



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA- ENERGÍA

COMPUESTOS NÚCLEO@CORAZA POR VÍA HIDROTÉRMAL PARA  
BATERÍAS DE ION-Li

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
ING. MIRNA RAMÍREZ VARGAS

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. MARINA E. RINCÓN GONZALEZ, IER-UNAM.

MÉXICO, D. F. ENERO 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DRA. MARÍA DEL ROCÍO NAVA LARA

Secretario: DR. JESÚS MUÑIZ SORIA

Vocal: DRA. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ

1<sup>er.</sup> Suplente: DR. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA

2<sup>d o.</sup> Suplente: DR. JULIO CÉSAR CALVA YÁÑEZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTUTUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. MARINA E. RINCÓN GONZÁLEZ

-----  
**FIRMA**

# CONTENIDO

Índice de Figuras .....	III
Índice de Tablas.....	V
Resumen.....	VI
Introducción.....	1
Antecedentes.....	1
Hipótesis.....	3
Objetivos.....	3
Referencias.....	4
Capítulo 1: Marco teórico.....	5
1.1 Baterías primarias y secundarias.....	5
1.1.1 Baterías primarias.....	5
1.1.2 Baterías secundarias.....	6
1.1.2.1 Baterías de litio metálico.....	6
1.1.2.2 Baterías de ion litio.....	7
1.2 Nomenclatura básicas en el estudio de baterías.....	7
1.3 Baterías de ion litio: estructura y mecanismo de funcionamiento.....	9
1.3.1 Estructura de una batería de ion litio.....	9
1.3.2 Mecanismo de funcionamiento.....	10
1.2 Ánodos para baterías de ion litio.....	12
1.2.2 $\text{Tio}_2$ .....	12
1.2.3 $\text{Sno}_2$ .....	14
1.2.4 Incorporación de materiales de carbón en óxidos metálicos.....	16
1.2.5 Soluciones sólidas .....	18
1.3 Técnicas de caracterización del material.....	21
1.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	21
1.3.2 Microscopia electrónica de barrido.....	22
1.3.3 Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).....	23
1.3.4 Espectroscopia Raman.....	24
1.4 Caracterización electroquímica de ánodos.....	25
1.4.1 Cronopotenciometría.....	25
1.4.2 Voltamperometría.....	26
Referencias.....	26
Capítulo 2: Metodología experimental.....	32



2.1 Síntesis de nanotubos de carbono.....	32
2.2 Síntesis de las estructuras núcleo@coraza de ntc@Ti <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	33
2.3 Caracterización morfológica y estructural.....	34
2.4 Ensamble de la semicelda.....	34
2.4.1 Elaboración del electrodo de trabajo.....	34
2.4.2 Elaboración del electrolito.....	35
2.4.3 Ensamble de la semicelda.....	35
Referencias.....	36
Capítulo 3: Caracterización estructural y morfológica de las estructuras núcleo@coraza.....	37
3.1 Caracterización estructural.....	37
3.2 Caracterización morfológica.....	42
Referencias.....	45
Capítulo 4: Caracterización electroquímica.....	46
4.1 Voltamperometría cíclica.....	46
4.2 Ciclos de carga y descarga.....	49
Referencias.....	53
Capítulo 5: Conclusiones y perspectivas.....	54
5.1 Conclusiones generales.....	54

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Estructura de una batería comercial de ion litio.....	9
Figura 1.2.- Funcionamiento de una batería de ion litio.....	11
Figura 1.3.- Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> anatasa y rutilo.....	13
Figura 1.4.- Estructura cristalina del SnO <sub>2</sub> .....	14
Figura 1.5.- Jerarquía de las nanoestructuras.....	16
Figura 1.6.- Animación de un nanotubo de carbón multipared e imagen SEM de nanotubos de carbón multipared.....	16
Figura 1.7.- Imagen de TEM A) nanotubos de TiO <sub>2</sub> y B) nanotubos de Sn-TiO <sub>2</sub> . El recuadro muestra imágenes de los productos en polvo, así como sus correspondientes espectros de EDS. C) imagen de TEM de campo brillante de nanoestructuras de Sn-TiO <sub>2</sub> . D) el rendimiento de los electrodos a 250 mA <sup>g</sup> <sup>-1</sup> en una ventana de 0,01-2,5 V del TiO <sub>2</sub> y Sn-TiO <sub>2</sub> . Derechos de autor 2014, Wiley-VCH [53].....	19
Figura 1.8.- Caracterización de fibras de carbono y la composición elemental del composito Ti-Sn-C. También muestra el ciclado de los compositos a 200mA <sup>g</sup> <sup>-1</sup> y a diferentes velocidades .Derechos de autor 2014, Elsevier [53].....	20
Figura 2.1.- Sistema para síntesis de NTC.....	32
Figura 2.2.- Síntesis de las estructuras núcleo @coraza.....	34
Figura 2.2.- Elaboración del electrodo de trabajo.....	35
Figura 2.3.- Configuración de la celda de trabajo.....	36
Figura 3.1.- Difractograma de las diferentes composiciones de nuestro material (NTC@ Sn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>2</sub> ). Anatasa (A), Rutilo (R) y Casiterita (C).....	38
Figura 3.2.- Variación de la celda a en función de la composición de x en SnO <sub>2</sub> , Sn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> (rutilo).....	39
Figura 3.3.- Espectro Raman para las diferentes estructuras núcleo@coraza.....	41
Figura 3.4.-Nucleación de a) TiO <sub>2</sub> y b) SnO <sub>2</sub> en los NTC.....	42

Figura 3.5.- FE-SEM imágenes de la síntesis de a) NTC después de la purificación, b) NTC@SnO <sub>2</sub> , c) NTC@ Sn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> , d) NTC@ Sn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> , e) NTC@ Sn <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> , f) NTC@TiO <sub>2</sub> .....	43
Figura 3.6.- Análisis de termogravimetría de las diferentes estructuras núcleo@coraza.....	44
Figura 4.1.- Caracterización Voltamperométrica (velocidad =0.5 mVs <sup>-1</sup> ) de a) NTC@SnO <sub>2</sub> , b) NTC@ Sn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> , c) NTC@ Sn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> , d) NTC@ Sn <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> , e) NTC@TiO <sub>2</sub> . La línea negra señala en primer ciclo y la línea roja el segundo ciclo.....	48
Figura 4.2.- Segundo ciclo de voltamperometría cíclica.....	49
Figura 4.3.- Curvas de carga-descarga (cinco ciclos) a 30mAg <sup>-1</sup> para a) NTC@SnO <sub>2</sub> , b) NTC@ Sn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> , c) NTC@ Sn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> , d) NTC@ Sn <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> , e) NTC@TiO <sub>2</sub> .....	51
Figura 4.4.- Curvas de a) descarga y b) carga (quinto ciclo) a 30mAg <sup>-1</sup> para todas las estructuras núcleo@coraza.....	52
Figura 4.5.- Efecto de los ciclos de carga-descarga a diferentes velocidades para el ánodo de NTC@Sn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> . Carga (C) y Descarga (D).....	53

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Comparación de los diferentes compositos utilizados como ánodos de baterías de ion litio.....	18
Tabla 2.1.- Cantidad de los precursores utilizados para las estructuras núcleo coraza.....	32
Tabla 3.1- Parámetros de red calculados para las diferentes composiciones de NTC@ Sn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	37
Tabla 3.2.- Deltas en los parámetros de red.....	38
Tabla 3.3- Determinación del tamaño de cristal.....	39
Tabla 3.4. Resultados de EDS para las estructuras NTC@Sn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>2</sub> en función de las diferentes relaciones de Sn/Ti.....	42
Tabla 3.5. Resultados de análisis termogravimétrico para NTC@Sn <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>2</sub> en función de las diferentes relaciones de Sn/Ti.....	43

# Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados núcleo@coraza basados en la sinergia de la elevada capacidad de almacenamiento de ion  $\text{Li}^+$  de algunos óxidos metálicos y las propiedades electrónicas y estructurales de los nanotubos de carbono múltipared; aplicados como ánodos en baterías de iones de Litio.

Se realizó la síntesis de nanotubos de carbono múltipared por medio de rocío pirolítico, empleando benceno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador, los nanotubos obtenidos fueron tratados químicamente para eliminar impurezas. Los nanotubos purificados se emplearon como sitio de nucleación para el depósito de soluciones solidas de  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  (con  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1$  relación molar) y formar estructuras núcleo@coraza de  $\text{NTC}@\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  por vía hidrotermal, los materiales obtenidos se caracterizarón, morfológica y estructuralmente mediante, FE-SEM/EDS, XRD, TGA y espectroscopía Raman, para determinar la composición, la estructura cristalina y el grado de agregación de las soluciones solidas sobre los nanotubos de carbono. Para la caracterización electroquímica, se mezcló una alícuota de los materiales sintetizados con los aditivos necesarios para generar diferentes pastas conductivas que fueron depositadas sobre láminas de cobre y empleadas como ánodos en una semi-celda tipo swagelok usando Litio metálico como cátodo y un electrolito de  $\text{LiPF}_6$  disuelto en solventes orgánicos. Se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica y ciclos de carga/descarga a diferentes tasas, con la finalidad de identificar los diferentes procesos electroquímicos efecto del cambio de potencial en el ánodo y la capacidad de almacenamiento de cada uno de los materiales y correlacionar este desempeño con la capacidad de almacenamiento del  $\text{Li}^+$  y la estabilidad estructural del material. Como resultado de este trabajo de investigación se determinó que la cantidad de optima de Sn presente en el óxido binario es de  $x = 0.75$  relación mol, donde el material mostro alta capacidad del óxido de estaño para almacenar iones  $\text{Li}^+$  y la estabilidad estructural del  $\text{TiO}_2$  para los ciclos de carga y descarga.

# INTRODUCCIÓN

## Antecedentes

Debido a las preocupaciones ambientales como el calentamiento global efecto de las emisiones de gases de efecto invernadero, así como el agotamiento de los combustibles fósiles, es urgente incentivar la producción de energía a partir de fuentes renovables. Uno de los principales inconvenientes de la energía generada a partir del sol y el viento es su intermitencia, por lo que, para asegurar un suministro continuo es necesario desarrollar dispositivos en los cuales almacenar el excedente de energía generada, para disponer de ella en los periodos donde no es posible su generación. Se han trabajado con diferentes dispositivos de almacenamiento como lo son: los capacitores, las baterías primarias y secundarias y las baterías de combustible. Para muchas de las aplicaciones cotidianas las baterías secundarias han sido aplicadas y entre estas baterías las más destacadas son las baterías de ion litio. Por sus características atractivas, incluyendo alta densidad de energía y baja auto-descarga, las baterías de ion litio tienen éxito en dispositivos electrónicos portátiles. También se ha planteado su potencial para aplicación en vehículos eléctricos. Sin embargo, se requiere una significativa mejora en la capacidad de almacenamiento de iones litio para este tipo de aplicaciones a gran escala.

Una batería de ion de litio está compuesta por un cátodo que puede ser  $\text{LiCoO}_2$  o  $\text{LiFePO}_4$ , como ejemplos, un ánodo que es un material de carbono, un separador, que es selectivo para los iones de litio y un electrolito que se compone de solventes orgánicos y una sal de litio. Desde la primera batería de litio que fue introducida por “Sony Company” en 1991, muchos de los nuevos materiales se desarrollaron con objetivo de reemplazar los materiales de los electrodos tradicionales al fin de aumentar la capacidad de carga, entre otros. La investigación primaria de las baterías de ion litio actualmente es para la mejora de las propiedades de los materiales de los electrodos tanto el ánodo como el cátodo [1,2].

De los óxidos metálicos que son considerados candidatos prometedores para ánodos de baterías de ion litio, está el  $\text{SnO}_2$  que tiene una capacidad específica teórica de  $997 \text{ mAhg}^{-1}$ , mucho mayor que la del ánodo a base de grafito de  $370 \text{ mAhg}^{-1}$ [3]. Sin embargo, el proceso de litiación ocasiona un gran cambio de volumen de más de 200%. Esto induce una enorme tensión interna en el material del electrodo, lo que conduce a la desintegración y la pérdida de contacto eléctrico, y finalmente se traduce en el desvanecimiento rápido de la capacidad después de varios ciclos. Estos dos importantes inconvenientes de los ánodos basados en  $\text{SnO}_2$  dificultan su aplicación

práctica, por lo que se han propuesto diferentes estrategias para resolver los problemas antes mencionados de  $\text{SnO}_2$  [3,4]. Entre las estrategias que abordara esta tesis esta la incorporación de otro óxido metálico y de un material carbonoso.

El uso de  $\text{TiO}_2$  como material de ánodo para las baterías de ion litio también tiene algunas ventajas, por ejemplo, su alta estabilidad y una capacidad teórica específica de  $335 \text{ mAhg}^{-1}$  similar a la del grafito [], además de ser abundante en la naturaleza y no tóxico. La principal razón que limita el uso del  $\text{TiO}_2$  como electrodo es su baja capacidad específica real, que es causada principalmente por su mala conductividad eléctrica. Para solucionar este problema se sugiere el dopaje con otros materiales que permitan una mejor conductividad de  $\text{TiO}_2$  y así mejorar la capacidad de transferencia de electrones [5,6].

La unión de ambos óxidos ha sido explorada recientemente en la literatura. Se han fabricado nanocables híbridos de  $\text{SnO}_2@ \text{TiO}_2$  por el método hidrotérmico depositando una cascara porosa de  $\text{SnO}_2$  sobre el núcleo de  $\text{TiO}_2$ . Las muestras de este material muestran una mejora en las propiedades de almacenamiento del  $\text{Li}^+$  en comparación con los de  $\text{SnO}_2$  puro, esto se atribuye al buen soporte mecánico por parte del  $\text{TiO}_2$  para aliviar la tensión inducida durante los procesos de carga-descarga. También se ha demostrado mejoras introduciendo materiales de carbón en las estructuras de los óxidos [7,8].

Se ha explorado la síntesis de soluciones sólidas como por ejemplo,  $\text{Ti}_{2/3}\text{Sn}_{1/3}\text{O}_2$  para aplicaciones en ánodos de baterías, mostrando mejoras en la estabilidad del material, con respecto al  $\text{SnO}_2$ . Otros estudios hechos con  $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  muestran la evolución del material a diferentes concentraciones de titanio, dejando ver una estructura más estable durante la litación [9,10].

En esta tesis se propone un diseño núcleo@coraza y el estudio de la modificación de la coraza hasta lograr una solución sólida de los dos óxidos en diferentes proporciones y depositados sobre un núcleo de nanotubos de carbón. Los estudios previos de soluciones sólidas de  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  [9,10], muestran que a bajas concentraciones de estaño ( $<0.2$ ) el material conserva la estabilidad del óxido de titanio, y mejora su capacidad. Con concentraciones bajas de titanio ( $<0.2$ ), la capacidad teórica de  $\text{SnO}_2$  se ve disminuida, pero se gana estabilidad. Se debe buscar la combinación idónea de Sn y Ti en la solución sólida que nos dé el mejor rendimiento y estabilidad.

## Hipótesis

Las soluciones sólidas a base de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  nos darán un material con propiedades combinadas de sus compuestos puros, dependiendo de la proporción de cada uno en la solución, se pretende conservar la alta capacidad teórica específica del  $\text{SnO}_2$  y la estabilidad estructural durante el ciclado del  $\text{TiO}_2$ . Con concentraciones bajas de Sn en la estructura se pretende impactar en la capacidad de almacenamiento del ánodo, por la contraparte con concentraciones bajas de Ti en la estructura, impactaremos en la estabilidad del electrodo. Además, al usar nanotubos de carbón en la estructura núcleo@coraza del material, se obtendrá una mejor colección y transporte de los electrones. Esto nos permitirá coadyuvar a los procesos de transferencia de carga de las reacciones de litación involucrados.

## Objetivos

### *Objetivo general*

Determinar los parámetros de diseño en la estructura núcleo@coraza basadas en nanotubos de carbono y la solución sólida  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{x-1}\text{O}_2$ , para su aplicación en ánodos de baterías de ion litio.

### *Objetivos específicos*

- Síntesis diferentes composiciones de la solución sólida  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{x-1}\text{O}_2$  por vía hidrotermal.
- Síntesis y caracterización estructural y morfológica de estructuras núcleo@coraza NTC@ $\text{Sn}_x\text{Ti}_{x-1}\text{O}_2$  en diferentes proporciones para ánodos en baterías de ion litio.
- Fabricación y caracterización electroquímica de semi-celdas para aplicaciones en baterías de ion-Li.



## Referencias

- [1] Languang Lu, Xuebing Han, Jianqiu Li, Jianfeng Hua, Minggao Ouyang. *Journal of Power Sources* 226 (2013), 272-288.
- [2] Subrahmanyam Goriparti, Ermanno Miele, Francesco De Angelis, Enzo Di Fabrizio, Remo Proietti Zaccari, Claudio Capiglia. *Journal of Power Sources* 257 (2014), 421-443.
- [3] J. Pan, H. Shen and S. Mathur, *J Nanotechnology*, 2012, ID 917320.
- [4] J. S. Chen and X. W. Lou, *small* 2013, 9, No. 11, 1877–1893.
- [5] J. Wei, J. Liu, Y. Dang, K. Xu and Y. Zhou, *Adv Mater Res*, 2013, 750-752, 301-306.
- [6] H. Wang , H. Huang , C. Niu and A. L. Rogach, *Small* 2015, 11, No. 12, 1364–1383.
- [7] D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee and J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 818–837.
- [8] L. Aldon,\* P. Kubiak, A. Picard, J.-C. Jumas, and J. Olivier-Fourcade, *Chem. Mater.* 2006, 18, 1401-1406.
- [9] Ibrahim Issac, Marco Scheuermann, Sebastian M. Beckera, Elisa Gil Bardajía, Christel Adelhelm, Di Wang, Christian Kübela, Sylvio Indris. *Journal of Power Sources* 196 (2011), 9689– 9695.
- [10] Hiroaki Uchiyama, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, Hiroaki Imai. *Solid State Ionics* 180 (2009), 956–960.

# CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

Las aplicaciones eléctricas portátiles siguen impulsando la investigación y el desarrollo de sistemas de baterías avanzadas. En los últimos años, la necesidad de energía portátil se ha acelerado debido a la reducción de tamaño de los aparatos electrónicos, donde en algunos casos el sistema de batería es casi la mitad del peso y el volumen del dispositivo alimentado. Las baterías han demostrado ser la estrategia de almacenamiento de energía más eficiente para una amplia gama de dispositivos portátiles como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y la electrónica digital [1,2]. El sistema más estudiado por más de treinta años corresponde a las baterías de litio y de ion litio.

## 1.1 Baterías primarias y secundarias

Las baterías se pueden dividir en dos tipos principales, primarias y secundarias. Una batería primaria produce energía consumiendo algún químico que el dispositivo contiene. Cuando este se agota, la batería ya no produce más energía y debe ser reemplazada. Las baterías secundarias, obtienen su energía transformando alguno de sus químicos en otro tipo de químicos. Cuando el cambio es total, la batería ya no produce más energía. Sin embargo, esta puede ser recargada mandando una corriente eléctrica mediante una fuente externa al ánodo para volver a su estado original [3].

### 1.1.1 Baterías primarias

Una batería primaria muy utilizada es la batería de zinc-óxido de mercurio, conocida normalmente como batería de mercurio. Puede tener forma de disco pequeño y se utiliza en relojes de pulsera. El electrodo negativo es de zinc, el electrodo positivo de óxido de mercurio y el electrolito es una disolución de hidróxido de potasio.

La batería de combustible es otro tipo de batería primaria. Se diferencia de las demás en que los productos químicos no están dentro de la pila, sino que se suministran desde fuera.

Otro sistema en este tipo de baterías es el del dióxido de Zinc-Manganeso, donde existen variantes para este tipo de baterías como: la batería de cloruro de zinc y la batería alcalina. Se convirtió en un éxito instantáneo debido a su bajo presupuesto. El ánodo de este tipo de baterías es una hoja de aleación de zinc, esta aleación contiene pequeñas cantidades de plomo, cadmio y mercurio. El electrolito consiste en una solución acuosa y saturada de cloruro de amonio. El cátodo está compuesto de

dióxido de manganeso mezclado con carbón granulado, para creas un cátodo húmedo con un electrodo de carbón [4].

### 1.1.2 Baterías secundarias

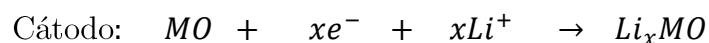
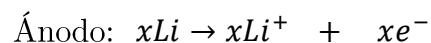
Las baterías secundarias llegan a ser algo más caras que las baterías primarias, sin embargo estas baterías llegan a ser más económicas para aplicaciones en que su uso es frecuente. Una gran ventaja en las baterías secundarias es el poder ser recargables, lo que nos ofrece tiempos de vida más largos. Sin embargo, los principales inconvenientes de las baterías secundarias más comunes como son Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-MH, son la toxicidad de sus materiales activos, cadmio y plomo, los cuales son dos metales muy tóxicos, además de ser metales muy pesados, lo cual hace complicada la disminución de los dispositivos en cuanto a su peso. Se busca desarrollar dispositivos de almacenamiento con tamaños pequeños, por lo cual necesitamos materiales que nos ofrezcan alto contenido de energía con relación a su peso. Las baterías recargables de litio metálico e iones de litio desarrolladas en años recientes, ofrecen un alto contenido de energía en relación con su peso [5].

#### 1.1.2.1 Baterías de litio metálico

En la búsqueda de nuevos materiales menos contaminantes y más eficientes nos encontramos al litio, el más ligero de los metales, que no es tóxico y, además, posee un elevado potencial de reducción y una capacidad específica elevada de 3860 mAh/g.

Estas baterías estaban constituidas por un ánodo de litio metálico, y por un cátodo de un material capaz de insertar en su estructura el litio de una manera reversible, denominado sólido anfitrión. Los materiales empleados como cátodo para este tipo de baterías son óxidos metálicos y sulfuros metálicos. El voltaje que suministran estas baterías está en función del material utilizado como cátodo.

Las reacciones electroquímicas parciales en estas baterías son:



Donde MO representa al óxido metálico. La reacción global en la celda de litio es:



A pesar de tener una alta capacidad, estas baterías presentaban dos graves inconvenientes. El primero, el desordenado depósito de litio en el ánodo durante el proceso de carga, apareciendo dendritas de los cristales de litio. Estas dendritas de litio metálico producidas durante los sucesivos ciclados pueden atravesar el separador

y provoca un corto circuito de la batería. El segundo inconveniente es la alta reactividad del litio, que provoca reacciones paralelas con los disolventes orgánicos que forman parte del electrolito, lo que origina una rápida pérdida de la capacidad de la batería [6]. Se está trabajando en baterías Li-S y Li-aire, para mejorar estos inconvenientes con el Li metálico.

#### 1.1.2.2 Baterías de ion litio

Los primeros intentos de crear una batería recargable de litio metálico fallaron debido a problemas de seguridad por la inherente inestabilidad química del litio, especialmente durante el proceso de carga de la batería.

Para resolver este problema los investigadores decidieron utilizar una forma química del litio que no fuera metálico usando ciertos materiales que contuvieran en su estructura iones de litio. Las baterías de iones de litio, que comenzaron a comercializarse en los años 90, son las que constituyen actualmente la última generación de baterías avanzadas de este tipo [7].

La característica más representativa de las baterías de iones de litio es que, tanto el electrodo positivo (cátodo) como el electrodo negativo (ánodo), están constituidos por materiales capaces de intercalar y desintercalar iones litio en los procesos de descarga y carga de la batería. La principal ventaja de utilizar materiales de intercalación como ánodo radica en el hecho de que la batería se hace más segura al ya no utilizar litio metálico [8].

### 1.2 Nomenclatura básicas en el estudio de baterías

Las características típicas de una batería para su análisis y estudio se dan a continuación:

**Potencial (V):** se mide en voltios y nos muestra la capacidad en cuestiones de potencial de una batería completa. Depende del proceso redox y normalmente están entre 1 V y 4 V, dependiendo de la tecnología y tipo de celda.

**Corriente o intensidad (A):** se mide en amperios o en ocasiones en mA (miliamperios), y nos puede dar una idea de la capacidad. Por ejemplo, si nuestra meta es mover un motor eléctrico con una batería y queremos que este tenga mayor potencial la batería, lo mejor es seleccionar una batería con más intensidad.

**Capacidad de carga (Ah):** muy importante, ya que muestra la capacidad de entregar carga con respecto al tiempo. Se mide en Amperios-Hora o en algún submúltiplo de estos. Por ejemplo, una batería de 1300mAh quiere decir que puede entregar 1.3A

durante una hora, así que mientras mayor sea esta unidad, más durará la batería antes de descargarse. Si la descarga a la misma corriente siempre.

Capacidad teórica específica ( $Ahg^{-1}$ ): La capacidad teórica de un material se determina por el número de iones de  $Li^+$  que puede almacenar, así como la estructura del material. Se expresa como la cantidad total de electricidad correspondiente a la reacción electroquímica y se define en términos de culombios o amperios-hora. Teóricamente 1 equivalente-gramo de material entregará 96.487 C o 26,8 Ah.

Capacidad específica ( $Ahg^{-1}$ ): muestra la capacidad de entregar carga con respecto al tiempo por el peso de la batería. Se mide en Amperios-Hora por gramos o en algún submúltiplo de estos. Por ejemplo, una batería de  $1300mAhg^{-1}$  quiere decir que puede entregar 1.3A durante una hora por cada gramo que pesa el material tanto ánodo como cátodo.

Capacidad reversible (Ah): muestra la capacidad de entregar carga con respecto al tiempo de la batería que puede conservarse en el proceso de carga y descarga.

Energía (Wh): se mide en watts por hora y expresa la energía que puede suministrar la batería. Depende de la capacidad de la batería y de la potencia.

Energía específica ( $Whkg^{-1}$ ) y Densidad de energía ( $WhL^{-1}$ ): es la relación entre el peso y la energía almacenada de una batería, y entre la energía almacenada y el volumen. Se puede medir en Wh con respecto a los kilogramos o a los litros. Mientras mayor sea, más pequeña y ligera podrá ser la batería, sobre algo muy a tener en cuenta en aparatos delgados.

Densidad de potencia ( $WL^{-1}$ ) y Potencia específica ( $Wkg^{-1}$ ): es la cantidad de watts por unidad de peso o volumen que puede suministrar la batería.

Constante de carga/descarga (C): es una variable para marcar la intensidad de corriente a la que puede cargarse y descargarse la batería sin sufrir daños. Así por ejemplo una batería de ion litio de 1800mAh se carga/ descarga a 0.5C, se le suministrarán 900 mA.

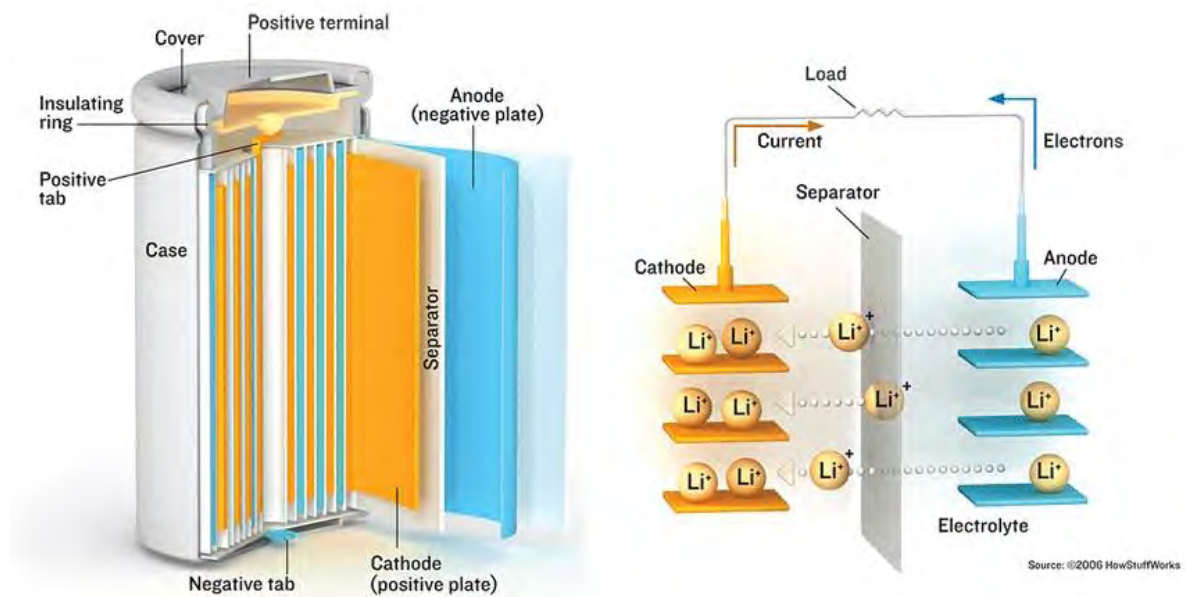
Durabilidad de ciclos: está ligado a lo anterior y a otros parámetros, indica la cantidad de ciclos soportados de carga/descarga. Por ejemplo, las modernas baterías de ion litio pueden durar entre 400 y 1200 ciclos hasta su pérdida total de funcionamiento [9,10].

### 1.3 Baterías de ion litio: estructura y mecanismo de funcionamiento

Las baterías de ion litio se han estudiado debido a sus grandes ventajas y a su aplicación en múltiples aparatos eléctricos portátiles.

#### 1.3.1 Estructura de una batería de ion litio

Una batería de ion litio se compone de cuatro elementos importantes para su estudio y funcionamiento, el cátodo, el electrolito, el separador y el ánodo. Los cuales se recomiendan estudiar como variables por separado, para hacer menos complejo el estudio de su desempeño y funcionamiento.



**Figura 1.1-** Estructura de una batería comercial de ion litio [11].

Cátodo: Los materiales que pueden ser considerados candidatos adecuados deben cumplir con los requisitos de capacidad reversible, buena conductividad iónica y eléctrica, largo ciclo de vida, alta tasa de suministro de iones litio por el material y bajo costo y eco-compatibilidad. Los materiales para cátodo está representados por  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , y  $\text{LiFePO}_4$ , pero ninguno cumple con todos los requerimientos necesarios para ser el material adecuado [12].

Ánodo: El grafito es sin duda el ánodo más utilizado debido a sus excelentes características, tales como potencial de trabajo plano y bajo frente a litio, bajo costo y buen ciclo vida. Sin embargo, el grafito permite la intercalación de solamente un ion de litio por cada seis átomos de carbono, con una estequiometría resultante de  $\text{LiC}_6$  y por lo tanto una capacidad reversible equivalente de  $372 \text{ mAhg}^{-1}$ . Además, la velocidad de difusión del litio en el grafito es entre  $10^{-9}$  y  $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , lo que resulta en una batería con baja densidad de potencia. Por lo tanto, existe una urgencia para reemplazar el ánodo de grafito a materiales con mayor capacidad, energía y densidad de potencia [13].

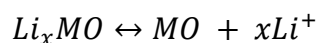
Separador: El separador impide el contacto eléctrico entre los electrodos y, al mismo tiempo, permite la difusión de iones de litio del cátodo al ánodo durante la carga y a la inversa en el proceso de descarga. Usualmente el cátodo y el ánodo están separados por una membrana de polipropileno/polietileno [14].

Electrolito: Los electrolitos no acuosos se basan en disolventes de éter que permiten alta solubilidad de las sales de litio y buena estabilidad química; estas características han generalizado su uso en la fabricación de baterías de litio. La evolución reciente de las baterías de ion litio se tradujo en la sustitución de estos disolventes de éter por disolventes de carbonato, debido a su incompatibilidad con ánodos de grafito. Sin embargo, los electrolitos de carbonatos pueden tener reacciones secundarias con los intermediarios de reacción de las baterías de segunda generación y por lo tanto se buscan nuevas alternativas de electrolitos [15].

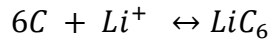
### 1.1.2 Mecanismo de funcionamiento

El mecanismo de funcionamiento de las baterías de ion litio está basado en el movimiento de los iones de litio desde el ánodo hasta el cátodo, formando compuestos litiados en ambos electrodos con distinto potencial electroquímico. Los ánodos son normalmente de grafito (C), mientras que el cátodo está formado por un óxido metálico (MO), siendo el más común un óxido de cobalto.

El funcionamiento de las baterías de ion litio con ánodos de grafito se basa en procesos denominados inserción/desinserción de iones litio ( $\text{Li}^+$ ). En general, la reacción que ocurre se puede describir de la manera siguiente:

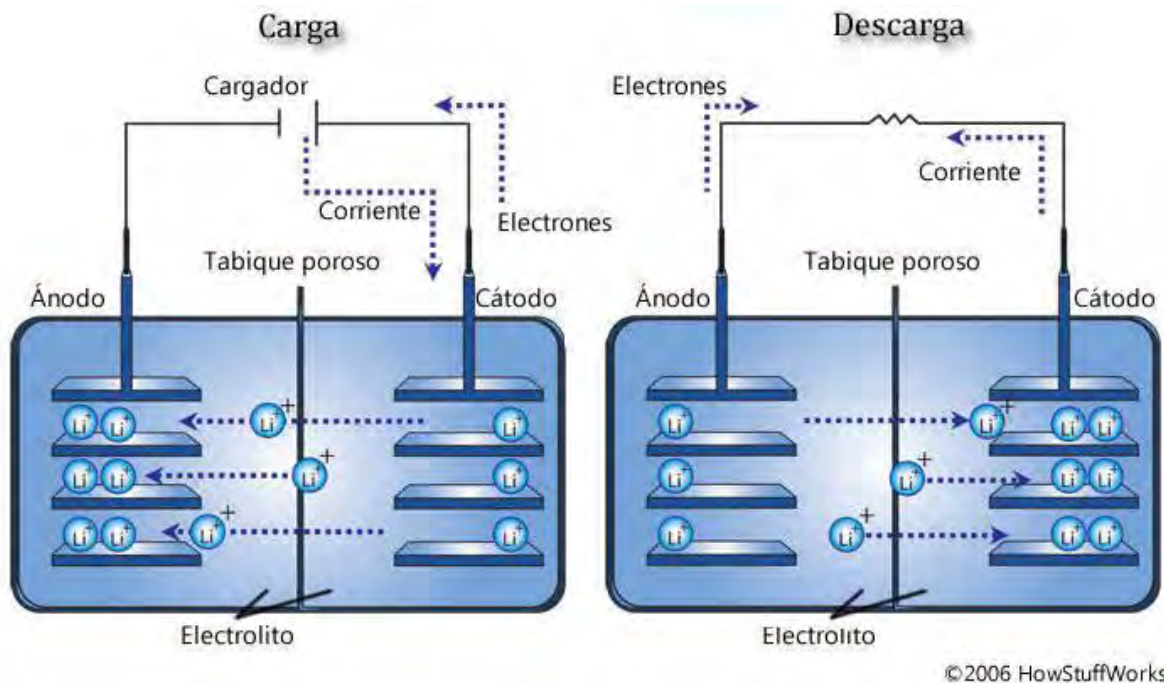






Las reacciones son en estado sólido entre dos compuestos de inserción como electrodos. Durante el proceso de carga el cátodo se encuentra con litio en su estructura y este se oxida soltando los iones litio, que pasan al electrolito para intercalarse en el ánodo. Como ya se mencionó este proceso es reversible, así que para la descarga de la batería las reacciones se invierten [16].

El potencial de salida de las baterías se debe a la diferencia de potencial entre ambos compuestos de intercalación respecto al par  $Li^+/Li$ . Para tener un potencial lo más alto posible, se debe seleccionar un material como cátodo, con un potencial alto de intercalación respecto al litio y como ánodo, un material que sea lo más bajo posible. Las primeras baterías de este tipo fueron comercializadas por la firma Sony, que utilizó el óxido de cobalto litio ( $LiCoO_2$ ) como Cátodo; carbón-Li, como Ánodo; como electrolito, una disolución de la sal  $LiPF_6$  y, como disolvente, una mezcla de carbonato de etileno (EC) y dimetil carbonato (DMC). La Figura 1.2 muestra el funcionamiento de una batería de ion litio:



**Figura 1.2.-** Funcionamiento de una batería de ion litio [17].

Se han investigado y propuesto muchos compuestos de intercalación que satisfacen las condiciones de alto y bajo potencial de trabajo respecto al par  $Li^+/Li$ , para actuar como cátodo y ánodo, respectivamente. Estos compuestos deben ser estables a los procesos de carga-descarga para alargar su tiempo de vida [18].



## 1.2 Ánodos para baterías de ion litio

El grafito es uno de los ánodos de baterías de ion litio más ampliamente utilizados. El ion litio se puede insertar y extraer fácilmente de su estructura. Los compuestos litiados tienen fases estables hasta a la estequiometría  $\text{LiC}_6$  que corresponde a una capacidad específica teórica de  $372 \text{ mAhg}^{-1}$  [12]. Materiales como el estaño y silicio ofrecen valores de capacidad específicas mucho más altos que el grafito convencional. Desafortunadamente, todas estas clases de materiales tienden a expandirse a grandes volúmenes durante la litación, lo que genera una enorme tensión mecánica y pulveriza el electrodo durante los ciclos de carga/descarga. Las reacciones de litación pueden ser de varios tipos: intercalación, aleación y mixto.

Para el almacenamiento por intercalación tenemos al grafito y algunos óxidos metálicos como:  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . En el caso del almacenamiento por aleación tenemos algunos metales como el Bi, Al, Si, Sn,  $\text{SnO}_2$ , Pb, In, Ag y Sb. El almacenamiento mixto se da en algunos óxidos de transición como es el ejemplo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

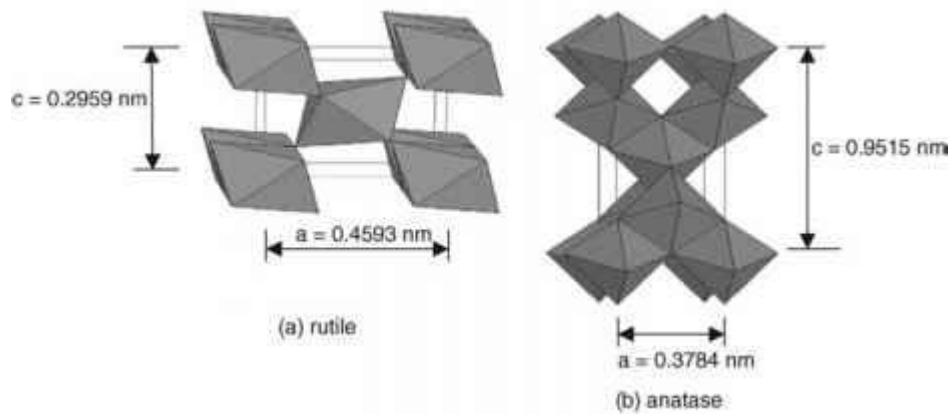
A pesar de una alta capacidad específica, los compuestos basados en óxidos metálicos como el  $\text{SnO}_2$  por lo general sufren de gran tensión mecánica entre la carga y la descarga. Los recientes avances de materiales nanoestructurados ofrecen nuevas oportunidades para mejorar la tecnología actual, se mejora la capacidad y ciclabilidad de ánodos de ion litio, esto mediante estructuras nanométricas que mejoran la resistencia mecánica del material dando una mejor estabilidad [19-22].

### 1.2.2 $\text{TiO}_2$

El óxido de titanio es uno de los compuestos más estudiados en la ciencia de materiales. Debido a muchas características son utilizados en fotocatalisis, celdas solares y almacenamiento de energía. El óxido de titanio es conocido por ser no tóxico, un material ambientalmente amistoso, resistente a la corrosión: es utilizado con frecuencia en pintura, pigmentos blancos, y bloqueadores solares. Es un semiconductor de banda prohibida ancha ( $E=3\text{eV}$ ). Para muchas aplicaciones es crucial maximizar el área superficial específica y por lo tanto las nanoparticuladas de óxido de titanio son ampliamente utilizadas [23].

El óxido de titanio existe de forma natural principalmente en dos fases cristalinas: anatasa, y rutilo, mostradas en la Figura 1.3. Por otra parte, las estructuras de  $\text{TiO}_2$  formadas a temperatura ambiente (técnicas de sol-gel) a menudo se obtienen en una

forma amorfa. Entre las diferentes fases cristalinas, el rutilo se considera generalmente como la fase termodinámicamente más estable. En cuanto a los materiales a nanoescala, es importante darse cuenta de que la energía de la superficie y la tensión tienen un efecto significativo en estabilidad de la fase [24].



**Figura 1.3-** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$  anatasa y rutilo [25].

El óxido de titanio y otros óxidos metálicos con estructura tetragonal, proporcionan una excelente red huésped para la intercalación de iones, en específico, iones de litio. Estos materiales para ánodos se basan en la absorción reversible de iones de  $\text{Li}^+$  en posiciones intersticiales de la red cristalina del óxido metálico. En este caso la absorción de iones o liberación se combina con un cambio en el estado redox del material. La intercalación de iones de litio en el óxido de titanio, va acompañada con una reducción de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  en la red, como se puede apreciar en la siguiente reacción:



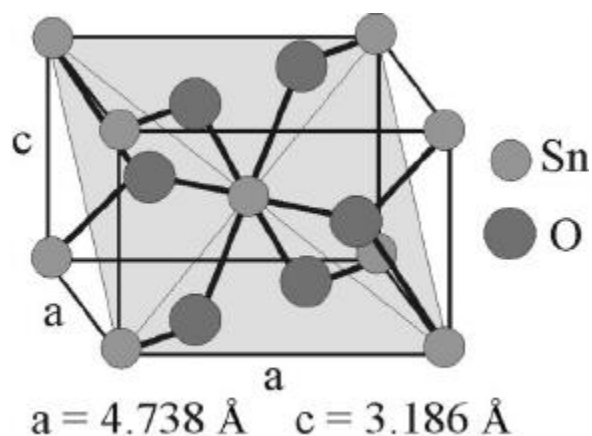
Para materiales no nanométricos de  $\text{TiO}_2$  utilizados en ánodos de baterías de ion litio, el valor más cercano de capacidad es de aproximadamente  $175 \text{ mAhg}^{-1}$ , debido a la baja conductividad y la pobre difusión de los iones de litio en el material. Con el fin de aumentar la capacidad de  $\text{TiO}_2$ , las investigaciones se han enfocado a la disminución de la dimensión del material a nanoescala. Otra forma de mejorar el desempeño es la adición de buenos materiales conductores para mejorar la conductividad del  $\text{TiO}_2$ , dado que se pretende mejorar la transferencia de carga de la litiación [26]. Los nanotubos de carbono (CNT) y el grafeno son los candidatos ideales. [27,28]. Esta es una alternativa muy recomendable, ya que uno de los problemas graves del  $\text{TiO}_2$  es su mala conductividad.

Diferentes formas de  $\text{TiO}_2$  fueron investigadas para ánodos de baterías de ion-Li y demostraron que las diferentes fases cristalinas tienen diferentes cinéticas y capacidades específicas. La anatasa tiene  $230 \text{ mAhg}^{-1}$  de capacidad específica y el rutilo  $295 \text{ mAhg}^{-1}$ .

También se ha estado trabajando en el dopado de  $\text{TiO}_2$  por vía hidrotermal/solvotermal para alcanzar buenos resultados. Los elementos de dopaje con los que se ha trabajado incluyen al C, N, W y Sn. Para el caso del Sn la estructura cambió un poco después del dopado, pero mejoró la inserción de  $\text{Li}^+$ , dando como resultado una mejora en la capacidad del material [28,29,30].

### 1.2.3 $\text{SnO}_2$

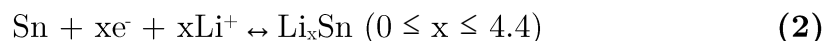
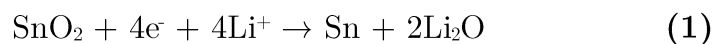
El óxido de estaño cristaliza con estructura tetragonal llamada casiterita. La celda unitaria contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno como se ilustra en la Figura 1.4. Los parámetros de red son  $a$  y  $b = 4.738 \text{ \AA}$  y  $c = 3.186 \text{ \AA}$ . Los radios iónicos de  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Sn}^{4+}$  son  $1.40 \text{ \AA}$  y  $0.71 \text{ \AA}$ , respectivamente. El óxido de estaño es un semiconductor de banda prohibida ancha ( $E = 3.7 \text{ eV}$ ). Este óxido es utilizado para diferentes aplicaciones como electrodos transparentes, producción de transistores, revestimientos antiestáticos transparente en partes de equipo eléctrico. Debido a su importancia, una creciente cantidad de trabajo se ha hecho sobre los cristales y las películas. Una gran parte de la investigación experimental se ha llevado a cabo sobre las propiedades eléctricas y ópticas de monocristales y películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  sinterizadas para obtener una comprensión detallada de la naturaleza semiconductor de este material [31-34].



**Figura 1.4-** Estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$  [35].

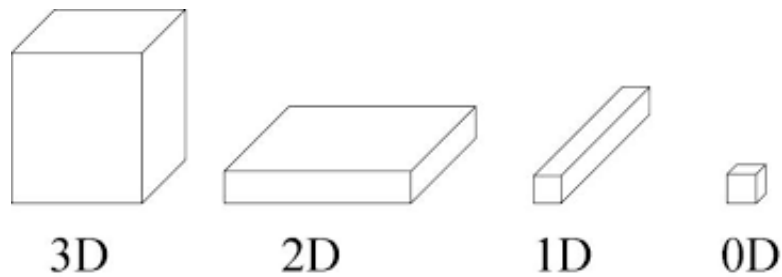
El dióxido de estaño ha sido considerado como un candidato prometedor como material del electrodo negativo para las baterías de ion litio debido a su alta

capacidad teórica específica de  $997 \text{ mAhg}^{-1}$ , que es mucho mayor que la del actual ánodo a base de grafito usado de  $370 \text{ mAhg}^{-1}$ . En una media celda de  $\text{Li}/\text{SnO}_2$ , los procesos electroquímicos se pueden resumir por las ecuaciones siguientes:



La reacción (1) representa la reducción en gran medida irreversible del proceso de  $\text{SnO}_2$  a Sn metálico. Tal transformación es en parte responsable de la gran pérdida de capacidad inicial que por lo general se observa en electrodos basados en  $\text{SnO}_2$ . La reacción (2) ilustra el proceso reversible de aleación entre Sn y Li, que contribuye a la capacidad dominante de la batería. Debido a que hasta 4.4 unidades de Li pueden ser almacenados en una unidad de Sn, su capacidad específica teórica llega hasta  $997 \text{ mAhg}^{-1}$ . Sin embargo, tal proceso reversible también es acompañado por un gran cambio de volumen de más de 200%. Este inducirá enorme tensión interna en el material del electrodo, lo que conduce a la desintegración y la pérdida de contacto eléctrico. Ambos inconvenientes dificultan su aplicación práctica del  $\text{SnO}_2$  [36].

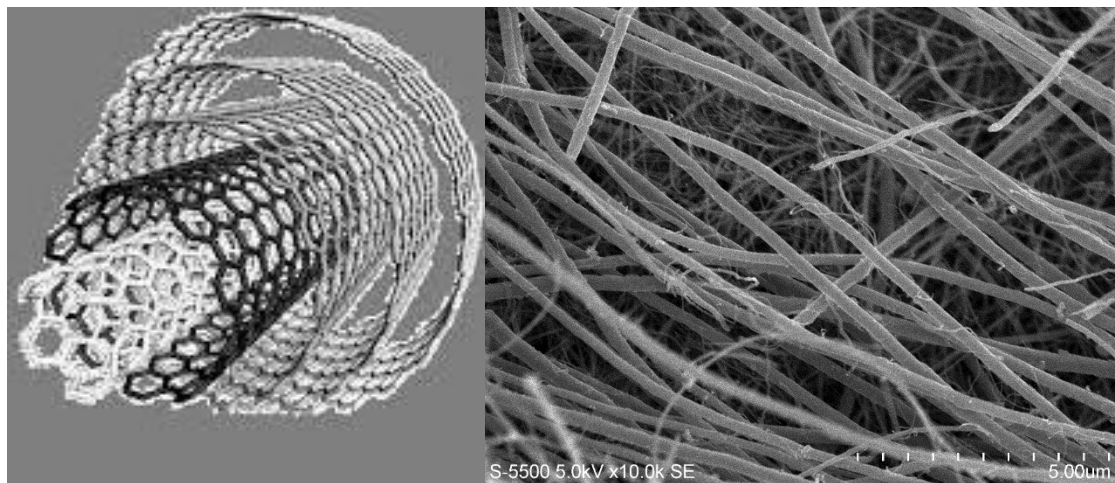
Una forma efectiva para mejorar las propiedades de este óxido metálico es crear nanoestructuras de  $\text{SnO}_2$ , que incluyen estructuras 1D, 2D y 3D, huecas o porosas (Figura 1.5), pues se ha sugerido que las estructuras de bajas dimensiones, como son las 1D o 2D, son capaces de soportar mejor el enorme cambio de volumen durante el proceso de carga-descarga. En el caso de las estructuras 3D, el espacio vacío proporcionado por las estructuras huecas o porosas también pueden adaptarse a la tensión estructural. El otro enfoque es introducir materiales carbonosos en los electrodos de  $\text{SnO}_2$ , para mejorar el estrés del cambio de volumen, dando soporte en la estructura. Los nanotubos de carbono han sido estudiados intensivamente en baterías de ion litio, los nanocompuestos de  $\text{SnO}_2$  y nanotubos de carbono, mejoran las propiedades de almacenamiento de  $\text{Li}^+$  en comparación con el  $\text{SnO}_2$  puro. Esto se atribuye a la naturaleza flexible del nanotubo de carbón, que aliviaría la tensión interna causada durante el proceso de carga-descarga. Los nanotubos de carbón aumentan la conductividad y el área superficial, por lo que tales nanocompositos muestran una mayor capacidad de almacenamiento de  $\text{Li}^+$  [37-40]. El método hidrotermal facilita el depósito de  $\text{SnO}_2$  en la superficie de los nanotubos de carbón. Una alternativa también factible es crear nanoestructuras 1D y 2D de  $\text{SnO}_2$  con una cubierta de C, esto para mejorar la conductividad del material.



**Figura 1.5-** Jerarquía de las nanoestructuras.

#### 1.2.4 Incorporación de materiales de carbón en óxidos metálicos

Desde que se descubrió las propiedades de los nanotubos de carbono por Iijima en 1991 [41], esta combinación de geometría molecular y propiedades asombrosas han inspirado el campo de la nanotecnología, física, química y ciencia de los materiales. Estas estructuras unidimensionales proporcionan propiedades electrónicas únicas, tales como alta movilidad de los electrones, una alta superficie específica, e incluso muestran una gran resistencia mecánica [42].



**Figura 1.6.-** Animación de un nanotubo de carbono multipared e imagen SEM de nanotubos de carbono multipared.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple tienen excelentes propiedades físicas y químicas, que los hacen muy atractivos para ser utilizados en la industria y el laboratorio. Por ejemplo, los nanotubos de carbono tienen un gran potencial para ser utilizados en el almacenamiento de hidrógeno, pantalla de emisión de campo, la

nanoelectrónica, y aplicaciones biomedicas. Además, su gran superficie específica hace de los nanotubos de carbón un buen sustrato para formar heteroestructuras con todo tipo de materiales a nanoescala. Las partículas a nanoescala han sido durante mucho tiempo el centro de atención debido a sus propiedades especiales [43].

Cuando se habla de la síntesis del óxido de titanio sobre un sustrato, el óxido es selectivo por lo que hay menor crecimiento de nanocristales libre en la solución. Cuando hay nanotubos de carbono en la solución, los nanotubos de carbono actuarán como sustrato para la formación de núcleos de cristal, así que la mayoría de los nanocristales tenderá a crecer en la superficie de los nanotubos de carbón en lugar de crecer libres. En cuanto a la síntesis de estas heteroestructuras se recomienda la técnica hidrotermal. La ventaja de este método es que los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  crecen directamente en los nanotubos de carbón sin proceso de alta temperatura [44-46].

Otro sistema también analizado es el del  $\text{SnO}_2$  con nanotubos de carbono, estas heteroestructuras han sido estudiadas en baterías de ion litio. Los nanocompuestos que contienen  $\text{SnO}_2$  y nanotubos de carbono reportan mejoras en las propiedades de almacenamiento de litio en comparación con materiales puros de  $\text{SnO}_2$ . Esto podría atribuirse a la naturaleza flexible de los nanotubos de carbono, lo que aliviaría la tensión interna causada durante el proceso de carga/descarga. Con el aumento de la conductividad y el área superficial, tales nanocompositos muestran una mayor capacidad de almacenamiento de iones litio [47-49].

En la Tabla 1.1 se muestran la comparación de diferentes sistemas basados en  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y C.



**Tabla 1.1.-** Comparación de los diferentes compositos utilizados como ánodos de baterías de ion litio.

<b>COMPOSITO</b>	<b>CAPACIDAD INICIAL (mAhg<sup>-1</sup>)</b>	<b>CICLOS</b>	<b>CAPACIDAD FINAL (mAhg<sup>-1</sup>)</b>
SnO <sub>2</sub> /Sn@C [50]	800	500	678
SnO <sub>2</sub> /Grafeno [51]	1260		
MWNTs@SnO <sub>2</sub> @C [52]	900	100	930
CNT@vacío@SnO <sub>2</sub> @C [53]	900	350	702
Sn-SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> [54]	1000	20	400
SnO <sub>2</sub> /C [55]	1000	50	500
SnO <sub>2</sub> [55]	1000	50	250

Comparando los valores del material de óxido de estaño puro contra los compositos que se han probado, se comprueba que dan buenos resultados en lo que respecta a la estabilidad del material; se hace evidente la pérdida significativa de capacidad a lo largo de los primeros ciclos. Notamos que los materiales de carbón le confieren mayor estabilidad al material y mejoran su conducción. En el caso particular del material cubierto con carbón [52], se tiene una disminución de la capacidad en los primeros ciclos, pero después se forma una película sobre la superficie del material que no solo logra detener la pérdida de capacidad, sino que con el paso de los ciclos la capacidad del material aumenta, lo que podría atribuirse a que la existencia de la capa de carbono facilita la formación de la capa de interfase sólido electrolito estable y así prevenir la pérdida de materiales activos durante el ciclado.

### 1.2.5 Soluciones Sólidas

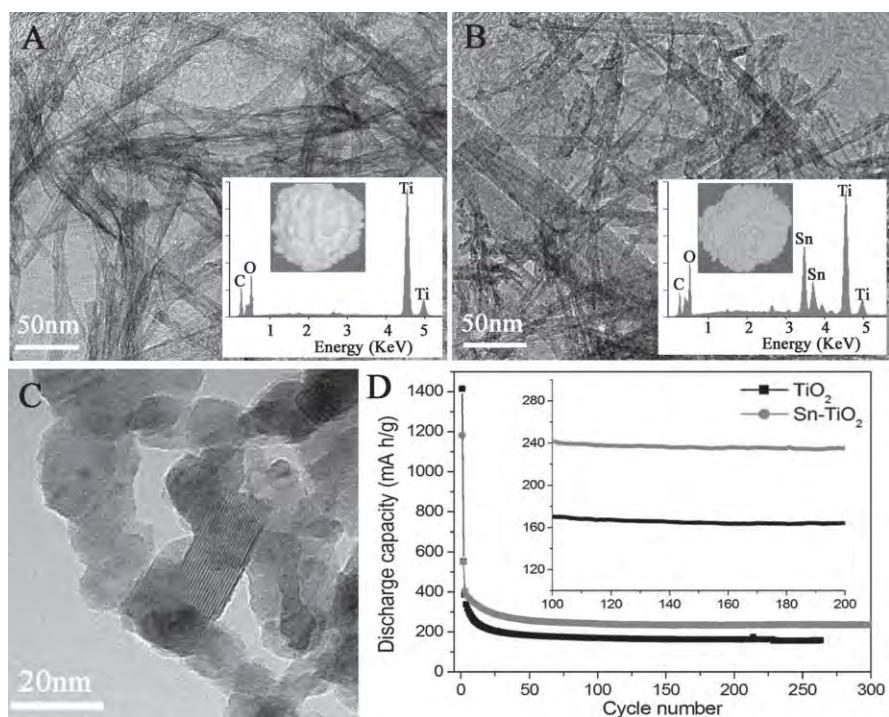
Una solución sólida es una fase cristalina que puede presentar composición variable. Existen diferentes tipos de soluciones sólidas, los tipos más sencillos de soluciones sólidas son sustitucionales, en las que el átomo o ion que se introduce sustituye a otro átomo o ion de la misma carga en la estructura huésped e intersticiales, en las que las especies introducidas ocupan una posición que normalmente está vacía en la estructura cristalina, con lo que no salen fuera de la estructura átomos o iones [56].

Las formación de soluciones sólidas sustitucionales tiene requerimientos que deben cumplirse para que se formen siempre en un intervalo de composiciones, experimentalmente se ha constatado que para la formación de solución sólida en

sistemas metálicos los tamaños de los iones no deben diferir más del 15%. Las diferencias en tamaño de cationes formando soluciones sólidas en sistemas no metálicos son mayores, aunque es difícil cuantificarlo. También favorece la formación de la solución sólida el que sus fases cristalinas sean semejantes o bien iguales y que su número de valencia sea el mismo [57].

Las soluciones sólidas intersticiales se presentan ampliamente en metales. Cuando pequeños átomos ocupan posiciones intersticiales en la red, tales como H, C, B, N, etc.

Se ha reportado soluciones sólidas con concentraciones bajas de Sn en una estructura de  $\text{TiO}_2$ , donde se encuentra una mejora en la capacidad del material, debida a una ampliación en la red cristalina, teniendo como consecuencia una mejor intercalación y desintercalación de los iones Li, como podemos apreciar en la Figura 1.7 [58].

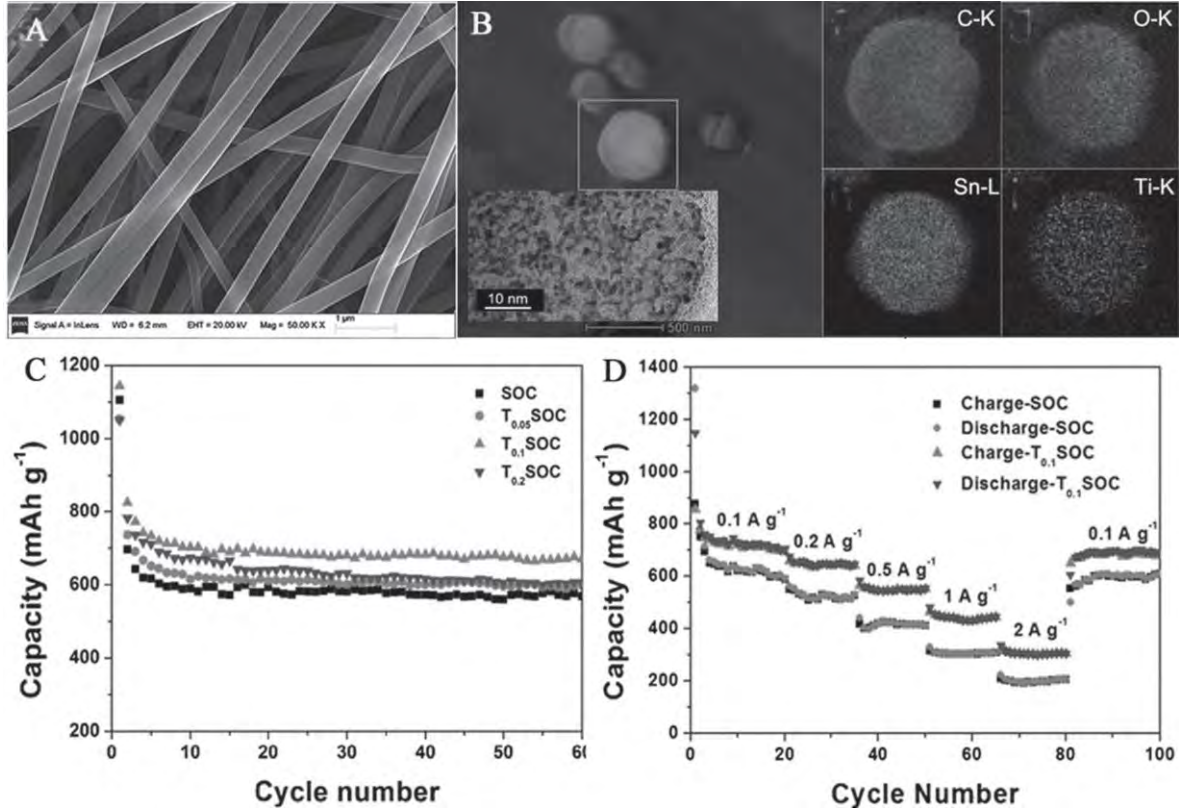


**Figura 1.7.-** Imagen de TEM A) nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y B) nanotubos de  $\text{Sn-TiO}_2$ . El recuadro muestra imágenes de los productos en polvo, así como sus correspondientes espectros de EDS. C) imagen de TEM de campo brillante de nanoestructuras de  $\text{Sn-TiO}_2$ . D) el rendimiento de los electrodos a  $250 \text{ mA g}^{-1}$  en una ventana de 0,01-2,5 V del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Sn-TiO}_2$ . Derechos de autor 2014, Wiley-VCH [58].

También se ha estudiado soluciones sólidas con bajas concentraciones de Ti ( $<0.2$ ) en una estructura de  $\text{SnO}_2$ , encontrando que retiene la capacidad con el paso de los



ciclos [53]. Otro sistema interesante es el de Ti-Sn-O-C donde a la solución sólida con bajo contenido de Ti ( $<0.2$ ) se le incorpora una matriz de carbón, lo cual mejora el soporte de la estructura y la conducción del material. La Figura 1.8 muestra la comparación de este material [58].



**Figura 1.8.-** Caracterización de fibras de carbono y la composición elemental del compuesto Ti-Sn-C. También muestra el ciclado de los composites a 200mA $\text{g}^{-1}$  y a diferentes velocidades. Derechos de autor 2014, Elsevier [58].

Se tiene reportada la obtención de la solución sólida de Ti-Sn en una amplia gama de proporciones [59], lo que permite un estudio de diferentes concentraciones para encontrar un óptimo, la concentración que mejor aproveche la alta capacidad del  $\text{SnO}_2$ , y mantenga la estabilidad del  $\text{TiO}_2$ .

## 1.3 Técnicas de caracterización del material

### 1.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural, se utiliza para analizar la estructura cristalina de los materiales, sus parámetros de red, tamaño de cristal, etc.

La difracción de rayos X proporciona un medio cómodo y práctico para la identificación de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse una coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia, puede suponerse su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la determinación cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla.

Mediante esta técnica se puede identificar soluciones sólidas de diferentes materiales, esto mediante el análisis de la ubicación de sus picos de difracción. Cada compuesto tiene un patrón característico. Cuando dos compuestos se encuentran mezclados, se obtienen los picos de cada compuesto en su ubicación correspondiente. Por otro lado si lo que tenemos es una solución sólida, en este caso una integración de estos sólidos en la red cristalina del otro, obtenemos picos desplazados según la proporción de cada compuesto en la solución sólida.

Cuando los rayos X se dispersan por el arreglo ordenado de átomos de un cristal, hay interferencia, constructiva y destructiva, entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, a este fenómeno se le conoce como difracción [60]. Estas interferencias constructivas y destructivas se traducen en patrones que son únicos para cada compuesto y así se logra su identificación.

Para el cálculo del tamaño de cristal se utiliza la Ecuación de Scherrer, que esta nos dice que tan nanométrico es nuestro material o si se encuentra en forma de cristalitos. Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer:

$$\beta = \frac{k * \lambda}{FWHM (S) \cos \theta}$$

Donde:

$\beta$  es el tamaño promedio de cristal en Å

K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{Cu}$ ) 8.05keV.

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

FWHM (S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

En el caso de nuestras muestras el equipo de difracción de rayos x cuenta con un software llamado Jade 6.5 que brinda mayor exactitud en el cálculo del tamaño de cristal en la muestra. Para calcular el ancho a la altura media del pico de difracción el software Jade 6.5 utiliza los siguientes parámetros:

$$FWHM (S)_{muestra}^D = FWHM (M)_{medido}^D - FWHM (I)_{instrumental}^D$$

Donde:

FWHM(S)<sub>muestra</sub> es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra. D es el parámetro de deconvolución, cambia de acuerdo al tipo de perfil del pico de difracción, para un perfil Gaussiano D=2 y para un perfil Lorentziano D=1.

FWHM(M)<sub>medido</sub> es el ancho a la altura media del pico de difracción medido en el difractor.

FWHM(I)<sub>instrumental</sub> es la contribución del ancho a la altura media originado por el instrumento y se calcula mediante la función instrumental del equipo de rayos-X.

Para calcular el tamaño de cristal se debe escoger un pico de difracción resuelto y hay que asegurarse de que el valor de FWHM (S) esté convertido a radianes para que el tamaño de cristal tome las unidades de la longitud de onda del ánodo utilizado [61].

### 1.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos a través del estudio de sus superficies a escalas que pueden llegar a ser de nanómetros. El microscopio electrónico de barrido presenta ventajas al compararlo con un microscopio óptico debido a que utiliza señales que provienen de la interacción de los electrones con la muestra y se pueden examinar muchas de las características del material [62].

El campo de aplicación de la Microscopía Electrónica de Barrido es verdaderamente extenso y es considerada como una valiosa técnica de caracterización de materiales, ya que presenta la ventaja de requerir cantidades muy pequeñas de las muestras.

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Los procesos mediante los cuales se generan estas señales se describen a continuación:

**Electrones Secundarios:** La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra, que permite conocer características como rugosidad del material, tamaño de partícula, porosidad, etc. Se les da el nombre de secundarios a los electrones que pertenecen a la propia muestra con una energía inferior a 50 eV y se encuentran en la superficie de la muestra.

**Electrones Retrodispersos:** La intensidad de la señal de retrodispersados, depende del número atómico del material, dando como resultado una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico. La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones incidentes que al pasar cerca del núcleo atómico de los átomos de la muestra y son desviados de su trayectoria, saliendo del material y emergiendo de la muestra con energías superiores a 50 eV. Proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de la interacción [63].

Para realizar el análisis se requiere que la muestra no presente humedad y que sea eléctricamente conductora. En su mayoría las muestras no conductoras que se examinarán en un microscopio electrónico de barrido necesitan recubrirse con una película de un material conductor. Este recubrimiento reduce y en ocasiones elimina la carga eléctrica que se acumula rápidamente en la superficie de una muestra no conductora cuando se barre con un haz de electrones de alta energía. Los materiales más usados para realizar este tipo de recubrimientos son el grafito o el oro [64].

### 1.3.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS)

Por medio de la técnica denominada Energy Dispersive Spectrometry, se puede realizar un estudio de las proporciones en que se encuentran los elementos químicos que constituyen la muestra.

Este estudio se lleva a cabo por medio de un microanalizador de rayos X, es un instrumento que captura y analiza la radiación X emitida por la muestra resultado

de su bombardeo con electrones. Esta radiación consta de dos partes, la primera se manifiesta como un continuo llamado radiación blanca o Bremsstrahlung y la segunda es una serie de líneas con longitudes de onda discretas que forman el espectro de emisión característico de los elementos de que está constituido el material. Dicho espectro de líneas características de rayos X forman la “huella digital” de las diferentes especies atómicas, puesto que los niveles energéticos dependen del número atómico de los elementos, esto permite identificar a los elementos emisores a través del espectro de sus líneas características. Por lo tanto cuando se acopla una microsonda a un microscopio electrónico de barrido, se obtendrá no sólo información sobre la morfología de la región analizada por el haz de electrones, sino también de la composición cuantitativa y cualitativa de la misma.

El principio de esta técnica se basa en la ionización de los átomos que forman el material, que ocurre cuando los electrones del haz incidente interactúan con la muestra. En esta ionización los átomos pierden algunos de sus electrones de las capas internas, provocando que otro electrón de la capa vecina llene este hueco dejado por el electrón expulsado desprendiendo así cierta energía. La diferencia de energía se emite en forma de rayos-X o se transmite a otro electrón que será a su vez también expulsado. Así determinando la energía de los rayos-X emitidos por la muestra es posible conocer la naturaleza de los átomos que la conforman y cuantificando la cantidad de cada uno de estos es posible realizar un análisis semicuantitativo de los elementos de la muestra. El análisis de esta radiación proporciona información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro. Actualmente puede realizarse un análisis con un mínimo de preparación, siendo la principal limitante el tamaño de la muestra [65-67].

#### 1.3.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que permite determinar la estructura de los materiales, localizar grupos funcionales o enlaces químicos en una molécula.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes.

La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de dos factores: la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento. La mayoría de las veces ambas energías se encuentran en la región del visible aunque hay casos en los que se observa en la región del UV y la región cercana al IR.

Por tratarse solamente de irradiación con luz, la técnica no resulta agresiva, por lo que se dice que es no destructiva y puede realizarse al ambiente. En un espectro Raman se grafica la intensidad de luz dispersada contra la diferencia entre el número de onda de la radiación observada y la de la fuente. Por lo general la intensidad de una señal es directamente proporcional a la concentración del grupo activo que la genera. Los modos vibracionales dependen de la simetría molecular del sólido; por lo tanto un espectro Raman puede usarse para interpretar la estructura de un sólido [68-70].

#### 1.4 Caracterización electroquímica de ánodos

##### 1.4.1 Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es una técnica galvanostática que consiste en someter a la celda a una intensidad de corriente constante dando lugar a ciclos de carga y descarga hasta un límite de potencial arbitrario o impuesto. La elección del límite se realiza de forma que se alcance la máxima capacidad de reducción u oxidación de la celda sin que se produzcan cambios irreversibles en las estructuras geométrica y electrónica del material anfitrión. Este tipo de experiencias permite una evaluación rápida de la forma de la curva de potencial frente a la composición. Asimismo, la descarga de la celda a diferentes valores de intensidades proporciona información cualitativa de la cinética del sistema.

La interpretación de la forma de las curvas galvanostáticas obtenidas durante el proceso de carga/descarga, permite la evaluación de los sucesivos cambios en las fases intercaladas generadas en el electrodo y que pueden afectar a la reversibilidad de la celda electroquímica. Ello se realiza mediante la asignación de las diferentes mesetas de potencial observadas en la curva a procesos redox y transformaciones de fase para un rango de composición dado. Desgraciadamente, las curvas galvanostáticas muestran en su representación mesetas que no siempre son bien resueltas como consecuencia de los cambios de pendiente demasiados pequeños que frecuentemente tiene lugar bajo las condiciones cinéticas más severas utilizadas en este tipo de experiencias [71,72].



#### 1.4.2 Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica potenciodinámica, éstas son empleadas en el análisis y caracterización de los electrodos en las baterías de ion litio. Se basan en la fijación de un potencial entre los electrodos de la celda, de modo que cuando el potencial establecido difiere de aquél de equilibrio se generan gradientes de concentración que inducen el paso de una corriente por la celda. La corriente del flujo de electrones y potencial aplicado pueden registrarse frente al tiempo. La ventaja de estas técnicas es que la información obtenida procede directamente de la medida experimental y no del cálculo matemático. Entre las técnicas potenciodinámicas empleadas nos encontramos con la voltamperometría de barrido lineal, la voltamperometría cíclica y la valoración potencioestática intermitente.

En el uso de la voltamperometría cíclica en sistemas de inserción reversibles, el voltaje es aplicado sucesivamente en ambos sentidos, completando tantos ciclos como se desee. Esta técnica permite obtener rápidamente resultados sobre el comportamiento reversible de los procesos redox involucrados en un sistema de inserción, por lo que habitualmente es utilizada previamente a cualquier otro tipo de medidas potenciodinámicas.

La integración del área bajo la curva de corriente frente al tiempo nos permite conocer la carga que es proporcional a la cantidad de iones insertados si se asume que no existen reacciones paralelas. El último valor de intensidad registrado para cada paso de potencial puede ser representado frente a la carga transferida de un electrodo a otro o al potencial de la celda. Cuando los pasos de potencial no son muy grandes y la duración de los mismos considerablemente larga, las curvas resultantes son una representación del sistema electroquímico bastante cercana al equilibrio. Los picos que aparecen pueden ser asignados a transiciones de fase, del mismo modo que ocurría con las mesetas aparecidas en las curvas galvanostáticas [72,73].

#### Referencias

[1] Languang Lu, Xuebing Han, Jianqiu Li, Jianfeng Hua, Minggao Ouyang. *Journal of Power Sources* 226 (2013) 272-288.

[2] Subrahmanyam Goriparti, Ermanno Miele, Francesco De Angelis, Enzo Di Fabrizio, Remo Proietti Zaccari, Claudio Capiglia. *Journal of Power Sources* 257 (2014) 421-443.

[3] <http://es.slideshare.net/cristianjeison/tipos-de-pilas>

- [4] <http://concienciaplanetariapilasybaterias.blogspot.mx/2007/07/la-pilas-historia-evolucion-y.html>
- [5] <https://es.scribd.com/doc/44184578/Baterias-primarias-y-secundarias>
- [6] P. Lavela, J.L. Tirado, “Baterias Avanzadas”, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cordoba, 1999.
- [7] W.A. van Schalkwijk, B. Scrosati en “Introduction” de “Advances in Lithium Ion Batteries” Introduccion, 1-5. Editado por Walter A. van Schalkwijk, Bruno Scrosati, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
- [8] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Adv. Mater. 10 (1998) 725-763.
- [9] David Linden, Thomas B. Reddy. HANDBOOK OF BATTERIES, Third Edition, The McGraw-Hill.
- [10] Katerina E. Aifantis, Stephen A. Hackney, and R. Vasant Kumar. High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications, 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [11] <http://forococheelectricos.com/2013/05/vida-y-muerte-de-una-bateria-de-ion.html>
- [12] Shi Tan, Ya J. Ji, Zhong R. Zhang, and Yong Yang. ChemPhysChem 2014, 15, 2014, 1956 – 1969.
- [13] Katerina E. Aifantis, Stephen A. Hackney, and R. Vasant Kumar Editors. High Energy Density Lithium Batteries: Materials, Engineering, Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [14] T. Richard Jow, Kang Xu, Oleg Borodin, Makoto Ue Editors. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Springer Science+Business Media New York 2014.
- [15] Masaki Yoshio, Ralph J. Brodd, Akiya Kozawa Editors. Lithium-Ion Batteries Science and Technologies, Springer Science+Business Media, LLC 2009.
- [16] Richard S. Treptow. Journal of Chemical Education, Vol. 80 No. 9, 2003.
- [17] <http://www.diariomotor.com/tecmovia/2012/03/14/baterias-de-coches-electricos-e-hibridos-hoy-estado-de-la-tecnologia-del-automovil/>



- [18] John B. Goodenough and Kyu-Sung Park. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1167–1176.
- [19] Goojin Jeong, Jae-Geun Kim, Min-Sik Park, Minsu Se, Soo Min Hwang, Young-Ugk Kim, Young-Jun Kim, Jung Ho Kim, and Shi Xue Dou. *ACSNano*, VOL.8 N° 3 2977–2985, 2014.
- [20] Hao Bin Wu, Jun Song Chen, Huey Hoon Hng and Xiong Wen (David) Lou. *Nanoscale* 2012, 4, 2526–2542.
- [21] Bo Liang, Yanping Liu , Yunhua Xu. *Journal of Power Sources* 267 (2014) 469-490.
- [22] Jin Liang, Xin-Yao Yu, Han Zhou, Hao BinWu, Shujiang Ding, and Xiong Wen (David) Lou. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 12803 –12807.
- [23] Aref Mamakhel, Christoffer Tyrsted, Espen Drath Bøjesen, Peter Hald, and Bo Brummerstedt Iversen. *Cryst. Growth Des.* 2013, 13, 4730–4734.
- [24] M. A. Vargas Urbano, Y. H. Ochoa Muñoz, Y. Ortegón Fernández, P. Mosquera, J. E. Rodríguez Páez, R. J. Camargo Amado. *Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte.* 29(2): 186-201, 2011.
- [25] <http://www.texaspowerfulsmart.com/water-splitting/crystal-structure-of-tio2.html>
- [26] J. Wei, J. Liu, Y. Dang, K. Xu and Y. Zhou, *Adv Mater Res*, 2013, 750-752, 301-306
- [27] J. S. Chena, and X. W. Lou, *Material Today*, 2012, 15, 6, 246-254.
- [28] Z. Wen, S. Ci, S. Mao, S. Cui, Z. He and J. Chen. *Nanoscale Research Letters* 2013, 8:499
- [29] D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee and J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 818–837.
- [30] L. Aldon, P. Kubiak, A. Picard, J.-C. Jumas, and J. Olivier-Fourcade, *Chem. Mater.* 2006, 18, 1401-1406.
- [31] Y.J. Chen, X.Y. Xue, Y.G. Wang, and T.H. Wang. *APPLIED PHISICS LETTERS* 87, 233503, 2005.
- [32] Soumen Das, Soumitra Kar, and Subhadra Chaudhuric. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 99, 114303, 2006.
- [33] M. Hilni Harunsani, Freddy E. Oropeza, Robert G. Palgrave, and Russell G. Egdell. *Chem. Mater.* 2010, 22, 1551–1558 1551.

- [34] Asama. N. Naje, Azhar S.Norry, Abdulla. M. Suhail. International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology, Vol. 2, Issue 12, December 2013.
- [35] Matthias Batzill, Jooho Kim, David E. Beck, and Bruce E. Koel. Epitaxial growth of tin oxide on Pt<sub>111</sub>: Structure and properties of wetting layers and SnO<sub>2</sub> crystallites. PHYSICAL REVIEW B 69, 165403, 2004.
- [36] Abirami Dhanabalan, Yan Yu, Xifei Li, Wei Chen, and Kevin Bechtold, Lin Gu, Chunlei Wang. J. Mater. Res., Vol. 25, No. 8, Aug 2010.
- [37] J. S. Chen and X. W. Lou, small 2013, 9, No. 11, 1877–1893.
- [38] X. Liu, F. Liu, Q. Sun, A. M. Ching Ng, A. B. Djurišić, M. Xie, C. Liao, K. Shih, and Z. Deng, ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 13478–13486.
- [39] A. Dhanabalan, Y. Yu, X. Li, W. Chen, and K. Bechtold, J. Mater. Res., 2010, 25, 8, 1554-1560.
- [40] J. Ren, J. Yang\*, A. Abouimrane, D. Wang, K. Amine, Journal of Power Sources, 2011, 196, 8701– 8705.
- [41] <http://www.portalciencia.net/nanotecnologia/nanotubos.html>
- [42] Diego A. Gomez-Gualdrón, Juan C. Burgos, Jiamei Yu, and Perla B. Balbuena. Progress in Molecular Biology Copyright 2011, Elsevier Inc. and Translational Science, Vol. 104.
- [43] Kang-ho AHN, Sun-Man KIM and Il Je YU. Saf Health Work 2011;2:65-9.
- [44] Próspero Acevedo-Peña, Marta Haro, Marina E. Rincón, Juan Bisquert, Germá Garcia-Belmonte. Journal of Power Sources 268 (2014) 397-403.
- [45] Zhenhai Wen, Suqin Ci, Shun Mao, Shumao Cui, Zhen He and Junhong Chen. Nanoscale Research Letters 2013, 8:499.
- [46] Kyung-Soo Park, Kyung-Mi Min, Yun-Ho Jin, Seung-Deok Seo, Gwang-Hee Lee, Hyun-Woo Shim and Dong-Wan Kim. J. Mater. Chem., 2012, 22, 15981.
- [47] Akkisetty Bhaskar, Melepurath Deepa and Tata Narasinga Raoc. Nanoscale, 2014, 6, 10762.
- [48] Ji Yu, Yuan Xia. Electrochimica Acta 147 (2014) 720–725.
- [49] Xianghong Liu, Jun Zhang, Wenping Si, Lixia Xi, Steffen Oswald, Chenglin Yan, and Oliver G. Schmidt. Nanoscale, 2015, 7, 282.
- [50] Q. Tian, Z. Zhang, L. Yang and S. Hiranob, J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 12881–12887.
- [51] F. Ye, B. Zhao, R. Ran, Z. Shao, Journal of Power Sources, 2015, 290, 61-70.
- [52] Y. Zhao, C. Wei, S. Sun, L. P. Wang, and Z. J. Xu, Adv. Sci. 2015, 2, 1500097

- [53] Q. Tian, Y. Tian, Z. Zhang, L. Yang, S. Hirano, *Journal of Power Sources*, 2015, 291, 173-180
- [54] S. Kure-Chu, A. Satoh, S. Miura, M. Mizuhashi, and H. Yashiro, *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162 (7), D305-D311.
- [55] G.Y. Liu, H.Y. Wang, B. Jin, Z.Z. Yang, W. Qi, Y.C. Liu, Q.C. Jiang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, 8, 4797 – 4806.
- [56] M<sup>a</sup> Concepción Merino Casals. *Serie Química de Materiales*. 4 (3): 96-122, 2012.
- [57] Profesor Javier Alarcón, *Química de Materiales Cerámicos – Notas del TEMA* 5.
- [58] H. Wang , H. Huang , C. Niu and A. L. Rogach, *Small* 2015, 11, No. 12, 1364–1383.
- [59] Lena Trotochaud and Shannon W. Boettcher. *Chem. Mater.* 2011, 23, 4920–4930.
- [60] B. D. Cullity, *Elements of X- RAY diffraction*, 2nd, Massachusets: Addison-Wesley, 1978, pp 5-96.
- [61] Ma. Luisa Ramón García. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. Septiembre de 2007.
- [62] <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>
- [63] A. Naik. Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil.
- [64] Fundamentos de microscopía electrónica, Prof. Nicolás Ubero Pascal Dpto. de Zoología y Antropología Física Curso 2008-2009.
- [65] <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/eds-wds-ebstd-sem-micro-xrf-and-sem-micro-ct.html?%3B%3BcHash=c152253c4398dca9972efe6c17ed7644>
- [66] <http://www.uma.es/sme/index2.php>
- [67] <https://investigaciones.uniandes.edu.co/index.php/es/centro-de-microscopia/microscopio-electronico-de-barrido-meb/equipos/74-sistema-de-microanalisis-eds-inca-energy-250>
- [68] [https://www.researchgate.net/publication/280720782\\_Espectroscopia\\_Raman\\_Fundamento\\_y\\_aplicaciones](https://www.researchgate.net/publication/280720782_Espectroscopia_Raman_Fundamento_y_aplicaciones)
- [69] [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_raman](http://www.espectrometria.com/espectrometra_raman)
- [70] <http://www.renishaw.es/es/explicacion-de-la-espectroscopia-raman--25801>
- [71] <http://aprendeonline.udea.edu.co/lms/ova/mod/resource/view.php?inpopup=true&id=735>
- [72] M. en C. Juan Ramírez Balderas. Apuntes de electroquímica II, Instituto Politécnico Nacional Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología.

[73] Dr. Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza. Principios de electroquímica analítica, Colección de documentos de apoyo UNAM, 2011.

# CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 2.1 Síntesis de nanotubos de carbono

La síntesis de nanotubos de carbono (NTC) por rocío pirolítico se llevó a cabo de la siguiente forma: se preparó una solución 0.2 M de Ferroceno (Aldrich) en benceno (Fermont). La síntesis de NTC se realiza dentro de un tubo de cuarzo de 25 mm de diámetro interno y 550 mm de longitud, acoplados a un nebulizador médico en un extremo. Después de tener el sistema completo montado, se calentó el horno a 900°C y se comenzó la inyección del gas de arrastre, que en este caso es N<sub>2</sub> 99.99999% (ultra alta pureza) y seguido de esto se inyectó la solución de benceno; el flujo del gas se deja constante durante toda la síntesis (Figura 2.1). Después de terminar de inyectar toda la solución, se apaga el horno y se baja la velocidad del flujo del N<sub>2</sub> a la mitad, hasta que el horno se enfria a 250°C. Cuando el horno se encuentra en una temperatura más baja se apaga el flujo completamente y se desmonta el tubo para extraer los NTC. Para coleccionar los NTC, se raspa con una espátula las paredes del tubo de cuarzo.



Figura 2.1. Sistema para síntesis de NTC

Los NTC coleccionados son purificados en ácido nítrico (Sigma-Aldrich 70%) durante 12 horas en reflujo. El objetivo del proceso de lixiviación es retirar los remanentes de

hierro del catalizador y las partículas de carbón amorfo, además de funcionalizar la superficie de los NTC con grupos oxigenados como el OH y COOH.

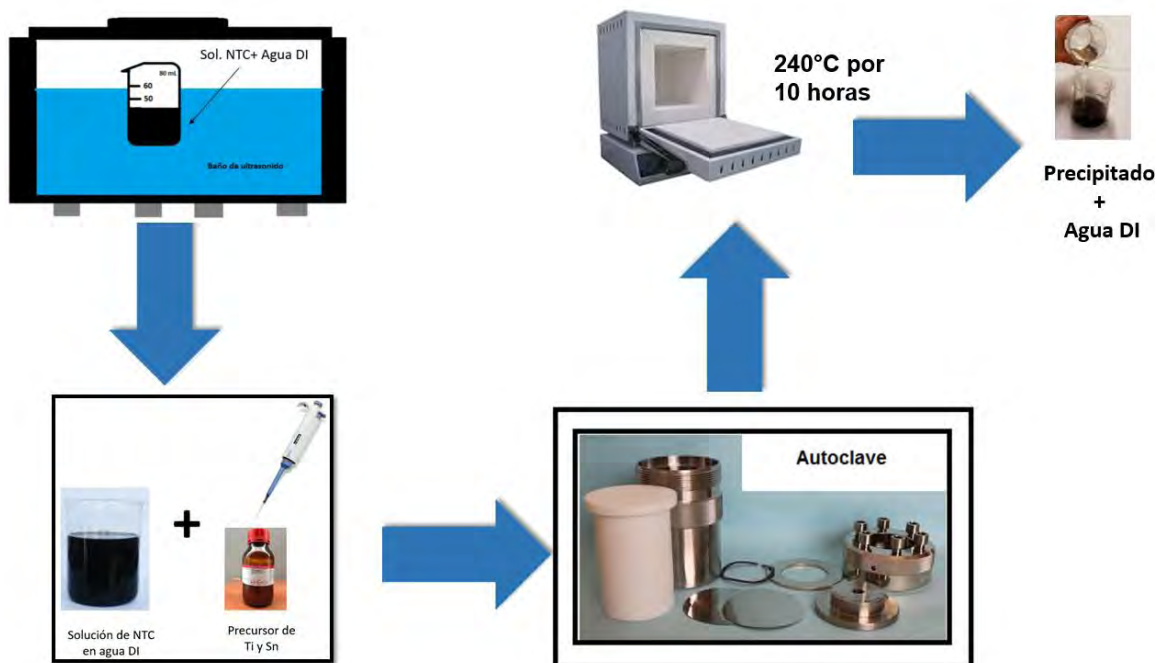
## 2.2 Síntesis de las estructuras núcleo@coraza de $\text{NTC@Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$

Se dispersó una cantidad específica de NTC en 50 mL de agua desionizada en ultrasonido durante 4 horas, para asegurar una dispersión total de los NTC.

**Tabla 2.1.-** Cantidad de los precursores utilizados para las estructuras núcleo coraza.

Producto	Precursores	Cantidad (mL/mg)
$\text{NTC@SnO}_2$	$\text{SnCl}_4/\text{NTC}$	0.29/0/75
$\text{NTC@Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{O}_2$	$\text{SnCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{NTC}$	0.21/0.07/66
$\text{NTC@Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{SnCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{NTC}$	0.15/0.14/57
$\text{NTC@Ti}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_2$	$\text{SnCl}_4/\text{TiCl}_4/\text{NTC}$	0.07/0.21/49
$\text{NTC@TiO}_2$	$\text{TiCl}_4/\text{NTC}$	0/0.27/40

Partiendo de una cantidad de NTC se calculó la cantidad de precursor grado reactivo  $\text{TiCl}_4$  o  $\text{SnCl}_4$  (Aldrich) requerido para mantener una relación en peso óxido:NTC de 6:1. En la Tabla 2.1 se muestran las cantidades de cada precursor que fueron añadidas a la dispersión de NTC en agua desionizada y puestas en agitación durante una hora, después se llevaron a un recipiente de teflón que a su vez se colocó en una autoclave de acero inoxidable. El recipiente se cerró herméticamente y se calentó a  $240^\circ\text{C}$  durante 10 h. Después del tratamiento hidrotérmico, el precipitado se lavó con agua desionizada hasta que el valor de pH del agua de enjuague fue de 7.0. El sólido se separó por centrifugación y se secó en un horno a  $70^\circ\text{C}$ . El procedimiento se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2.-** Síntesis de las estructuras núcleo @coraza.

### 2.3 Caracterización morfológica y estructural

Se realizó la caracterización estructural del material en un equipo de difracción de rayos-X Rigaku DMAX 2200, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , que presenta una energía de 8.04 keV. Las mediciones fueron de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$ , para la morfología se utilizó FE-SEM marca Bruker modelo QUANTAX S-5500, la interacción de los cristales del óxido metálico con los NTC se caracterizó por espectroscopía Raman, con un objetivo de trabajo de 100X, el láser usado fue de 532nm, para un barrido de 100-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4 Ensamble de la semicelda

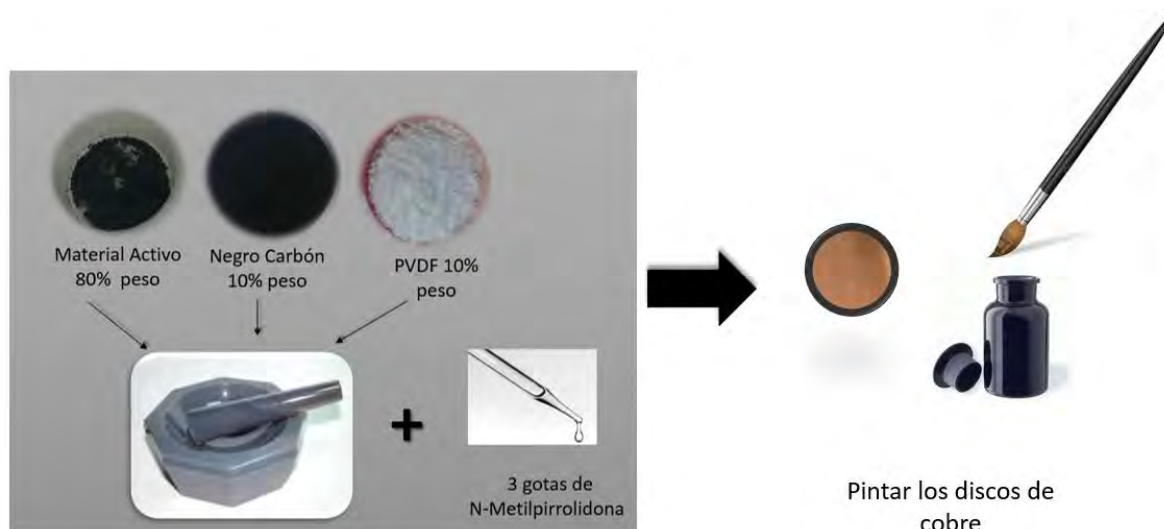
Para poder realizar la caracterización electroquímica se fabricaron electrodos con el material sintetizado y se utilizó una celda tipo swagelok como se describirá en los apartados siguientes.

#### 2.4.1 Elaboración del electrodo de trabajo

La elaboración del electrodo para evaluación se llevó acabo de la siguiente manera, se mezcló el material sintetizado, fluoruro de polivinilideno (Aldrich) y Negro de



carbón (Columbia Chemical Company) en proporción 80:10:10 respectivamente, los cálculos se realizaron para obtener 30 mg de la mezcla de los tres materiales. Se mezclaron y molieron en un mortero de agata, para después agregar 3 gotas de N-metilpirrolidona (J.T. Baker), buscando obtener una consistencia a pintura. A continuación se pintaron discos de lámina de cobre de 9 mm de diámetro, se dejaron secar a temperatura ambiente para después hornear a 250°C por 1 hora. Figura 2.3 muestra la elaboración de los ánodos para nuestra batería.



**Figura 2.3.-** Elaboración del electrodo de trabajo.

#### 2.4.2 Elaboración del electrolito

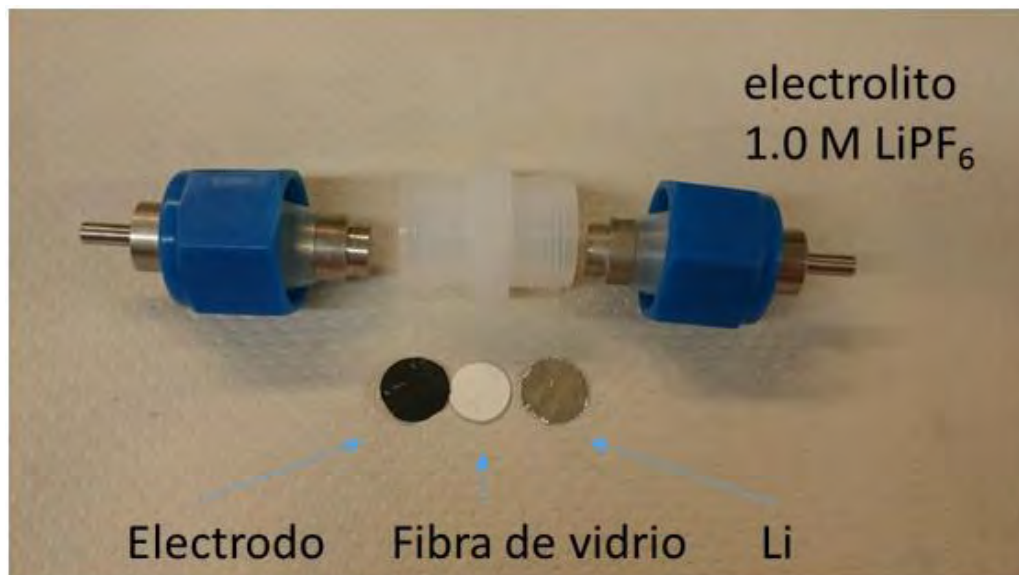
Se utilizó una solución 1 M de  $\text{LiPF}_6$  en una relación 1:1 de carbonato de etileno (Sigma-Aldrich) y carbonato de dimetilo (Aldrich) como electrolito. El carbonato de etileno se colocó en un vaso de precipitado a una temperatura de 90 °C para pasar de su estado sólido a uno líquido y después se añadió el carbonato de dimetilo para formar una mezcla de solventes donde añadiremos la sal de litio. El electrolito se almacenó en un vial obscuro. Todo el procedimiento se realizó en una cámara de guantes con 4% de humedad y en ambiente de nitrógeno.

#### 2.4.3 Ensamble de la semicelda

Una vez que se tuvo los electros de trabajo que se utilizaron como ánodos, se pasó al ensamble de la celda. En la cámara de guantes se abrió la celda tipo swagelok a la mitad y se colocó el electrodo haciendo contacto la parte del cobre con la del acero



después se colocó un separador de fibra de vidrio y se añadió 175  $\mu\text{L}$  del electrolito, como cátodo se utilizó un disco de litio metálico. Después se cerró la celda perfectamente y se sacó de la cámara de guantes para realizar las pruebas electroquímicas. La Figura 2.4 muestra la configuración de la celda.



**Figura 2.4.-** Configuración de la celda de trabajo.

## Referencias

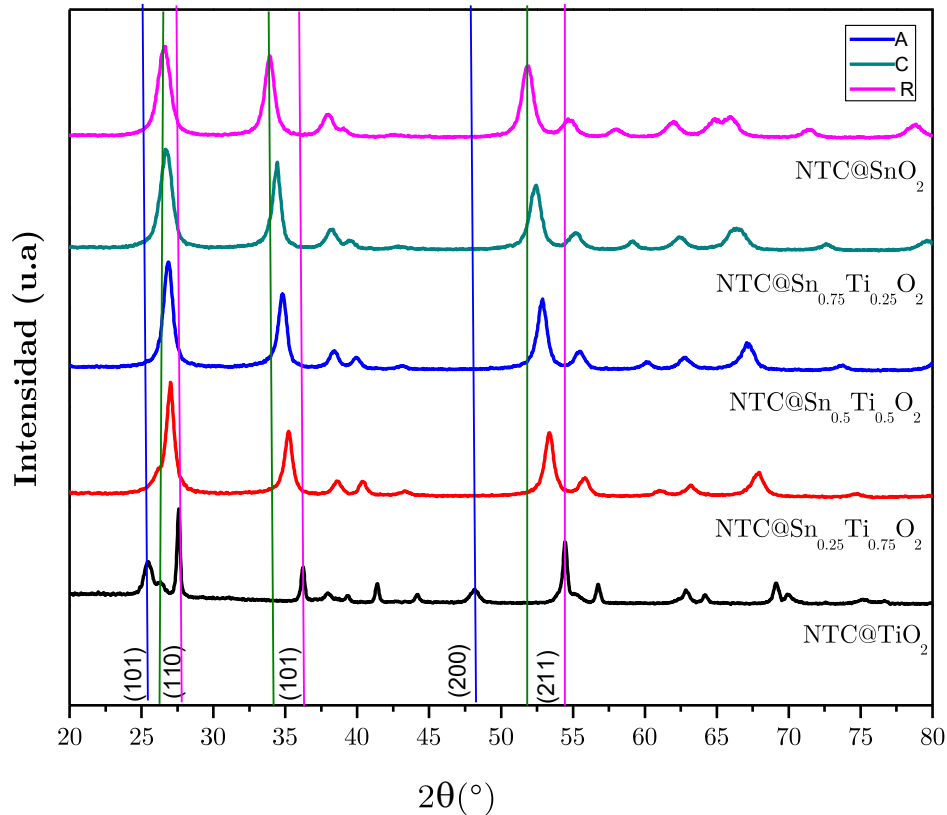
- [1] Masanori Hirano and Takeshi Kono. J. Am. Ceram. Soc., 94 [10] 3319–3326 (2011)
- [2] Próspero Acevedo-Peña, Marina E. Rincón. J Mater Sci: Mater Electron, DOI 10.1007/s10854-015-4120.

# CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DE LAS ESTRUCTURAS NÚCLEO CORAZA

En este capítulo analizaremos los resultados obtenidos en la caracterización tanto de la estructura de los componentes del núcleo@coraza realizada por la técnica de difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectroscopia Raman, como la caracterización morfológica del material por microscopia de barrido y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X.

## 3.1 Caracterización estructural

La Figura 3.1 muestra los resultados de la difracción de rayos x de los materiales de  $\text{NTC@SnO}_2$ ,  $\text{NTC@Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  y  $\text{NTC@TiO}_2$ , donde las señales asignadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2$  son mostradas con los picos característicos del material. Los picos (110), (101) y (211) se identifican a  $2\theta=27.4^\circ$ ,  $36.0^\circ$  y  $54.2^\circ$  para el  $\text{TiO}_2$  (rutilo) y  $2\theta=26.6^\circ$ ,  $33.9^\circ$  y  $51.8^\circ$  en caso de  $\text{SnO}_2$  (casiterita). Para las otras tres estructuras de núcleo@coraza se observa el desplazamiento de los picos mencionados hacia ángulos más altos con el aumento en el contenido de Ti en la estructura, esto indica la formación de una solución sólida en lugar de fases separadas. Para confirmar esto, se calcularon los parámetros de red de las estructuras de las soluciones sólidas y se compararon con las estructuras de los materiales simples, en el caso del  $\text{TiO}_2$  (rutilo) como se muestra en la Tabla 3.1.



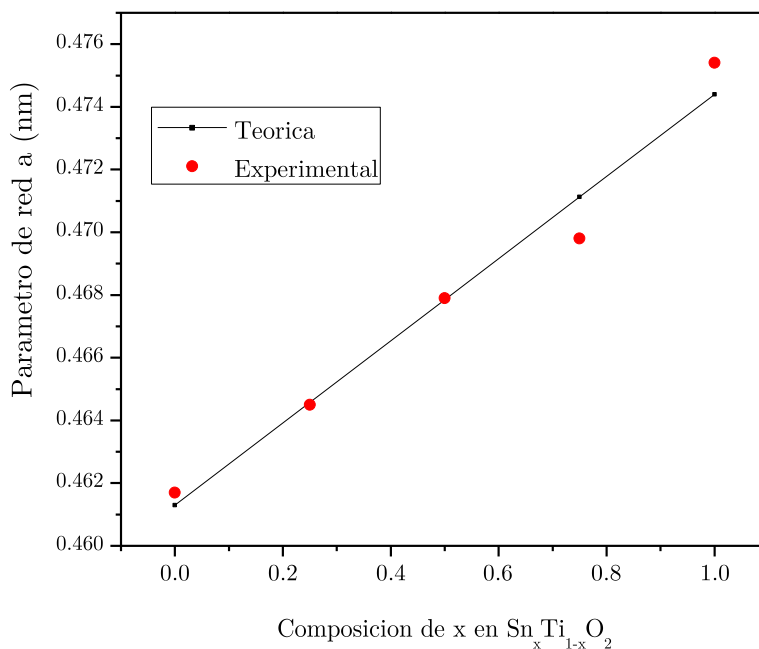
**Figura 3.1.-** Difractograma de las diferentes composiciones de nuestro material ( $\text{NTC@ Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ). Anatasa (A), Rutilo (R) y Casiterita (C).

**Tabla 3.1.-** Parámetros de red calculados para las diferentes composiciones de  $\text{NTC@ Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ .

Composición	Parámetros de red (nm)		
	a	b	c
$\text{NTC@TiO}_2$	0.462	0.462	0.295
$\text{NTC@Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	0.464	0.464	0.303
$\text{NTC@Sn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$	0.468	0.468	0.307
$\text{NTC@Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	0.47	0.47	0.312
$\text{NTC@SnO}_2$	0.475	0.475	0.318

La Figura 3.2 muestra la correlación lineal entre el parámetro de red **a** y las distintas composiciones de  $x$  en  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ . Se muestra como el parámetro de red **a** crece en

función del contenido de Sn, representado por x en la solución sólida. Se observa que cumple con la ley de Vegard [1], por lo que se infiere la formación de una solución sólida por sustitución de Sn en la estructura del TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.2.-** Variación de la celda a en función de la composición de x en SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> (rutilo).

**Tabla 3.2.-** Deltas en los parámetros de red. TiO<sub>2</sub> (rutilo) y SnO<sub>2</sub> (casiterita)

Composición	Deltas de parámetros de red		
	a	b	c
NTC@TiO <sub>2</sub>	0	0	0
NTC@Sn <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	0.002	0.002	0.008
NTC@Sn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	0.006	0.006	0.012
NTC@Sn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	0.008	0.008	0.017

En la Tabla 3.2 podemos apreciar cuanto se abre red para las diferentes soluciones sólidas en comparación con el óxido metálico original. La literatura sugiere que esto afectará de manera positiva el almacenamiento de iones de litio en la red cristalina.

Para la determinación del tamaño de cristal se utilizó la Ecuación de Scherrer, los picos empleados para el cálculo fueron los del plano (110). Se encontró una tendencia inversamente proporcional del tamaño de cristal con respecto al contenido de Sn en la estructura  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ .

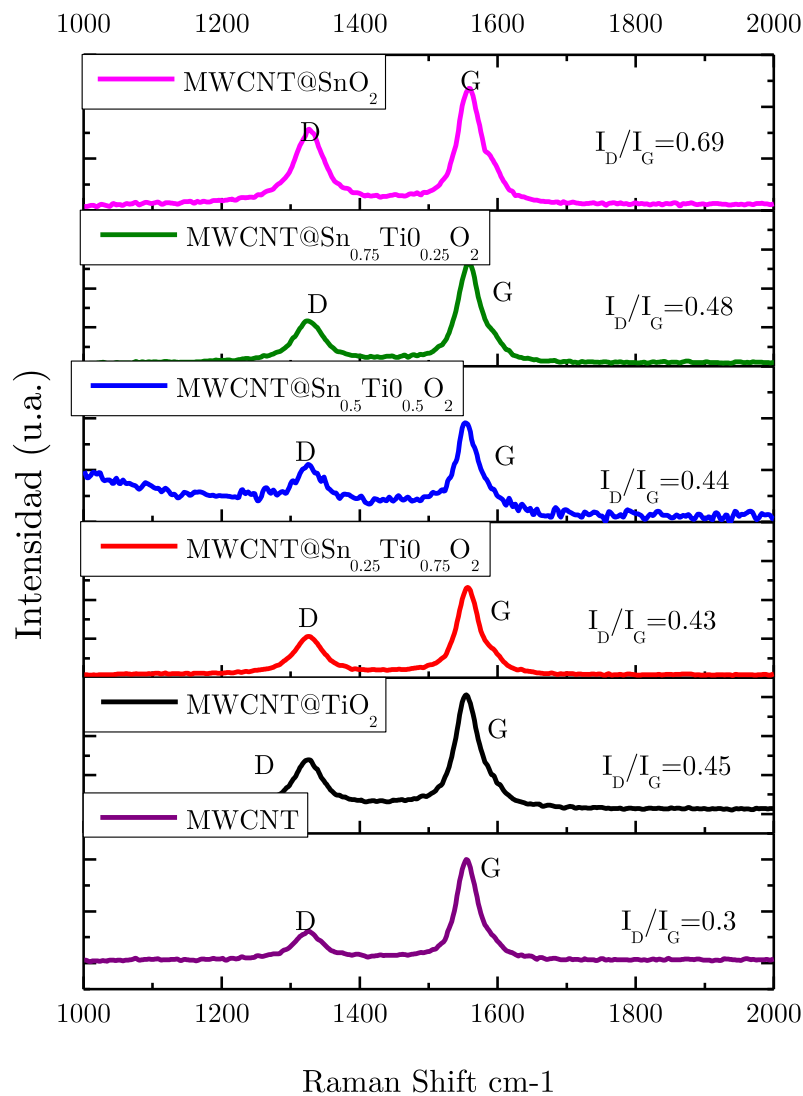
**Tabla 3.3.-** Determinación del tamaño de cristal.

Composición	Ángulo ( $2\theta$ )	Índice de Miller (hkl)	Tamaño de cristal (nm)
NTC@TiO <sub>2</sub>	27.6	110	40
NTC@Sn <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	27.1	110	16
NTC@Sn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	26.9	110	13
NTC@Sn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	26.8	110	11
NTC@SnO <sub>2</sub>	26.5	110	11

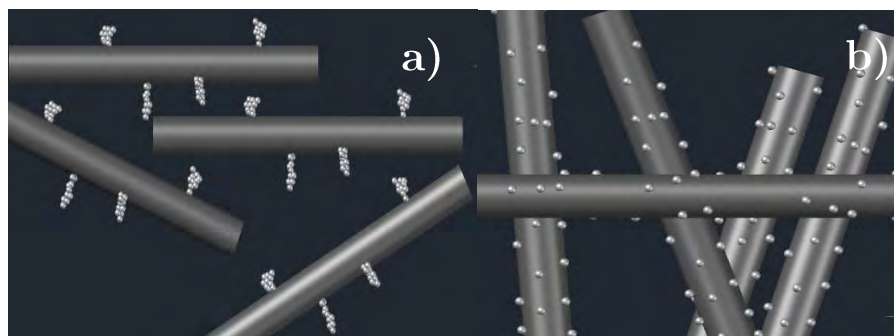
Para determinar el efecto de la síntesis hidrotérmica y sus condiciones sobre la integridad de los NTC, se realizó un análisis de espectroscopía Raman para determinar el orden y la relación de deterioro en la estructura de los NTC (Figura 3.4). Los espectros revelaron bandas fuertes a  $1350\text{ cm}^{-1}$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas D y G, respectivamente. La banda G corresponde a la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial. También presentan una intensa banda denominada D ("Disorder induced"). La banda D es indicadora de la presencia de defectos en las paredes [2,3]. La relación de intensidades entre las bandas D y G ( $I_D / I_G$ ) se utiliza como una medida del daño en la estructura de los NTC. En este caso, los valores medidos de  $I_D/I_G$  como una función de la estequiometría la solución sólida se presenta en la Figura 3.3. Aparentemente, la formación de la coraza modifica la relación de  $I_D/I_G$  en un 50% y es similar en todas las soluciones sólidas. Para la coraza de SnO<sub>2</sub>,  $I_D/I_G$  aumenta sustancialmente y esta es indicativo de una mayor densidad de nucleación de cristales de SnO<sub>2</sub> covalentemente enlazados a los planos basales del carbón. La mayor agresión a la superficie de los NTC pudiera

llevar a una disminución de la conductividad y la estabilidad del electrodo de núcleo@coraza, como se predijo en los cálculos teóricos recientes [3].

En la Figura 3.4 podemos observar las dos diferentes formas en las que se llevó a cabo la nucleación de los materiales de óxidos puros en los NTC, según los resultados obtenidos. Aunque hay un mayor contenido de  $\text{TiO}_2$ , éste crece sobre sí mismo, a diferencia del  $\text{SnO}_2$  que es menor en cantidad pero está repartido en un mayor número de pequeños núcleos enlazados directamente al carbono.



**Figura 3.3.-** Espectro Raman para las diferentes estructuras núcleo@coraza.

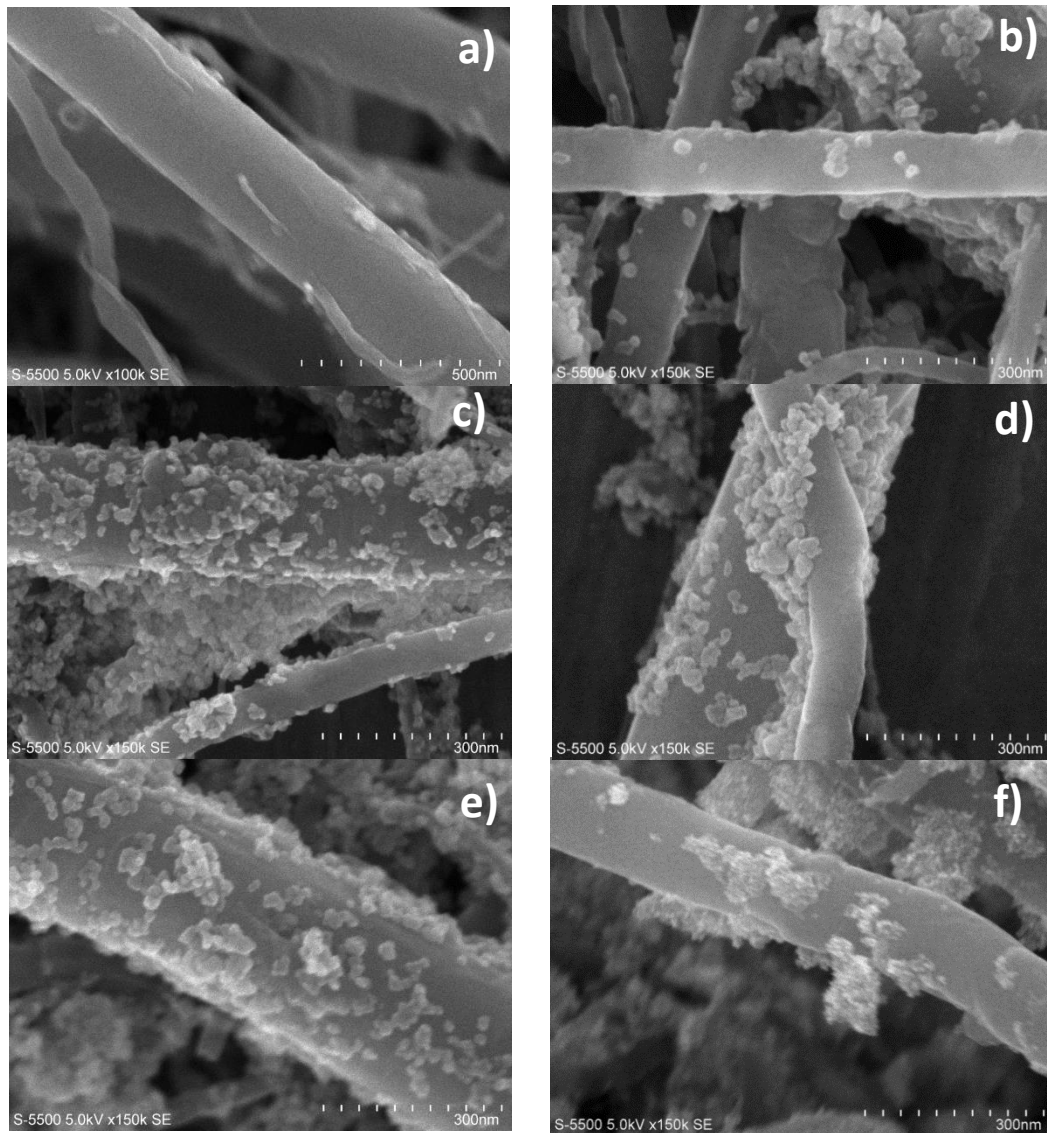


**Figura 3.4.-** Nucleación de a)  $\text{TiO}_2$  y b)  $\text{SnO}_2$  en los NTC

### 3.2 Caracterización morfológica

La morfología superficial de los materiales, en particular la calidad de la coraza formada, se muestra en la Figura 3.5. Para los NTC sintetizados por spray pirolisis, que muestran una superficie lisa, sin impurezas después de la purificación, su diámetro exterior se calculó en el intervalo de los 80 a 140 nm, mientras que la longitud media es de  $500\mu\text{m}$  (Fig. 3.5 a). En el caso de los óxidos puros NTC@  $\text{TiO}_2$  y NTC@  $\text{SnO}_2$  el agrupamiento de nanopartículas es evidente en la superficie los NTC (Fig. 3.5 b y f), mientras que para estructuras de núcleo@coraza con diferente relación de Ti/Sn (Fig 3.5 c,d,e), la mayoría de las nanopartículas tienen un mayor grado de cobertura con cristalitas distribuidos al azar; no se observan diferencias aparentes en las diferentes corazas de las soluciones sólidas, quizás una coraza más uniforme en la Figura 3.5c y 3.5e.





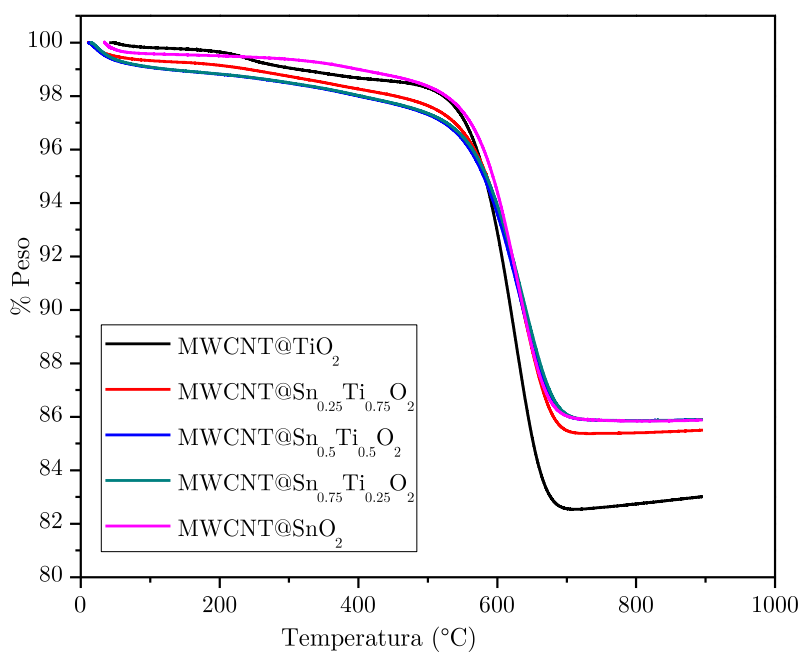
**Figura 3.5.-** FE-SEM imágenes de la síntesis de a) NTC después de la purificación, b) NTC@SnO<sub>2</sub>, c) NTC@ Sn<sub>0.75</sub> Ti<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, d) NTC@ Sn<sub>0.5</sub> Ti<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, e) NTC@ Sn<sub>0.25</sub> Ti<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>, f) NTC@TiO<sub>2</sub>.

Realizamos espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, las mediciones se realizaron sobre una cinta de cobre y los resultados se resumen en la Tabla 3.4. El % atómico de cada elemento se calculó en diferentes zonas para obtener un valor medio constante. La relación de Sn/Ti se encuentra cerca de los esperado. Para el caso de los % C y %O, la medición no es certera; debido a la limitación intrínseca de análisis de EDS para cuantificar estos elementos y al pegamento en la cinta de cobre.

**Tabla 3.4.** Resultados de EDS para las estructuras NTC@Sn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> en función de las diferentes relaciones de Sn/Ti.

Muestra	% C	% Sn	% Ti	% O	Sn/Ti
MWCNT@SnO <sub>2</sub>	68.88	1.32	-----	29.80	----
MWCNT@ Sn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	56.53	1.42	0.47	41.44	3.02
MWCNT@ Sn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	31.72	1.89	1.53	64.86	1.23
MWCNT@ Sn <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	52.79	0.62	1.63	44.96	0.38
MWCNT@TiO <sub>2</sub>	58.96	-----	1.77	39.27	----

Se realizaron análisis termogravimétricos para determinar la relación de óxido metálico/carbono (C: OM) (Tabla 3.5 y Figura 3.6). Las estructuras núcleo@corteza muestran comparaciones cercanas a las destinadas durante la síntesis, a excepción de NTC@TiO<sub>2</sub> que tiene un menor contenido de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.6.-** Análisis de termogravimetría de las diferentes estructuras núcleo@coraza.

**Tabla 3.5.-**Resultados de análisis termogravimétrico para  $\text{NTC@Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  en función de las diferentes relaciones de Sn/Ti.

Muestra	% p/p C	C:MO
MWCNT	95	----
MWCNT@SnO <sub>2</sub>	14.0	1:6
MWCNT@ Sn <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	14.0	1:6
MWCNT@ Sn <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	14.2	1:6
MWCNT@ Sn <sub>0.25</sub> Ti <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	14.5	1:6
MWCNT@TiO <sub>2</sub>	17.5	1:5

#### Referencias

- [1] [https://www.upct.es/~minaees/difraccion\\_rayosx.pdf](https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf)
- [2] Próspero Acevedo-Peña, Marta Haro, Marina E. Rincón, Juan Bisquert, Germá Garcia-Belmonte. Journal of Power Sources 268 (2014), 397-403.
- [3] Jesús Muñiz, Marina E. Rincón and Próspero Acevedo-Peña. Theor Chem Acc (2016), 135:181.

# CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

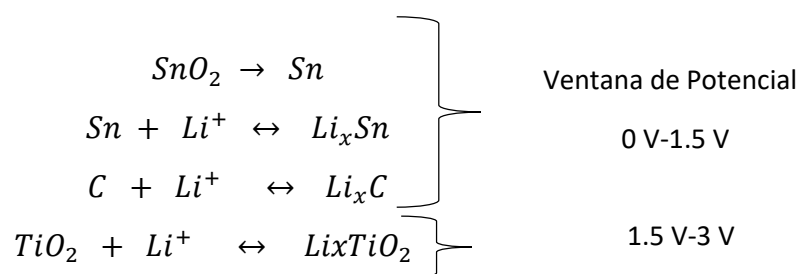
Se utilizaron técnicas de voltamperometría y ciclos de carga/descarga galvanostática para la caracterización electroquímica del electrodo descrito en el capítulo dos. Cabe mencionar que se caracterizó la celda tipo swagelok, armada de la forma descrita en el mencionado capítulo.

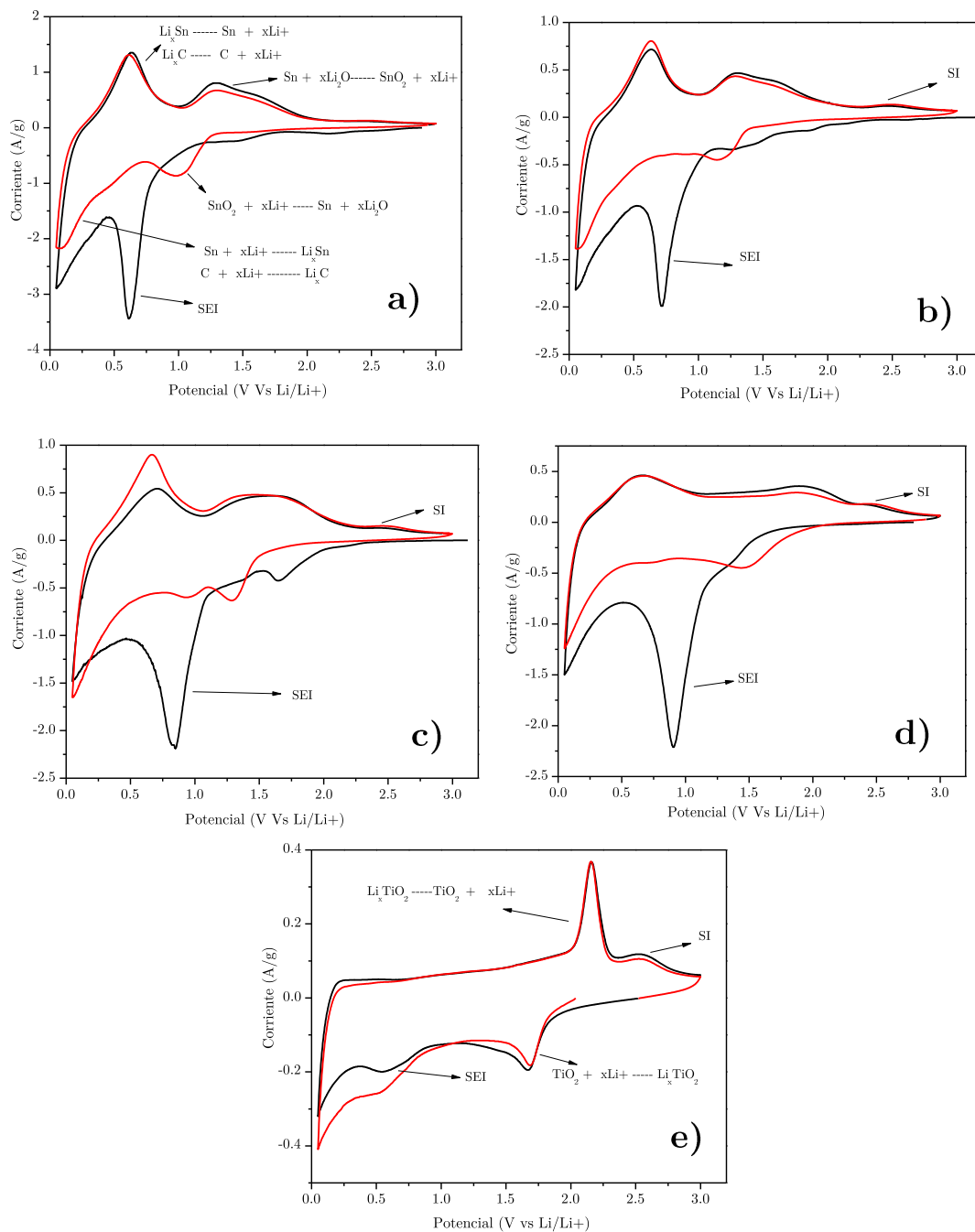
## 4.1 Voltamperometría cíclica

Las celdas ensambladas con los diferentes materiales de núcleo@corteza se evaluaron como ánodos. La figura 4.1 muestra los dos primeros ciclos de voltamperometría llevados a cabo a  $0.5 \text{ mVs}^{-1}$  en el rango de potencial de 0.05-3V. Para NTC@SnO<sub>2</sub>, en este óxido el mecanismo de almacenamiento es descrito en el capítulo uno. Se espera un primer ciclo irreversible por la conversión del SnO<sub>2</sub> en Sn y luego la aleación/des-aleación del Sn con el Li. La Figura 4.1a muestra dos picos catódicos en 1.2 y 0.6 V, asignado a la conversión de SnO<sub>2</sub> a Sn y a la formación de la interfaz sólido electrolito (SEI), respectivamente; un hombro ancho abajo de 0.5 V se puede atribuir a la formación de la aleación de Li<sub>x</sub>Sn. La inserción de Li<sup>+</sup> en las capas de grafito de los NTC se observa a potenciales de 0.05 V y es difícil de apreciar en esta figura. En la exploración inversa, el pico anódico en 0.62 V se asignan a desinserción de Li<sup>+</sup> de las capas de grafito y la des-aleación de Li<sub>x</sub>Sn. La presencia del pico anódico a 1.3 V podría explicarse por la oxidación parcial de Sn formado en la polarización catódica inicial. Aunque esta reacción se considera comúnmente como electroquímicamente irreversible, hay algunos informes que confirman que es parcialmente reversible debido a la inestabilidad de los enlaces de Li-O a más de 1,3 V [1-5]. La intensidad del par redox en 1.05 y 1.27 V decae constantemente en los ciclos posteriores, lo que indica que después de cada ciclo hay una cantidad más pequeña de SnO<sub>2</sub> en el sistema. Para los ánodos NTC@Sn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, el mecanismo de almacenamiento a bajas concentraciones de Sn se espera sea similar al del TiO<sub>2</sub>, será intercalación/desintercalación con parámetros de red diferentes. Las curvas de voltametría para las soluciones sólidas (Figuras 4.1b-d) muestran en la polarización catódica el pico relacionado con la formación de SEI, mismo que se corre a potenciales más positivos y se hace más ancho a medida que aumenta el contenido de Ti en la solución sólida. También es notable que todos los picos anódicos relacionados con la

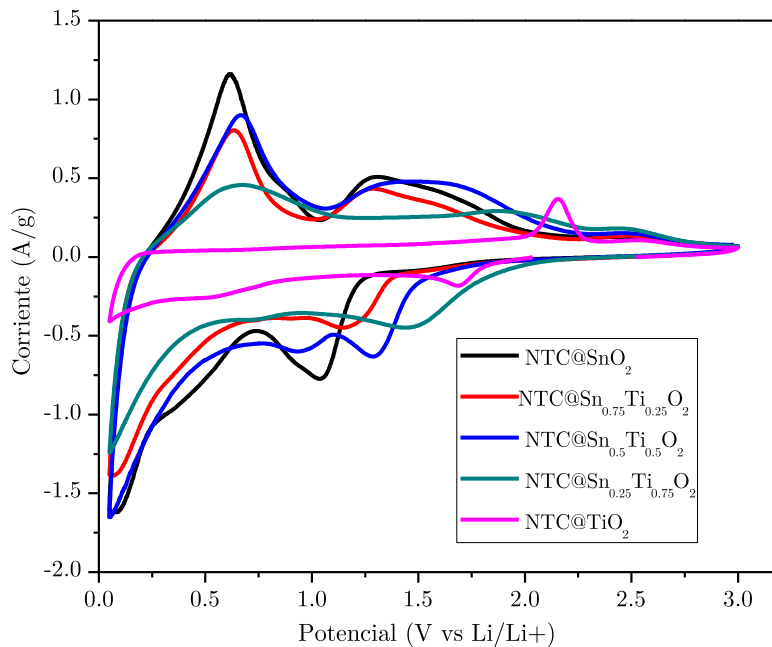
desintercalación de  $\text{Li}^+$  de los NTC, des-aleación de  $\text{Li}_x\text{Sn}$ , y la formación de  $\text{SnO}_2$ , disminuyen en intensidad y se corre a potenciales más positivo en el segundo ciclo. El pico relacionado con la formación de SEI no aparece en el segundo ciclo, por lo general contiene especies como  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y  $\text{LiX}$  ( $\text{X} = \text{F}$  y  $\text{Cl}$ ), y sólo se forma en el primer ciclo. La curva característica de la voltametría del material a base de  $\text{TiO}_2$  (Fig. 4e), correspondiente a la transición reversible entre tetragonal  $\text{TiO}_2$  (rutilo) / ortorrómbica  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$ , y un amplio pico de intensidad baja relacionado con la formación de SEI, está de acuerdo con literatura [5,6]. Para el pico anódico que se encuentra en todas las curvas a 2.5 V aproximadamente, aun no se encuentra identificado, se cree que se debe tratar de una impureza.

En resumen las reacciones redox en la Figura 4.1 pueden asignarse a los siguientes procesos:





**Figura 4.1.-** Caracterización Voltamperométrica (velocidad =0.5 mVs<sup>-1</sup>) de a) NTC@SnO<sub>2</sub>, b) NTC@ Sn<sub>0.75</sub> Ti<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, c) NTC@ Sn<sub>0.5</sub> Ti<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, d) NTC@ Sn<sub>0.25</sub> Ti<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>, e) NTC@TiO<sub>2</sub>. La línea negra señala en primer ciclo y la línea roja el segundo ciclo.



**Figura 4.2.-** Segundo ciclo de voltamperometría cíclica.

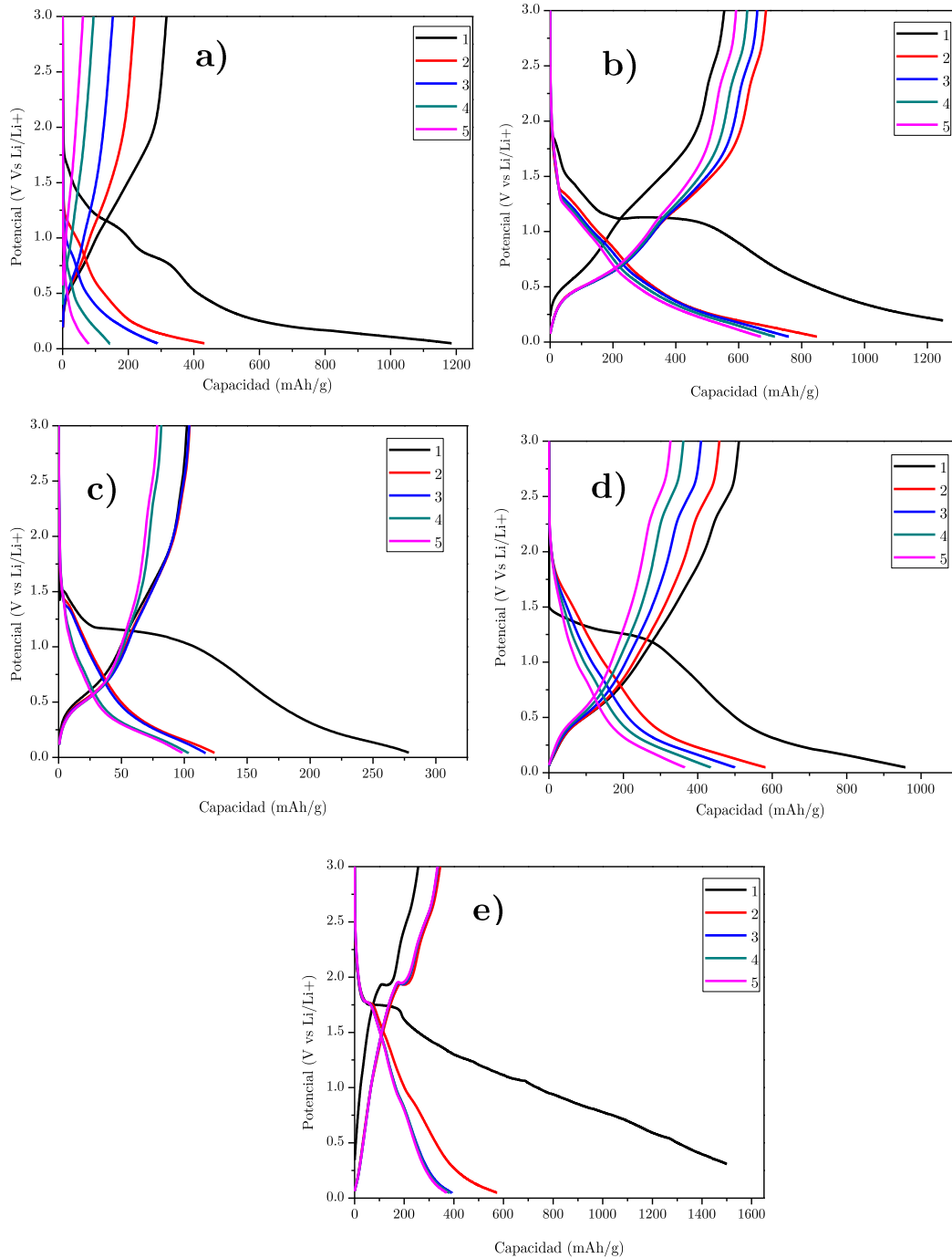
En la Figura 4.2 podemos apreciar el segundo ciclo de voltamperometría para los cinco electrodos, para la curva del sistema de  $\text{NTC@TiO}_2$  y  $\text{NTC@Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$  podemos encontrar un pico catódico en 1.7 V y 1.5 V, respectivamente que podríamos atribuirlo a la intercalación de iones litio, se ha reportado que el almacenamiento en soluciones sólidas con baja concentración de estaño se facilita gracias a un aumento en los parámetros de la red cristalina [ref]. También podemos observar la disminución de intensidad en el pico anódico a 0.7 V relacionado con la conversión de  $\text{Li}_x\text{Sn}$  a Sn.

#### 4.2 Ciclos de carga y descarga

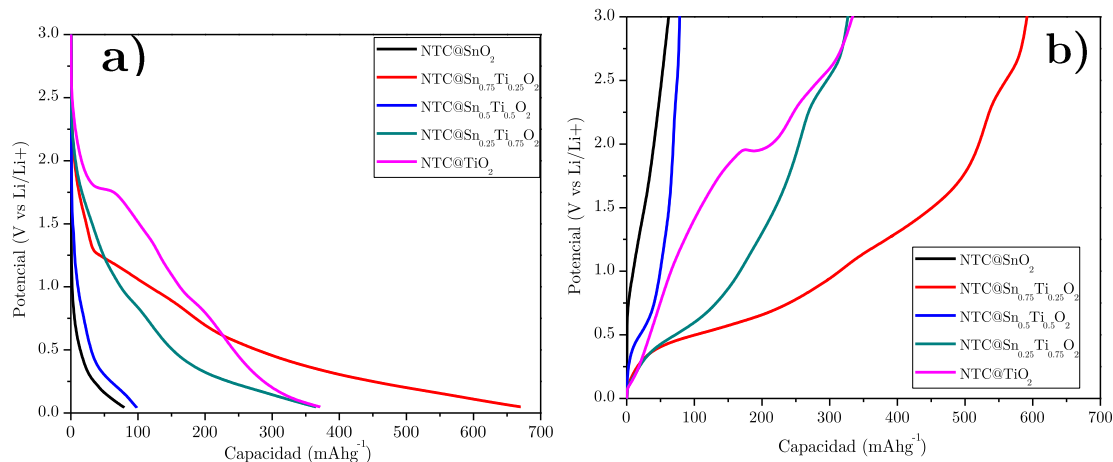
Los rendimientos de las semi-celdas se analizaron mediante ciclos de carga/descarga llevadas a cabo a  $30 \text{ mA g}^{-1}$  de corriente constante entre 0.05-3 V vs (Li /  $\text{Li}^+$ ). La Figura 4.2a muestra las curvas de carga/descarga para el electrodo hecho de  $\text{NTC@SnO}_2$  en C/10. Las capacidades de descarga para el primer y segundo ciclo para este ánodo fueron de 1200 y  $418 \text{ mAh g}^{-1}$ , respectivamente. En el primer ciclo, el gran valor de la capacidad de descarga se puede atribuir principalmente a los procesos irreversibles de la formación de SEI y la formación de Sn. En los ciclos posteriores, la pérdida de la capacidad de carga continua, para terminar con  $80 \text{ mAh g}^{-1}$ .



Para las estructuras basadas en la coraza de  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ , se observa un primer ciclo irreversible debido al SEI. La coraza con relación  $\text{Sn}/\text{Ti}=3$  presenta la mayor capacidad y reversibilidad (Figura 4.3b). Para este ánodo, las capacidades iniciales de descarga y carga fueron  $1250$  y  $848 \text{ mAhg}^{-1}$ , respectivamente. Para los ciclos posteriores se muestra una histéresis más grande durante los ciclos de carga y una excelente reproducibilidad durante los ciclos de descarga. Las figuras 5c-d muestran las curvas de carga/descarga de los electrodos con relaciones más bajas de  $\text{Sn}/\text{Ti}$ . El electrodo con relación molar de  $\text{Sn}/\text{Ti}=1$ , presenta capacidades de carga pequeñas en el primer ciclo y mucho menor a partir del segundo ciclo. El electrodo con  $\text{Sn}/\text{Ti}=0.3$  presenta capacidades mayores a la de los óxidos solos pero inferiores a la de la muestra sólida con  $\text{Sn}/\text{Ti}=3$ . La curva del sistema  $\text{NTC@TiO}_2$  presenta un valor muy alto de  $1500 \text{ mAhg}^{-1}$ , durante la descarga inicial y en los ciclos subsiguientes los valores de  $392$  y  $337 \text{ mAhg}^{-1}$  con eficacia coulombica de  $85\%$ , siendo más la contribución pseudocapacitiva de los NTC. Dos pequeñas inflexiones a  $1.75 \text{ V}$  y  $0.85 \text{ V}$  son procesos redox de intercalación que contribuyen poco al almacenamiento. En la Figura 4.4 podemos apreciar el material con mejor capacidad de los cinco electrodos que analizamos. Se concluye que el material más promisorio, es aquel con  $x=0.75$  de Sn.

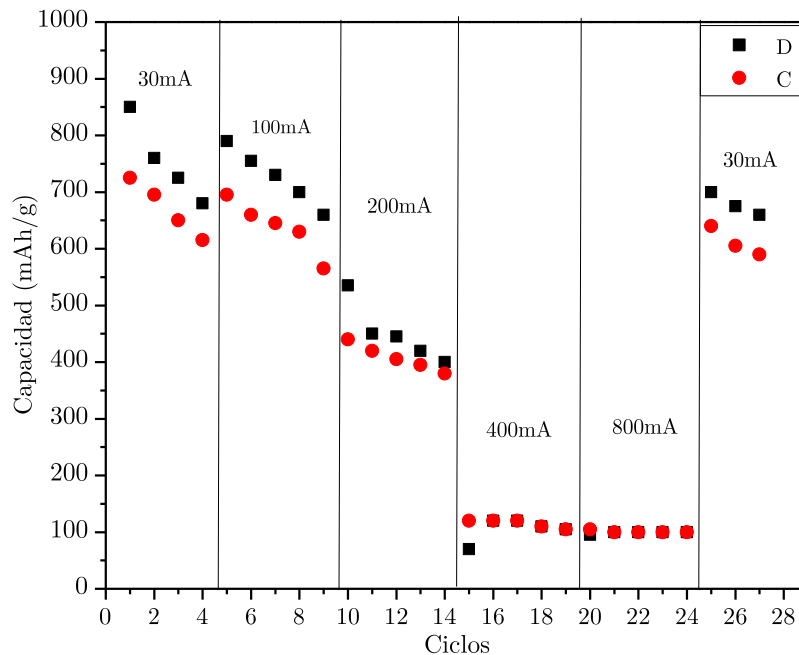


**Figura 4.3.-** Curvas de carga-descarga (cinco ciclos) a  $30\text{mA g}^{-1}$  para a)  $\text{NTC@SnO}_2$ , b)  $\text{NTC@ Sn}_{0.75} \text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ , c)  $\text{NTC@ Sn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ , d)  $\text{NTC@ Sn}_{0.25} \text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ , e)  $\text{NTC@TiO}_2$ .



**Figura 4.4.-** Curvas de a) descarga y b) carga (quinto ciclo) a  $30\text{mA g}^{-1}$  para todas las estructuras núcleo@coraza.

La Figura 4.5 muestra la estabilidad frente a la corriente de carga/descarga del electrodo más promisorio, el ánodo  $\text{NTC@Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ . La gráfica presenta el efecto de la capacidad con el número de ciclos y los cambios en la velocidad de carga/descarga. Para  $C/10$  ( $30\text{ mA}$ ) las capacidades iniciales son  $1250$  y  $850\text{ mAhg}^{-1}$  para la carga y descarga, respectivamente siguiendo la tendencia presentada en la figura 4.2b y un comportamiento no ideal se nota cuando la velocidad de carga/descarga es inferior a  $300\text{ mA}$  con una tendencia a estabilizar con el avance de los ciclos. En las velocidades por encima de  $400\text{ mA}$  no se observa cambios en la capacidad para ambos procesos, sin embargo, la capacidad es de solamente de  $125\text{ mAhg}^{-1}$ . Cuando la densidad de corriente se conmuta al mismo valor de  $30\text{ mA}$  después de  $25$  ciclos, el valor de la capacidad se recupera casi completamente, pasando de aproximadamente  $150\text{ mAhg}^{-1}$  a  $650\text{ mAhg}^{-1}$ , lo que nos muestra estabilidad en nuestro material.



**Figura 4.5.-** Efecto de los ciclos de carga-descarga a diferentes velocidades para el ánodo de  $\text{NTC@Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ . Carga (C) y Descarga (D)

#### Referencias

- [1] Sheng Han, Jianzhong Jiang, Yanshan Huang, Yanping Tang, Jing Cao, Dongqing Wu and Xinliang Feng. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1580-1584.
- [2] Sheng Li, Min Ling, Jingxia Qiu, Jisheng Hanb and Shanqing Zhang. *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 9700–9706.
- [3] Sheng Li, Yazhou Wang, Chao Lai, Jingxia Qiu, Min Ling, Wayde Martens, Huijun Zhao and Shanqing Zhang. *J. Mater. Chem. A*, DOI: 10.1039/c4ta01131g.
- [4] Liu-Xia Zhang, Tao Li, Rui-Lin Bai, Yong-Xin Qi, Ning Lun and Yu-Jun. *NewJ.Chem.*, 2016, 40, 285.
- [5] Próspero Acevedo-Peña, Marina E. Rincón. *J Mater Sci: Mater Electronics* 27 (2015), 2985-29993.
- [6] Próspero Acevedo-Peña, Marta Haro, Marina E. Rincón, Juan Bisquert, Germá Garcia-Belmonte. *Journal of Power Sources* 268 (2014) 397-403.

# CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS

## 5.1 Conclusiones generales

Se presentó la síntesis de estructuras núcleo@coraza de  $\text{NTC@Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  por el método hidrotérmico y su uso potencial como ánodo para baterías de ion-litio. Tres combinaciones diferentes de Sn se analizaron con el fin de cubrir la mayor gama en la solución sólida.

Se realizó la caracterización estructural y morfológica de los materiales, encontrando que hubo una mejora en la adherencia de la coraza promovida por el Sn en la estructura de la solución sólida. Esta mejora es en relación con los óxidos en fases separadas. Se verificó que el material obtenido era una solución sólida sustitucional.

El análisis electroquímico muestra cambios en los potenciales que se lleva a cabo la litiación/deslitiación conforme son modificadas las corazas. También revelan una mejora de la capacidad de los materiales  $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  respecto a las corazas puras de Sn y Ti.

El ánodo que muestra el mejor rendimiento electroquímico es  $\text{NTC@Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ . Este incremento en el rendimiento se atribuye a la mejora de la estabilidad estructural del Sn promovida por el Ti que actúa como material de columna vertebral y reduce el cambio de volumen inherente durante los procesos de carga/descarga atribuidas a Sn. En este electrodo las curvas electroquímicas indican un mecanismo mixto de almacenamiento. Además del mecanismo de intercalación de la solución sólida, pareciera existir una fase remanente de Sn actuando con un mecanismo de aleación. Podemos hacer la comparación de nuestro composito con el sistema  $\text{Ti}_{0.2}\text{-SnO}_2\text{-C}$  [53, Cap. 1], el cual obtienen 600 mAhg<sup>-1</sup> en el ciclo 60. Valores similares se obtienen en ambos sistemas, con la ventaja de que nuestro composito tiene una ruta de síntesis sencilla y con menor gasto de energía.