



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

Nuevos ánodos pseudocapacitivos para baterías de ion sodio compuestos de óxidos mixtos de Ti(IV) y Nb (V)

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

ÁVILA MONROY JORGE DANIEL



CDMX

AÑO 2022



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: Profesor: Ramos Mejía Aurora de los Ángeles
VOCAL: Profesor: Carreto Cortes José Martín Enrique
SECRETARIO: Profesor: Acevedo Peña Próspero
1er. SUPLENTE: Profesor: Aguilar Cordero Julio César
2° SUPLENTE: Profesor: Reina Tapia Miguel

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Legaria, IPN, 11500. Ciudad de México, México

ASESOR DEL TEMA: ACEVEDO PEÑA PRÓSPERO
(nombre y firma)

SUSTENTANTE (S): ÁVILA MONROY JORGE DANIEL
(nombre (s) y firma (s))

Índice

.....	1
Índice de figuras	5
Índice de tablas	6
Resumen	9
Capítulo I	12
1 introducción.....	12
1.1 Justificación.....	15
Capítulo 2	18
2 Marco teórico	18
2.1 Baterías recargables	18
2.2 Baterías de ion sodio (NIBs)	20
2.3. Mecanismos de almacenamiento	21
2.3.1 Pseudocapacitancia	23
2.3.2 Historia de la pseudocapacitancia	24
2.3.3 Tipos de pseudocapacitancia	26
2.4 Propiedades del TiO ₂	28
2.5 Propiedades del Nb ₂ O ₅	31
2.6 Espectro electromagnético	34
2.7 Técnicas de caracterización estructural	35
2.7.1 Espectroscopía Infrarrojo	35
2.7.2 Espectroscopía Raman	36
2.7.3 Difracción de rayos X (DRX)	38
2.7.4 Espectroscopía de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X (XPS)	39
2.7.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
2.8 Técnicas de caracterización electroquímica de materiales	42
2.8.1 Voltamperometría Cíclica	42
2.8.2 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS).....	43
2.8.3 Pruebas de Cargas y Descargas Galvanostáticas (GCD).....	46
Capitulo III	49
3 Metodología.....	49
3.1 Síntesis de mezclas de óxidos mixtos de TiO ₂ y Nb ₂ O ₅	49
3.2. Caracterización estructural y espectroscópica	50

3.2.1. Espectroscopia de infrarrojo (IR) y Raman	50
3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	51
3.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)	51
3.4 Estudio Morfológico y composicional	51
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	51
3.5 Caracterización Electroquímica.....	52
3.5.1 Elaboración de la tinta para el electrodo de trabajo	52
3.5.2 Preparación del electrolito de NaClO ₄	52
3.5.3 Pretratamiento del contraelectrodo de Sodio	53
3.5.4 Ensamble de semi-celdas	53
3.6 Evaluación Electroquímica	55
3.6.1 Voltamperometría Cíclica	55
3.6.1.1 Contribución de los mecanismos de almacenamiento de energía por medio de regresiones lineales de los voltamperogramas cíclicos	55
3.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	57
3.6.3 Pruebas de carga y descarga galvanostática (GCD)	57
3.6.4. Determinación de los coeficientes de difusión por medio de la técnica GIIT (Titulación Galvanostática Intermitente).....	57
Capítulo 4.....	60
4 Resultados y discusión.....	60
4.1 Caracterización estructural y espectroscópica de los óxidos mixtos de Ti/Nb	60
4.2 Caracterización morfológica y composicional	72
4.3 Caracterización electroquímica de los óxidos mixtos de Ti/Nb	78
5 Conclusiones.....	94
6. Recomendaciones sobre el trabajo futuro.....	97
7. Bibliografía	98

Índice de figuras

Figura 1. Reservas de litio en el mundo (2021)	13
Figura 2. Esquema general de una batería recargable. Principales componentes son: Ánodo, Cátodo, Electrolito.	19
Figura 3. Diagrama densidad de energía vs energía específica para baterías recargables para baterías,	20
Figura 4. Huella electroquímica característica del potencial curva de carga para procesos similares a condensadores (EDLC ideal) y procesos similares a baterías.	24
Figura 5. Principales características de la respuesta pseudocapacitivas de un material caracterizadas mediante: a) voltamperometría cíclica, b) cronopotenciometría y, c) espectroscopía de impedancia electroquímica.	26
Figura 6. Representación esquemática de los tres tipos de pseudocapacitancia principales: a) Deposición bajo sobrepotencial, b) Redox e c) Intercalación.	27
Figura 7. Estructura cristalina y parámetros físicos de los polimorfos de TiO_2 . a) anatasa, b) rutilo, c) brookita y d) TiO_2 (B).	29
Figura 8. Representación de la estabilidad de los sistemas Nb_2O_5 .	31
Figura 9. Estructura cristalina de Nb_2O_5 . a) TT- Nb_2O_5 , b) T- Nb_2O_5 , c) H- Nb_2O_5 .	32
Figura 10. Esquema del espectro electromagnético.	35
Figura 11. Representación del modelo de oscilador armónico simple de dos átomos con masa m_1 y m_2 .	36
Figura 12. Representación de la interacción de la materia con la radiación electromagnética. Aquí se observa que se origina dispersión con la misma longitud de onda incidente (Dispersión Rayleigh) y con disminución o aumento de la longitud de onda (Stokes y Antistoke).	38
Figura 13. Esquema representativo del fenómeno de difracción de las ondas. Este fenómeno puede ser explicado por medio de la Ley de Bragg.]	39
Figura 14. Esquema representativo del fenómeno de relajación: 1) fotoemisión del electrón de la capa principal (core) y efecto auger.	41
Figura 15. a) Programa de perturbación para una voltamperometría de n ciclos y b) respuesta: Voltamperograma Cíclico.	42
Figura 16. Representación gráfica del a) diagrama de Nyquist y b) diagrama de Bode; En color azul se representa $-Z''$ vs Frecuencia y en rojo $-Z''$ vs $-\phi$.	46
Figura 17. Programa de perturbación y respuesta de la Cronopotenciometría. Adaptada de [40]	47
Figura 18. Esquema general de la síntesis de las diferentes composiciones de mezclas (9:2, 3:2, 1:2 y 1:6) de TiO_2 (B) y T- Nb_2O_5	50
Figura 19. Esquema generalizado de una celda tipo Swagelock: 1) Contraelectrodo, 2) Separador, 3) electrolito (1 M de $NaClO_4$) y 4) Electrodo de trabajo	54
Figura 20. Esquema general Secuencia de pasos para el ensamble de la media celda en la caja de guantes	54
Figura 21. Representación gráfica de la respuesta del GITT	59
Figura 22. Identificación de fases de a) TiO_2 (B) y b) $NaNbO_3$	62
Figura 23. (a) Patrones de difracción de los materiales sintetizados y (b) desplazamientos de los planos correspondientes con respecto a la fase $NaNbO_3$	65
Figura 24. Esquema representativo de la sustitución intersticial de los átomos de Nb de la red de $NaNbO_3$ por átomos de Ti.	66
Figura 25. Espectro Raman(a) e IR (b) de las diferentes composiciones.	68
Figura 26. Survey de las distintas composiciones (9Ti2Nb, 3Ti2Nb, 1Ti2Nb, 1Ti6Nb). Las señales características son Ti (2p), Nb (3d), O (1s) y Na (1s)	69
Figura 27. Espectros de alta resolución de a) Nb (3d) y b) Ti (2p),	71
Figura 28. Imágenes SEM, obtenidas a una magnificación de 25,000 ; a) TiO_2 , b) $NaNbO_3$, c) 9Ti 2Nb, d) 3Ti 2Nb. e) 1Ti 2Nb, f) 1Ti 6Nb. Continua	74

Figura 28. Imágenes SEM, obtenidas a una magnificación de 10,000; g) TiO ₂ , h) NaNbO ₃ , i) 9Ti 2Nb, j) 3Ti 2Nb. k) 1Ti 2Nb, l) 1Ti 6Nb	75
Figura 28. Imágenes SEM de; g) TiO ₂ , h) NaNbO ₃ , i) 9Ti 2Nb, j) 3Ti 2Nb. k) 1Ti 2Nb, l) 1Ti 6Nb	76
Figura 29. Distribución del tamaño de partícula: de los materiales sintetizados	76
Figura 30. Voltamperogramas de los distintos materiales a una velocidad de barrido de 0.1 mVs ⁻¹	79
Figura 31. Voltamperogramas a distintas velocidades (0.1, 0.25, 0.5, 1.0 2.5 mVs ⁻¹) a) TiO ₂ (B), b) NaNbO ₃ y c) 3Ti2Nb	81
Figura 32. Ajustes de los mecanismos de almacenamiento de energía de a) TiO ₂ (B). b) NaNbO ₃ c) 3Ti 1Nb y porcentaje de las contribuciones a distintas velocidades d) TiO ₂ e) NaNbO ₃ y f) 3Ti 1Nb	83
Figura 33. Diagrama Nyquist de TiO ₂ (B), NaNbO ₃ y 3Ti 2Nb	85
Figura 34. a) Diagrama de cargas y descargas y b) capacidad específica a diferentes velocidades	88
Figura 35. Determinación del coeficiente de difusión de Na ⁺ en a) TiO ₂ (B), 2) NaNbO ₃ y c) 3Ti 2Nb por medio de la técnica GITT.	90

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de iones acarreadores: Li⁺, Na⁺, K⁺ y Mg²⁺ **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 2. Parámetros cristalográficos de los polimorfos de TiO₂.... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 3. Parámetros de red de los polimorfos principales de Nb₂O₅..... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 4. Determinación de los parámetros de red de las diferentes composiciones **¡Error! Marcador no definido.**

Abreviaciones y Simbología

LIB's	Baterías de ion Litio
SIB's	Baterías de ion Sodio
IR	Espectroscopía por Infrarrojo
XPS	Espectroscopía de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X* (X-ray Photoelectronic Spectroscopy)
CV	Voltamperometría Cíclica (Cyclic Voltammetry)
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
GCD	Carga y Descarga Galvanostática (Galvanostatic Charge and Discharge)
GITT	Técnica de Titulación Galvanostática Intermitente (Galvanostatic Intermittent Titration Technique)
PITT	Técnica de Titulación Potenciostática Intermitente (Potentiostatic Intermittent Titration Technique)

^A A pesar de ser el término más utilizado, se pueden encontrar otros nombres en la literatura.

Resumen

En los últimos años, las baterías de ion sodio han tenido un papel importante, ya que es una de las alternativas de almacenamiento de energía, y cuenta con fuentes abundantes, baratas y amigables con el medio ambiente. Dentro de las baterías de ion sodio, las investigaciones en el diseño de materiales para ánodos ha tenido desafíos, debido a que su comportamiento difiere al de los ánodos de baterías ion litio. A pesar de esto, algunos óxidos de metales de transición han mostrado ser excelentes candidatos para materiales de ánodo debido a sus propiedades estructurales morfológicas y electroquímicas, que proporcionan estabilidad estructural, gran cantidad de sitios activos y buena respuesta electroquímica.

En este trabajo se propone la síntesis hidrotérmica de distintas composiciones de Ti y Nb a partir de óxidos de titanio y niobio debido a que presentan comportamiento pseudocapacitivo.

Las distintas composiciones se caracterizaron por medio de técnicas tales como: XDR, IR, RAMAN y XPS para analizar la sinergia entre la mezcla de los dos óxidos y estudiar las fases, cambios estructurales y de coordinación de los materiales. De particular interés, fue la alteración de la morfología de los óxidos con su composición. Se obtuvieron agujas (para el TiO_2) y prismas rectangulares aglomerados (NaNbO_3); sin embargo, los óxidos mixtos mostraron a la obtención de láminas entrecruzadas. Esta modificación propició una mayor disponibilidad de los sitios activos para llevar a cabo el proceso de almacenamiento de iones sodio. No obstante, a medida que se incrementó la cantidad de Nb en el óxido, las láminas colapsaron llevando a la formación de aglomerados de diámetros que

mayoritariamente van desde los 100 mm a 300 μm (9Ti2Nb) y 200 a 400 μm (3Ti2Nb, 1Ti2Nb y 1Ti6Nb) hasta llevar a la formación de los prismas rectangulares. Entre las distintas composiciones de óxidos de TiO_2 (B) y NaNbO_3 , el 3Ti2Nb muestra ser un material candidato para material de ánodo. Este material presenta propiedades atractivas debido a la sinergia del Ti y el Nb dentro de la estructura y, a la presencia de la fase de NaNbO_3 . El 3Ti2Nb, presentó un desempeño electroquímico superior al de los materiales base, el cual se analizó por voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de carga y descarga galvanostática. Con respecto a su capacidad de almacenamiento de energía alcanzó valores de 98.9, 84.8, 65.1, 46.8 y 37.2 mAhg^{-1} (25, 50, 100, 250 y 500 mA g^{-1}) y una poca polarización a altas velocidades, lo cual se ve reflejado en la resistencia interna del material por medio de los diagramas de Nyquist.

A pesar de que este material demuestra tener un proceso predominantemente de difusión y a su coeficiente de difusión menor que las formas prístinas, posee un buen desempeño debido a su excelente *rate capability*[†] y ciclabilidad, que son consecuencia de la ausencia de procesos electroquímicamente irreversibles.

Por otro lado, se evaluó la estabilidad del 3Ti2Nb al ciclado, mostrando que puede retener más de un 83% de su capacidad inicial después de 1450 ciclos galvanostáticos a una velocidad de 250 mA g^{-1} .

Finalmente se estudiaron los cambios estructurales y electroquímicos en el 3Ti2Nb, antes y después del ciclar, mediante espectroscopía Raman e EIS. Por Raman se encontraron cambios que están asociado al modo vibracional de O-Nb-O (antes de

[†] Término en inglés para referirse, de forma cualitativa, a la retención de la capacidad de almacenamiento con el incremento de la velocidad de carga y descarga

ciclar) debido a las interacciones con el flúor proveniente del PVDF. mientras que, después de ciclado, las interacciones desaparecen debido al proceso de almacenamiento electroquímico de iones sodio, esto fue determinante en la disminución de las impedancias del mismo material a distintas condiciones.

Capítulo I

1 introducción

Los problemas ambientales causados por el consumo de los combustibles fósiles hacen necesaria la búsqueda de fuentes de energías limpias y sustentables, así como de tecnologías adecuadas para el desarrollo de la sociedad humana.

Actualmente, las fuentes de energías más importantes son: la energía solar, eólica, biomasa y la geotérmica [1]. Sin embargo, estas redes de energía, a nivel de gran escala, sufren debido a la intermitencia. Para ello, se han desarrollado sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía (EES, *siglas en inglés*) eficientes, baratos y amigables con el medio ambiente, los cuales son necesarios para modular la intermitencia de las fuentes renovables, es decir, para balancear las fluctuaciones temporales que van desde el intervalo de segundos a horas [2].

Por otra parte, las EES están conformadas por baterías de iones metálicos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , etc) y capacitores electroquímicos o supercapacitores [3], [4], los cuales son ampliamente usados en los dispositivos electrónicos modernos y en la electrificación del sector de transporte.

Dentro de las EES, las baterías de ion litio (LIBs) se han desarrollado rápidamente y han controlado el mercado de las baterías secundarias, desde que Sony anunció la primera LIB comercial desde 1991, debido a gran capacidad gravimétrica y a su ciclo de vida duradero [5]. Sin embargo, el litio es considerado como el elemento de baja abundancia relativa. La concentración relativa de Li procedente de la corteza terrestre está limitada solamente a 20 ppm. Además, el 67.7 % de reservas de litio se encuentran principalmente distribuidas en algunos países de América del Sur

(Chile, Argentina y Bolivia) (figura 1). Las reservas probadas de litio concernientes en los países anteriormente mencionados son; Bolivia con una reserva de 21,000,000 de toneladas, que representa 32.7 %, lo cual equivale la tercera parte de litio en el mundo; Chile con el 24 % y Argentina cuenta con 11 % [6], [7]. Actualmente, el yacimiento más grande del mundo de acuerdo con el ranking Mining, se encuentra en Sonora, México, con un yacimiento de 243.8 millones de toneladas, luego le sigue Nevada, Estados Unidos, con 179,4 millones y Australia con 151.94 millones de toneladas. Esto supondría que existe bastante litio para la producción de baterías, por lo menos a nivel local, y valdría la pena desarrollar esta tecnología en el país. Sin embargo, este hecho no elimina la necesidad de crear alternativas con algún elemento abundante en la tierra y de bajo costo como lo es el sodio.

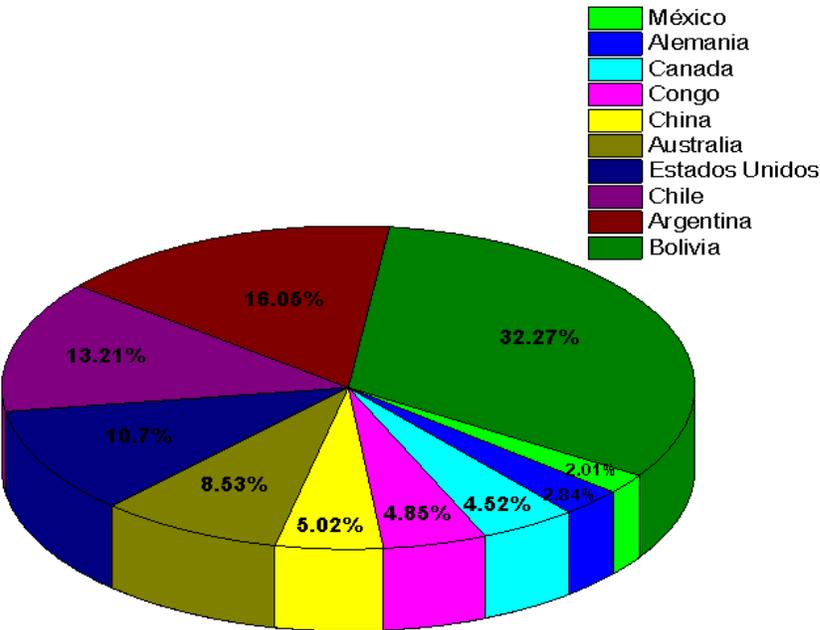


Figura 1. Reservas de litio en el mundo (2021)

En contraste con el litio, las fuentes de sodio son ilimitadas ya que se encuentran en cualquier lugar; además, el sodio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y comparte algunas propiedades químicas similares al Li, debido a que pertenecen a la familia de los metales alcalinos [8].

Aunque las baterías de ion de sodio (NIB) empezaron a ser estudiadas en conjunto con las baterías de ion de litio (LIB), esta última se desarrolló mucho más rápido debido a los grandes avances alcanzados en poco tiempo. Recientemente, muchos investigadores se han enfocado en adaptar en las NIBs lo aprendido durante el desarrollo de las LIBs. Dentro de lo que cabe, el desarrollo de los electrodos positivos en las NIBs ha sido un éxito debido al conocimiento aprendido de su contraparte en las LIBs [9]. Sin embargo, en el caso de los materiales de electrodo negativo, se enfrentan a un desafío, ya que los materiales utilizados en las LIBs no han funcionado en las NIBs. Por ejemplo, el grafito, que es el ánodo comercial de las LIBs no funciona en las NIBs debido a su capacidad extremadamente baja, y se forman dendritas de Na metálico que pueden ocasionar el cortocircuito de la celda [10].

Por lo tanto, las investigaciones en el desarrollo de las NIBs han llevado a cabo la búsqueda de materiales para electrodos negativos adecuados con una ventana de trabajo, gran capacidad reversible y estructura estable, en especial en óxidos metálicos de transición.

Estos materiales se pueden clasificar en función de su mecanismo de almacenamiento: 1) Capacitivos, 2) Faradáticos y 3) pseudocapacitivos [11]. Este último resulta de gran interés debido a que el proceso de carga y descarga en los materiales con comportamiento pseudocapacitivo va en el orden de segundos a

minutos, que a comparación de un proceso faradáico típico en materiales para baterías, tiene un menor intervalo de tiempo y puede llevar a un incremento de la potencia del dispositivo. Además, este comportamiento está presente en cualquier medio, ya sea en medio acuoso o no acuoso [12] .

Dentro de los óxidos metálicos de transición que presentan comportamiento pseudocapacitivo, resultan de interés óxidos tales como: V_2O_5 , MnO_2 , TiO_2 (B) y $T-Nb_2O_5$. Estos últimos dos son de gran interés como candidatos de ánodo debido a sus propiedades deseables, esto se abordará detalladamente en el capítulo dos.

1.1 Justificación

Algunos de los polimorfos del dióxido de Titanio (TiO_2), entre los que se encuentran la anatasa, el rutilo, la broquita, los bronce, y más; son materiales de electrodo negativo de bajo costo, fáciles de sintetizar y amigables con el medio ambiente, que ofrecen un buen desempeño en dispositivos de alta potencia. Los electrodos basados en TiO_2 son estables a diferentes intervalos de pH y condiciones de temperatura.

La fase bronce " TiO_2 (B)" ha sido de mayor interés debido a que posee una menor densidad a comparación de los demás polimorfos y, además, presenta un comportamiento pseudocapacitivo para el almacenamiento del Li [13], [14], por lo cual, es considerado como un buen material huésped para inserción/de-inserción de iones litio y sodio. Por otra parte, existen otros desafíos a los que se han tenido que enfrentar los TiO_2 (B), los cuales han tenido una gran influencia en el desempeño de almacenamiento de energía de estos materiales: 1) el estrés

estructural; que ocurre durante el proceso de inserción/de-inserción) del ion, el cual conduce a la degradación de la capacidad de ciclabilidad, 2) inestabilidad térmica; provoca una formación de una mezcla de impureza de anatasa, lo cual degrada el desempeño de la batería.

Al igual que el TiO_2 (B), el Nb_2O_5 muestra un comportamiento pseudocapacitivo, al cual se le atribuye la manera en el que se almacenan los iones principalmente en la superficie del material, ya que este proceso no está determinado por la difusión de los iones dentro de la estructura del óxido. Sin embargo, debido a su alto peso molecular, la capacidad específica de este óxido se ve limitada. En trabajos previos, se ha estudiado la mezcla de TiO_2 y Nb_2O_5 aplicado a supercapacitores [15]. Sin embargo, las investigaciones orientadas al almacenamiento de energía de iones Na^+ a partir de la mezcla de ambos materiales pseudocapacitivos es nula. Por lo tanto, en este trabajo, se enfocará en el estudio del comportamiento del almacenamiento electroquímico de iones Na^+ a partir de la mezcla de óxidos de TiO_2 (B) y Nb_2O_5 .

Hipótesis

Debido a que de los óxidos de titanio TiO_2 (B) y óxido de niobio (Nb_2O_5) pueden tener comportamiento de almacenamiento de energía pseudocapacitivo, al mezclarse los dos materiales a través de la síntesis hidrotérmica, existirá una sinergia que permitirá mejorar el desempeño de los materiales base en el almacenamiento electroquímico de iones Na^+ .

Objetivo General

Evaluar y analizar el impacto de las diferentes composiciones de mezclas de óxidos mixtos de TiO_2 (B) y Nb_2O_5 , sobre la capacidad de almacenamiento de iones Na^+ .

Objetivo Particular

- Sintetizar los óxidos mixtos de Titanio y Niobio a diferentes proporciones molares a través de la ruta hidrotermal
- Caracterizar estructural y morfológicamente de los óxidos sintetizados a través de las espectroscopías; IR, Raman, XPS, UV- Visible
- Evaluar el desempeño de los materiales sintetizados en el almacenamiento electroquímico de iones sodio.

Capítulo 2

2 Marco teórico

2.1 Baterías recargables

Existe un elemento en común en todos los dispositivos tecnológicos en nuestra vida cotidiana tales como: computadoras portátiles, tabletas, teléfonos inteligentes, relojes, dispositivos médicos, entre otros. Ese elemento es llamado batería. No solamente utilizada en dispositivos portátiles sino también en aplicaciones estacionarias tales como el almacenamiento de energía local, así como para vehículos eléctricos

Las baterías son un conjunto de celdas conectadas en serie para poder suministrar una corriente y diferencia de voltaje adecuado. En una batería, la energía eléctrica se genera a partir de la conversión de energía química, mediante reacciones redox que se llevan a cabo en los materiales activos de los cuales están compuestos sus electrodos. Por otro lado, una batería se compone de un cátodo, ánodo, separador y un electrolito, que permite la conductividad iónica (Fig 2). Durante la descarga de baterías de iones alcalinos, como lo son las de sodio y litio, los electrones y los iones (Na^+ , Li^+ u otro) fluyen del electrodo negativo hacia el positivo; durante la carga, los electrones y los iones son forzados por un campo eléctrico aplicado a fluir del electrodo positivo al negativo.

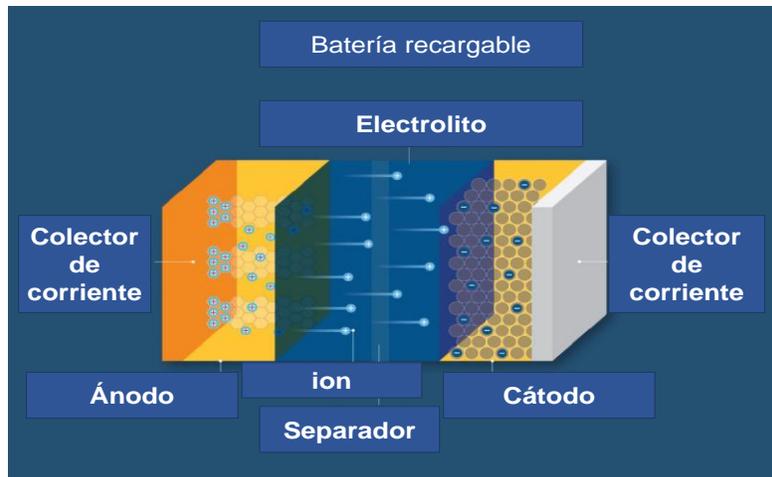


Figura 2. Esquema general de una batería recargable. Principales componentes son: Ánodo, Cátodo, Electrolito.

Durante la descarga de baterías de iones alcalinos, como lo son las de sodio y litio, los electrones y los iones (Na^+ , Li^+ u otro) fluyen del electrodo negativo hacia el positivo; durante la carga, los electrones y los iones son forzados por un campo eléctrico aplicado a fluir del electrodo positivo al negativo.

En el desarrollo de baterías recargables, han florecido diferentes tipos de baterías como las baterías de ácidos de zinc, cadmio-níquel, hidruro metálico-níquel y, baterías de ion litio. En la figura 3 se compara la densidad de energía gravimétrica y la densidad de energía volumétrica de cada una de las baterías recargables mencionadas anteriormente. Las LIBs muestran mayor densidad de energía gravimétrica y volumétrica, debido a que los iones son de menor tamaño y poseen una masa pequeña con respecto al Na^+ y K^+ . Por otra parte, la mayor densidad de energía se espera en las baterías de ion-potasio a que este elemento presenta un menor potencial redox comparado con el del sodio. Dicho lo anterior, las LIBs son las baterías que mayormente se distribuyen en el mercado de las baterías recargables[16].

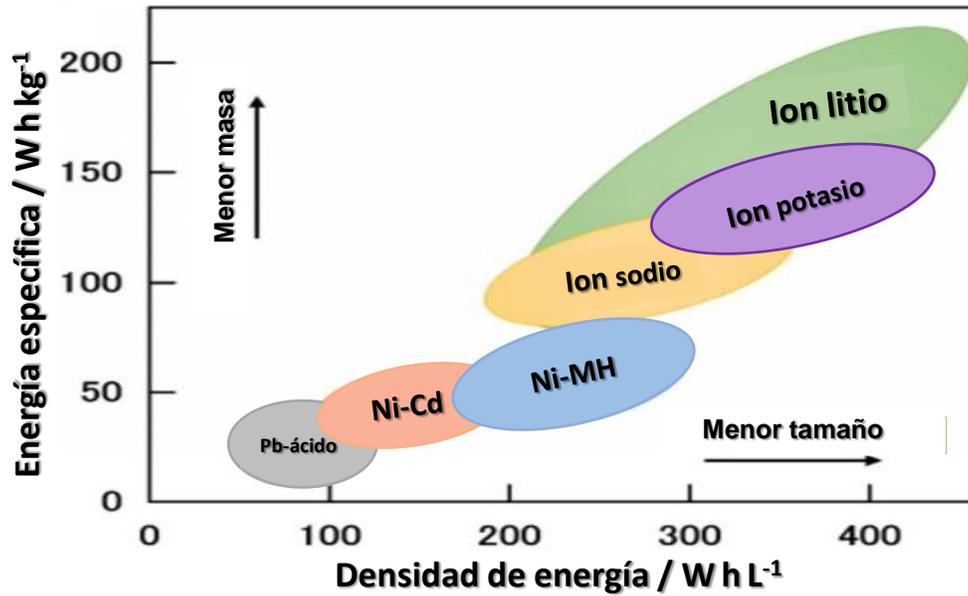


Figura 3. Diagrama densidad de energía vs energía específica para baterías recargables para baterías, Adaptado de [16]

2.2 Baterías de ion sodio (NIBs)

El sodio es el cuarto elemento más abundante en el planeta tierra, aparentemente tiene una distribución ilimitada ya que también se puede encontrar fuentes de sodio en el océano. Adicionalmente, es el segundo metal alcalino más ligero; ya que tiene masa atómica y relación masa/carga de 23 g mol^{-1} y un tamaño pequeño, después del litio, como se muestra en la tabla 1 [17], [18]. Con base en la abundancia relativa y al potencial de electrodo estándar, las baterías recargables de ion sodio (NIBs o SIB) son una alternativa a las LIBs. De hecho, a partir del 2018, las investigaciones en el desarrollo de las NIBs incrementaron considerablemente, llegando a superar a las investigaciones de LIBs. [19].

Tabla 1. Propiedades de iones acarreadores: Li⁺, Na⁺, K⁺ y Mg²⁺

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺
Masa atómica relativa	6.94	23.00	39.10	24.31
Relación de masa/electrón	6.94	23.00	39.10	12.16
Radio iónico de Shannon/ Å	0.76	1.02	1.38	0.72
E° (vs SHE)/ V	-3.04	-2.71	-2.93	-1.55
Energía de solvatación en Carbonato de Pro / kJ mol ⁻¹	218.0	157.3	-----	572.3

2.3. Mecanismos de almacenamiento

De acuerdo con Conway, existen diferencias generales y fundamentales entre los mecanismos por los que se llevan a cabo los procesos de almacenamiento tanto en un capacitor y una batería. En un capacitor el mecanismo de carga es por medio de la *doble capa eléctrica* mientras que en una batería es por medio de *mecanismo “tipo batería”* o nerstiano.

La carga almacenada en la doble capa eléctrica se origina a partir de los procesos no faradáicos, es decir, en la interface del electrodo y disolución no ocurre procesos asociados a la transferencia de carga, sino por medio de acumulación de cargas, que son cationes o aniones y moléculas del disolvente.

Para comprender más a detalle lo anterior, es importante conocer los modelos que fueron explicando la (EDL). El fenómeno de la doble capa fue explicado en 1853, por Helmholtz. Luego Gouy y Chapman en 1909 describieron la heterogeneidad de las especies iónicas cercanas a la interface electrodo-disolución. Una década después, Stern modificó la teoría de Gouy-Chapman dividiendo la región (interface

electrodo-disolución) en dos; 1) en una región, que no era accesible para las especies iónicas; 2) En una región llamada capa difusa, que se compone por la distribución no homogénea de cargas. Sin embargo, en 1947 Graham modificó la teoría de Stern, adicionando la adsorción específica de iones. Además, introdujo dos zonas para distinguir entre iones solvatados y libres. Estas zonas son: 1) Plano interno de Helmholtz y 2) Plano externo de Helmholtz[20].

Por otro lado, el mecanismo de almacenamiento de carga nerstiano involucra la transferencia reversible de los electrones de valencia, como consecuencia, se llevan a cabo reacciones que involucran cambio en el estado de oxidación (redox) en los materiales electroactivos.

La ventaja de los procesos capacitivos de doble capa está en la rapidez con la que estos se llevan a cabo, permitiendo el desarrollo de dispositivos con altas potencias específicas; mientras que, los procesos redox tienen la ventaja de permitir el almacenamiento de una mayor cantidad de carga, llevando a la obtención de dispositivos con altas energías específicas. La pseudocapacitancia aprovecha lo mejor de estos dos mundos, ya que almacena carga mediante procesos de transferencia de carga, lo que le permite alcanzar altas capacidades de almacenamiento, pero como esos procesos están confinados en la superficie del material, son independiente de la difusión de los iones, lo que los hace rápidos, compartiendo esta característica con los capacitores. El Dr. George Zhen [21] ha sido pionero en el entendimiento actual de este mecanismo de almacenamiento, sentando las bases actuales para discernir entre los distintos mecanismos de almacenamiento. Sin embargo, este mecanismo de almacenamiento se conoce desde mediado del siglo pasado gracias al trabajo de Conway y colaboradores [22].

2.3.1 Pseudocapacitancia

Históricamente, la pseudocapacitancia es originaria del prefijo griego “Pseudos”, lo cual se traduce como falso o mentiroso. Así que, la pseudocapacitancia describe un mecanismo electroquímico que al parecer tiene un comportamiento capacitivo, pero se origina a través de procesos de transferencia de carga entre el electrodo y especies en el electrolito.

En consecuencia, este tipo almacenamiento de energía ocupa un lugar intermedio entre los capacitores de doble capa eléctrica (EDLS) (figura 4); que almacenan la energía en la doble capa en la gran superficie del material conductor, y las baterías; que involucran reacciones de transferencia de carga de los centros metálicos, haciendo posible el almacenamiento de iones litio y sodio. Esta combinación de ambos procesos es benéfica para superar las limitaciones que presentan los supercapacitores (baja capacidad) y baterías (procesos lentos). Además, otro aspecto que cabe resaltar acerca de los pseudocapacitores es; no se ven limitados por algún catión en particular, y esto los hace interesantes para el desarrollo de dispositivos con tiempo de carga menores[23].

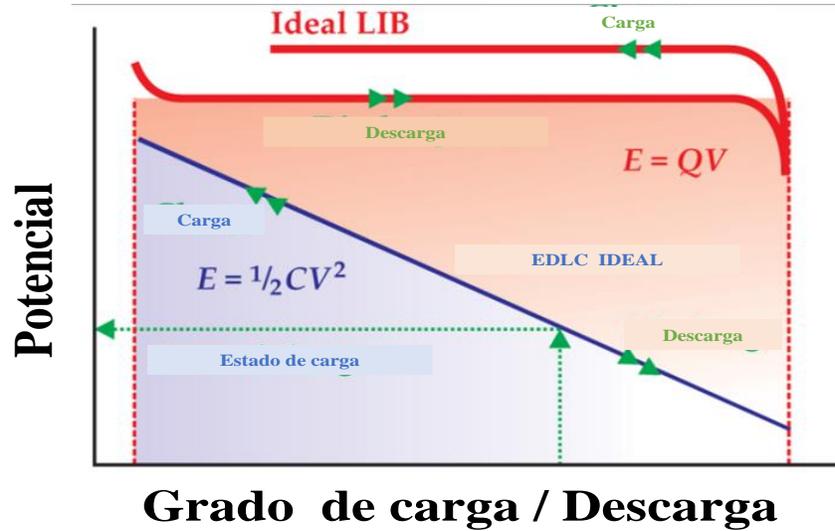


Figura 4. Huella electroquímica característica del potencial curva de carga para procesos similares a condensadores (EDLC ideal) y procesos similares a baterías. Adaptado de [21]

2.3.2 Historia de la pseudocapacitancia

En la literatura, se tiene como referencia que la palabra pseudocapacitancia se origina a partir del término pseudocapacidad, fue usada por David Grahame en 1941 con la finalidad de describir la capacidad electroquímicamente reversible no asociada con la formación de la doble capa eléctrica [24]. No fue hasta a principios de 1960, la pseudocapacitancia fue usada en el trabajo de Conway y Galeadi para entender las reacciones de transferencia de carga asociadas con la adsorción de la superficie [25]. Inicialmente fue definida en términos de la fracción mol de espacios ocupados de las especies adsorbidas (θ), siguiendo el modelo de adsorción de Langmuir [22], pues al ser un proceso redox independiente de la difusión, se asoció con procesos que ocurren principalmente en la superficie del material.

Al mismo tiempo que se estaba desarrollando el marco teórico de la pseudocapacitancia, se llevaron a cabo observaciones experimentales que

revelaron la huella de procesos electroquímicos rápidos de transferencia de carga de especies unidas a la superficie, tales procesos son llamados deposición a un subpotencial, en los cuales los intermediarios se adsorben en la electrólisis, y modifican los electrodos. A partir de la voltamperometría cíclica, se observó que la huella asociada a este proceso exhibía picos altamente reversibles, que estaban asociados a la formación de diferentes estructuras de las monocapas electrodepositadas [25]. Estos estudios fueron fundamentales para el concepto de pseudocapacitancia, pero no fue hasta el descubrimiento de reacciones de transferencia de carga altamente reversibles de los óxidos metálicos, de los cuales se hablará más tarde en este trabajo, que el mecanismo fue considerado para los EES.

Por otro lado, se han estudiado otros materiales que presentan comportamiento pseudocapacitivo tales como: a) Carburos metálicos de transición bidimensionales, b) materiales basados en carbonos pseudocapacitivo y c) Materiales enrejados metal orgánicos (MOF), que también resultan atractivos para el almacenamiento de energía [26].

Los materiales pseudocapacitivos poseen, al menos, tres características específicas (fig 5). Estas características describen el almacenamiento de energía de acuerdo a su respuesta: a) incremento lineal de la corriente con la velocidad de barrido, en un voltamperograma cíclico, b) variación constante del potencial, en un ciclo galvanostático y, c) una recta con una pendiente con ángulo igual o menor de 90 grados.

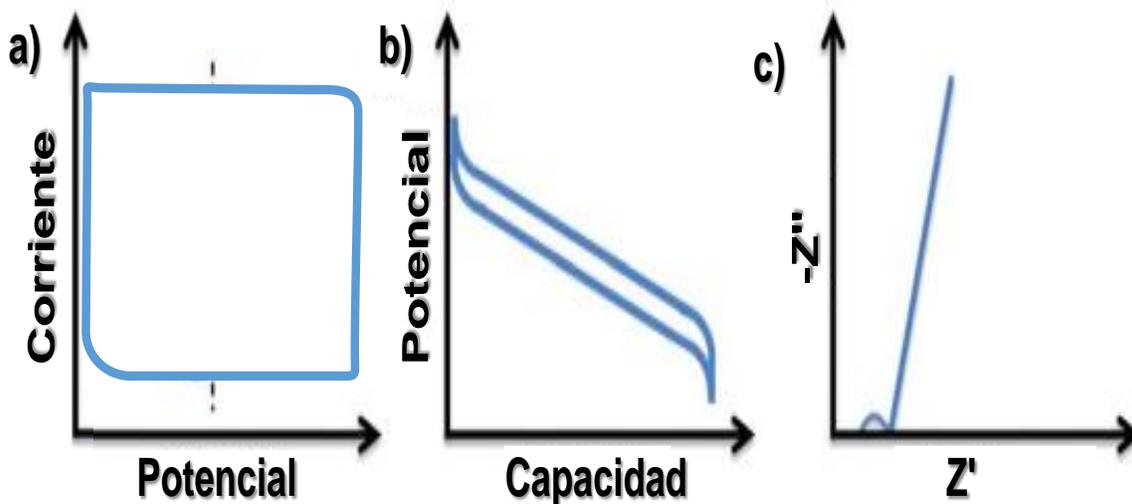


Figura 5. Principales características de la respuesta pseudocapacitiva de un material caracterizadas mediante: a) voltamperometría cíclica, b) cronopotenciometría y, c) espectroscopía de impedancia electroquímica. Adaptado de [21].

2.3.3 Tipos de pseudocapacitancia

Para entender los mecanismos que se pueden llevar a cabo en diferentes materiales, principalmente los óxidos de metales de transición con comportamiento pseudocapacitivo, es de suma importancia conocer que existen tres tipos de pseudocapacitores: 1) *deposición a un subpotencial*, 2) *Redox* y, 3) *Intercalación/inserción*.

La *deposición a un subpotencial* (figura 6 a) ocurre cuando los iones metálicos forman una monocapa en la superficie de un metal diferente a la especie depositada. Un ejemplo de ello es la deposición de plomo sobre la superficie de un electrodo de oro. *Pseudocapacitancia Redox* (figura 6 b) ocurre cuando los iones se absorben en la superficie o cerca de la superficie de un material con una transferencia de carga relacionada. Finalmente, la *Pseudocapacitancia por*

intercalación/inserción (figura 6 c) ocurre cuando los iones se intercalan/insertan en los capas o túneles de los materiales activos, acompañados por una transferencia de carga faradaica, sin sufrir algún cambio en la fase cristalográfica. Además, el almacenamiento de energía en el material no se ve limitado por la difusión en estado sólido, lo cual lo distingue entre los demás tipos de pseudocapacitancia mencionados anteriormente [12].

Esas últimas características de los pseudocapacitancia son determinantes para la aplicación de materiales en el almacenamiento de iones en baterías LIB's y NIB's. Algunos materiales pseudocapacitivos de intercalación/inserción típicos son: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, perovskitas, V_2O_5 , TiO_2 (B) y $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$.

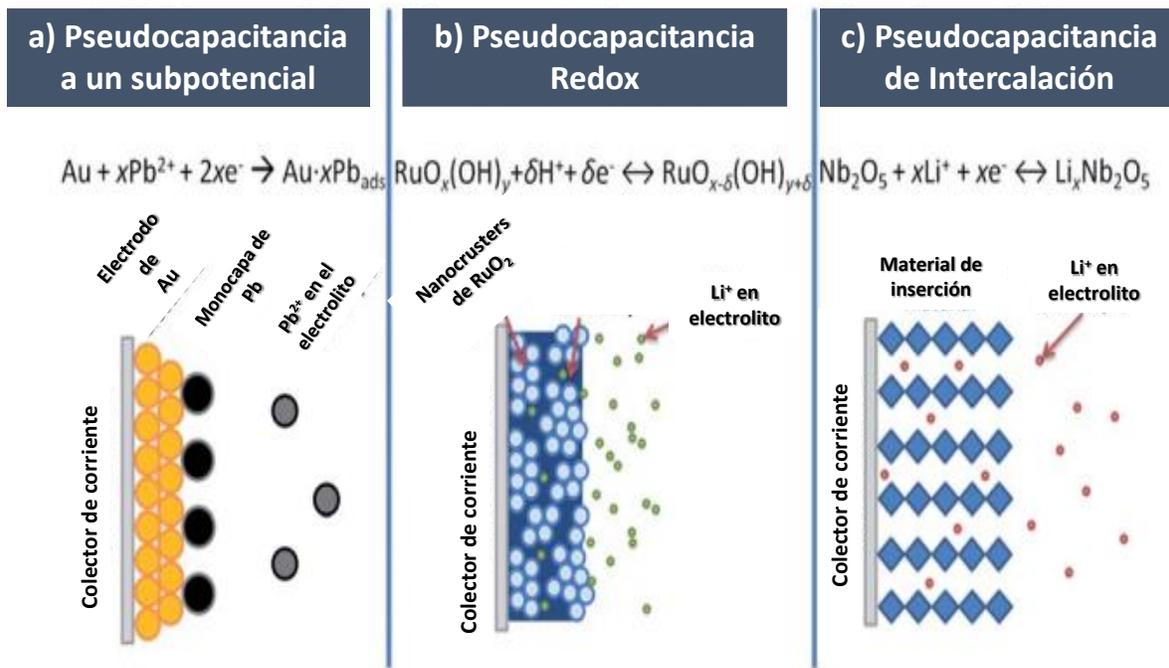


Figura 6. Representación esquemática de los tres tipos de pseudocapacitancia principales: a) Deposición bajo sobrepotencial, b) Redox e c) Intercalación. Adaptada de [12].

2.4 Propiedades del TiO₂

El TiO₂ es naturalmente abundante, material no tóxico, el cual puede ser preparado fácilmente y presenta una alta estabilidad química. Ha sido investigado extensamente en varios campos, tales como: fotocátalisis, descomposición de agua, celdas fotovoltaicas, dispositivos electrocrómicos y baterías de iones (Li⁺, Na⁺ y otros).

TiO₂ es un compuesto inorgánico que existe en cuatro formas fundamentales: anatasa, rutilo, brookita y bronce. Este último polimorfo recibe el nombre de fase bronce debido a que su estructura es similar a la fase bronce de los óxidos de tungsteno. Estos polimorfos son el resultado de un arreglo espacialmente diferente de los octaedros TiO₆, con séxtuplo de cationes Ti coordinados al oxígeno [14], [27].

La anatasa exhibe una estructura tetragonal con el grupo espacial 141/amd, y se compone por octaedro TiO₆ que comparte cuatro bordes con otro octaedro adyacente, formando una estructura enrejada tridimensional con la red cúbica de oxígeno distorsionada y compacta (fig 7 a). Igualmente, el rutilo presenta una estructura tetragonal, pero difiere en su arreglo espacial, ya que éste consiste en un octaedro que comparte esquinas (fig 7 b). Además, el rutilo es la forma más estable de TiO₂ a condiciones de presión y temperatura ambiente en tamaño macroscópico mientras que la anatasa es más estable en tamaños nanoscópico. La brookita (fig 7 c) presenta una estructura cristalina ortorrómbica con un grupo espacial Pbca, a pesar de no ser la forma más estable de los polimorfos TiO₂, se ha utilizado en el

campo de almacenamiento de energía debido a que proporciona mayor número de sitios que la anatasa y rutilo, lo cual es benéfico para el acomodo de iones litio dentro de su estructura [28].

La fase bronce, también conocida como TiO_2 (B), presenta una estructura monoclinica $C2/m$ con un arreglo que consiste en un octaedro TiO_6 que comparte tanto bordes y esquinas, por lo tanto, forman una estructura más abierta (fig. 7 d), conduciendo a una menor densidad en TiO_2 (B) (3.73 g cm^{-3}) que la anatasa (4.25 g cm^{-3}) y rutilo (4.25 g cm^{-3}) y la brookita (4.12 g cm^{-3})

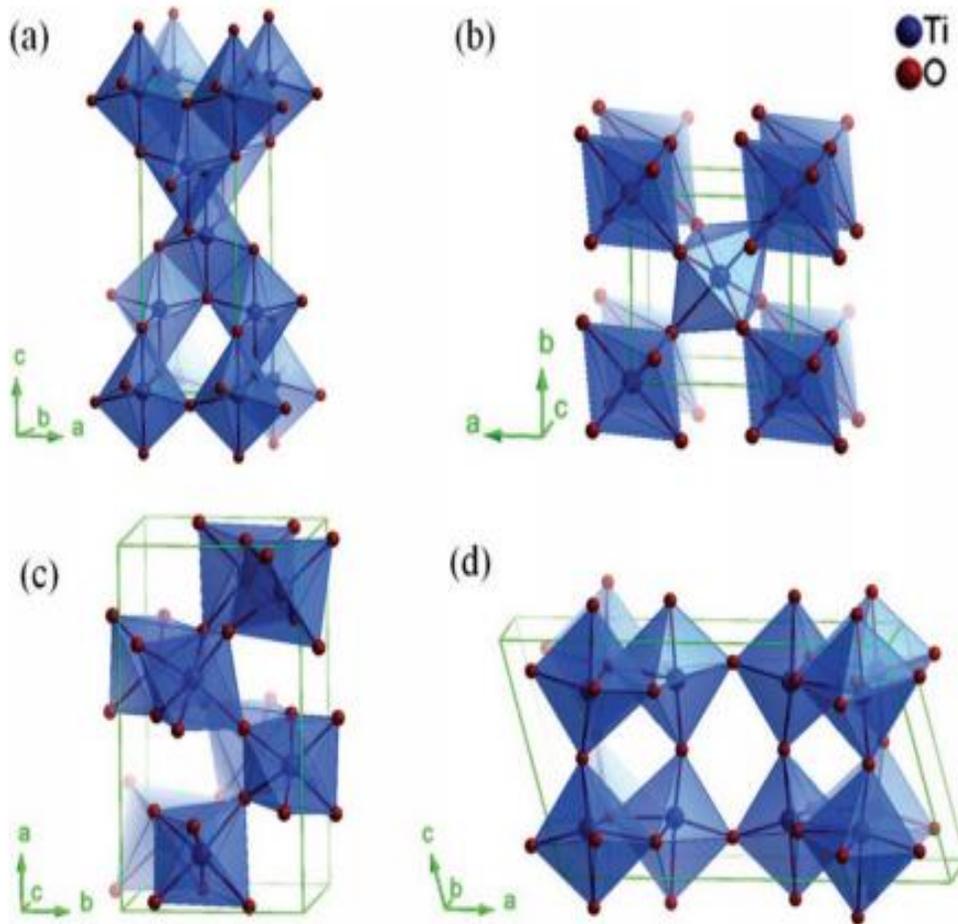


Figura 7. Estructura cristalina y parámetros físicos de los polimorfos de TiO_2 . a) anatasa, b) rutilo, c) brookita y d) TiO_2 (B). Adaptado de [26]

Tabla 2. Parámetros cristalográficos de los polimorfos de TiO₂

Polimorfo	Sistema cristalino, grupo espacial	Parámetros de unidad de celda	Densidad (g cm ⁻³)	Energía band gap, eV
Anatasa	Tetragonal, I4 ₁ /amd	$a=b=3.784 \text{ \AA}$, $c=9.515 \text{ \AA}$, $V= 136.24 \text{ \AA}^3$	3.89	3.20 – 3.23
Rutilo	Tetragonal, P4 ₂ /mmm	$a=b=4.594 \text{ \AA}$, $c=2.959 \text{ \AA}$, $V= 62.45 \text{ \AA}^3$	4.25	3.02 – 3.04
Brookita	Ortorrónica, Pbca	$a= 9.184 \text{ \AA}$, $b= 5.447 \text{ \AA}$, $c= 5.145 \text{ \AA}^3$ $V= 257.38 \text{ \AA}^3$	4.12	3.14 - 3.31
TiO₂ (B)	Monoclónica, C2/m	$a= 12.179 \text{ \AA}$, $b= 3.741 \text{ \AA}$, $c= 6.525 \text{ \AA}$ $\beta= 107.054^\circ$ $V= 284.22 \text{ \AA}^3$	3.73	3.09 – 3.22

Sin embargo, casi todos los polimorfos mencionados anteriormente (excepción TiO₂(B)), muestran una disminución de actividad al incrementar el tamaño de partícula, reflejando sus bajas conductividades iónicas. Además, presentan limitaciones cinéticas producidas por el estrés estructural relacionado al cambio de fases y expansión volumétrica durante el almacenamiento de los iones.

2.5 Propiedades del Nb₂O₅

El pentaóxido de niobio (Nb₂O₅) es el estado termodinámicamente más estable del sistema niobio-oxígeno (figura 8). Con un estado de carga 5+ en Nb₂O₅, la estructura electrónica del átomo de Nb es [Kr]4d⁰, lo cual significa que todos los electrones del orbital 4d están enlazados al orbital 2p del oxígeno, y esto justifica el hecho de que el Nb₂O₅ presente una baja conductividad con respecto a los demás óxidos de niobio. También, una de las causas de su baja conductividad se debe a que es un semiconductor de amplio band gap (E_g) que va desde un intervalo de 3.1 (semiconductor) hasta 5.3 eV (Aislante) [29], por lo tanto, este material no muestra coloración

Por otro lado, Nb₂O₅ es un material sólido insoluble en agua y con una estructura relativamente compleja que muestra una gran variedad de polimorfos.

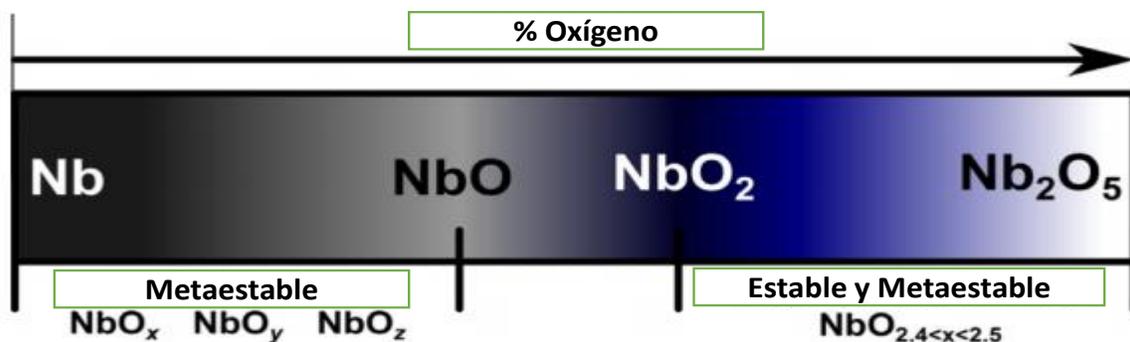


Figura 8. Representación de la estabilidad de los sistemas Nb₂O₅. Adaptada de [29]

El Nb₂O₅ puede existir en dos diferentes formas, tanto amorfo como cristalina. Existen alrededor de 15 polimorfos de Nb₂O₅ reportados, sin embargo, las formas cristalinas más comunes son: Pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅) (Fig 9 a), ortorrómbica

(T-Nb₂O₅) (fig 9 b) y monoclinica (M-Nb₂O₅), (Fig 9 c). En gran parte de la literatura, se menciona que la obtención de la estructura cristalina tiene una fuerte dependencia con la temperatura de síntesis. Cuando se emplea una ruta de síntesis a baja temperatura se obtiene el Nb₂O₅ amorfo, a una temperatura intermedia (600 °C), la fase ortorrómbica a una temperatura media alta (800°C) y a temperaturas altas (<1000) se puede obtener la fase monoclinica (H-Nb₂O₅), que es la fase más estable de todos los polimorfos. Sin embargo, el intervalo de temperaturas no es absoluta debido a la influencia de otros factores tales como: precursores, nivel de impurezas, método de síntesis y el programa de calentamiento [30], [31].

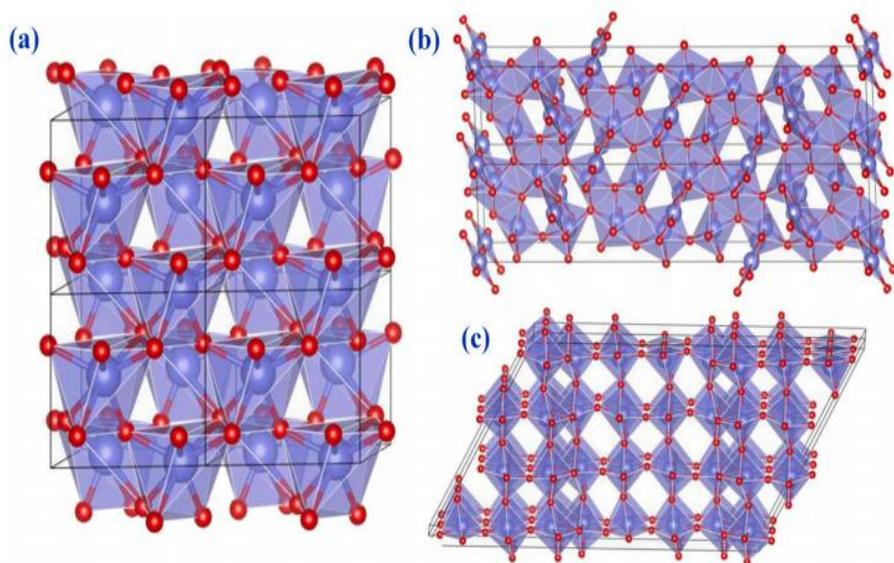


Figura 9. Estructura cristalina de Nb₂O₅. a) TT- Nb₂O₅, b) T-Nb₂O₅, c) H-Nb₂O₅. Adaptada de [29]

Tabla 3. Parámetros de red de los polimorfos principales de Nb₂O₅

Estructura	Sistema cristalino, grupo espacial	Parámetros de unidad de celda	Temperatura de síntesis
a-Nb₂O₅ (amorfa)	-----	-----	500 °C
TT-Nb₂O₅	Pseudohexagonal, al, P6/mmm	$a = 3.600 \text{ \AA}$, $c = 3.919 \text{ \AA}$	600 °C
T-Nb₂O₅	Ortorrónica, Pbam	$a = 6.144 \text{ \AA}$, $b = 29.194 \text{ \AA}$, $c = 3.940 \text{ \AA}$	800 °C
M-Nb₂O₅	Monoclínica, C2/m	$a = 28.51 \text{ \AA}$, $b = 3.830 \text{ \AA}$, $c = 17.48 \text{ \AA}$	1000 °C
H-Nb₂O₅	Monoclínica, P2		>1000 °C

El T-Nb₂O₅ está principalmente conformado por octaedros distorsionados y bipirámide pentagonal, donde la celda unitaria tiene láminas de poliedros distorsionados comparten esquinas o bordes, con cada Nb⁵⁺ rodeados por 6 o 7 oxígenos. Principalmente, los sitios octaédricos vacíos entre los planos (001) ofrecen túneles adecuados de un tamaño aproximado de 3.5 Å que son adecuados para el transporte de iones Li⁺ y Na⁺ (1.06 Å) a través del plano ab[32].

2.6 Espectro electromagnético

Antes de hablar sobre las técnicas de caracterización estructurales es de suma importancia comprender el espectro electromagnético y el término de espectroscopía. Este último término hace referencia a la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Para que exista esta interacción debe existir resonancia, es decir, la energía de la radiación que se absorbe debe coincidir con la frecuencia propia. Sin embargo, la radiación electromagnética va a interactuar con la materia de manera distinta, pero ¿a qué se debe este comportamiento? Para contestar esta cuestión, se debe analizar el espectro electromagnético. En el espectro electromagnético (fig 10), la radiación electromagnética tiene asociada diferente energía, que va depender de la longitud de onda o frecuencia que se haga incidir a la materia. A medida que longitud de onda disminuya, mayor será la frecuencia ya que:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \dots (1)$$

Lo anterior será relevante para estudiar las distintas espectroscopías que se emplearon en el presente estudio.

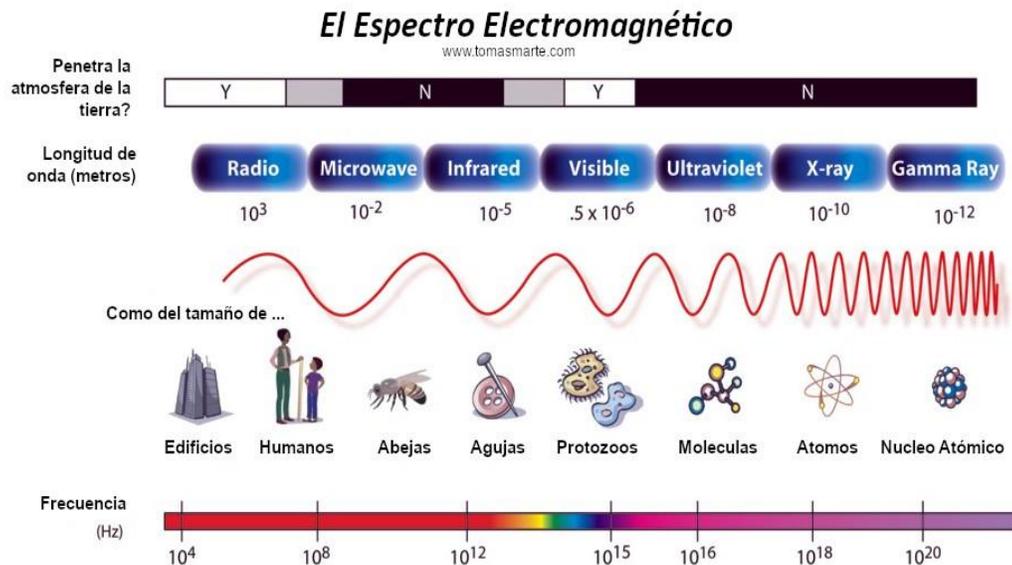


Figura 10. Esquema del espectro electromagnético. Adaptada de [33]

2.7 Técnicas de caracterización estructural

2.7.1 Espectroscopía Infrarrojo

Por medio de la espectroscopia infrarrojo se puede estudiar los modos vibracionales entre dos o más átomos. El principio de la técnica se basa en el momento dipolar, el cual debe ser diferente de cero, que se origina en la molécula cuando se hace incidir radiación electromagnética en el rango del infrarrojo. Al manifestarse el momento dipolar.

El modelo que suele explicar la vibración del enlace entre dos átomos es el modelo de oscilador armónico simple. Se suele representar al enlace como un resorte, de acuerdo a la ley de Hooke (Fig 11)

La regla de selección para los modos de vibración activos en IR se debe cumplir con la siguiente regla de selección: Una vibración es activa en IR si el vector momento dipolo eléctrico cambia durante la vibración.

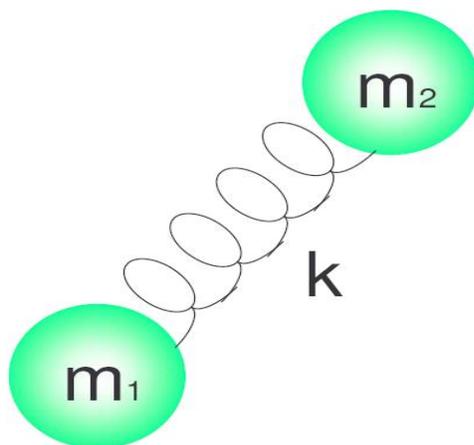


Figura 11. Representación del modelo de oscilador armónico simple de dos átomos con masa m_1 y m_2 .

2.7.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica donde la luz dispersada es utilizada para medir los modos de vibración de las moléculas en una muestra. Es llamada de así debido a los estudios de dispersión Raman realizados por el físico indio C. V. Raman junto con su colega K.S. Krinshnan.

Por otra parte, Espectroscopía Raman es capaz de proveer información química y estructural a través de la detección de la dispersión Raman proveniente de la muestra. Pero ¿qué es la dispersión Raman? Para comprender la pregunta anterior se debe conocer la naturaleza de la luz dispersada. Como se ilustra en la figura 12 al incidir la radiación electromagnética del fotón en la molécula; se origina la polarización de la nube electrónica, lo cual lleva a la molécula a un estado de mayor energía, llamado estado virtual. Como todo sistema tiende a estar en el estado de mínima energía, este estado virtual no es estable por lo que el fotón es reemitido como luz dispersada. De la luz dispersada existen dos procesos: 1) la dispersión

Rayleigh y 2) la dispersión Raman, que se divide en dos; *Stokes* y *Antistokes* (Fig 12).

El proceso de dispersión Rayleigh la longitud de onda dispersada es igual a la longitud de onda de la fuente (laser), es decir, que el proceso es de tipo elástico por lo tanto no hay pérdida de energía. Por otro lado, la dispersión Raman Stokes y Antistokes se caracterizan por ser procesos inelásticos, si la molécula gana energía del fotón durante la dispersión (excitación a un nivel vibratorio más alto), entonces el fotón dispersado pierde energía y su longitud de onda aumenta, lo que se denomina dispersión Stokes Raman (después de G. G. Stokes). Inversamente, si la molécula pierde energía al relajarse a un nivel vibratorio más bajo, el fotón dispersado gana energía y su longitud de onda disminuye; que se llama dispersión Anti-Stokes Raman.

Por otro lado, la técnica suele ser un complemento de Espectroscopía Infrarrojo ya forma parte de las espectroscopías vibracionales, por lo que es capaz de detectar los modos vibracionales de los átomos enlazados entre sí mismos. Sin embargo, a diferencia de IR, para poder observar los modos vibracionales activos se tiene que cumplir con la siguiente regla de selección: Una vibración es activa en Raman si uno de los seis elementos del tensor de polarizabilidad cambie durante la vibración. Es decir, para que una vibración sea activa en Raman debe de existir el cambio de la polarizabilidad de la densidad electrónica, que se encuentra distribuida en la molécula [34]

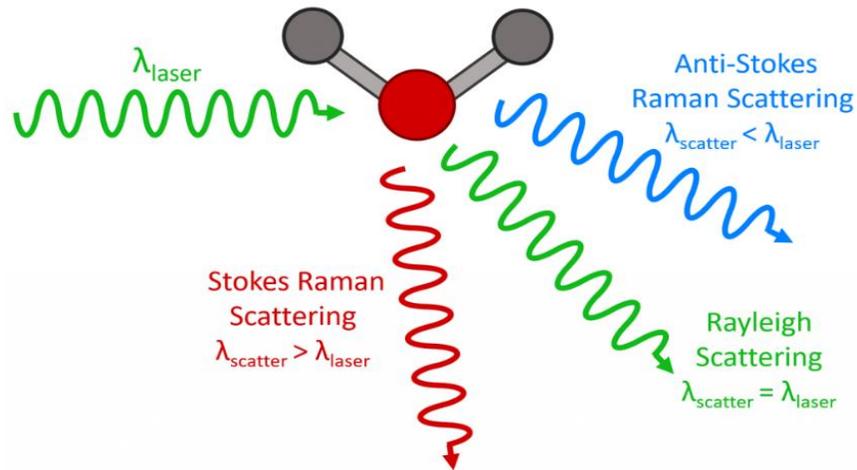


Figura 12. Representación de la interacción de la materia con la radiación electromagnética. Aquí se observa que se origina dispersión con la misma longitud de onda incidente (Dispersión Rayleigh) y con disminución o aumento de la longitud de onda (Stokes y Antistoke). Adaptada de [35]

2.7.3 Difracción de rayos X (DRX)

Para empezar, el fenómeno de difracción ocurre cuando la luz es dispersada por un arreglo periódico de largo alcance, produciendo interferencias constructivas a ciertos ángulos. Los rayos X son capaces de interactuar con los átomos, ya que la longitud de onda es similar a las distancias interplanares, va desde 3-5 Å, de acuerdo con la ley de Bragg, que se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots (2)$$

Esta ley se hace la consideración de que la interferencia de la onda sea constructiva. Además, se puede afirmar lo siguiente: 1) La relación entre la distancia y el ángulo es inversamente proporcional. Esta ley se verá más adelante, ya que será útil para analizar el impacto de la incorporación de Ti en la red cristalina del óxido de Nb (ver figura 13) [36]

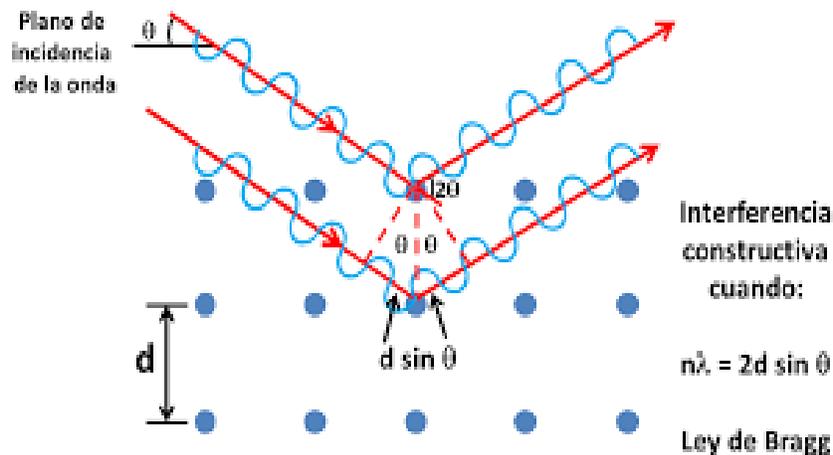


Figura 13. Esquema representativo del fenómeno de difracción de las ondas. Este fenómeno puede ser explicado por medio de la Ley de Bragg. Adaptada de [37]

2.7.4 Espectroscopía de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X (XPS)

La Espectroscopía de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X, anteriormente llamado ESCA, es una de las técnicas más utilizadas y versátiles debido a que es capaz de sustraer información cuantitativa y cualitativa a nivel superficial.

El principio de la técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, que fue inicialmente descubierto experimentalmente por Heinrich Rudolph Hertz en 1887 y, más tarde demostrado y explicado teóricamente por Albert Einstein en 1905. A nivel atómico, un haz de luz con una longitud de onda que está en el intervalo de los rayos x incide en uno de los electrones de los niveles principales, es decir, aquellos electrones que se encuentran más cercanos al núcleo, es eyectado del núcleo con una determinada energía cinética, como consecuencia se origina un hueco en el nivel principal. Para que el electrón pueda ser expulsado del núcleo con una determinada energía cinética, la energía que se hace incidir debe ser igual o mayor para vencer la energía

que ejerce el núcleo sobre el electrón. Por otro lado, el electrón debe vencer la energía extra para salir de la superficie del metal, esta energía es la función trabajo, Dicho lo anterior, por ley de la conservación de energía se tiene la siguiente expresión:

$$BE = h\nu - K - \Phi \dots (3)$$

Donde: BE es la energía de enlace; $h\nu$ es energía del fotoelectrón; K es la energía cinética; y Φ es la función trabajo.

Por otro lado, se sabe que todo sistema tiende a alcanzar un estado de mínima energía. Existen dos formas de relajación: *emisión* (fig 14 a) y *electrón Auger* (fig 14 b). En el primer estado de relajación, después de que el electrón es expulsado del núcleo, el hueco es ocupado por un electrón que se encuentra en los orbitales más externos, en consecuencia, se emite un fotón. Mientras tanto en el segundo proceso de relajación, llamado electrón Auger, al momento en que otro electrón ocupa el lugar donde se originó el hueco, un electrón de las capas más alejadas del núcleo es expulsado del núcleo[38].

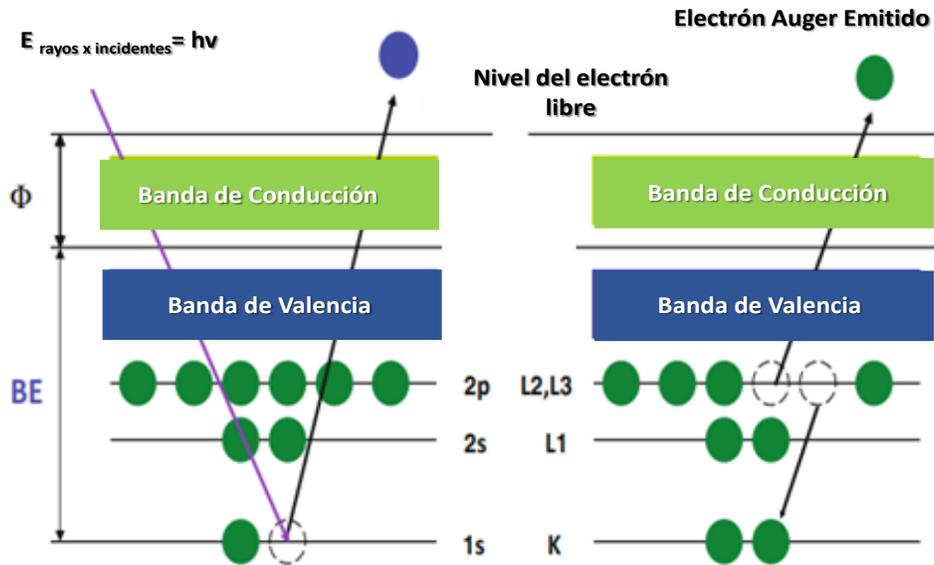


Figura 14. Esquema representativo del fenómeno de relajación: 1) fotoemisión del electrón de la capa principal (core) y efecto auger. Adaptada de [33]

2.7.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido, un haz de electrones, que se enfoca en un pequeño punto, es utilizado como sonda para barrer la superficie de la muestra, generando radiaciones características con la muestra que, mediante detectores, puede ser colectada, analizada y desplegada como imágenes digitales, espectros de rayos X o análisis cuantitativos. Pero ¿por qué utilizar electrones? Al utilizar electrones la técnica nos permite tener gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra [39], [40].

2.8 Técnicas de caracterización electroquímica de materiales

2.8.1 Voltamperometría Cíclica

Una de las técnicas que más se utilizan para la caracterización de materiales, con el objetivo de estudiar los mecanismos de reacción, debido a que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan y en la determinación de parámetros termodinámicos. Como se muestra en la figura 15 a, el programa de perturbación es de tipo triangular, es decir, a un número n de ciclos, que convencionalmente se lleva a cabo sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar).

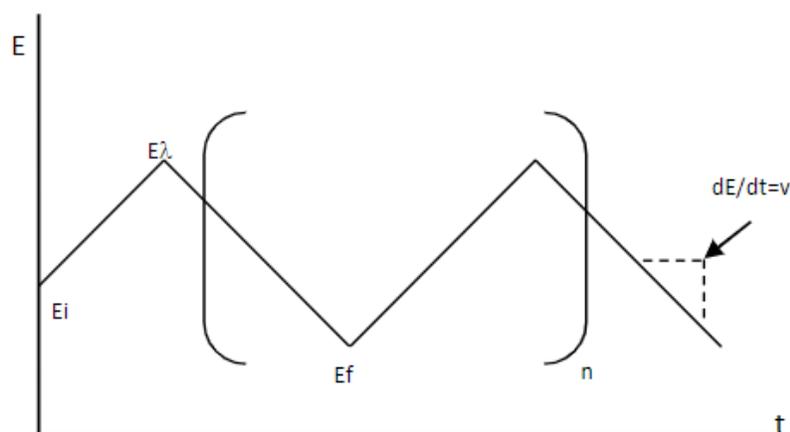


Figura 15. a) Programa de perturbación para una voltamperometría de n ciclos y b) respuesta: Voltamperograma Cíclico. Adaptado de [36]

El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que ocurre el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión (E_λ). El potencial inicial (E_i) y el potencial final pueden ser iguales, produciendo un programa triangular. Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en

los que se produce la oxidación o la reducción de uno o varias especies, evitando la descomposición del solvente o el electrolito, a menos que este sea el objeto de estudio. Como consecuencia de la perturbación, se obtiene una respuesta, la cual es llamada voltamperometría cíclica (figura 8b) y convencionalmente se representa en gráficas de corriente en función del potencial.

El uso de la voltamperometría cíclica ha sido útil para el estudio de los materiales pseudocapacitivos debido a que se pueden identificar por medio del criterio del “imagen espejo” y, la relación que existe entre la corriente y la velocidad de barrido. El criterio de la imagen espejo es particularmente importante y puede ser usado para poder separar a aquellos materiales que son pseudocapacitivos de los materiales que son tipo batería. Para poder cuantificar esto, se gráfica el potencial de pico en función de la velocidad de barrido: materiales pseudocapacitivos tienen una región donde no cambia la posición del pico con la variación de la velocidad de barrido.

2.8.2 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS)

La EIS es una técnica a corriente alterna (AC), que es capaz de distinguir y estudiar fenómenos que son atribuidos principalmente a procesos que ocurren cerca o en la interfase del electrodo/ electrolito a diferentes frecuencias.

Por otra parte, la EIS es una técnica en la cual un potencial $E(t)$ es modulado en el tiempo con una pequeña amplitud (típicamente, $E_0 \approx 5 - 10 \text{ mV}$) a una frecuencia controlada, de acuerdo a la ecuación 4.

$$E(t) = [E]_0 \sin(\omega t) \quad \dots (4)$$

Aquí, ω es la frecuencia angular definida como $\omega = 2\pi\nu$. La respuesta de la corriente medida, $I(t)$, está relacionada con por el ángulo de fase, así que se obtiene la siguiente expresión:

$$I(t) = [i]_0 \sin(\omega t + \varphi) \dots (5)$$

En donde $[i]_0$ es la magnitud de la corriente, φ es el ángulo de fase y t es el tiempo.

Al aplicarlos los conceptos de análisis de circuitos simples, se sabe que, por ley de Ohm, existe una relación entre la resistencia y la corriente

$$R = \frac{E}{i} \dots (6)$$

Donde R es la resistencia, la cual se puede interpretar como impedimento que tienen los electrones al pasar a través de un material o sustancia.

En el caso de un capacitor se tiene que

$$i = \omega CE \cos \omega t \dots (7)$$

$$i = \frac{E}{\chi_c} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \dots (8)$$

La ecuación 8 se escribe en términos de notación de complejos debido a que el vector se ha expandido en el plano. Considerando que la corriente en el eje de las abscisas y el potencial en el eje de la ordenada al origen

$$E = -j\chi_c I \dots (9)$$

Ahora considerando a la capacitancia y resistencia en serie. Un potencial total $E(\omega)$ es la suma de las caídas de potencial atribuidas a través del resistor y capacitor

$$E(\omega) = E(\omega)r + E(\omega)c = E(\omega)(R - X_c) = EZ \dots (10)$$

Por lo tanto, se encuentra que el potencial está vinculado a la corriente a través de un vector z , el cual se define como:

$$Z(\omega) = Z_{Re} - jZ_{im} \dots (11)$$

La variable Z es la impedancia, donde la Z_{re} y Z_{im} son la impedancia real y la imaginaria.

Por otro lado, comúnmente se utilizan dos gráficos para la representación de los datos obtenidos durante la EIS: 1) diagrama de Nyquist y 2) diagrama de Bode. El primero consiste en graficar la impedancia, en términos de número complejos ($j = \sqrt{-1}$) de acuerdo a la ecuación, el negativo de la impedancia imaginaria $-Z_{im}$ a lo largo del eje de (y) y, la impedancia real (Z_{re}) a lo largo del eje (x). Comúnmente se obtiene un semicírculo que se origina a partir de la combinación de un resistor y un capacitor en paralelo [41]. Sin embargo, su forma y magnitud depende de los procesos que estén ocurriendo en el electrodo, y es por esto es que este diagrama debe graficar en ejes de la misma escala. El diagrama de Nyquist en la figura 16 a se muestra un conjunto de puntos, cada punto representa un fasor. Un fasor es definido como un vector, el cual tiene como dos principales características: la magnitud y el ángulo de fase. Estos términos son definidos con respecto a Z_{re} y Z_{im} por medio de las ecuaciones:

$$|Z| = \{Z_{RE}^2 + Z_{im}^2\}^{\frac{1}{2}} \dots (12)$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{Re}} \dots (13)$$

Por último, el diagrama de bode (fig 16 b), el cual es la combinación de dos diagramas que muestran la magnitud de la impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase (ϕ) en el eje de las ordenadas (y) y la frecuencia modulada en el eje de las abscisas (x). Cada punto de los datos se representa a una frecuencia única, lo cual puede

ser correlacionado con directamente con $|Z|$ y ϕ . El diagrama de bode muestra de forma explícita la dependencia de la impedancia con la frecuencia, que a comparación a diferencia del diagrama de Nyquist [42], [43].

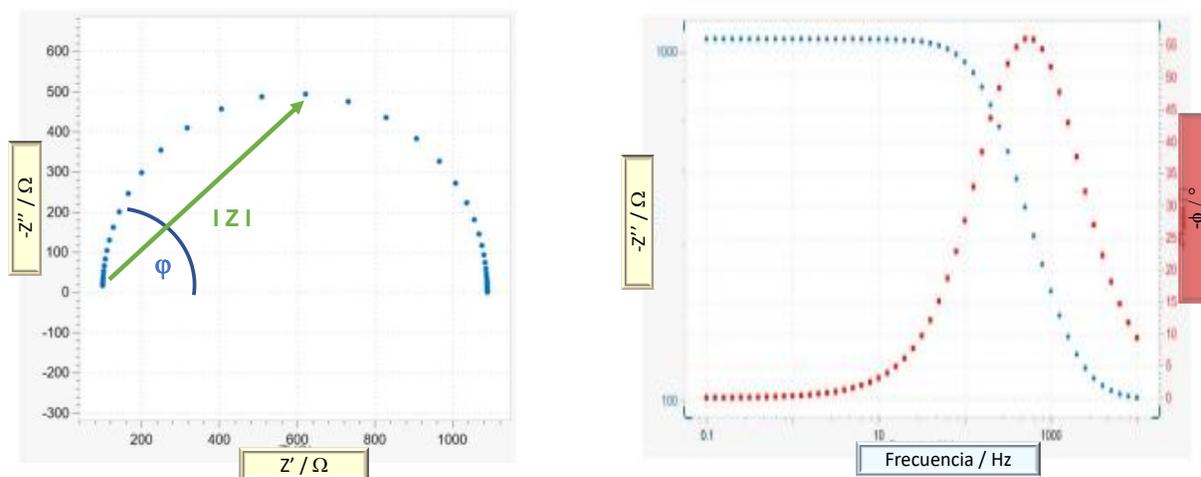


Figura 16. Representación gráfica del a) diagrama de Nyquist y b) diagrama de Bode; En color azul se representa $-Z''$ vs Frecuencia y en rojo $-Z''$ vs $-\phi$. Adaptada de [39]

2.8.3 Pruebas de Cargas y Descargas Galvanostáticas (GCD)

Al aplicar un paso de corriente a un electrodo provoca un cambio en su potencial. El flujo de electrones carga primero la doble capa y luego es usado para reacciones faradáicas. El estudio de la variación del potencial con el tiempo es llamado *Cronopotenciometría*.

La *Cronopotenciometría*, es una técnica electroquímica, en la cual se perturba al sistema por medio de la corriente, que es controlada y constante, por lo tanto, la respuesta a dicha perturbación se denota que el potencial se convierte en la variable dependiente que es determinada en función del tiempo.

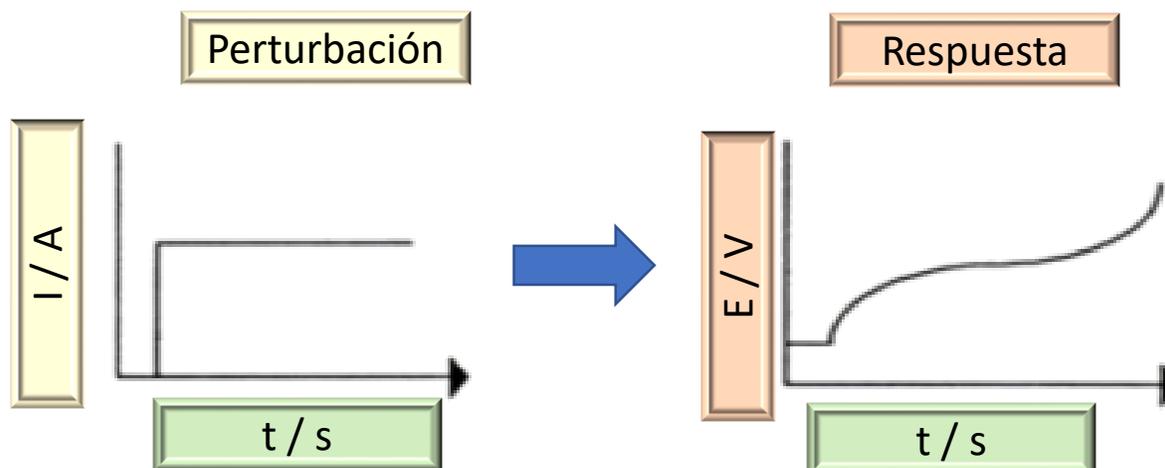


Figura 17. Programa de perturbación y respuesta de la Cronopotenciometría. Adaptada de [40]

Al mantener la corriente constante la electrólisis se efectúa a una velocidad constante y las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción electroquímica comienza a variar en la superficie del electrodo, causando una variación en el potencial del electrodo. Considerando la relación de Nernst para sistemas reversibles.

$$E = E^0 + \frac{nRT}{F} \log \left(\frac{[O]}{[R]} \right) \dots (12)$$

Donde E corresponde al potencial de equilibrio; E^0 es el potencial estándar del par redox, n es el número de electrones intercambiados durante la reacción; R es la constante de los gases; T corresponde a la temperatura; [O] y [R] corresponde a las concentraciones del oxidante y reductor.

Suponiendo un sistema en el que la corriente aplicada sea negativa y se tenga en disolución [O], la concentración del oxidante en la interfase del al electrodo

disminuirá constantemente y el producto de la reacción, Red, aumentará en concentración [44].

Es de suma importancia los principios de la Cronopotenciometría, ya que nos permite llevar a cabo las pruebas de carga y descarga. Las curvas de carga y descarga es una de las técnicas electroquímicas más útiles y sencillas para poder elucidar el comportamiento de un dispositivo de almacenamiento de energía (batería o supercapacitor) y el estudio de las reacciones electroquímicas.

Capítulo III

3 Metodología

3.1 Síntesis de mezclas de óxidos mixtos de TiO_2 y Nb_2O_5

Se sintetizaron varias mezclas de los óxidos de titanio y niobio ($\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$) a diferentes proporciones (9:2, 3:2, 1:2 y 1:6). Para ello, se pesaron 160 mg totales de una determinada cantidad, la cual dependerá de la proporción, tanto de P25 y Nb_2O_5 comercial., El material sólido se vertió en 12.5 mL de una disolución de NaOH 10 M y se mezclaron durante 30 minutos bajo agitación magnética. Después se prosiguió con la reacción hidrotermal, para llevar a cabo esta reacción, se vertió la mezcla en el teflón de la autoclave de acero inoxidable y se dejó reaccionar durante 2 días a una temperatura de 180 °C.

Luego de haber obtenido los productos de la síntesis hidrotermal, se neutralizaron las mezclas por medio de varios lavados con agua destilada seguido de la centrifugación de estos hasta alcanzar pH 7. A continuación, se llevó a cabo el intercambio iónico del protón con el ion sodio que están dentro de las mezclas; se vertió un volumen de 5 mL de una disolución HNO_3 0.1 M a las mezclas y se dejó bajo agitación durante un día. Posteriormente, se neutralizó, de la misma manera que en el paso anterior, hasta alcanzar pH 7. Después, se dejaron secar las muestras en la estufa durante 1 día a una temperatura de 60 °C

Finalmente, se calcinaron las mezclas a una temperatura 400 °C durante 5 horas, empleando la atmosfera normal del laboratorio (Fig 18). Para poder analizar los

cambios estructurales, morfológicos y en el desempeño de almacenamiento de energía, se sintetizaron TiO_2 (B) y $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ por separado.

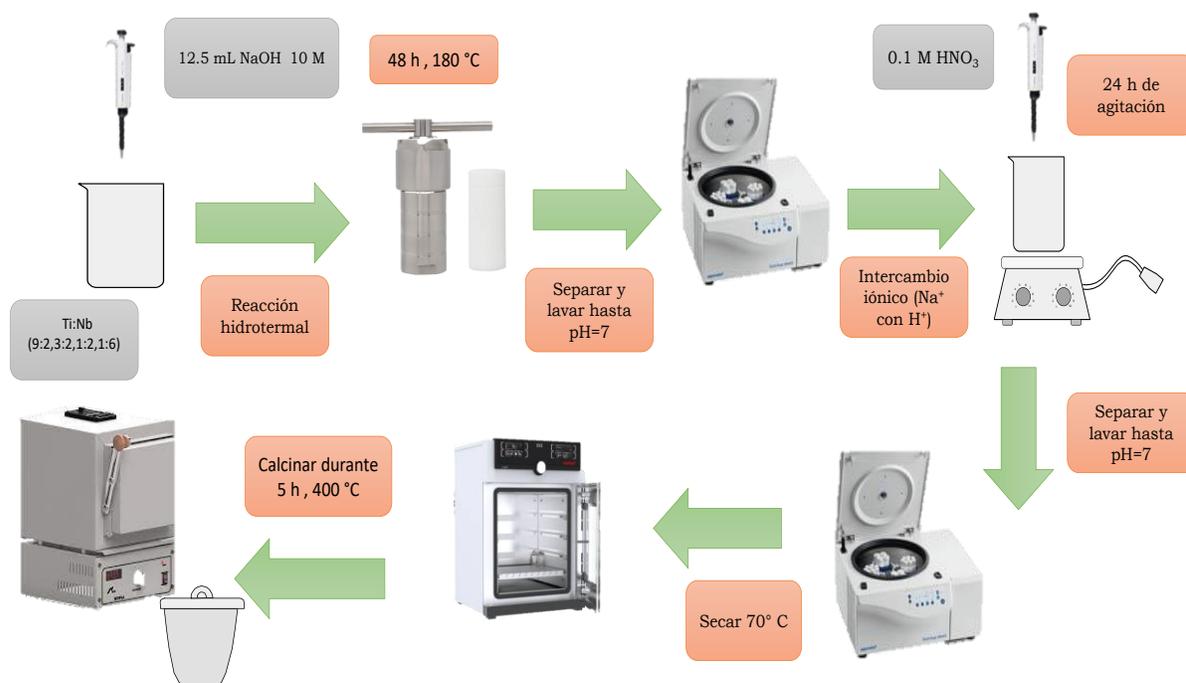


Figura 18. Esquema general de la síntesis de las diferentes composiciones de mezclas (9:2, 3:2, 1:2 y 1:6) de TiO_2 (B) y $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$

3.2. Caracterización estructural y espectroscópica

3.2.1. Espectroscopia de infrarrojo (IR) y Raman

Para observar los cambios en las señales debidas a los modos de vibración característicos del enlace Ti-O y Nb-O en las distintas composiciones de las mezclas de compuestos, se utilizó la técnica de espectroscopía Infrarrojo (IR) y Raman. El espectro de absorción infrarrojo se colectó empleando un equipo Perkin Elmer RX-1 a un intervalo de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, para la obtención de los espectros

de Raman se utilizó el espectrómetro Raman Thermo Scientific DRX y como fuente de excitación se utilizó un láser de estado sólido a 532 nm (5W)

3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizó una identificación de fases de cada muestra con la finalidad de comprobar la presencia de las fases deseadas: TiO_2 (B) y Nb_2O_5 . Para ello, la caracterización de las muestras en polvo se llevó a cabo en configuración de Bragg-Bretano, utilizando un difractómetro DB Advance en un intervalo angular con una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ a una longitud de onda de 1.541873 Å.

3.3.3 Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

Las mediciones de XPS se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando un espectrómetro K.Alpha de Thermo Scientific Co. equipado con una fuente monocromática de rayos $\text{Al- K}\alpha$. Los efectos de carga fueron corregidos considerando la señal del pico correspondiente a C1s en 284.8 eV.

3.4 Estudio Morfológico y composicional

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido, SEM

La caracterización morfológica se llevó a cabo por medio de SEM, en el que se obtuvieron las imágenes respectivas a los materiales mencionados anteriormente, por medio del instrumento JEOL JSM-7600F. Los espectros obtenidos se reportaron con respecto a la energía de enlace de carbono adventicio (284.8 eV)

Por otro lado, para el análisis de la composición, se realizó tanto por técnica de espectroscopía rayos x por energía dispersa (EDS) y XPS, en el cual se detectó la composición atómica de los principales elementos: Ti, Nb y O.

3.5 Caracterización Electroquímica

3.5.1 Elaboración de la tinta para el electrodo de trabajo

Para la formación de los electrodos se preparó una suspensión en N methyl-2-Pirrolidone de una mezcla de sólidos de material activo, negro de carbón y fluoruro de polivinilideno en una proporción en peso de 70:20:10, mediante sonicación durante 15 minutos. Las películas se formaron sobre discos de Cu de 8 mm de diámetro mediante goteo de la suspensión, para lograr una carga de sólidos de 0.5 – 1 mg cm⁻². Finalmente, la película se prensó a 2 Ton. La masa de los electrodos se determinó por diferencia de peso en una balanza con una sensibilidad de ± 0.01 mg.

3.5.2 Preparación del electrolito de NaClO₄

Para la preparación del electrolito 1 M de NaClO₄ se pesaron 367.2 mg de NaClO₄, los cuales se disolvieron, bajo agitación, en 2.85 mL de Carbonato de propileno y 0.15 mL de Carbonato de fluoroetileno (FEC). La disolución se almacenó en un frasco, que se rótulo previamente para identificar la disolución preparada. Esta etapa se llevó a cabo dentro de una caja de guantes en atmósfera de Ar bajo un intervalo de 1 a 5 ppm de oxígeno y < 0.5 ppm de agua.

3.5.3 Pretratamiento del contraelectrodo de Sodio

Primeramente, el sodio metálico se extendió con ayuda de una barra de vidrio para formar una película plana. De ésta se cortaron discos de 8 mm de diámetro con un horador. Esta etapa se llevó a cabo dentro una bolsa de plástico (con la finalidad de evitar que el acero inoxidable del horador reaccioné con el sodio). Luego, se procedió a eliminar el aceite mineral (ya que contribuye en la resistencia del electrodo) por medio del enjuague con el electrolito. Cabe mencionar que el sodio metálico se mantiene en aceite mineral para preservarlo, incluso dentro de la caja de guantes.

3.5.4 Ensamble de semi-celdas

Los materiales para baterías de iones sodio se prueban convencionalmente en un arreglo de dos electrodos conocido como semi-celdas, porque el sodio metálico se emplea como contra-electrodo y pseudo-referencia. El ensamble de las semiceldas, empleando los materiales ya sintetizados, se llevó a cabo en la caja de guantes bajo a condiciones controladas de humedad (< 0.5 ppm) y oxígeno (2-5 ppm) con el propósito de evitar que el sodio reaccione.

El ensamble se realizó por medio de las celdas tipo Swagelock. Este consistió en: 1) *sodio metálico*; 2) *Separador*; 3) *Electrolito* y 4) *Electrodo de trabajo* (fig18). Se colocó el sodio metálico, pretratado, dentro de la celda Swagelock. Seguidamente, se colocó, sobre la superficie del contraelectrodo, un separador de fibra de fibra de vidrio que tiene como función de evitar el contacto directo entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo. Después, se añadieron 150 μL de electrolito con

concentración 1 M de NaClO_4 y se procedió a colocar la película formada sobre un disco de cobre, de tal forma que el cobre metálico hiciera contacto con la barra metálica de la celda, mientras que la cara opuesta de la lámina; la cual tiene la tinta sobre la superficie de ésta, con el electrolito y separador. Finalmente, se cerró herméticamente la celda Swagelock. (Fig. 19)

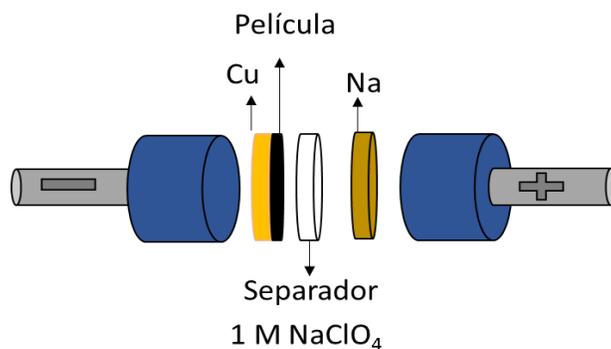


Figura 19. Esquema generalizado de una celda tipo Swagelock: 1) Contraelectrodo, 2) Separador, 3) electrolito (1 M de NaClO_4) y 4) Electrodo de trabajo

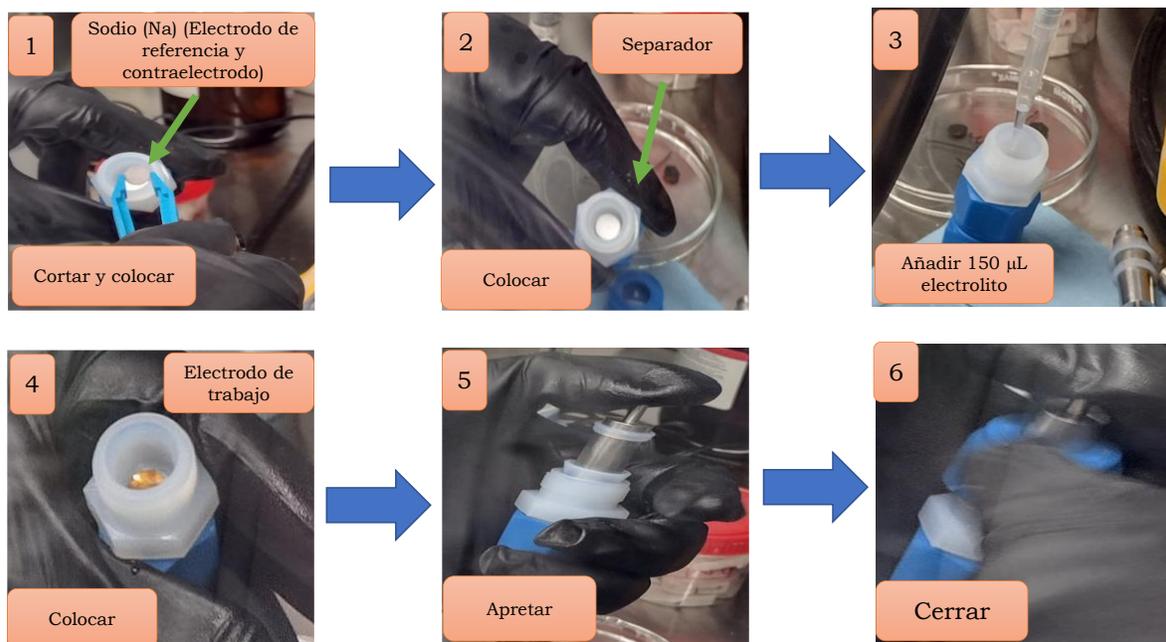


Figura 20. Esquema general Secuencia de pasos para el ensamblaje de la media celda en la caja de guantes

3.6 Evaluación Electroquímica

A continuación, se describirá del protocolo seguido para la caracterización electroquímica de los materiales, que consistió en: 1) voltamperogramas, 2) curvas de cargas y descargas, y 3) diagramas de Nyquist y 4) titulación intermitente galvanostática. El equipo que se empleó fue potenciostato multicanal de la marca AUTOLAB M204

3.6.1 Voltamperometría Cíclica

Los voltamperogramas fueron obtenidos a diferentes velocidades de barrido: 0.1, 0.25, 0.5, 1 y 2.5 mVs⁻¹, en una ventana de potencial entre $0.05 \text{ V} \leq E \leq 3.0 \text{ V}$ vs Na⁺/Na.

3.6.1.1 Contribución de los mecanismos de almacenamiento de energía por medio de regresiones lineales de los voltamperogramas cíclicos

En el estudio de almacenamiento electroquímico de energía, en materiales en donde el almacenamiento es por medio de la transferencia electrónica, se puede presentar dos tipos de procesos de almacenamiento de energía: controlado por difusión, que son conocidos como faradáicos convencionales, e Independientes de la difusión, que son los llamados pseudocapacitivos.

Por lo tanto, las siguientes cuestiones que se presentan son ¿Qué procesos predominan en el almacenamiento del material de interés? Por medio de la Voltamperometría Cíclica, realizando diferentes voltamperogramas a distintas velocidades de barrido y recurrir a alguno de los dos modelos, que son los que comúnmente se utilizan para discernir que proceso es el que predomina: 1) La ley de potencia y 2) Deconvoluciones. En este trabajo, se realizaron las

deconvoluciones de las contribuciones de los procesos de difusión e independientes de la difusión. Para esto, se obtuvieron diferentes voltamperogramas a velocidades de barrido, que comúnmente utiliza nuestro equipo de trabajo para baterías, de: 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5 mV s⁻¹. El modelo que se emplea para el estudio de las contribuciones mencionadas anteriormente es:

$$i_{total} = i_{difusión} + i_{ind\ difusión} \dots (13)$$

Donde:

- I total: corriente total
- I difusión: corriente dependiente de la difusión de iones
- I ind difusión: corriente independiente de la difusión de iones

Considerando la ecuación 2 y reemplazando términos, se obtiene la siguiente expresión:

$$i_{total} = Av^{0.5} + Bv \dots (14)$$

Donde A y B son coeficientes de los procesos de difusión e Independientes de la difusión.

Los parámetros A y B se pueden determinar mediante regresión lineal de las ecuaciones (13) y (14), que se obtienen al dividir por v o $v^{0.5}$, respectivamente. Es decir, de la regresión lineal de la curva i_{total}/v vs $v^{-0.5}$ se obtiene el parámetro A, y de la regresión lineal de la curva $i_{total}/v^{0.5}$ vs $v^{-0.5}$ se obtiene el parámetro B.

$$\frac{i_{total}}{v} = Av^{-0.5} + B \dots (15)$$

$$\frac{i_{total}}{v^{0.5}} = A + Bv^{-0.5} \dots (16)$$

3.6.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Los espectros de EIS se midieron en el potencial de circuito abierto de la semi-celda, empleando una perturbación sinusoidal en AC de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencia de $100 \text{ kHz} \leq f \leq 10 \text{ mHz}$

3.6.3 Pruebas de carga y descarga galvanostática (GCD)

Las curvas de cargas y descargas se obtuvieron a las corrientes específicas (o velocidades) de: 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 mA g⁻¹. Los límites de potencial se establecieron en 0.5 V vs Na⁺/Na para la descarga y en 3.0 V vs Na⁺/Na para la carga. Estos valores se establecieron de la caracterización voltamperométrica, y son los mismos comúnmente empleados para este fin en la literatura especializada. La estabilidad del mejor material se evaluó en un periodo de 1450 ciclos a una velocidad de 25 mA g⁻¹.

3.6.4. Determinación de los coeficientes de difusión por medio de la técnica GIIT (Titulación Galvanostática Intermitente)

La técnica GITT resulta una herramienta útil ya que permite obtener parámetros termodinámicos y cinéticos tales como el coeficiente de difusión.

El procedimiento de GITT consiste en una serie de pulsos de corriente, cada uno seguido de un tiempo de relajación, en el que se impide el paso de corriente a través del sistema, dejándolo en circuito abierto.

Durante un pulso de corriente positivo, el potencial de celda aumenta inmediatamente a un valor R , que representa la suma de la resistencia no compensada y la resistencia a la transferencia de carga R_{tr} . Posteriormente, el potencial aumenta lentamente, debido a la carga galvanostática, para mantener un gradiente de concentración constante. Cuando se interrumpe el pulso de corriente, la composición del electrodo tiende a homogeneizarse por difusión de los iones. En consecuencia, el potencial disminuye repentinamente a un valor proporcional a la caída óhmica, y luego disminuye lentamente hasta que el sistema alcanza un estado estacionario. Esta secuencia se repite hasta que la batería esté completamente cargada (Fig 21). Posteriormente, la magnitud de la corriente se invierte para evaluar el coeficiente de difusión durante la descarga de forma análoga a lo descrito.

Para determinar el coeficiente de difusión de los iones Na^+ a distintos potenciales, es decir, el coeficiente de difusión aparente, se utiliza la siguiente ecuación:

$$D_{Na^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_m v_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \dots (20)$$

donde: τ es el tiempo de duración del pulso (s); n_m es el número de mol (mol); V_m es el volumen molar del electrodo; S es el área del electrodo (cm^2); ΔE_s es el cambio de potencial en el estado estacionario (V); ΔE_t es el cambio de potencial durante el pulso de constante (V) [45].

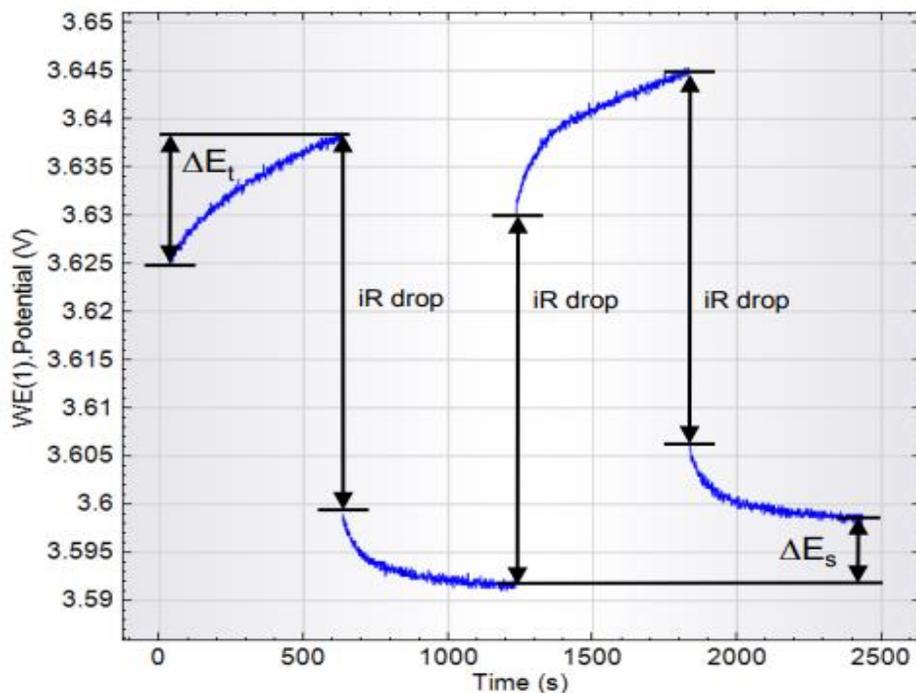


Figura 21. Representación gráfica de la respuesta del GITT

En resumen, el experimento, tanto la mezcla de materiales como los blancos, consistió en la aplicación de pulsos de galvanostáticos ($i = \pm 0.025 \text{ A g}^{-1}$), cada uno de 10 minutos de duración, seguido de un tiempo de relajación (hasta alcanzar una variación de potencial de 10^{-6} V s^{-1}). El proceso de carga finalizó cuando se logró alcanzar el potencial de 3 V vs Na^+/Na^0 , y la descarga al alcanzar un potencial de 0.005 V vs Na^+/Na^0

Capítulo 4

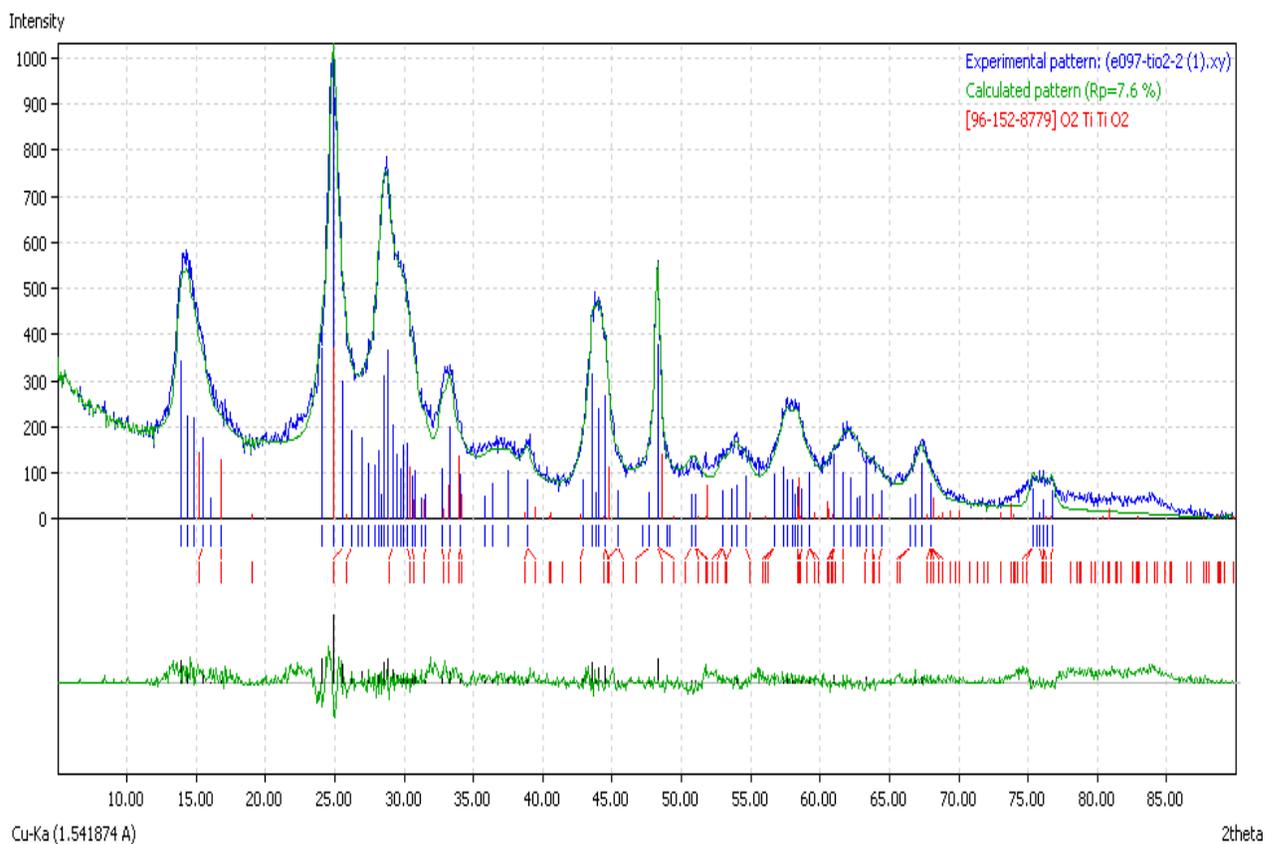
4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización estructural y espectroscópica de los óxidos mixtos de Ti/Nb

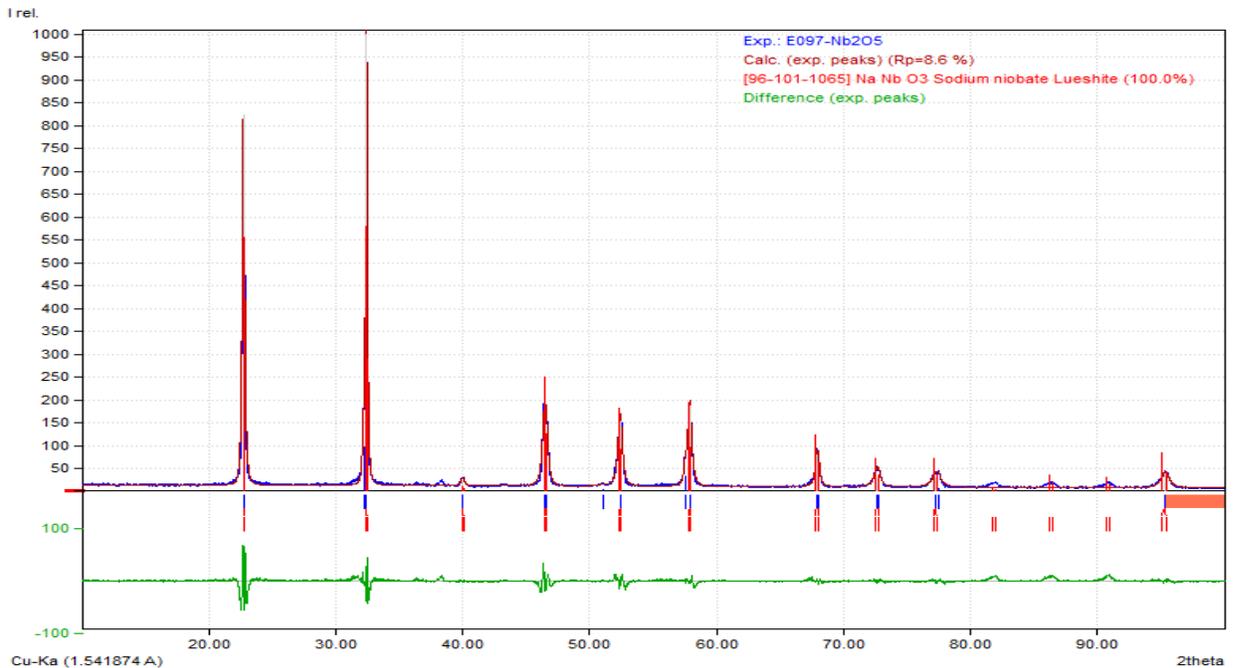
Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante DRX para conocer su estructura cristalina. Aunque la síntesis está diseñada para la formación del bronce de TiO_2 [referencia], objetivo del presente trabajo, el Nb_2O_5 puede experimentar modificaciones estructurales que van a impactar directamente la respuesta electroquímica de los materiales compuestos. Por medio del programa Match se procedió a identificar las respectivas fases de las muestras y blancos obtenidos de la síntesis hidrotérmica. En las figuras 17a y 17b se muestran los patrones de difracción experimentales de las formas prístinas comparados con los PDF de la base de datos. Tal como se esperaba, las señales del patrón de difracción de TiO_2 corresponde a la fase bronce TiO_2 (B) con un sistema cristalino monoclinico y grupo espacial $C12/m1$. Además, por el ancho de los picos, se puede deducir que el material presenta poca cristalinidad, lo cual es un factor determinante en un material para ánodo o cátodo debido a que, en un material cristalino, los centros activos se encuentran distribuidos de manera homogénea. Por otro lado, el patrón de difracción de la imagen 1b corresponde al NaNbO_3 con un sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial $Pbma$ [46]. A diferencia del TiO_2 sintetizado, los picos son finos, esto quiere decir que este material es cristalino.

El NaNbO_3 pertenece a la familia de las perovskitas (ABO_3) que ha sido usada dentro de los campos de los materiales piezoeléctricos, detección biológica y

fotocatálisis debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas [47], [48]. Al igual que $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, el NaNbO_3 presenta propiedades atractivas para el almacenamiento electroquímico de energía debido a que posee un comportamiento pseudocapacitivo de intercalación de iones [49]. Vale la pena mencionar que, dentro del campo del almacenamiento electroquímico de energía, el NaNbO_3 ha sido muy poco estudiado, por lo tanto, lo convierte en un material interesante para el estudio del mejoramiento del almacenamiento de energía a partir de la sinergia con otro material que presenta comportamiento pseudocapacitivo tal como el TiO_2 (B).



a)



b)

Figura 22. Identificación de fases de a) TiO₂ (B) y b) NaNbO₃

De manera más detallada se presentan los patrones de difracción de las mezclas a diferentes composiciones (Fig 23). A partir de las mezclas con mayor composición de Ti (9Ti₂Nb y 3Ti₂Nb) dos fases han sido identificadas, que corresponden a NaNbO₃ y Nb₂O₅. Mientras tanto, a medida que incrementa la cantidad de Nb en el material, mezclas 1Ti₂Nb y 1Ti₆Nb, solo se identifican los planos correspondientes a la forma prístina de NaNbO₃ pero con menor intensidad. De hecho, se muestra que los planos experimentan un desplazamiento hacia ángulos mayores con respecto a los planos de NaNbO₃ cuando se incrementa la cantidad de TiO₂ empleado en la síntesis, lo que implica una distorsión de los parámetros de red del NaNbO₃ ocasionados por la incorporación Ti⁴⁺ de en su estructura

De acuerdo con lo anterior, los planos característicos a la fase NaNbO_3 presente en los patrones de difracción de todas las mezclas experimentan desplazamientos significativos. Por ejemplo, los planos (101) y (141) y (200) se encuentran desplazados a ángulos mayores. Dentro de lo analizado anteriormente, cabe mencionar que existe una relación inversamente proporcional entre el ángulo de difracción y la distancia interplanar. La relación entre ellos se expresa por medio de la ley de Bragg:

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

De acuerdo con lo anterior, a mayores valores de ángulo implica una disminución de las distancias interplanares. Por lo tanto, se puede afirmar que existe una sustitución de los átomos de Nb por Ti. Para comprobar lo anterior se realizó el cálculo del volumen de celda, para ello se determinaron los parámetros de la red de la estructura de cada una de las composiciones bajo la premisa de la sustitución de átomos de Nb por Ti en la estructura de NaNbO_3 (fase ortorrómbica). Para la estimación de los parámetros de un sistema ortorrómbico, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots (22)$$

Donde; d es la distancia interplanar (Å); h,k,l son los índices de Miller correspondientes a la familia de planos y (a, b y c) son los parámetros de red. Al obtener los parámetros a,b y c se procedió determinar el volumen de celda (Å³)

$$V = a^2b^2c^2 \dots (23)$$

En la tabla se muestra una cierta tendencia de la diferencia del volumen de celda de las distintas composiciones con respecto al NaNbO_3 que va desde 3.321 Å³ para

1Ti6Nb, cuando se incorpora una menor cantidad de Ti^{4+} en óxido, hasta un 5.902 Å³ para el 9Ti3Nb, que es el material con mayor contenido de Ti. Este fenómeno de la contracción de la red puede ser debida a que existe una sustitución parcial de Nb^{5+} por Ti^{4+} .

La sustitución de los átomos de Nb^{5+} por Ti^{4+} en la red causa que los oxígenos que están en la red, sustraigan una mayor densidad electrónica, debido a que el Ti^{4+} presenta una carga nuclear efectiva de 10.1, es decir los electrones de las capas externas sienten con mayor intensidad el efecto de apantallamiento que a comparación de Nb^{5+} , que posee una carga nuclear efectiva de 14.1 [50]. En resumen, a mayor sustitución de los átomos de Nb^{5+} se observa que la red cristalina se contrae significativamente (Fig 24). Cabe mencionar que para afirmar con mayor certeza la formación de una solución sólida se requiere hacer un estudio de la variación de la red en función de la concentración, que se hace a través de la ley de Vegard. Sin embargo, para el alcance de esta tesis no se realizó.

Tabla 4. Determinación de los parámetros de red de las diferentes composiciones

Material	Parámetros de red (Å)			V celda (Å ³)	Diferencia de volumen* (Å ³)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
TiO ₂	12.438	3.765	3.882	173.818	----
9 Ti 2Nb	5.467	14.017	6.153	471.487	5.902
3 Ti 2Nb	5.472	14.081	6.142	473.263	4.126
1Ti 2Nb	5.531	15.530	5.506	472.962	4.427
1Ti 6Nb	5.542	15.594	5.486	474.068	3.321
NaNbO ₃	5.56	15.585	5.509	477.389	0

Nota: La diferencia de volumen de celda se realizó solamente a las distintas composiciones con respecto al NaNbO₃.

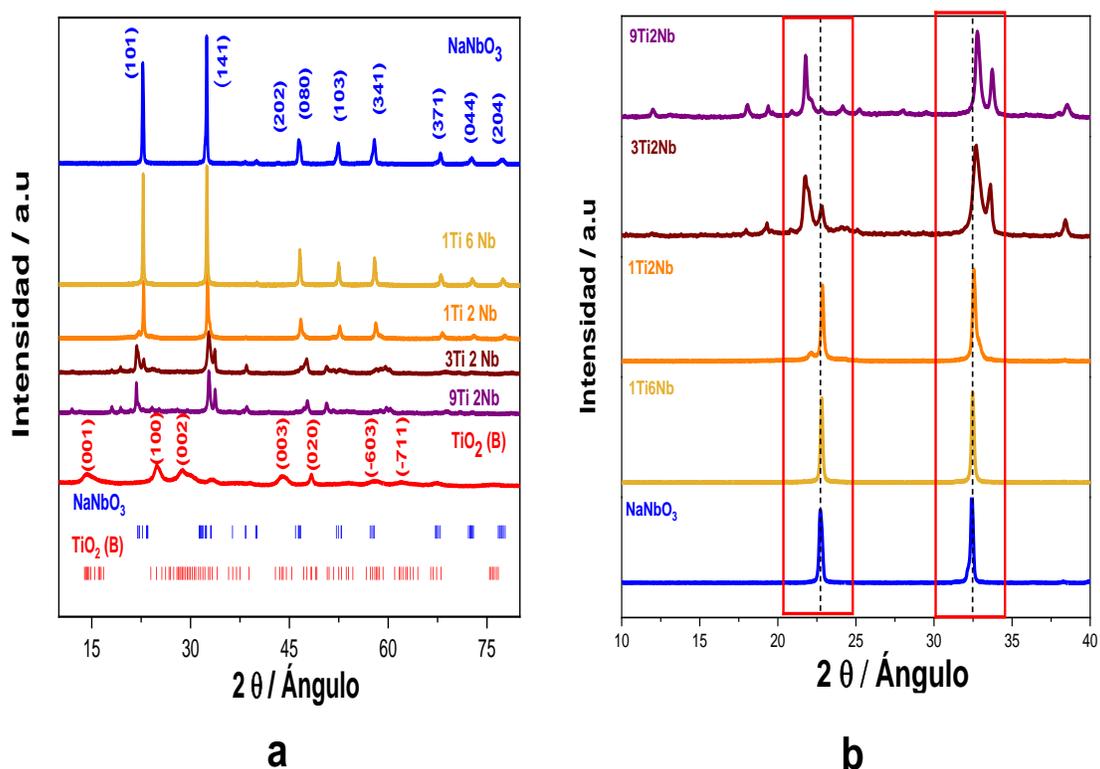


Figura 23. (a) Patrones de difracción de los materiales sintetizados y (b) desplazamientos de los planos correspondientes con respecto a la fase NaNbO₃

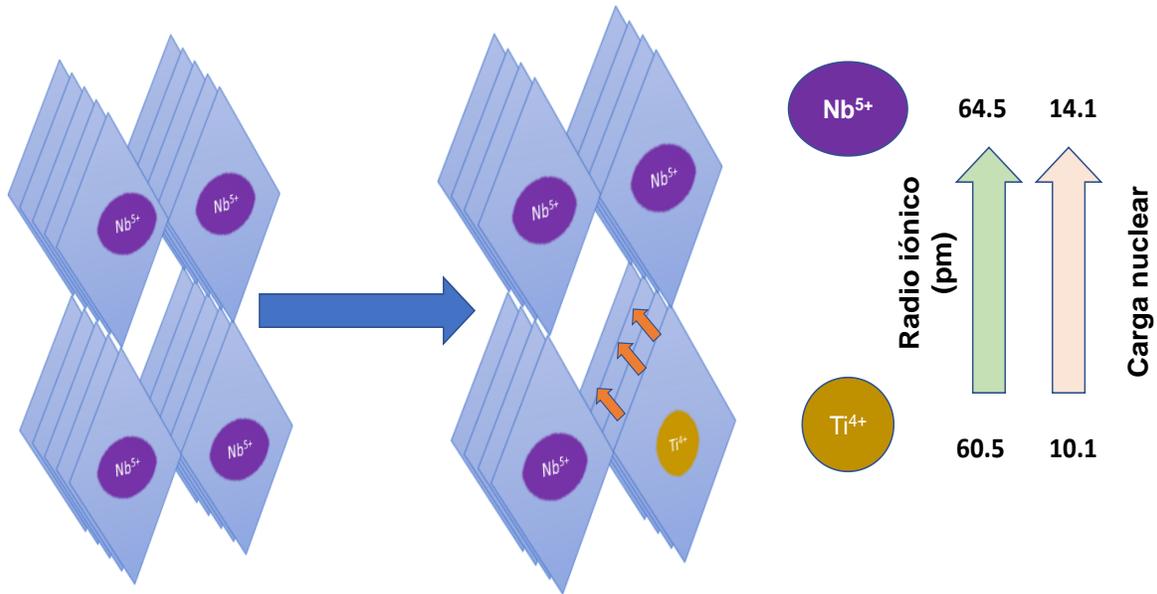


Figura 24. Esquema representativo de la sustitución intersticial de los átomos de Nb de la red de NaNbO_3 por átomos de Ti.

A partir de lo analizado anteriormente por la técnica de DRX, se sabe que ocurren cambios estructurales debido a la sustitución parcial de los átomos de Nb^{5+} por el Ti^{4+} . Por lo tanto, por medio de las dos técnicas estructurales: IR y Raman, se puede analizar el impacto de la interacción entre Ti^{4+} que se encuentra dentro de la red cristalina de NaNbO_3 .

En el espectro de Raman (fig 25) para la forma prístina de NaNbO_3 se puede observar las bandas características localizadas a 231, 604 y 871 cm^{-1} están asociadas a los modos vibración de la red (ν_5) del octaedro $[\text{NbO}_6]^{7-}$, los picos de vibración de estiramiento simétricos del enlace el Nb-O y el modo de estiramiento corto de Nb=O respectivamente [49]. Por otro lado, para el caso de TiO_2 (B) se puede observar los modos de vibración de torsión O-Ti-O y O-Ti-O entre 135 – 150

cm^{-1} y bending del O-Ti-O, y las señales que van entre 400 hasta 670 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de estiramiento de Ti-O [51], [52].

En las diferentes composiciones, la banda correspondiente al enlace Nb-O que se encuentra al experimenta un desplazamiento hacia valores de número de onda mayores a medida que la composición de Ti^{4+} disminuye. Este desplazamiento se debe a que Ti^{4+} posee una mayor polarizabilidad al tener un radio iónico menor (121 ppm) con respecto al Nb^{5+} (128), y por ende la densidad electrónica está más localizada hacia el oxígeno del enlace Ti-O que con respecto al enlace del Nb-O, ocasionando que disminuya la distancia del enlace. Por lo tanto, a medida que incrementa la cantidad de Nb_2O_5 añadida durante la síntesis, los modos vibracionales correspondientes la torsión y bending del O-Ti-O y de estiramiento desaparecen, lo cual comprueba lo observado en el patrón de difracción de rayos X, que muestra la fase cristalina del NaNbO_3 como predominante en todos los óxidos mixtos

Mientras tanto, la caracterización mediante IR (fig 25) del TiO_2 muestra la forma de banda característica de la fase TiO_2 (B) asociada a la banda de estiramiento de Ti-O, alrededor de 470 cm^{-1} [53]. En el caso de NaNbO_3 , la banda asociada al Nb-O está alrededor de 550 cm^{-1} , que se debe a la vibración de estiramiento del enlace Nb-O en el octaedro NbO_6 . [54].

En el caso de las distintas composiciones, se observa un desplazamiento a menor del modo de vibración del Nb-O, lo cual se debe que la distancia de enlace de Ti-O es menor, por lo que, al momento de sustituir a algunos de los átomos de Nb, la fuerza de enlace comienza a aumentar en consecuencia el número de onda tiende

a aumentar. Lo antes mencionado comprueba lo observado en el espectro de Raman.

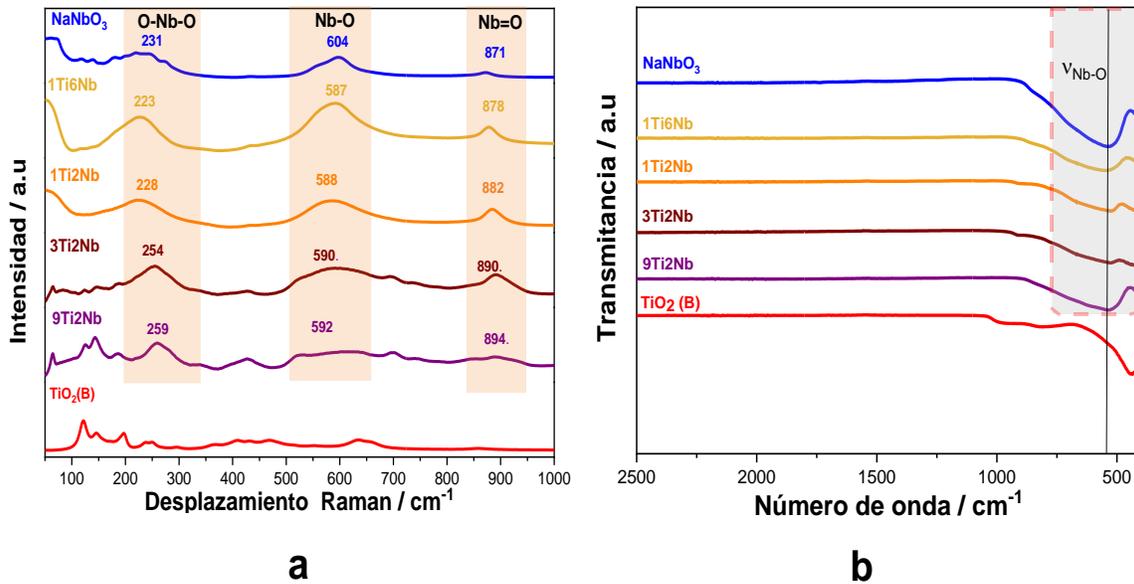


Figura 25. Espectro Raman(a) e IR (b) de las diferentes composiciones.

A través de la técnica de XPS se caracterizan los cambios que experimenta el entorno químico debido a la sustitución de átomos de Nb^{+5} . Principalmente en el *survey*, se pueden identificar los picos de las señales características la fotoemisión de los electrones provenientes de las capas principales (core), es decir, los electrones más cercanos al núcleo, que fueron expulsados con una determinada energía cinética sin tener que perder energía durante el proceso. Las señales de los fotoelectrones, que se muestran en la figura 25, pertenecen a de los distintos elementos que conforman a los materiales sintetizados tales como: Nb (3d), Ti (2p), C (1s) y Na (1s), los cuales están en los orbitales de las capas principales. Cabe mencionar que la señal de C (1s), que se ubica alrededor de 284.8 eV, es debida al CO_2 procedente del ambiente, la cual recibe el nombre de carbono adventicio.

A sí mismo la línea base, (background en inglés) es consecuencia de los electrones que experimentaron pérdida de energía debida a los choques inelásticos provocados al colisionar con otros electrones que están en capas superficiales.

En la misma (figura 25) se puede corroborar que la composición superficial de las mezclas está constituida por los elementos de Na, O, Ti, Nb a una energía de enlace de 1070.46, 530.38, 457.91 y 205. 89 eV.

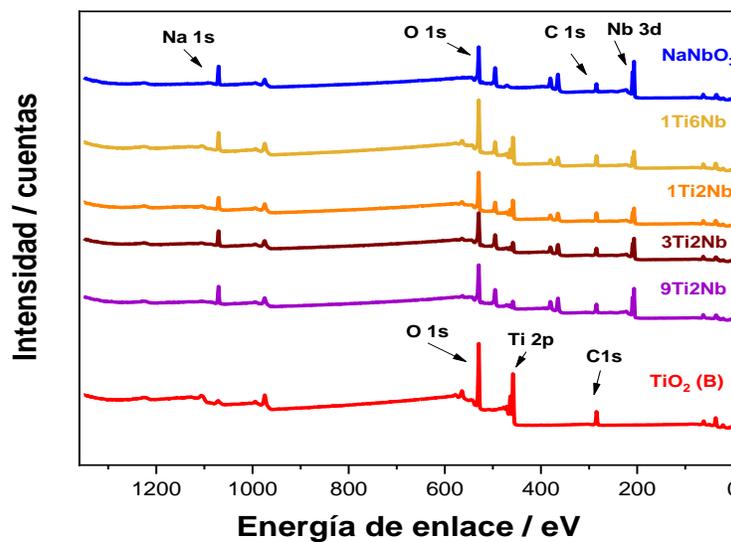


Figura 26. Survey de las distintas composiciones (9Ti2Nb,3Ti2Nb, 1Ti2Nb, 1Ti6Nb). Las señales características son Ti (2p),Nb (3d),O (1s) y Na (1s)

Los ajustes de los espectros de alta resolución para Nb 3d, Ti 2p, se muestran en las figuras 26 a,b respectivamente, para un análisis detallado sobre las especies.

En el espectro del Ti, se observa que los dos picos correspondientes a los fotoelectrones del nivel 2, que es consecuencia del acoplamiento espín-orbital [38].

Los valores que tienen asociados los picos (3/2 y 1/2) se debe al momento angular, que se define de la siguiente manera:

$$j = |l \pm s|$$

Donde j es el momento angular; l momento y s es el espín.

Para el Nb se observa el acoplamiento de espín-orbita para Nb 3d, que tiene asociado el número cuántico angular $l = 2$ y $s = 1/2$, así que las señales de los picos corresponden a $3d_{5/2}$ (ya que $j = |2 + 1/2| = 5/2$) y $3d_{3/2}$ de (ya que $j = |2 - 1/2| = 3/2$). Estos picos aparecen a una energía de enlace de 208.8 y 209.5 eV [55].

En el espectro (fig 27) los picos de las señales $d_{5/2}$ y $d_{3/2}$ se desplazan hacia mayores valores de energía de enlace a medida que aumenta la concentración de Nb, esto se debe a que el Ti^{4+} , al poseer un radio iónico menor y una mayor carga nuclear efectiva, que a comparación de Nb^{5+} , sustrae con mayor facilidad densidad electrónica, por ende, los valores de las energías de enlace disminuyen. Este efecto es reflejado en los espectros de la figura 26 (b), al comparar los picos de la prístina de $TiO_2(B)$, tiene asociado las señales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ ($l=1$ y $s = \pm 1/2$) a una energía de enlace de 458.8 eV y 464.4 eV, con respecto a las distintas composiciones. Las energías de enlace de los picos, de las muestras que contienen mayor relación molar de Ti, están separadas hacia valores de energía de enlace menores a comparación de las que contienen menor contenido de Ti.

Además, se puede observar el pico satélite del titanio, que es consecuencia de los efectos finales, que se encuentra dentro del término de la energía de enlace. Este pico está presente en la mayoría metales de transición, a excepción del Nb. Inicialmente, la forma prístina de TiO_2 (B) el pico es ancho y de baja intensidad, mientras que la incorporación de Ti en la red de $NaNbO_3$ incrementa la intensidad

de esta señal. Parece ser que este fenómeno de relajación sufre esta modificación debido al cambio en el ambiente de coordinación en la red, aunque esta afirmación aún está en discusión.

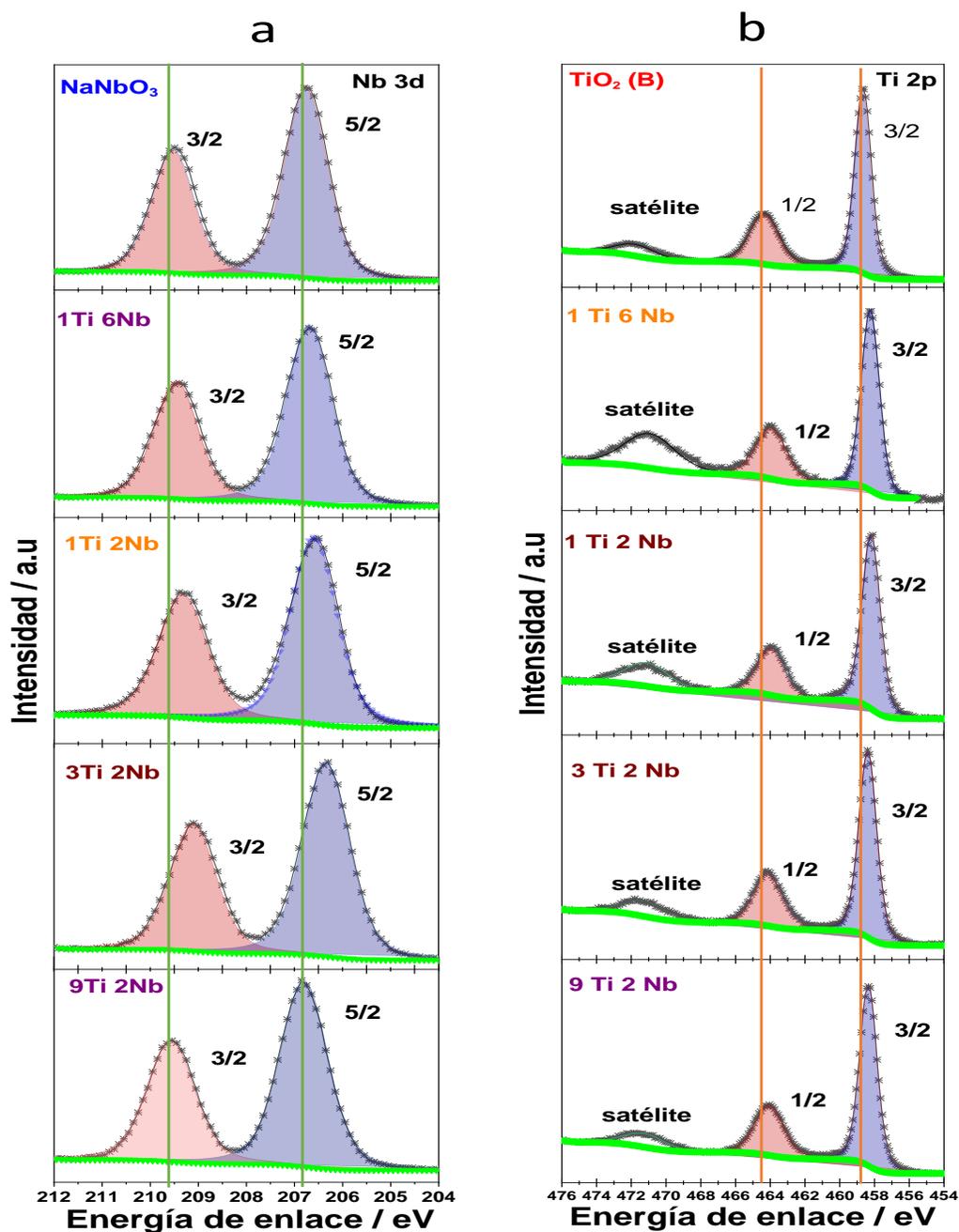


Figura 27. Espectros de alta resolución de a) Nb (3d) y b) Ti (2p),

4.2 Caracterización morfológica y composicional

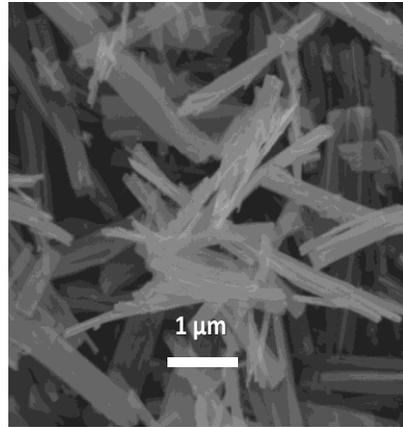
Por otro lado, se analizó la morfología de los materiales sintetizados debido a que es un parámetro determinante en la capacidad de almacenamiento de energía. Es común asociar un menor tamaño a un menor camino de difusión de los iones, lo que favorecería la cinética del proceso de almacenamiento de energía. Las imágenes del SEM en la figura 28 detallan el cambio morfológico de las diferentes composiciones de las mezclas.

En la literatura se han identificado múltiples morfologías para el TiO_2 (B), dentro de las cuales se incluyen: varillas, tubos, alambres, hojas, entre otros [56]. Mientras tanto, el NaNbO_3 puede presentar morfologías como cubos, o micro prismas. En la figura 27 a se muestra que para TiO_2 (B) la morfología homogénea de tipo varillas, tal como está reportada en la literatura. Por otro lado, el NaNbO_3 (fig 27 b), no posee una morfología homogénea, ya que la morfología predominante es de tipo micro-prismas rectangulares, lo cual concuerda con lo que reporta en su trabajo Tong Yan, por el mismo método de síntesis [49]. Vale la pena mencionar que en otros trabajos, como el de Y.Chang y et al, cambiaron el disolvente, es decir etanol por agua, se observó que la estructura que obtuvieron fueron cúbicas. Esto es importante ya que al alterar el medio de reacción afecta significativamente la morfología del material [57]. Sin embargo, la intención con la que se propuso el método de síntesis era el de obtener óxidos mixtos de Ti/Nb en el que el óxido de titanio estuviera en su fase bronce.

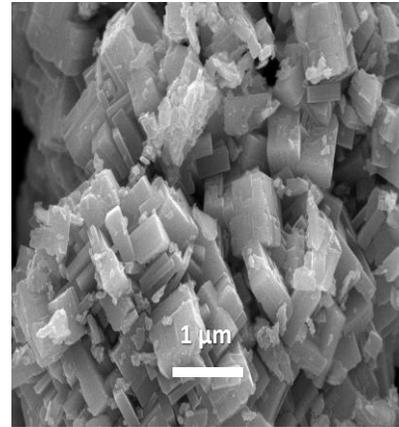
Para el caso de las diferentes composiciones se observa una gran diversidad en la morfología de los compuestos, (ve figr 28 c, d, e, f, i, j, k, l) Inicialmente, una pequeña

adición de Nb_2O_5 ($9\text{Ti}_2\text{Nb}$) llevó a la formación de varillas y láminas apiladas. Con la consecuente adición de Nb_2O_5 ($3\text{Ti}_2\text{Nb}$) se observa de forma más clara la formación de hojas o láminas, que crecen de forma entrecruzada, y a medida que se incrementa la fracción molar de Nb empiezan a colapsar ($1\text{Ti}_2\text{Nb}$), en consecuencia, se favoreció la formación de los prismas colapsados ($1\text{Ti}_6\text{Nb}$).

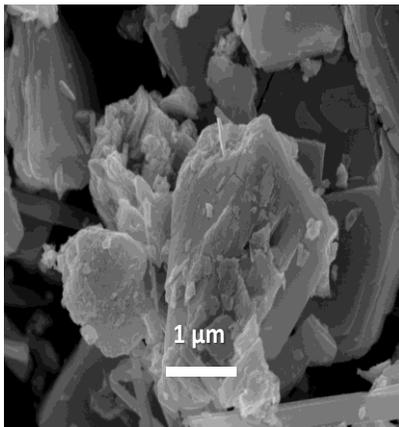
Por otro lado, también se determinó el tamaño de partícula y se realizó la distribución de tamaño de partícula de los materiales mencionados anteriormente por medio del programa J-Image. En la figura 29, para el TiO_2 (B) se determinó un ancho y largo van desde $0.2\text{-}0.3\ \mu\text{m}$ y $1\text{-}3\ \mu\text{m}$, mientras que el NaNbO_3 posee predominantemente tamaños de partículas que van desde 1 hasta $3\ \mu\text{m}$. En las distintas composiciones el diámetro que mayoritariamente presentan los aglomerados van de 100 a $300\ \mu\text{m}$ (en el caso $9\text{Ti}_2\text{Nb}$); mientras que las demás composiciones ($3\text{Ti}_2\text{Nb}$, $1\text{Ti}_2\text{Nb}$ y $1\text{Ti}_6\text{Nb}$) poseen 200 a $400\ \mu\text{m}$.



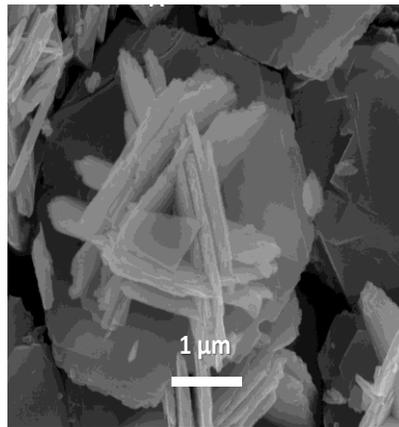
a



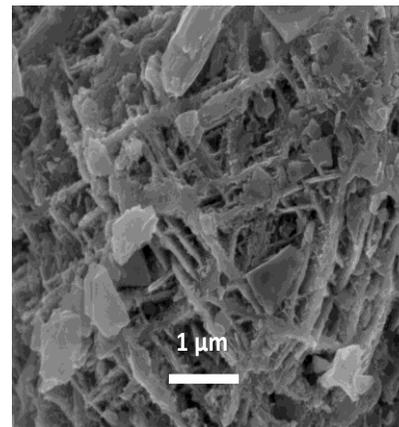
b



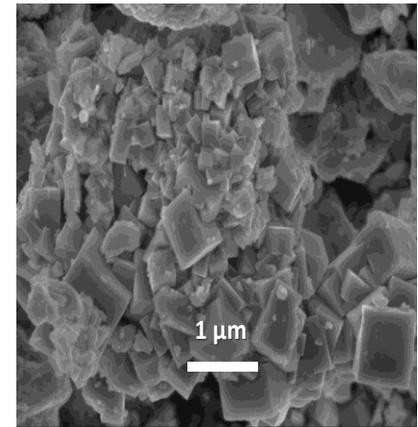
c



d

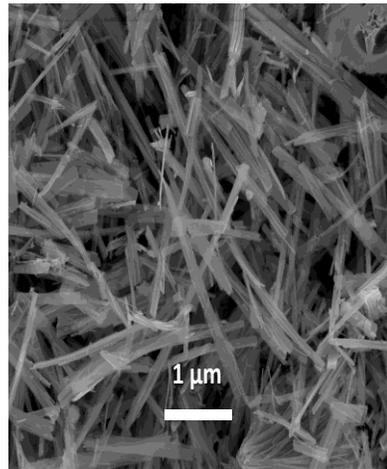


f

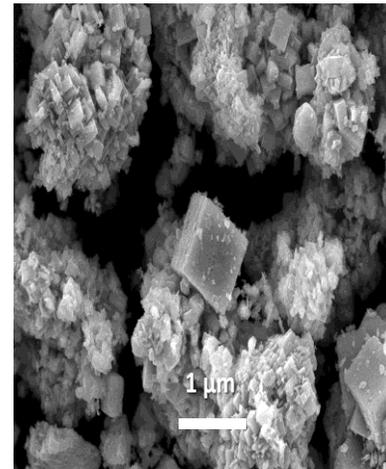


g

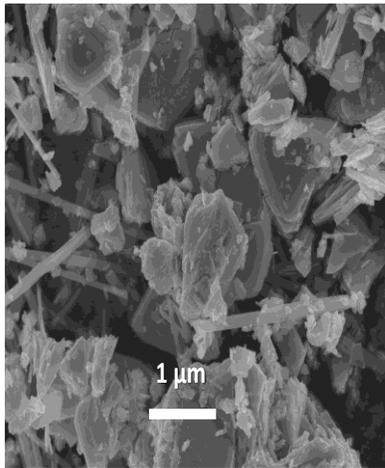
Figura 28. Imágenes SEM, obtenidas a una magnificación de 25,000 ; a) TiO_2 , b) $NaNbO_3$, c) $9Ti_2Nb$, d) $3Ti_2Nb$. e) $1Ti_2Nb$, f) $1Ti_6Nb$. Continua



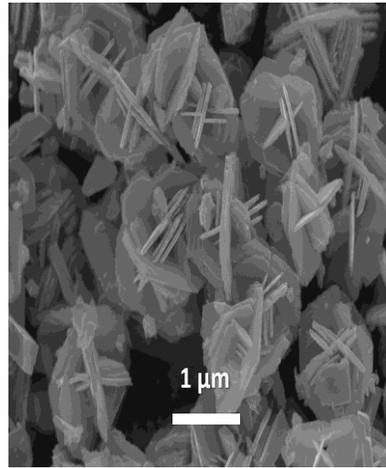
g



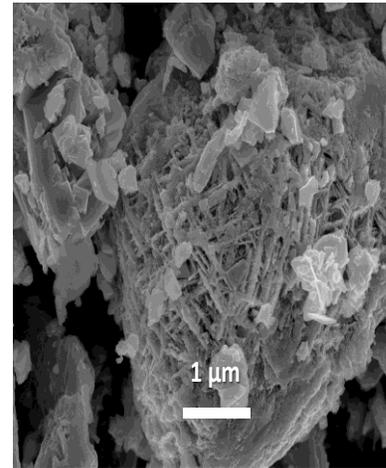
h



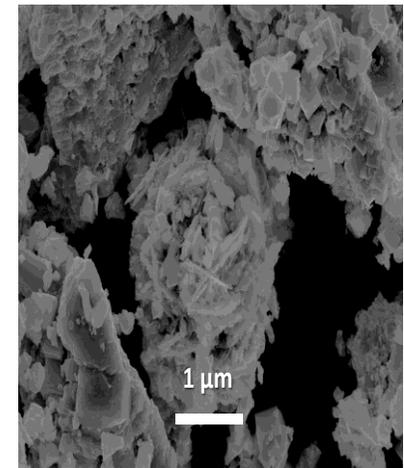
i



j



k



l

Figura 29. Imágenes SEM, obtenidas a una magnificación de 10,000; g) TiO_2 , h) $NaNbO_3$, i) $9Ti_2Nb$, j) $3Ti_2Nb$. k) $1Ti_2Nb$, l) $1Ti_6Nb$

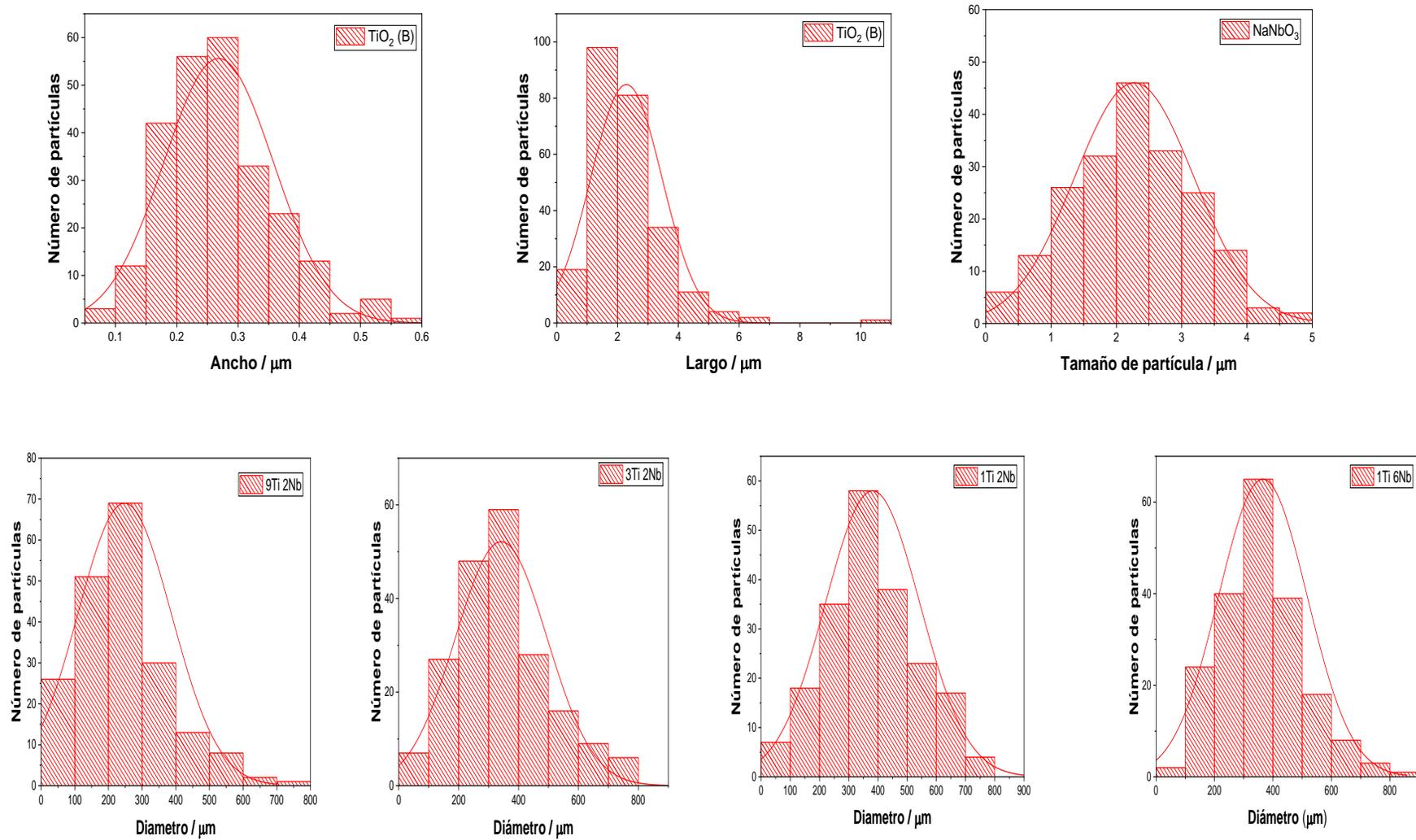


Figura 30. Imágenes SEM de; g) TiO_2 , h) NaNbO_3 , i) $9\text{Ti}_2\text{Nb}$, j) $3\text{Ti}_2\text{Nb}$. k) $1\text{Ti}_2\text{Nb}$, l) $1\text{Ti}_6\text{Nb}$

Por medio de EDS y XPS se determinó la relación que existe entre Ti/Nb y O presente en los materiales sintetizados. En la figura 30 (a) se muestra la comparación de la fracción Ti/Nb a mayor composición molar. Los valores obtenidos por XPS y EDS difieren significativamente con respecto al añadido, mientras que a menor composición molar la diferencia entre los valores disminuye. Lo anterior puede estar relacionado a que bajas concentraciones de Nb, el TiO_2 continúa principalmente en su fase $\text{TiO}_2(\text{B})$, presentándose como varillas de menor tamaño que son más difíciles de recuperar, en comparación a las partículas más pesadas y de mayor tamaño del NaNbO_3 , que empieza a ser la fase dominante a partir de la composición $3\text{Ti}_2\text{Nb}$.

Adicionalmente, se observa que cuando el Nb empieza a ser el componente mayoritario en el material, la relación estimada por XPS empieza a distanciarse más (ver fig 29 a), con respecto a lo añadido y EDS, indicando que hay mayor presencia de Ti que la esperada. Considerando que la composición determinada por XPS proviene principalmente de la superficie (10 nm), que a comparación de EDS es de alrededor de 1-3 μm , por lo que es de esperarse entonces, que en la parte más externa del óxido se encuentre el Ti en mayor proporción; mientras que la más interna se encuentra el Nb.

Por otro lado, la relación de los dos metales de transición con respecto al oxígeno (fig 29 b), determinado por las técnicas mencionadas anteriormente, presenta una diferencia marcada, mostrando que el EDS no es una técnica atractiva para la determinación de este elemento, ya que la técnica es poca sensible al oxígeno a

comparación de XPS que es capaz de detectar casi todos los elementos menos H y He.

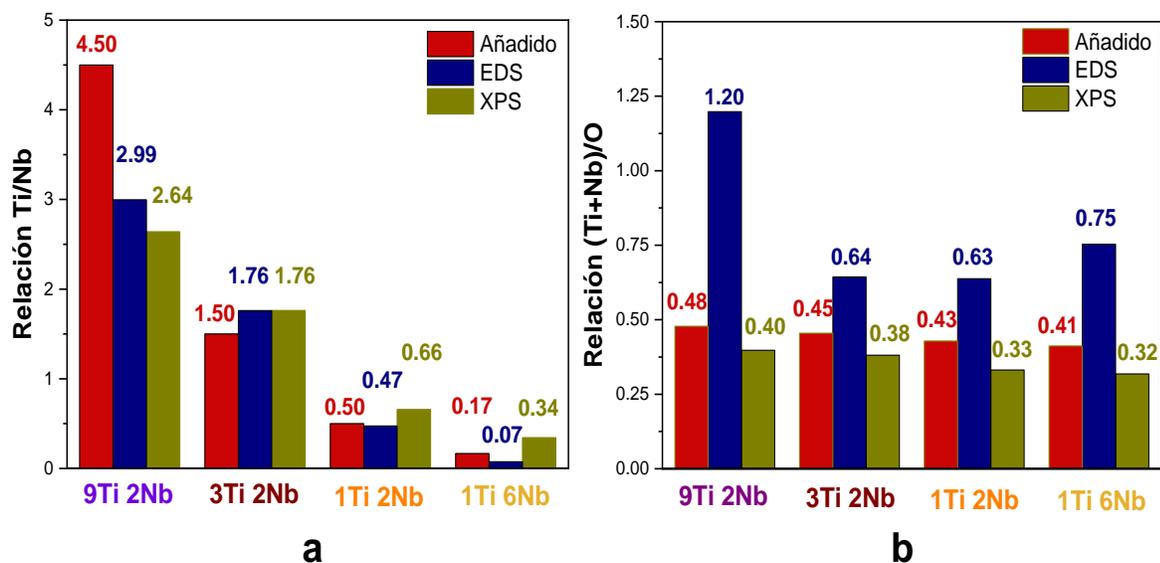
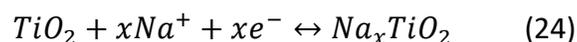
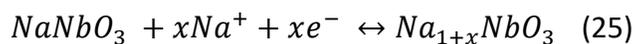


Figura 29. Determinación y comparación de la relación Ti/Nb y Ti/Nb/O por medio de EDS, XPS y añadido en la síntesis .

4.3 Caracterización electroquímica de los óxidos mixtos de Ti/Nb

La técnica electroquímica más recurrida para identificar los procesos de transferencia de carga durante el almacenamiento electroquímico de iones alcalinos es la voltamperometría cíclica. Cabe resaltar que los voltamperogramas que se presentarán en esta tesis, son aquellos obtenidos después de diferentes ciclos que permitió estabilizar su respuesta. Los voltamperogramas ($v = 0.1 \text{ mV s}^{-1}$) de los materiales sintetizados se presentan en la Figura 25. Primeramente, se pueden identificar los pares redox de las especies electroactivas, que participan en los procesos de inserción y desinserción de iones Na^+ , ver ecuaciones 24 y 25. En la literatura se ha reportado que los estados de oxidación para TiO_2 bajo una oxidación o reducción corresponden al Ti^{3+} y Ti^{4+} [58]; en el NaNbO_3 son $\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{4+}$ y Nb^{5+} [49], [58].





En la figura 30 se muestra que el proceso de almacenamiento de iones Na^+ en los óxidos de titanio y niobio se lleva a cabo a bajos potenciales, característico de materiales que se emplean como electrodos negativos en baterías. Sin embargo, es importante resaltar que mientras el TiO_2 muestra respuesta electroquímica en un intervalo de potenciales entre 2 - 0.05 V vs Na^+/Na , los procesos redox en el NaNbO_3 se llevan a cabo principalmente por debajo de 1.0 V vs Na^+/Na . Los materiales mixtos preparados, con excepción de la composición $3\text{Ti}_2\text{Nb}$, mostraron una pobre respuesta electroquímica con respecto a los materiales base, registrando corrientes muy bajas. La respuesta electroquímica del óxido mixto $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ muestra una huella electroquímica que resulta de la combinación del comportamiento del TiO_2 (B) y del NaNbO_3

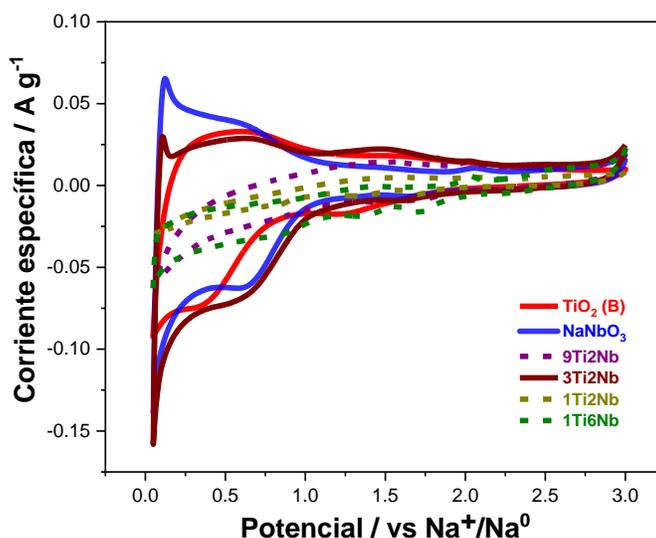


Figura 32. Voltamperogramas de los distintos materiales a una velocidad de barrido de 0.1 mVs^{-1}

Por otro lado, se puede analizar el desempeño del material $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ con respecto a los dos materiales de referencia por medio de los voltamperogramas a distintas velocidades. La respuesta voltamperométrica de los óxidos particulados normalmente muestra una variación en el potencial en el cual se presentan los procesos redox, cuando se incrementa la velocidad de barrido. Este fenómeno de polarización se debe a la resistencia interna de la película, así como a la resistencia relacionada a los procesos de inserción/de-inserción de los iones Na^+ . El fenómeno de polarización es muy notorio en el TiO_2 (B), mientras que el NaNbO_3 y el $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ es menos perceptible, con un notorio incremento de las corrientes, ver figura (31 a, b, c). Este comportamiento es una clara evidencia que los mecanismos predominantes en el almacenamiento electroquímico de energía: 1) Dependientes o 2) independientes de la difusión, varían con la composición de los óxidos. Por lo tanto, se ajustaron los voltamperogramas con la finalidad de analizar estas dos contribuciones a la corriente y carga.

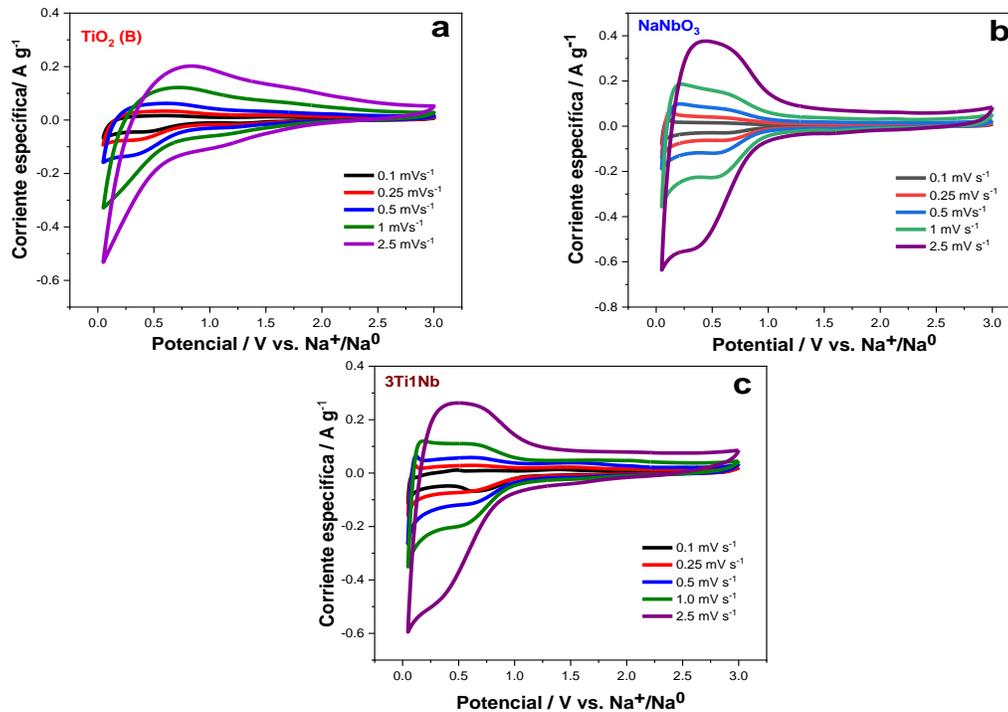


Figura 33. Voltamperogramas a distintas velocidades (0.1, 0.25, 0.5, 1.0 2.5 mVs⁻¹) a) TiO₂ (B), b) NaNbO₃ y c) 3Ti1Nb

En las figuras 32 (a, b, y c) se muestran las contribuciones que predominan en el proceso de almacenamiento. En cada uno de los materiales se identifican las contribuciones provenientes de los procesos dependientes e independientes de la difusión. Inicialmente, en el TiO₂ (B) a la velocidad más baja, el proceso de almacenamiento de energía es predominantemente de la difusión. Comportamiento que contradice lo normalmente reportado para el TiO₂ (B)[59]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este comportamiento en el TiO₂ es principalmente extrínseco, y depende del procesamiento, morfología (tamaño), defectos, así como de la incorporación de nanoestructuras de carbón [14], [56]. A medida que se incrementa la velocidad de barrido, el mecanismo de difusión disminuyó significativamente en el punto que el mecanismo que predominó a altas velocidades (2.5 mVs⁻¹) fue el proceso independiente de la difusión. En el caso del NaNbO₃ (fig

32 b), a la mínima velocidad demuestra que los procesos independientes y dependientes de la difusión tienen una contribución casi equitativa en la carga almacenada, mostrando una contribución mayor de los procesos independientes de la difusión que los estimados para el TiO_2 (B). Adicionalmente, a medida que se aumentó la velocidad de barrido, su mecanismo predominante fue independiente de la difusión.[60] Esto demuestra que NaNbO_3 posee un gran desempeño de almacenamiento de energía debido a su rápida cinética ofreciéndole propiedades atractivas para el almacenamiento de Na^+ . En la figura 27 c se observa que la composición $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ inicialmente predomina el mecanismo dependiente de la difusión, cinéticamente implica un proceso lento. Sin embargo, a medida que aumentamos la velocidad de barrido, por ejemplo, en la velocidad de barrido 2.5 mVs^{-1} , observamos que el proceso independiente de la difusión se mantuvo cercanos entre sí (51.33 %) con respecto al TiO_2 (B) (51.22 %).

A pesar de que la composición $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ no logra superar al NaNbO_3 , el cual mantiene una alta predominancia en proceso independiente de la difusión, que está asociado con la cinética rápida de almacenamiento de Na^+ . Esta característica le brindará propiedades deseables en el proceso de almacenamiento electroquímico de carga, como se describirá a continuación las siguientes secciones.

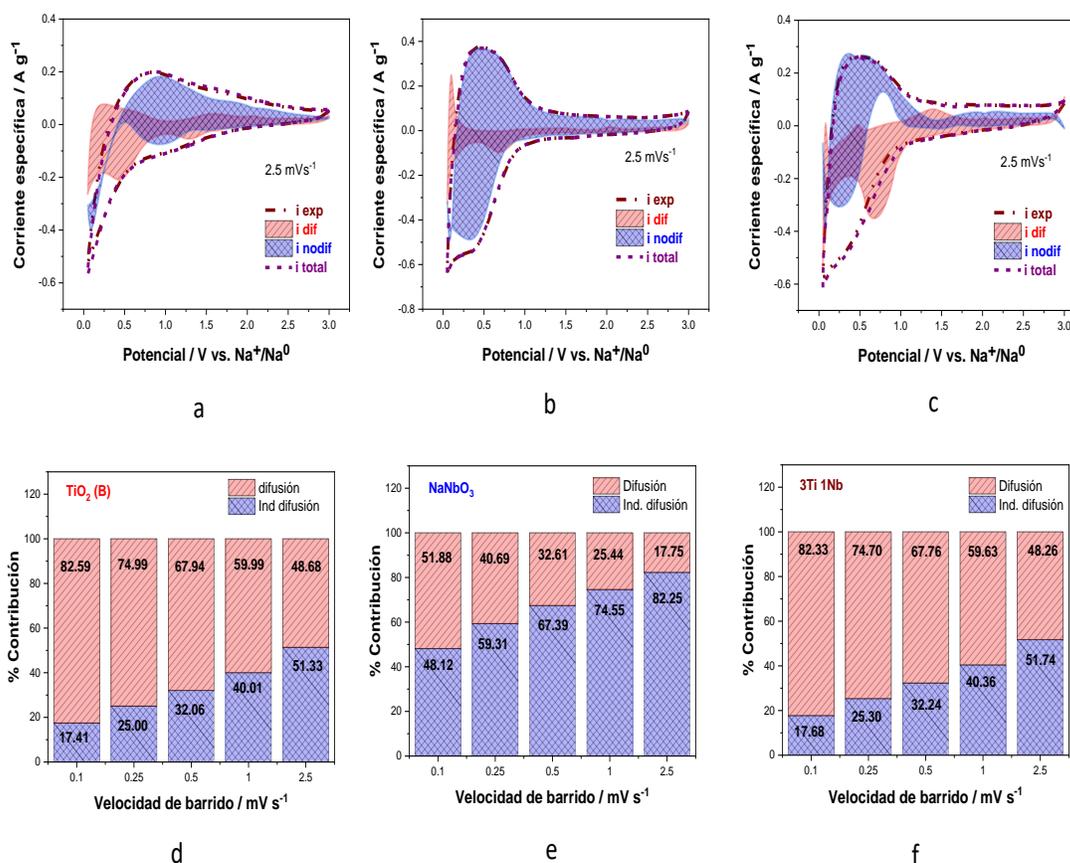


Figura 34. Ajustes de los mecanismos de almacenamiento de energía de a) $\text{TiO}_2(\text{B})$, b) NaNbO_3 c) $3\text{Ti}1\text{Nb}$ y porcentaje de las contribuciones a distintas velocidades d) TiO_2 e) NaNbO_3 y f) $3\text{Ti}1\text{Nb}$

Mediante espectroscopía de impedancia electroquímica es posible obtener información sobre las impedancias involucradas en el proceso de transferencia de carga y almacenamiento de energía. La respuesta electroquímica de los electrodos empleados en baterías normalmente muestra la formación de un semicírculo a altas y medias frecuencias relacionado a la resistencia al transporte de carga a través del electrodo y la capacitancia del dieléctrico (en este caso PVDF) empleado para amalgamar los componentes de la película (material activo y negro de carbón), así como la contribución de la película de electrolito sólido que se forma sobre el electrodo. A bajas frecuencia se identifican los procesos más lentos relacionados

con la difusión de los iones en el sólido y una respuesta capacitiva relacionada con la acumulación de carga que conlleva la inserción de los iones dentro del material.

En la figura 33 se muestran los diagramas de Nyquist medidos en el potencial de circuito abierto de los electrodos. Los tres materiales presentan las características típicas de la respuesta de electrodos empleados en baterías, sin embargo, existen notorias diferencias entre estos. La principal radica en la región de altas frecuencias, que nos indica la resistencia de los electrodos al transporte de carga y de la película de SEI que se forma sobre el electrodo. El TiO_2 (B) presenta los mayores valores de impedancia, formando dos semicírculos que se relacionan con la película de material activo y el SEI. La presencia de una alta impedancia se relaciona con la alta polarización de los procesos que se observó durante la caracterización voltamperométrica de los electrodos a diferentes velocidades de barrido.

En contraste, los electrodos de NaNbO_3 y $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ presentan impedancias notoriamente más bajas, casi del mismo orden para ambos materiales. Este comportamiento está en línea con la baja polarización observada, y nos muestra que la presencia del niobio permite la creación de una interface más apropiada para el proceso de almacenamiento electroquímico de energía (con menor resistencia). Por otro lado, la respuesta a baja frecuencias muestra que el proceso de almacenamiento en el óxido mixto presenta una respuesta intermedia entre el NaNbO_3 y el TiO_2 (B).

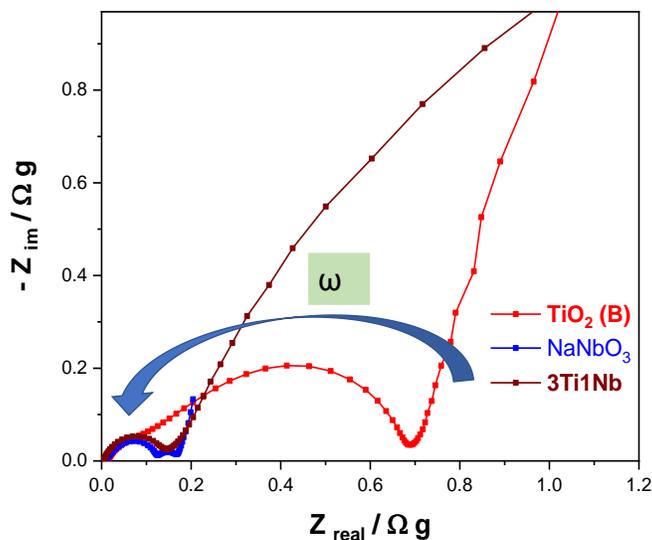


Figura 35. Diagrama Nyquist de TiO_2 (B), NaNbO_3 y $3\text{Ti}1\text{Nb}$

Un parámetro importante para el almacenamiento de energía en materiales de ánodo y cátodo es la capacidad específica. Por medio de las pruebas de carga y descarga galvanostática, se obtuvieron las curvas E vs t para los materiales a diferentes corrientes. A modo de ejemplo, en la figura 15 se muestran las curvas de E vs t medidas durante la carga y la descarga de los tres materiales, a una corriente de 25 mA g^{-1} .

Los materiales presentan tanto una meseta que intercepta la rama de la carga y descarga. El valor del potencial de aquella intersección para el óxido mixto es de aproximadamente $0.69 \text{ V vs Na}^+/\text{Na}^0$. A pesar de que involucra un proceso termodinámicamente más energético que las formas prístinas, ya que existe una relación entre el potencial y la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = -nRTE \dots (26)$$

Esto resulta benéfico debido a que el proceso de almacenamiento al llevarse a potenciales mayores, se logra abatir parcialmente el problema de la formación de

dendritas de Na, que frecuentemente puede causar el cortocircuito de la celda, a consecuencia de esto, implica problemas de seguridad.

A partir de las curvas de carga y descarga galvanostática se calcula la capacidad de almacenamiento de los materiales. En nuestro caso, ésta se midió durante cinco ciclos a seis diferentes velocidades o corriente: $i = 25, 50, 100, 250, 500$ y 1000 mA g^{-1} , y finalmente se evaluó la estabilidad de los materiales durante 70 ciclos adicionales a una velocidad de 250 mA g^{-1} .

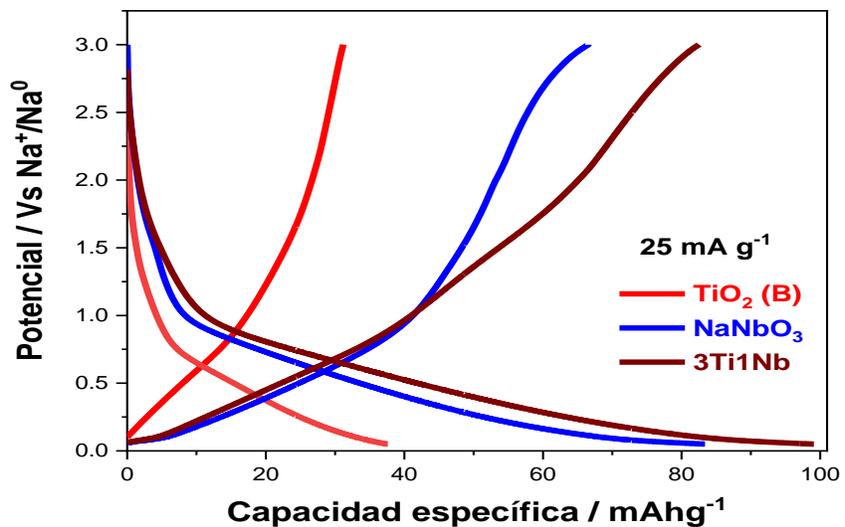
Con respecto a las formas prístinas, el TiO_2 (B) a las distintas velocidades suministró una capacidad específica de 39.6, 22.6, 20.3, 16.8, 8.6 y 5.8 mA h g^{-1} durante velocidades de 25,50,100, 250, 500 y 1000 mA g^{-1} . La disminución de la capacidad se debe a su cinética lenta, por lo que el material tiene una menor respuesta al momento de incrementar la velocidad. En el caso de NaNbO_3 , suministró capacidades específicas de 83.4, 63.5, 61.1, 45.7, 36.8 y 27.3 mA h g^{-1} (25,50,100, 250, 500 y 1000 mA g^{-1}) lo cual demuestra su cinética rápida debido a su mayor comportamiento pseudocapacitivo ya que posee un buen rate capability, es decir, que el material mantiene una mayor fracción de la capacidad de almacenamiento al incrementar la velocidad durante la carga y descarga. En el caso de la composición $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ posee capacidades superiores que al TiO_2 (B) y similares al NaNbO_3 , alcanzando valor de 98.9, 84.8, 65.1, 46.8 y 37.2 mA h g^{-1} durante velocidades de 25,50,100, 250 y 500 mA g^{-1} . Lo anterior puede ser debido a la sinergia que existe al sustituir Nb^{5+} por Ti^{4+} , lo cual lo hace atractivo para material de ánodo.

Por otra parte, se evaluó otro parámetro, que está asociado con el tiempo de vida de la batería, ese parámetro es la estabilidad o ciclabilidad. Durante la prueba de estabilidad, inicialmente, el $\text{TiO}_2(\text{B})$ posee una capacidad específica aproximada de 17.6 mAhg^{-1} , manteniéndose casi constante hasta alcanzar una capacidad específica de 18.4 mAhg^{-1} esto se debe a que el $\text{TiO}_2(\text{B})$ experimenta estrés estructural mínimo, lo cual evita que cambie de fase, por ende, la capacidad de almacenamiento se mantiene intacta. Por otra parte, la forma prístina de NaNbO_3 inicialmente suministraba una capacidad específica de 50.4 mAhg^{-1} pero a partir del quinto ciclo, la capacidad específica comenzó a disminuir hasta alcanzar una capacidad específica de 39.5 mAhg^{-1} (ciclo 100). Este material retuvo solo el 78.4% de su capacidad inicial después de los 70 ciclos.

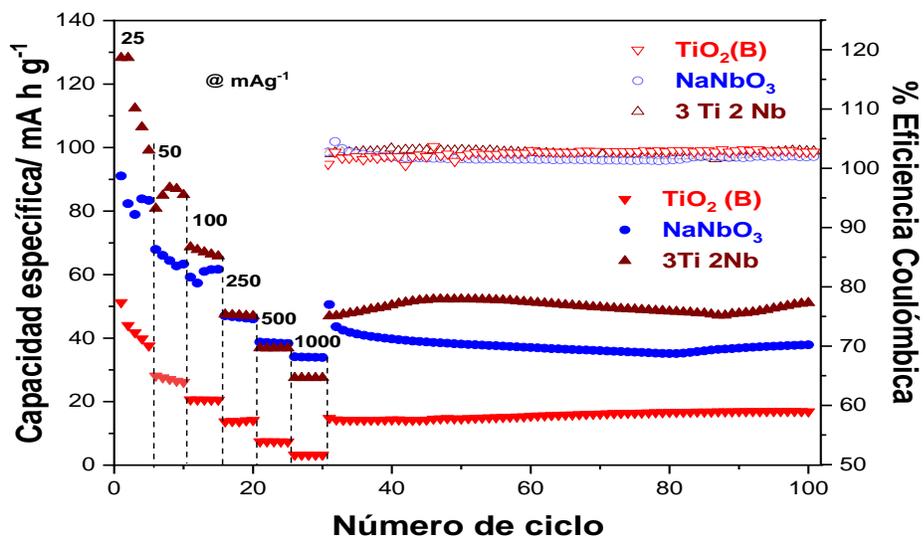
En el caso de la composición $3\text{Ti}_2\text{Nb}$, al inicio mostró una capacidad específica de 48.3 mAhg^{-1} que fue menor con respecto al NaNbO_3 . Sin embargo, su capacidad fue aumentando a lo largo del ciclado hasta alcanzar una capacidad específica de 49.7 mAhg^{-1} , lo que le ofrecería al material un 103% de retención de su capacidad. Esto implica una mejoría del 26% en la capacidad con respecto al NaNbO_3 . Esta mejora en la ciclabilidad se debe a la presencia de reacciones reversibles durante el ciclado, lo cual hace atractivo al material para el almacenamiento de iones Na^+ ; así como a la morfología más abierta que ofrecen las láminas entrecruzadas del material $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ que permiten un mayor contacto o con el electrolito.

Mientras que en el caso de la eficiencia coulombica (eficiencia faradámica), que es un indicador de la reversibilidad del proceso, los tres materiales muestras muestran una eficiencia coulombica es mayor del 100 % (103 %), evidenciando la

reversibilidad del proceso de almacenamiento y la ausencia de procesos de descomposición.



a



b

Figura 36. a) Diagrama de cargas y descargas y b) capacidad especifica a diferentes velocidades

Un factor que es de suma importancia para evaluar cuantitativamente la movilidad del ion Na^+ hacia dentro o hacia fuera (inserción/extracción) de la estructura del material durante los procesos de carga y descarga, es el coeficiente de difusión (denotado como D_{ion^+}).

Para este fin, todos los materiales se cargaron totalmente hasta llegar a un potencial de 3 V vs Na^+/Na^0 , por medio de una serie de pulsos a una velocidad de 25 mA g^{-1} impuestos durante 10 minutos cada uno. En el caso de la descarga total, se alcanzó al llegar a 0.05 V vs Na^+/Na^0 . La medición completa de GITT duró cerca de 20 horas para el TiO_2 (B), y alrededor de 25 h para el NaNbO_3 y el $3\text{Ti} 2\text{Nb}$.

De la figura 35, el TiO_2 (B), durante el proceso de carga total (desinserción de iones Na^+), el material logró alcanzar un valor de coeficiente de difusión de alrededor de $1.79 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Mientras tanto en el proceso de descarga total (inserción de iones Na^+) el coeficiente aparente fue alrededor de $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En el caso de NaNbO_3 , durante la carga el coeficiente de difusión aparente fue de $1.10 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, mientras que en la descarga disminuyó hasta alcanzar un valor de alrededor de $3.42 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En el caso de $3\text{Ti} 2\text{Nb}$, coeficientes de difusión aparente, tanto en la carga y descarga, fue inferior a los dos materiales. De hecho, se obtuvieron valores de $1.32 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la carga y $2.05 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para la descarga.

De lo descrito anteriormente, se puede analizar que El TiO_2 (B) al poseer un coeficiente de difusión mayor que los otros dos materiales, demuestra que el transporte de iones es facilitado, lo cual se puede deber a que el material posee canales de transporte más cortos. Esto contradice a lo observado mediante voltamperometría cíclica, donde se encontró que la contribución de los procesos dependientes de la difusión es mayoritaria en el TiO_2 (B). La contraposición de estas

dos técnicas puede estar relacionada a que los procesos redox en el NaNbO_3 ocurran principalmente en la parte más externa del sólido, por lo que muestra una mayor independencia de la difusión de los iones en la escala de tiempo en que se caracterizó por voltamperometría cíclica. Por otro lado, la alta resistencia del electrodo de TiO_2 determinada por EIS, también contribuyó a tener una menor capacidad de almacenamiento, así como una pobre respuesta con el incremento de la corriente. Por otra parte, la disminución en el coeficiente de difusión de los iones para el óxido mixto con respecto a los materiales base, puede estar relacionada con la contracción de la estructura tipo perovskita (ABO_3) que ocasiona la incorporación sustitucional de Ti dentro del NaNbO_3 .

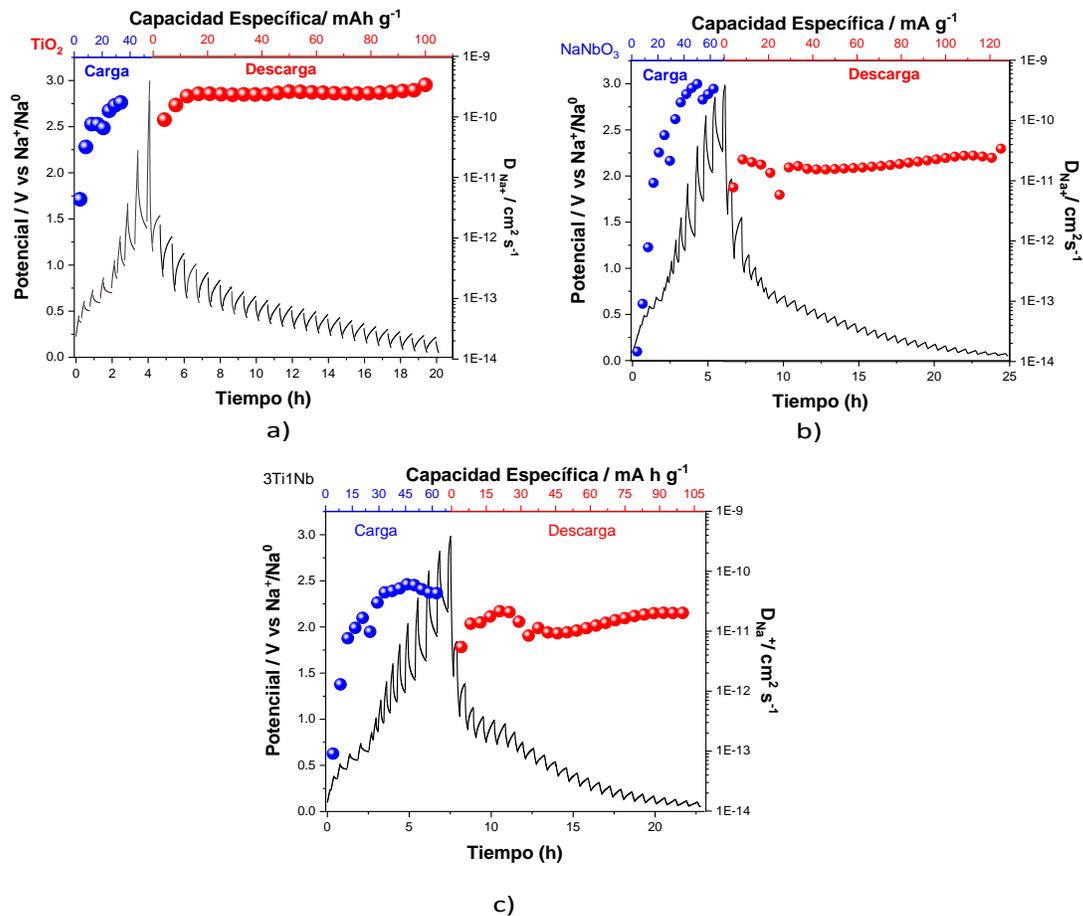


Figura 37. Determinación del coeficiente de difusión de Na^+ en a) TiO_2 (B), 2) NaNbO_3 y c) $3\text{Ti}2\text{Nb}$ por medio de la técnica GITT.

Para evaluar el impacto que tiene el almacenamiento de iones en el material, se realizó un estudio del antes y después del ciclado (1450 ciclos) a una velocidad de carga y descarga de 250 mA g^{-1} . El Material logró mantener el 83% de su capacidad inicial de almacenamiento, mostrando que es atractivo para el desarrollo de electrodos negativos en este tipo de baterías. Tong Yan y sus colaboradores reportan que el material NaNbO_3 modificado con grafito posee un porcentaje de retención de 60 % durante 100 ciclos a una velocidad de 2 A g^{-1} [49]. Mientras que Ye Qian y sus colaboradores reportan que el TiO_2 recubierto con carbono presenta un porcentaje de retención de alrededor de 87 % durante 100 ciclos a una velocidad de 30 mA g^{-1} [56]

En el espectro Raman del material antes del ciclado (Fig 36 b), se observan los tres modos vibracionales característicos del NaNbO_3 , que son O-Nb-O, Nb-O y Nb=O. En primera instancia, en el electrodo (antes de ciclar) en la región 232-237, el modo vibracional asociado a O-Nb-O experimenta dos picos que no se lograban ver en el material en polvo, esto puede ser originado a la interacción del metal con el F proveniente del PVDF. Mientras tanto, las señales de los modos vibracionales Nb-O y Nb=O permanecieron como una sola señal ancha.

Por otro lado, en el electrodo (después del ciclado), el modo vibracional O-Nb-O está asociado a una sola señal, que además es ancha, puede deberse a la polarización de la densidad electrónica debido a la presencia de iones Na^+ que provocan cambios en el entorno químico del Nb. Sin embargo, para poder justificar este cambio, se requieren de más estudios sobre el mecanismo de inserción de iones sodio. En cuanto a las señales Nb-O y Nb=O, solamente experimentaron

desplazamientos relacionados con el estrés estructural que experimenta el óxido durante la inserción/extracción de los iones Na^+ .

Finalmente, se estudió el impacto electroquímico de la inserción de los mismos iones (Na^+) en la resistencia del electrodo como se muestra en la figura 36 c. En los diagramas de Nyquist, el comportamiento que muestra el material antes de ciclar, en la región de altas frecuencias (como se mencionó anteriormente, en esta zona nos indica la resistencia de los electrodos al transporte de carga y de la película de SEI que se forma sobre el electrodo), es mayor con respecto al material después del ciclado. Por otra parte, a frecuencias intermedias, el material antes de ciclar muestra una impedancia menor que después de ciclar. De lo anterior, se esperaría que el material después del ciclado tuviera una resistencia menor con respecto al no ciclado. Esta anomalía puede ser explicada a bajas frecuencias (como se mencionó anteriormente, está asociada a la capacitancia) donde el material no ciclado tiene mayor impedancia imaginaria (menor capacitancia) con respecto al no ciclado, por lo tanto, los dos tienen asociados un estado de carga.

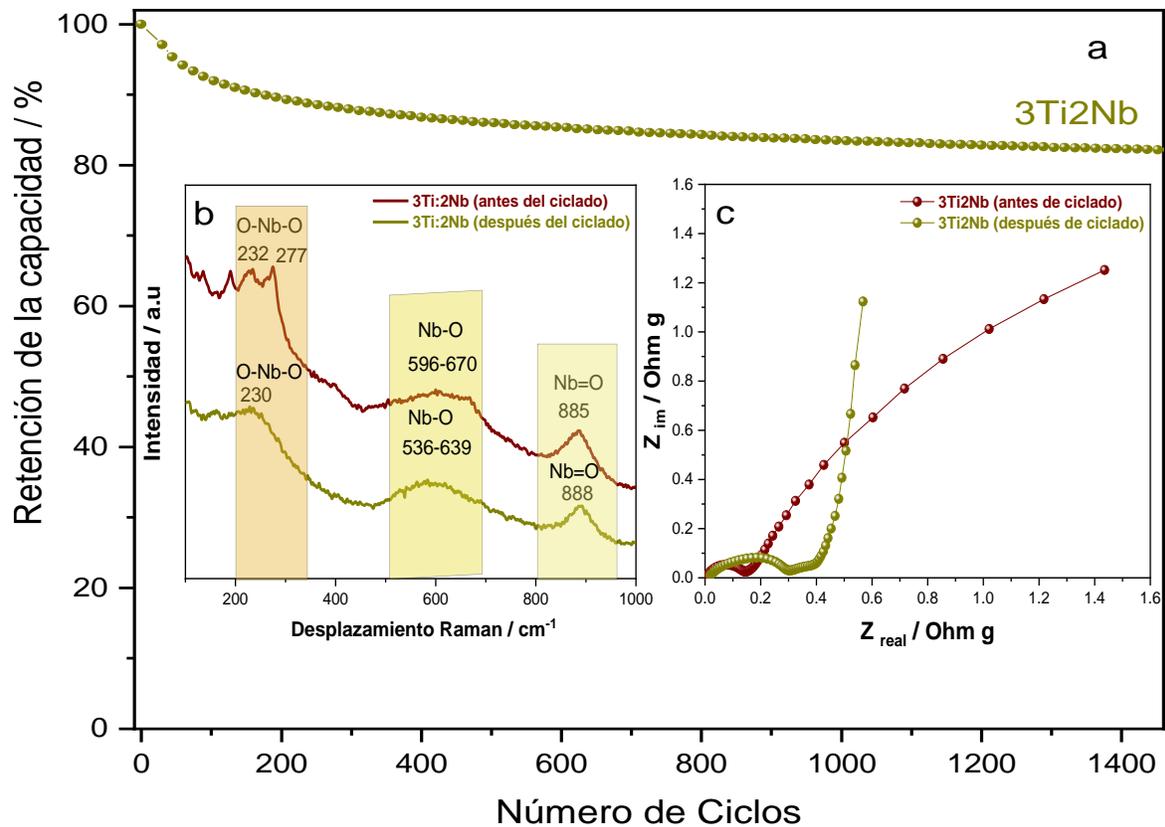


Figura 38. a) Ciclabilidad del 3Ti₂Nb. Dentro de la figura se muestra b) Espectro de Raman y c) Diagrama Nyquist del antes y después del ciclado del material

5 Conclusiones

- A través de la síntesis hidrotermal se lograron sintetizar una serie de materiales, que consistieron en composición molar: 9Ti2Nb, 3Ti2Nb, 1Ti2Nb y 1Ti6Nb.
- Por medio de las técnicas de DRX y con la ayuda del software Match se logró identificarlas respectivas fases de los óxidos en su forma prístina. En el caso del TiO₂ la fase en la que cristalizó fue la monoclinica, que corresponde a TiO₂ (B), mientras tanto, el NaNbO₃ cristalizó en la fase ortorrómbica. Además, al comparar los patrones de difracción de las distintas composiciones con respecto a la forma prístina se concluyó la formación de soluciones sólidas, en donde átomos de Nb fueron sustituidos por Ti. Así mismo, se determinó los parámetros de red a, b y c de la red en cada composición y efectivamente existió una contracción en la red cristalina a medida que aumentaba la concentración de Ti
- Para el estudio estructural por medio de IR, Raman y XPS, se confirmaron la presencia de los modos vibracionales asociados al Nb-O-Nb, Nb-O y Nb=O y el efecto en el ambiente químico al aumentar la concentración de Ti. Mientras tanto por IR se observó que el modo de vibración asociado al enlace Nb-O sufrió un desplazamiento a menor número de onda, lo cual confirma el efecto de la sustitución intersticial sobre la red de NaNbO₃. Asimismo, el cambio en el entorno químico fue marcado ya que, por medio de los espectros de alta resolución, las energías de enlace asociados al Nb 3d

aumentaban, debido a que al introducir Ti^{4+} , la carga nuclear efectiva que ejerce el núcleo de Ti es mayor que Nb, por ende la densidad electrónica está más localizada en Ti-O que Nb-O.

- En cuanto a la morfología, se identificó que las formas prístinas de TiO_2 (B) y $NaNbO_3$ mostraron morfologías de varillas y prismas rectangulares con tamaños de van desde: TiO_2 (B) 0.2-0.3 μm (ancho), 1-3 μm (largo); y $NaNbO_3$ que van desde 1 hasta 3 μm . En el caso de las diferentes composiciones muestran aglomerados con tamaños de desde los 100 nm a 300 μm ($9Ti_2Nb$) y 200 a 400 μm ($3Ti_2Nb$, $1Ti_2Nb$ y $1Ti_6Nb$). Esta modificación propició una mayor disponibilidad de los sitios activos para llevar a cabo el proceso de almacenamiento de iones sodio.
- Por medio de la voltamperometría cíclica, se identificó que el mejor material con una buena respuesta electroquímica fue $3Ti_2Nb$ con respecto a las demás composiciones. Dicho lo anterior, se realizaron experimentos de CV a distintas velocidades, que mostró que tanto $NaNbO_3$ y $3Ti_2Nb$ presentan poca polarización mientras que TiO_2 (B) mostró alta polarización. Por otra parte, por medio de deconvoluciones de los CVs se estudiaron los mecanismos de almacenamiento de energía, en donde el $NaNbO_3$ demostró poseer procesos predominantemente independientes de la difusión mientras que $3Ti_2Nb$ y TiO_2 (B) tienen mecanismos dependientes de la difusión. Por otro lado, se realizó un estudio por EIS, en donde $3Ti_2Nb$ y $NaNbO_3$ demuestran tener impedancias similares, es decir, este comportamiento está en línea con la baja polarización observada, y nos muestra que la presencia

del niobio permite la creación de una interface más apropiada para el proceso de almacenamiento electroquímico de energía (con menor resistencia).

- Por otro lado, por medio de las pruebas GCD se comprobó que el material 3Ti2Nb suministró capacidades de velocidades de 98.9, 84.8, 65.1, 46.8 y 37.2 mAhg⁻¹ (25, 50, 100, 200 y 500 mA g⁻¹). Asimismo, la alta ciclabilidad, y eficiencia coulombica lo hacen atractivo para ser un material candidato para ánodo. Por otro lado, se evaluó y comparó el coeficiente de difusión, en donde se analizó que la composición, a pesar de tener procesos independientes de la difusión, la forma prístina TiO₂(B) mostró poseer mayores valores de difusión aparente, lo que implica que se debe a que posee canales de difusión más cortos. Sin embargo, se requieren estudios más profundos para confirmar lo dicho anteriormente.
- Finalmente, se evaluó el impacto que existe en el material 3Ti2Nb antes y después de ciclar (1450 ciclos). Por medio de espectroscopía Raman, se detectaron los cambios de los modos de vibración asociados a O-Nb-O, Nb-O y Nb=O. En el material sin ciclar, se observaron picos en la región O-Nb-O, probablemente sean debidos a las interacciones del flúor proveniente del PVDF, mientras que el material ciclado muestra una sola banda ancha. Por otro lado, en los diagramas de Nyquist, se compararon las impedancias de ambos materiales.

6. Recomendaciones sobre el trabajo futuro

Confirmar y demostrar la formación de la solución sólida por medio de la ley de Vegard, que relaciona el volumen de celda vs la concentración. La ley de Vegard se cumple si la tendencia de la recta es lineal. Para el estudio de la contracción de la red, es suma importancia realizar un ajuste de perfil del patrón de difracción por medio de un programa

Para poder analizar los cambios estructurales que ocurren durante la carga y descarga una herramienta útil para su estudio es difracción de rayos X ex situ, en donde se muestran en qué planos llegan a modificarse debido al proceso de inserción y extracción de iones. Además, es una herramienta útil para analizar los cambios de la fase cristalina durante los procesos mencionados anteriormente, lo cual es determinante en el desempeño del material.

Por otro lado, para un estudio más detallado sobre la difusión de los iones sodio dentro de la estructura del material y para comparar los resultados obtenidos por medio de GITT, se puede recurrir a técnicas como PITT y EIS. Cabe mencionar que, esta última técnica ha sido de gran utilidad en nuestro equipo de investigación debido a su gran versatilidad y por la información valiosa que se puede obtenerse

7. Bibliografía

- [1] H. Kang *et al.*, "Update on anode materials for Na-ion batteries," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 35, pp. 17899–17913, 2015, doi: 10.1039/c5ta03181h.
- [2] H. Ding, Z. Song, H. Zhang, and X. Li, "Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: a review," *Mater Today Nano*, vol. 11, 2020, doi: 10.1016/j.mtnano.2020.100082.
- [3] J. Chen *et al.*, "Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion," *Energy Storage Mater*, vol. 25, no. June, pp. 585–612, 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.09.024.
- [4] A. Paoletta *et al.*, "A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: Challenges and perspectives," *J Mater Chem A Mater*, vol. 5, no. 36, pp. 18919–18932, 2017, doi: 10.1039/c7ta05121b.
- [5] S. W. Kim, D. H. Seo, X. Ma, G. Ceder, and K. Kang, "Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries," *Adv Energy Mater*, vol. 2, no. 7, pp. 710–721, 2012, doi: 10.1002/aenm.201200026.
- [6] Brian W. Jaskula, "U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries: Lithium," *J Chem Inf Model*, no. 703, pp. 2020–2021, 2021.
- [7] J. D. Graham, J. A. Rupp, and E. Brungard, "Lithium in the green energy transition: The quest for both sustainability and security," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 20, 2021, doi: 10.3390/su132011274.
- [8] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, and T. Rojo, "Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems," *Energy Environ Sci*, vol. 5, no. 3, pp. 5884–5901, 2012, doi: 10.1039/c2ee02781j.
- [9] A. M. Skundin, T. L. Kulova, and A. B. Yaroslavtsev, "Sodium-Ion Batteries (a Review)," vol. 54, no. 2, pp. 113–152, 2018, doi: 10.1134/S1023193518020076.
- [10] B. Jache and P. Adelhelm, "Use of Graphite as a Highly Reversible Electrode with Superior Cycle Life for Sodium-Ion Batteries by Making Use of Co-Intercalation Phenomena," *Angewandte Chemie*, vol. 126, no. 38, pp. 10333–10337, 2014, doi: 10.1002/ange.201403734.
- [11] Y. Gogotsi and R. M. Penner, "Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like?," *ACS Nano*, vol. 12, no. 3, pp. 2081–2083, 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b01914.
- [12] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy Environ Sci*, vol. 7, no. 5, pp. 1597–1614, 2014, doi: 10.1039/c3ee44164d.
- [13] M. Fehse and E. Ventosa, "Is TiO₂(B) the future of titanium-based battery materials?," *Chempluschem*, vol. 80, no. 5, pp. 785–795, 2015, doi: 10.1002/cplu.201500038.
- [14] D. P. Opra, S. V. Gnedenkov, and S. L. Sinebryukhov, "Recent efforts in design of TiO₂(B) anodes for high-rate lithium-ion batteries: A review," *J Power Sources*, vol. 442, no. September, p. 227225, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227225.
- [15] R. Rajagopal, Y. S. Lee, and K. S. Ryu, "Synthesis and electrochemical analysis of Nb₂O₅-TiO₂/H-rGO sandwich type layered architecture electrode for supercapacitor application," *Chemical Engineering Journal*, vol. 325, pp. 611–623, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.120.
- [16] T. Bashir *et al.*, "A review of the energy storage aspects of chemical elements for lithium-ion based batteries," 2021, doi: 10.20517/energymater.2021.20.
- [17] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, "Research Development on Sodium-Ion Batteries," 2014, doi: 10.1021/cr500192f.
- [18] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, and C. S. Johnson, "Sodium-ion batteries," *Adv Funct Mater*, vol. 23, no. 8, pp. 947–958, 2013, doi: 10.1002/adfm.201200691.
- [19] C. Delmas, "Sodium and Sodium-Ion Batteries : 50 Years of Research," vol. 1703137, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1002/aenm.201703137.
- [20] J. Wu, "Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics," *Chem Rev*, vol. 122, no. 12, pp. 10821–10859, 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00097.

- [21] G. Z. Chen, "Supercapattery: Merit merge of capacitive and Nernstian charge storage mechanisms," *Curr Opin Electrochem*, vol. 21, no. May, pp. 358–367, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.04.002.
- [22] B. E. Conway and E. Gileadi, "Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 58, pp. 2493–2509, 1962, doi: 10.1039/tf9625802493.
- [23] S. Fleischmann *et al.*, "Pseudocapacitance: From Fundamental Understanding to High Power Energy Storage Materials," *Chem Rev*, vol. 120, no. 14, pp. 6738–6782, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00170.
- [24] D. C. Grahame, "Properties of the Electrical Double Layer at a Mercury Surface. I. Methods of Measurement and Interpretation of Results," *J Am Chem Soc*, vol. 63, no. 5, pp. 1207–1215, 1941, doi: 10.1021/ja01850a014.
- [25] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*. Kluwer-Academic, 1999. doi: 10.1007/0-306-47508-1_17.
- [26] Y. Sun, "Sodium-ion batteries: present and future," vol. 46, no. 12, 2017, doi: 10.1039/c6cs00776g.
- [27] X. Yan *et al.*, "Effect of Anatase TiO₂ on Electrochemical Properties of Elongated Bending TiO₂-Bronze nanowires for Lithium Ion Batteries," *Electrochim Acta*, vol. 191, pp. 661–668, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.01.136.
- [28] N. Kitchamsetti *et al.*, "An Investigation on the Effect of Li-Ion Cycling on the Vertically Aligned Brookite TiO₂ Nanostructure," *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 21, pp. 6620–6626, 2019, doi: 10.1002/slct.201900395.
- [29] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, "Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects," *Prog Mater Sci*, vol. 80, pp. 1–37, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.02.001.
- [30] H. Ding, Z. Song, H. Zhang, and X. Li, "Niobium-based oxide anodes toward fast and safe energy storage: a review," *Mater Today Nano*, vol. 11, 2020, doi: 10.1016/j.mtnano.2020.100082.
- [31] F. Shen, Z. Sun, Q. He, J. Sun, R. B. Kaner, and Y. Shao, "Niobium pentoxide based materials for high rate rechargeable electrochemical energy storage," *Mater Horiz*, vol. 8, no. 4, pp. 1130–1152, 2021, doi: 10.1039/d0mh01481h.
- [32] T. F. Yi *et al.*, "A review of niobium oxides based nanocomposites for lithium-ion batteries, sodium-ion batteries and supercapacitors," *Nano Energy*, vol. 85, no. March, p. 105955, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105955.
- [33] "Espectro electromagnético," 2023. https://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagnético
- [34] Kazuo Nakamoto, "Book Reviews: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," *Applied Spectroscopy*, vol. 52, no. 3, pp. 124A-125A, 1998. doi: 10.1366/0003702981943761.
- [35] E. Instruments, "Blog. What is Raman Spectroscopy?," 2016. <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy>
- [36] West. Anthony., *Solid state chemistry and its applications by A. R. West*, vol. 41, no. 6. 1985. doi: 10.1107/s0108768185002476.
- [37] P. Donald R. Askeland and W. J. W. P. Fulay, *La Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Sexta. 2010.
- [38] J. f. Watts and W. John, *An introduction to SURFACE ANALYSIS by XPS and AES*. Wiley, 2003.
- [39] M. C. Techniques, "6 . Electron microscopy," pp. 160–171.
- [40] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Microscopy and X-Ray Microanalysis*.
- [41] A. J. L. R. F. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second. Wiley, 2001. doi: 10.1038/s41929-019-0277-8.
- [42] A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, and B. H. Farnum, "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 3, no. 1, pp. 66–98, 2020, doi: 10.1021/acsaem.9b01965.

- [43] Metrohm, "Application Area : Fundamental Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles," *Metrohm autolab*, pp. 1–3, 2007, [Online]. Available: <https://www.metrohm.com/ja-jp/applications/AN-EIS-001>
- [44] A. y García M and B. Alejandro, *Fundamentos de Electroquímica Analítica*, vol. 15, no. 1. México: UNAM, 2018. [Online]. Available: <https://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Revistas/Analitika/volum-multimedia/ANalitika15/files/assets/downloads/page0102.pdf>
- [45] X. Wang, L. Qi, and H. Wang, "Anatase TiO₂ as a Na⁺ - Storage Anode Active Material for Dual-Ion Batteries," 2019, doi: 10.1021/acsami.9b09703.
- [46] Z. Du, Q. Liu, M. Cheng, J. Hu, T. Wei, and W. Li, "materials Facile construction of single-crystalline sodium niobate anode materials : insight into the relationship of the morphology and excellent performance for lithium-ion batteries," *J Mater Sci*, vol. 57, no. 10, pp. 5987–5997, 2022, doi: 10.1007/s10853-022-07048-4.
- [47] M. Saeed *et al.*, "Materials Science in Semiconductor Processing First-principles study of the structural and optoelectronic properties of ANbO₃ (A = Na , K and Rb) in four crystal phases," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 139, no. November 2021, p. 106364, 2022, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106364.
- [48] B. Yang, J. Bian, L. Wang, J. Wang, Y. Du, and Z. Wang, "Enhanced Photocatalytic Activity of Perovskite NaNbO₃ by," 2019.
- [49] T. Yan *et al.*, "An intercalation pseudocapacitance-driven perovskite NaNbO₃ anode with superior kinetics and stability for advanced lithium-based dual-ion batteries," pp. 22884–22888, 2019, doi: 10.1039/c9ta09233a.
- [50] H. Usui, Y. Domi, K. Takama, Y. Tanaka, and H. Sakaguchi, "Tantalum-Doped Titanium Oxide with Rutile Structure as a Novel Anode Material for Sodium-Ion Battery," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 2, no. 5, pp. 3056–3060, 2019, doi: 10.1021/acsam.9b00585.
- [51] V. Etacheri, J. E. Yourey, and B. M. Bartlett, "Chemically bonded TiO₂-Bronze nanosheet/reduced graphene oxide hybrid for high-power lithium ion batteries," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1491–1499, 2014, doi: 10.1021/nn405534r.
- [52] S. Liang *et al.*, "Bronze-Phase TiO₂ as Anode Materials in Lithium and Sodium-Ion Batteries," vol. 2201675, 2022, doi: 10.1002/adfm.202201675.
- [53] Y. G. Andreev, P. M. Panchmatia, Z. Liu, S. C. Parker, M. S. Islam, and P. G. Bruce, "The shape of TiO₂-B nanoparticles," *J Am Chem Soc*, vol. 136, no. 17, pp. 6306–6312, 2014, doi: 10.1021/ja412387c.
- [54] X. Yan, M. Xie, L. Pan, T. Ai, Z. Li, and Y. Niu, "Piezo-photocatalytic activity of NaNbO₃/g-C₃N₄ heterojunction for dye wastewater degradation," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 8, pp. 1–12, 2023, doi: 10.1007/s10854-023-10140-3.
- [55] L. Qin *et al.*, "Formation and Operating Mechanisms of Single-Crystalline Perovskite NaNbO₃ Nanocubes/Few-Layered Nb₂CTx MXene Hybrids towards Li-Ion Capacitors," *J Mater Chem A Mater*, vol. 9, pp. 20405–20416, 2021, doi: 10.1039/D1TA03684J.
- [56] S. Liang *et al.*, "Bronze-Phase TiO₂ as Anode Materials in Lithium and Sodium-Ion Batteries," *Advanced Functional Materials*. 2022. doi: 10.1002/adfm.202201675.
- [57] Y. Chang, Z. Yang, M. Dong, Z. Liu, and Z. Wang, "Phase structure, morphology, and Raman characteristics of NaNbO₃ particles synthesized by different methods," *Mater Res Bull*, vol. 44, no. 3, pp. 538–542, 2009, doi: 10.1016/j.materresbull.2008.07.014.
- [58] W. Wang *et al.*, "Advances of TiO₂ as Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries," *Adv Mater Technol*, vol. 3, no. 9, pp. 1–20, 2018, doi: 10.1002/admt.201800004.
- [59] S. Lou, Y. Zhao, J. Wang, G. Yin, C. Du, and X. Sun, "Ti-Based Oxide Anode Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage : Lithium / Sodium Ion Batteries and Hybrid Pseudocapacitors," vol. 1904740, pp. 1–44, 2019, doi: 10.1002/sml.201904740.
- [60] J. Zhang *et al.*, "Facile and robust construction of a 3D-hierarchical NaNbO₃-nanorod/ZnIn₂S₄ heterojunction towards ultra-high photocatalytic H₂ production," *Catal Sci Technol*, vol. 12, no. 7, pp. 2346–2359, 2022, doi: 10.1039/d2cy00115b.