

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS ACTIVAS
DE ANÁLOGOS DEL AZUL DE PRUSIA, $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, PARA LA
CONFORMACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS HÍBRIDAS DE
ESTADO SÓLIDO

POR
IVAN GERARDO MORALES CRUZ

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

Octubre 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
ACTIVAS DE ANÁLOGOS DEL AZUL DE PRUSIA, $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$,
PARA LA CONFORMACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS
HÍBRIDAS DE ESTADO SÓLIDO

POR
IVAN GERARDO MORALES CRUZ

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

Octubre 2025

ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
ACTIVAS DE ANÁLOGOS DEL AZUL DE PRUSIA, $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$,
PARA LA CONFORMACIÓN DE MEMBRANAS ELECTROLÍTICAS
HÍBRIDAS DE ESTADO SÓLIDO

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

Director

Dr. Edgar González Juárez

Codirector

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Revisor

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega

Revisor

Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez

Revisor

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo brindado a través de la beca con número CVU 1342476. Extiendo también mi gratitud a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por facilitarme el uso de sus instalaciones y equipos durante el desarrollo de esta tesis, así como al Centro de Investigación en Química Aplicada por ofrecerme la oportunidad de realizar una estancia de investigación.

Agradezco a mi director de tesis, el Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes, por su asesoría y tiempo invertido en este proyecto de investigación. También a mi codirector, el Dr. Edgar González Juárez por todo el apoyo y consejos dados.

A los doctores que forman parte de mi comité de tesis, la Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega, la Dra. Nora Aleyda García Gómez, y a el Dr. Víctor Manuel Jiménez Pérez.

También, quiero agradecer a todos mis grandes amigos que he hecho en la maestría tales como Luis Antonio Solís Balderas, gracias por tu guía y consejos amigo, también a Alfredo por apoyarme en todas mis dudas, gracias Myrthala Garza Hernández por haber sido tan buena conmigo, igual Cecilia Burgos por alegrarme los días que pasamos juntos, y muchas gracias por ser buenos amigos Rubén, Samuel, Roel, Luis Fernando, Luis Fernando Marín, Yerald, Eduardo, Patrick y Clary.

DEDICATORIAS

Este trabajo se lo dedico a mi padre José Gerardo Morales Encina que con su ejemplo me enseñó a cómo afrontar la vida, te quiero mucho papá.

A mi madre Raquel Cruz Martínez que con su gran cariño me apoya en todo lo que hago, te quiero mucha mamá.

A mi amada novia Alondra Badillo, que siempre está conmigo en las buenas y en las malas.

ÍNDICE

Capítulo	Página
1	Introducción
1.1	Breve Revisión del Estado del Arte.....1
1.2	Planteamiento del Problema.....3
1.3	Antecedentes.....4
1.4	Hipótesis.....5
1.5	Objetivos de la Investigación.....5
2	Marco Teórico.
2.1	Características estructurales, químicas y físicas de los materiales clave.....7
2.2	Métodos de síntesis y fabricación.....9
2.3	Identificación de Vacíos y Oportunidades de Investigación.....11
2.4	Conclusión del Capítulo.....12
3	Metodología
3.1	Introducción.....13
3.2	Materiales y reactivos.....13
3.3	Procedimiento de la síntesis.....13
3.4	Métodos de Caracterización.....15
3.5	Conclusión de la metodología.....19
4	Resultados y Discusión
4.1	Caracterización estructural y morfológica.....20
4.2	Caracterización electroquímica.....28
4.3	Desempeño en celdas de baterías de iones de sodio.....36
5	Conclusiones40
6	Referencias42

LISTA DE FIGURAS

Título	Página
Figura 1. Tres etapas del proceso de fuga térmica. Etapa 1: Comienzo del sobrecalentamiento. Etapa 2: Acumulación de calor y liberación de gases. Etapa 3: Combustión y explosión.....	1
Figura 2. Ilustración de los principales caminos para el movimiento iónico en un material electrolítico compuesto de polímeros y cerámicos.....	2
Figura 3. El mecanismo de transporte iónico por medio de saltos desde un grupo polar a otro es facilitado por el aumento de la movilidad segmentaria de las cadenas de PEO.....	8
Figura 4. Ilustración esquemática de la estructura de PBA y el camino de difusión de Na ⁺	9
Figura 5. Preparación electrolito de estado sólido mediante el método de fundición por solución y sus desventajas.....	10
Figura 6. Pasos clave en la síntesis de compuestos análogos de Prusia.....	11
Figura 7. Esquema de la síntesis de Mn-PB.....	14
Figura 8. Esquema de la preparación de las membranas.....	15
Figura 10. Difractómetro de Rayos-X, Bruker AXS, D2 Phaser, Fuente es Cobre, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$	15
Figura 11. Analizador térmico diferencial, Shimadzu.....	16
Figura 12. Potenciostato Biologic VMP3.....	16
Figura 13. Esquema de acomodo de la celda para el experimento de EIS para medir conductividad iónica.....	18
Figura 14. Ciclador de la marca Neware, para pruebas de ciclado profundo y ciclado variable rápido.....	18
Figura 15. Patrón de difracción del material sintetizado.....	20
Figura 16. Microscopia SEM del material sintetizado.....	21
Figura 17. Estudio EDS del material sintetizado.....	21
Figura 18. Difractogramas de las membranas $x\text{NaClO}_4$ ($x=0,10,20,30,40$) en la formula $(1-x)(90\text{PEO}/10\text{PVDF})-x\text{NaClO}_4$ en porcentaje peso.....	22
Figura 19. Patrón DRX de las membranas comparado con la ficha de del Mn-PB.....	23

Figura 20. Termogramas de todas las membranas preparadas, las membranas con Mn-PBA, tienen 30% wt NaClO ₄ como una cantidad fija.....	26
Figura 21. Resistividad de membranas sin Mn-PBA variando el porcentaje en peso de NaClO ₄	28
Figura 22. Optimización de la cantidad de sal adicionada a la membrana base.....	29
Figura 23. Resistividad de las membranas con Mn-PB.....	30
Figura 24. Optimización de la conductividad variando la cantidad de Mn-PB...30	
Figura 25. Gráfica de Arrhenius de las membranas con Mn-PB.....	31
Figura 26. Cronoamperometría de SPE-7.....	32
Figura 27. LSV de las membranas con Mn-PB.....	33
Figura 28. Voltametría cíclica de las membranas con Mn-PB con electrodos bloqueantes a una velocidad de barrido de 10 mV/s.....	34
Figura 29. Cronoamperometrías de celdas simétricas a) 0 wt% Mn-PBA y b) 7 wt% Mn-PBA, las impedancias de la celda antes (puntos negros) y después (puntos rojos) de la polarización están dentro de las figuras.....	35
Figura 30. voltametría cíclica de la celda con configuración Na SPE-7 Na ₂ MnFe(CN) ₆ a una velocidad de 0.25 mV/s con una ventana de potencial de 2 a 4 Volts.....	36
Figura 31. Perfiles de carga y descarga galvanoestáticas de baterías de sodio, con la configuración Na SPE-7 Na ₂ MnFe(CN) ₆ a varias densidades de corriente.....	37
Figura 32. Ciclado variable lento, con densidades de corriente de 20, 50, 100, 200 y 500 mA/g.....	28
Figura 33. Perfil de ciclado profundo a 50 mA/g hasta un total de 70 ciclos galvanoestáticas a una celda con la configuración Na SPE-7 Na ₂ MnFe(CN) ₆	39

LISTA DE TABLAS

Título	Página
Tabla 1. Análisis de las principales señales de difracción tanto de los materiales como de las membranas obtenidas, considerando el ángulo de Bragg (2θ), la anchura a media altura (FWHM), el tamaño de cristalito (L) y la intensidad máxima (I).....	25
Tabla 2. Porcentaje de cristalización de las diferentes membranas preparadas.....	25
Tabla 3. Análisis cuantitativo de los datos del DTA sobre el porcentaje de cristalización de las diferentes membranas preparadas.....	27
Tabla 4. Ventana de estabilidad electroquímica de las membranas preparadas SPE (0-10).....	33

NOMECLATURA

Mn-PBA.....	Ferrocianuro de Manganeso y Sodio
SPE.....	Electrolito Polimérico Sólido
PEO.....	Óxido de Polietileno
PVDF.....	Polifluoruro de Vinilideno

1 Introducción

1.1 Breve Revisión del Estado del Arte.

La creciente demanda global de sistemas de almacenamiento de energía ha impulsado la investigación en nuevas tecnologías de baterías recargables que superen las limitaciones de los sistemas convencionales basados en litio. En este contexto, las baterías de ion sodio emergen como una alternativa prometedora debido a la abundancia y bajo costo de este elemento en comparación con el litio. Sin embargo, el desarrollo de electrolitos de estado sólido eficientes y estables sigue siendo un desafío crucial para mejorar la seguridad y rendimiento de estas baterías. ¹

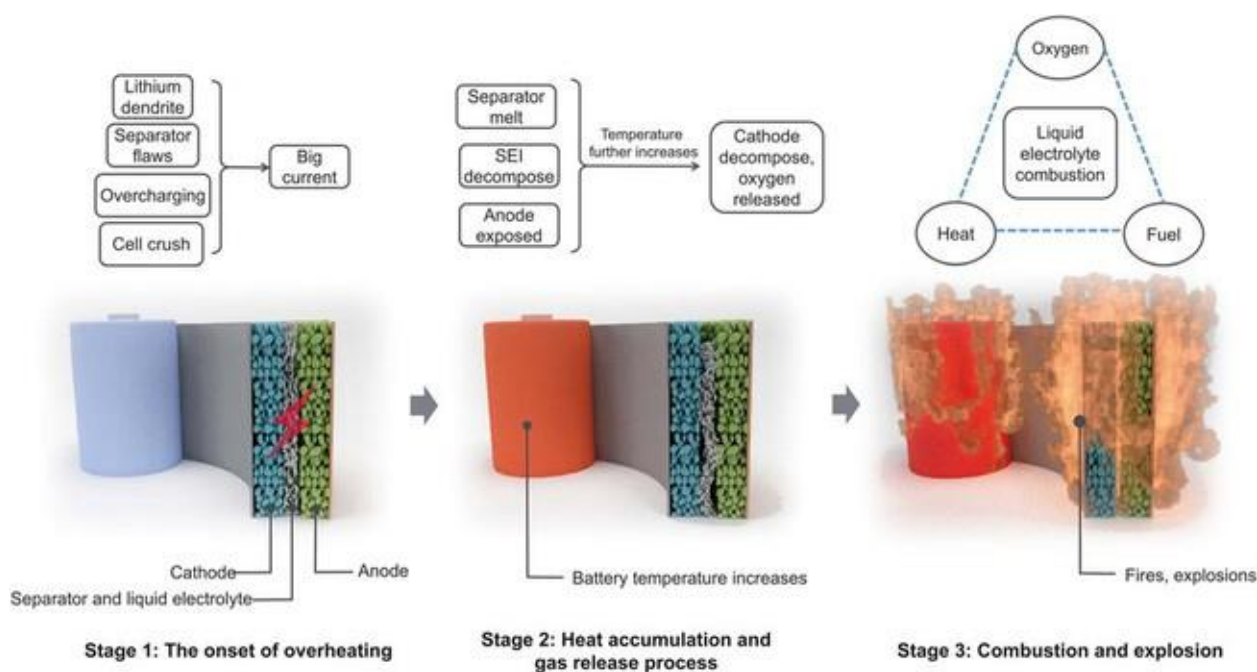


Figura 1. Tres etapas del proceso de fuga térmica. Etapa 1: Comienzo del sobrecalentamiento. Etapa 2: Acumulación de calor y liberación de gases. Etapa 3: Combustión y explosión. ²

Con el fin de lograr el desarrollo sostenible, se deben hacer grandes esfuerzos para desarrollar energía libre de carbono, por ejemplo, energía solar, eólica, mareomotriz, etc. Sin embargo, estas fuentes de energía renovable están limitadas por condiciones de intermitencia y aleatoriedad. Por lo tanto, para garantizar la energía continua para los consumidores, el desarrollo de sistemas

estacionarios de almacenamiento de energía es de vital importancia. Entre varios sistemas de almacenamiento de energía, el almacenamiento de energía electroquímica se ha convertido en el dispositivo de almacenamiento de energía de última generación debido a sus ventajas de baja inversión, alta eficiencia y aplicación flexible.³ A partir de las contribuciones de tres premios Nobel en baterías recargables de iones de litio (LIB), Sony Corporation lanzó la primera LIB disponible comercialmente en 1991.⁴ Desde entonces, las baterías de iones de litio se han convertido en uno de los suministros de energía más importantes para la electrónica portátil, los vehículos eléctricos, los campos de almacenamiento de energía estacionarios y los dispositivos electrónicos portátiles debido a su peso ligero, ciclo de vida largo, alta densidad de energía, efectos sin memoria, baja autodescarga y respeto al medio ambiente.

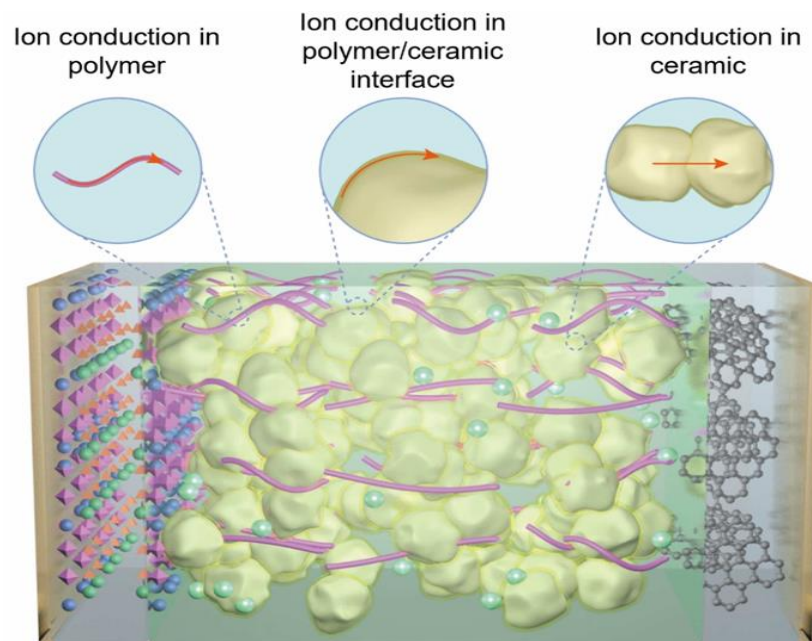


Figura 2. Ilustración de los principales caminos para el movimiento iónico en un material electrolítico compuesto de polímeros y cerámicos.⁵

Sin embargo, con la rápida expansión de la demanda de LIB en todo el mundo, el precio de los materiales que contienen Li se ha disparado desde 2015.⁶ Esto se atribuye en parte a la escasez de recursos y a la distribución geográfica

desigual de las fuentes de litio.⁷ En consecuencia, la exploración de sistemas de almacenamiento de energía electroquímica de próxima generación es un tema importante y urgente para el desarrollo del almacenamiento y la conversión de energía sostenible en la era posterior al litio, y los investigadores hacen grandes esfuerzos para explorar y desarrollar alternativas más sostenibles con ventajas más baratas y de alto rendimiento. Las baterías recargables de iones de sodio (SIB) son alternativas prometedoras a las LIB debido a la alta abundancia natural, el bajo costo de producción y los componentes internos idénticos y el principio de carga-descarga a las LIB, especialmente adecuados para sistemas donde la densidad de energía no es muy crítica.⁸ En los campos del SIB, la mayor parte de los esfuerzos de investigación se han centrado en la búsqueda y mejora de materiales electroactivos.⁹ Sin embargo, para que esta tecnología tenga éxito, también es necesario tener en cuenta y desarrollar todos los demás componentes de la batería. Entre todos, los más importantes son los electrolitos.

El electrolito es uno de los componentes clave de las baterías de iones de sodio/litio, ya que es responsable del transporte iónico. Actualmente, los electrolitos líquidos (LE) son los electrolitos más utilizados actualmente debido a sus altas conductividades iónicas ($>10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)⁹ y su buen contacto con los materiales de los electrodos. Sin embargo, las baterías convencionales de iones de sodio líquido están plagadas de graves riesgos de seguridad, como aparece en la figura 1, como alta volatilidad, inflamabilidad y fugas, reacciones secundarias graves entre electrodos y electrolitos, e inevitables problemas de dendritas de sodio. En el caso de las baterías de iones de litio/sodio, los electrolitos poliméricos se han considerado como el mejor candidato para sustituir a los electrolitos líquidos debido a su buena estabilidad térmica, su amplia ventana electroquímica y su reducción del riesgo de fuga de la solución electrolítica.¹⁰ Sin embargo, las conductividades iónicas de baja temperatura ambiente de los electrolitos de polímeros sólidos (SPE) y el rendimiento interfacial deficiente limitan su aplicación práctica.¹¹

1.2 Planteamiento del Problema o Justificación

Los materiales estudiados en esta tesis cuentan con un gran potencial para mejorar el rendimiento de las baterías de iones de sodio las cuales acaparan un gran interés debido a que son más económicas que las de litio ya que el sodio es más abundante y accesible que el litio y el cobalto.¹ Hay evidencia de que el material, ferrocianuro de manganeso y sodio, presenta baja toxicidad.¹² Las posibles aplicaciones de este tipo de materiales están en estaciones de energía renovable intermitentes como pueden ser plantas solares o eólicas.

1.3 Antecedentes

Ya que los polímeros tienen conductividad baja de por sí, la mejor manera de aumentar esta propiedad es la adición de nanorellenos, como aparece en la figura 2, para que reduzca la cristalinidad del polímero y agreguen un mecanismo de conducción más, también un efecto beneficioso es que agregar las nanopartículas aumenta la porosidad de las membranas, lo que aumenta significativamente la absorción de un electrolito líquido, esto es muy importante ya que el electrolito líquido es el mejor tipo conductor posible. El agregar electrolito líquido en una membrana hace que se produzca un gel que es mucho más seguro que simplemente usar el electrolito líquido sin ningún aditivo.

Wang et al. adicionaron nanopartículas activas de $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ para reducir la cristalinidad y la porosidad de la matriz polimérica (PVDF-HFP/PMMA/TPU), descubriendo que el 4% de peso de nanopartículas en la matriz era la opción óptima para alcanzar el valor más alto de absorción del electrolito líquido (NaClO_4) y la conductividad iónica total.¹³

Mao et al. emplearon nanopartículas conductoras de sodio β -alúmina en GPE basado en PVDF-HFP/PMMA. Se ha reportado que el GPE con 4 % en peso de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene una alta conductividad iónica de $2.39 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ y una amplia ventana de estabilidad electroquímica de hasta 5.04 V (Vs. Na/ Na^+). La batería $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \parallel \text{GPE} \parallel \text{Na}$ ensamblada puede mantener una relación del 85% de la capacidad de descarga inicial después de 300 ciclos a 0.5° C .¹⁴

Mishra et al. informaron del electrolito de polímero de gel poroso con la dispersión de rellenos activos de NaAlO₂. Este GPE compuesto mejoró significativamente el rendimiento de las características electroquímicas de los electrolitos, incluida la conductividad iónica ($0,68 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente), el número de transferencia de iones Na⁺ (~0,45) y la ventana de estabilidad electroquímica (~4,1 V, frente a Na/Na⁺).¹⁵

Los análogos de azul de Prusia (PBA) son usados como cátodos, pero recientes investigaciones descubrieron que unos tipos específicos de PBA son buenos conductores de iones de sodio.

Kim et al. hicieron pruebas de conductividad a varios análogos de azul de Prusia. En ese estudio, compararon los efectos de cinco iones diferentes de metales de transición coordinados con N, específicamente Mn, Co, Fe, Ni y Cu-PBA (denominados colectivamente 5-PBA), para analizar la influencia de estos iones en la conductividad de Na⁺ de sus PBA. Donde el resultado fue que Mn-PBA obtuvo la mayor conductividad iónica. Este mismo grupo de investigación propuso un método de síntesis de nanopartículas de Mn-PBA, donde obtuvieron un diámetro de partícula promedio de 200 nm.¹⁶

1.4 Hipótesis

Las nanopartículas de Mn-PBA provocarán una reducción en el grado de cristalinidad de la matriz (PEO/PVDF). Asimismo, se prevé que estas nanopartículas actúen como un medio adicional para el transporte de iones sodio. Además, se espera que no existan problemas de interfase con los electrodos y que la conductividad total se encuentre dentro del rango reportado para otros electrolitos poliméricos en gel (GPEs).

1.5 Objetivos de la Investigación

El objetivo principal de esta tesis es investigar una estrategia para mejorar las propiedades electroquímicas y aumentar la seguridad de la parte electrolítica de

las baterías de sodio mediante la incorporación de nanopartículas activas en una matriz polimérica.

Los objetivos específicos son los siguientes:

1. Analizar la literatura científica actual sobre electrolitos de estado sólido para baterías de ion sodio, identificando los avances, desafíos y tendencias en la investigación.
2. Seleccionar y sintetizar nanopartículas con potencial para mejorar las propiedades de los electrolitos de estado sólido
3. Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y químicas de las nanopartículas sintetizadas mediante técnicas como microscopía electrónica, Difracción de rayos X, y técnicas de análisis térmico.
4. Evaluar las propiedades electroquímicas de los electrolitos modificados, incluyendo la conductividad iónica, la estabilidad electroquímica y la capacidad de retención de carga.
5. Ensamblar celdas de batería de ion sodio utilizando los electrolitos modificados, para evaluar su desempeño en términos de capacidad, ciclabilidad y eficiencia.
6. Investigar el impacto de la presencia de nanopartículas activas en la interfaz electrodo-electrolito y su influencia en la cinética de reacción.
7. Proponer aplicaciones prácticas de los electrolitos de estado sólido mejorados para baterías recargables de ion sodio.

2 Marco Teórico.

Los temas que se discutirán son los siguientes; características químicas, estructurales y físicas de los materiales que van a ser claves en el material compuesto final, síntesis de las nanopartículas de Ferrocianuro de Manganeso y Sodio, método de preparación de las membranas electrolíticas (SPE), por último, se hablará de las áreas de oportunidad en la investigación actual en este campo.

2.1 Características estructurales, químicas y físicas de los materiales clave

2.1.1 Óxido de polietileno (PEO)

Las SPEs y GPEs basadas en PEO son las más comúnmente estudiadas en baterías de iones de litio (LIBs) debido a su alto poder de solvatar sales de litio y excelente compatibilidad con los electrodos de litio. El problema con estos polímeros es que los SPEs basados en PEO sufren de una baja conductividad iónica de 10^{-6} – 10^{-8} S·cm⁻¹ o menos a temperatura ambiente.¹⁷ Vignarooban K. et al. prepararon los electrolitos poliméricos en gel basados en el polímero PEO como anfitrión y la sal iónica NaClO₄, utilizando una mezcla de solventes EC/PC como plastificante. Cuando la composición optimizada de PEO:NaClO₄:EC:PC fue 7:13:40:40 en peso, el GPE exhibió una ultra alta conductividad iónica de 9.5×10^{-3} S·cm⁻¹ a temperatura ambiente.¹⁸ Sin embargo, el PEO con plastificantes líquidos comunes pierde resistencia mecánica y estabilidad térmica, lo que afecta el rendimiento de la batería.¹⁷

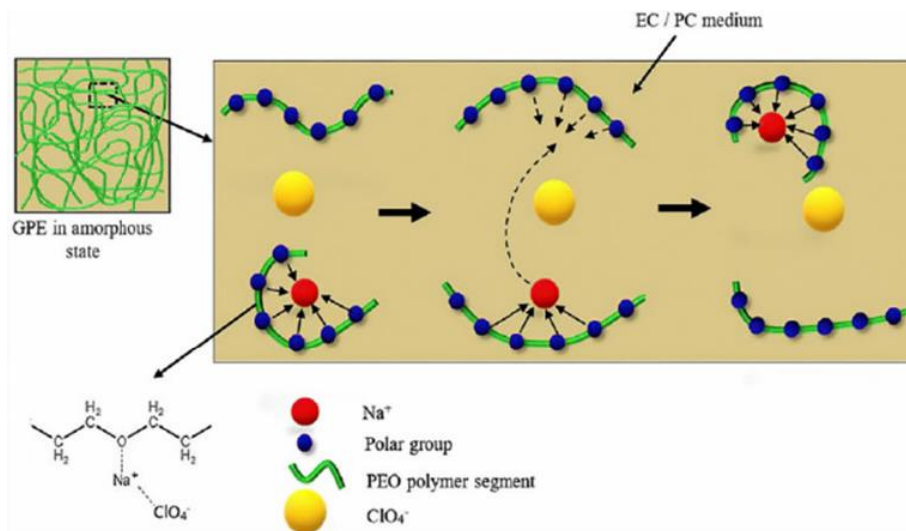


Figura 3. El mecanismo de transporte iónico por medio de saltos desde un grupo polar a otro es facilitado por el aumento de la movilidad segmentaria de las cadenas de PEO.¹⁵

2.1.2 Fluoruro de polivinilideno (PVDF)

Con las unidades repetitivas de $-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$, el PVDF tiene las siguientes características: (1) buenas propiedades de película; (2) alta constante dieléctrica ($\epsilon = 8.4$), lo que ayuda a facilitar la disolución de sales en el polímero; (3) alta temperatura de transición vítrea; y (4) un grupo fuertemente electronegativo $-\text{C}-\text{F}-$, que hace que el PVDF exhiba alta estabilidad química y electroquímica. El PVDF es fácilmente soluble en disolventes orgánicos convencionales, y las membranas poliméricas basadas en PVDF pueden prepararse fácilmente por el método de fundición en solución o electrohilado. El grupo de Janakira utilizó la técnica de electrohilado para combinar diferentes sales y disolventes con PVDF para mejorar el rendimiento de los GPEs.¹⁹

2.1.3 Nanopartículas de $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$

Los PBAs (Prussian Blue Analogue) tienen una estructura cristalina de marco abierto que incorpora iones de metales de transición y aniones CN^- , diferenciándose de los marcos convencionales de SE que comprenden aniones como azufre, oxígeno, cloro y otros. Las estructuras únicas de los PBAs, formadas por la combinación de iones de metales de transición y aniones CN^- ,

como se muestra en el figura 4, influyen en el tamaño del cristal, la difusión de cationes y el potencial electroquímico. Es ventajoso seleccionar iones de metales de transición adecuados que concuerden con los aniones CN^- . Sin embargo, los PBAs suelen ser difíciles de usar como SEs debido a las reacciones redox que demuestran los iones de metales de transición coordinados con C (Fe, Mn, Cr y Co) dentro del rango de voltaje típico de la mayoría de las baterías de iones de litio y sodio.¹⁶

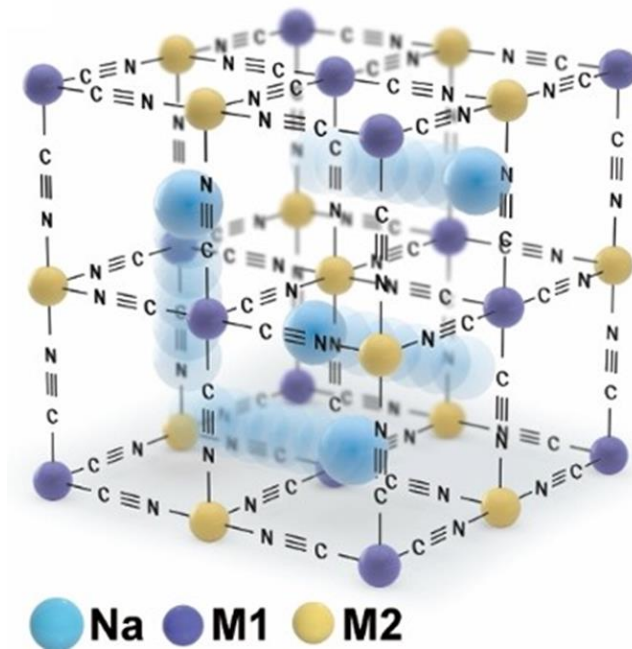


Figura 4. Ilustración esquemática de la estructura de PBA y el camino de difusión de Na^+ .¹⁶

2.2 Métodos de síntesis y fabricación

2.2.1 Preparación de la membrana por el método de fundición por solución

El proceso esquematizado de este método se muestra en la Figura 5. Primero, el polímero y las sales de metales alcalinos se disuelven en un disolvente orgánico (como acetonitrilo y N,N-dimetilformamida). Luego, la solución precursora obtenida se vierte en un molde o se vierte sobre una superficie plana. Después de que el disolvente se elimina mediante evaporación térmica, se obtienen películas de electrolito polimérico que se usan para ensamblar baterías de estado

sólido. Las propiedades de los electrolitos poliméricos (*PEs*) se pueden ajustar mediante la matriz polimérica o las sales en los métodos *ex-situ*, aunque generalmente implican procesos complejos y requieren disolventes orgánicos. Una ventaja de este método es el relativo bajo costo y la sencillez del método en sí ya que no necesita de equipos ni materiales especializados, por lo que es escalable industrialmente. Las desventajas de esta técnica son que las reacciones secundarias entre los disolventes residuales y los electrodos pueden llevar a propiedades electroquímicas pobres. Además, el contacto en puntos discretos resultará en una baja utilización de los materiales activos, lo que empeorará en los electrodos con alta carga de masa.²⁰

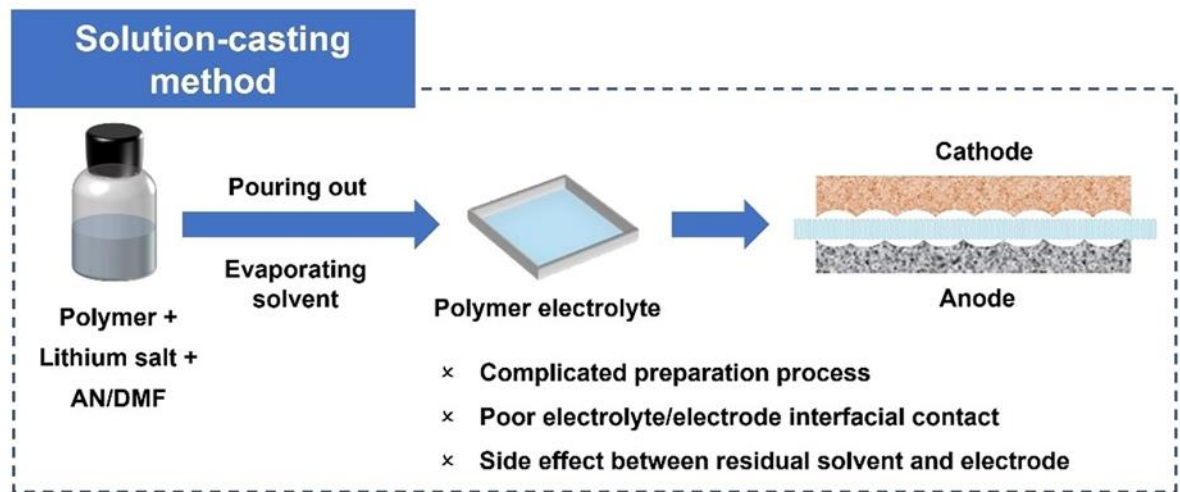


Figura 5. Preparación electrolito de estado sólido mediante el método de fundición por solución y sus desventajas.²¹

Síntesis de las nanopartículas de ferrocianuro de manganeso y sodio por medio de coprecipitación

La síntesis de materiales de PBAs para la investigación de SIBs (baterías de iones de sodio) principalmente involucra dos métodos principales: coprecipitación e hidrotermal. Además, también se estudian métodos como molienda mecánica con bolas, electrodeposición, microemulsión y técnicas asistidas por microondas.²¹ Entre estos métodos, la técnica de coprecipitación se considera la más prometedora para la producción a escala industrial de PBAs. La reacción de

precipitación de PBAs es extremadamente rápida, lo que da lugar a la nucleación, crecimiento y agregación de cristales antes de alcanzar una sobresaturación uniforme en el reactor. Este campo de sobresaturación desigual genera diferentes fuerzas impulsoras, que afectan las características estructurales fundamentales de los productos y dan lugar a la formación de defectos de vacancia en los cristales y agua coordinada.²²

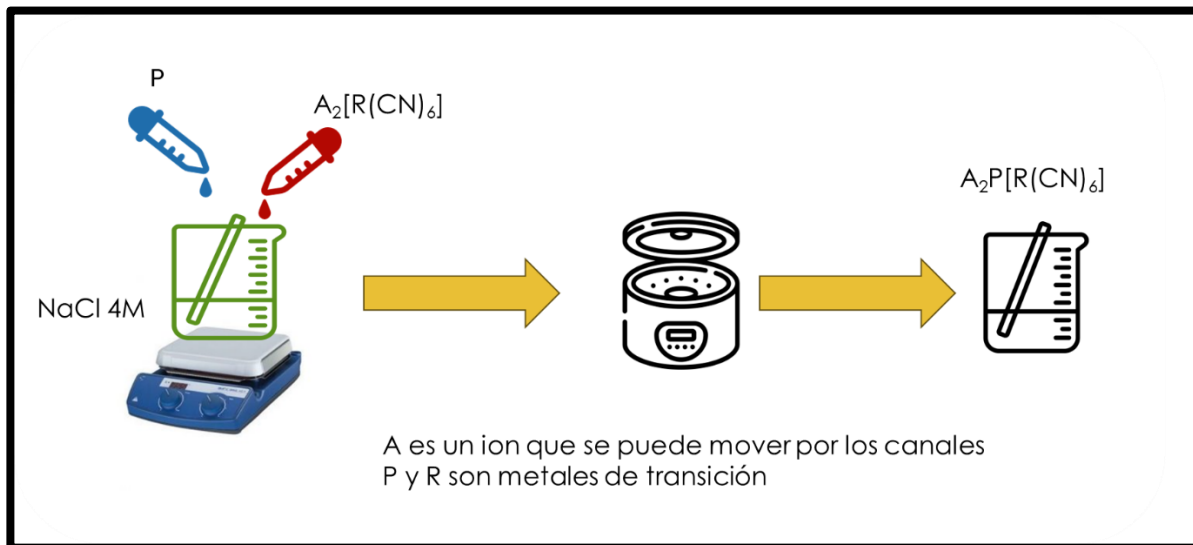


Figura 6. Pasos clave en la síntesis de compuestos análogos de Prusia.

2.3 Identificación de Vacíos y Oportunidades de Investigación

En la actualidad, aún no se ha estudiado la interacción entre estas nanopartículas (ferrocianuro de manganeso y sodio) y la membrana polimérica del óxido de polietileno y el PVDF. También, es de interés investigar el efecto de la sinergia entre estos materiales en el desempeño electroquímico como pueden ser la conductividad iónica, la amplitud de la ventana electroquímica, el número de transporte de iones de sodio, así como su efecto en la ciclabilidad, estabilidad y eficiencia en la batería completa. Otro aspecto interesante es el efecto electroquímico que tengan las nanopartículas en la interfaz membrana-electrolito. Dado que el óxido de polietileno es un gran disolvente de sales de sodio y el PVDF ha sido estudiado como copolímero en una gran cantidad de membranas

para el mejoramiento de las propiedades mecánicas, prometen ser una matriz idónea para el soporte de estas nanopartículas.²³ Este material inorgánico presenta una alta conductividad iónica junto con un método de síntesis relativamente barato y fácilmente escalable. Este electrolito compuesto promete ser una revolución en cuanto a tener un equilibrio entre buenas propiedades electroquímicas y sostenibilidad ambiental junto con un costo de producción muy competitivo.

2.4 Conclusión del Capítulo

En base a lo que vimos en el presente capítulo podemos discernir el porque las propiedades de los materiales elegidos son claves para los objetivos de este proyecto de investigación. También, pudimos visualizar que método es el más importante para la preparación de la membrana polimérica y de la síntesis de las nanopartículas que se agregaron a la membrana, además de que se evaluó las ventajas y desventajas de cada uno.

Capítulo 3 Metodología

3.1 introducción

El enfoque general de esta tesis se centra en el desarrollo de un electrolito de estado sólido reforzado con nanopartículas activas, las etapas principales en la ruta experimental son la síntesis de las partículas de ferrocianuro de manganeso y sodio, preparación de disolución de la membrana base, incorporación de las nanopartículas en la disolución polimérica, corte y preparación de muestras estándar, caracterización de las membranas y por último la evaluación de celdas electroquímicas, estas etapas proporcionan una visión general desde la síntesis de los materiales hasta su aplicación, asegurando que las membranas cumplan los objetivos de esta tesis.

3.2 Materiales y reactivos

Los materiales que se van a utilizar son el Óxido de Polietileno ($M_v=900,000$) el cual fue comprado de Sigma Aldrich, Polifluoruro de Vinilideno de Alfa Aesar, Acetonitrilo de CTR (99.977%), Ferrocianuro de sodio decahidratado ($\geq 98.0\%$), Nitrato de manganeso Sigma Aldrich (98%).

3.3 Procedimiento de la síntesis

Se realizaron dos soluciones de manera paralela: una es el ferrocianuro de sodio disuelto en agua desionizada con una concentración de 0.03 M, la otra solución consta de nitrato de manganeso disuelto en el mismo solvente con una concentración de 0.06 M, se busca una relación 1:2 para que garantizar que el manganeso se adhiera perfectamente a los ferrocianuros, estas dos soluciones se vierten por goteo a una solución de cloruro de sodio 4 M, aclarar que todo esto es dentro de una caja de atmosfera controlada, la disolución se dejó en agitación magnética y a temperatura ambiente por 3 horas, después se pasó a centrifugar

y se realizaron dos lavados con agua y etanol, posteriormente el precipitado se secó en un horno de vacío a 60 °C por 24 horas.

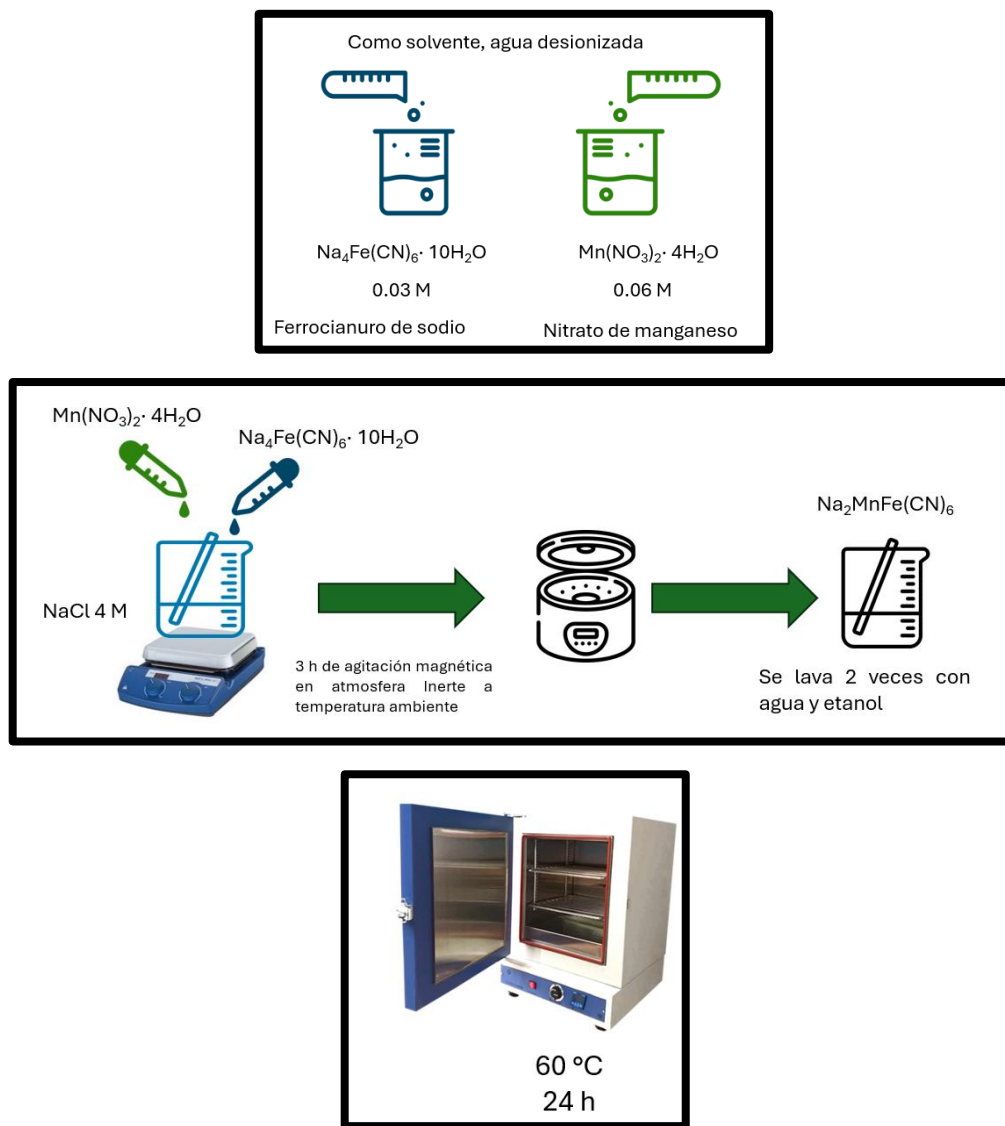


Figura 7. Esquema de la síntesis de Mn-PB.

La membrana se preparó pesando 450 mg de PEO y 50 mg de PVDF estas cantidades se disolvieron en 10 mL de acetonitrilo posteriormente se agregaron 10, 20, 30 y 40 wt% de Perclorato de Sodio para evaluar que formulación posee una mejor conductividad teniendo como etiqueta PEM (0-40), por último se variará la cantidad de nanopartículas en la membrana siendo 0, 5, 7, 10 wt% las cantidades a evaluar, teniendo como etiqueta SPE (0-10), la suspensión

resultante se dejará en agitación a 50 °C por 24 horas posteriormente esta se depositó en un plato petri y se dejó en un horno de vacío a 60 °C por 24 horas. La membrana resultante se cortará con un sacabocados de 1.5 cm de diámetro.

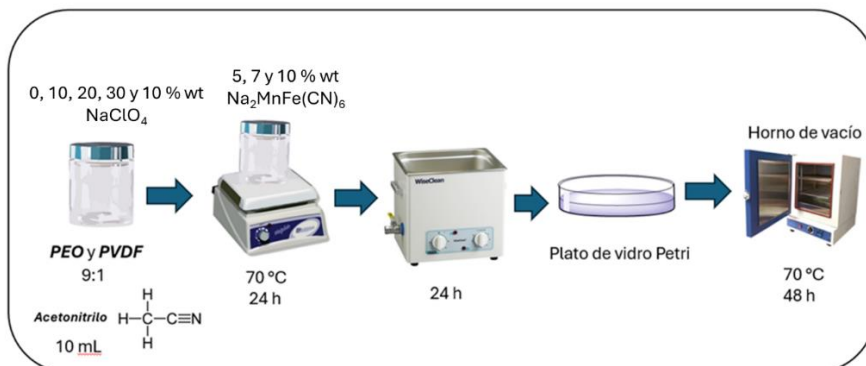


Figura 8. Esquema de la preparación de las membranas.

3.4 Métodos de Caracterización

Se caracterizarán la morfología y la estructura cristalina de las nanopartículas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (Bruker AXS D2 PHASER), con el cual se hizo un barrido de 10-35° en 2θ.

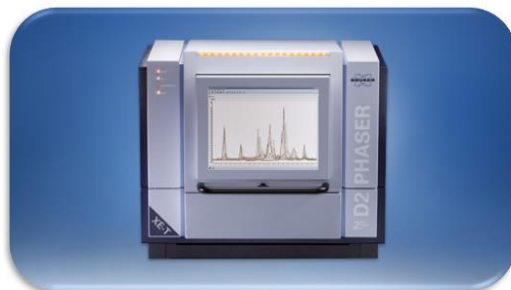


Figura 10. Difractómetro de Rayos X, Bruker AXS, D2 Phaser, Fuente es Cobre, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.

El análisis térmico se realizó en Analizador Térmico Diferencial, Shimadzu, DTA-50, en un rango de 35 a 100 grados Celsius, Atmosfera N₂, 2 mL/min y Velocidad de calentamiento 10°C/min.



Figura 11. Analizador térmico diferencial, Shimadzu.

La caracterización electroquímica del material compuesto se llevó a cabo en un potencióstato, marca Biologic y modelo VMP3 con él se realizó impedancia electroquímica, cronoamperometría, Voltametría Cíclica y Lineal.



Potenciostato/
Galvanostato
Biologic VMP3

Figura 12. Potenciostato Biologic VMP3.

Primero se midió el número total de transporte de iones mediante cronoamperometría se utilizó una celda simétrica donde la membrana estuvo entre 2 electrodos de bloqueo de acero inoxidable se aplicó un voltaje constante de 0.75 V. Para el número de transporte del ion sodio se utilizó una celda simétrica donde la membrana estuvo entre 2 electrodos de sodio metálico, se realizó un estudio de impedancia combinado con una polarización, primero se

hizo un barrido de impedancia de 100kHz hasta 1Hz con un voltaje DC = 0 V y AC = 10 mV luego se aplicó un pequeño voltaje constante de 20mV durante una hora. Se determinará la ventana de estabilidad electroquímica es necesario saber para evaluar si la membrana funcionaría correctamente con electrodos de alto voltaje. Esta prueba también es esencial para identificar el rango de voltaje en el cual la membrana permanece estable sin sufrir ninguna reacción de oxidación o reducción. Para este fin se realizará una Voltametría de barrido lineal donde se armará una celda con un electrodo de trabajo de acero inoxidable y un contraelectrodo también de acero inoxidable, se utilizará una velocidad de escaneo de 5mV/s desde un voltaje de reposo (V_{oc}) hasta 5 V. La Voltametría cíclica (CV) es una técnica fundamental para evaluar la estabilidad redox de materiales, en este caso, membranas poliméricas dopadas con nanopartículas como Mn-PBA. CV permite identificar procesos de oxidación y reducción reversibles o irreversibles en el sistema, así como evaluar la interacción entre el electrolito sólido y los electrodos. La configuración de la celda será la membrana entre dos discos de acero inoxidable, con un rango de voltaje de -1.0 V a +1.0 V con una velocidad de barrido de 10mV/s.

Para la medición de la conductividad iónica se armará una celda tipo botón utilizando dos electrodos de acero inoxidable y las diferentes membranas a estudiar como se muestra en la figura 9. Para la prueba se aplicó un voltaje alterno con una amplitud de 50mV y un barrido de frecuencias desde 700kHz hasta 100Hz, la prueba se realizó a diferentes temperaturas, desde 25°C a 80°C, en el potenciostato Biologic VMP3.

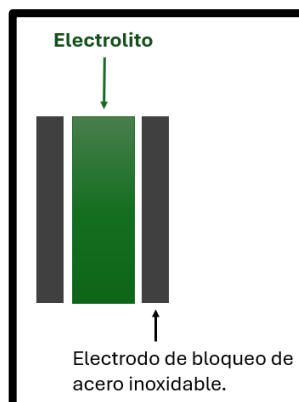


Figura 13. Esquema de acomodo de la celda para el experimento de EIS para medir conductividad iónica.

Después de que se optimizó la cantidad de NaClO_4 y Mn-PBA para obtener una membrana con la mejor conductividad posible se ensamblaron baterías de sodio con la siguiente configuración $\text{Na} | \text{SPE} | \text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ en una celda tipo botón CR2032 para evaluar el desempeño de la membrana trabajando en conjunto con el cátodo, este se conformó de material activo $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, carbón conductor y aglutinante la proporción en peso será de 80:10:10, el aglutinante es una mezcla de PAN, PEO y NaClO_4 , con una proporción en peso de 30:30:40 respectivamente, estas celdas se ensamblaron en una caja seca. Se hizo Voltamperometría Cíclica, a una velocidad de 0.25 mV/s con una ventana de potencial de 2 a 4 V con respecto a Na/Na^+ , esto para confirmar que se logró formar una interfase estable, que el material no se deforma o degrada y que la cinética de inserción y extracción es la adecuada.



Figura 14. Ciclador de la marca Neware, para pruebas de ciclado profundo y ciclado variable rápido.

Se realizó pruebas de carga/descarga galvanoestática de ciclado rápido en una celda con configuración $\text{Na} | \text{SPE} | \text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ usando carcasa tipo botón CR2032, con una ventana de potencial de 2 a 3.6V, con densidades de corriente de 20, 50, 100, 200 y 500 mA/g, para evaluar el cambio de la capacidad específica a diferentes condiciones, así como ver si la celda tiene una buena capacidad de recuperación. También se hicieron pruebas de ciclado profundo, con una ventana

de potencial de 2 a 3.6V a 70 ciclos con una sola densidad de corriente de 50 mA/g en donde queremos ver la eficiencia coulombica de la celda a lo largo de los ciclos y evaluar la ciclabilidad de nuestra celda para determinar si nuestra membrana final trabaja correctamente en conjunto con los demás elementos de la celda.

3.5 Conclusión de la metodología

La metodología descrita, establece una visión enfocada en los aspectos tecnológicos y científicos en el área de electrolitos de estado sólido, específicamente en membranas poliméricas mejoradas por medio de partículas activas, la síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo en condiciones estrictamente controladas y utilizando materiales con un alto grado de pureza, sumado a procedimientos como centrifugación, lavado y secado para asegurar pureza en el material final. todo esto con la finalidad de seguir un procedimiento reproducible para evaluar el efecto de las partículas en la conductividad iónica de la mejor manera posible con el objetivo de cumplir los objetivos de esta tesis.

Capítulo 4 Resultados y Discusión

4.1 Caracterización estructural y morfológica

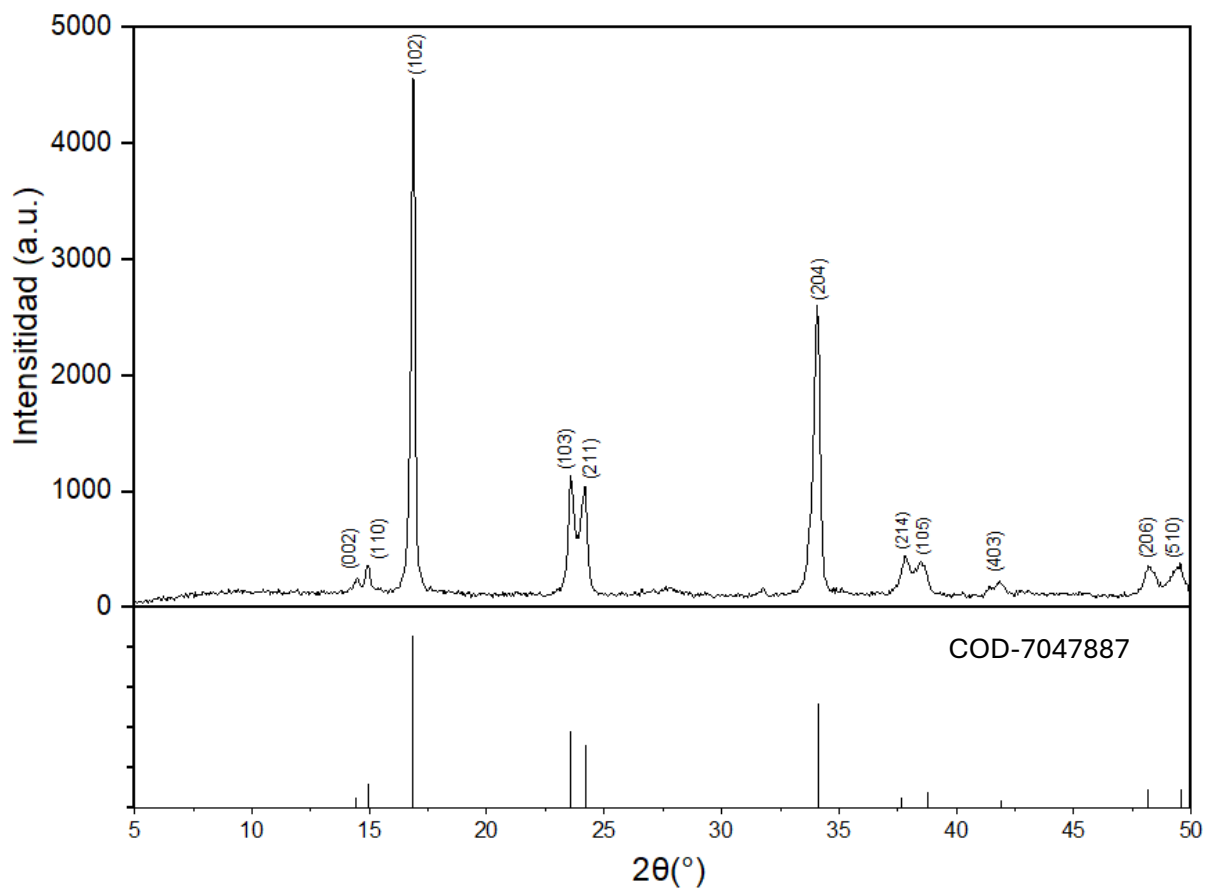


Figura 15. Patrón de difracción del material sintetizado Mn-PBA.

El patrón de difracción de rayos X se muestra la figura 15. Se indexó la ficha correspondiente al Ferrocianuro de Manganeso y sodio (COD-7047887), *Crystallography Open Database*. Encontrando que el patrón concuerda exactamente con la ficha, obteniendo su sistema cristalino el cual es monoclinico y sus parámetros de red ($a=10.5 \text{ \AA}$, $b=7.5 \text{ \AA}$ y $c=7.3 \text{ \AA}$). Su grupo espacial es $P2_1/n$.

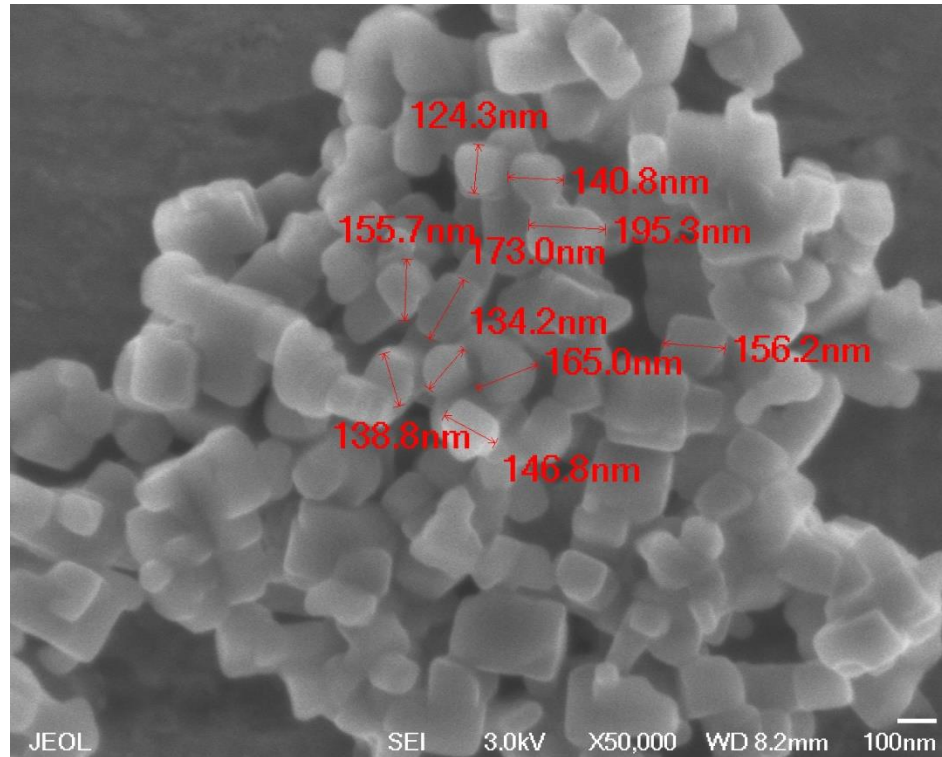


Figura 16. Microscopia SEM del material sintetizado.

Para determinar la morfología y el tamaño de partícula del material sintetizado se hizo un estudio por SEM, por medio de la figura 16 fue encontrando que la morfología es cercana a la cúbica, pero con variaciones, para encontrar el tamaño promedio se utilizó el software ImageJ, encontrando un promedio de 120 nm. Estos tamaños son parecidos a los obtenidos por Bie *et al*, quienes obtuvieron un promedio de entre 100-200 nm.²⁴

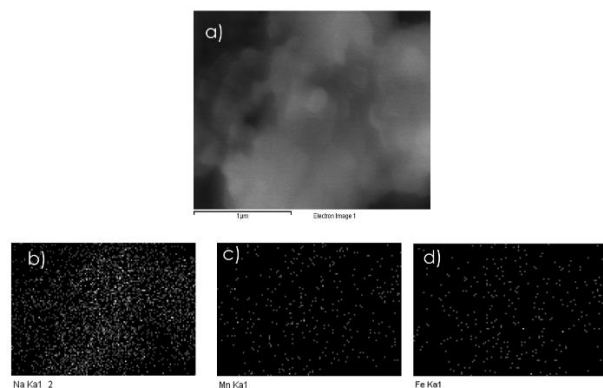


Figura 17. Estudio EDS del material sintetizado.

Se realizó un estudio EDS para asegurar la distribución homogénea de los elementos perteneciente al Ferrocianuro de Manganeso y Sodio, el cual resulto exitoso.

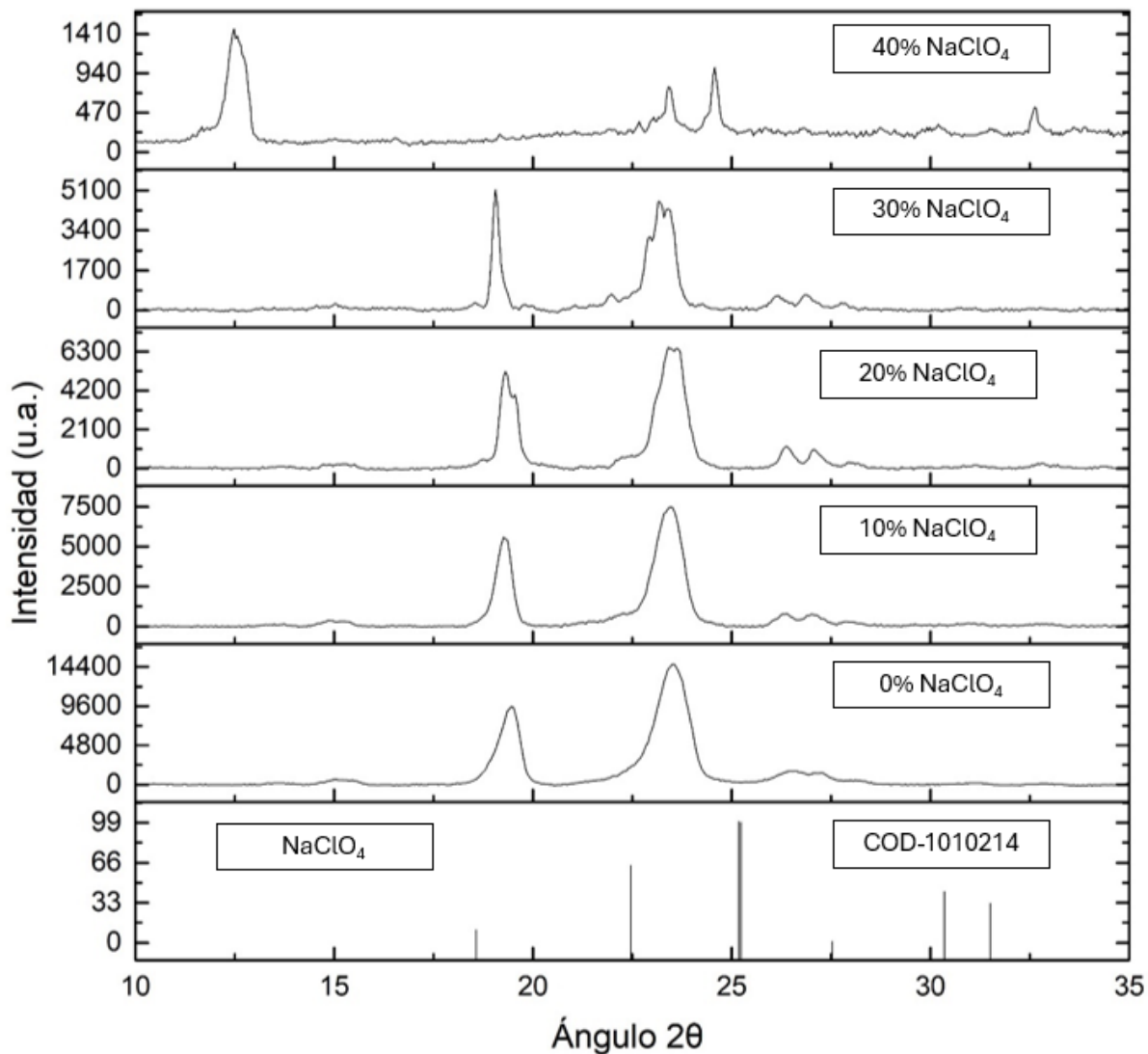


Figura 18. Difractogramas de las membranas $x\text{NaClO}_4$ ($x=0,10,20,30,40$) en la fórmula $(1-x)(90\text{PEO}/10\text{PVDF})-x\text{NaClO}_4$ en porcentaje peso.

En la figura 18 se observa que en la membrana base, 0% wt NaClO₄, aparecen los picos característicos del PEO, en torno a $2\theta \approx 19.2^\circ$ y 23.3° .²⁵ Con la adición de NaClO₄ se observa una disminución en el número de cuentas debido a que la sal disminuye la cristalinidad de la matriz, gracias a la interacción de los iones

Na⁺ con los grupos Éter del PEO, a partir de 40% en peso de sal, se observan nuevas señales evidenciando la formación de una nueva fase no beneficiosa para nuestros objetivos. También, se observa que no hay presencia de señales del perclorato de sodio en las membranas lo que indica que la sal se disolvió exitosamente.

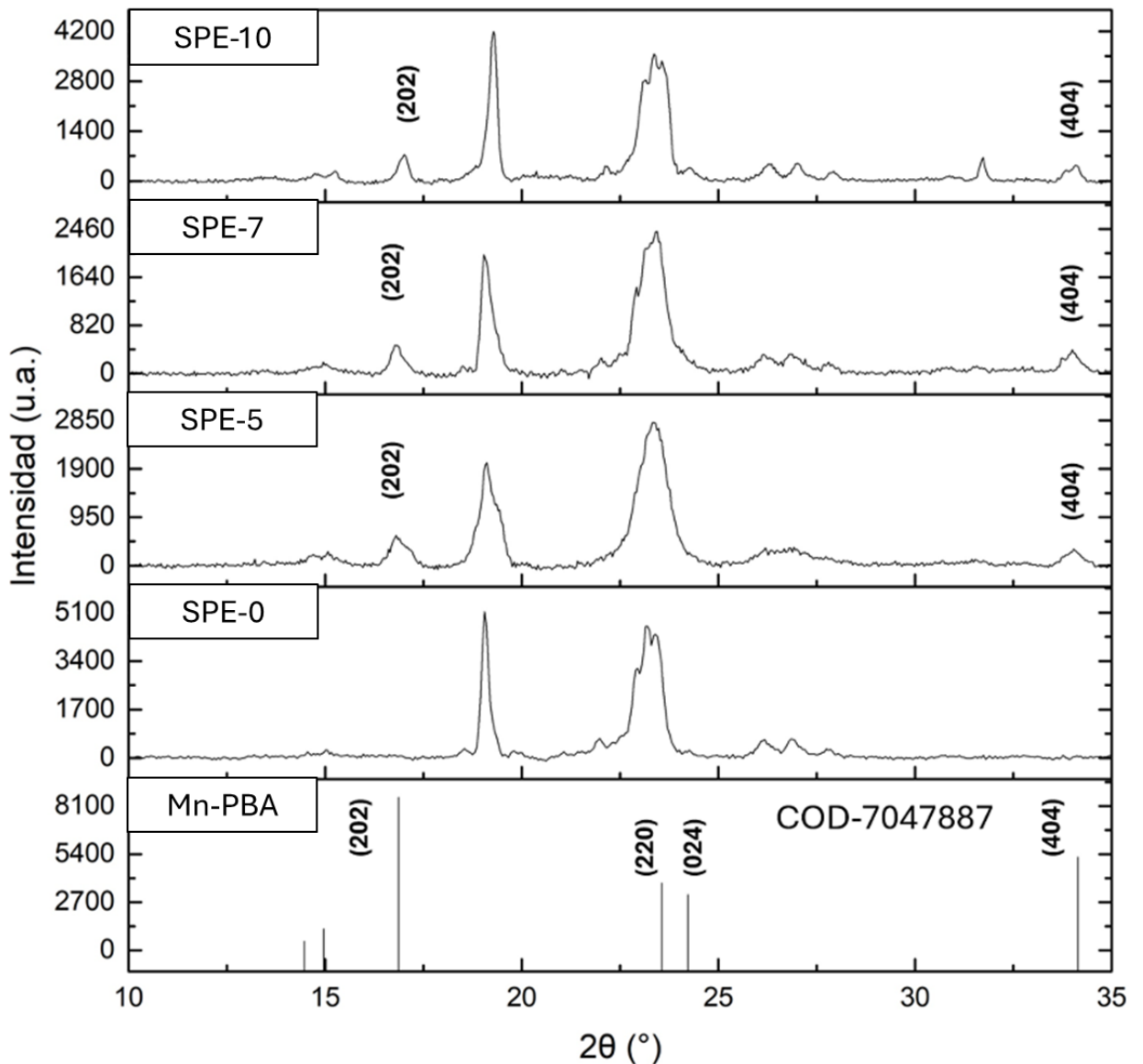


Figura 19. Patrón DRX de las membranas comparado con la ficha de del Mn-PB.

La Figura 19 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a las membranas híbridas con un contenido fijo de 30 % en peso de NaClO₄ variando la cantidad de Mn-PBA. Se observa una disminución en el número de cuentas para las señales características de PEO, esto nos sugiere que las nanopartículas interactúan con el polímero reduciendo su cristalinidad. También, aparecen señales nuevas en $2\theta \approx 17.2^\circ$ y 34.3° , las cuales coinciden con las señales más importantes de las nanopartículas, lo que confirma la incorporación efectiva de estas en la matriz.

En la Tabla 1 se presentan las principales señales de difracción de rayos-X correspondientes tanto a los materiales de partida como a las membranas sintetizadas, donde se incluyen el ángulo de Bragg (2θ), la anchura a media altura (FWHM), el tamaño de cristalito (L) y la intensidad máxima (I). El valor del tamaño de cristalito (L) fue calculado mediante la ecuación de Scherrer, la cual se expresa de la siguiente forma:

$$L = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde

L: Tamaño del cristalito (nm)

λ : Longitud de Onda de la radiación X (nm)

β : Ancho de línea a mitad de altura FWHM (radianes)

Tabla 1. Análisis de las principales señales de difracción tanto de los materiales como de las membranas obtenidas, considerando el ángulo de Bragg (2θ), la anchura a media altura (FWHM), el tamaño de cristalito (L) y la intensidad máxima (I).

2θ (grados)	FWHM ($\times 10^{-3}$ rad)	L (nm)	I (cuentas)
(90%PEO/10%PVDF)-30%NaClO₄			
19.0	8.1	30.4	4900
23.2	14.5	28.7	4750
(90%PEO/10%PVDF)-30%NaClO₄ - 5%Na₂MnFe(CN)₆			
19.0	8.8	27.6	1900
23.2	14.8	26.5	2500
(90%PEO/10%PVDF)-30%NaClO₄ - 7%Na₂MnFe(CN)₆			
19.0	9.1	27.1	1710
23.2	15.2	25.9	2200
(90%PEO/10%PVDF)-30%NaClO₄ - 10%Na₂MnFe(CN)₆			
19.0	8.4	27.8	3100
23.2	15.0	28.3	2900

Podemos observar como el tamaño de cristalito se reduce con la adición de las nanopartículas, lo cual indica que hay una inhibición del crecimiento cristalino de la matriz polimérica.

Tabla 2. Porcentaje de cristalización de las diferentes membranas preparadas.

Material	% Cristalización
90PEO/10PVDF	23.3
10% NaClO ₄	21.5
20% NaClO ₄	21.1
30% NaClO ₄	20.2
SPE-5	18.3
SPE-7	15.2
SPE-10	19.4

Con el fin de llevar a cabo un análisis cuantitativo, se efectuó una evaluación formal del porcentaje de cristalización (%XC), empleando el área bajo las señales de difracción (A_p) correspondientes a las fases cristalinas (sin “cresta”) y el área total del difractograma (A_T), considerando el intervalo de 10° a 35° .

$$\%X_c = \frac{100A_p}{A_T} \quad \text{Ecuación 2}$$

En la Tabla 2 se presentan los resultados del porcentaje de cristalización de los difractogramas. Aquí se puede constatar una disminución considerable de un 23% a 15.2% del grado de cristalización al añadir un 7% de Mn-PB a la matriz polimérica.

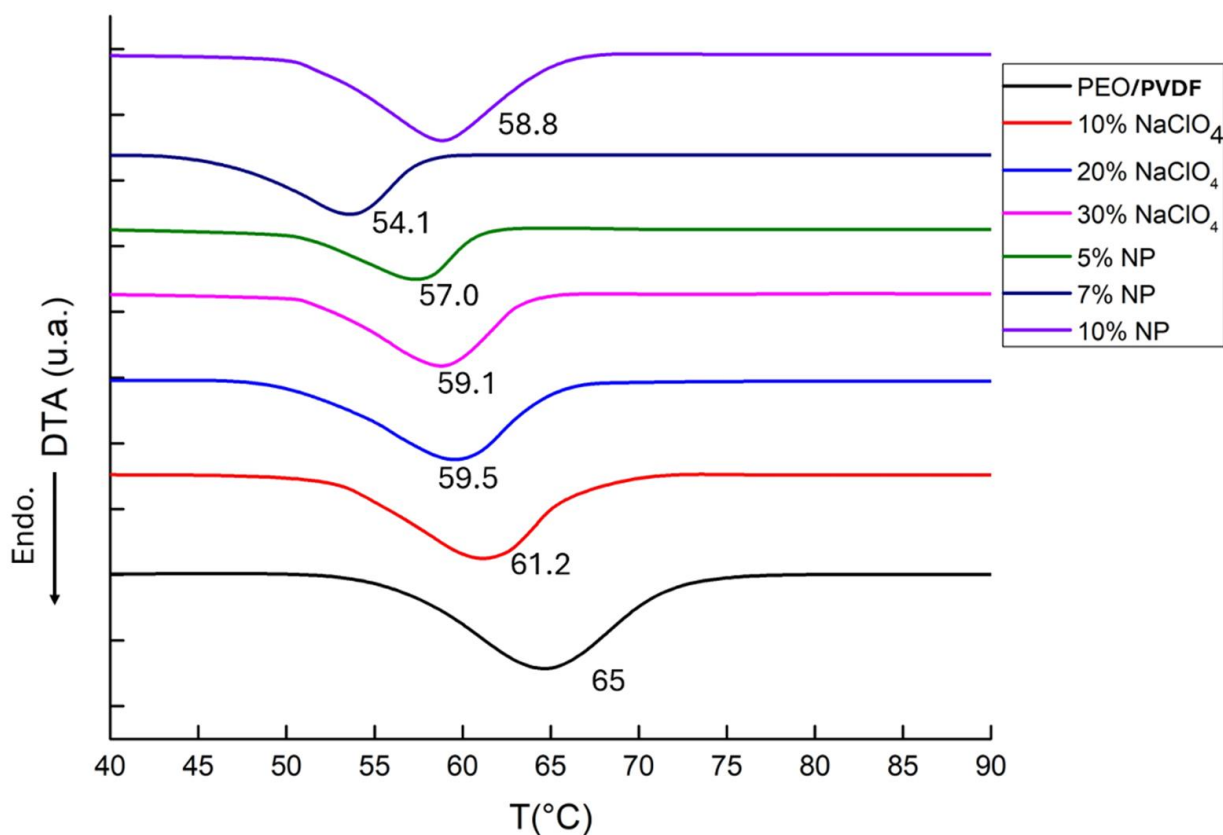


Figura 20. Termogramas de todas las membranas preparadas, las membranas con Mn-PBA, tienen 30% wt NaClO₄ como una cantidad fija.

En cuanto a los termogramas, se busca observar el efecto de la sal y las nanopartículas en la fusión del PEO, se muestra como la sal disminuye este punto de fusión, mientras que las nanopartículas hacen lo mismo con la particularidad que hasta un porcentaje en peso de 7% se alcanza una disminución máxima. La inferencia que se concluye de estos resultados es que estas partículas se empiezan a aglomerar significativamente hasta que en vez de reducir la cristalinidad de la membrana, esta aumenta debido a la naturaleza cerámica del ferrocianuro de manganeso y sodio, $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$.

Tabla 3. Análisis cuantitativo de los datos del DTA sobre el porcentaje de cristalización de las diferentes membranas preparadas.

	T_m (°C)	X
90%PEO- 10%PVDF	67	27%
10% NaClO ₄	65	24%
20% NaClO ₄	62	24%
30% NaClO ₄	60	17%
SPE-5	56	15%
SPE-7	54	13%
SPE-10	58	16%

$$\%X_{C,rel} = 100 \frac{(\Delta H_{t,membranas})}{(\Delta H_{t,PEO})} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde

$\%X_{C,rel}$: Porcentaje de cristalización relativa (adimensional)

ΔH_t : Área total bajo el pico exotérmico

En la Tabla X se presentan los resultados del porcentaje de cristalización relativa de los resultados DTA. Aquí se puede constatar una disminución considerable de

un 27% a 13% del grado de cristalización al añadir un 7% de Mn-PB a la matriz polimérica.

4.2 Caracterización electroquímica

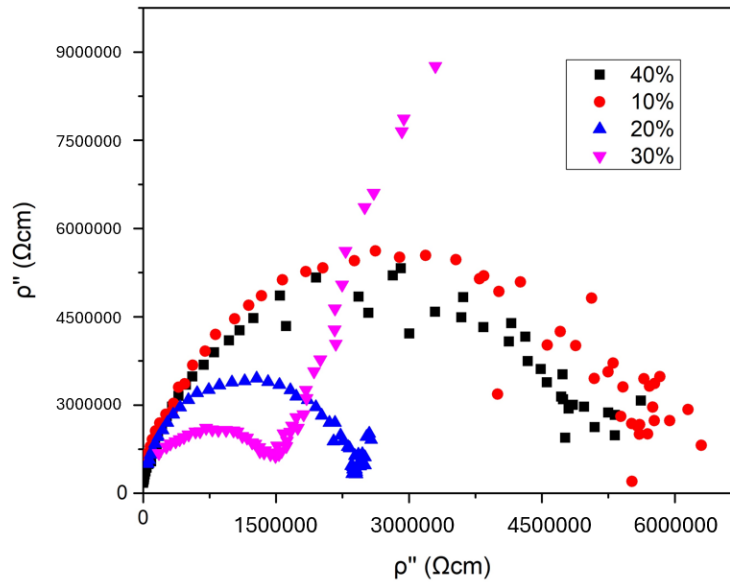


Figura 21. Resistividad de membranas sin Mn-PBA variando el porcentaje en peso de NaClO₄.

Se puede visualizar el efecto de la cantidad de la sal en la resistencia específica de las membranas, aumentado esta propiedad hasta que al alcanzar 40% en peso la resistencia disminuye. Usando el valor de la resistencia se puede usar la ecuación 4.

$$\sigma = \frac{L}{A \cdot R} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

σ : Conductividad iónica (S cm⁻¹)

L: Espesor de la membrana (cm)

A: Área de la membrana (cm²)

R: Resistencia de la membrana (Ω)

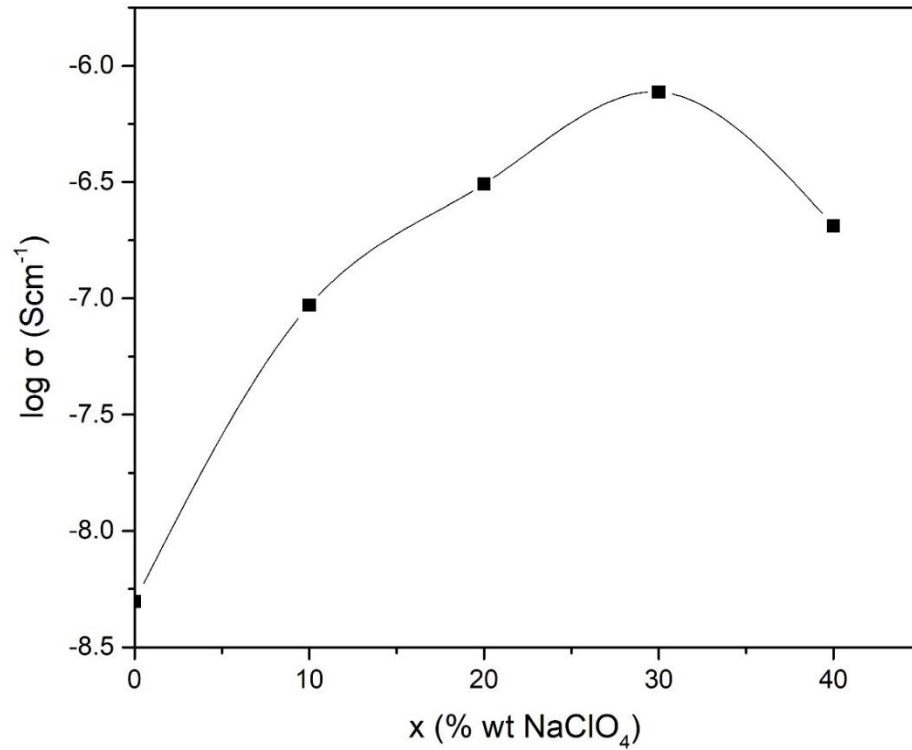


Figura 22. Optimización de la cantidad de sal adicionada a la membrana base.

Podemos observar en la figura 22 como la cantidad de Perclorato de Sodio, mejora la conductividad de conductividad hasta un máximo de 30% en peso, al superar este límite se obtiene una disminución la cual podemos asignar a la formación de una fase nueva en la membrana la cual no es eficiente para la conductividad de iones. La conductividad obtenida fue de $7.71 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Estos valores de conductividad son parecidos a los reportados por Chandra *et al*, que obtuvieron $7.07 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$.²⁶

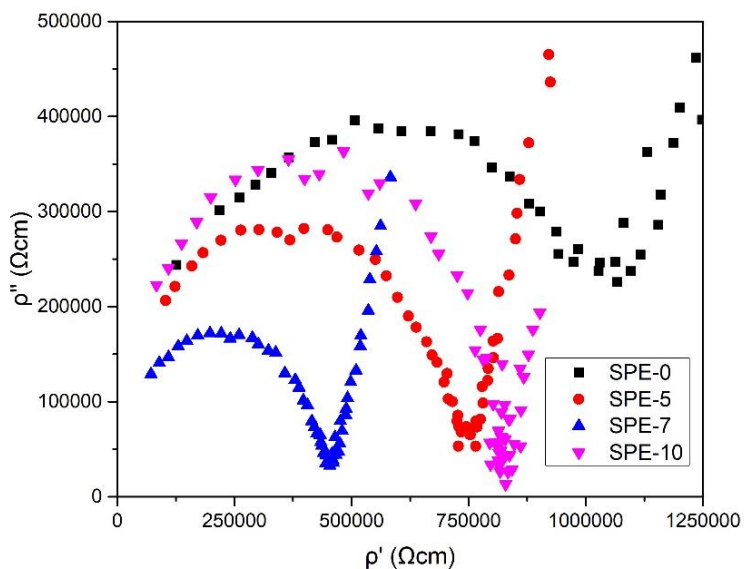


Figura 23. Resistividad de las membranas con Mn-PB.

Con el objetivo de comparar membranas con diferentes espesores se optó por graficar la resistividad, correspondiente a la figura 23, con esta propiedad podemos discutir como la adición de Mn-PB ayuda a disminuir la resistencia específica de la membrana ya con la sal optimizada (SPE-0). Esto es debido a la capacidad de Mn-PB para aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas y a que estas mismas partículas son un excelente conductor de iones por sí mismas.

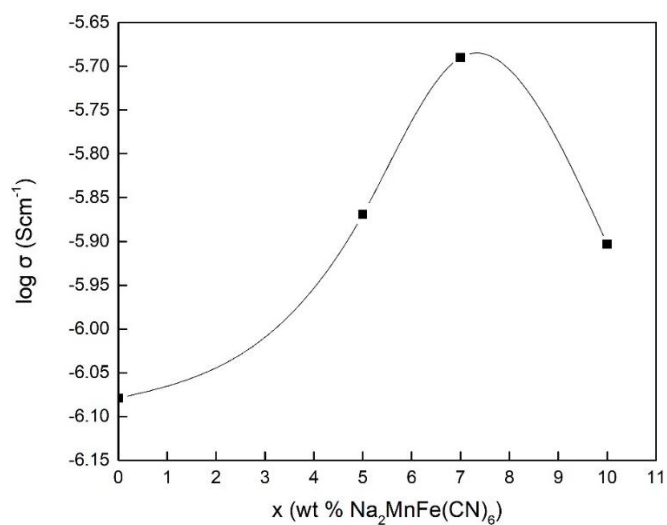


Figura 24. Optimización de la conductividad variando la cantidad de Mn-PB.

La figura 24 muestra gráficamente la mejora en la propiedad de conducción de iones con la adición de Mn-PB, se observa un límite en porcentaje peso de 7%, después de este límite la conductividad disminuye. Después de usar nuestra ecuación X tenemos como resultado una conductividad de 1.17×10^{-6} S/cm para SPE-7. Morsi *et al.* obtuvieron una conductividad de 8.31×10^{-7} S cm⁻¹ para un sistema de PEO/Cs con 2.4% en peso de nanopartículas de Al₂O₃/TiO₂.²⁷ Podemos ver que esté presente trabajo es un gran avance para las membranas electrolíticas a base de PEO.

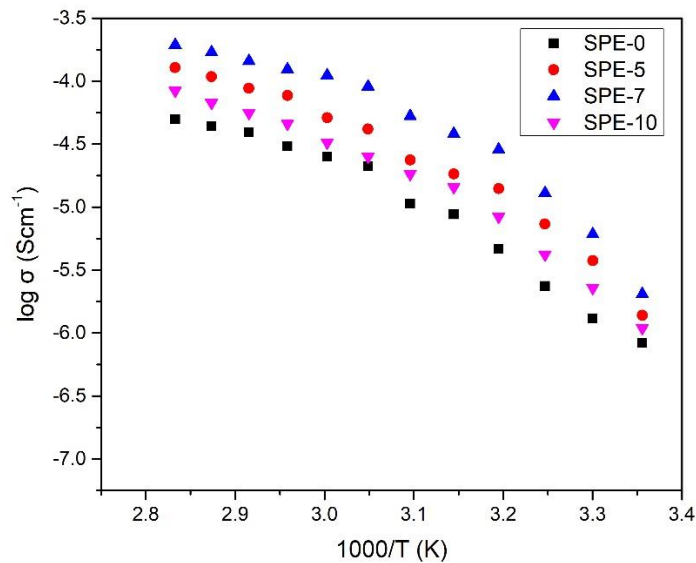


Figura 25. Gráfica de Arrhenius de las membranas con Mn-PB.

Se pudo observar que la tendencia no es lineal por lo que tenemos evidencia de un cambio de fase que coincide con los resultados de DTA, vemos que el cambio en la pendiente corresponde con la T_m de las membranas (53-56 °C).

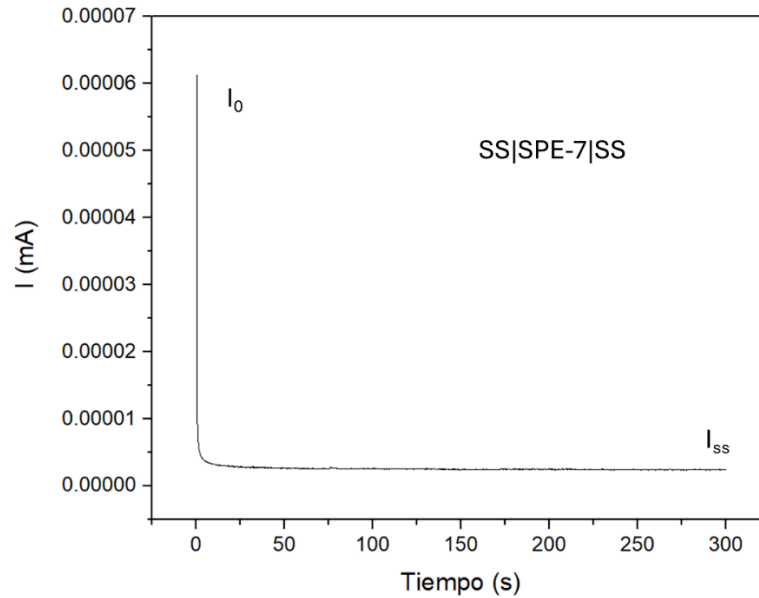


Figura 26. Cronoamperometría de SPE-7.

La figura 26. son los resultados de la técnica de polarización DC, la cual nos permite distinguir entre el transporte iónico y electrónico en el sistema. El valor t_{ion} obtenido fue de 0.99, usando la ecuación 5. Esto nos indica que la membrana es idónea para baterías de estado sólido, ya que nos indica que la membrana es un buen conductor iónico y un mal conductor electrónico, de lo contrario esta prueba puede indicar riesgo de fuga electrónica o degradación en batería.

$$t^+ = \frac{I_0 - I_{ss}}{I_0} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

t^+ : Numero de transporte Iónico (Adimensional)

I_0 : Corriente inicial (mA)

I_{ss} : Corriente final (mA)

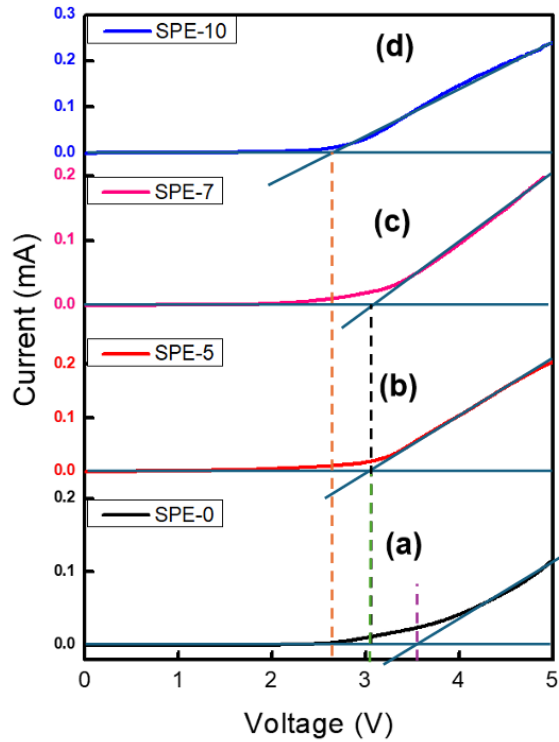


Figura 27. LSV de las membranas con Mn-PB.

Tabla 4. Ventana de estabilidad electroquímica de las membranas preparadas SPE (0-10).

Membrana	Voltaje (V)
SPE-0	3.5
SPE-5	3
SPE-7	3
SPE-10	2.7

La ventana electroquímica de un electrolito sólido representa el rango de voltajes donde el material es estable, sin sufrir oxidación ni reducción significativas. El tramo horizontal del gráfico (corriente ≈ 0) indica la zona de estabilidad. La desviación significativa (corriente $> 10 \mu\text{A}$) indica el inicio de una reacción redox. La diferencia entre estos límites representa la ventana electroquímica útil. Al comparar membranas con y sin Mn-PBA vemos que estas afectan la ventana, reduciéndola debido a reacciones redox ($\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$) por la

naturaleza química de las propias partículas. Por lo que podemos concluir que no es que se esté degradando los polímeros de la membrana sino más bien las reacciones de las Mn-PBA son las que provocan que la corriente Farádica aparezca a potenciales más bajos.

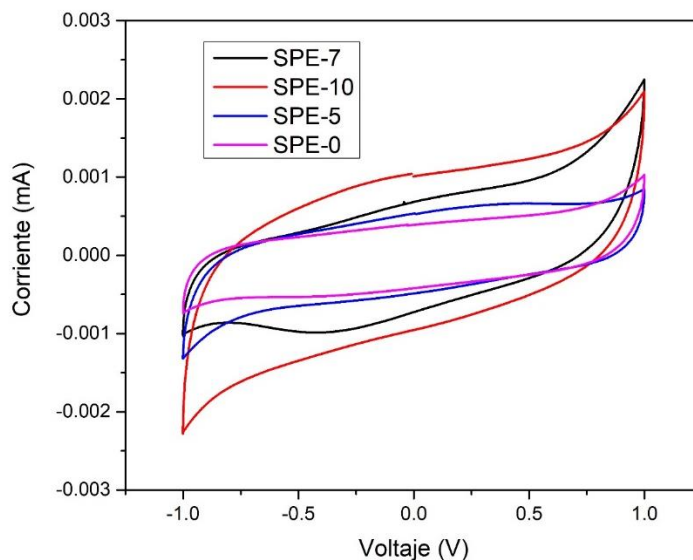


Figura 28. Voltametría cíclica de las membranas con Mn-PB con electrodos bloqueantes a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

La Voltametría cíclica es una técnica fundamental que permite identificar procesos de oxidación y reducción reversibles o irreversibles en el sistema, en cuanto a los resultados se observa un pico catódico a un potencial de -0.48 V en SPE-7 y un pico anódico a 0.30 V en SPE-5, lo cual confirma que la adición de Mn-PB provoca reacciones de oxidación y reducción.

El número de transferencia de iones sodio, indica la fracción de los iones sodio en la corriente total debido al movimiento de cargas dentro de la membrana, la forma de interpretar este valor numérico es que si es cercano a 1 quiere decir que los iones sodio son los únicos que se mueven en el sistema y si es cercano a 0 que estos no son los que se mueven y por lo tanto no tienen ninguna contribución a la corriente total.

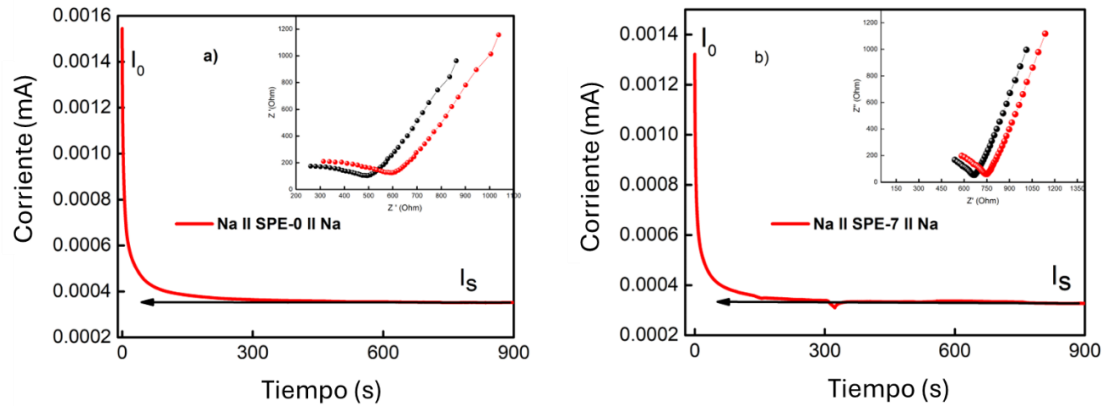


Figura 29. Cronoamperometrías de celdas simétricas a) 0 wt% Mn-PBA y b) 7 wt% Mn-PBA, las impedancias de la celda antes (puntos negros) y después (puntos rojos) de la polarización están dentro de las figuras.

En la figura 29 se pueden observar los resultados de la comparación de la membrana SPE-0 y SPE-7, con estos resultados y la ecuación 6 proveniente del método Bruce–Vincent–Evans, se puede calcular el valor de cada una, el cual es 0.22 y 0.27, respectivamente; esta mejora se puede atribuir a una mayor facilidad para que los iones de sodio se transporten, lo que puede ser provocado por las nanopartículas, ya que están son selectivas con el tamaño del ion. En este caso, dejarían pasar a las de sodio, pero no a los aniones (ClO_4^-), debido a el canal que el Mn-PB posee en su estructura cristalina. Nuestros resultados son iguales a los de Harshlata *et. al.* los cuales obtuvieron un valor de 0.27.²⁸

$$t_+ = \frac{I_{SS}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{SS} R_{SS})} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

t_{Na^+} = número de transferencia de cationes Na^+ (adimensional)

I_{SS} = Corriente en estado estacionario (mA)

I_0 = Corriente en estado inicial (mA)

ΔV = Potencial aplicado (V)

R_{SS} = Resistencia de la celda después de la polarización (Ω)

R_0 = Resistencia de la celda antes de la polarización (Ω)

4.3 Desempeño en celdas de baterías de iones de sodio

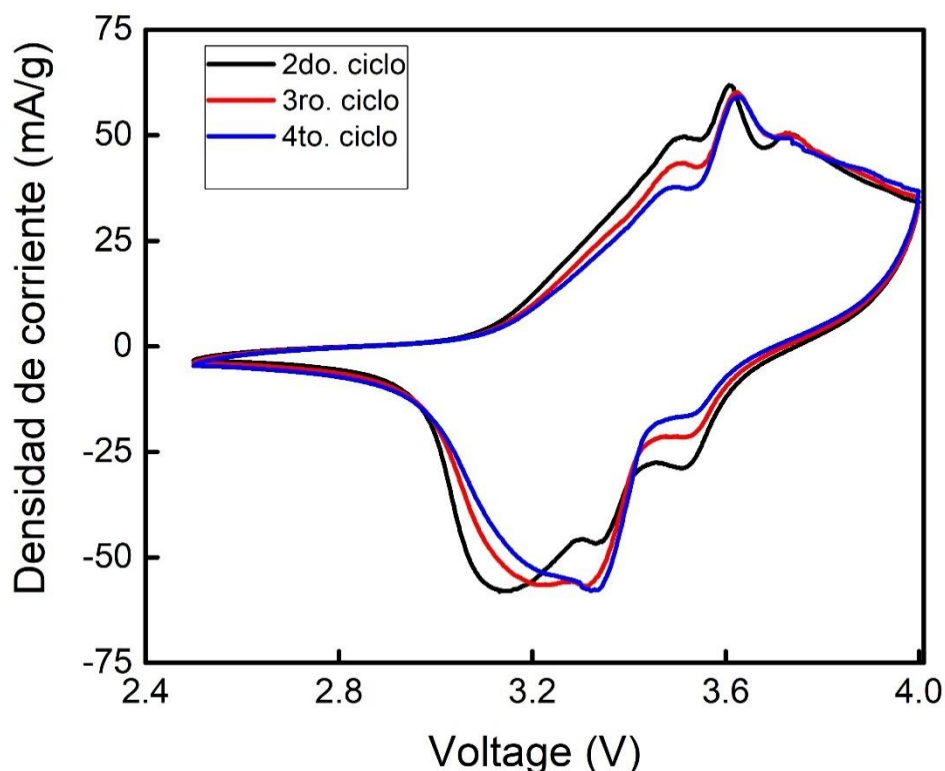


Figura 30. voltametría cíclica de la celda con configuración Na||SPE-7||Na₂MnFe(CN)₆ a una velocidad de 0.25 mV/s con una ventana de potencial de 2 a 4 Volts.

En la figura 30 se observan los fenómenos electroquímicos de inserción y extracción de los iones Na⁺ en el ferrocianuro de sodio y manganeso. El cátodo es bimetalúco por lo que se esperan dos pares de picos redox, Mn²⁺/Mn³⁺ y Fe²⁺/Fe³⁺. Estos procesos se dan en 3.55/3.35 V para la oxidación/reducción del Manganeso y 3.62/3.50 V para el Fe. Estos potenciales se compararon con una búsqueda intensiva confirmando que concuerda muy bien con la literatura.²⁹ La aparición de picos no reversibles que no concuerdan con lo esperado se atribuyen a las reacciones redox de las partículas de Na₂MnFe(CN)₆ que se encuentran dispersas en la propia membrana. La separación entre los picos redox es representativa de la reversibilidad del material en este caso es excelente pues en la literatura recomiendan una separación menor a 0.25 V.²⁹ Se registró

una anchura de los picos baja lo que nos dice que hay una resistencia pequeña entre la membrana y el cátodo, así como una cinética rápida en la transferencia de iones. Se observa que el pico de reducción del Mn se va desplazando a la derecha ya que el material se está reestructurando, después de varios ciclos este pico ya no se mueve por lo que podemos establecer que el material ya se mantiene estable.

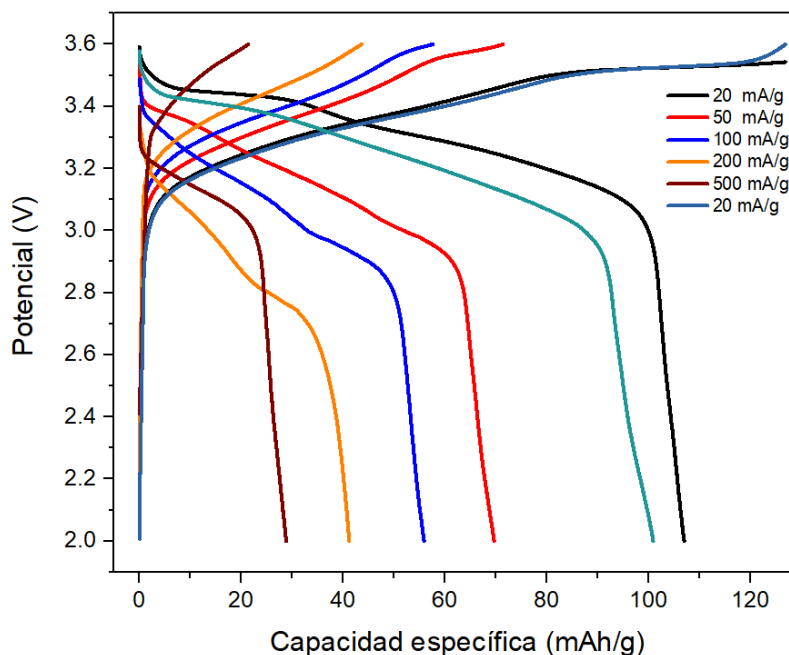


Figura 31. Perfiles de carga y descarga galvanostáticas de baterías de sodio, con la configuración Na||SPE-7|| Na₂MnFe(CN)₆ a varias densidades de corriente.

La figura 31 nos muestra una capacidad específica de 100 mAh/g para el nuestro material activo a una densidad de corriente de 20 mA/g. Lo que se demuestra con esta prueba es que el electrolito SPE-7 tiene una excelente estabilidad electroquímica ya que toleró corrientes más altas sin descomponerse. En cuanto a las demás densidades, se obtuvieron comportamientos esperados pues mientras mayor sea la densidad de corriente menor es el tiempo para que la extracción de iones sodio sea completa, dando paso a una capacidad menor, pero al regresar a la densidad inicial se recupera gran parte de la capacidad

específica del material lo cual demuestra que la pérdida de capacidad se debe a una limitación cinética y no a una degradación del material. En cuanto a la histéresis, entre la carga y la descarga, es relativamente baja lo que nos da una idea de que la **pérdida** de eficiencia energética es mínima. Buscando en literatura vemos que a Peng et. al. obtuvieron una capacidad específica de 120 mAh/g a 0.5 C.³⁰ Estos resultados en la literatura nos indican que **la nuestra** membrana funciona bien a pesar de las desventajas ser un electrolito sólido, como menor conductividad iónica o menor área contacto, en comparación con uno líquido.

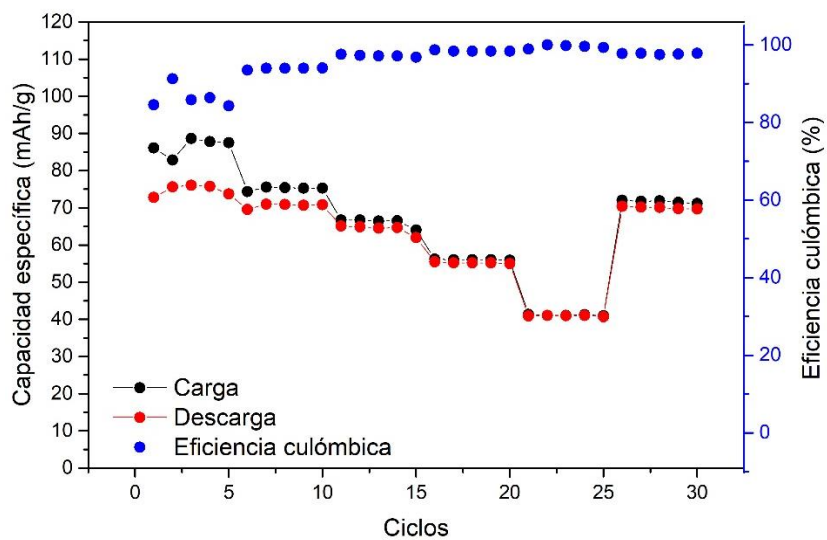


Figura 32. Ciclado variable lento, con densidades de corriente de 35, 50, 100, 200 y 500 y de nuevo 35 mA/g.

La figura 32 muestra el rendimiento de la celda a diferentes corrientes. La tendencia es que a mayor corriente menor es la capacidad, esto es esperable y es atribuido a limitantes cinéticas de inserción y extracción de iones sodio en el material activo, El hecho que la membrana permitiera varias corrientes sin degradarse demuestra el excelente desempeño de esta. Al último se probó con la corriente inicial a lo que la capacidad se acercó a su capacidad inicial lo que confirma lo discutido en la prueba de ciclada variable rápido en la figura 31. También lo que nos dice esta prueba es cómo evoluciona la eficiencia coulombica

a través de los ciclos, vemos que esta propiedad de acerca a 100 % lo que nos dice que se va formando una capa pasivante estable, ya que de otra forma la eficiencia bajaría debido a reacciones secundarias irreversibles.

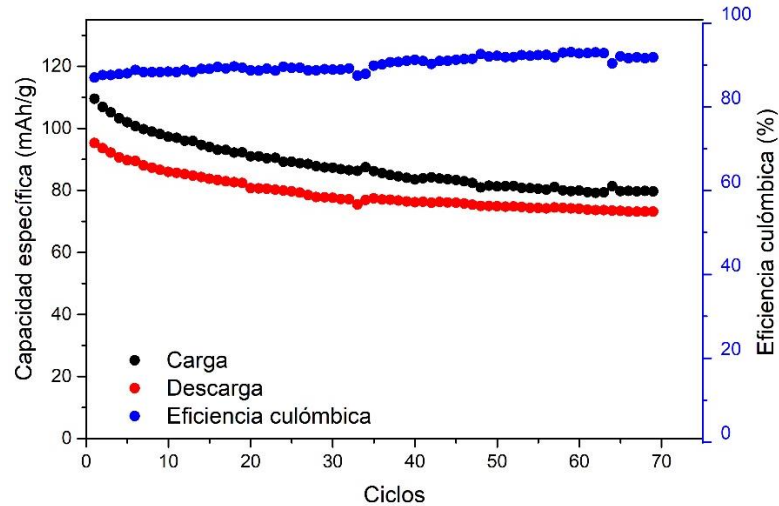


Figura 33. Perfil de ciclado profundo a 20 mA/g hasta un total de 70 ciclos galvanostáticos a una celda con la configuración Na||SPE-7|| Na₂MnFe(CN)₆.

En la figura 33 se realizó una prueba galvanostática con una densidad de corriente de 20mA/g, tenemos como resultado una capacidad específica inicial de 95 mAh/g que después de 70 ciclos baja a 73 mAh/g, por lo que se puede calcular que tenemos una capacidad de retención del 77%. Ya que la capacidad se mantiene constante podemos asegurar que el cátodo y el electrolito sólido son estables mecánica y químicamente a lo largo de los ciclos, otro dato que nos habla de la buena estabilidad del sistema es que la eficiencia coulombica se aproxima a 100% conforme van pasando los ciclos, con estos resultados también podemos asegurar que no hay reacciones secundarias que perjudiquen a la celda. Nuestra capacidad de retención fue mayor a la obtenida por Bie et al. ya que ellos obtuvieron un valor de 60% después de 50 ciclos a 30 mA/g.²⁴ Una explicación a la mejora de la retención de capacidad es que los electrolitos sólidos no presentan evaporación del solvente lo que contribuye a una mejor estabilidad, también son más estables químicamente por lo que no hay pérdida de sodio activo.

Conclusiones

Fue posible sintetizar el Ferrocianuro de Manganeso y Sodio ($\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$), así como realizar la caracterización con DRX y SEM, la cual nos confirmó la alta pureza del producto, la estructura monoclinica esperada y un tamaño de partícula promedio de 130 nm.

Se preparó con éxito un electrolito polimérico sólido (SPE), optimizando la cantidad de NaClO_4 y Mn-PB. La optimización se basó en estudios de DRX para cerciorarnos de que la membrana conservara su estructura con la adición de los aditivos, así como cuantificar la cristalinidad la cual fue de 15.2% y ver su relación con la conductividad iónica. También se realizaron pruebas termogravimétricas para obtener la cristalinidad relativa que dio como resultado un 13%, por otra parte se obtuvo una temperatura de fusión (T_m) de 54.1 °C.

Mediante estudios de EIS se pudo optimizar el porcentaje en peso del perclorato de sodio, encontrando que a 30% la membrana presentaba la mejor conductividad. Posteriormente se pudo establecer que la adición de Mn-PB mejora la conductividad de la membrana 70(90PEO/10PVDF)-30 NaClO_4 , también se estableció un pico de optimización el cual se encuentra en 7% en peso de Mn-PB, mejorando la conductividad de un valor de 7.75×10^{-7} (SPE-0) a 1.17×10^{-6} S/cm (SPE-7), aumentando un 45% aproximadamente. Con el estudio de la medición de la conductividad iónica a varias temperaturas se demostró que conforme se aumenta la temperatura hay mejor conductividad, esto demuestra que cuanto menos cristalina sea la membrana más fácil es el transporte iónico, tomando en cuenta esto y analizando a la cuantificación de la cristalinidad en DRX y DTA, podemos concluir que las partículas de Mn-PBA aumentan la fracción amorfa y esto contribuye a mejorar la conductividad iónica del electrolito sólido.

La caracterización electroquímica de la membrana incluyó el número de transporte iónico (t_{ion}) el cual fue de 0.99 lo cual significa que la membrana solo permite el transporte de iones. El número de transporte de iones sodio (t_{Na^+}) fue de 0.27 para SPE-7 y 0.22 para SPE-0, logrando un aumento del 20%

aproximadamente, esto respalda el aumento de la conductividad obtenido de la membrana SPE-7 con respecto de SPE-0. En cuanto a la Voltametría lineal la ventana se redujo debido a que el material Mn-PBA es electroquímicamente activo y esto se puede corroborar con la Voltametría cíclica con electrodos bloqueantes, en donde se puede observar que hay picos catódicos y anódicos.

Por último, tenemos las pruebas de rendimiento con la configuración Na||SPE-7|| Na₂MnFe(CN)₆ en donde la voltametría cíclica nos muestra dos pares de picos redox, así como lo esperábamos debido a la naturaleza química del material activo, también la forma de los picos nos da un indicio que hay buena transferencia de iones. En cuanto a la capacidad específica del material se reporta 107 mAh/g a una densidad de carga de 20 mA/g y una capacidad de retención 77% después de 70 ciclos a 50 mA/g. Esta tesis probó que la adición de Mn-PBA en membranas de PEO/PVDF mejora la conductividad de estas en baterías de ion sodio, promoviendo el desarrollo experimental de esta tecnología.

Referencias

1. Gao, Y., Zhang, H., Peng, J., Li, L., Xiao, Y., Li, L., Liu, Y., Qiao, Y., & Chou, S. (2024). A 30-year overview of sodium-ion batteries. *Carbon Energy*, 6(6). <https://doi.org/10.1002/cey2.464>
2. 1. Liu, K., Liu, Y., Lin, D., Pei, A., & Cui, Y. (2018). Materials for lithium-ion battery safety. *Science Advances*, 4(6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9820>
3. Yang, C., Xin, S., Mai, L., & You, Y. (2020). Materials Design for High-Safety Sodium-Ion Battery. *Advanced Energy Materials*, 11(2). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000974>
4. Chen, Y., Kang, Y., Zhao, Y., Wang, L., Liu, J., Li, Y., Liang, Z., He, X., Li, X., Tavajohi, N., & Li, B. (2020). A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *Journal Of Energy Chemistry*, 59, 83-99. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.017>
5. Xu, X., Wang, Y., Yi, Q., Wang, X., Paredes Camacho, R. A., Kungl, H., Eichel, R. A., Lu, L., & Zhang, H. (2023). *ChemSusChem*, 16, e202202152. <https://doi.org/10.1002/cssc.202202152>
6. Maisel, F., Neef, C., Marscheider-Weidemann, F., & Nissen, N. F. (2023). A forecast on future raw material demand and recycling potential of lithium-ion batteries in electric vehicles. *Resources Conservation And Recycling*, 192, 106920. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106920>
7. Nayak, P. K., Yang, L., Brehm, W., & Adelhelm, P. (2017). From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(1), 102-120. <https://doi.org/10.1002/anie.201703772>
8. Hirsh, H. S., Li, Y., Tan, D. H. S., Zhang, M., Zhao, E., & Meng, Y. S. (2020). Sodium-Ion Batteries Paving the Way for Grid Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, 10(32). <https://doi.org/10.1002/aenm.202001274>
9. Zheng, J., Li, W., Liu, X., Zhang, J., Feng, X., & Chen, W. (2022). Progress in Gel Polymer Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *Energy & Environment Materials*, 6(4). <https://doi.org/10.1002/eem2.12422>
10. Voronina, N., & Myung, S. (2021). Recent Advances in Electrode Materials with Anion Redox Chemistry for Sodium-Ion Batteries. *Energy Material Advances*, 2021. <https://doi.org/10.34133/2021/9819521>
11. Hou, W., Guo, X., Shen, X., Amine, K., Yu, H., & Lu, J. (2018). Solid electrolytes and interfaces in all-solid-state sodium batteries: Progress and perspective. *Nano Energy*, 52, 279-291. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.036>

12. Peng, F., Yu, L., Gao, P., Liao, X., Wen, J., He, Y., Tan, G., Ren, Y., & Ma, Z. (2019). Highly crystalline sodium manganese ferrocyanide microcubes for advanced sodium ion battery cathodes. *Journal Of Materials Chemistry A*, 7(39), 22248-22256. <https://doi.org/10.1039/c9ta08603j>
13. Wang, X., Liu, Z., Tang, Y., Chen, J., Mao, Z., & Wang, D. (2020). PVDF-HFP/PMMA/TPU-based gel polymer electrolytes composed of conductive Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ filler for application in sodium ions batteries. *Solid State Ionics*, 359, 115532. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115532>
14. Liu, Z., Wang, X., Chen, J., Tang, Y., Mao, Z., & Wang, D. (2021). Gel Polymer Electrolyte Membranes Boosted with Sodium-Conductive β -Alumina Nanoparticles: Application for Na-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 4(1), 623-632. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02513>
15. Zheng, J., Li, W., Liu, X., Zhang, J., Feng, X., & Chen, W. (2022c). Progress in Gel Polymer Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *Energy & Environment Materials*, 6(4). <https://doi.org/10.1002/eem2.12422>
16. Kim, T., Ahn, S. H., Song, Y., Park, B. J., Lee, C., Choi, A., Kim, M., Seo, D., Jung, S., & Lee, H. (2023). Prussian Blue-Type Sodium-ion Conducting Solid Electrolytes for All Solid-State Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 62(42). <https://doi.org/10.1002/anie.202309852>
17. Xue, Z., He, D., & Xie, X. (2015). Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal Of Materials Chemistry A*, 3(38), 19218-19253. <https://doi.org/10.1039/c5ta03471j>
18. Menisha, M., Senavirathna, S., Vignarooban, K., Iqbal, N., Pitawala, H., & Kannan, A. (2021). Synthesis, electrochemical and optical studies of poly(ethylene oxide) based gel-polymer electrolytes for sodium-ion secondary batteries. *Solid State Ionics*, 371, 115755. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115755>
19. Janakiraman, S., Agrawal, A., Biswal, R., & Venimadhav, A. (2021). An amorphous polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene based gel polymer electrolyte for sodium-ion cells. *Applied Surface Science Advances*, 6, 100139. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100139>
20. Zhang, H., Gao, Y., Liu, X. H., Zhou, L. F., Li, J. Y., Xiao, Y., Peng, J., Wang, J. Z., & Chou, S. L. (2023). Advances in Energy Materials, 13, 2300149. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300149>
21. Sun, M., Zeng, Z., Zhong, W., Han, Z., Peng, L., Cheng, S., & Xie, J. (2022). In-situ Polymerization Methods for Polymer-based Solid-State Lithium Batteries. *Batteries & Supercaps*, 5(12). <https://doi.org/10.1002/batt.202200338>

22. Liu, K., Liu, Y., Lin, D., Pei, A., & Cui, Y. (2018b). Materials for lithium-ion battery safety. *Science Advances*, 4(6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9820>
23. Fan, P., Liu, H., Marosz, V., Samuels, N. T., Suib, S. L., Sun, L., & Liao, L. (2021). High Performance Composite Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 31(23). <https://doi.org/10.1002/adfm.202101380>
24. Bie, X., Kubota, K., Hosaka, T., Chihara, K., & Komaba, S. (2018). Synthesis and electrochemical properties of Na-rich Prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries. *Journal Of Power Sources*, 378, 322-330. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.052>
25. Abdelghany, A. M., Farea, M. O., & Oraby, A. H. (2021). Structural, optical, and electrical reinforcement of gamma-irradiated PEO/SA/Au NPs nanocomposite. *Journal Of Materials Science Materials In Electronics*, 32(5), 6538-6549. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05371-1>
26. Chandra, A., Chandra, A., & Thakur, K. (2015). Synthesis and characterization of hot pressed ion conducting solid polymer electrolytes: (1 – x) PEO: x NaClO₄. *The European Physical Journal Applied Physics*, 69(2), 20901. <https://doi.org/10.1051/epjap/2015140352>
27. Morsi, M., Asnag, G., Assran, A. S., Alwafi, R., Tarabiah, A., Alshehri, N. A., Al-Hakimi, A. N., & Saeed, A. (2024). Reinforced PEO/Cs polymers blend with Al₂O₃/TiO₂ hybrid nanofillers: Nanocomposites for optoelectronics and energy storage. *Journal Of Energy Storage*, 88, 111554. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111554>
28. Harshlata, N., Mishra, K., & Rai, D. (2021). Studies on ionic liquid based nanocomposite gel polymer electrolyte and its application in sodium battery. *Materials Science And Engineering B*, 267, 115098. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115098>
29. Yu, X., Xue, L., Goodenough, J. B., & Manthiram, A. (2019b). A High-Performance All-Solid-State Sodium Battery with a Poly(ethylene oxide)–Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ Composite Electrolyte. *ACS Materials Letters*, 1(1), 132-138. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00103>
30. Peng, F., Yu, L., Gao, P., Liao, X., Wen, J., He, Y., Tan, G., Ren, Y., & Ma, Z. (2019b). Highly crystalline sodium manganese ferrocyanide microcubes for advanced sodium ion battery cathodes. *Journal Of Materials Chemistry A*, 7(39), 22248-22256. <https://doi.org/10.1039/c9ta08603j>
31. Sawhney, M. A., Wahid, M., Muhkerjee, S., Griffin, R., Roberts, A., Ogale, S., & Baker, J. (2022). Process-Structure-Formulation

- Interactions for Enhanced Sodium Ion Battery Development: A Review. *ChemPhysChem*, 23(5). <https://doi.org/10.1002/cphc.202100860>
32. Harshlata, N., Mishra, K., & Rai, D. K. (2023). Effect of polymer blending on the electrochemical properties of porous PVDF/PMMA membrane immobilized with organic solvent based liquid electrolyte. *International Journal Of Materials Research (Formerly Zeitschrift Fuer Metallkunde)*, 114(7-8), 662-670. <https://doi.org/10.1515/ijmr-2021-8758>
 33. Chauhan, A. K., Mishra, K., Kumar, D., & Singh, A. (2021b). Enhancing Sodium Ion Transport in a PEO-Based Solid Polymer Electrolyte System with NaAlO₂ Active Fillers. *Journal Of Electronic Materials*. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09051-y>
 34. Bhatt, P. J., Pathak, N., Mishra, K., Kanchan, D. K., & Kumar, D. (2022). Effect of Different Cations on Ion-Transport Behavior in Polymer Gel Electrolytes Intended for Application in Flexible Electrochemical Devices. *Journal Of Electronic Materials*, 51(3), 1371-1384. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09398-2>
 35. Zhang, Z., Wang, R., Zeng, J., Shi, K., Zhu, C., & Yan, X. (2021). Size Effects in Sodium Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 31(52). <https://doi.org/10.1002/adfm.202106047>
 36. Sada, K., Darga, J., & Manthiram, A. (2023). Challenges and Prospects of Sodium-Ion and Potassium-Ion Batteries for Mass Production. *Advanced Energy Materials*, 13(39). <https://doi.org/10.1002/aenm.202302321>
 37. Li, C., Xu, H., Ni, L., Qin, B., Ma, Y., Jiang, H., Xu, G., Zhao, J., & Cui, G. (2023). Nonaqueous Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Batteries: Fundamentals, Progress and Perspectives. *Advanced Energy Materials*, 13(40). <https://doi.org/10.1002/aenm.202301758>
 38. Zhao, Y., Kang, Y., Wozny, J., Lu, J., Du, H., Li, C., Li, T., Kang, F., Tavajohi, N., & Li, B. (2023). Recycling of sodium-ion batteries. *Nature Reviews Materials*, 8(9), 623-634. <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00574-w>
 39. Zhao, L., Zhang, T., Li, W., Li, T., Zhang, L., Zhang, X., & Wang, Z. (2022). Engineering of Sodium-Ion Batteries: Opportunities and Challenges. *Engineering*, 24, 172-183. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.032>
 40. Yu, T., Li, G., Duan, Y., Wu, Y., Zhang, T., Zhao, X., Luo, M., & Liu, Y. (2023). The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery. *Journal Of Alloys And Compounds*, 958, 170486. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170486>
 41. Che, C., Wu, F., Li, Y., Li, Y., Li, S., Wu, C., & Bai, Y. (2024). Challenges and Breakthroughs in Enhancing Temperature Tolerance of Sodium-Ion

- Batteries. *Advanced Materials*, 36(28). <https://doi.org/10.1002/adma.202402291>
42. Yang, C., Xin, S., Mai, L., & You, Y. (2020b). Materials Design for High-Safety Sodium-Ion Battery. *Advanced Energy Materials*, 11(2). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000974>
43. Chen, J., Adit, G., Li, L., Zhang, Y., Chua, D. H. C., & Lee, P. S. (2023). Optimization strategies toward functional Sodium-Ion batteries. *Energy & Environment Materials*, 6(4). <https://doi.org/10.1002/eem2.12633>
44. Jin, T., Li, H., Zhu, K., Wang, P., Liu, P., & Jiao, L. (2020). Polyanion-type cathode materials for sodium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 49(8), 2342-2377. <https://doi.org/10.1039/c9cs00846b>
45. Li, Y., Wu, F., Li, Y., Liu, M., Feng, X., Bai, Y., & Wu, C. (2022). Ether-based electrolytes for sodium ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 51(11), 4484-4536. <https://doi.org/10.1039/d1cs00948f>
46. Wu, Y., Shuang, W., Wang, Y., Chen, F., Tang, S., Wu, X., Bai, Z., Yang, L., & Zhang, J. (2024). Recent Progress in Sodium-Ion Batteries: Advanced Materials, Reaction Mechanisms and Energy Applications. *Electrochemical Energy Reviews*, 7(1). <https://doi.org/10.1007/s41918-024-00215-y>
47. Li, Q., Yang, D., Chen, H., Lv, X., Jiang, Y., Feng, Y., Rui, X., & Yu, Y. (2021). Advances in metal phosphides for sodium-ion batteries. *SusMat*, 1(3), 359-392. <https://doi.org/10.1002/sus2.19>
48. Wu, C., Yang, Y., Zhang, Y., Xu, H., He, X., Wu, X., & Chou, S. (2024). Hard carbon for sodium-ion batteries: progress, strategies and future perspective. *Chemical Science*, 15(17), 6244-6268. <https://doi.org/10.1039/d4sc00734d>
49. Chen, T., Ouyang, B., Fan, X., Zhou, W., Liu, W., & Liu, K. (2022). Oxide cathodes for sodium-ion batteries: Designs, challenges, and perspectives. *Carbon Energy*, 4(2), 170-199. <https://doi.org/10.1002/cey2.153>
50. Hirsh, H. S., Li, Y., Tan, D. H. S., Zhang, M., Zhao, E., & Meng, Y. S. (2020b). Sodium-Ion Batteries Paving the Way for Grid Energy Storage. *Advanced Energy Materials*, 10(32). <https://doi.org/10.1002/aenm.202001274>