias interplanares reales obtenidas mediante la técnica de SAED con respecto a los valores reportados de las tarjetas cristalográficas PDF 00-042-1340 fase pirita y PDF 01-075-1621 carbono grafitico y se indexaron con los respectivos planos *hkl* correspondientes.

Mediante SAED se pudo determinar la presencia de carbono grafitico previamente reportado por Difracción de Rayos X y HRTEM, en el cual se obtuvo una distancia interplanar correspondiente al plano hkl (002) de 4.047 Å.

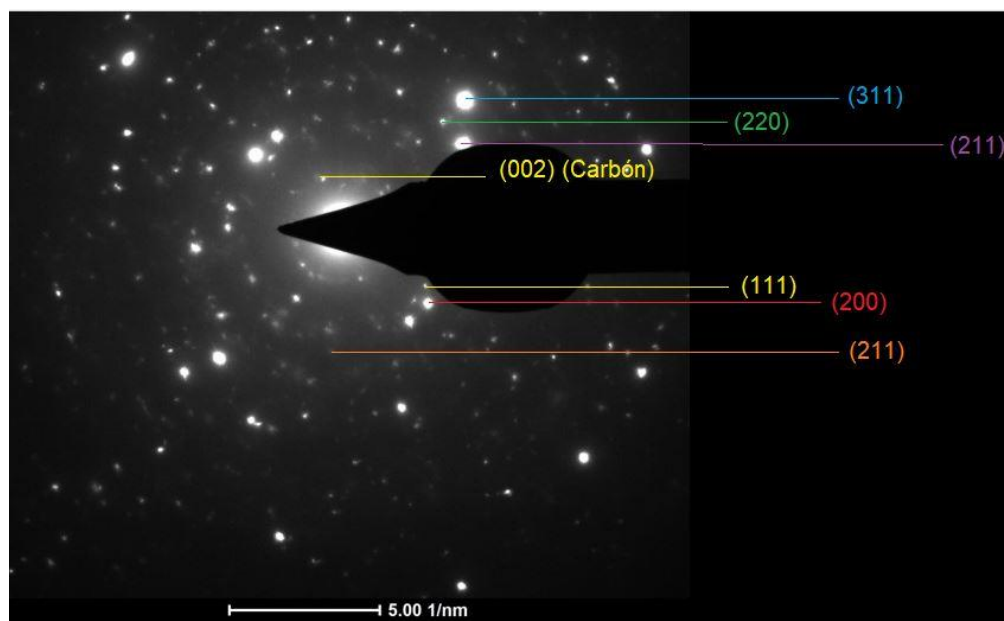


Figura 39: Imagen de SAED de FeS₂/C indexada con los planos hkl correspondientes

Tabla 14: Tabla comparativa de las distancias interplanares reales de FeS₂/C con respecto a las reportadas con la tarjeta PDF 00-042-1340 FeS₂ fase pirita y PDF 01-075-1621 carbono grafitico e indexadas con los respectivos planos hkl

No.	hkl	Distancia real (Å)	Distancia reportada (Å)	% error
1	(1 1 1)	3.023	3.128	1.035
2	(2 0 0)	2.574	2.705	1.053
3	(2 1 0)	2.236	2.421	1.083
4	(2 1 1)	2.129	2.211	1.038
5	(2 2 0)	1.999	1.916	0.960
6	(3 1 1)	1.656	1.633	0.982
Carbón	(0 0 2)	4.048	3.395	0.839

3.7 Caracterización electroquímica

3.7.1 Resultados de Voltamperometría cíclica (VC)

3.7.1.1 FeS₂ configuración 70:20:10 (material activo: carbón SP: teflón)

Para la configuración 70:20:10 se realizaron 10 ciclos de VC a un índice de velocidad de 0.2 mV s^{-1} , y a una amplitud de potencial de 0.7-2.4 V. En la Figura 40, se presentan las curvas de VC, en donde los primeros dos ciclos mostraron inestabilidad debido a la morfología no definida del material [95-97]. El sistema mostró un par de fenómenos redox. En el primer ciclo, el pico de reducción se mostró a 1.14 V y el pico de oxidación a 2.36 V. En el segundo ciclo el pico de reducción se mostró a 1.27 V y el de oxidación a 2.21 V. A partir del tercer ciclo los picos redox se ubican alrededor de 1.16 V para reducción y 2.21 V para oxidación. En el primer ciclo se mostró una mayor intensidad debido a la saturación de iones Li^+ . El sistema no presenta irreversibilidad debido a la ausencia de la formación de la interfase sólido electrolito (SEI). Debido a la diferencia de potencial establecida, no fue posible determinar la presencia de más fenómenos redox en el sistema. [98]

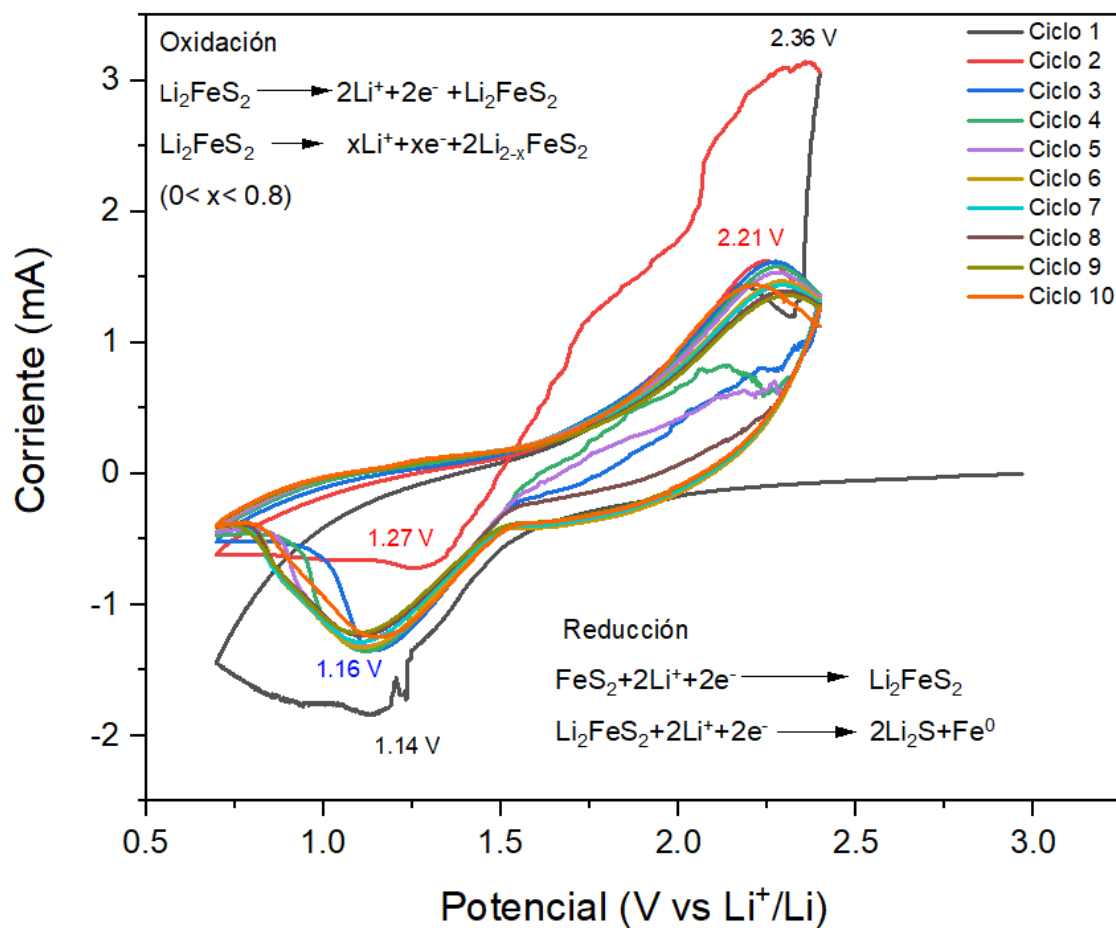


Figura 40: Curva de VC de la batería de FeS_2 empleado como ánodo con configuración 70:20:10, analizada a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V en 10 ciclos

De forma complementaria a la Figura 40, la Figura 41 muestra de manera más clara una estabilidad en los ciclos de la batería en los últimos 5 ciclos en la ventana de potencial de 0.7-2.4 V a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s.

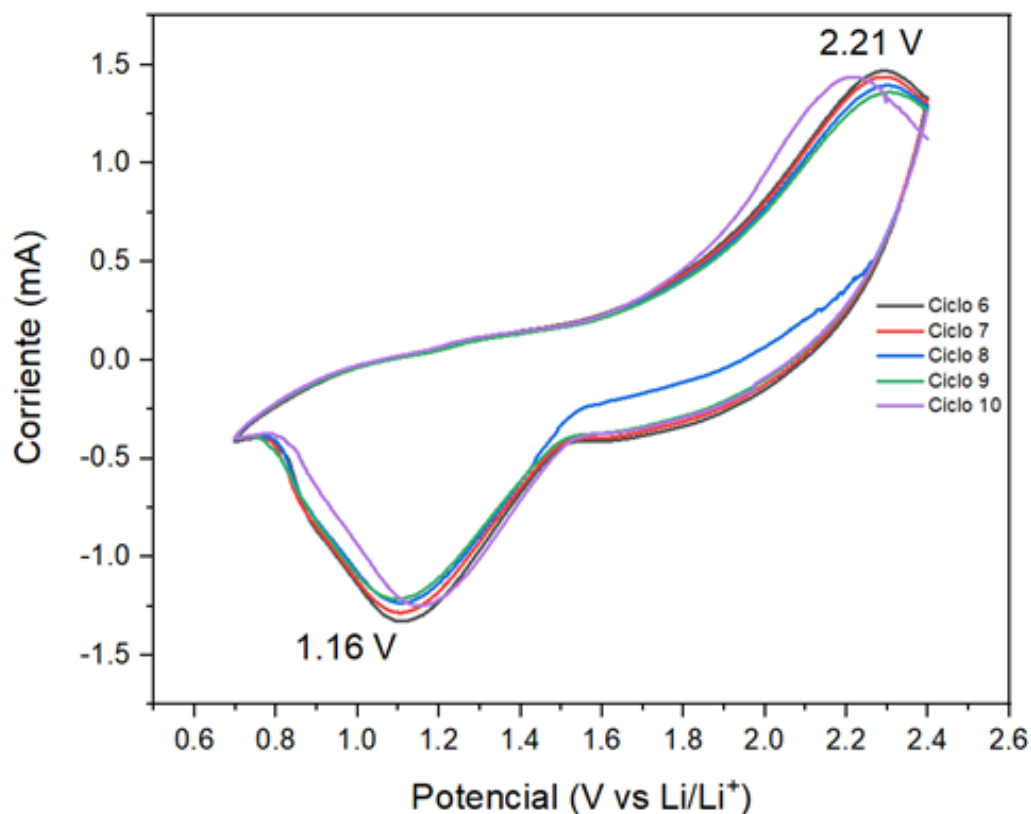
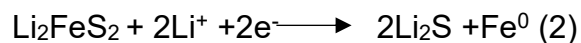
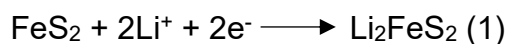


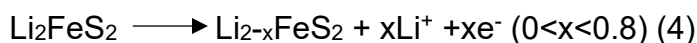
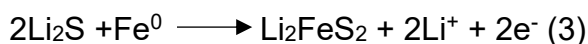
Figura 41: Curva de VC de la batería de FeS₂ empleado como ánodo, con una configuración 70:20:10 analizada a una velocidad de barrido 0.2 mV/s con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V durante los últimos cinco ciclos

A continuación, se presentan dos fenómenos característicos de reducción y oxidación en el sistema FeS₂. El fenómeno de reducción se describe mediante las siguientes reacciones (1) y (2) propuestas por Zhenxing Yu et al en el año 2018 para el sistema [94]:

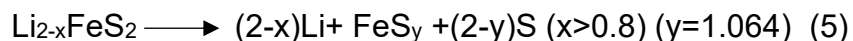


Debido a la relativamente lenta difusión del Li⁺ en el FeS₂, las reacciones (3) y (4) ocurren de manera simultánea a temperatura ambiente ($\leq 25\text{ }^\circ\text{C}$), lo que

explica porque un solo fenómeno de reducción apareció. Fong et al, propusieron que para los valores comprendidos entre $0 < x \leq 0.8$ y a voltajes menores a 2.45 V, el sistema $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ presenta reversibilidad [97]. El fenómeno de oxidación se describe mediante las siguientes reacciones (3) y (4) [94]:



Para valores de $x > 0.8$ se presenta una irreversibilidad en el sistema previamente propuesto, el cual muestra una desproporción no-estequiométrica de la forma FeS_y ($y=1.064$) y la formación de azufre elemental. Dicha variación al sistema $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ se describe en la ecuación (5) cuando x excede 0.8 [99-100].



3.7.1.2 FeS_2 configuración 80:10:10

Para esta batería elaborada con la configuración 80:10:10 se le realizaron 10 ciclos de voltamperometría cíclica a un índice de velocidad de 0.2 mV s^{-1} y una amplitud de potencial de 0.7-2.4 V. En la Figura 42, se presentan las curvas de voltamperometría cíclica. El electrolito comercial LP30 empleado no presentó ningún inconveniente y las curvas VC mostraron ciclos más estables e intensos con respecto a la proporción 70:20:10. Específicamente, alrededor 1.44 V en el primer ciclo el ánodo de FeS_2 , se mostró un pico de reducción, el cual presentó una baja intensidad con respecto a los ciclos posteriores. Sin embargo, a partir del segundo ciclo el pico de reducción se desplazó a 1.19 V y mostraron una

mayor intensidad con respecto al ciclo 1. A partir del primer ciclo se presentó un pico de oxidación alrededor de 2.20 V, el cual se fue intensificado conforme los ciclos fueron aumentando mostrando una buena estabilidad.

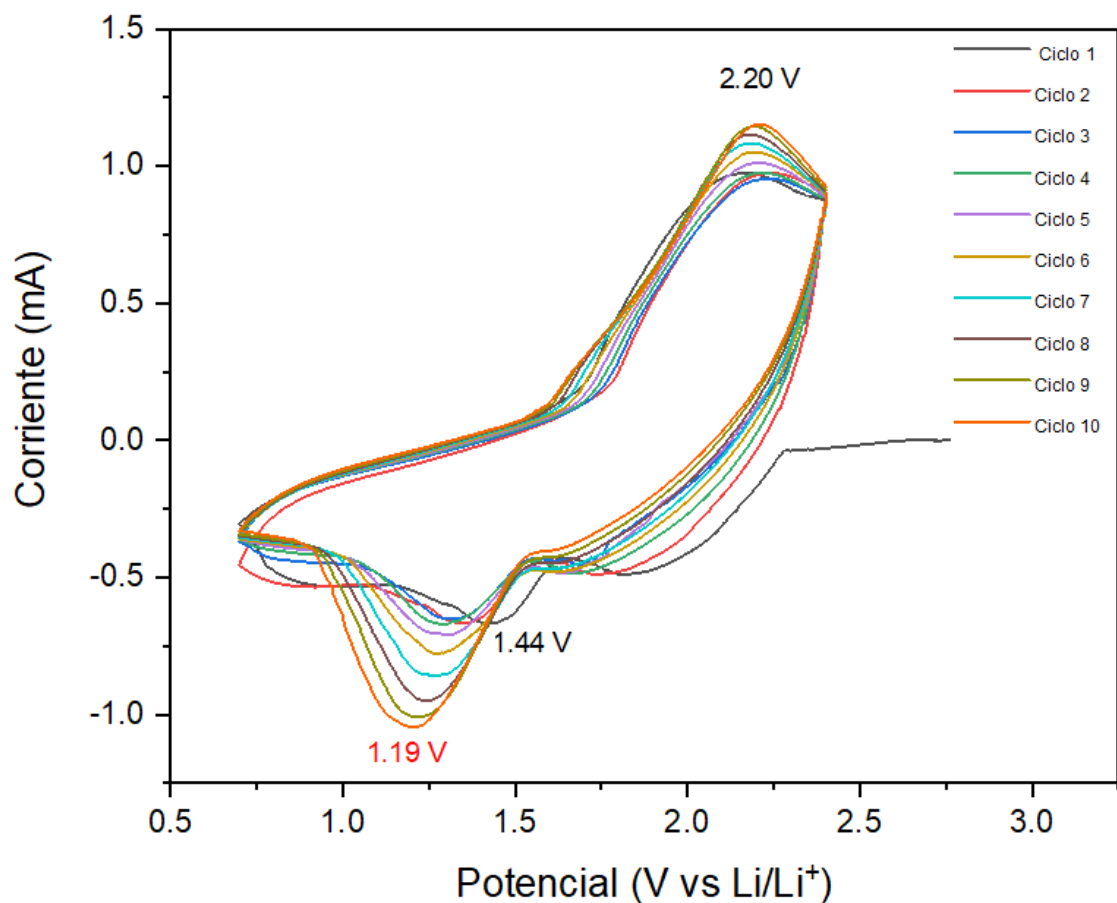


Figura 42: Curvas de VC de la batería de FeS₂ empleada como ánodo con configuración 80:10:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s, con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V en 10 ciclos

3.7.1.3 FeS₂/C configuración 70:20:10

Se usó una configuración 70:20:10 de FeS₂/C, usando como electrolito comercial LP30 y se aplicó una velocidad de barrido de 0.1 mV/s en un intervalo de potencial de 1.2-2.6 V durante 6 ciclos. En los resultados mostrados en la Figura 43 la adición de carbono a la pirita asistido por la ruta solvothermal mostró una diferencia significativa, ya que el recubrimiento de carbono indica que el ánodo de FeS₂ puede soportar mejor los ciclos sin desgastarse rápido.

Específicamente, alrededor 1.33 V en el primer ciclo el ánodo de FeS₂/C presentó una alta intensidad en dicho pico de reducción. Adicionalmente, en el primer ciclo se observaron los picos de oxidación alrededor de 1.92 V y 2.56 V, respectivamente. A partir del segundo ciclo de voltamperometría cíclica, se presentaron dos picos de reducción alrededor de 2.00 V y 1.38 V, respectivamente y dos picos de oxidación a 1.94 V y 2.53 V, mostrando un ligero desplazamiento con respecto al primer ciclo. Sin embargo, la intensidad es menor con respecto al segundo ciclo y con cada ciclo la intensidad va disminuyendo.

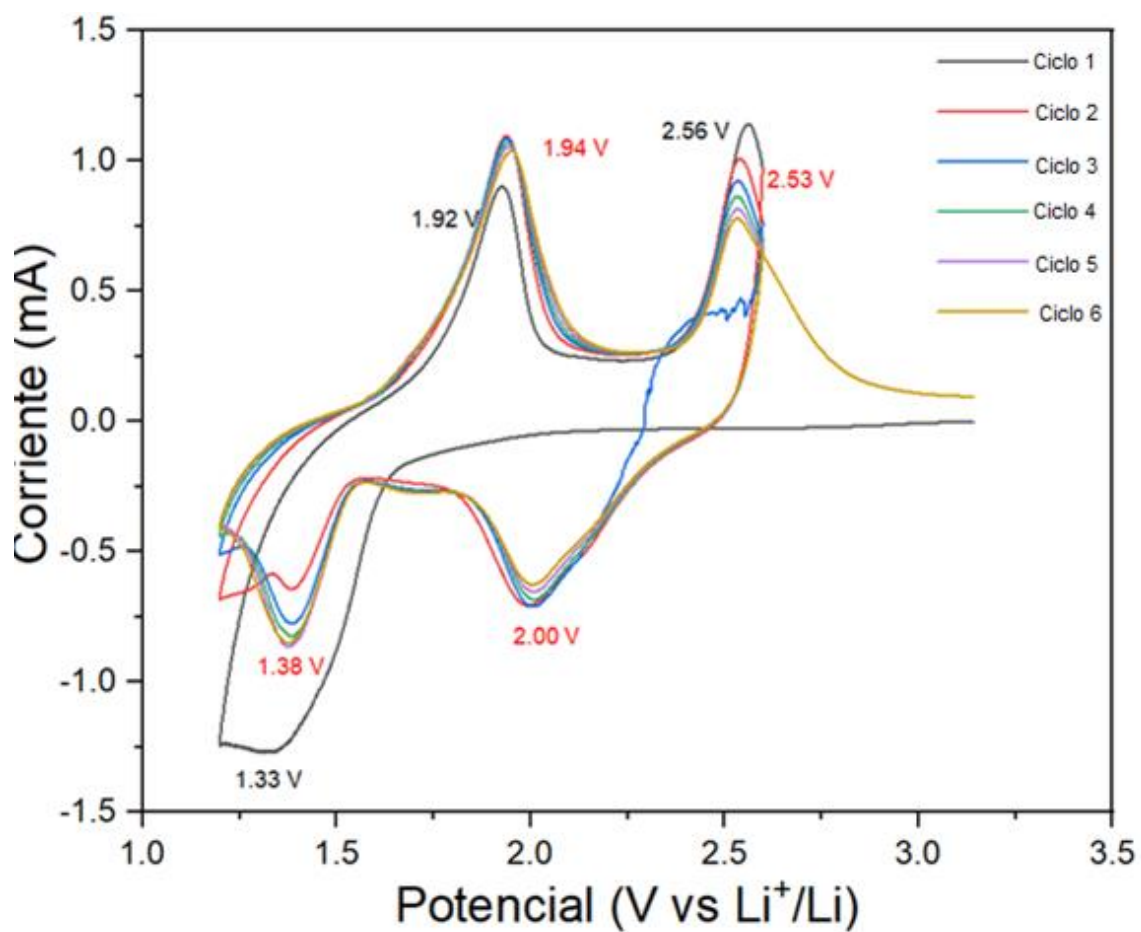


Figura 43: Curva de VC de la batería de FeS_2/C empleado como ánodo con configuración 70:20:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} con una ventana de potencial de 1.2-2.6 V en 6 ciclos

Adicionalmente, se replicó la configuración 70:20:10 de FeS_2/C y en esta prueba se aplicó una velocidad de barrido de 0.1 mV/s en un potencial de 0.7-2.4 V durante 10 ciclos. Se muestra un solo pico de reducción y un pico de oxidación en el primer ciclo, esto es debido a que se empleó una cantidad de material activo mayor con respecto al sistema previamente descrito [Figura 44].

En el primer ciclo no se apreció la presencia de un fenómeno de reducción definido, debido a la intensidad suministrada en el primer ciclo, mientras que en la oxidación se aprecia un pico de oxidación a 2.01 V, el cual se mantuvo constante. A partir del segundo ciclo se presentó un par de fenómenos redox a 1.32 V (reducción) y 2.01 V (oxidación) previamente localizado en el primer ciclo respectivamente. Sin embargo, en el potencial de 1.98 V se aprecia un ligero pico, lo que indica que el sistema es irreversible, debido a las especies no solubles (Li_2S y Fe^0) que aumentan la resistencia y disminuyen el desempeño electroquímico del ánodo. Este pico adicional es una interfase sólido-electrolito (SEI). A partir del octavo ciclo los valores de los picos redox cambiaron ubicándose en 1.22 V (reducción) y 2.23 V (oxidación) respectivamente, pero con menor intensidad que los que se habían reportado previamente en los ciclos anteriores. El pico de la interfase SEI ya no está presente en estos últimos ciclos.

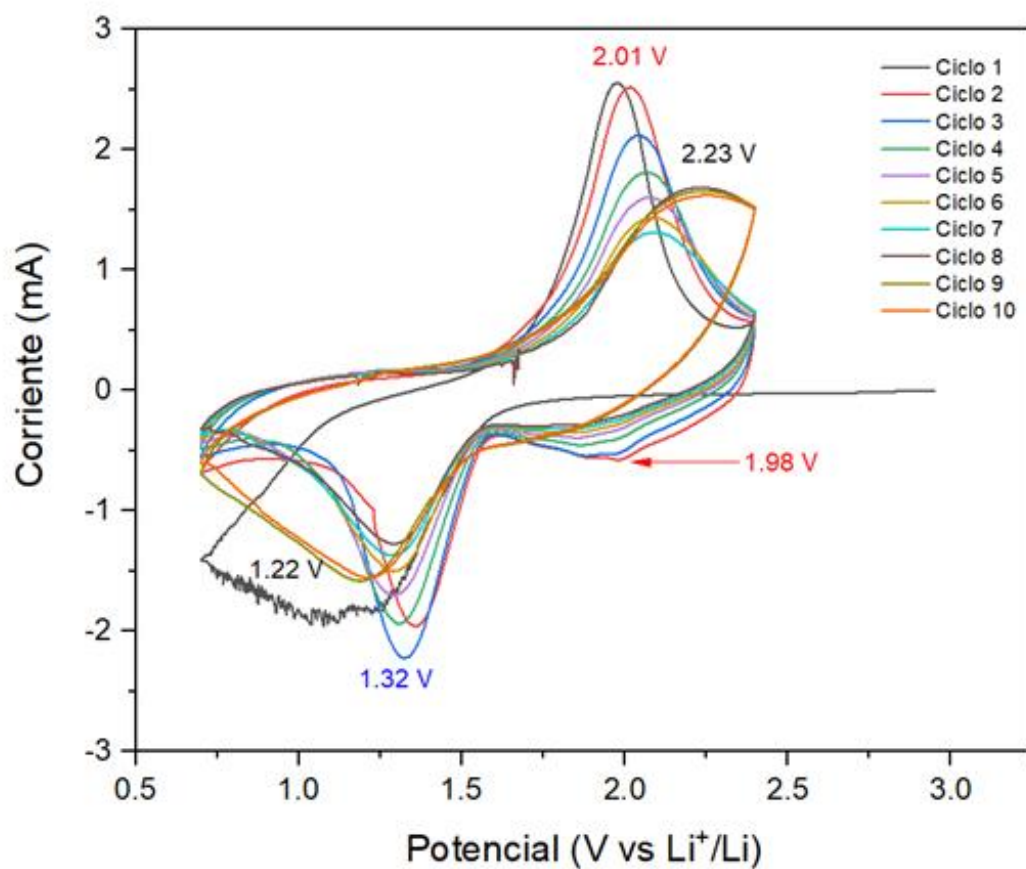


Figura 44: Curva de VC de la batería de FeS_2/C empleado como ánodo con configuración 70:20:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V en 10 ciclos

3.7.1.4 FeS₂/C configuración 80:10:10

Se usó la amplitud de potencial en el intervalo de 1.2-2.6 V empleando una configuración 80:10:10 de FeS₂/C una velocidad de barrido de 0.1 mV/s durante 10 ciclos. Se muestra un solo pico de reducción y un pico de oxidación en el primer ciclo, esto es debido a que se empleó una cantidad de material activo mayor con respecto al sistema previamente descrito [Figura 45].

Específicamente, alrededor 1.21 V en el primer ciclo el ánodo de FeS₂/C presentó una alta intensidad en dicho pico de reducción. A partir del segundo ciclo de voltamperometría cíclica, se presenta un pico de reducción alrededor de 1.93 V. Sin embargo, la intensidad es menor con respecto al primer ciclo y con cada ciclo la intensidad de los procesos redox disminuyeron lo que puede indicar que la posible formación de un pico irreversible que disminuye el desempeño electroquímico del ánodo de FeS₂/C. Además, debido al potencial aplicado no es posible ver con claridad la formación de un posible pico adicional a mayor potencial, en este sistema.

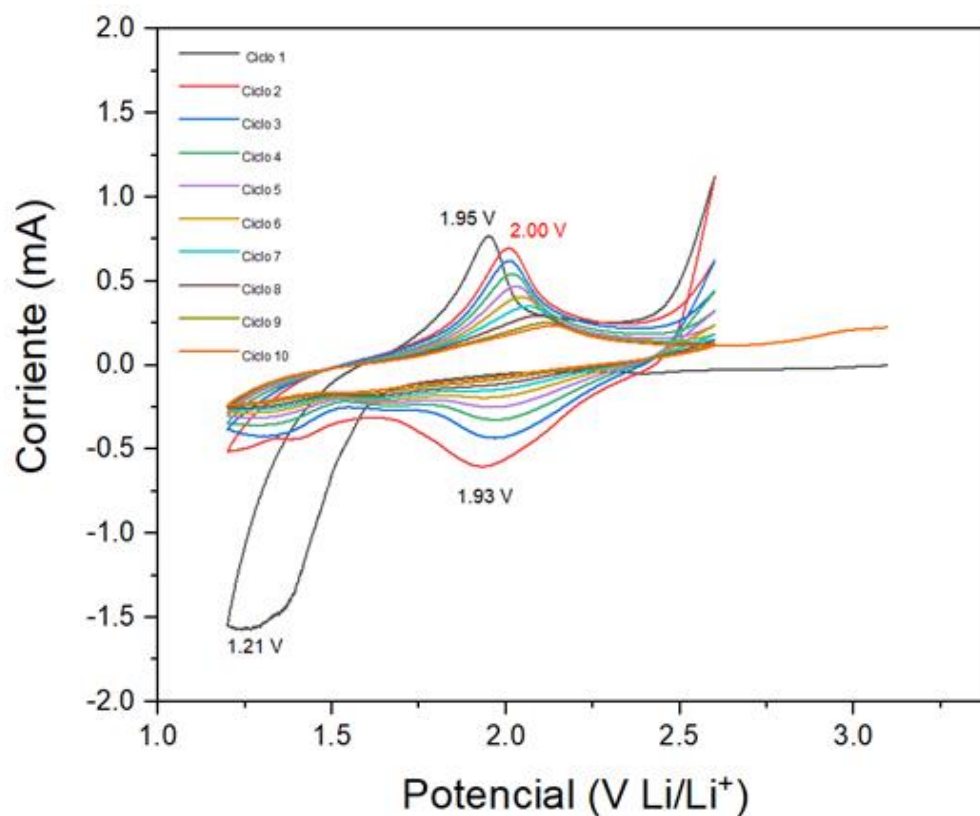


Figura 45: Curva de VC de la batería de FeS_2/C empleado como ánodo con configuración 80:10:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} con una ventana de potencial de 1.2-2.6 V en 10 ciclos

La Figura 46 muestra unas curvas de VC de FeS_2/C empleado como ánodo usando la configuración 80:10:10 y se aplicó una velocidad de barrido de 0.1 mV/s en un potencial de 0.7-2.4 V durante 10 ciclos. Se presentaron un par de fenómenos redox localizados a 0.94 V (reducción) y 2.19 V (oxidación) en el primer ciclo. A partir del segundo ciclo en adelante, los fenómenos redox se localizó a 1.30 V (reducción) y 2.27 V (oxidación). Adicionalmente a esto se presentó un ensanchamiento en 1.90 V en el segundo ciclo lo que indica que el sistema presenta irreversibilidad, debido a las especies no solubles (Li_2S y Fe^0)

lo que aumenta la resistencia y disminuye el desempeño electroquímico del ánodo. Este pico adicional es una interfase sólido-electrolito (SEI).

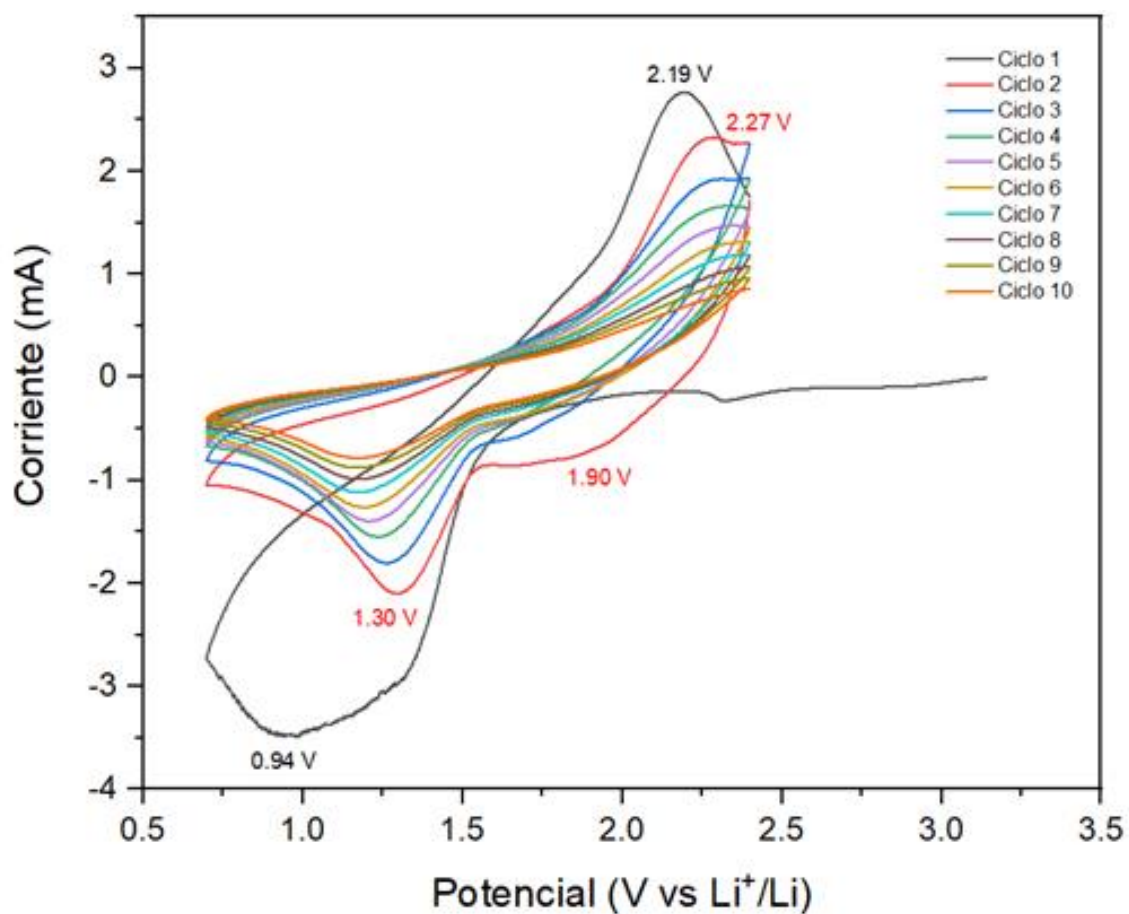


Figura 46: Curva de VC de la batería de FeS₂/C empleado como ánodo con configuración 80:10:10 analizada a una velocidad de barrido de 0.1 mV s⁻¹ con una ventana de potencial de 0.7-2.4 V en 10 ciclos

3.7.2 Resultados de pruebas galvanostáticas de carga/descarga

3.7.2.1 Pruebas galvanostáticas carga/descarga FeS₂

3.7.2.1.1 FeS₂ Configuración 70:20:10

La Figura 47 muestra los perfiles galvanostáticos de carga/descarga entre 0.7 y 2.4 V de una batería con configuración 70:20:10 a una tasa de descarga de 0.01 C (0.001715 A/g) durante 10 ciclos. Durante el primer ciclo de descarga una gran cantidad de iones Li⁺ están saturando el sistema, tal como se propuso previamente en los análisis de VC. Se encontraron dos picos de reducción definidos entre sí localizados a 1.7 V y 1.45 V. En la primera carga se presenta una meseta de oxidación ubicada a 1.84 V y se mantuvo durante los ciclos posteriores. A partir del segundo ciclo de descarga se presenta una meseta de oxidación a 1.55 V, esto debido un cambio en el mecanismo de intercalación del ánodo. Sin embargo, estos fenómenos no coinciden con los valores de las curvas VC de la Figura 40 previamente reportados. También se atribuye a la formación de Fe⁰ durante el primer ciclo de descarga, el cual es reactivo y no puede ser completamente reversible. Mientras que en los ciclos posteriores los valores de capacidad específica se mantuvieron estables entre sí, sin presentar caídas significativas. Los valores de las capacidades específicas para el ánodo de FeS₂ para los ciclos presentados son: ciclo 1 (690.7 mAh/g), ciclo 2 (309.7 mAh/g), ciclo 3 (256.8 mAh/g), ciclo 5 (202.9 mAh/g) y ciclo 10 (163.6 mAh/g).

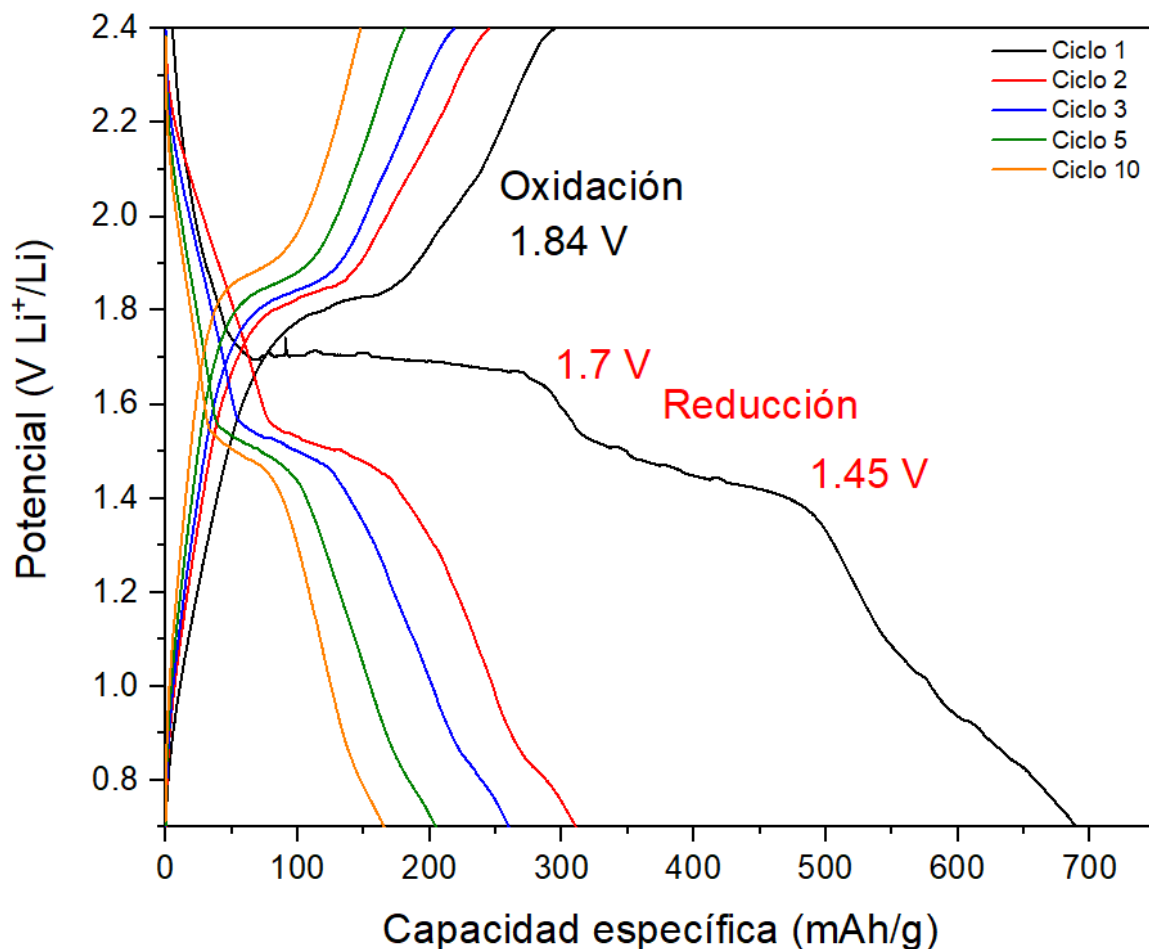


Figura 47: Perfil de carga/descarga a 0.01C (0.001715 A/g) en una ventana de potencial de 0.7-2.4 V para la batería de ánodo FeS_2 con configuración 70:20:10.

En la Figura 48 muestra la relación entre el número de ciclos de carga/descarga con respecto a la capacidad específica (mAh/g) de un ánodo de una BIL con configuración 70:20:10 a una tasa de descarga de 0.01 C (0.001715 A/g) durante 10 ciclos. El primer ciclo de descarga varió considerablemente en relación con el segundo ciclo de descarga y dichas variaciones no fueron tan considerables después del tercer ciclo. Sin embargo, los ciclos de carga presentaron mayor estabilidad y no presentaron una variación tan pronunciada en comparación con los ciclos de descarga.

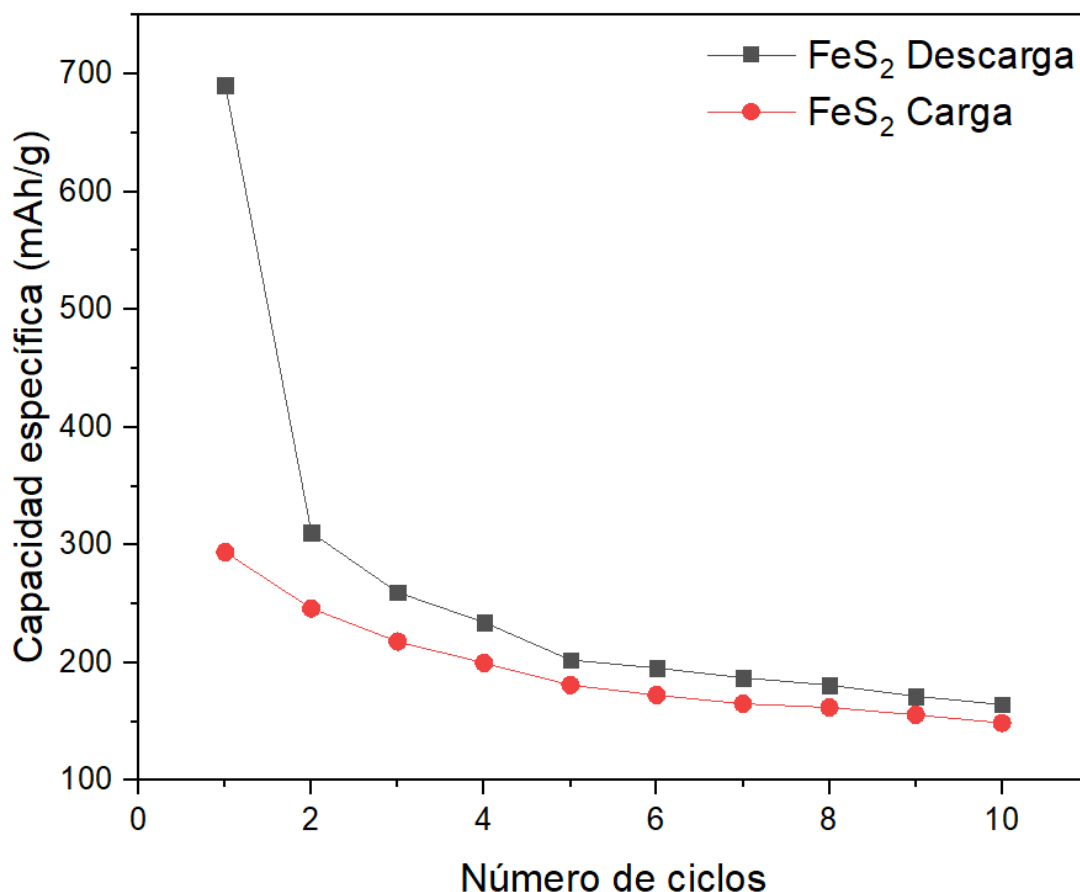


Figura 48: Capacidad específica con respecto a número de ciclos a 0.01C (0.001715 A/g) para la batería de ánodo FeS₂ a configuración 70:20:10.

La Figura 49 muestra los perfiles galvanostáticos de carga/descarga entre 0.7 y 2.4 V de una batería con configuración 70:20:10 a una tasa de descarga de 0.025 C (0.003909 A/g) durante 10 ciclos. Los ciclos en este caso presentaron una mayor estabilidad entre sí en comparación con el caso previo, debido a que las pruebas se realizaron de manera consecutiva a las pruebas de 0.01 C, descritas previamente, por lo que el mecanismo de intercalación y conversión fue el mismo que se desarrolló en las pruebas previas. En la primera carga se

presenta una meseta de oxidación ubicada a 1.94 V y se mantuvo durante los ciclos posteriores. A partir del primer ciclo de descarga se presenta una meseta de reducción a 1.44 V. De la misma manera, estos fenómenos no coinciden con los valores de las curvas CV de la Figura 41 previamente reportados. Los valores de las capacidades específicas para el ánodo de FeS_2 para los ciclos presentados son: 113.8 mAh/g (ciclo 1), 109.9 mAh/g (ciclo 2), 107.2 mAh/g (ciclo 3), 105.4 mAh/g (ciclo 5) y 102.2 mAh/g (ciclo 10).

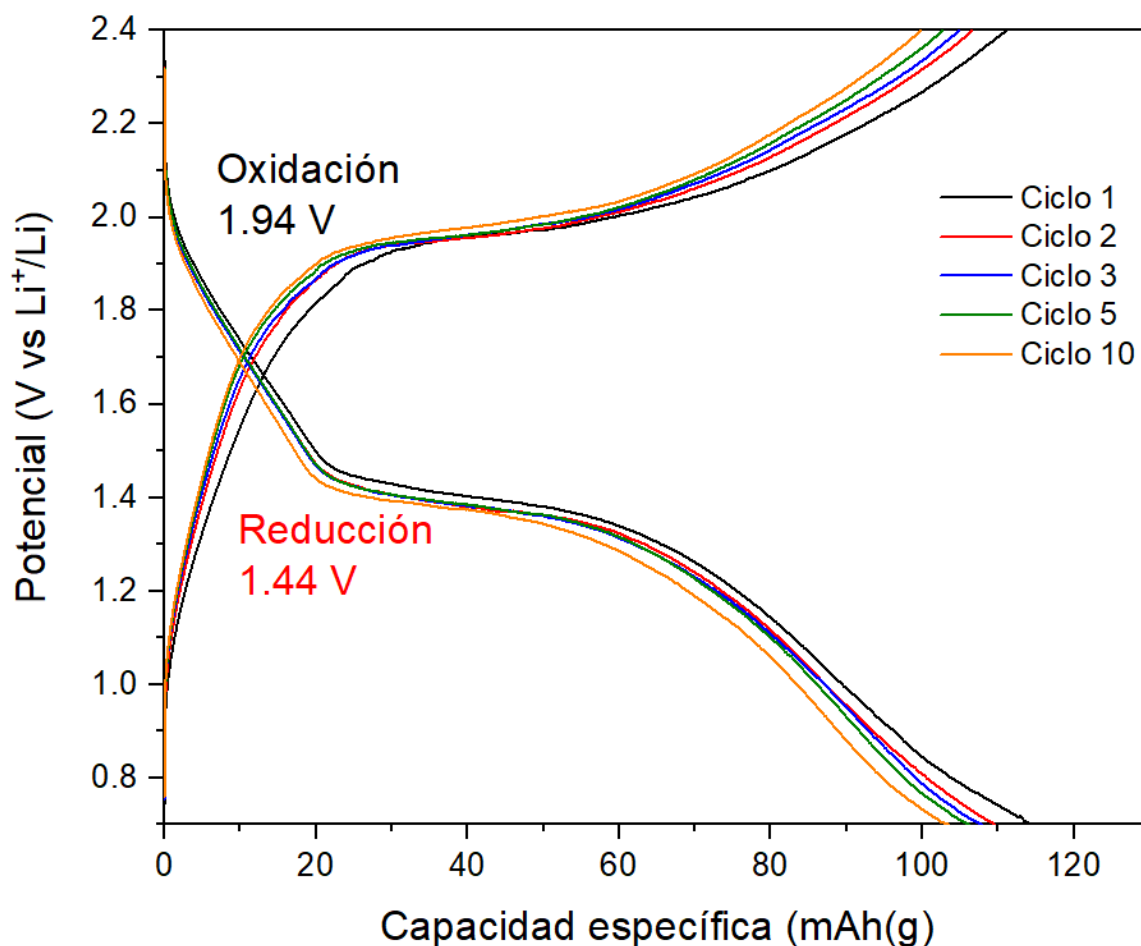


Figura 49: Perfil de carga/descarga a 0.025C (0.003909 A/g) en una ventana de potencial de 0.7-2.4 V para la batería de ánodo FeS_2 a configuración 70:20:10.

La Figura 50 muestra los perfiles galvanostáticos de carga/descarga entre 0.7 y 2.4 V de una batería con configuración 70:20:10 a una tasa de descarga de 0.05 C (0.007818 A/g) durante 10 ciclos. Los ciclos en este presente caso nuevamente mostraron una mayor estabilidad entre sí en comparación con los casos previos, debido a que las pruebas se realizaron de manera consecutiva a las pruebas de 0.025 C, descritas previamente, por lo que el mecanismo de intercalación y conversión se conservó con respecto en las pruebas anteriores. De la misma manera, se encontraron un par de fenómenos redox localizados a 1.27 V (reducción) y 2.09 V (oxidación), los cuales son valores muy cercanos a los reportados en las curvas de CV de la Figura 41 previamente reportadas. Las curvas presentaron una caída en las capacidades específicas en comparación con las pruebas anteriores, cuyos valores son: 62.3 mAh/g (ciclo 1), 61.1 mAh/g (ciclo 2), 59.1 mAh/g (ciclo 3), 54.3 mAh/g (ciclo 5) y 51.9 mAh/g (ciclo 10).

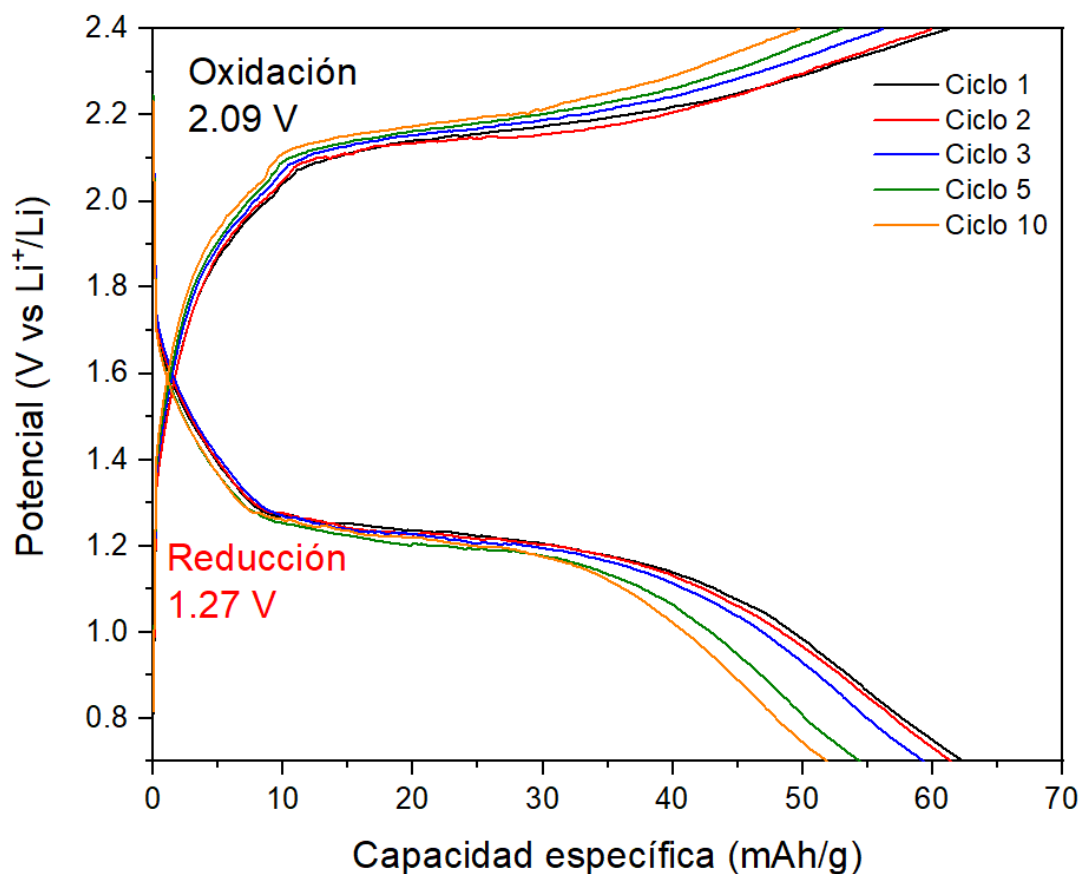


Figura 50: Perfil de carga/descarga a 0.05C (0.007818 A/g) en una ventana de potencial de 0.7-2.4 V para la batería de ánodo FeS₂ a configuración 70:20:10.

Los perfiles galvanostáticos de carga/descarga entre 0.7 y 2.4 V de una batería con configuración 70:20:10 a una tasa de descarga de 0.1 C (0.01563 A/g) durante 10 ciclos. Los valores obtenidos de capacidad específica son: 3.1 mAh/g (ciclo 1), 2.9 mAh/g (ciclo 2), 2.8 mAh/g (ciclo 3), 2.7 mAh/g (ciclo 5) y 2.6 mAh/g (ciclo 10).

A continuación, en la Tabla 15 se presenta una comparación de los desempeños electroquímicos de FeS₂ reportados por distintos autores con respecto al presente trabajo:

Tabla 15: Desempeños electroquímicos de FeS₂ reportados por distintos autores

Método de síntesis	Morfología	Desempeño electroquímico	Referencia
Hidrotermal	Esfera	Capacidades de 459 y 413 mAh/g a 89 y 445 mA/g después de 35 ciclos respectivamente	[57]
Pirolisis de aerosol asistido por campo magnético	Nanocadenas	Capacidad de 342.4 mAh/g después de 800 ciclos a 0.5 C	[58]
Solvothermal asistido por sonicación y sulfuración	Nanoagujas arregladas en nanotubos	Capacidad de 805.1 mAh/g después de 500 ciclos a 2 A/g	[38]
Ultrasonido por sonda	Partículas submicrométricas	Capacidad inicial de 690.7 mAh/g a 0.01 C con una retención de 163.6 mAh/g hasta 10 ciclos	Este trabajo

3.7.2.2 Pruebas galvanostáticas carga/descarga FeS₂/C

3.7.2.2.1 FeS₂/C configuración 70:20:10

A pesar que los electrodos de FeS₂ poseen una alta capacidad específica y una amplitud de voltaje que ocurre alrededor de los 1.5 V, se ha empleado ampliamente como cátodo o ánodo. Sin embargo, la reversibilidad electroquímica del FeS₂ como electrodo es pobre. Una alternativa muy empleada es el recubrimiento de la superficie con carbono, ya que esto puede prevenir el desgaste del material con cada ciclo, mejora la estabilidad y la conductividad con cada ciclo.

En la Figura 51 se muestran los perfiles galvanostáticos de carga/descarga entre 1.2 y 2.6 V de una batería con ánodo de FeS₂/C en configuración 70:20:10 a una tasa de descarga de 0.3 C durante 50 ciclos. A diferencia de los resultados de los ánodos de FeS₂, el ánodo de FeS₂/C resistió la corriente de 0.3 C (0.047 A/g), debido a la incorporación del carbono a la estructura de la pirita. Por lo que en corrientes más pequeñas el ánodo de FeS₂/C dará valores de capacidad específica mucho más altos que los reportados. Durante el primer ciclo se encontraron dos picos de reducción definidos entre sí localizados a 1.69 V y 1.51 V. En la primera carga se presenta un pronunciado crecimiento aproximadamente entre 1.76 V y 1.84 V. Además, se encontraron dos picos de oxidación a 1.7 V y 2.5 V aproximadamente. Se presentó una gran caída entre el primer y el segundo ciclo. A partir del segundo ciclo de descarga en adelante, se presentaron dos mesetas de reducción localizadas a 2.04 V y

1.48 V, respectivamente. En el primer potencial coincide con las curvas de VC presentadas en la Figura 44, mientras que el segundo difiere un poco. En el segundo ciclo de carga ya no se presenta el crecimiento previamente reportado. A partir del segundo ciclo de carga, se presentan dos mesetas de oxidación a aproximadamente 1.8 V y 2.48 V, cuyos valores difieren un poco con los resultados en la Figura 45. Sin embargo, el ánodo pudo resistir mejor la corriente debido al carbono. Los valores de capacidad específica son: 376.3 mAh/g (ciclo 1), 211.1 mAh/g (ciclo 2), 194.7 mAh/g (ciclo 3), 175.9 mAh/g (ciclo 5), 144.2 mAh/g (ciclo 10), 98.7 mAh/g (ciclo 25) y 56.7 mAh/g (ciclo 50).

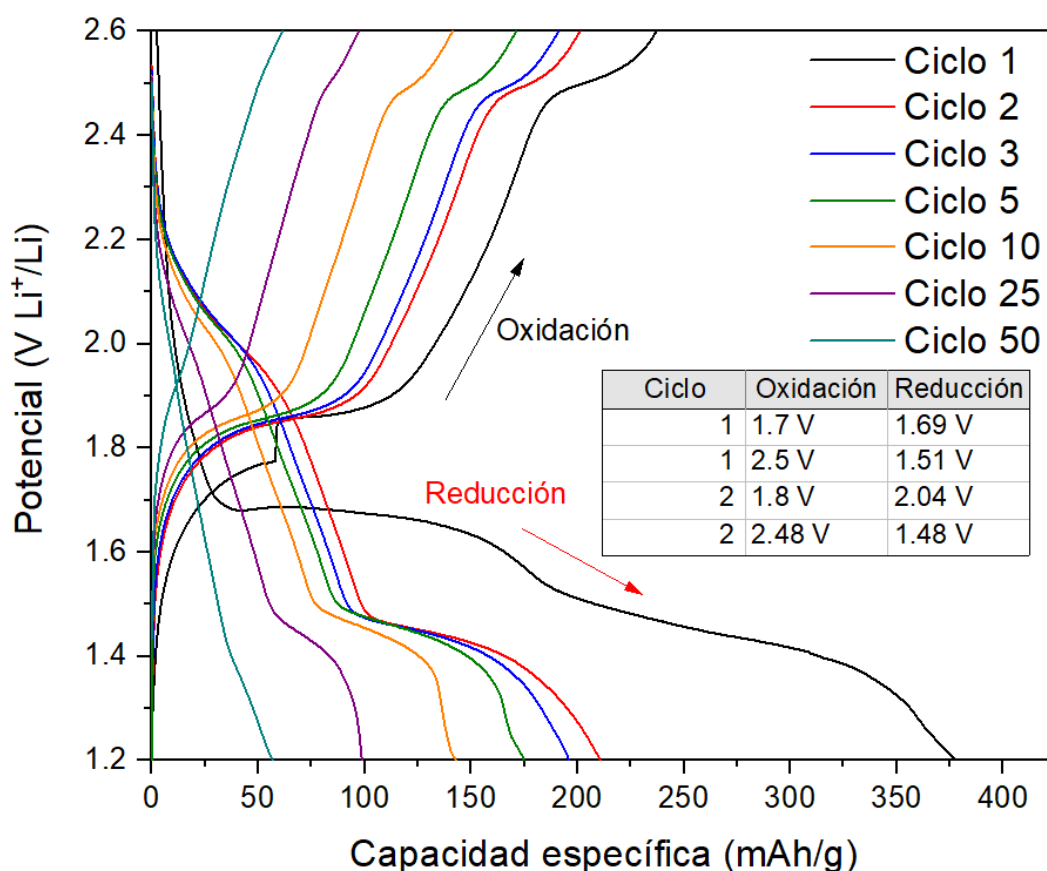


Figura 51: Perfil de carga/descarga a 0.3 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS₂/C con configuración 70:20:10 durante 50 ciclos.

En la Figura 52 se muestran los perfiles galvanostáticos de carga-descarga entre 1.2 y 2.6 V de una batería con ánodo de FeS_2/C en configuración 70:20:10 a una tasa de descarga de 0.5 C (0.0782 A/g) durante 50 ciclos. Durante el primer ciclo de descarga se encontró solamente un pico de reducción definido localizado a 1.48 V. En la primera carga, se encontraron dos picos de oxidación a 1.82 V y 2.48 V aproximadamente, los cuales difieren un poco con los resultados reportados en la Figura 44. Se presentó una gran caída entre el primer y el segundo ciclo de la misma manera que en el caso anterior. A partir del segundo ciclo de descarga se pueden apreciar los fenómenos de reducción localizados a aproximadamente a 2.17 V y 1.47 V, mientras que en los de carga existen dos fenómenos de oxidación a 1.83 V y 2.42 V, los cuales difieren un poco con los resultados obtenidos de las curvas de VC en la Figura 45. En el ciclo 25 se aprecia un incremento en la curva a 1.36 V. Los valores de capacidad específica obtenidos son: 250.9 mAh/g (ciclo 1), 183.4 mAh/g (ciclo 2), 156.1 mAh/g (ciclo 3), 134.4 mAh/g (ciclo 5) y 112.4 mAh/g (ciclo 10).

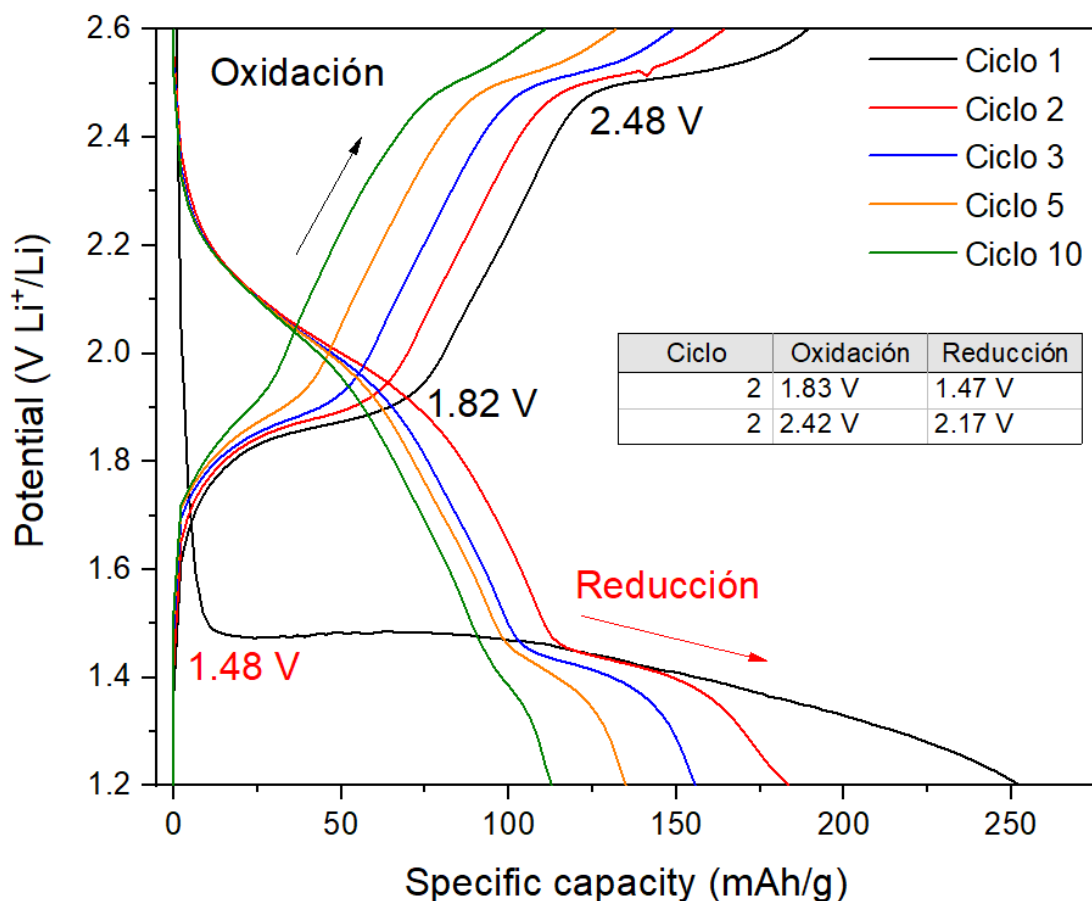


Figura 52: Perfil de carga/descarga a 0.5 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS₂/C con configuración 70:20:10 durante 10 ciclos.

3.7.2.2.2 FeS₂/C configuración 80:10:10

En la Figura 53 se muestran los perfiles galvanostáticos de carga/descarga entre 1.2 y 2.6 V de una batería con ánodo de FeS₂/C en configuración 80:10:10 a una tasa de descarga de 0.3 C en los primeros cinco ciclos de carga/descarga. En el primer ciclo de descarga se observa un proceso catódico (1.47 V) con mucha variación en dicho ciclo, debido a que una gran cantidad de Li⁺ está reaccionando con el compuesto de FeS₂/C. Para el primer ciclo de carga se presentan dos picos de oxidación (1.87 y 2.46 V, respectivamente). Para el

segundo ciclo de descarga en adelante se muestran dos picos de reducción (2.13 V y 1.50 V, respectivamente). El ánodo de FeS_2/C presentó una capacidad de carga-descarga para el primer ciclo de 456.9 mAh/g, mientras que para los otros ciclos fueron de 408 mAh/g, 350.3 mAh/g, 302.2 mAh/g y 281.2 mAh/g respectivamente, lo que indica que esta configuración logró resistir mejor el paso de la corriente con cada ciclo sin perder retención con cada ciclo.

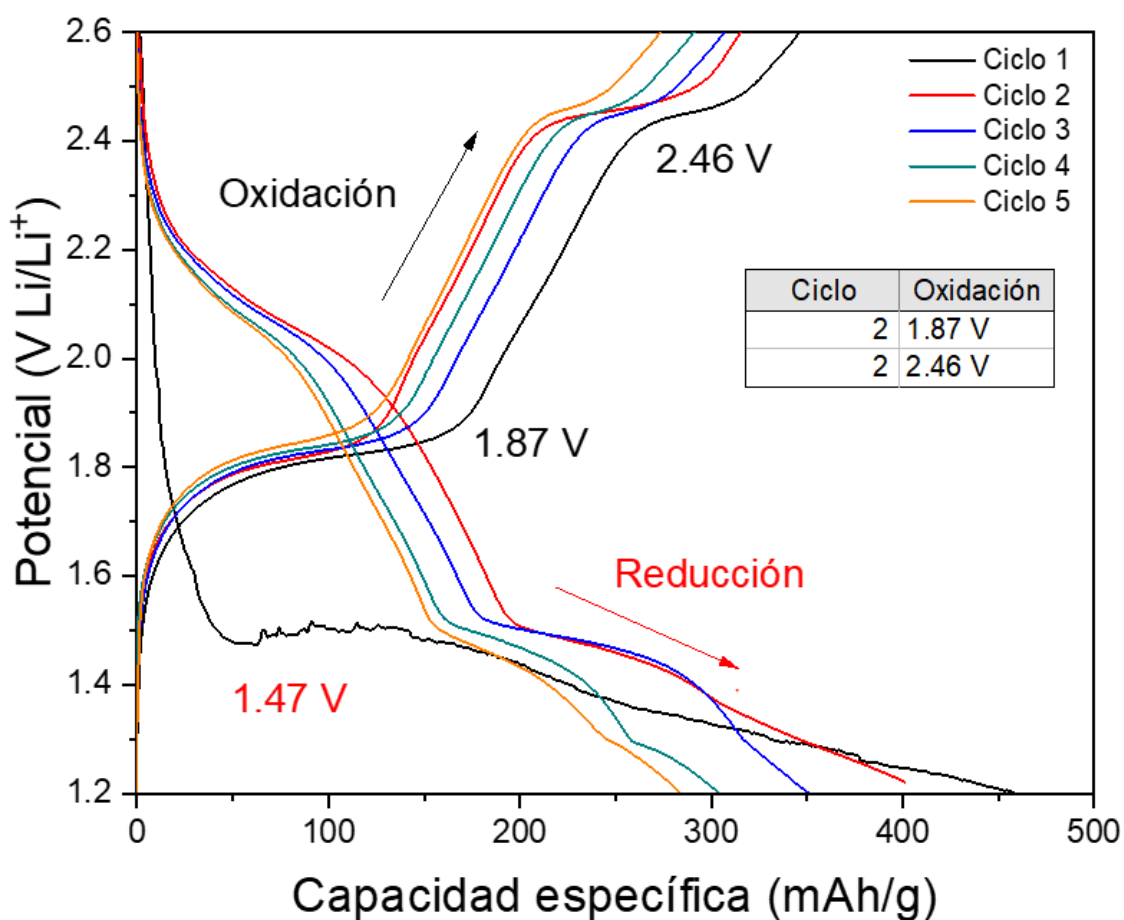


Figura 53: Perfil de carga/descarga a 0.3 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS_2/C con configuración 80:10:10 en los primeros cinco ciclos.

En la Figura 54 se muestran los perfiles galvanostáticos de carga-descarga entre 1.2 y 2.6 V de una batería con ánodo de FeS_2/C en configuración 80:10:10 a una tasa de descarga de 0.7 C (0.11 A/g) durante 50 ciclos de carga/descarga. En el primer ciclo de descarga se observa un proceso catódico (1.47 V) con mucha variación en dicho ciclo. Sin embargo, a partir del segundo ciclo los procesos catódicos comenzaron a disminuir conforme fueron pasando los ciclos, ya que al emplearse una corriente más grande no se llevó a cabo de manera correcta la inserción de ion Li^+ . Dicho pico de oxidación se presentó a 1.98 V. De la misma manera, los procesos anódicos comenzaron a disminuir como con los catódicos. El ánodo de FeS_2/C presentó una capacidad de carga/descarga para el primer ciclo de 325 mAh/g. Para el segundo ciclo de descarga la capacidad específica disminuyó drásticamente hasta un valor de 174.8 mAh/g lo que indica que a corrientes elevadas las capacidades específicas del material disminuyen significativamente con cada ciclo. Las capacidades específicas obtenidas para son: 143.6 mAh/g (ciclo 3), 131.1 mAh/g (ciclo 5), 107.8 mAh/g (ciclo 10), 85.2 mAh/g (ciclo 25) y 54.7 mAh/g (ciclo 50)

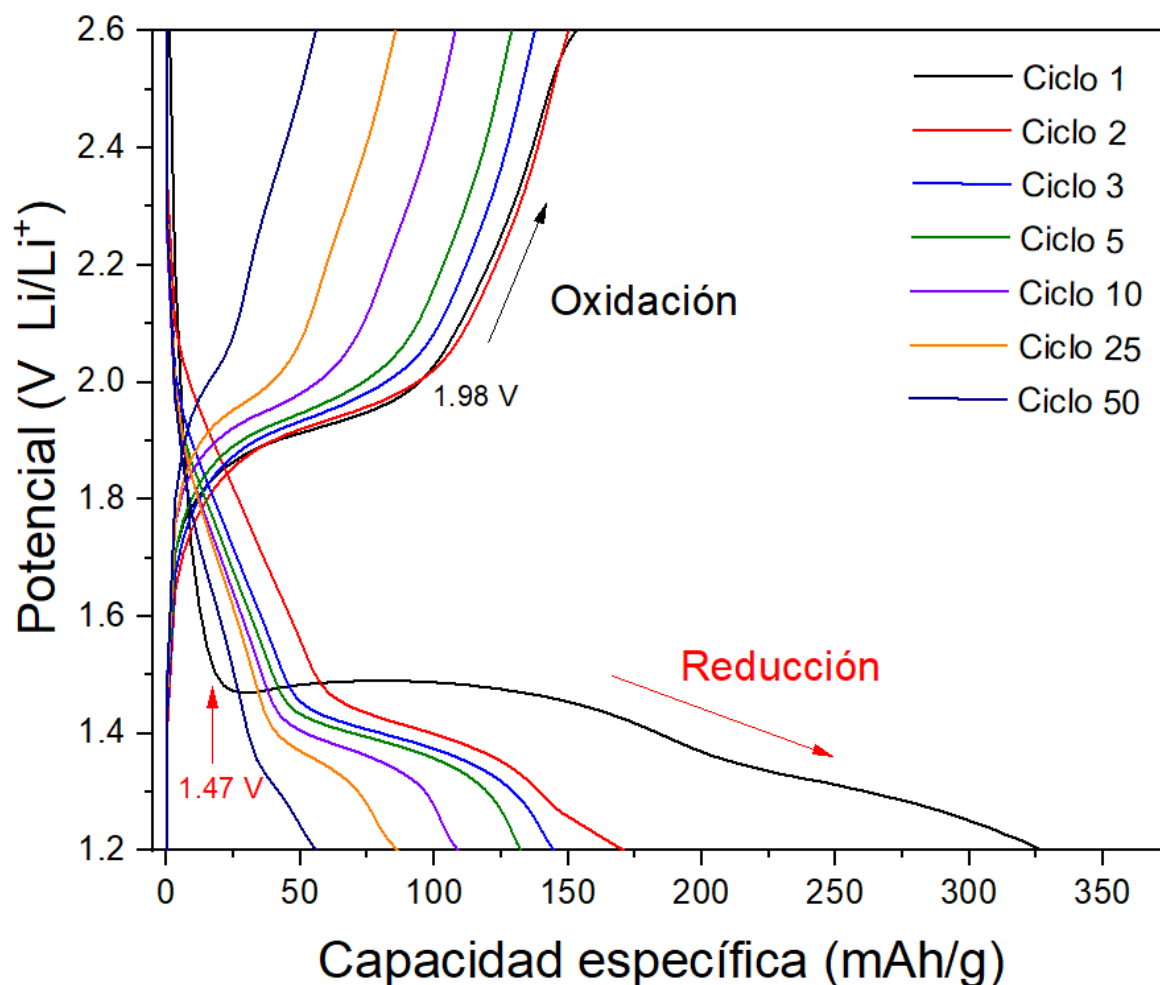


Figura 54: Perfil de carga/descarga a 0.7 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS_2/C con configuración 80:10:10 en 50 ciclos.

En la Figura 55 se muestran los perfiles galvanostáticos de carga/descarga entre 1.2 y 2.6 V de una batería con ánodo de FeS_2/C en configuración 80:10:10 a una tasa de descarga de 1 C (0.16 A/g) durante 50 ciclos de carga/descarga. En el primer ciclo de descarga se observa una curva muy pronunciada con respecto a los casos previos, por lo que no se puede distinguir un proceso catódico con claridad, debido a la corriente empleada, ya que de la misma forma que el caso previo se usó una corriente más grande que la anterior, no se llevó a cabo de manera correcta la inserción de ion Li^+ . De la misma forma

en las curvas de carga no se aprecia con claridad los procesos anódicos. El ánodo de FeS_2/C presentó una capacidad de carga-descarga para el primer ciclo de 58.2 mAh/g. Para el segundo ciclo de descarga la capacidad específica disminuyó drásticamente hasta un valor de 18.6 mAh/g lo que indica que a corrientes elevadas las capacidades específicas del material disminuyen significativamente con cada ciclo. Las capacidades específicas obtenidas para son: 143.6 mAh/g (ciclo 3), 131.1 mAh/g (ciclo 5), 107.8 mAh/g (ciclo 10), 85.2 mAh/g (ciclo 25) y 54.7 mAh/g (ciclo 50)

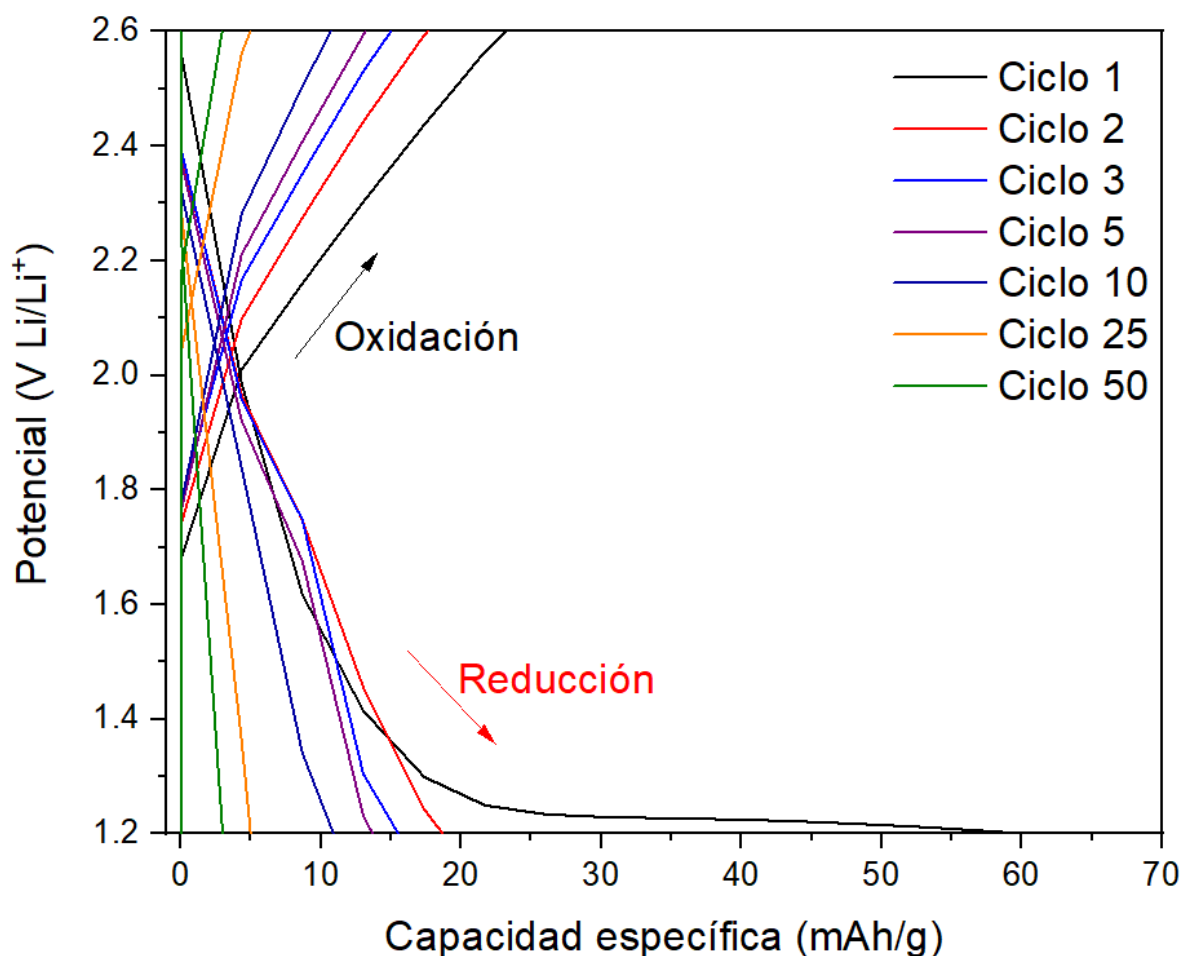


Figura 55: Perfil de carga/descarga a 1 C en una ventana de potencial de 1.2-2.6 V para la batería con ánodo de FeS_2/C con configuración 80:20:10 en 50 ciclos.

A continuación, en la Tabla 16 se presenta una comparación de los desempeños electroquímicos de FeS₂/C reportados por distintos autores con respecto al presente trabajo:

Tabla 16: Desempeños electroquímicos de FeS₂/C reportados por distintos autores

Método de síntesis	Fuente de C	Morfología	Desempeño electroquímico	Referencia
Sulfuración	Carbono octaédrico poroso	Octaédrica	381 mAh/g a 5000 mA/g 1074 mAh/g a 100 mA/g después de 100 ciclo	[60]
Hidrotermal	rGO	Microesferas	Capacidad inicial de 1640.9 mAh/g a 100 mA/g después de 100 ciclos con una capacidad de retención de 1131 mAh/g	[61]
Hidrotermal	rGO	Micropartículas	Capacidad inicial de 1147 mAh/g a 100 mA/g con retención de 1001.41 mAh/g durante 60 ciclos	[62]
Ultrasonido por sonda	Glucosa	Partículas submicrométricas	Capacidad inicial de 325 mAh/g a 0.11 A/g (0.7 C) con una retención de 54.7 mAh/g durante 50 ciclos	Este trabajo

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

1) Se logró sintetizar **el disulfuro de hierro FeS_2 fase pirita por el método de ultrasonido mediante el uso de sonda de sonicación** a condiciones ambientales, empleando una potencia de 78 W. Se logró añadir carbono a partir de una fuente de glucosa a la fase pirita mediante la asistencia del método solvotermal empleando los tiempos de 4 y 6 h a una temperatura de 160 °C.

2) Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se lograron determinar los planos *hkl* correspondientes con respecto a la tarjeta cristalográfica PDF 00-042-1340 de la fase pirita de FeS_2 y para el FeS_2/C se determinó la presencia de carbono grafitico incorporado a la fase de pirita FeS_2 mediante el método solvotermal.

3) La espectroscopia Raman permitió determinar las bandas características para el FeS_2 fase pirita correspondientes, así como las bandas del carbono G y D para la FeS_2/C

4) Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) se pudo corroborar la presencia de carbono grafitico debido a sus propiedades refractarias e inertes en las pruebas mediante este análisis.

5) Mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo determinar la morfología de partículas de tamaño submicrométrico de la fase pirita sintetizada y de la fase pirita asistida por método solvotermal. El tamaño promedio de partícula de FeS_2 fue 389.73 nm y la del FeS_2/C fue de 518.17 nm, asimismo, el análisis de EDS mostró las energías de ionización para el Fe, S y C características. Mientras que, por medio de la microscopia electrónica de transmisión (TEM) los valores de tamaño fueron más puntuales que los resultados obtenidos por SEM.

6) Por medio de la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y la difracción de electrones de área selecta (SAED) se pudieron determinar las distancias interplanares correspondientes a los planos *hkl* correspondientes a la tarjeta cristalográfica PDF 00-042-1340 de la fase pirita de FeS_2 . Asimismo, se pudo comprobar la incrustación del carbono grafitico de la FeS_2/C y la distancia interplanar del carbono grafitico correspondiente con la tarjeta cristalográfica PDF 01-075-1621.

7) La incorporación de carbono mediante una fuente de glucosa fue exitosa, debido a que los ánodos obtenidos pudieron soportar corrientes superiores a 0.7 C con configuración 80:10:10 hasta 50 ciclos lo que este material puede ser una alternativa para materiales anódicos de baterías de ion-litio.

4.2 Recomendaciones

Realizar pruebas de espectroscopia de impedancia para conocer la resistencia interna de la batería de ion-litio, realizar pruebas de BET para determinar la porosidad del material y, proponer tiempos más prolongados en el tratamiento solvotermal para evaluar la incorporación del carbono al material sintetizado.

REFERENCIAS

- 1 U.S. Census Bureau, <http://www.census.gov/popclock/>, (01 de diciembre de 2024)
- 2 BP plc (British Petroleum), “BP Energy Outlook 2019 edition” (2019).
- 3 International Energy Agency, “WORLD ENERGY OUTLOOK 2019 FACTSHEET Global energy trends to 2040” (2019).
- 4 <https://irena.org/bioenergy> (9 de diciembre de 2021)
- 5 *Conversión, recolección y almacenamiento de energía*. Conversión, recolección y almacenamiento de energía. (n.d.). Retrieved December 9, 2021, from <https://www.icmm.csic.es/es/lineas-de-investigacion/materiales-para-un-mundo-sostenible/conversion-recoleccion-y-almacenamiento-de-energia.php>.
- 6 M. Kenzo, Lithium-ion rechargeable batteries: Materials technology and new applications (2009), 1-9.
- 7 T. Croft, C. Carr, American Electrician’s Handbook, Ed. Reverté (1994), 3a Edición, p 136.
- 8 Zhang, W.-J. (2011). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(1), 13–24. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.02
- 9 Borah, R., Hughson, F. R., Johnston, J., & Nann, T. (2020). On battery materials and methods. *Materials Today Advances*, 6, 100046. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100046>
- 10 E.R. Logan, E.M. Tonita, K.L. Gering, J. Li, X. Ma, L.Y. Beaulieu, J.R. Dahn, A study of the physical properties of Li-ion battery electrolytes containing esters, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2) (2018) A21eA30, <https://doi.org/10.1149/2.0271802jes>.
- 11 K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (10) (2004) 4303e4418, <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- 12 Angenendt, K. and P. Johansson, Ionic Liquid Based Lithium Battery Electrolytes: Charge Carriers and Interactions Derived by Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011. 115(24): p. 7808-7813.
- 13 Zhou, J., Qin, J., Guo, L., Zhao, N., Shi, C., Liu, E. Z., He, F., Ma, L., Li, J., & He, C. (2016). Scalable synthesis of high-quality transition metal dichalcogenide nanosheets and their application as sodium-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(44), 17370–17380. <https://doi.org/10.1039/c6ta07425a>
- 14 Zhao, T., Shu, H., Shen, Z., Hu, H., Wang, J., & Chen, X. (2019). Electrochemical Lithiation Mechanism of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide Anode Materials: Intercalation versus Conversion Reactions [Research-article]. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(4), 2139–2146. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11503>

- 15 Chen, X., Li, H., Yan, Z., Cheng, F., & Chen, J. (2019). Structure design and mechanism analysis of silicon anode for lithium-ion batteries. *Science China Materials*, 62(11), 1515–1536. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9464-0>
- 16 Hao, J., Wang, Y., Guo, Q., Zhao, J., & Li, Y. (2019). Structural Strategies for Germanium-Based Anode Materials to Enhance Lithium Storage. *Particle and Particle Systems Characterization*, 36(9), 1–30. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900248>
- 17 Chen, T., Li, R., Liu, J., Mu, D., Sun, S., Zhao, L., Tian, S., Zhu, W., Wang, X., & Dai, C. (2021). Tin-based anode material with good reversibility of conversion reaction for lithium ion battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 880, 114847. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114847>
- 18 Han, Q., Sheng, Y., Han, Z., Li, X., Zhang, W., Li, Y., & Zhang, X. (2020). Metallic Sb nanoparticles embedded into a yolk-shell $\text{Sb}_2\text{O}_3@\text{TiO}_2$ composite as anode materials for lithium ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 44(31), 13430–13438. <https://doi.org/10.1039/c9nj05947d>
- 19 Fang, S., Bresser, D., & Passerini, S. (2020). Transition Metal Oxide Anodes for Electrochemical Energy Storage in Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 10(1). <https://doi.org/10.1002/aenm.201902485>
- 20 Zhang, Y., Li, J., Zhang, F., Li, X., Yuan, B., Xia, M., Zhao, P., & Lei, R. (2021). The evolution in electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{-XCa}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Ca doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) as anode materials for lithium ion batteries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616(January), 126329. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126329>
- 21 Zhao, T., Shu, H., Shen, Z., Hu, H., Wang, J., & Chen, X. (2019). Electrochemical Lithiation Mechanism of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide Anode Materials: Intercalation versus Conversion Reactions [Research-article]. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(4), 2139–2146. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11503>
- 22 Li, W., Li, X., Yu, J., Liao, J., Zhao, B., Huang, L., Ali Abdelhafiz, Zhang, H., Wang, J. H., Guo, Z., & Liu, M. (2019). A self-healing layered GeP anode for high-performance Li-ion batteries enabled by low formation energy. *Nano Energy*, 61(April), 594–603. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.080>
- 23 Chen, Y., Zhou, R. C., Wan, Y. H., Hao, J. W., You, H. R., Liu, X. M., & Yang, H. (2021). $\text{KCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}(\text{CN})_6$ /Carbon nanotube composite as high capacity anode for Li-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 887(October 2020), 115151. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115151>
- 24 Park, S. W., Ha, J. H., Park, J. M., Cho, B. W., & Choi, H. J. (2021). Enhanced capacity retention based silicon nanosheets electrode by CMC coating for lithium-ion batteries. *Electronic Materials Letters*, 17(3), 268–276. <https://doi.org/10.1007/s13391-021-00275-y>
- 25 Liu, Y., Wang, W., Chen, Q., Xu, C., Cai, D., & Zhan, H. (2019). Resorcinol-Formaldehyde Resin-Coated Prussian Blue Core-Shell Spheres and Their Derived

Unique Yolk-Shell FeS₂ @C Spheres for Lithium-Ion Batteries [Research-article]. *Inorganic Chemistry*, 58(2), 1330–1338. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02897>

26 Xu, X., Ying, H., Zhang, S., Meng, Z., Yan, X., & Han, W. (2020). *Biomass derived 3D interconnected porous carbon encapsulated Biomass derived 3D interconnected porous carbon encapsulated*. *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 6, 5589–5596 <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00537>

27 Sridhar, V., & Park, H. (2018). Carbon nanofiber linked FeS₂ mesoporous nanoalloys as high capacity anodes for lithium-ion batteries and supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 732, 799–805. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.252>

28 Pan, G. X., Cao, F., Xia, X. H., & Zhang, Y. J. (2016). Exploring hierarchical FeS₂/C composite nanotubes arrays as advanced cathode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 332, 383–388. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.1

29 Yuan, Z., Jiang, Q., Feng, C., Chen, X., & Guo, Z. (2018). Synthesis and Performance of Tungsten Disulfide/Carbon (WS₂/C) Composite as Anode Material. *Journal of Electronic Materials*, 47(1), 251–260. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5740-1>

30 Chen, Y. M., Yu, X. Y., Li, Z., Paik, U., & Lou, X. W. (2016). Hierarchical MoS₂ tubular structures internally wired by carbon nanotubes as a highly stable anode material for lithium-ion batteries. *Science Advances*, 2(7), 1–9. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600021>

31 Wu, Y. C., & Liu, W. R. (2020). Few-layered MoSe₂ ultrathin nanosheets as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 813, 152074. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152074>

32 de Rezende Neto, A. S., & Seixas, L. (2021). Toward a two-dimensional NbS₂-based electrode for lithium-ion batteries. *International Journal of Quantum Chemistry*, 121(9), 1–7. <https://doi.org/10.1002/qua.26603>

33 Xu, Q.-T., Li, J.-C., Xue, H.-G., & Guo, S.-P. (2018). *Binary iron sulfides as anode materials for rechargeable batteries: Crystal structures, syntheses, and electrochemical performance*. *Journal of Power Sources*, 379, 41–52. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.01.02

34 Walter, M., Zünd, T., & Kovalenko, M. V. (2015). *Pyrite (FeS₂) nanocrystals as inexpensive high-performance lithium-ion cathode and sodium-ion anode materials*. *Nanoscale*, 7(20), 9158–9163. doi:10.1039/c5nr00398a

35 Waldner, P., & Pelton, A. D. (2005). Thermodynamic modeling of the Fe-S system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26(1), 23–38. <https://doi.org/10.1361/15477030522455>

36 Zhu, Y.-J., & Chen, F. (2014). *Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase*. *Chemical Reviews*, 114(12), 6462–6555. doi:10.1021/cr400366s

- 37 Hu, Z., Zhang, K., Zhu, Z., Tao, Z., & Chen, J. (2015). *FeS₂ microspheres with an ether-based electrolyte for high-performance rechargeable lithium batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(24), 12898–12904. doi:10.1039/c5ta02169c
- 38 Zhou, T., Wang, Y., Zhu, Y., Han, T., Zhang, H., & Liu, J. (2022). A novel “caterpillar with eggs” mesostructured iron sulfide as an anode for a Li-ion battery displaying stable electrochemical performance. *Chemical Communications*, 58(10), 1561–1564. <https://doi.org/10.1039/d1cc05421j>
- 39 Zhao, Z., Hu, Z., Jiao, R., Tang, Z., Dong, P., Li, Y., Li, S., & Li, H. (2019). Tailoring multi-layer architected FeS₂@C hybrids for superior sodium-, potassium- and aluminum-ion storage. *Energy Storage Materials*, 22, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.01.022>
- 40 Jin, Q., Liu, J., Zhu, W., Dong, Z., Liu, Z., & Cheng, L. (2018). Albumin-Assisted Synthesis of Ultrasmall FeS₂ Nanodots for Imaging-Guided Photothermal Enhanced Photodynamic Therapy. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(1), 332–340. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16890>
- 41 Nie, X., Luo, S., Yang, M., Zeng, P., Qin, Z., Yu, W., & Wan, Q. (2019). Facile hydrothermal synthesis of nanocubic pyrite crystals using greigite Fe₃S₄ and thiourea as precursors. *Minerals*, 9(5), 1–13. <https://doi.org/10.3390/min9050273>
- 42 Su, Q., Lu, Y., Liu, S., Zhang, X., Lin, Y., Fu, R., & Wu, D. (2018). Nanonetwork-structured yolk-shell FeS₂@C as high-performance cathode materials for Li-ion batteries. *Carbon*, 140, 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.049>
- 43 Zhou, M., He, J., Wang, L., Zhao, S., Wang, Q., Cui, S., Qin, X., & Wang, R. (2019). Corrigendum to “Synthesis of carbonized-cellulose nanowhisker/FeS₂@reduced graphene oxide composite for highly efficient counter electrodes in dye-sensitized solar cells” [Solar Energy 166 (2018)71–79](Solar Energy (2018)166 (71–79), (S0038092X18301105), (10.1016/j.solener.2018.01.089)). *Solar Energy*, 186(July), 145. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.076>
- 44 Wang, Q., Guo, C., Zhu, Y., He, J., & Wang, H. (2018). Reduced Graphene Oxide Wrapped FeS₂ Composite as Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Nano-Micro Letters*, 10(2), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s40820-017-0183-z>
- 45 Li, L., & Ghahreman, A. (2020). Hydrothermal Monodisperse Microspherulite Pyrite: Novel Synthesis Process and Electrochemical Study of Its Oxidation. *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03613>
- 46 Yoder, T. S., Cloud, J. E., Leong, G. J., Molk, D. F., Tussing, M., Miorelli, J., Ngo, C., Kodambaka, S., Eberhart, M. E., Richards, R. M., & Yang, Y. (2014). Iron pyrite nanocrystal inks: Solvothermal synthesis, digestive ripening, and reaction mechanism. *Chemistry of Materials*, 26(23), 6741–6751. <https://doi.org/10.1021/cm5030553>
- 47 Zhang, Z., Qiao, Y., Deng, Q., Jia, M., Liu, D.-H., Dai, D., & Li, B. (2023). Impregnating ultrafine FeS₂ nanoparticles within hierarchical carbon tubes for advanced potassium-ion batteries. *Inorganic Chemistry Frontiers*. <https://doi.org/10.1039/d2qi02393h>

- 48 Wang, F., Zhang, W., Zhou, H., Chen, H., Huang, Z., Yan, Z., ... Kuang, Y. (2019). *Preparation of Porous FeS₂-C/RG Composite for Sodium Ion Batteries*. *Chemical Engineering Journal*, 122549. doi:10.1016/j.cej.2019.122549
- 49 Ouertani, B., Ouerfelli, J., Saadoun, M., Bessaïs, B., Ezzaouia, H., & Bernède, J. C. (2005). *Characterization of FeS₂-pyrite thin films synthesized by sulphuration of amorphous iron oxide films pre-deposited by spray pyrolysis*. *Materials Characterization*, 54(4-5), 431–437. doi:10.1016/j.matchar.2005.01.009
- 50 Zhu, Y., Fan, X., Suo, L., Luo, C., Gao, T., & Wang, C. (2016). Electrospun FeS₂@Carbon fiber electrode as a high energy density cathode for rechargeable lithium batteries. *ACS Nano*, 10(1), 1529–1538. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07081>
- 51 Rhodes, J. M., Jones, C. A., Thal, L. B., & MacDonald, J. E. (2017). Phase-controlled colloidal syntheses of iron sulfide nanocrystals via sulfur precursor reactivity and direct pyrite precipitation. *Chemistry of Materials*, 29(19), 8521–8530. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03550>
- 52 Xiao, Y., Hwang, J. Y., Belharouak, I., & Sun, Y. K. (2017). Na Storage Capability Investigation of a Carbon Nanotube-Encapsulated Fe_{1-x}S Composite. *ACS Energy Letters*, 2(2), 364–372. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.6b00660>
- 53 Yang, R., Wang, C., Li, Y., Chen, Z., & Wei, M. (2022). Construction of FeS₂@C coated with reduced graphene oxide as high-performance anode for lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 918, 116467. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116467>
- 54 Lu, Z., Wang, N., Zhang, Y., Xue, P., Guo, M., Tang, B., Bai, Z., & Dou, S. (2018). Pyrite FeS₂@C nanorods as smart cathode for sodium ion battery with ultra-long lifespan and notable rate performance from tunable pseudocapacitance. *Electrochimica Acta*, 260, 755–761. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.031>
- 55 Zhao, Z., Hu, Z., Jiao, R., Tang, Z., Dong, P., Li, Y., Li, S., & Li, H. (2019). Tailoring multi-layer architected FeS₂@C hybrids for superior sodium-, potassium- and aluminum-ion storage. *Energy Storage Materials*, 22, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.01.022>
- 56 Khabbaz, M., & Entezari, M. H. (2016). Simple and versatile one-step synthesis of FeS₂ nanoparticles by ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.055>
- 57 Zhang, D., Wang, X. L., Mai, Y. J., Xia, X. H., Gu, C. D., & Tu, J. P. (2012). Enhanced electrochemical performance of FeS₂ synthesized by hydrothermal method for lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(4), 263–269. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0393-5>
- 58 Yang, J., Liu, M., Wei, Z., Pan, Z., Qiu, Y., Ye, F., ... Zhang, Y. (2016). Controlling Electrochemical Lithiation/Delithiation Reaction Paths for Long-cycle Life Nanochain-structured FeS₂ Electrodes. *Electrochimica Acta*, 211, 671–678. doi:10.1016/j.electacta.2016.06.0

- 59 Ding, X.-D., Du, C., Li, J.-R., & Huang, X. (2019). FeS₂ Microspheres Wrapped by N-doped rGO from a Fe-Based Ionic Liquid Precursor for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Sustainable Energy & Fuels*. doi:10.1039/c8se00539g
- 60 Yin, W., Li, W., Wang, K., Chai, W., Ye, W., Rui, Y., & Tang, B. (2019). FeS₂@Porous octahedral carbon derived from metal-organic framework as a stable and high capacity anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. doi:10.1016/j.electacta.2019.05.1
- 61 Xu, Q.-T., Xue, H.-G., & Guo, S.-P. (2018). FeS₂ walnut-like microspheres wrapped with rGO as anode material for high-capacity and long-cycle lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*. doi:10.1016/j.electacta.2018.09.1
- 62 Wen, X., Wei, X., Yang, L., & Shen, P. K. (2015). Self-assembled FeS₂ cubes anchored on reduced graphene oxide as an anode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(5), 2090–2096. <https://doi.org/10.1039/c4ta05575f>
- 63 He, J., Li, Q., Chen, Y., Xu, C., Zhou, K., Wang, X., Zhang, W., & Li, Y. (2017). Self-assembled cauliflower-like FeS₂ anchored into graphene foam as free-standing anode for high-performance lithium-ion batteries. *Carbon*, 114, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.001>
- 64 Zhang, Y., Wang, D., Wang, J., Xu, L., Luo, S., Wang, Q., & Liu, X. (2022). Nano-Spherical FeS₂@C as Anode Material for High Performance Lithium-Ion Battery. *SSRN Electronic Journal*, 1–22. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4173918>
- 65 Li, T., Dong, H., Shi, Z., Liu, W., Yue, H., Yin, Y., Li, X., Wu, X., Li, B., & Yang, S.-T. (2022). FeS₂ Nanoparticle/graphene composites for lithium-ion storage with S-vacancy-induced enhanced anode performances. *ACS Applied Nano Materials*, 5(7), 8835–8845. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c00881>
- 66 Dai, L., Xiong, D., Xie, M., Liu, J., & Peng, H. (2024). A new FeS₂/N-C nanoparticle from NH₂-MIL-101 for high performance lithium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 963, 118343. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118343>
- 67 Du, X., Zhao, H., Lu, Y., Zhang, Z., Kulka, A., & Świerczek, K. (2017). Synthesis of core-shell-like ZnS/C nanocomposite as improved anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 228, 100–106. doi:10.1016/j.electacta.2017.01.038 52.
- 68 Liu, X., Tan, J., Li, X., & Zhang, C. (2021). Glucose-Assisted One-Pot Hydrothermal Synthesis of Hierarchical-Structured MoS₂/C Quasi-Hollow Microspheres for High-Performance Lithium Ion Battery. *Polymers*, 13(5), 837. doi:10.3390/polym13050837
- 69 Xu, J., Wang, S., Huang, T., Chen, J., & Li, H. (2022). Three-dimensional amorphous carbon rivet vanadium sulfide enhanced lithium storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 929, 166966. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166966>
- 70 Yang, Y., Hu, W., Liu, F., Li, A., Huang, D., & Zou, R. (2025). Glucose-Assisted Hydrothermal Synthesis of Hierarchical MoS₂/C Structures with Expanded Interlayer

Spacing and 1T/2H Hybrid Phases for Enhanced Lithium and Sodium Storage. <https://doi.org/10.2139/ssrn.5151581>

71 N. Pokhrel, P. Vabbina, N. Pala, Sonochemistry: Science and Engineering, Ultrasonics Sonochemistry (2016) 29, 104–128.

72 Tekin, K., Akalın, M. K., & Şeker, M. G. (2015). Ultrasound bath-assisted extraction of essential oils from clove using central composite design. *Industrial Crops and Products*, 77, 954–960. doi:10.1016/j.indcrop.2015.09.071

73 Tian, Y., Liu, Z., Li, X., Zhang, L., Li, R., Jiang, R., & Dong, F. (2018). The cavitation erosion of ultrasonic sonotrode during large-scale metallic casting: Experiment and simulation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 29–37. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.12.05

74 Ye, N., Yan, T., Jiang, Z., Wu, W., & Fang, T. (2018). A review: Conventional and supercritical hydro/solvothermal synthesis of ultrafine particles as cathode in lithium battery. *Ceramics International*, 44(5), 4521–4537. doi:10.1016/j.ceramint.2017.12.23

75 Saadatkhah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G. S., & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>

76 Zhang, R., & Ulery, B. D. (2018). *Synthetic Vaccine Characterization and Design*. *Journal of Bionanoscience*, 12(1), 1–11. doi:10.1166/jbns.2018.1498

77 Long, J., Nand, A., & Ray, S. (2021). *Application of Spectroscopy in Additive Manufacturing*. *Materials*, 14(1), 203. doi:10.3390/ma14010203

78 David B. Williams, C. Barry Carter *Transmission Electron Microscopy Part 1: Basis* (2009)

79 José Manuel Pingarrón Carrazón, Pedro Sánchez Batanero, *Química electroanalítica Fundamentos y aplicaciones* (2003)

80 Zhang, J., Zhang, H., Wu, J., & Zhang, J. (2013). Techniques for PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis. In *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53688-4.00003-6>

81 Compositos, E. N., Lifepo4, D. E., Capacidad, A., Almacenamiento, D. E., Alta, Y., De Carga, V., La, E. N., En, E., De Materiales, C., Presenta,), Juan, M. C., Garay Marín, D., De Física, I., & Rivera Terrazas, L. (2020). "Cátodo De Batería De Iones De Litio Basado Doctor En Ciencias Benemérita Universidad Autónoma De Puebla.

82 Como, N. D. E. S., Bater, N. D. E., & Litio, A. S. D. E. I. O. N. (2021). *Instituto de Ciencias Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores Posgrado en Dispositivos Semiconductores* (Issue 434686).

83 A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley, 2001., USA: Wiley, 2001.

- 84 Wan, H., Liu, G., Li, Y., Weng, W., Mwizerwa, J. P., Tian, Z., ... Yao, X. (2019). *Transitional Metal Catalytic Pyrite Cathode Enables Ultrastable Four-Electron-Based All-Solid-State Lithium Batteries*. *ACS Nano*. doi:10.1021/acsnano.9b04538
- 85 Vogt, H., Chattopadhyay, T., & Stolz, H. J. (1983). Complete first-order Raman spectra of the pyrite structure compounds FeS₂, MnS₂ AND SiP₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 44(9), 869–873. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(83\)90124-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(83)90124-5)
- 86 Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., & Shen, Z. (2008). Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, 1(4), 273–291. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8036-1>
- 87 Xiong, Q., Teng, X., Lou, J., Pan, G., Xia, X., Chi, H., Lu, X., Yang, T., & Ji, Z. (2020). Design of pyrite/carbon nanospheres as high-capacity cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 40, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.02.005>
- 88 Coats, A. W., & Bright, N. F. (1966). The kinetics of the thermal decomposition of pyrite. *Canadian Journal of Chemistry*, 44(10), 1191–1195. <https://doi.org/10.1139/v66-176>
- 89 Meng, Y. (2006). Polymer/graphite nanocomposites. *Polymer Nanocomposites*, 510–539. <https://doi.org/10.1533/9781845691127.2.510>
- 90 Strambeanu, N., Demetrovici, L., Dragos, D., & Lungu, M. (2014). *Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties*. *Nanoparticles' Promises and Risks*, 3–8. doi:10.1007/978-3-319-11728-7_1
- 91 ZHANG, T., Hong, Z.-Y., Tang, S., Li, W., Inglis, D., Hosokawa, Y., ... Li, M. (2019). Focusing of Sub-micrometer Particles in Microfluidic Devices. *Lab on a Chip*. doi:10.1039/c9lc00785g
- 92 Wan, H., Liu, G., Li, Y., Weng, W., Mwizerwa, J. P., Tian, Z., ... Yao, X. (2019). *Transitional Metal Catalytic Pyrite Cathode Enables Ultrastable Four-Electron-Based All-Solid-State Lithium Batteries*. *ACS Nano*. doi:10.1021/acsnano.9b04538
- 93 Jing, P., Wang, Q., Wang, B., Gao, X., Zhang, Y., & Wu, H. (2020). Encapsulating yolk-shell FeS₂@carbon microboxes into interconnected graphene framework for ultrafast lithium/sodium storage. *Carbon*, 159, 366–377. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.060>
- 94 Yu, Z., Wang, J., Zhang, N., Shin, J., Zheng, Q., Qu, S., He, X., Rockett, A., Yang, H., & Braun, P. V. (2018). Dendritic nanostructured FeS₂-based high stability and capacity Li-ion cathodes. *RSC Advances*, 8(68), 38745–38750. <https://doi.org/10.1039/c8ra07606e>
- 95 Yin, L., Cheng, R., Song, Q., Yang, J., Kong, X., Huang, J., Lin, Y., & Ouyang, H. (2019). Construction of nanoflower SnS₂ anchored on g-C₃N₄ nanosheets composite as highly efficient anode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 293, 408–418. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.020>

- 96 Kraft, L., Habedank, J. B., Frank, A., Rheinfeld, A., & Jossen, A. (2020). Modeling and Simulation of Pore Morphology Modifications using Laser-Structured Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(1), 013506. <https://doi.org/10.1149/2.0062001jes>
- 97 Huang, S. C., Tseng, K. H., Liang, J. W., Chang, C. L., & Pecht, M. G. (2017). An online SOC and SOH estimation model for lithium-ion batteries. *Energies*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/en10040512>
- 98 Zhang, D., Mai, Y. J., Xiang, J. Y., Xia, X. H., Qiao, Y. Q., & Tu, J. P. (2012). FeS₂/C composite as an anode for lithium ion batteries with enhanced reversible capacity. *Journal of Power Sources*, 217, 229–235. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.11
- 99 Fong, R. (1989). *Electrochemistry of Pyrite-Based Cathodes for Ambient Temperature Lithium Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(11), 3206. doi:10.1149/1.2096426
- 100 Zhang, S. S. (2015). *The redox mechanism of FeS₂ in non-aqueous electrolytes for lithium and sodium batteries*. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(15), 7689–7694. doi:10.1039/c5ta00623f

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Luis Sergio Rivera Aguilar

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Especialidad en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE FeS_2/C POR ULTRASONIDO, SU EVALUACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS DE ION LITIO

EDAD: 28 años

Campo de Estudio: Ingeniería Química, Electroquímica, Química de los Materiales

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Monterrey, Nuevo León el 8 octubre de 1996, hijo de Luis Natividad Rivera Estrada y Rosa Isela Aguilar Montoya. Hermano mayor de David Alejandro

Educación:

Egresado del Centro de Investigación y Desarrollo en Educación Bilingüe (CIDEB) en 2014.

Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Ingeniero Químico en 2020.

Información laboral:

Empleo obtenido como Laboratorista Químico en Esmaltes y Engobes para azulejos Daltile en 2023.

Empleo obtenido como Laboratorista Ambiental en EHS Labs en 2024