



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Materiales basados en óxidos de
manganeso para baterías
multivalentes recargables de
magnesio y calcio

Carmen Miralles Gómez



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA
Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Facultad de Ciencias

Instituto Universitario de Electroquímica

Materiales basados en óxidos de manganeso para baterías multivalentes recargables de Magnesio y Calcio

Memoria presentada para aspirar al grado de
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE por:

Carmen Miralles Gómez

Programa de doctorado en Ciencia de Materiales

Dirigida por

Dr. D. Roberto Gómez Torregrosa

Catedrático del Departamento de

Química Física de la Universidad de Alicante

La presente tesis doctoral ha sido financiada por el Vicerrectorado de Investigación, Desarrollo e Innovación de la Universidad de Alicante mediante una ayuda para contratos destinados a la formación predoctoral (FPU-UA-60).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Dr. D. ROBERTO GÓMEZ TORREGROSA, catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante

CERTIFICA:

Que el trabajo con título “Materiales basados en óxidos de manganeso para baterías multivalentes recargables de Magnesio y Calcio”, presentado por Carmen Miralles Gómez para aspirar al grado de Doctora dentro del programa de doctorado en Ciencia de Materiales, ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante bajo su supervisión.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firma el presente certificado.

Alicante, mayo de 2022

Dr. D. Roberto Gómez Torregrosa



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Dr. D. VÍCTOR J. CLIMENT PAYÁ, secretario del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante

CERTIFICA:

Que el trabajo con título “Materiales basados en óxidos de manganeso para baterías multivalentes recargables de Magnesio y Calcio”, presentado por Carmen Miralles Gómez para aspirar al grado de Doctora dentro del programa de doctorado en Ciencia de Materiales, ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante bajo la dirección del Dr. D. Roberto Gómez Torregrosa.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firma el presente certificado.

Alicante, mayo de 2022

Dr. D. Víctor J. Climent Payá

Agradecimientos

A mi director de tesis, Roberto Gómez Torregrosa, por haberme dado la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación en el tema de las baterías multivalentes y darme la oportunidad de realizar este trabajo. Agradecerle también su tiempo y dedicación en el transcurso de los años.

A la Universidad de Alicante por la concesión de la Ayuda “Contratos destinados a la formación predoctoral” (FPUUA-60) y por la concesión de la ayuda de movilidad “Estancias breves en España y en el extranjero” (UAEEBB2019-10) que me permitió disfrutar de una estancia de investigación en la Universidad de Córdoba (España). Ambas ayudas han facilitado y enriquecido la realización de esta tesis doctoral.

A la profesora Teresa Lana por su ayuda y colaboración en las tareas experimentales, especialmente en el manejo del espectrómetro Raman para la realización de las medidas experimentales de los capítulos 3 y 4. Al profesor Pedro Bonete por su ayuda y apoyo. Al Dr. Néstor Guijarro por facilitar el uso del DRX de la EPFL.

A todos los compañeros y compañeras que he tenido durante estos cuatro años. A los integrantes del “Zulo”, Nacho, Naiara, Leticia y Fran Navarro. A mis compañeros y compañeras, en el pasado y presente, del grupo de investigación: Dejan, Ana Korina, Néstor, Marisa y Maxime. A Débora por su apoyo y ayuda en mis inicios en el tema de las baterías multivalentes. Especialmente quiero agradecer a Luis todos los momentos, noches de Sushi y paseos en bici compartidos. Por último, quiero agradecer muy especialmente a Ainhoa, Javi y Fran Pastor su apoyo y todos los momentos compartidos durante estos años: comidas, meriendas, cenas de Sushi plus juegos de mesa, debates políticos/filosóficos y viajes por Europa. Queda patente que lo que mejor se nos da es comer. Sin ellos, esta etapa no hubiera merecido todo lo que ahora echando la vista atrás merece. He tenido la gran suerte de cruzarme con ellos.

Mi estancia en la Universidad de Córdoba fue toda una experiencia. Por ello, agradezco al profesor José Luis Tirado haberme permitido realizar la estancia doctoral en el grupo de investigación en el cual es director. Especialmente agradecer al profesor Ricardo Alcántara su acogida, tiempo, enseñanzas y propuestas científicas. A mis compañeros de laboratorio por haberme acogido y enseñado, Rafael, Alejandro y Saúl.

A Verónica Sáez por su ayuda relacionada con tareas experimentales, y a Margarita Parres y Violeta Molina por su ayuda en las labores administrativas.

A mis amigos y amigas fuera de la Universidad su apoyo incondicional durante esta etapa. Son de lo mejor que se puede tener. A mi familia y, especialmente, a mi familia más cercana, Vicente, Adela y Adela (“abue”), su paciencia, ánimo, alegría insaciable y apoyo infinito.

Tabla de contenido

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Contexto de la investigación y objetivos.....	5
1.2. Sistemas de almacenamiento de energía.....	8
1.2.1. Sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.....	10
1.2.1.1. Pilas de combustible.....	10
1.2.1.2. Baterías de flujo.....	11
1.2.1.3. Baterías primarias.....	13
1.2.1.4. Baterías secundarias.....	15
1.2.1.4.1. Batería de Pb-ácido.....	15
1.2.1.4.2. Baterías de Ni-Cd y Ni-MH.....	16
1.2.1.4.3. Baterías recargables basadas en sodio.....	16
1.2.1.4.4. Baterías de metal e ion-Li.....	17
1.2.1.4.5. Categorías en el desarrollo tecnológico de las baterías ...	21
1.3. Importancia de la acumulación de energía en baterías.....	22
1.4. Definición electroquímica de las baterías.....	25
1.4.1. Aspectos cinéticos y termodinámicos.....	26
1.4.1.1. Condición de equilibrio	26
1.4.1.2. Condición de no equilibrio.....	28
1.4.2. Características fisicoquímicas de los electrolitos.....	33
1.4.3. Parámetros que definen a una batería.....	34
1.4.4. Factores generales que afectan al rendimiento de la batería.....	37
1.4.5. Factores específicos de cada componente que afectan al rendimiento de la batería.....	39
1.4.5.1. Electrolitos.....	39
1.4.5.2. Materiales electródicos.....	39
1.4.5.2.1. Tipos de reacciones redox.....	39
1.4.5.2.2. Requisitos que aseguran un buen funcionamiento de la batería.....	41
1.5. Baterías multivalentes.....	42
1.5.1. Baterías de metal e ion-Mg.....	45
1.5.1.1. Electrolitos para baterías de metal e ion-Mg.....	47
1.5.1.1.1. Sales de Mg.....	50
1.5.1.1.2. Reactivos de Grignard y organoboranos.....	50

1.5.1.1.3. Reactivos de Grignard y derivados en combinación con ácidos de Lewis.....	52
1.5.1.1.4. Aniones basados en oxígeno.....	54
1.5.1.1.5. Aniones basados en nitrógeno.....	57
1.5.1.1.6. Haluros como aniones.....	58
1.5.1.1.7. Borohidruros y derivados.....	60
1.5.1.1.8. Mg(TFSI) ₂	62
1.5.1.1.9. Electrolito acuoso.....	66
1.5.1.2. Cátodos para baterías de metal e ion-Mg.....	69
1.5.1.2.1. Fase de Chevrel.....	71
1.5.1.2.2. Compuestos laminares.....	73
1.5.1.2.3. Óxidos de manganeso.....	76
1.5.1.2.4. Espinelas de manganeso.....	78
1.5.1.2.5. Otros cátodos de intercalación.....	81
1.5.1.2.6. Mg-Azufre.....	83
1.5.1.3. Ánodos para baterías de metal e ion-Mg.....	84
1.5.1.3.1. Magnesio metálico y metales convencionales.....	84
1.5.1.3.2. Ánodos de intercalación.....	87
1.5.1.3.3. Ánodos de conversión.....	88
1.5.2. Baterías de metal e ion-Ca.....	89
1.5.2.1. Electrolitos líquidos para baterías de metal e ion-Ca.....	90
1.5.2.1.1. Medio orgánico.....	90
1.5.2.1.2. Medio acuoso.....	93
1.5.2.2. Cátodos para baterías de metal e ion-Ca.....	93
1.5.2.2.1. Cátodos en medio orgánico.....	95
1.5.2.2.2. Cátodos en medio acuoso.....	98
1.5.2.2.3. CaMn ₂ O ₄ y Ca ₂ MnO ₄	100
1.5.2.3. Ánodos para baterías de metal e ion-Ca.....	101
1.6. Bibliografía.....	103

Capítulo 2. Desarrollo experimental.....113

2.1. Técnicas de síntesis de materiales	117
2.1.1. Método sol-gel	117
2.1.1.1. Modificación de MgMn ₂ O ₄ con Co y Ni.....	119
2.1.2. Tratamiento ácido.....	120
2.1.3. Baño químico.....	120
2.1.3.1. Depósito en capas finas de Mn ₂ O ₃	120

2.2. Preparación de electrodos.....	122
2.3. Electrolitos empleados en la caracterización electroquímica.....	124
2.4. Celdas electroquímicas y trabajo en atmósfera inerte.....	125
2.5. Valoración coulombimétrica de Karl Fischer.....	129
2.6. Difracción de rayos X.....	130
2.7. Técnicas de caracterización microscópica.....	132
2.7.1. Microscopía electrónica de barrido y de emisión de campo.....	132
2.7.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	134
2.8. Técnicas de caracterización espectroscópica.....	135
2.8.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	135
2.8.1.1. Tratamiento de las muestras.....	136
2.8.2. Espectroscopía Raman.....	136
2.8.3. Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.....	138
2.8.4. Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible.....	139
2.8.5. Espectroscopía infrarroja.....	140
2.9. Técnicas de caracterización electroquímica.....	141
2.9.1. Voltametría cíclica.....	142
2.9.2. Cronopotenciometría galvanostática: carga-descarga.....	144
2.9.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	145
2.10. Técnicas acopladas.....	148
2.10.1. Espectroelectroquímica Raman.....	148
2.10.2. Espectroelectroquímica ultravioleta-visible.....	149
2.11. Bibliografía.....	151
Capítulo 3. Cátodos de espinela de magnesio y manganeso.....	153
3.1. Introducción.....	157
3.2. Caracterización.....	159
3.2.1. Difracción de rayos X.....	159
3.2.2. ICP-OES.....	161
3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	161
3.2.4. Espectroscopía Raman.....	162

3.3. Caracterización electroquímica de $MgMn_2O_4$ en $Mg(NO_3)_2$ (aq).....	163
3.3.1. $Mg(NO_3)_2$ frente a $MgCl_2$ como electrolito acuoso.....	163
3.3.2. Estudio de la inserción-desinserción de Mg en la estructura de la espinela.....	165
3.3.3. Análisis del proceso de inserción-desinserción de Mg.....	168
3.3.3.1. Análisis mediante espectroelectroquímica Raman.....	168
3.3.3.2. Análisis químico y estructural mediante XPS y DRX.....	171
3.3.3.3. Estudio de la morfología mediante FE-SEM.....	176
3.3.4. Estudio de la ciclabilidad de la espinela	178
3.3.5. Optimización de la respuesta electroquímica de $MgMn_2O_4$	182
3.3.5.1. Modificación de la espinela con Co o Ni.....	182
3.3.5.2. Sustratos carbonosos.....	187
3.4. Caracterización electroquímica de $MgMn_2O_4$ en $Ca(NO_3)_2$ (aq).....	190
3.4.1. Estudio de la inserción-desinserción de Ca	190
3.4.2. Estudio de la ciclabilidad.....	193
3.4.3. Efectos morfológicos y estructurales asociados al ciclado electroquímico.....	195
3.5. Comparación de la respuesta electroquímica de la espinela en las baterías de Mg y Ca.....	196
3.6. Discusión de los resultados.....	198
3.7. Conclusiones.....	201
3.8. Bibliografía.....	202

Capítulo 4. Óxidos ternarios de calcio y manganeso para baterías de magnesio y calcio.....205

4.1. Introducción.....	209
4.2. Caracterización.....	211
4.2.1. Difracción de rayos X.....	211
4.2.2. ICP-OES.....	212
4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	212
4.2.4. Espectroscopía Raman.....	213
4.3. Caracterización electroquímica de Ca-400 en $Ca(NO_3)_2$ y $Mg(NO_3)_2$	214
4.3.1. Estudio de la inserción-desinserción de Ca y Mg.....	214
4.3.2. Estudio del efecto del proceso de inserción-desinserción.....	217

4.3.2.1. Análisis químico mediante XPS.....	217
4.3.2.2. Análisis estructural mediante espectroelectroquímica Raman.....	222
4.3.2.3. Análisis morfológico mediante FE-SEM.....	223
4.3.3. Estudio de la ciclabilidad de Ca-400.....	225
4.4. Estudio de la ciclabilidad de Ca-500 en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	228
4.4.1. Estudio de la ciclabilidad de Ca-400, Ca-500 y Ca-800 en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	230
4.5. Discusión de los resultados.....	231
4.6. Conclusiones.....	234
4.7. Bibliografía.....	235

Capítulo 5. Espinela inversa de magnesio y manganeso y estructuras derivadas.....239

5.1. Introducción.....	243
5.2. Caracterización química y estructural de Mg_2MnO_4 y $\text{H}_{2x}\text{Mg}_{2-x}\text{MnO}_4$	245
5.2.1. Difracción de rayos X.....	245
5.2.2. ICP-OES y FRX.....	246
5.2.3. FTIRS y TG.....	247
5.2.4. Microscopía electrónica de transmisión.....	249
5.3. Estudio de la inserción-desinserción de Mg en MMO y HMMO.....	250
5.4. Estudio de la inserción-desinserción de Ca en HMMO.....	252
5.5. Análisis químico y morfológico de la inserción-desinserción de Mg en MMO y HMMO....	254
5.5.1. Análisis químico mediante XPS.....	254
5.5.1.1. MMO.....	254
5.5.1.2. HMMO.....	256
5.5.2. Análisis morfológico mediante FE-SEM.....	259
5.6. Estudio de la ciclabilidad de MMO y HMMO.....	261
5.6.1. Batería acuosa de magnesio.....	261
5.6.1.1. HMMO.....	261
5.6.1.2. MMO.....	263
5.6.1.3. Comparación de HMMO y MMO.....	265
5.6.2. Batería acuosa de calcio.....	267

5.7. Estudio de la respuesta electroquímica de HMMO en medio orgánico húmedo.....	269
5.7.1. Estudio de la ventana de estabilidad mediante CV.....	270
5.7.2. Estudio de la inserción-desinserción de Mg.....	270
5.7.3. Análisis químico y morfológico de la inserción-desinserción de Mg.....	271
5.7.3.1. Análisis químico mediante XPS.....	271
5.7.3.2. Análisis morfológico mediante FE-SEM.....	275
5.7.4. Ciclabilidad de HMMO.....	276
5.8. Comparación de la respuesta electroquímica de HMMO en medio acuoso y orgánico húmedo para las baterías de Mg.....	277
5.8.1. Resultados XPS.....	277
5.8.2. Carga-descarga.....	278
5.8.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	280
5.8.3.1. Circuito equivalente.....	281
5.9. Conclusiones.....	286
5.10. Bibliografía.....	287

Capítulo 6. Electrodo de óxido de manganeso (III) para baterías de Mg y Ca289

6.1. Introducción.....	293
6.2. Caracterización estructural y morfológica.....	293
6.3. Estudio de la respuesta electroquímica de Mn ₂ O ₃ en medio acuoso y orgánico húmedo.....	295
6.3.1. Electrolito de magnesio	295
6.3.2. Electrolito de calcio.....	298
6.3.3. Análisis morfológico de Mn ₂ O ₃ en medio acuoso.....	298
6.4. Estudio de la inserción-desinserción de Mg mediante la técnica espectroelectroquímica UV-vis	301
6.5. Discusión de los resultados.....	303
6.6. Conclusiones.....	305
6.7. Bibliografía.....	306

Capítulo 7. Estudio comparativo de los óxidos basados en manganeso sintetizados	307
7.1. Introducción	311
7.2. Importancia de la aplicación de una estandarización.....	311
7.3. Comparación entre la respuesta de capacidad de los distintos materiales sintetizados para la inserción-desinserción de Mg.....	312
7.3.1. Comparación con los resultados publicados en bibliografía.....	314
7.3.1.1. Medio acuoso.....	314
7.3.1.2. Medio orgánico.....	316
7.4. Comparación entre la respuesta de capacidad de los distintos materiales sintetizados para la inserción-desinserción de Ca.....	318
7.4.1. Comparación con los resultados publicados en bibliografía.....	319
7.5. Cálculo de un nuevo parámetro para analizar la respuesta de capacidad con el ciclado.....	320
7.6. Conclusiones.....	324
7.7. Bibliografía	325
Conclusiones.....	327
Lista de abreviaturas y símbolos.....	333
Contribuciones científicas.....	339

Capítulo 1

Introducción

1.1. Contexto de la investigación y objetivos.....	5
1.2. Sistemas de almacenamiento de energía.....	8
1.2.1. Sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.....	10
1.2.1.1. Pilas de combustible.....	10
1.2.1.2. Baterías de flujo.....	11
1.2.1.3. Baterías primarias.....	13
1.2.1.4. Baterías secundarias.....	15
1.2.1.4.1. Batería de Pb-ácido.....	15
1.2.1.4.2. Baterías de Ni-Cd y Ni-MH.....	16
1.2.1.4.3. Baterías recargables basadas en sodio.....	16
1.2.1.4.4. Baterías de metal e ion-Li.....	17
1.2.1.4.5. Categorías en el desarrollo tecnológico de las baterías ...	21
1.3. Importancia de la acumulación de energía en baterías.....	22
1.4. Definición electroquímica de las baterías.....	25
1.4.1. Aspectos cinéticos y termodinámicos.....	26
1.4.1.1. Condición de equilibrio	26
1.4.1.2. Condición de no equilibrio.....	28
1.4.2. Características fisicoquímicas de los electrolitos.....	33
1.4.3. Parámetros que definen a una batería.....	34
1.4.4. Factores generales que afectan al rendimiento de la batería.....	37
1.4.5. Factores específicos de cada componente que afectan al rendimiento de la batería.....	39
1.4.5.1. Electrolitos.....	39
1.4.5.2. Materiales electródicos.....	39
1.4.5.2.1. Tipos de reacciones redox.....	39
1.4.5.2.2. Requisitos que aseguran un buen funcionamiento de la batería.....	41
1.5. Baterías multivalentes.....	42
1.5.1. Baterías de metal e ion-Mg.....	45
1.5.1.1. Electrolitos para baterías de metal e ion-Mg.....	47
1.5.1.1.1. Sales de Mg.....	50
1.5.1.1.2. Reactivos de Grignard y organoboranos.....	50
1.5.1.1.3. Reactivos de Grignard y derivados en combinación con ácidos de Lewis.....	52
1.5.1.1.4. Aniones basados en oxígeno.....	54
1.5.1.1.5. Aniones basados en nitrógeno.....	57
1.5.1.1.6. Haluros como aniones.....	58

1.5.1.1.7. Borohidruros y derivados.....	60
1.5.1.1.8. Mg(TFSI) ₂	62
1.5.1.1.9. Electrolito acuoso.....	66
1.5.1.2. Cátodos para baterías de metal e ion-Mg.....	69
1.5.1.2.1. Fase de Chevrel.....	71
1.5.1.2.2. Compuestos laminares.....	73
1.5.1.2.3. Óxidos de manganeso.....	76
1.5.1.2.4. Espinelas de manganeso.....	78
1.5.1.2.5. Otros cátodos de intercalación.....	81
1.5.1.2.6. Mg-Azufre.....	83
1.5.1.3. Ánodos para baterías de metal e ion-Mg.....	84
1.5.1.3.1. Magnesio metálico y metales convencionales.....	84
1.5.1.3.2. Ánodos de intercalación.....	87
1.5.1.3.3. Ánodos de conversión.....	88
1.5.2. Baterías de metal e ion-Ca.....	89
1.5.2.1. Electrolitos líquidos para baterías de metal e ion-Ca.....	90
1.5.2.1.1. Medio orgánico.....	90
1.5.2.1.2. Medio acuoso.....	93
1.5.2.2. Cátodos para baterías de metal e ion-Ca.....	93
1.5.2.2.1. Cátodos en medio orgánico.....	95
1.5.2.2.2. Cátodos en medio acuoso.....	98
1.5.2.2.3. CaMn ₂ O ₄ y Ca ₂ MnO ₄	100
1.5.2.3. Ánodos para baterías de metal e ion-Ca.....	101
1.6. Bibliografía.....	103

1.1. Contexto de la investigación y objetivos

La demanda de energía ha aumentado en las últimas décadas debido al incremento de la población mundial y a los cambios en los hábitos de consumo. Se calcula que se duplicará para el año 2050 y se triplicará para finales de siglo. La sociedad actual se está adentrando en un mundo altamente tecnológico donde la mayoría de las funciones y servicios van a depender de la energía eléctrica para poder realizarlos.

En el año 1990, las fuentes de energía principales a nivel mundial eran el carbón, el gas natural y el petróleo. Actualmente, la mayor parte de la energía que se genera a nivel global sigue procediendo de esas tres fuentes de energía no renovables. No obstante, la contribución de las energías renovables ha aumentado en los últimos años a causa del pronóstico de agotamiento de las fuentes de energía no renovables y de los efectos perjudiciales que éstas provocan en el medio ambiente y en la salud de las personas (figura 1.1).

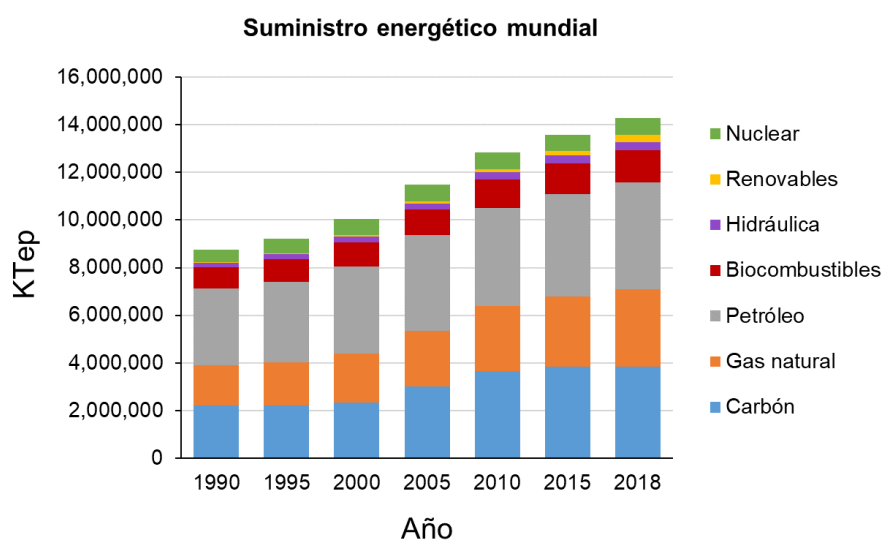


Figura 1.1. Suministro energético mundial. Agencia internacional de la energía (<https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TPESbySource>).

En años anteriores, se predijo que las reservas de combustibles fósiles se podrían agotar para el año 2050. No obstante, las reservas mundiales de petróleo han aumentado en un 27% desde el año 2003 al año 2019. Esto se debe a la implantación del fracking (fracturación hidráulica) como técnica de extracción de petróleo. Esta técnica permite el acceso a reservas de gas y petróleo a las que anteriormente no se podía acceder mediante las técnicas convencionales. No obstante, reduce la energía neta contenida en los combustibles fósiles, ya que se debe emplear mayor energía para su extracción.^[1] Además, la utilización de fuentes de energía no renovables como el carbón, el petróleo y el gas natural contribuyen en gran medida al efecto invernadero del planeta Tierra. El gas principal resultante de la quema de combustibles fósiles es el CO₂, que junto con el metano, son los gases principales que producen el efecto invernadero.^[2]

Las consecuencias del aumento de la temperatura global del planeta Tierra se pronostica que podrían ser desastrosas, tanto para la vida humana como para la vida animal y vegetal. De hecho, hoy en día, ya se pueden observar algunos de los efectos como, por ejemplo, el derretimiento progresivo de los casquetes polares. El aumento del nivel del mar supone un riesgo para las ciudades costeras, las cuales podrían quedar inundadas en un futuro. Se prevé que, a partir del año 2050, se podrían inundar regiones costeras en las que hoy en día habitan 300 millones de personas. Uno de los continentes que se espera que quede más afectado por la subida del nivel del mar es Asia.^[3] En el caso de España, la región de mayor riesgo de inundación es el parque nacional de Doñana. Por ello, los gobiernos de distintos países del mundo se reunieron y firmaron el acuerdo de París en el año 2015. En él, se establecía el compromiso de los países firmantes a limitar el aumento de la temperatura global por debajo de 2°C, preferiblemente a 1.5°C, en comparación con los niveles preindustriales. Además del acuerdo de París, a nivel europeo también se han tomado medidas para reducir el calentamiento global. Uno de los proyectos que se están llevando a cabo es el Pacto Verde Europeo. El objetivo del pacto es que las economías y las sociedades europeas sean climáticamente neutras en el año 2050. Para ello, la unión europea ha establecido un plan de transición energética en el que proponen distintos objetivos a alcanzar, entre ellos están: (1) Predominancia de las energías renovables como fuentes de energía. Se prevé aumentar la capacidad de producción eólica marina de Europa de su nivel actual de 12 GW, a como mínimo 60 GW para el año 2030 y a 300 GW para el año 2050. (2) Reducir las emisiones de metano. (3) Aumentar la eficiencia energética. (4) Desarrollo de baterías de alto rendimiento, seguras y más sostenibles a lo largo de todo su ciclo de vida.

Dada la necesidad actual de desarrollar baterías más sostenibles y seguras, la presente tesis doctoral está enfocada en el estudio de baterías multivalentes recargables de magnesio y calcio. La investigación se ha centrado en el estudio de materiales catódicos basados en óxidos de manganeso debido a que el manganeso es uno de los metales de transición más abundantes de la corteza terrestre y posee diversos estados de oxidación.

Los **objetivos** de la presente tesis doctoral son:

- Sintetizar diferentes materiales basados en óxidos de manganeso mediante los métodos sol-gel y de baño químico para estudiar su respuesta electroquímica en las baterías recargables de magnesio y calcio. Los materiales sintetizados a través del método sol-gel son: MgMn_2O_4 , $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$, Mg_2MnO_4 y $\text{H}_{3.96}\text{Mg}_{0.017}\text{MnO}_{4\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HMMO). El material sintetizado mediante el baño químico es el Mn_2O_3 . Para realizar el estudio se han empleado electrolitos acuosos y electrolitos orgánicos húmedos.
- Estudiar la viabilidad de los diferentes materiales sintetizados como cátodos para las baterías recargables de magnesio y de calcio y profundizar en los distintos tipos de reacciones que se pueden producir al oxidarlos o reducirlos. Para ello, la investigación

se ha centrado en realizar estudios comparativos en dos bloques distintos, que consisten en:

- Comparar la respuesta electroquímica de los distintos materiales sintetizados en las baterías de magnesio por un lado y en las de calcio por otro. Comparando los distintos materiales sintetizados para un mismo tipo de batería podemos obtener información acerca de qué tipo de estructura facilita la inserción-desinserción de magnesio o de calcio. Los materiales sintetizados presentan diversos tipos de estructuras como: espinela normal tetragonal (MgMn_2O_4), espinela inversa (Mg_2MnO_4) y estructuras con bajo grado de cristalinidad como $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$ y HMMO ($\text{H}_{3.96}\text{Mg}_{0.017}\text{MnO}_{4\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$).
- Comparar la respuesta electroquímica de un mismo material en presencia de un electrolito de magnesio y un electrolito de calcio. Con esta comparación se pueden obtener conclusiones acerca del tipo de reacciones que sufren los materiales dependiendo del tipo de catión a insertar.
- Utilizar las técnicas electroquímicas (CV y carga-descarga) junto con la técnica espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la microscopía electrónica de emisión de campo (FE-SEM) para explicar qué tipos de reacciones se pueden producir en los distintos materiales al someterlos a ciclos de carga-descarga.
- Emplear técnicas acopladas como la espectroelectroquímica Raman y la espectroelectroquímica UV-visible para estudiar la evolución de los materiales cuando se someten a un ciclado electroquímico.

1.2. Sistemas de almacenamiento de energía

Los sistemas de almacenamiento de energía (SAE) son sistemas capaces de almacenar energía eléctrica transformándola en otro tipo de energía como, por ejemplo: energía química contenida en los enlaces de las moléculas, energía cinética, energía potencial, etc. Esta energía almacenada se vuelve a transformar en energía eléctrica cuando se requiere. Los sistemas de almacenamiento de energía se pueden clasificar principalmente en 5 grupos en función del tipo de energía en el que se transforma la energía eléctrica para su almacenamiento, ellos son: sistemas químicos, electroquímicos, eléctricos, mecánicos y térmicos.^[4]

El rango de aplicabilidad de los SAE es muy variado, ya que existe una gran cantidad de sistemas de almacenamiento con características muy distintas entre sí (figura 1.2). Las aplicaciones principales se pueden clasificar según el grado de escalado y según la portabilidad, es decir, según si son para aplicaciones estáticas o móviles. Las características principales de los SAE son: los costes de producción y almacenamiento, el impacto medioambiental, la densidad de energía, la potencia, los ciclos de vida, el tiempo de respuesta, la eficiencia y la autodescarga. En función de estas características, los sistemas se utilizarán en unas aplicaciones u otras.

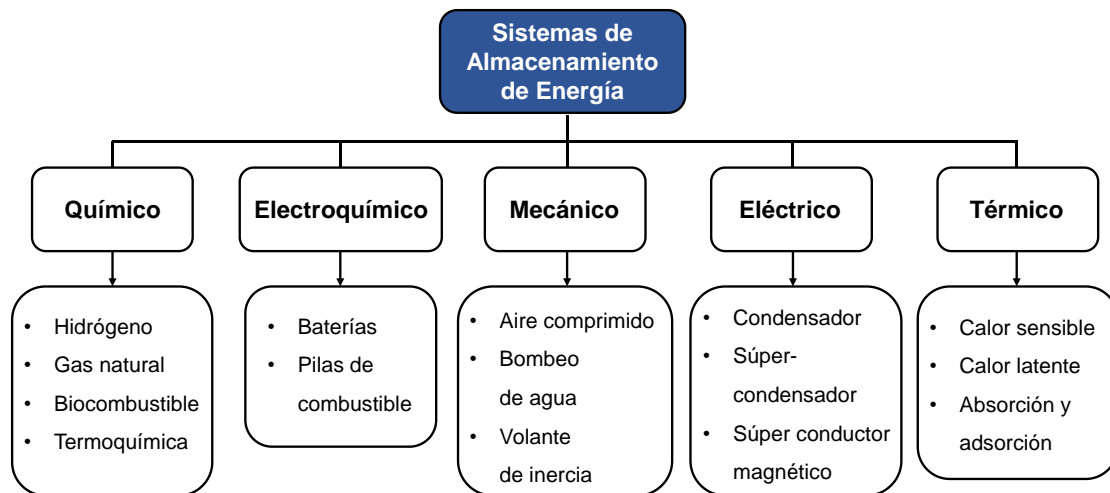


Figura 1.2. Clasificación de los sistemas de almacenamiento de energía (SAE).

En la tabla 1.1 se realiza una comparación de algunas características de los distintos sistemas de almacenamiento de energía. Como se puede observar, los sistemas que proporcionan mayor potencia y capacidad en MW·h son el sistema de bombeo de agua y el de aire comprimido. Además, estos sistemas son capaces de acumular la energía durante largos periodos de tiempo debido a su bajo porcentaje de autodescarga. Otra característica importante es que el bombeo de agua es uno de los sistemas más baratos de almacenamiento de energía, junto con las baterías de Na-S, las baterías de plomo-ácido y las baterías de ion litio. Por ello,

tanto el sistema de bombeo de agua como el de aire comprimido, se utilizan actualmente para aplicaciones a gran escala. No obstante, las desventajas de estos sistemas es que, en el caso del bombeo de agua, su construcción supone un gran impacto para el medio ambiente, mientras que en el caso del aire comprimido, la desventaja principal es que no se puede instalar en cualquier localización, al igual que el bombeo de agua.^[5]

Los sistemas como los volantes de inercia, las baterías y los condensadores (supercondensadores y superconductores magnéticos) se utilizan comúnmente para aplicaciones de escala intermedia y pequeña. Una de las características principales de estos sistemas es que el tiempo de respuesta es muy rápido. Por ello, estos sistemas se emplean en aquellas aplicaciones que requieran calidad en el suministro de la energía. Sin embargo, los volantes, los condensadores, los supercondensadores y los superconductores magnéticos presentan un elevado porcentaje de autodescarga. Por ello, la energía no se puede almacenar en estos sistemas durante largos periodos de tiempo. En el caso de las baterías, el porcentaje de autodescarga es muy bajo. La batería que presenta mayor porcentaje de autodescarga es la de Na-S.

Las baterías también se pueden utilizar para almacenar energía en aplicaciones a gran escala. Sin embargo, se hace necesaria la investigación en baterías más respetuosas con el medio ambiente y de menor coste que las disponibles en la actualidad (p.ej. ion litio) para que la alta penetración que se espera de las fuentes de energía renovables en la red eléctrica en un futuro sea posible.

Tabla 1.1. Comparación de las características de los sistemas de almacenamiento de energía.^{[4],[5]}

Tipo de sistema de almacenamiento energético	Sistema de almacenamiento	Energía (MW-h)	Potencia (MW)	Eficiencia (%)
Electroquímico	Pb-ácido	0.25-50	<100	<85
	Na-S	<300	<50	<80
	Ion-Li	0.25-25	<100	<90
Mecánico	Aire comprimido	250-2700	50-135	<55
	Bombeo de agua	5000-14000	500-1400	<75
	Volante de inercia	<10	<20	<85
Eléctrico	Condensador	0.1-0.5	<1	<95
	Súper conductor magnético	1-3	<10	<95
Térmico	Térmico	<350	<50	<90

A continuación, vamos a describir los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía, ya que en ellos se encuentran integradas las baterías.

1.2.1. Sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía

La electroquímica nace como ciencia con la publicación de la pila de Volta en el año 1800. La pila de Volta está formada por un electrodo negativo de Zn y un electrodo positivo de Cu. El electrolito utilizado es una sal embebida en un papel separador. La creación de la pila de Volta supuso el punto de partida de la investigación en Electroquímica (incluidos los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía) y en Electricidad. Los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía son aquellos que convierten la energía eléctrica en energía química y viceversa, a través de reacciones redox en las que se produce un intercambio de electrones. Los sistemas electroquímicos se pueden clasificar en 4 grupos principalmente atendiendo a la naturaleza de las reacciones químicas que se llevan a cabo y a las características estructurales y de diseño de los dispositivos, ellos son: las pilas de combustible, las baterías de flujo, las baterías primarias y las secundarias. Algunos autores incluyen a los supercondensadores como sistemas de almacenamiento electroquímico.^[5]

1.2.1.1. Pilas de combustible

Las pilas de combustible, pese a no ser estrictamente dispositivos de almacenamiento de energía, sino de conversión y generación, presentan una gran semejanza con estos sistemas. Las pilas de combustible están formadas por un ánodo, un cátodo y, habitualmente, un electrolito compuesto por una membrana polimérica que permite el paso de los iones hacia el cátodo. En el proceso anódico, el combustible penetra en la celda y se oxida, liberando así electrones e iones. Los electrones pasan a circular por el circuito externo, generando así una corriente eléctrica, mientras que los iones migran hacia el compartimento catódico a través de la membrana polimérica. En el cátodo, se produce la reducción del oxígeno con la participación de los iones y electrones.

Como se puede observar, las celdas de combustible guardan gran semejanza con las baterías. Sin embargo, en ellas no se puede producir la recarga, la generación de la energía eléctrica depende del suministro de los combustibles. Cuando el suministro de los combustibles se interrumpe, la energía deja de generarse. La pila de combustible más común es la que utiliza hidrógeno como combustible. Sin embargo, también existen otros tipos de pilas en las que el combustible es el metanol, el metano, el etanol o el ácido fórmico. En la figura 1.3 se muestra un ejemplo de la pila de combustible de hidrógeno. Las celdas de combustible principales son: la celda de membrana de electrolito polimérico, la celda de ácido fosfórico y la celda de óxidos sólidos. La eficiencia energética de estos dispositivos está entre el 40-65%. Sin embargo, si el calor generado es capturado, la eficiencia asciende por encima del 85%. Una de las desventajas principales de estos sistemas es su elevado coste de comercialización. Las aplicaciones más importantes de estos dispositivos están en el ámbito de las aplicaciones estáticas. Las celdas de combustible actúan como apoyo energético a otras fuentes de energía (baterías o

supercondensadores). Actualmente, también se está estudiando su implementación en el sector de la movilidad como, por ejemplo, en coches, autobuses, etc.^[6]

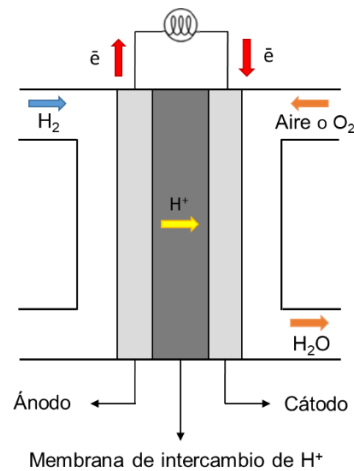


Figura 1.3. Representación esquemática de una pila de combustible de hidrógeno.

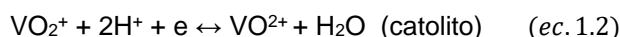
1.2.1.2. Baterías de flujo

Las baterías de flujo redox son sistemas de almacenamiento electroquímico candidatos a ocupar aquellas aplicaciones estáticas de almacenamiento de larga duración debido a su bajo coste y al elevado número de ciclos que son capaces de realizar antes de que la eficiencia de la batería disminuya. Además, el diseño particular de las baterías de flujo les confiere ciertas ventajas como: flexibilidad estructural, facilidad para el escalado y mantenimiento moderado. Las baterías de flujo están formadas por tres componentes principales: los tanques de almacenamiento de los electrolitos, las celdas electroquímicas y el sistema de recirculación de las disoluciones. A diferencia de las baterías convencionales, los electrolitos están ubicados en el exterior de la celda electroquímica, en tanques de almacenamiento, y las especies activas se encuentran disueltas en los electrolitos. El funcionamiento de una batería de flujo redox consiste en bombear el electrolito hacia los compartimentos del anolito y del catolito para que se produzca la conversión electroquímica. Durante el proceso de descarga se produce la oxidación del anolito y la reducción del catolito. En el proceso de carga, ocurren las reacciones opuestas. El tamaño del compartimento de la celda electroquímica determina la potencia de las baterías, mientras que la energía total está determinada por la cantidad de electrolito almacenado en los tanques. Los tipos principales de baterías comerciales de flujo redox son: la batería de vanadio, la de bromuro-zinc y la de polisulfuro-bromuro.

La batería de vanadio puede almacenar densidades de energía entre 25-35 W·h·L⁻¹ y los ciclos de carga-descarga que pueden soportar están entre 15,000-20,000 ciclos. El potencial de la celda se sitúa alrededor de 1.4 V.^[7] La batería de bromuro-zinc presenta una energía específica

entre 60-85 W·h·kg⁻¹ y un voltaje de celda teórico de 1.85 V. Además, en este tipo de celda el electrolito no sufre procesos de envejecimiento. Por ello, el tiempo de vida de la batería puede estar entre 11 y 14 años.^{[8],[9]} La batería de polisulfuro-bromuro puede alcanzar un potencial de celda de alrededor de 1.5 V.^[10]

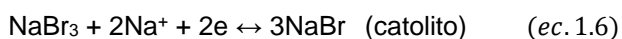
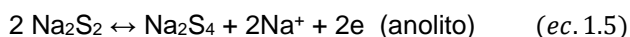
Semirreacciones de la batería de flujo de vanadio



Semirreacciones de la batería de flujo de bromuro-zinc



Semirreacciones de la batería de flujo de polisulfuro-bromuro



Actualmente, la investigación en baterías de flujo se centra en pares redox orgánicos en disolventes acuosos y orgánicos. La principal ventaja que presentan los compuestos orgánicos frente a los inorgánicos es que se pueden modificar las propiedades electroquímicas (potenciales redox, solubilidad, estabilidad, etc.) del material orgánico mediante cambios en los sustituyentes de las moléculas. Además, algunos compuestos orgánicos son capaces de llevar a cabo reacciones redox multielectrónicas. Los principales compuestos orgánicos en los que se está investigando son los pertenecientes al grupo de las quinonas, quinoxalinas, las bipyridinas, los ferrocenos y radicales nitroxilos. Uno de los prototipos más prometedores es el formado por un derivado de las quinoxalinas como anolito (DHPS) y, como catolito, por una disolución de hexacianoferrato(II) de potasio (DHPS/K₄[Fe(CN)₆]).^[11] Este sistema es capaz de liberar 1.4 V, posee una retención de la capacidad del 99.98% a los 500 ciclos a 100 mA·cm⁻² y alcanza una capacidad de 67 mA·h·cm⁻³.

1.2.1.3. Baterías primarias

Las baterías primarias son dispositivos que liberan energía eléctrica a partir de la energía química contenida en sus componentes. A diferencia de las baterías recargables, las baterías primarias no se pueden recargar. El rango de aplicaciones de las baterías primarias es muy variado debido a su versatilidad en el diseño. Las aplicaciones más conocidas son: controladores remotos (mandos a distancia, emisoras, etc.), audífonos, equipos audiovisuales, linternas, juguetes, etc. Al igual que las baterías recargables, las baterías primarias están formadas por un ánodo, un cátodo y un electrolito. Las baterías primarias se pueden clasificar en dos tipos distintos en función de la naturaleza del electrolito: electrolito acuoso y no acuoso. En la tabla 1.2 se presentan las baterías primarias más comunes de medio acuoso, y en la tabla 1.3, las baterías de medio orgánico.

Como se ha mencionado anteriormente, la primera batería primaria capaz de proporcionar energía eléctrica fue creada por el físico Alessandro Volta. La pila estaba formada por un ánodo de zinc, un cátodo de cobre y por una mezcla de H_2SO_4 y NaCl en medio acuoso como electrolito. Más adelante, en 1836 el científico británico John Frederic Daniell creó la pila que lleva su nombre, la pila Daniell. La pila estaba formada por un ánodo de zinc y un cátodo de cobre, los cuales estaban sumergidos en dos disoluciones separadas de sulfato de zinc y de sulfato de cobre. Ambas disoluciones estaban comunicadas entre sí por un puente salino de KCl para equilibrar las cargas. La pila Daniel supuso un avance, ya que eliminaba algunas limitaciones de la pila de Volta como la formación de burbujas de hidrógeno.^[12]

Las baterías primarias que han tenido mayor aplicación comercial en la primera mitad del siglo XX son las baterías de zinc-carbono, también conocidas como “dry cells”. Existen dos tipos de pilas zinc-carbono, la conocida como pila Leclanché y la pila de cloruro de zinc. La pila Leclanché fue creada por el ingeniero y químico francés Georges Leclanché en el año 1866. La batería está formada por un ánodo de zinc, una mezcla de cloruro de amonio y ZnCl_2 como electrolito y por un cátodo de carbono y MnO_2 . El voltaje de la pila en condiciones normales es de 1.0 V. Leclanché mejoró la pila sustituyendo el electrolito líquido por un electrolito más viscoso mediante gelificantes y óxido de zinc, dando lugar a la primera pila seca. Una serie de mejoras tecnológicas dieron lugar a lo que se conoce como batería de cloruro de zinc, cuya química es muy similar a la de la batería Leclanché. La rápida comercialización de estas baterías fue posible gracias a su bajo coste. Sin embargo, hacia finales del siglo XX, las baterías de zinc-carbono fueron poco a poco reemplazadas por las baterías alcalinas, ya que éstas tenían un tiempo de vida más largo.^[13] El creador de la pila alcalina fue el ingeniero químico canadiense Lewis Urry, que trabajaba en la empresa de baterías Eveready. Actualmente, la empresa se conoce como Energizer. La pila alcalina está formada por un ánodo de zinc, un cátodo de MnO_2 y un electrolito alcalino de KOH .^[14]

Tabla 1.2. Baterías primarias basadas en electrolitos acuosos.

Ánodo	Cátodo	Voltaje de celda (V)
Zn	MnO ₂	1.6
Zn	O ₂	1.4
Zn	Ag ₂ O	1.6
Zn	HgO	1.35
Mg	MnO ₂	1.9
Mg	O ₂	1.6-1.9
Cd	HgO	0.9

El desarrollo de las baterías primarias de litio comenzó a partir del descubrimiento de que el litio metálico era estable en electrolitos no apróticos como, por ejemplo, los basados en SO₂ o el electrolito formado por la sal LiClO₄ disuelta en carbonato de propileno.^[15] La estabilidad del litio metálico se debe a la formación de una capa pasiva que previene el contacto directo entre el litio y el electrolito. Además, permite la conducción iónica de los iones litio a través de ella. A este tipo de capa se le denomina SEI ("solid electrolyte interface"). La fabricación y la comercialización de las baterías primarias de litio se produjo en la década de 1960.^[16] En la tabla 1.3, se incluyen algunas de las principales baterías de litio primarias. Como se puede observar, el rango de voltaje que son capaces de proporcionar se sitúa entre 1.8 y 3.6 V. Las baterías primarias de litio no han tenido buena penetración en el mercado debido al riesgo que conlleva la utilización de litio metálico.^[17]

Tabla 1.3. Baterías primarias basadas en electrolitos orgánicos.

Ánodo	Cátodo	Voltaje de celda (V)
Li	MnO ₂	3.0-3.5
Li	CF _x	3.0
Li	O ₂	3.35
Li	SO ₂	3.0
Li	SOCl ₂	3.6
Li	I ₂	2.8
Li	Ag ₂ V ₄ O ₁₁	1.8-3.2
Li	FeS, FeS ₂	1.8

1.2.1.4. Baterías secundarias

Las baterías secundarias, al igual que las baterías primarias, liberan energía eléctrica a partir de la energía química contenida en sus componentes. En este caso, las baterías se pueden recargar, ya que las reacciones redox involucradas son reversibles. Como hemos comentado anteriormente, las baterías secundarias presentan multitud de aplicaciones a pequeña, intermedia y gran escala. Además, también se pueden utilizar para aplicaciones estáticas o móviles, como los vehículos eléctricos. Los tipos de baterías secundarias de mayor penetración en el mercado son: la batería de plomo-ácido, la de níquel-cadmio, la de níquel-hidruro metálico y la batería de ion litio. En la tabla 1.4 se resumen las características electroquímicas de cada tipo de batería.

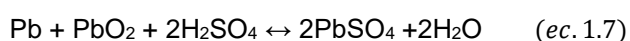
Tabla 1.4. Resumen de las características de los principales tipos de baterías comerciales.

Tipo de batería	Voltaje de la célula (V)	Energía específica (W·h·kg ⁻¹)	Densidad de energía (W·h·dm ⁻³)	Potencia específica (W·kg ⁻¹)	Ciclos de vida
Plomo/ácido	2.1	30-40	60-75	180	500-800
Ni-Cd	1.2	40-60	50-150	150	~2000
Ni-MH	1.2	60-120	140-300	250-1000	500-1000
Na-S	2.0	110-150	367	115	2500
ZEBRA	2.6	90-120	-	150-180	~1450
Ion-Li	3.7-4.1	150-250	350-700	250-340*	<5000

* Electrodo de la batería de ion-Li: Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂/grafito.

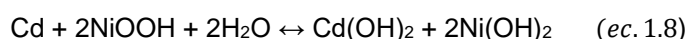
1.2.1.4.1. Batería de Pb-ácido

La batería de plomo-ácido fue creada en 1859 por Gaston Planté. La batería está formada por un electrodo positivo de PbO₂, un electrodo negativo de plomo poroso y por un electrolito de ácido sulfúrico. Las baterías de plomo-ácido se utilizan para diversas aplicaciones, entre las más destacadas se encuentra su uso en el sector automovilístico.^[18] La gran aplicabilidad de estas baterías se debe a que existen múltiples diseños entre los que se puede elegir dependiendo de los requerimientos energéticos. Como se puede observar en la tabla 1.4, la batería de plomo-ácido es la que posee menores valores de energía específica y de densidad de energía de entre las baterías comerciales. La mayor dificultad de este tipo de baterías se encuentra en la transferencia de carga en el electrodo negativo y en la generación de hidrógeno. En los últimos años, con el objetivo de mejorar las propiedades de la batería, se ha introducido carbón al electrodo de PbO₂. El resultado de ello es una mejora en la eficiencia de la celda y en el tiempo de vida útil de la batería.^[19] La reacción global de la batería es:

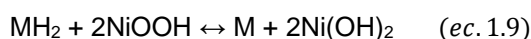


1.2.1.4.2. Baterías de Ni-Cd y Ni-MH

Las baterías de níquel-cadmio se comenzaron a fabricar en 1909. Están compuestas por un electrodo positivo de oxihidróxido de níquel (NiOOH)/Ni(OH)₂ y por un electrodo negativo de Cd metálico. El electrolito utilizado es una disolución de hidróxido potásico. Este tipo de batería se encuentra disponible en distintos diseños, ya que a lo largo de su historia el diseño inicial fue modificándose para obtener mayores densidades de energía. La batería de níquel-cadmio se utilizó y se utiliza en distintas aplicaciones como, por ejemplo: arranque de motores, en el sector aeronáutico, etc. Entre las ventajas de esta batería destaca su larga vida útil, puede soportar alrededor de 2000 ciclos, y su escaso mantenimiento. Sin embargo, presenta la limitación de que el coste de las baterías es elevado debido a que el cadmio es un metal poco abundante en la corteza terrestre. Además, es un metal perjudicial para el medio ambiente. La eficiencia de la batería se sitúa en torno al 70-75% y su reacción global es la siguiente:



Las baterías de níquel-hidruro metálico son similares a las de níquel-cadmio. La principal diferencia es que en las baterías de níquel-hidruro metálico se utiliza hidrógeno absorbido en una aleación metálica como electrodo negativo, mientras que en las de níquel-cadmio, el electrodo negativo es cadmio metálico. La energía específica, la densidad de energía y la potencia liberada por la batería de níquel-hidruro metálico es mayor que la que libera una batería de níquel-cadmio (tabla 1.4). Por este motivo, la batería de níquel-hidruro metálico reemplazó a la batería de níquel-cadmio en los teléfonos móviles, ordenadores y otros dispositivos electrónicos.^[20] Una de sus mayores aplicaciones es su utilización como batería recargable en vehículos híbridos.^[21] La reacción global de la batería es:



1.2.1.4.3. Baterías recargables basadas en sodio

Las baterías recargables de sodio comerciales se pueden dividir en dos grupos principalmente, las baterías de alta temperatura de Na-S y las baterías ZEBRA. Las baterías de sodio se caracterizan por presentar una elevada energía específica teórica debido a la alta solubilidad de sus componentes activos. Además, ofrecen un precio competitivo para poder ser utilizadas en aplicaciones a gran escala.

Las baterías de Na-S se comercializaron por primera vez en el año 2003 de la mano de las compañías japonesas NGK y TEPCO. Las baterías de Na-S se pueden dividir en tres grupos distintos dependiendo de la temperatura de operación: mayor de 300°C, entre 100-200°C y a temperatura ambiente. Las baterías a temperatura intermedia y a temperatura ambiente están

en fase de desarrollo.^{[22],[23]} La batería de Na-S que se comercializa actualmente es la batería de alta temperatura. El rango de temperatura óptimo se encuentra entre 300 y 340°C. Están formadas principalmente por un electrodo negativo de sodio líquido, un electrodo positivo de azufre fundido y un electrolito cerámico de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los principales inconvenientes que presenta este tipo de batería son la elevada reactividad de sus componentes debido a la alta temperatura de operación y la pérdida de reversibilidad a causa de la insolubilidad de los polisulfuros de bajo grado (Na_2S_x ; $x < 3$).^[24]

Estas baterías se caracterizan por tener una energía específica teórica de $760 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. La energía específica y la densidad de energía que son capaces de liberar las celdas de Na-S es de $110\text{-}150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $367 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. La eficiencia energética de la batería se sitúa entre 75-90% y la vida útil que puede alcanzar es de 2500 ciclos de carga-descarga. El voltaje de celda de la batería es de 2.0 V aproximadamente. Dadas sus propiedades, estas baterías tienen potencial para aplicarse en la acumulación de energía procedente de fuentes renovables.^{[25],[26]}

Las baterías ZEBRA (“Zero Emission Battery Research Activity”) se comercializan y se desarrollan actualmente por la empresa SoNick. La primera batería ZEBRA se comercializó en el año 1978. Al igual que las baterías de Na-S comerciales, las baterías ZEBRA trabajan a alta temperatura (270-350°C). La batería está formada por un electrodo negativo de Na metálico, un electrodo positivo de NiCl_2 y $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ como electrolito de estado sólido.^[27] La reacción global de la celda es la siguiente:



Las baterías ZEBRA se caracterizan por proporcionar un voltaje mayor que las celdas de Na-S, 2.58 V frente a 2.0 V (Na-S). La energía específica teórica que estas baterías son capaces de proporcionar es de $788 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, muy similar a la energía teórica de las baterías de Na-S. La energía y la potencia específica se sitúa entre $90\text{-}120 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ y entre $150\text{-}180 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente. La vida útil de la batería ronda los 1450 ciclos de carga-descarga. Al igual que en el caso de las baterías de Na-S, estas baterías se podrían utilizar en la acumulación de energía a gran escala.^{[28],[29]}

1.2.1.4.4. Baterías de metal e ion-Li

Actualmente, la batería comercial que presenta mejores prestaciones en dispositivos electrónicos portátiles y en vehículos eléctricos es la batería de ion litio, ya que posee mayor voltaje de operación, mayor energía específica, mayor densidad de energía y mayor potencia específica (tabla 1.4). En la década de 1970 se observó por primera vez la inserción reversible de especies (iones y moléculas orgánicas) en el interior de sólidos sin que su estructura se viera modificada. Gracias a este descubrimiento, las baterías recargables de litio comenzaron a desarrollarse. Existen dos tipos principales de baterías de litio, las baterías de metal litio y las de

ion litio. En las baterías de metal litio, el ánodo está compuesto por litio metálico, mientras que en el caso de la batería de ion, el ánodo está formado por un material de intercalación, de conversión o capacitivo. La batería de metal litio posee mayor voltaje de celda y, por lo tanto, mayor energía y potencia específica que las baterías de ion litio. Este hecho se debe a que el litio metálico posee un potencial de reducción muy negativo. Sin embargo, las baterías de metal litio presentan serias limitaciones debido a la formación de dendritas durante el depósito de Li. Por ello, hoy en día, el mercado de baterías de litio recargable está dominado por las baterías de ion litio.

La primera batería recargable de metal litio se comercializó en la década de 1980. La batería estaba formada por un ánodo de litio, un cátodo de MoS_2 y un electrolito compuesto por la sal LiAsF_6 disuelta en una mezcla de PC y EC en proporción 1:1.^[30] El voltaje de la batería estaba entre 1.3-2.3 V y la energía específica entre $60\text{-}65 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ dependiendo de las condiciones de uso. A la batería de MoS_2 , le siguieron otro tipo de baterías de metal litio como la batería de Li/TiS_2 , $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$, Li/NbSe_3 y $\text{Li}/\text{Li}_x\text{MnO}_2$. La batería Li/NbSe_3 es capaz de proporcionar una densidad de energía real de $200 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$ durante 350 ciclos de carga-descarga. La batería $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ fue comercializada por la empresa SAFT. No obstante, estas baterías se retiraron del mercado por su falta de seguridad a causa de la formación de dendritas. Algunas de las baterías pasaron a aplicarse en usos militares.

Los electrolitos sólidos permiten en mayor medida la utilización del litio metálico como electrodo negativo que los electrolitos líquidos orgánicos.^{[31],[32]} Esto se debe a que la formación de dendritas se reduce considerablemente cuando se utiliza este tipo de electrolitos. Las principales ventajas que surgen de la utilización de los electrolitos sólidos, aparte de la reducción en la formación de dendritas, son: (1) eliminación de riesgo de fugas en la batería. (2) Posibilidad de diseñar la batería de diferentes maneras, especialmente en el caso de los electrolitos poliméricos, ya que son flexibles. (3) La aparición de reacciones secundarias disminuye. La primera batería de electrolito sólido fue fabricada en el año 1997 por J. B. Bates. En ella, se utilizó por primera vez un electrolito formado por la mezcla de un oxinitruro de fósforo y litio. A este electrolito se le conoce comúnmente con el nombre de LiPON. La ventana de estabilidad del electrolito es de aproximadamente 5.0 V y la conductividad específica a temperatura ambiente es de $2.3\cdot 10^{-3} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.^[33] La batería de estado sólido que mayor aplicación está teniendo en el mercado es la batería formada por un ánodo de litio metálico, electrolito LiPON y por el óxido LiCoO_2 como electrodo positivo. La batería es capaz de proporcionar 40,000 ciclos de carga-descarga a 25°C con una pérdida de capacidad del 5%.^[34] La desventaja de las baterías de Li/LiPON es que la seguridad de la batería se ve comprometida por la presencia del litio metálico. Además, debido a la baja temperatura de fusión del litio (183°C), éste no soporta adecuadamente los procesos de ensamblaje del circuito eléctrico, ya que las temperaturas que se utilizan son de 250°C . Otra desventaja es que las baterías formadas por LiPON operan a densidades de corriente bajas.^[35] Con el objetivo de fabricar baterías más seguras, se ha propuesto la fabricación de baterías compuestas por $\text{Cu}/\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ en las que el cobre actúa como colector del ánodo.^[36]

En cuanto a las baterías de ion litio, en el año 1991 la empresa Sony comercializó la primera batería. La batería estaba formada por carbón no grafitico litiado (CLi_6), un cátodo de LiCoO_2 y la sal LiPF_6 disuelta en una mezcla de carbonatos (EC y PC) como electrolito. La densidad de energía que es capaz de liberar la celda es de $253 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ y el voltaje de celda de 3.6 V aproximadamente.^[37] El material LiCoO_2 fue introducido por Goodenough y presenta una capacidad teórica de $274 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, una capacidad volumétrica teórica de $1363 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$, baja autodescarga y buena estabilidad con el número de ciclos (figura 1.4.a).^[38] Hoy en día, las baterías de litio basadas en LiCoO_2 siguen presentes en el mercado. En los años siguientes a la comercialización de la primera batería de ion litio, la investigación en este tipo de baterías aumentó de forma exponencial dado el interés tecnológico y social que presentan. Se investigó en múltiples materiales catódicos, anódicos y electrolitos con el fin de mejorar las características electroquímicas de la primera batería comercial recargable de ion litio.

Uno de los primeros avances que se introdujeron en las baterías de ion litio fue el uso de grafito como electrodo negativo, ya que presenta un bajo potencial de litiación, un bajo cambio de volumen comparado con otros materiales anódicos (entorno al 10%) y alta estabilidad con el número de ciclos. Sin embargo, el grafito no combina bien con el disolvente carbonato de propileno debido a que las moléculas de disolvente se intercalan en el grafito junto con el litio, provocando así, la exfoliación del grafito y la consiguiente pérdida de capacidad.^[39] Para evitar la exfoliación del grafito, se introdujeron carbones más resistentes a la exfoliación. Estos carbones están formados por granos grafiticos pequeños y desordenados. El desorden de los granos dificulta la inserción de las moléculas del disolvente y, por lo tanto, su exfoliación. Estos carbones proporcionan mayor capacidad, menor cambio de volumen y mayor vida útil a la batería.^[40] Sin embargo, la capacidad volumétrica del grafito es baja ($330\text{-}430 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$). Como alternativa al grafito, se han estudiado ánodos de intercalación como el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y ánodos basados en Sn y Si. El material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se ha comercializado con éxito como ánodo para las baterías de ion litio gracias a su gran estabilidad térmica y a su elevada estabilidad con el número de ciclos.^[41]

Entre los primeros materiales catódicos que se estudiaron para las baterías de metal e ion litio destacan los calcogenuros (TiS_2 , MoS_2 , TiS_3 , NbSe_3 , LiTiS_2 , etc.). Los materiales TiS_2 y NbSe_3 demostraron un comportamiento reversible frente a la inserción-desinserción de litio. En el caso del TiS_3 , la reversibilidad era parcial.^[42] No obstante, la investigación de los cátodos para las baterías de ion litio se focalizó principalmente en óxidos de metales de transición y polianiones debido a que las reacciones redox que tienen lugar en estos sólidos ocurren a potenciales más elevados que en el caso de los calcogenuros. Los materiales catódicos que se han comercializado más allá del LiCoO_2 para las baterías recargables de ion litio son: $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ^[43], LiTiS_2 , LiMn_2O_4 y LiFePO_4 . Estos materiales se caracterizan por proporcionar elevados voltajes de celda (3.7-4.1 V), alta reversibilidad, estabilidad con el número de ciclos y capacidad para soportar velocidades de carga-descarga elevadas (figura 1.4.b).^[44] Los electrolitos utilizados para las baterías de ion litio son electrolitos líquidos no acuosos basados en disolventes orgánicos. El tipo de disolvente más común está

constituido por carbonatos (EC, PC, DEC y DMC). Las sales de litio más comunes son: LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ y $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, siendo la más utilizada el LiPF_6 . No obstante, las baterías de ion litio presentan cuatro limitaciones principales: elevado coste, peligrosidad para el medio ambiente, pérdida de capacidad y potencia cuando se sobrecargan y degradación a elevadas temperaturas.

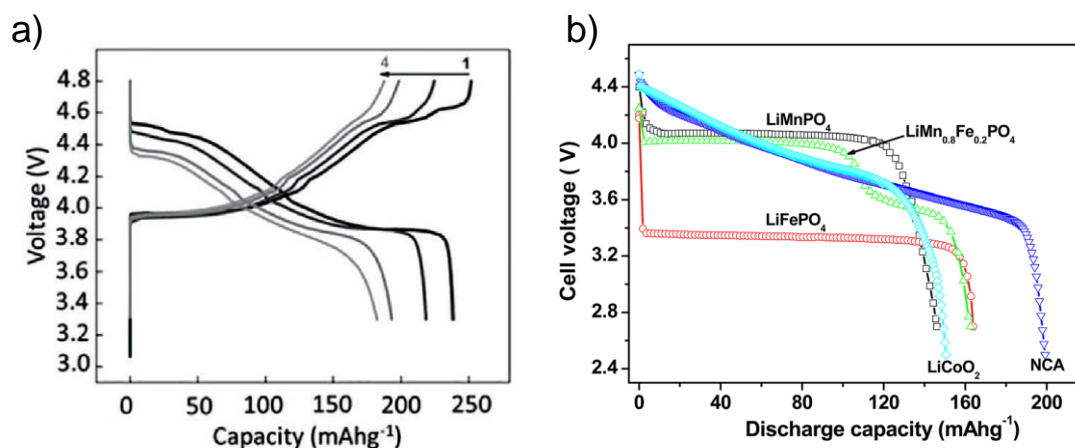


Figura 1.4. a) Curvas de carga-descarga de LiCoO_2 . b) Curvas de carga-descarga de los cátodos más comunes utilizados en baterías de ion litio medidos a C/20 en $\text{LiPF}_6/\text{EC-PC}$. Con permiso del artículo *Adv. Funct. Mater.* 2019, 1901110 (fig.a) y la referencia 43 (fig.b).

La siguiente generación de baterías de ion litio se espera que puedan alcanzar los 5.0 V de voltaje de celda. Para ello, es necesario investigar en cátodos en los que sus procesos redox tengan lugar a potenciales más elevados que los potenciales de los cátodos con los que se comercializa actualmente. Algunos de los materiales catódicos que se proponen como candidatos son: las espinelas de manganeso como $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ^[45], la espinela inversa LiNiVO_4 ^[46], el LiCoPO_4 ^[47] y materiales ricos en Li y Mn (LMR) denominados “layered/layered-spinel materials”.^[48] Además, surge el inconveniente de que la mayoría de electrolitos basados en carbonatos se oxidan a potenciales por encima de 4.3 V vs. Li^+/Li . Por ello, se han propuesto diversas estrategias para formular electrolitos que soporten estos potenciales como, por ejemplo, emplear líquidos iónicos, añadir aditivos a los electrolitos basados en carbonatos y sintetizar electrolitos en estado sólido. En cuanto al electrodo negativo, la tendencia actual es a focalizarse en el silicio porque es un elemento que posee elevada capacidad teórica. Sin embargo, su mayor inconveniente es que se sufre cambios de volumen muy acusados. No obstante, el Si se puede soportar sobre un material que resista adecuadamente los cambios de volumen como, por ejemplo, el grafito.^[49]

1.2.1.4.5. Categorías en el desarrollo tecnológico de las baterías

La necesidad de realizar una predicción sobre la aplicación de las baterías en los distintos sectores (industrial, transporte, comunicación, etc.) y sobre su potencial influencia en el desarrollo tecnológico, promovió una categorización de las baterías en la que se incluyera las baterías ya existentes, aquellas en las que se investiga actualmente y las baterías que se espera que se comercialicen en un futuro. Esta clasificación divide a las baterías en 5 tipos distintos de generaciones (tabla 1.5). La clasificación de los diferentes tipos de baterías basadas en litio fue introducida por la plataforma 22 de electromovilidad de Alemania y, posteriormente, por la Comisión Europea. Las baterías en las que se ha investigado en el marco de esta tesis doctoral pertenecen a la generación 5, ya que en esta generación están incluidas las celdas basadas en la inserción de nuevos iones (Mg y Ca).

Tabla 1.5. Clasificación de los distintos tipos de baterías.

Generación de la batería		Materiales activos de los electrodos	Tipo de celda	Predicción de desarrollo en el mercado
Gen 1		Cátodo: LFP, NCA Ánodo: carbón 100%	ion-Li	Actual
Gen 2	A	Cátodo: NMC111 Ánodo: carbón 100%	ion-Li	Actual
	B	Cátodo: NMC523 a NMC 622 Ánodo: carbón 100%	ion-Li	Actual
Gen 3	A	Cátodo: NMC622 a NMC 811 Ánodo: grafito + Si (5-10%)	ion-Li (optimizada)	2020
	B	Cátodo: HE-NMC, HVS Ánodo: carbón/silicio	ion-Li (optimizada)	2025
Gen 4	A	Cátodo: NMC Ánodo: carbón/silicio Electrolito en estado sólido	ion-Li (estado sólido)	2025
	B	Cátodo: NMC Ánodo: Li metálico Electrolito en estado sólido	metal-Li (estado sólido)	>2025
	C	Cátodo: HE-NMC, HVS Ánodo: Li metálico Electrolito en estado sólido	metal-Li (estado sólido avanzado)	2030
Gen 5		<ul style="list-style-type: none"> • Li O₂- Lítio aire/ metal aire • Materiales de conversión (Li S) • Celdas basadas en la inserción de nuevos iones (Na, Mg o Al) 	Nuevas celdas: aire-metal/Química de conversión/ Celdas basadas en la inserción de nuevos iones	>2030

1.3. Importancia de la acumulación de energía en baterías

Actualmente, las baterías se han convertido en dispositivos indispensables en el día a día de las personas del primer mundo debido a que hemos construido una sociedad muy dependiente de la energía. La evolución y el progreso tecnológico no tiene cabida sin su generación y acumulación.

Los dispositivos que utilizamos para trabajar, estudiar, entrenar, comunicarnos entre nosotros, desplazarnos, realizar operaciones bancarias, etc., están alimentados por baterías. Algunos de estos dispositivos son los teléfonos móviles, los ordenadores portátiles, las tabletas, los relojes inteligentes o los vehículos eléctricos. La energía que utilizamos para cargar estos dispositivos puede proceder de fuentes que utilicen o puedan utilizar las baterías para almacenar la energía generada, como en el caso de las energías renovables. Como hemos podido comprobar, las baterías tienen aplicaciones tanto a gran escala como a pequeña escala. Una aplicación a gran escala consiste precisamente en la acumulación de la energía generada a partir de fuentes renovables. El sector del transporte (bicicletas y vehículos eléctricos) constituye la aplicación de las baterías a gran escala más importante, ya que gran parte de la potencia instalada va a ir destinada a la electromovilidad. En cuanto a las aplicaciones a pequeña y mediana escala, éstas son múltiples y están presentes en distintos sectores como el de la comunicación (teléfonos móviles) y el ocio (consolas, relojes inteligentes, etc.). A continuación, vamos a exponer el caso de la aplicación de las baterías a gran escala.

Como se ha comentado anteriormente, para poder llevar a cabo la transición energética hacia energías más limpias y sostenibles es esencial que las energías renovables cubran la mayoría de la producción energética a nivel mundial, ya que este tipo de energías reducen en gran medida la producción de gases de efecto invernadero y son ilimitadas.^[50] Las fuentes de energía renovables principales son: la energía solar, la eólica, la hidráulica y la geotérmica. Sin embargo, este tipo de energías presentan el inconveniente de que dependen de fenómenos meteorológicos y naturales para su producción. En el caso de la energía solar, la producción de energía disminuye mucho en días nublados. En el caso de la energía eólica, su limitación está asociada a la intensidad del viento, ya que las turbinas solamente pueden trabajar a velocidades de entre 11 y 90 km/h. Estas fuentes de energía también varían en un mismo día en función de la hora en la que nos encontremos, ya que la energía del sol y del viento varía con las horas del día. En España, a medio día se suele producir la mayor radiación solar y los vientos más fuertes. Por ello, se define a este tipo de fuentes de energía como fuentes de energía variables. La energía renovable que presenta mejores prestaciones en cuanto a eficiencia, coste y sostenibilidad es la hidráulica.^[51]

La variabilidad de las fuentes de energía renovables hace que su implantación en la red eléctrica sea arriesgada debido a que se debe satisfacer de forma segura toda la demanda. Sin embargo, una de las soluciones que se proponen para poder conectar las energías renovables a la red eléctrica es utilizar sistemas de almacenamiento de energía (SAE). De esta forma,

cuando las condiciones sean favorables, la energía renovable producida se podría almacenar en los SAE y cuando la red lo demande, esta energía contenida en los SAE se podría liberar a la red eléctrica. Mediante esta estrategia, los desequilibrios entre la producción y la demanda energética se podrían mitigar, haciendo posible una mayor penetración de las fuentes de energía renovables en la red eléctrica.^{[52],[53]} Otro de los inconvenientes que surge a la hora de implementar los sistemas de almacenamiento de energía renovable es su precio, ya que en las dos últimas décadas el coste de la producción de energía renovable ha sido más elevado que el de la no renovable. Sin embargo, en los últimos años, esta tendencia ha cambiado debido a que el coste de la producción de energía mediante energías renovables ha disminuido drásticamente.^[54] En algunos casos, no hay apenas diferencia entre el coste promedio de electricidad producida por energías renovables y energías no renovables.^[55]

Actualmente, existen parques eólicos, solares y presas hidráulicas conectadas a la red. En el caso de España, la contribución de las energías renovables a la red eléctrica ha aumentado en gran medida en los últimos años (figura 1.5). Hoy en día, la energía renovable está próxima a suponer el 50% de la energía eléctrica total generada. Debido a ello, el consumo de energía primaria en España ha disminuido en los últimos años, ya que la eficiencia de la energía generada por las fuentes renovables es mayor que la eficiencia de las no renovables. En un futuro, se espera que nos libremos completamente de la dependencia energética de las fuentes de energía no renovables (carbón, petróleo, gas natural, etc.) y que la contribución de las energías renovables sea el 100% de la energía total generada. Para ello, se hace necesaria la implantación de sistemas de almacenamiento de energía como, por ejemplo, las baterías, para poder realizar la transición energética completa. Las características que deben poseer estas baterías son: capacidad de almacenar grandes cantidades de energía y de liberarla de forma eficiente, deben ser respetuosas con el medio ambiente y de bajo coste.

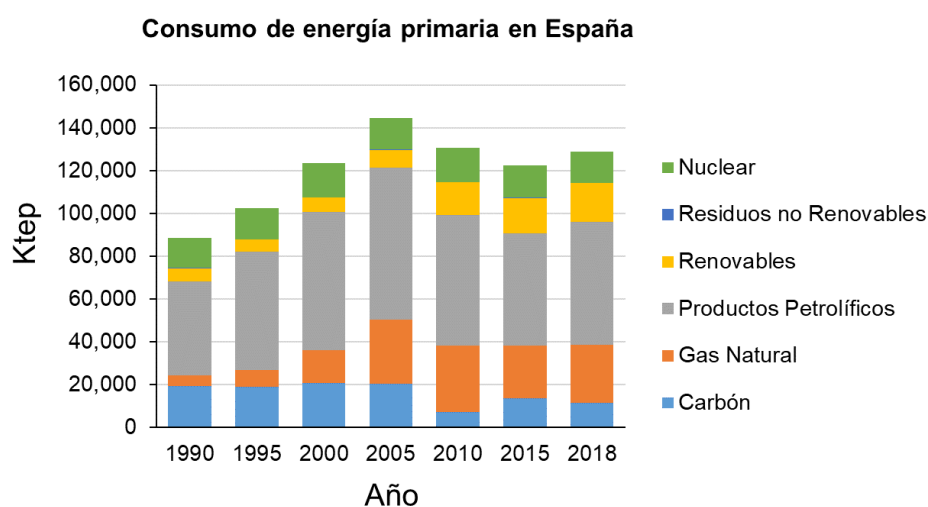


Figura 1.5. Consumo de energía primaria en España desde el año 1990 hasta el año 2018. Fuente: Ministerio para la transformación ecológica y el reto demográfico, 2018.

Actualmente, el tipo de batería presente mayoritariamente en los dispositivos electrónicos portátiles y en los vehículos eléctricos son las baterías de ion litio, ya que son las que presentan las mejores características electroquímicas en relación a su facilidad de fabricación y costes (tablas 1.4 y 1.6). Los gobiernos e instituciones de muchas partes del mundo como China o Europa están llevando a cabo planes de transición energética en los que se pretende sustituir el vehículo de combustión por el vehículo eléctrico. El motivo de esta sustitución se debe a las elevadas tasas de contaminación del aire de las ciudades por CO₂, partículas y óxidos de nitrógeno resultantes de la combustión de los combustibles fósiles. La utilización de vehículos eléctricos supondría una disminución de la contaminación por CO₂, partículas y gases derivados de la combustión. Además, también se reduciría la contaminación acústica en las ciudades.

Tabla 1.6. Comparación entre las baterías de ion litio y la batería de flujo redox de bromuro-zinc.

Tipo de batería	Eficiencia (%)	Voltaje de celda (V)	Energía específica (W·h·kg⁻¹)	Autodescarga
Ion-Li	95	3.7-4.1	150-250	5%/mes
Flujo redox	70-80	1.85	60-85	0.4%/día

1.4. Definición electroquímica de las baterías

Las baterías son dispositivos de corriente continua capaces de transformar la energía química en energía eléctrica a partir de reacciones de oxidación-reducción, es decir, reacciones redox. La energía química está contenida en los materiales que forman la batería. En las reacciones redox se produce una transferencia de electrones de una especie a otra.

En cuanto a su composición, están formadas principalmente por un electrolito y por dos electrodos, uno negativo y otro positivo. Los electrodos pueden estar compuestos por una gran variedad de materiales como, por ejemplo, metales, materiales carbonosos, calcogenuros, óxidos, compuestos orgánicos, etc. En las baterías recargables, los dos electrodos pueden actuar como ánodo o como cátodo dependiendo del modo de operación en el que se encuentre trabajando la batería. Los modos de operación posibles son dos, la carga y la descarga. En la carga, los electrodos se conectan a una fuente de alimentación de corriente continua de manera que el electrodo negativo actúa como cátodo (reacción de reducción) y el positivo como ánodo (reacción de oxidación). Las reacciones redox de oxidación y reducción se producen de forma simultánea. En la carga, los electrones circulan desde el electrodo positivo al electrodo negativo, los cationes migran hacia el electrodo negativo y los aniones hacia el positivo (figura 1.6.a). En la descarga, cuando los electrodos se conectan entre sí mediante un circuito externo, el electrodo negativo actúa como ánodo y el electrodo positivo como cátodo. Los electrones y los iones circulan en dirección contraria del modo de carga. En el modo de descarga, la energía química contenida en los materiales activos de los electrodos se transforma en energía eléctrica (figura 1.6.b).

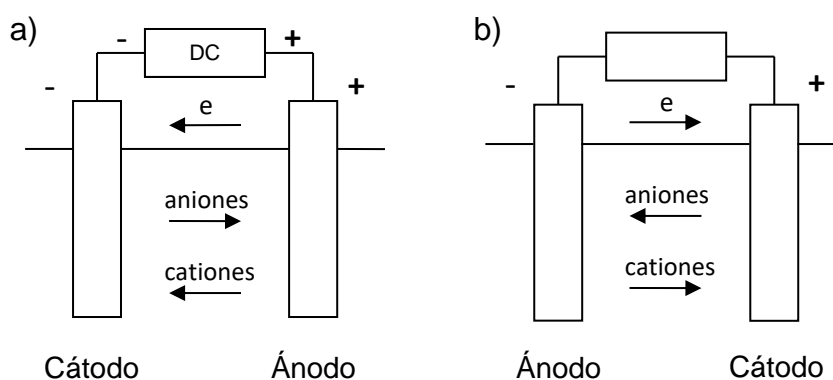


Figura 1.6. Modos de operación de una batería: a) Carga. b) Descarga.

En cuanto al electrolito, su presencia es clave en una batería porque permite el transporte de aniones y cationes hacia los electrodos con el objetivo de conservar la carga eléctrica. Los electrolitos deben ser conductores iónicos, pero no electrónicos. Si permitieran el transporte de electrones se produciría un cortocircuito en el sistema. Los electrolitos determinan en parte la ventana de potencial de la batería; cuanto mayor sea su valor, mayor energía se podrá obtener

en la descarga. El deterioro del electrolito al oxidarse o reducirse es una de las causas principales de la pérdida de reversibilidad de la batería. Una parte importante de las baterías son los sustratos sobre los cuales se deposita el material activo. Los sustratos pueden ser metálicos (cobre, titanio, aluminio, acero inoxidable y níquel) y carbonosos. El material activo, junto con el sustrato forman el electrodo. Además de los dos electrodos y el electrolito, la batería está formada por piezas metálicas denominadas colectores cuya función es servir de punto de conexión para que la corriente circule por el circuito externo.

En el ensamblaje de la batería, el electrodo positivo y el negativo se aíslan físicamente el uno del otro mediante un separador para evitar que se produzca un cortocircuito en la celda. El electrolito (líquido) se embebe en el separador. Existen distintos tipos de separadores, los más comunes están compuestos por fibra de vidrio, polietileno o poliéster. El diseño de la batería depende de su química y de la aplicación para la que va a ser destinada. Existen numerosos diseños, los más típicos son: configuración plana, de botón, prismática, cilíndrica o de bolsa.

1.4.1. Aspectos cinéticos y termodinámicos

En esta sección se van a describir aspectos termodinámicos y cinéticos de las celdas electroquímicas cuando se encuentran en condiciones de equilibrio y no equilibrio. En primer lugar, se define el potencial de una celda en equilibrio. En segundo lugar, definiremos los tipos de sobrepotenciales que aparecen en las celdas cuando circula corriente. Finalmente, se describirán brevemente los distintos modelos fisicoquímicos existentes que intentan describir la naturaleza de las interfases electrodo-disolución.

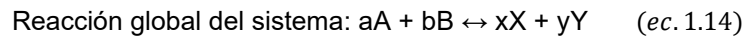
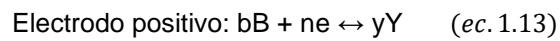
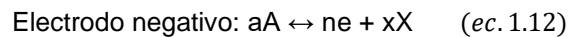
1.4.1.1. Condición de equilibrio

Para que una celda esté en equilibrio, no debe pasar corriente a través de ella ($i=0$). El equilibrio electroquímico viene dado por un balance entre energía química, cuantificada mediante potenciales químicos y energía eléctrica. La razón de ello es que en el equilibrio electroquímico se produce transferencia de partículas cargadas (electrones e iones) entre dos fases, la disolución y el electrodo, en las cuales poseen potenciales químicos distintos.

La energía de Gibbs se minimiza cuando el sistema alcanza el equilibrio (en condiciones de temperatura y presión constantes). Esta minimización está definida matemáticamente por:

$$dG_{sis} = 0 \quad (ec. 1.11)$$

Consideremos una celda en la que ocurren los siguientes procesos:



Sabiendo que la energía química de un sistema en equilibrio se compensa con la energía eléctrica y, que la energía de Gibbs se relaciona con los potenciales químicos, tenemos que:

$$\Delta G_r = -nFE = \sum_i v_i \cdot \mu_i \quad (\text{ec. 1.15})$$

donde n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, E es el potencial de la celda y μ_i es el potencial químico de las especies que participan en las reacciones redox. El potencial químico está relacionado a su vez con la actividad de las especies redox mediante la siguiente ecuación:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\text{ec. 1.16})$$

donde μ_i° es el potencial químico estándar, R es la constante de los gases ideales y a_i la actividad de las distintas especies. Sustituyendo la ec.1.16 en la ec.1.15, se obtiene la ley de Nernst (ec.1.17).^[56]

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_X^x \cdot a_Y^y} \right) \quad (\text{ec. 1.17})$$

La ecuación de Nernst relaciona el potencial con las actividades de las distintas sustancias que participan en las reacciones de oxidación y reducción. El potencial de una celda electroquímica se define como la diferencia entre el potencial del electrodo que será cátodo y el potencial del electrodo que será ánodo cuando circule corriente:

$$E = E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}} \quad (\text{ec. 1.18})$$

1.4.1.2. Condición de no equilibrio

Cuando fluye corriente a través de un electrodo, su potencial varía con respecto al valor en condiciones de equilibrio. La diferencia entre el potencial del electrodo cuando se produce paso de corriente ($E_{j \neq 0}$) y su potencial de equilibrio (E_{eq}), se conoce como sobrepotencial (η).

$$\eta = E_{j \neq 0} - E_{eq} \quad (ec. 1.19)$$

Los procesos redox que ocurren en los electrodos cuando éstos están sumergidos en una disolución y circula corriente, no son en general simples, ya que en ellos intervienen toda una serie de etapas consecutivas o paralelas. La etapa más lenta será la que determine la velocidad total del proceso en el caso de etapas en serie y, por tanto, la densidad de corriente que circule por el sistema. La densidad de corriente (j) está relacionada con la velocidad de reacción (v) mediante la siguiente ecuación:

$$j = zFv \quad (ec. 1.20)$$

Los distintos procesos que pueden ser limitantes tienen asociados sobrepotenciales característicos. Así, en un proceso electroquímico se pueden dar tres tipos de sobrepotenciales principalmente: el sobrepotencial de difusión, el sobrepotencial de transferencia de carga y el sobrepotencial de cristalización.^[57]

El **sobrepotencial de cristalización** está asociado a la formación y disolución de fases sólidas. Por ello, es un sobrepotencial de mucha importancia en las baterías que utilizan un electrodo metálico como electrodo negativo, ya que la reversibilidad y la eficiencia del electrodo van a depender de su valor.

El **sobrepotencial de difusión** se produce cuando la etapa limitante del proceso electroquímico es la difusión de las especies desde (hasta) el seno de la disolución a (desde) la interfase electrodo/electrolito. Además, la limitación por difusión también se puede producir en el proceso de inserción-desinserción de los iones en el material activo. En este caso, la limitación se produce por falta de movilidad de los iones a través del sólido. En los procesos controlados por difusión, la etapa de transferencia de carga se considera reversible y se asume el cumplimiento de la ley de Nernst. La densidad de corriente (j) para los procesos electroquímicos (escritos en el sentido de la reducción) controlados por difusión, se relaciona con el flujo de la especie i en la superficie del electrodo según:

$$j = -nF \frac{J_i}{v_i} \quad (ec. 1.21)$$

donde n es el número de electrones intercambiados, J_i el flujo de la especie i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) y v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i . En condiciones de difusión estacionaria, es decir, cuando el gradiente de concentración de la especie i no depende del tiempo, la segunda ley de Fick establece que:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right) = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}\right) = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right) = cte = \left(\frac{c_i^{sen} - c_i^{sup}}{\delta}\right) \quad (ec. 1.22)$$

donde c_i es la concentración de la especie i (en el seno de la disolución o en superficie) y δ el espesor de la capa de difusión. La corriente límite $j_{lim,i}$, se obtiene combinando la ec.1.22 con la primera ley de Fick y con la ec.1.21 cuando el gradiente de concentración alcanza un valor máximo (para $c_i^{sup} = 0$). La ecuación resultante para la especie i es:

$$j_{lim,i} = \frac{n}{v_i} F D_i \frac{c_i^{sen}}{\delta} = \pm k_i \cdot c_i^{sen} \quad (ec. 1.23)$$

Si la especie está oxidada, el signo del último término será negativo y si la especie está reducida, el signo es positivo. A partir de la ecuación de Nernst evaluada con las concentraciones de las especies en superficie, se obtiene la expresión del potencial del electrodo cuando circula corriente. Para una semirreacción $aA + ne \leftrightarrow bB$, la ecuación correspondiente es:

$$E_{j \neq 0} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(k_B)^b}{(k_A)^a} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(j - j_{lim,A})^a}{(j_{lim,B} - j)^b} \quad (ec. 1.24)$$

El **sobrepotencial de transferencia electrónica** surge cuando la etapa limitante es la transferencia electrónica en la interfase electrodo/electrolito. La ecuación de Butler-Volmer (ec.1.26) está considerada como la ecuación básica de la cinética electródica cuando solo existe sobrepotencial de transferencia. En ella, se relaciona el sobrepotencial con la densidad de corriente. La ecuación se aplica en principio para procesos monoelectrónicos. Sin embargo, también se puede utilizar en una forma similar para procesos multielectrónicos, ya que éstos se pueden considerar como una sucesión de procesos monoelectrónicos. Para deducir la ecuación de Butler-Volmer se necesita realizar dos aproximaciones, una es aplicar la teoría del estado de transición y, la otra, considerar la aproximación de cuasi-equilibrio, que define la existencia de una etapa determinante de la velocidad. Sabiendo que la densidad de corriente es igual a la suma de la densidad de corriente anódica (j_a) y catódica (j_c):

$$j = j_a + j_c \quad (ec. 1.25)$$

se obtiene la ecuación de Butler-Volmer (para procesos monoelectrónicos elementales):

$$j = j_0 [\exp((1 - \beta)f\eta) - \exp(-\beta f\eta)] \quad (ec. 1.26)$$

donde j_0 es la densidad de corriente de intercambio y β es el factor de simetría. El primer término de la ecuación hace referencia a la densidad de corriente anódica y el segundo a la catódica. La densidad de corriente de intercambio es una medida cuantitativa de la velocidad de los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar en la interfase electrodo/disolución en condiciones de equilibrio. Existen dos casos límite para la ecuación de Butler-Volmer, uno es la aproximación de Tafel y, el otro, la aproximación de campo bajo.

La aproximación de Tafel se puede aplicar tanto para el proceso anódico como para el catódico, dependiendo de la magnitud del sobrepotencial. Si el sobrepotencial es muy elevado ($\eta \gg 0$), el término de la densidad de corriente correspondiente a la parte catódica se puede despreciar frente al anódico, dando como resultado:

$$\log(j) = \log(j_0) + \frac{(1 - \beta)F}{RT \ln(10)} \eta \quad (ec. 1.27)$$

Esta ecuación se puede ajustar a una recta tipo $y = a + bx$, donde:

$$a = \log(j_0) \quad b = \frac{(1 - \beta)F}{RT \ln(10)}$$

Si el sobrepotencial es muy inferior a 0 ($\eta \ll 0$), la densidad de corriente correspondiente a la parte anódica se puede despreciar, dando como resultado:

$$\log(-j) = \log(j_0) - \frac{\beta F}{RT \ln(10)} \eta \quad (ec. 1.28)$$

donde:

$$a = \log(j_0) \quad b = -\frac{\beta F}{RT \ln(10)}$$

Sin embargo, a la pendiente de Tafel se le conoce principalmente como $1/b$, por ello:

$$m_{tafel,an} = \frac{RT \ln(10)}{(1 - \beta)F} \quad (ec. 1.29) \quad m_{tafel,cat} = -\frac{RT \ln(10)}{\beta F} \quad (ec. 1.30)$$

A partir de la representación gráfica del logaritmo de la densidad de corriente frente al sobrepotencial, se puede obtener el valor de la densidad de corriente de intercambio extrapolando los tramos rectos y determinado su corte con el eje de ordenadas. De la pendiente de Tafel, se puede extraer el valor del factor de simetría (β). En el caso de procesos no elementales, se habla de los coeficientes de transferencia anódica y catódica en lugar de β y 1-

β . Estos coeficientes son muy importantes en el estudio de los mecanismos redox. La desviación de la linealidad observada en la figura 1.7 a sobrepotenciales pequeños se debe a que no se puede despreciar la densidad de corriente anódica frente a la catódica o viceversa. En la zona de sobrepotenciales elevados, la desviación de la linealidad se debe a que la difusión es la etapa limitante.

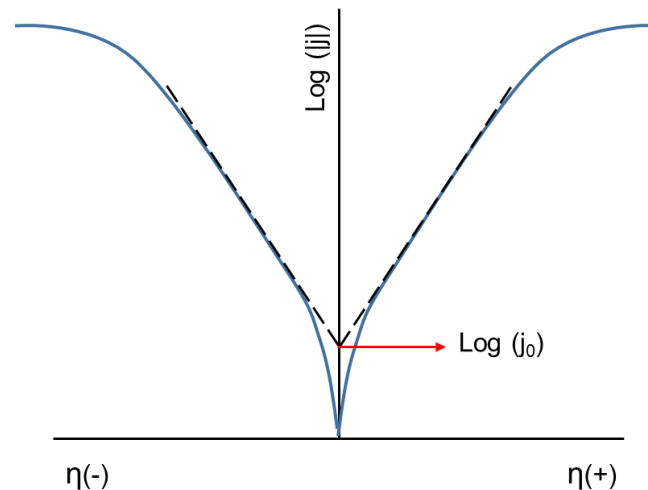


Figura 1.7. Representación de la ley de Tafel.

La aproximación de campo bajo se puede realizar para valores de sobrepotencial $|\eta| < 20 \text{ mV}$. De la aproximación se obtiene una ecuación análoga a la ley de Ohm, donde R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga.

$$R_{tc} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{Fj_0} \quad (\text{ec. 1.31})$$

Como se puede observar, la resistencia a la transferencia de carga es inversamente proporcional a la densidad de corriente de intercambio. La densidad de corriente de intercambio se puede expresar en función de las concentraciones de la especie reducida (C_R) y oxidada (C_{OX}) del proceso redox correspondiente (ec.1.32).

$$j_0 = Fk^0 C_R^\beta C_{OX}^{1-\beta} \quad (\text{ec. 1.32})$$

donde k^0 es la constante de velocidad estándar. Cuanto mayores sean las concentraciones, mayor será la densidad de corriente de intercambio, es decir, mayor será la velocidad de transferencia de carga. Por consiguiente, la resistencia a la transferencia de carga se verá disminuida.

Una vez definidos los sobrepotenciales, se puede definir el voltaje de una celda (pila) electroquímica cuando se produce corriente eléctrica ($E_{j \neq 0}$). El potencial de la celda está definido por la siguiente ecuación:

$$E_{j \neq 0} = \left(E_{cátodo} + \sum \mu_{catódico} \right) - \left(E_{ánodo} + \sum \mu_{anódico} \right) - \sum IR \quad (ec. 1.33)$$

El término IR está asociado a caídas del potencial debidas a resistencias internas y externas de la celda.

Aparte de los procesos farádicos, en una celda electroquímica también pueden ocurrir procesos de acumulación de carga en la interfase electrodo/disolución. A estos procesos se les conoce como procesos capacitivos. Dada la complejidad a la hora de describir los procesos que tienen lugar en la interfase, se han establecido distintos modelos para intentar describir su naturaleza, siendo los más sencillos los de Helmholtz-Perrin, Gouy-Chapman y Stern.

El modelo de Helmholtz-Perrin es el más simple de todos, ya que considera que la interfase se comporta como un condensador plano. La interfase está formada por un exceso o un defecto de electrones en el metal y una cantidad equivalente de iones de carga contraria a una determinada distancia del electrodo. Esta distancia (d) se le conoce con el nombre de distancia de Helmholtz y depende del radio iónico de los iones solvatados y del tamaño de las moléculas de disolvente. En este modelo se establece que la densidad de carga varía linealmente con el potencial y que la capacidad asociada a la doble capa es constante. La capacidad depende únicamente de la distancia de Helmholtz y se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$C_{int} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right) = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}{d} \quad (ec. 1.34)$$

donde ϵ_r es la constante dieléctrica en la doble capa y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

En el modelo de Gouy-Chapman, la rigidez de la doble capa disminuye con respecto al de Helmholtz-Perrin, ya que se considera que la carga iónica se distribuye gradualmente desde la superficie del electrodo hasta el seno de la disolución. En la cercanía del electrodo predominan los iones de carga opuesta a este. En este modelo, el potencial varía, en ciertas condiciones, exponencialmente con la distancia al electrodo y permite introducir la influencia de la concentración y la naturaleza del electrolito. No obstante, este modelo solo es relevante para disoluciones muy diluidas. La concentración de los iones a una distancia x está definida por la siguiente expresión:

$$c_i(x) = c_i^\infty \exp \left(- \frac{z_i \cdot F(\phi(x) - \phi_s)}{RT} \right) \quad (ec. 1.35)$$

donde c_i^∞ es la concentración en el seno de la disolución de la especie i , z_i es la carga de la especie i , $\phi(x)$ es el potencial en la posición (x) y ϕ_s es el potencial en el seno de la disolución.

El modelo de Stern combina los dos modelos anteriores. La estructura de la interfase está formada por dos capas, la capa rígida o capa de Helmholtz y la capa difusa. La capa de Helmholtz se extiende desde el metal al plano externo de Helmholtz (plano de máxima aproximación de los iones) y, la capa difusa, del plano de máxima aproximación al seno de la disolución.

1.4.2. Características fisicoquímicas de los electrolitos

En esta sección vamos a describir de forma breve las principales leyes que definen la conductividad y la movilidad de los iones a través de una disolución, así como los distintos parámetros que se utilizan para definir la conductividad de una disolución: la conductividad específica, la conductividad molar, la conductividad iónica, la movilidad y el número de transporte.

La ley de migración independiente fue descrita por el físico alemán Friedrich Kohlrausch. En ella, se describe que la conductividad de una disolución sigue la ley de Ohm y depende de las conductividades de cada tipo de ion. Esta ley se cumple en el caso de los electrolitos fuertes, es decir, en aquellos en los que la sal está totalmente disociada. Además, las concentraciones de electrolito no deben ser mayores de 0.01 M para evitar asociación iónica. Por lo tanto, si el electrolito cumple las condiciones establecidas, el flujo de carga de una disolución se define como:

$$j = j_+ + j_- = z_+ c_+ v_+ F + |z_-| c_- v_- F \quad (ec. 1.36)$$

donde j son las densidades de corriente, v son los módulos de velocidad, z es la carga del ion, c la concentración del ion y F es el número de Faraday. El signo positivo hace referencia a los cationes y el negativo a los aniones. La conductividad específica (κ) se define como:

$$\kappa = z_+ c_+ \frac{v_+}{E} e + |z_-| c_- \frac{v_-}{E} e = z_+ c_+ u_+ F + |z_-| c_- u_- F \quad (ec. 1.37)$$

donde E es el módulo del campo eléctrico y u es la movilidad de ion. Dividiendo la conductividad específica entre la concentración, se obtiene la conductividad molar (Λ), cuya fórmula es:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = z_+ \frac{c_+}{c} u_+ F + |z_-| \frac{c_-}{c} u_- F = z_+ v_+ u_+ F + |z_-| v_- u_- F = v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_- \quad (ec. 1.38)$$

$$\lambda = |z| u F \quad (ec. 1.39)$$

donde v_+ y v_- son los coeficientes estequiométricos del catión y del anión de la sal respectivamente y λ_+ y λ_- son las conductividades iónicas del catión y del anión. La conductividad iónica está definida en la ec.1.39.

La velocidad de desplazamiento de los iones en estado estacionario es constante, es decir, la fuerza neta que experimentan es igual a cero. En este caso, la movilidad (u) de los iones se puede representar según la ec.1.40, donde η es la viscosidad del disolvente y r es el radio efectivo del ion.

$$u = \frac{|z|e}{6\pi\eta r} \quad (ec. 1.40)$$

De forma experimental, Kohlrausch observó que la conductividad molar para electrolitos fuertes se podía definir según la ec.1.41 que establece que la conductividad molar disminuye al aumentar la concentración de las sales. La representación gráfica de la ecuación permite obtener el valor de la conductividad molar a dilución infinita (Λ^∞).

$$\Lambda = \Lambda^\infty - K\sqrt{c} \quad (ec. 1.41)$$

Otro parámetro interesante es el número de transporte de los iones en una disolución. Dado que las movilidades de los diferentes iones en disolución no son las mismas, cada ion contribuye de manera distinta al transporte total de carga eléctrica a través de la disolución. El número de transporte de un determinado ion (t_i) se define como la fracción de carga que transporta (ec.1.42).^[58]

$$t_i = \frac{|z_i|c_i u_i}{\sum_j |z_j|c_j u_j} \quad (ec. 1.42)$$

Los electrolitos se pueden clasificar según su estado de agregación y composición. En función del estado de agregación: electrolitos líquidos, semi-sólidos (geles) y electrolitos en estado sólido. La clasificación en función de la composición es muy amplia. En la sección 1.5.1.1. se muestra un ejemplo de clasificación de los electrolitos según su composición para las baterías basadas en magnesio.

1.4.3. Parámetros que definen a una batería

Los parámetros que se utilizan para caracterizar a las baterías son principalmente: voltaje de la batería, densidad de energía, densidad de potencia, energía específica, potencia específica, capacidad gravimétrica (específica) y volumétrica, ciclabilidad, eficiencia culómbica, eficiencia energética, velocidad de descarga (o carga), resistencia interna y autodescarga.

El **voltaje** de la batería puede referirse a dos situaciones distintas, a circuito abierto o a circuito cerrado. A circuito abierto, el voltaje de la celda se corresponde con el potencial de equilibrio de la celda. El voltaje de la celda varía dependiendo de si estamos en el modo de carga o en el de descarga. El voltaje durante la carga (V_{car}) y el voltaje durante la descarga (V_{des}) vienen determinados (en valor absoluto) por:

$$V_{car} = E_{eq} + |\eta_{an}| + |\eta_{cat}| + \sum IR \quad (ec. 1.43)$$

$$V_{des} = E_{eq} - |\eta_{an}| - |\eta_{cat}| - \sum IR \quad (ec. 1.44)$$

donde E_{eq} , es el potencial de equilibrio de la celda, $|\eta_{an}|$ el sobrepotencial anódico, $|\eta_{cat}|$ el sobrepotencial catódico y IR la caída óhmica. En la caída óhmica están incluidas todas las resistencias del sistema (electrolito, electrodos, contactos, etc.). En las baterías se suele aceptar el término voltaje nominal como el voltaje operacional de la batería.

La **capacidad** está definida como la carga eléctrica que es capaz de proporcionar una batería (ec.1.45). En la ecuación, I hace referencia a la corriente de la descarga (supuesta constante) y Δt al intervalo de tiempo en el que se produce la descarga. Existen dos maneras de definir la capacidad en una batería, la capacidad gravimétrica o específica y la capacidad volumétrica. La capacidad específica es la carga acumulada por kg de material activo, o bien, por kg de dispositivo completo. Se suele expresar como $A \cdot h \cdot kg^{-1}$. En el caso de calcular la capacidad de un electrodo, las unidades que se emplean comúnmente son $mA \cdot h \cdot g^{-1}$. La capacidad volumétrica representa la carga total que puede proporcionar la batería dividida por el volumen de ésta. Se suele expresar como $A \cdot h \cdot dm^{-3}$.

$$C = \int_0^{\Delta t} I(t) \cdot dt \rightarrow C = I \cdot \Delta t \quad (ec. 1.45)$$

La **potencia** de una batería se define como la cantidad de energía por unidad de tiempo que es capaz de liberar la batería. La potencia de la batería se calcula multiplicando la corriente por el voltaje de la celda. Existen dos maneras de definir la potencia de la batería, la potencia específica y la densidad de potencia. Se conoce como potencia específica a la potencia liberada por la batería durante su descarga por unidad de masa de la batería ($W \cdot kg^{-1}$). La densidad de potencia se define como la potencia de la descarga por unidad de volumen ($W \cdot dm^{-3}$).

La **energía** (W) que puede proporcionar una batería se calcula de acuerdo a la ec.1.46. En la segunda igualdad de la ec.1.46 se ha tenido en cuenta que la medida de la capacidad se suele determinar a corriente constante:

$$W = \int_0^t V(t) \cdot I(t) dt = I \int_0^t V(t) (dt) \quad (ec. 1.46)$$

donde V es el voltaje, I es la corriente de la descarga expresada en amperios y t es el tiempo de la descarga expresado en horas. La energía de la batería se puede dar como energía específica y como densidad de energía. La energía específica se obtiene dividiendo la energía liberada en la descarga entre la masa de la batería ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$). La densidad de energía es la energía que se obtiene en una batería durante su descarga dividida por el volumen de la batería. Se expresa frecuentemente como $W \cdot h \cdot dm^{-3}$.

La **eficiencia culómbica** (EC) se calcula dividiendo la carga obtenida en la descarga (Q_{des}) por la carga obtenida en el proceso de carga (Q_{car}) (ec.1.47).

$$EC = \frac{Q_{des}}{Q_{car}} \quad (ec. 1.47)$$

La **velocidad de descarga** (o de carga) se expresa como una velocidad C en muchas de las baterías comerciales. Esta velocidad se calcula dividiendo el tiempo que tarda en producirse una descarga completa en horas. Una velocidad 1C significa que la batería se descargará completamente en 1 hora y una velocidad 2C significa que la batería completará la descarga en 30 min.

La **ciclabilidad o ciclos de vida** se refiere a la cantidad de ciclos que es capaz de realizar una batería sin que su capacidad disminuya de forma apreciable. La ciclabilidad es una de las propiedades más importantes de las baterías, ya que la introducción de una batería en el mercado depende en gran medida de esta propiedad. Actualmente, el número de ciclos mínimo que son capaces de soportar las baterías comerciales es de 500 (batería de Pb-ácido) (tabla 1.4). Un parámetro que debe especificarse junto a los ciclos de vida es la profundidad de descarga (DoD) que se da como el tanto por ciento de carga que se libera en una descarga con respecto a la máxima. Un DoD del 90% significa que la batería libera el 90% de la carga acumulada.

La **resistencia interna** de la batería afecta a la energía y a la potencia que es capaz de liberar, ya que a causa de ella se produce una caída del voltaje en la celda durante la descarga. Estas resistencias internas se deben principalmente a bajos niveles de conductividad específica del electrolito y conductividad de los electrodos, a las conexiones entre los distintos elementos de la batería, al diseño de la batería, etc. La presencia de resistencias internas en la batería hace que la energía se libere en forma de calor en vez de en forma de energía eléctrica. Por lo tanto, la eficiencia de la conversión energética disminuye en presencia de estas resistencias.

La **autodescarga** es la pérdida de capacidad gradual que se produce en una batería cuando la celda se encuentra a circuito abierto. Las pérdidas de capacidad se producen habitualmente por la presencia de reacciones secundarias. Estas reacciones se suelen producir entre los materiales electródicos y el electrolito. La tasa de autodescarga se mide en las baterías registrando el potencial a circuito abierto con el tiempo.

1.4.4. Factores generales que afectan al rendimiento de la batería

Existen diversos factores y condiciones que hacen que una batería pueda proporcionar una buena respuesta electroquímica. Estos factores se pueden dividir en dos grupos, los factores intrínsecos de la batería y los factores operacionales. Los factores intrínsecos son aquellos que están presentes en la composición y en el diseño de la batería como, por ejemplo, la conductividad específica del electrolito, los tipos de electrodos, etc. Los factores operacionales son aquellos que surgen de las condiciones de operación de la batería como, por ejemplo, la intensidad de corriente o el modo en el que se realiza la descarga. A continuación, se van a describir los factores intrínsecos que más relevancia tienen y las características que deben presentar para que las baterías proporcionen un buen rendimiento, ellos son:

- La conductividad del electrolito debe ser lo suficientemente alta como para que las caídas óhmicas sean mínimas. Para ello, la concentración del electrolito debe ser elevada. Además, de esta manera se limita el sobrepotencial de difusión.
- Compatibilidad química y mecánica entre el electrolito, el electrodo positivo y el negativo. Los materiales que componen los electrodos negativo y positivo deben ser estables químicamente en presencia del electrolito para evitar pérdidas de capacidad producidas por reacciones secundarias (descomposición del electrolito, pasivación de los electrodos, etc.).
- La resistencia a la transferencia de carga debe ser lo más baja posible para permitir que las velocidades de los procesos electroquímicos en el electrodo positivo y negativo sean lo más elevadas posibles. Una forma de reducir la resistencia a la transferencia de carga es diseñar electrodos con una elevada área superficial. Por ello, en muchas ocasiones se recurre al diseño de electrodos porosos que aumentan el área superficial y reducen la densidad de corriente local, si hay buen mojado del electrodo.
- Los sustratos o colectores deben ser compatibles con el electrolito para evitar procesos de corrosión. Los colectores deben tener buena conductividad eléctrica y deben facilitar que la corriente se distribuya de forma uniforme por toda la superficie del electrodo.

En cuanto a los factores de operación, dependiendo de su elección, éstos pueden afectar de una forma u otra al funcionamiento de la batería. Los factores de operación principales son:

- La corriente de descarga seleccionada. La corriente seleccionada repercute en la cinética de la batería porque está directamente relacionada con la resistencia interna y con los sobrepotenciales. Cuando la corriente de descarga es elevada, el voltaje de descarga disminuye debido a que el término de la caída óhmica y los efectos de

polarización aumentan. Cuando la corriente es baja, los sobrepotenciales disminuyen. En este caso, el voltaje de la celda está más próximo al voltaje teórico.

- El modo en el que se realiza la descarga. La descarga se puede realizar de tres formas distintas: a resistencia constante, a corriente constante y a potencia constante. En el modo a resistencia constante, la corriente disminuye y es proporcional al voltaje de la batería durante la descarga. El modo a corriente constante es el más extendido, ya que la batería sufre menos deterioro en cuanto a la vida útil y a la capacidad. Por último, en el modo de descarga a potencia constante la corriente varía conforme avanza la descarga para mantener constante la potencia.
- El tipo de descarga a realizar. Las descargas se pueden realizar de dos formas distintas dependiendo del modo en el que se aplica la corriente. Existen dos tipos, la descarga continua y la descarga intermitente. En la descarga continua la corriente se aplica de forma constante durante el tiempo que dura la descarga. Sin embargo, en la descarga intermitente la corriente se interrumpe durante cortos intervalos de tiempo. En estos intervalos de tiempo la batería tiende a volver a su potencial de equilibrio. En este caso, el perfil de la descarga tiene forma dentada.
- La temperatura de operación de la batería es un factor muy importante en el funcionamiento de las baterías porque ésta afecta a la capacidad, voltaje y vida útil de la batería. Por este motivo, en las baterías comerciales está especificado el rango de temperatura en el que deben trabajar. El aumento de la temperatura afecta a la movilidad iónica y a la conductividad eléctrica. Un aumento de la temperatura da lugar a una mejora de la cinética de la batería, ya que la resistencia interna disminuye. No obstante, la posibilidad de que se produzcan reacciones secundarias aumenta debido a que la reactividad de los componentes de la batería se incrementa al aumentar la temperatura.

1.4.5. Factores específicos de cada componente que afectan al rendimiento de la batería

En este apartado se va a comentar las características que deben tener los electrolitos y los materiales electródicos para asegurar un buen funcionamiento de las baterías. Además, también se realizará una clasificación de los materiales electródicos en función del tipo de reacción redox que tiene lugar.

1.4.5.1. Electrolitos

Los electrolitos son una parte fundamental de las baterías, ya que de ellos depende el transporte de los iones del electrodo negativo al electrodo positivo y viceversa. Los electrolitos se pueden clasificar principalmente en tres tipos: electrolitos líquidos, líquidos iónicos y electrolitos en estado sólido. Los electrolitos líquidos se pueden dividir en electrolitos acuosos y no acuosos (orgánicos, principalmente).

Las características principales que debe tener un electrolito para asegurar el correcto funcionamiento de una batería son las siguientes: (1) Estabilidad térmica. El electrolito debe ser estable en el rango de temperatura de operación de la batería. (2) Buena conductividad específica. Valores elevados de conductividad evitan pérdidas de voltaje asociadas a resistencias. En el caso de electrolitos líquidos, para conseguir buenas conductividades específicas, la solubilidad de la sal en el disolvente debe ser elevada. (4) Alta estabilidad anódica. Esta es una característica esencial para poder fabricar baterías de mayor voltaje. Además, el aumento de la estabilidad anódica equivale a una disminución de las reacciones parásitas. (5) Capacidad para depositar-disolver el metal de la batería correspondiente como, por ejemplo, calcio o magnesio, de forma reversible en el caso de las baterías de metal. Para ello, es importante que no se formen capas pasivas no conductoras sobre la superficie de los electrodos. En el caso de las baterías de litio, la capa pasiva que se forma en muchos de los electrolitos estudiados es conductora de los iones Li^+ . Sin embargo, en el caso de las baterías de Mg, la mayoría de las capas pasivas formadas no permiten la movilidad de los iones magnesio a su través.

1.4.5.2. Materiales electródicos

1.4.5.2.1. Tipos de reacciones redox

Los materiales electródicos se pueden clasificar en dos grupos principalmente dependiendo del tipo de reacción redox que tiene lugar en los mismos: electrodos de intercalación y electrodos de conversión. Los materiales de intercalación son aquellos en los que la reacción redox es un proceso de intercalación. Los materiales de intercalación también pueden

ser nombrados materiales de inserción. El término intercalación se suele utilizar cuando la inserción de los iones se produce en materiales laminares. En los materiales de conversión, la reacción que tiene lugar es la conversión del material de partida en otro diferente.

Las reacciones de intercalación han sido ampliamente estudiadas para las baterías de litio. La ventaja que poseen las reacciones de intercalación es que son reacciones topotácticas, es decir, no se produce un cambio en la estructura del material electródico al intercalarse o desintercalarse el catión, ya que se intercala en sitios vacantes de la estructura. El resultado es que la estabilidad con el número de ciclos de los materiales electródicos es elevada. Sin embargo, el problema que pueden presentar este tipo de reacciones es que la cinética de intercalación-desintercalación puede llegar a ser bastante lenta si la difusión de los iones en la estructura es lenta. Además, para que se produzca la intercalación o desintercalación del catión, en ocasiones, hay que llegar a potenciales extremos. Debido a ello, se puede producir un deterioro del material electródico al sobreoxidarse o sobrerreducirse, dando lugar a una pérdida en la reversibilidad del par redox del material.

Las reacciones de conversión implican transformaciones químicas mediante la ruptura y creación de enlaces químicos. Existen principalmente dos tipos de reacciones de conversión, la reacción de intercambio y la reacción de combinación (ec.1.48 y ec.1.49 para el caso del magnesio). Los materiales que funcionan mediante reacciones de conversión presentan mayores valores de capacidad teórica que los materiales de intercalación. Además, el problema de la baja difusión de los iones en algunos materiales de intercalación se reduce con este tipo de reacción, ya que la reacción ocurre en otra escala. El catión no necesita llegar hasta los huecos intersticiales para que se produzca la transferencia de carga. De esta manera, la cinética de reacción es más rápida. Por ello, es muy importante para este tipo de reacciones que el área superficial del electrodo sea lo más elevada posible, lo que se consigue disminuyendo el tamaño de partícula del material activo. No obstante, los materiales electródicos que funcionan mediante reacciones de conversión presentan dos inconvenientes principales. Uno de ellos es que las reacciones de los materiales de conversión se suelen producir a potenciales más bajos (en el caso del electrodo positivo) que las reacciones de los materiales de intercalación. El otro inconveniente es que la estabilidad del material con el número de ciclos es menor. Además, en los materiales de conversión suelen ser necesarios procesos de activación del electrodo.^[59]



Los materiales de intercalación suelen ser materiales formados por óxidos laminares como el $LiCoO_2$ o el $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$. Entre los materiales que dan lugar a reacciones de conversión se encuentran los calcógenos como el azufre y el selenio. No obstante, un material puede trabajar utilizando los dos tipos de reacción dependiendo del catión que se inserte y de

las propiedades del electrolito. Además, también se puede dar el caso en el que un material trabaje mediante la reacción de intercalación y la de conversión simultáneamente.

Para definir si un material funciona mediante reacciones de conversión o intercalación se pueden emplear diversas técnicas experimentales como XPS, Raman y DRX. Sin embargo, la interpretación de los resultados es difícil. En el caso de los análisis mediante XPS, el análisis es superficial, por lo que las reacciones de conversión e intercalación se podrían confundir entre sí. Sin embargo, este problema se puede reducir realizando decapados a las partículas para intentar realizar el análisis en el seno de la partícula y no en la superficie. En el caso de los análisis por DRX, la interpretación también es difícil, ya que normalmente la intensidad de los picos de difracción es baja cuando se realizan análisis de difracción sobre electrodos. Por estos motivos, clasificar un material en función de su reacción catódica es un proceso complejo que requiere de estudios experimentales en profundidad.

1.4.5.2.2. Requisitos que aseguran un buen funcionamiento de la batería

Los requisitos que deben tener los electrodos positivos y los electrodos negativos para asegurar un buen funcionamiento de la batería son: (1) poseer procesos redox a potenciales elevados en el caso del electrodo positivo y bajos en el caso de los electrodos negativos para obtener la máxima energía posible. Además, es preferible que los procesos redox sean multielectrónicos para aumentar la capacidad de los electrodos. (2) Ser estructuralmente estables con el número de ciclos. Esta característica va a permitir que la capacidad de la celda se mantenga constante durante un número elevado de ciclos. (3) Ser estables térmicamente en el rango de temperaturas de operación de la batería. (4) Restringir la participación de reacciones secundarias o parásitas.

1.5. Baterías multivalentes

En los últimos años, el interés por las baterías multivalentes ha ido en aumento debido a los retos que presentan las baterías basadas en litio en la actualidad y a sus perspectivas de futuro. Entre las dificultades más destacadas se encuentra la relativa escasez del litio en la corteza terrestre y la alta localización de sus yacimientos alrededor del mundo. Los mayores yacimientos de litio se encuentran en Australia, China y Sudamérica (Bolivia, Chile y Argentina).^[60] El precio del litio es bastante alto comparado con otros metales, ya que se juntan dos factores clave en la ley de la oferta y la demanda. Por un lado, la disponibilidad limitada del metal y, por otro, el monopolio de los yacimientos por parte de unos pocos países.^[61] En cuanto a las perspectivas de futuro del litio, no está claro que pueda sostener la demanda que requerirá el mundo altamente tecnológico en el que nos adentramos.^{[62],[63]} Por todo ello, se hace necesaria la búsqueda de otros tipos de baterías, como la basada en sodio, que puedan introducirse en el mercado junto al litio, o bien, sustituirlo en algunas aplicaciones. Una opción muy buena desde el punto de vista económico y energético serían las baterías basadas en metales multivalentes como el magnesio, el zinc, el calcio y el aluminio. En esta tesis doctoral, el estudio de las baterías multivalentes se ha focalizado en las baterías basadas en magnesio y en calcio.

Las baterías multivalentes presentan tres ventajas principales con respecto a las baterías basadas en litio:

(1) Las baterías multivalentes se podrían utilizar en aplicaciones con alto grado de escalado, ya que podrían ser más baratas que las de litio. Esto se debe a que los metales multivalentes que podrían formar una potencial batería (magnesio, zinc, calcio y aluminio) son más abundantes en la corteza terrestre.^[64] Por lo tanto, son más baratos y presentan menor problemática geoeconómica y geopolítica debido a que los yacimientos están más repartidos alrededor de la Tierra. Sin embargo, en el precio de la batería, además del precio del metal correspondiente, se debe tener en cuenta todos los componentes que conforman la batería (electrolito, colectores, etc.). Por lo tanto, dependiendo de qué componentes se utilicen, el precio de las baterías será superior o inferior a las de litio. No obstante, un buen punto de partida para conseguir baterías más baratas es utilizar metales más abundantes. Además, dada su abundancia, estos metales podrían abastecer la alta demanda energética futura. Se prevé que las reservas de magnesio podrán abastecer la demanda actual en aproximadamente 430.000 años.^[65] Sin embargo, en el caso del cobalto, un elemento esencial en las baterías de litio, sus reservas podrían escasear dentro de 10 años. En el caso del litio, se prevé que las reservas disminuyan para el 2050.^[66] Por lo tanto, para que la tecnología del litio sobreviva se hace necesario el reciclaje, tanto del litio como de los metales que acompañan a la batería (cobalto, níquel, etc.). Hoy en día, el reciclado del litio no está generalizado debido a que es un proceso poco rentable y difícil.^{[67],[68]} Sin embargo, el reciclado del cobalto y del níquel sí que se realiza actualmente.^[69] En el caso del magnesio, su reciclado es posible de forma rentable.^{[70],[71]}

(2) Las baterías multivalentes poseen mayor capacidad volumétrica que las baterías monovalentes (litio o sodio) debido a que el metal multivalente intercambia el mismo número de electrones que el estado de oxidación correspondiente del metal. Es decir, las baterías divalentes (Ca^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+}) intercambian dos moles de electrones por mol de metal transformado, mientras que las trivalentes (Al^{3+}) intercambian tres moles de electrones. Además, los metales multivalentes poseen mayores densidades que los monovalentes. La ventaja de presentar una mayor capacidad volumétrica es importante en aquellas aplicaciones en las que el espacio que ocupa una batería es un factor clave. Esta ventaja se podría aplicar en aquellas baterías en las que el ánodo fuera el metal de interés (magnesio, calcio, etc.). En el caso de las baterías de ion metálico, esta ventaja no se podría aplicar directamente porque la capacidad del electrodo negativo dependerá de la capacidad del material anódico. No obstante, en cuanto a la densidad de energía, las baterías multivalentes no podrán superar a la batería de litio, ya que éste es el metal más ligero de la tabla periódica. Además, el litio es el metal con menor potencial redox. Entre los metales multivalentes, el que posee menor potencial redox es el calcio. Como se puede observar en la tabla 1.7, el potencial redox del calcio es menor que el del sodio y muy cercano al del litio. Por ello, este metal alcalinotérreo despierta un gran interés a pesar de su mayor masa molar.

(3) Las baterías multivalentes basadas en calcio o magnesio deben de ser más respetuosas con el medio ambiente debido a que en la extracción de estos metales se utilizan sustancias menos tóxicas y el rendimiento de la extracción es bastante más alto que en el caso del litio. En las minas de salmuera de litio, para que se inicie el proceso de conversión a Li_2CO_3 , la concentración del litio debe ser del 6%. Para que se alcance esa concentración mediante evaporación del agua, las piscinas de litio tardan aproximadamente un año.^[60] Además, la explotación de las minas de salmuera de litio supone un gran impacto para el medio ambiente debido a que la salinidad del terreno se ve modificada y existe el riesgo de producirse filtraciones de litio a los acuíferos y ríos. La exposición humana al magnesio o al calcio es mucho menos peligrosa que la exposición al litio, níquel o cobalto porque el magnesio y el calcio son elementos que se encuentran en mayor concentración en el cuerpo humano que el litio, níquel o cobalto.^[72]

Como hemos podido comprobar, las baterías multivalentes presentan ventajas muy buenas desde el punto de vista económico, ambiental y energético. No obstante, la investigación en este tipo de baterías se ha visto bastante impedida debido a las dificultades que presenta la formación de una batería basada en metales multivalentes. En general, se puede decir que las características más importantes de los metales multivalentes, de las cuales derivan la mayoría de los problemas son su radio iónico y su carácter polarizante. Cuanto mayor sea el radio iónico, más dificultades tendrá el ion de insertarse y desinsertarse en la estructura del electrodo. Además, la densidad de carga de los iones multivalentes es alta, lo que los hace más polarizantes. Comparado con el Li^+ , el Mg^{2+} es un ion más polarizante, ya que ambos iones poseen radios iónicos parecidos, pero el Mg^{2+} posee el doble de carga ($120 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$) que el Li^+

(54 C·mm⁻³).^[59] En comparación con el calcio, el catión magnesio también es más polarizante, ya que el radio iónico del calcio es mayor que el del magnesio (tabla 1.7).

Tabla 1.7. Resumen de las características químico-físicas del litio, sodio, magnesio, calcio, zinc y aluminio.

Metal	Radio iónico (pm)	E vs. SHE	Capacidad gravimétrica (mA·h·g⁻¹)	Capacidad volumétrica (mA·h·cm⁻³)
Li	76	-3.04	3861	2062
Na	102	-2.71	1161	1128
Mg	72	-2.37	2205	3833
Ca	100	-2.87	1337	2073
Zn	74	-0.76	820	5852
Al	53	-1.66	2980	8040

El resultado de introducir un ion muy polarizante en un material electrodo es que el ion desestabiliza en gran medida su estructura. Esta desestabilización se puede traducir en una reorganización de los átomos en el entorno del ion insertado, provocando así una disminución de las rutas de difusión de los iones a través del sólido. La pérdida de accesibilidad de los iones a las rutas de difusión provoca que el material pierda capacidad y reversibilidad con el número de ciclos. Esta pérdida de capacidad y reversibilidad son características comunes de las baterías basadas en magnesio y calcio. No obstante, existen estrategias que ayudan a disminuir los problemas relacionados con las tensiones estructurales, como la baja reversibilidad y la lenta cinética de inserción/desinserción. Una de las estrategias más extendidas es utilizar estructuras abiertas como, por ejemplo, estructuras laminares para intentar reducir el daño provocado por la presencia de los iones metálicos. Cuanto mayor sea el hueco disponible para el ion, el sólido estará sometido a menor tensión estructural.

Comparando las propiedades de los metales multivalentes entre sí, el metal multivalente que posee mayor capacidad gravimétrica y volumétrica es el aluminio debido a que es un elemento ligero y a que es capaz de intercambiar tres electrones por mol de metal. No obstante, la desventaja de estas baterías radica en la dificultad de insertar-desinsertar el ion Al(III) en el material catódico debido a su carácter trivalente. Las baterías de metal zinc también son buenas candidatas, ya que poseen elevada capacidad volumétrica. Además, el zinc se puede utilizar como electrodo en las baterías acuosas gracias a que su potencial redox es bastante positivo (-0.76 V) (tabla 1.7).

Haciendo una comparación entre las baterías basadas en calcio y las basadas en magnesio, las baterías de calcio presentan tres ventajas principales con respecto a las baterías basadas en magnesio. (1) El catión calcio es menos polarizante que el magnesio por poseer

mayor radio iónico. Este hecho es una ventaja si el material dispone de huecos lo suficientemente grandes como para permitir que el calcio pueda difundir a través de la estructura. (2) El voltaje proporcionado por una celda formada por un ánodo de calcio metálico será en general mayor que en el caso del magnesio, ya que el potencial redox del calcio es más negativo. (3) El calcio es el quinto elemento más abundante de la corteza terrestre y el magnesio el octavo. Pese a ello, el precio del calcio es ligeramente superior al del magnesio. Las ventajas principales que presenta el magnesio frente al calcio es que posee mayor capacidad gravimétrica y volumétrica debido a que es un elemento más ligero y denso. Por lo tanto, en términos de capacidad teórica y coste, el magnesio es mejor candidato (tabla 1.7).

Poniendo en perspectiva la investigación realizada en las baterías multivalentes de magnesio y de calcio se puede decir que para las baterías de magnesio se han realizado mayores esfuerzos. Este hecho se debe a que, por un lado, la capacidad del magnesio es mayor y, por otro, se han encontrado menores dificultades a la hora de depositar-disolver Mg sobre magnesio metálico que Ca sobre calcio metálico. En el caso del calcio, no es hasta el año 2015 cuando se demuestra por primera vez el depósito-disolución de calcio.

Una vez conocidas las ventajas y desventajas de los metales multivalentes entre sí y con respecto a los metales monovalentes, se procede a realizar una revisión bibliográfica de las baterías basadas en magnesio y las basadas en calcio para contextualizar la investigación en ambos tipos de baterías.

1.5.1. Baterías de metal e ion-Mg

Se puede decir que la investigación en las baterías basadas en magnesio comenzó a partir del año 1990 con la publicación del artículo “Nonaqueous Electrochemistry of Magnesium: Applications to Energy Storage”. Previamente a este artículo se habían realizado investigaciones acerca del depósito-disolución del magnesio en electrolitos orgánicos (reactivos de Grignard, borohidruros, etc.) para aplicaciones en las que se buscaba aligerar el peso de las aleaciones como, por ejemplo, en la aeronáutica.^{[73],[74]} Sin embargo, no es hasta el año 1990 cuando la investigación en el depósito-disolución de Mg se focaliza para aplicarla en el campo de las baterías.^[75] Por lo tanto, podemos decir que la investigación en este tipo de baterías lleva aproximadamente 30 años de recorrido.

No obstante, los esfuerzos puestos en esta tecnología no han sido uniformes en el tiempo porque no es hasta el año 2000 cuando el número de publicaciones en este campo comienza a aumentar. Este aumento se debe en parte a la publicación del primer prototipo de batería de metal magnesio creado por Doron Aurbach y su grupo de investigación. Se trata de una batería formada por un electrodo negativo de magnesio metálico, un electrodo positivo compuesto por una fase de Chevrel (Mo_6S_8) y un electrolito orgánico formado por un organoaluminato de magnesio, el $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ disuelto en tetrahidrofurano (THF). La batería podía ofrecer hasta

aproximadamente 600 ciclos de carga-descarga con poca pérdida de capacidad. Sin embargo, la ventana de potencial que ofrecía era en torno a 1-1.3 V en la descarga y la densidad de energía proporcionada era aproximadamente de $60 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. Si comparamos estos valores con la batería de litio (tabla 1.4), podemos observar que, tanto la energía específica como la ventana de potencial, son reducidas en comparación con la batería de litio comercial. Por ello, se hizo necesaria la investigación en otro tipo de cátodos para las baterías de magnesio.

Actualmente, la energía y la potencia específica proporcionada por las baterías de magnesio estudiadas no son lo suficientemente buenas como para competir con otro tipo de baterías. Esto se debe a las dificultades que presenta el desarrollo de baterías de magnesio. Por un lado, como hemos comentado en la sección 1.5, tenemos las dificultades asociadas a la elevada densidad de carga del ion magnesio (cinética lenta de inserción, pérdida de capacidad y baja reversibilidad). Por otro lado, las dificultades asociadas a la combinación de los distintos componentes de la batería, cátodo, ánodo y electrolito. Son pocos los electrolitos que permiten el depósito-disolución de magnesio sobre el metal magnesio debido a que se suelen formar capas pasivas que impiden el depósito del metal, o bien, se requieren sobrepotenciales altos para poder romper la capa pasiva y dar lugar al depósito. Además, se suele cumplir que los electrolitos que no forman capas pasivas con el magnesio, por ejemplo, los borohidruros o reactivos de Grignard, no son buenos electrolitos para la inserción-desinserción del magnesio en las estructuras catódicas. Esto se debe a que la estabilidad anódica de estos electrolitos es baja. Esta incompatibilidad entre electrolito, ánodo y cátodo hace que el desarrollo de una batería basada en magnesio sea difícil, especialmente si queremos emplear el magnesio metálico como ánodo. En el caso de las baterías de ion-Mg en las que el ánodo es un material de intercalación, el problema del depósito-disolución de magnesio se eliminaría.

A causa de todas estas complicaciones, la investigación en las baterías de magnesio se ha visto bastante impedida a lo largo de los años. Por ese motivo, existen muy pocos prototipos de baterías secundarias de magnesio. Sin embargo, la investigación en este campo lleva pocos años de recorrido, por lo que es pronto para realizar un juicio sobre si las baterías de magnesio son viables o no comercialmente y qué tipo de aplicabilidad tendrían. Para salir de dudas, es necesario alcanzar una mayor comprensión de las dificultades que presentan estas baterías para poder así atajar los problemas de forma más eficaz. Además, también se hace necesaria la búsqueda de nuevas estrategias de síntesis de materiales, así como de nuevos electrolitos en los que sea posible depositar/disolver magnesio e insertar-desinsertar Mg de la estructura catódica. Durante estos 30 años de investigación, el problema de las baterías de magnesio se ha intentado solucionar utilizando las mismas estrategias que para las baterías de ion litio. Alcanzando una mejor comprensión de los procesos que tienen lugar en los materiales catódicos para las baterías multivalentes, podrían diseñarse estrategias distintas a las empleadas en las baterías de litio.

1.5.1.1. Electrolitos para baterías de metal e ion-Mg

La investigación en electrolitos para baterías de metal magnesio se centra en buscar aquellos que sean capaces de depositar-disolver magnesio de forma reversible. Los tipos de electrolitos que han sido estudiados son: electrolitos líquidos, líquidos iónicos y electrolitos en estado sólido. Actualmente, los electrolitos líquidos son los que presentan mejores prestaciones. Sin embargo, cada vez son más los estudios que se centran en utilizar electrolitos formados por líquidos iónicos y electrolitos en estado sólido como los electrolitos poliméricos debido a las ventajas que presentan con respecto a los electrolitos líquidos. Se espera que en un futuro predominen los electrolitos en estado sólido, ya que éstos son más seguros que los electrolitos líquidos.

Los **electrolitos líquidos** que más se han estudiado para las baterías de magnesio son los formados por disolventes orgánicos. No obstante, los electrolitos acuosos tienen una serie de ventajas muy interesantes con respecto a los electrolitos orgánicos. Los electrolitos orgánicos para las baterías de magnesio son difíciles de clasificar dado que los electrolitos investigados son de distinta naturaleza y en muchas ocasiones se combinan unos con otros. La clasificación más general de los electrolitos en medio orgánico es la que los divide en los que están compuestos por el anión cloruro y los que no.

En un principio, la investigación en los electrolitos para las baterías de magnesio giró en torno a los reactivos de Grignard (RMgCl), ya que posibilitan el depósito/disolución de magnesio. Sin embargo, tanto la reversibilidad del proceso de depósito/disolución como la estabilidad anódica eran bajas. Por estos motivos, se investigó en otros tipos de electrolitos que permitieran el depósito/disolución de magnesio de forma más reversible como, por ejemplo, las bases de Lewis formadas por Mg en combinación con ácidos de Lewis ($\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$), los reactivos de Grignard en combinación con ácidos de Lewis basados en aluminio y boro, fenolatos (BMPMC)₂- AlCl_3), alcóxidos (BuOMgCl-AlCl_3), sales de nitrógeno (HMDSMgCl-AlCl_3) y complejos formados por MgCl_2 y ácidos de Lewis como el MACC ($\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$). Estos electrolitos permiten el depósito/disolución de magnesio gracias a la presencia del AlCl_3 en el electrolito. Sin él, estos electrolitos no presentarían las altas reversibilidades y estabilidades anódicas que demuestran.

La posibilidad del depósito/disolución de magnesio se debe a su especiación en el electrolito. Se ha demostrado que algunas de las especies activas de magnesio en disolución para su depósito/disolución están formadas por el dímero $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3]^+$ y por $[\text{MgCl}]^+$.^{[76],[77],[78]} La adsorción del anión cloruro en la superficie del electrodo previene la formación de capas pasivas. Sin embargo, para la inserción de Mg en los electrodos positivos, la formación del complejo $[\text{MgCl}]^+$ es perjudicial dada la fortaleza del enlace entre el Mg y el cloro (3 eV).^[79] Además, los electrolitos formados por el anión cloruro son corrosivos. A causa de ello, en los análisis de depósito/disolución de muchos electrolitos se utiliza el platino como electrodo de trabajo en vez de los sustratos comúnmente utilizados en las baterías como el aluminio y el acero inoxidable. Se ha demostrado que en presencia de aniones cloruro, tanto el acero inoxidable como el

aluminio, sufren el fenómeno de la corrosión en forma de picaduras. No obstante, se descubrió que los complejos $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3]^+$ y $[\text{MgCl}]^+$ no son los únicos que permiten el depósito/disolución de magnesio. Existen electrolitos en los que el proceso de depósito/disolución ocurre de forma reversible en presencia de sales que no están formadas por iones cloruro, ellas son: $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ y $\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2$.

En el caso de los electrolitos formados por **líquidos iónicos** las ventajas más destacables son: presentan alta estabilidad térmica, baja volatilidad y actúan como disolvente o co-disolvente, mejorando así la estabilidad del electrolito. Además, los líquidos iónicos son sustancias no inflamables. Sin embargo, su mayor desventaja es que son electrolitos viscosos con bajas conductividades específicas. Además, se ha observado que muy pocos líquidos iónicos son compatibles con el magnesio metálico. El depósito/disolución se ha observado para algunos que contienen reactivos de Grignard en su composición como el $\text{EtMgBr-THF/DEMETFSl}$ ($7.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[80] y para otros que no contienen disolventes etéreos como el $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3\text{/EMIMCl}$.^[81] Recientemente, también se ha observado que el depósito/disolución de magnesio tiene lugar de forma reversible en el líquido iónico formado por un closo-carborano (closo- $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$) y cationes amonio ($\text{N}_{2(20201)}^{3+}$ y $\text{N}_{4(20201)}^{3+}$)/4G en una mezcla de proporción (3:1).^[82]

Los **electrolitos en estado sólido** mejoran la densidad de energía de la celda, ya que previenen la formación de capas pasivas, tanto en el ánodo como en el cátodo. Además, son electrolitos más seguros que los electrolitos líquidos debido a que no se pueden producir fugas del electrolito. Sin embargo, presentan muy bajas conductividades específicas a temperatura ambiente. En la mayoría de ellos, es necesario alcanzar una temperatura superior a 500°C para obtener conductividades aceptables. El electrolito formado por una sal de borohidruro fue uno de los primeros electrolitos en el que se demostró la difusión del ion Mg. El electrolito formado por $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ posibilita el depósito reversible de Mg. La conductividad específica del electrolito es de $10^{-3} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 150°C y la estabilidad anódica es de 3.0 V vs. Mg sobre platino.^[83] La conductividad específica del electrolito $\text{Mg}(\text{en})(\text{BH}_4)_2$ (en: etilendiamina) es de $6 \times 10^{-2} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 70°C . Este electrolito también ha demostrado la capacidad de depositar/disolver magnesio a 60°C (figura 1.8).^[84]

En cuanto a los electrolitos poliméricos, se ha observado que pueden presentar conductividades específicas y estabilidades anódicas similares a los electrolitos líquidos.^[85] La ventaja principal que tienen los electrolitos poliméricos frente a otro tipo de electrolitos en estado sólido es que existe un contacto más íntimo, es decir, de mayor área interfacial entre el electrolito y los materiales electrodo. Al estar compuestos por materiales más moldeables, el contacto entre el electrolito y los electrodos es más estrecho. El electrolito polimérico que presenta la mejor conductividad es el formado por $\text{PVDF-HFP-Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C aproximadamente).^[86]

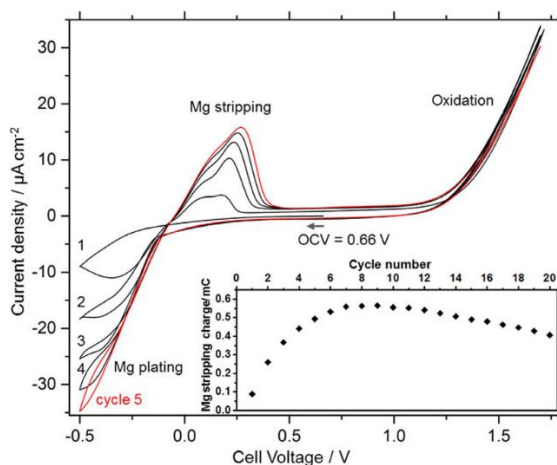


Figura 1.8. Voltagramas cíclicos obtenidos en la celda Pt/ Mg(en)(BH₄)₂/Mg a 60°C.^[84]

La revisión bibliográfica de los electrolitos la hemos centrado en electrolitos líquidos, tanto orgánicos como acuosos, ya que son los electrolitos que presentan mejores prestaciones para las baterías de magnesio actualmente. A continuación, se presentan los distintos tipos de electrolitos líquidos para las baterías de magnesio. Los electrolitos líquidos orgánicos los hemos clasificado en función de los grupos funcionales resultantes y de los reactivos de partida (figura 1.9).

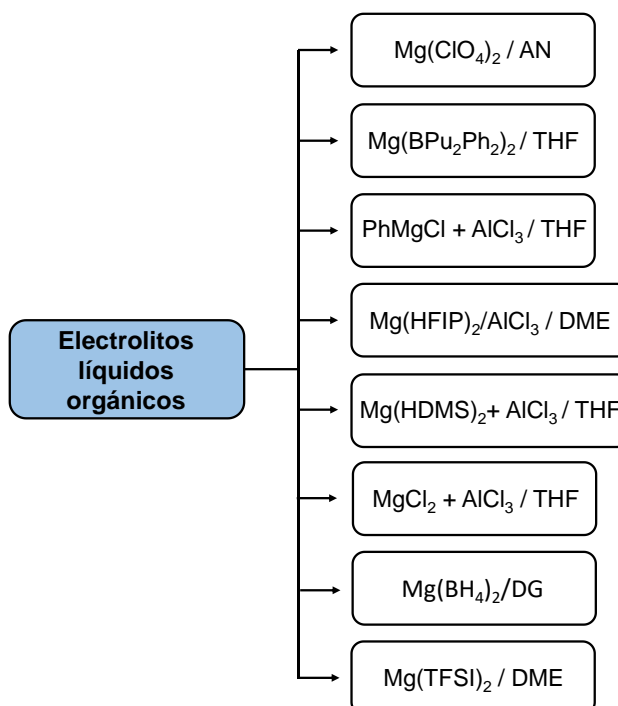


Figura 1.9. Tipos de electrolitos orgánicos para las baterías de magnesio.

1.5.1.1.1. Sales de Mg

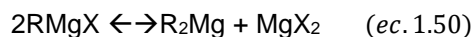
Los electrolitos formados por disolventes comunes en baterías (carbonatos, nitrilos, éteres, etc.) junto con sales de magnesio como el $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$, y $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ no permiten depositar/disolver magnesio de forma reversible debido a la formación de capas pasivas sobre la superficie del magnesio metálico.^{[75],[87]} Las capas pasivas se forman por la adsorción y la reacción de los iones BF_4^- , ClO_4^- , TFSI^- y PF_6^- en la superficie del electrodo de magnesio.^[88] La eficiencia culómbica del proceso de depósito/disolución disminuye en presencia de las capas pasivas. En algunos artículos se muestra que la eficiencia culómbica del proceso de depósito/disolución de magnesio mejora considerablemente al añadir MgCl_2 a electrolitos formados por los aniones PF_6^- y TFSI^- .^{[89],[90]} En la sección 1.5.1.1.8. se tratará con mayor profundidad las características del depósito/disolución de Mg en presencia del electrolito formado por la sal $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ disuelta en éteres (THF, DME, G2, etc.).

1.5.1.1.2. Reactivos de Grignard y organoboranos

Como comentamos en la sección 1.6.1., la investigación en los electrolitos para las baterías basadas en magnesio fue iniciada por Thomas D. Gregory en 1990 con la publicación de su artículo “Nonaqueous Electrochemistry of Magnesium: Applications to Energy Storage”, ya que fue la primera publicación en la que se empezó a investigar el depósito/disolución de magnesio para su aplicación en baterías. Esta publicación estableció las primeras bases de conocimiento de los electrolitos para baterías de magnesio y supuso una guía para los estudios posteriores en este tema de investigación. Se propusieron toda una serie de electrolitos como: sales inorgánicas de magnesio (MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, etc.), haluros organomagnesianos (alquilmagnesianos y aminomagnesianos) y organoboranos ($\text{Mg}(\text{BBu}_2\text{Ph}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{BPh}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BBu}_4)_2$, etc.) disueltos en disolventes etéreos. Las conclusiones referidas a los reactivos de Grignard y a los organoboranos son las siguientes:

(1) Los haluros de alquilmagnesio (reactivos de Grignard) en disolventes etéreos permiten depositar y disolver magnesio con alta eficiencia porque se suponía que no formaban capas pasivas. Sin embargo, en estudios posteriores se demostró que el depósito/disolución de magnesio no es un proceso simple en el que sólo participan dos electrones, sino que es un proceso en el que también está involucrado el fenómeno de la adsorción de las especies sobre el electrodo.^[91] A diferencia de lo que se pensaba en un principio, en presencia de reactivos de Grignard disueltos en éteres se produce la formación de una capa pasiva sobre el Mg. Pese a ello, el depósito/disolución del magnesio puede ocurrir mediante la ruptura de la capa pasiva porque ésta no es estable.^[92] Un aspecto importante en el proceso de depósito/disolución de magnesio es la morfología del depósito. Dependiendo del ion adsorbido en la superficie del electrodo, la morfología del depósito será distinta.^[93] En el caso de los reactivos de Grignard, se ha observado que, comparado con los depósitos de litio, los depósitos de magnesio no presentan

morfologías dendríticas. Este hecho es muy positivo, ya que previene a la batería de posibles cortocircuitos.^[94] No obstante, la inserción de magnesio en los materiales catódicos no es posible en estos electrolitos debido a que la especie RMgX no es la única que está presente en la disolución cuando se utiliza como disolvente un éter. Los reactivos de Grignard en disolventes etéreos dan lugar al equilibrio de Schlenk (ec.1.50).^[95]



A causa de este equilibrio, la especie reactiva que se intercala en el electrodo es un dialquil o diaril magnesio, R₂Mg. Su intercalación en la estructura provoca que el equilibrio se desplace hacia la derecha, generando así especies MgX₂ en las inmediaciones del electrodo, que acaban precipitando. Además, para favorecer que se produzca la intercalación, es necesario que la concentración de Mg²⁺ en la disolución sea elevada. No obstante, la única fuente de iones Mg²⁺ en disolución son los haluros de magnesio, los cuales están muy poco ionizados en los disolventes etéreos y generan depósitos sobre los electrodos.^[96] Además de estas complicaciones, los reactivos de Grignard presentan baja estabilidad frente a la oxidación, ya que el enlace Mg-C es fácilmente oxidable.^[97] Esta baja estabilidad oxidativa hace que su ventana electroquímica sea estrecha. Por estos motivos, los haluros de alquilmagnesio no son electrolitos adecuados para las baterías de magnesio secundarias.

(2) Los únicos compuestos que han dado una respuesta positiva, tanto para el depósito/disolución de magnesio como para su inserción en materiales catódicos, son los organoboranos, concretamente el Mg(BPh₂Bu₂)₂ y el Mg(BPhBu₃)₂. La posibilidad de realizar ambos procesos se debe a que estos organoboranos combinan propiedades de los compuestos capaces de depositar/disolver magnesio y de los que posibilitan la inserción del magnesio. Por un lado, poseen una parte lo suficientemente iónica como para que se produzca su inserción en el material catódico, ya que están formados por aniones voluminosos los cuales ayudan a que se produzca su disociación en la disolución. Por otro lado, el magnesio coordinado en la disolución presenta cierta covalencia, la cual es la responsable de que no se origine una capa pasiva estable en el electrodo negativo. No obstante, la estabilidad oxidativa de estos organoboranos también es baja. En el primer ejemplo de batería de magnesio se utilizó como electrolito el Mg(BPu₂Ph₂)₂ en THF, dando como resultado una ventana de potencial inferior a 2.0 V vs. Mg y un número de ciclos bajo (figura 1.10.a).^[98] La conductividad específica de los organoboranos más estudiados se muestra en la tabla 1.8.

Tabla.1.8. Solubilidad y conductividad específica de algunos electrolitos de organoboranos de magnesio.^[99]

Electrolito	Solubilidad en THF (mol·L ⁻¹)	Conductividad específica (Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹)
Mg(BBu ₄) ₂	~ 1.0	1.0 x 10 ⁻³
Mg(BBu ₃ Ph) ₂	0.45	2.3 x 10 ⁻³
Mg(BBu ₂ Ph ₂) ₂	0.5	1.0 x 10 ⁻³
Mg(BBuPh ₃) ₂	0.1	7.1 x 10 ⁻⁴
Mg(BPh ₄) ₂	<0.01	1.7 X10 ⁻⁶

1.5.1.1.3. Reactivos de Grignard y derivados en combinación con ácidos de Lewis

Las primeras propuestas que se realizaron para tratar de incrementar la estabilidad anódica de los reactivos de Grignard y de los organoboranos fueron: (1) sustituir los átomos de hidrógeno de los grupos alquilo o arilo por flúor para incrementar la estabilidad oxidativa. (2) Sustituir el boro por aluminio.

Siguiendo estas propuestas, en el año 2002 Doron Aurbach preparó toda una serie de electrolitos de formulación Mg(AX_{4-n}R_n)₂ y Mg(AIX_{4-n}R_nR_{n'})₂ donde A= Al, B, Sb, P, As, Fe y Ta; X = Cl, Br y F; R/R'= butil, etil, fenil y bencil en varios disolventes (THF, dietiléter, 1,3-dioxolano, y poliéteres de la familia "glyme" (*glyme*, *diglyme* (2G) y *tetraglyme* (4G)). El electrolito con el que obtuvo mejores resultados fue el Mg(AlCl₂BuEt)₂. Este electrolito está formado por la combinación de la base Bu₂Mg y del ácido de Lewis EtCl₂Al en THF. El Mg(AlCl₂BuEt)₂ demostró una eficiencia de casi el 100% en el depósito/disolución de magnesio y una ventana de potencial de 2.2 V vs. Mg. La ventana obtenida por este electrolito fue la más amplia que se había obtenido hasta la fecha. No obstante, el electrolito que presentó mayores densidades de corriente fue el Mg(BPh₂Bu₂)₂/THF. En los experimentos electroquímicos se utilizó platino como electrodo de trabajo.^[100] La mejora de la estabilidad anódica del electrolito Mg(AlCl₂BuEt)₂ se debe a que el poder electrón-atrayente del ácido de Lewis produce un incremento de la longitud del enlace Mg-C. Al aumentar la longitud, aumenta su carácter iónico y, por lo tanto, la estabilidad anódica es mayor.^[88]

Sin embargo, años más adelante se demostró que la estabilidad anódica de estos organoaluminatos se podía incrementar al introducir grupos fenilo. Doron Aurbach y su grupo de investigación sintetizaron un nuevo electrolito llamado APC formado por tricloruro de aluminio (AlCl₃) y clorofenilmagnesio (PhMgCl) en proporción 1:2 disueltos en THF, que resultó tener mejores propiedades que sus antecesores (figura 1.10.b). Estas propiedades son: mayor conductividad específica, cinética de depósito/disolución de Mg más rápida porque presenta un sobrepotencial de depósito 100 mV menor que la generación de complejos butilo-etilo

($\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$), reversibilidad del proceso de depósito/disolución del 100% y mayor estabilidad anódica, 3.2 V vs. Mg.^[101] La estabilidad anódica del APC es 1 V más grande que la estabilidad anódica obtenida para el electrolito $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$.^[102] Más adelante, Nelson y col. motivados por la idea de reducir la corrosión provocada por los aniones cloruro en los colectores de metales no nobles, sustituyeron el AlCl_3 del electrolito APC por $\text{Al}(\text{OPh})_3$. El resultado que obtuvieron fue que la corrosión en forma de picaduras en el acero oxidable se redujo considerablemente y que la estabilidad anódica del electrolito aumentó por encima de 5.0 V vs. Mg sobre acero inoxidable.^[103]

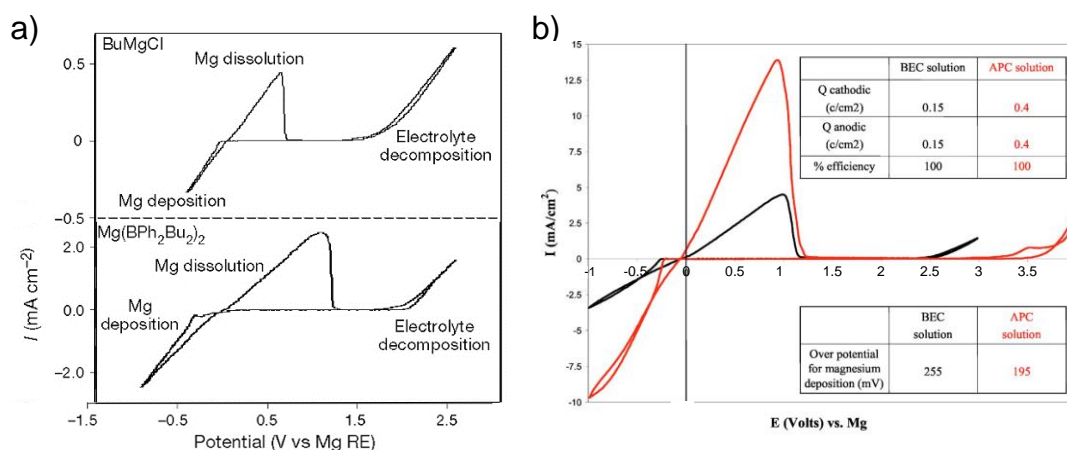


Figura 1.10. a) Voltagramas cíclicos del proceso de depósito/disolución de Mg en los electrolitos BuMgCl y $\text{Mg}(\text{BPh}_2\text{Bu}_2)_2$ en la celda Pt/Mg a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. b) Comparación entre los voltagramas cíclicos a $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el electrolito APC ($\text{PhMgCl}+\text{AlCl}_3$) y en el electrolito BEC ($\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$) utilizando como electrodo de trabajo el Pt y como referencia Mg. Con permiso de las referencias 98 (fig.a) y 101 (fig.b).

Siguiendo la tendencia de la utilización del clorofenilmagnesio en los electrolitos, se sintetizaron una serie de organoboranos a partir del tris(pentafluorofenil)borano ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) y del tri(3,5-dimetilfenil)borano (Mes_3B) usando como disolvente THF. Ambos electrolitos presentaron una eficiencia cercana al 100% en el depósito/disolución de magnesio y una estabilidad anódica muy elevada, 3.7 V vs. Mg para $\text{PhMgCl} + (\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)$ y 3.5 V vs. Mg para $\text{PhMgCl} + (\text{Mes}_3\text{B})$. En los análisis electroquímicos se utilizó platino como electrodo de trabajo.^{[85],[104]}

Más adelante, Nelson y col. descubrieron que la elevada estabilidad anódica del electrolito formado por PhMgCl y $\text{Al}(\text{OPh})_3$ se debía a la adsorción de especies aromáticas aislantes en la superficie de los electrodos y no a una estabilidad intrínseca del electrolito. Estas especies aromáticas eran el resultado de la oxidación de los aniones formados por los grupos fenilo. En vista de los resultados obtenidos, los autores pensaron que este efecto podría extenderse a todos los electrolitos formados por grupos fenilo. Por ello, recomendaron no utilizar este tipo de electrolitos para las baterías de magnesio.^[105]

Además de la controversia provocada por los grupos aromáticos de estos electrolitos, las dos principales desventajas que presentan los electrolitos formados por reactivos de Grignard, bases y ácidos de Lewis son: (1) baja estabilidad frente a la humedad, se degradan fácilmente cuando se exponen al aire. (2) Baja estabilidad anódica. Para intentar solucionar el problema de la estabilidad anódica y la degradación del electrolito en el aire, se propusieron otra clase de electrolitos llamados haluroaluminatos no-Grignard. Estos electrolitos, como su propio nombre indica, no son compuestos formados por reactivos de Grignard ni derivados. En esta tesis doctoral, los electrolitos incluidos en el grupo de haluroaluminatos no-Grignard se han clasificado en función de su estructura química.

1.5.1.1.4. Aniones basados en oxígeno

Los electrolitos que se propusieron para mejorar la estabilidad anódica y la resistencia a la exposición al aire fueron los alcóxidos y los fenolatos. Estos compuestos son menos sensibles al aire que los reactivos de Grignard debido a que el enlace Mg-O es más fuerte que el enlace Mg-C. El oxígeno es un elemento más electronegativo que el carbono. Por ello, la resistencia a la hidrólisis de estos electrolitos es mayor.

Wang Fei-Fei y su grupo de investigación fueron los primeros en proponer electrolitos basados en fenolatos (ROPh) para las baterías de magnesio. Los electrolitos que sintetizaron fueron: $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$, $(\text{PMC})_2\text{-AlCl}_3$ y $(\text{DBPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$. De todos ellos, el que proporcionó mejores resultados fue el $(\text{BMPMC})_2\text{-AlCl}_3/\text{THF}$, ya que es el que presentaba la estabilidad anódica más elevada (2.6 V vs. Mg sobre platino), el menor sobrepotencial y la mayor conductividad, $2.56 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ para una concentración de 0.5 M. Además, se demostró la resistencia del electrolito al aire realizando voltagramas cíclicos con una celda que se expuso al aire durante 3 h. Los experimentos muestran que el depósito/disolución del magnesio se produce de forma reversible durante ese tiempo. Sin embargo, sí que se observa un aumento del sobrepotencial de depósito/disolución.^[106]

Además del enlace Mg-O, la estabilidad anódica también está relacionada con los sustituyentes del fenol y con la fortaleza del enlace Al-C y del enlace Al-O, al ser éste último más fuerte, la estabilidad frente a la humedad se ve reforzada.^{[107],[108]} El aumento de la estabilidad anódica del electrolito a través de los sustituyentes del grupo fenol puede adoptar dos estrategias distintas: introducir grupos electronegativos como el CF_3 y aumentar la ramificación de los sustituyentes alquilo del fenol. Introduciendo el grupo CF_3 en posición para del fenolato $\text{PhOMgCl-AlCl}_3/\text{THF}$, se consigue aumentar su estabilidad anódica en 400 mV, hasta 2.9 V vs. Mg sobre platino. El aumento de la electronegatividad del electrolito posibilita su combinación con cátodos electrófilos como el azufre.^[107] El incremento de la ramificación del sustituyente en la posición "para" del fenolato ($^{\text{R}}\text{PhOMgCl-AlCl}_3/\text{THF}$) da como resultado un aumento de la estabilidad anódica de 150 mV vs. Mg sobre platino. En este caso, el efecto del aumento de la

estabilidad no se asocia a motivos electrónicos, sino a motivos estéricos. Los sustituyentes estudiados fueron: R= Me, Et, ⁱPr, ^sBu y ^tBu.^[109]

Los alcóxidos presentan la ventaja de que son compuestos más ligeros que los fenolatos y se encuentran en mayor variedad en el mercado. Los alcóxidos de cadena corta fueron combinados con MgBr₂, dando lugar a electrolitos con elevadas conductividades específicas como el formado por Mg(OEt)₂/MgBr₂ en THF (4.1 mS·cm⁻¹). Sin embargo, la eficiencia culómbica del depósito/disolución de Mg no resultó ser alta.^[110] Otro estudio con alcóxidos de cadena más larga en THF mostró que, a pesar de las elevadas solubilidades de algunos electrolitos como el ^tBuOMgCl/THF cuya concentración puede alcanzar 2 M, la conductividad específica y la estabilidad anódica (2.0 V vs. Mg sobre platino) eran bajas. Sin embargo, se observó que la combinación del AlCl₃ con ^tBuOMgCl/THF, aumentaba la estabilidad anódica a 2.5 V vs. Mg cuando la proporción ^tBuOMgCl/THF era de 6:1. Además, la conductividad específica aumentó a 1.2 mS·cm⁻¹ con respecto a 0.31 mS·cm⁻¹ del 0.5 M ^tBuOMgCl/THF.^[111] La adición de MgCl₂ en vez de AlCl₃ al electrolito ^tBuOMgCl/THF en proporción mayor a 1:1 supuso una mejora en la conductividad (1.57 mS·cm⁻¹), en la estabilidad anódica (3.3 V vs. Mg sobre platino) y en el proceso de depósito/disolución de Mg, ya que la eficiencia culómbica era cercana al 100%.^[112] Sin embargo, este grupo de alcóxidos formados por ROMgCl están sintetizados a partir de un reactivo de Grignard. Los alcóxidos sintetizados a partir de compuestos Mg(OR)₂ son, en un principio, más resistentes al aire, ya que no incluyen en su ruta de síntesis ningún reactivo de Grignard. No obstante, los electrolitos sintetizados a partir de estos alcóxidos poseen conductividades específicas bajas y baja eficiencia de depósito/disolución de Mg sobre platino.^[113]

Con el fin de mejorar las propiedades electroquímicas de los alcóxidos, se sustituyó el hidrógeno de los alquilo por flúor. Los electrolitos que mejores resultados han proporcionado desde el punto de vista de la conductividad específica, de la eficiencia culómbica y de la estabilidad anódica han sido: el 1.2 M ((CF₃)₂(CH₃))COMgCl/AlCl₃ en THF, el Mg(HFIP)₂/AlCl₃ en DME y el Mg(Al(HFIP)₄)₂ en DME. El electrolito ((CF₃)₂(CH₃))COMgCl/AlCl₃ fue sintetizado por Crowe y col. a partir del alcohol 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-metil-2-propanol (((CF₃)₂(CH₃))COH). En su estudio, sintetizaron 3 electrolitos diferentes a partir de tres alcoholes con distinto grado de sustitución de los hidrógenos por flúor. Los resultados mostraron que el electrolito con mejores prestaciones para las baterías de magnesio era el formado a partir del alcohol ((CF₃)₂(CH₃))COH. La estabilidad anódica de los tres electrolitos es similar, entre 3.08 - 3.2 V vs. Mg sobre platino. Sin embargo, la eficiencia culómbica y la conductividad específica varían mucho dependiendo del alcohol empleado. El electrolito ((CF₃)₂(CH₃))COMgCl/AlCl₃ en THF presenta una estabilidad anódica de 3.2 V vs. Mg, una conductividad específica de 3.5 mS·cm⁻¹ y una eficiencia culómbica del 98%.^[114]

El electrolito 0.25 M Mg(HFIP)₂/AlCl₃ en DME fue sintetizado a partir del alcohol 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP). La conductividad específica en DME es de 4.77 mS·cm⁻¹ a 26°C. Además, presenta un sobrepotencial de depósito de Mg muy bajo, de -70 mV en el primer ciclo

y de 0 V a los 10 ciclos y una eficiencia culómbica cercana al 100%. La estabilidad anódica de este electrolito se estudió en distintos sustratos (Cu, Al, Pt, Au, SS y carbón vítreo). La mejor estabilidad se obtuvo en el carbón vítreo, 3.3 V vs. Mg y la menor en el aluminio, <1.5 V vs. Mg (figura 1.11).[115]

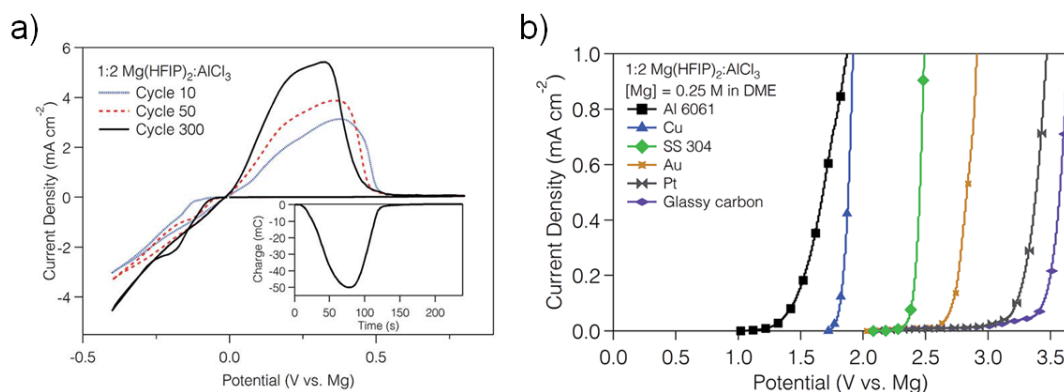


Figura 1.11. a) Voltagrama cíclico del electrolito $\text{Mg}(\text{HFIP})_2\text{-AlCl}_3$ en DME a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando cobre como electrodo de trabajo en una celda de dos electrodos. b) Voltagrama lineal a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ utilizando distintos sustratos metálicos. Con permiso de la referencia 115.

El electrolito $\text{Mg}(\text{Al}(\text{HFIP})_4)_2/\text{DME}$ está formado por la combinación de $\text{Mg}(\text{HFIP})_2$ con $\text{Al}(\text{HFIP})_3$ en DME. Su conductividad específica es una de las conductividades más altas reportadas para baterías de magnesio, $6.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, el sobrepotencial de depósito es de -0.8 V al inicio, pero se reduce a -0.35 V en los siguientes dos ciclos. La eficiencia culómbica en el primer ciclo es de 58% y con los ciclos sucesivos aumenta a 99.3%. Esto indica que, al igual que en otra clase de electrolitos, se necesita un periodo de acondicionamiento para que el electrolito alcance su mejor respuesta. Utilizando como disolvente el 2G, el sobrepotencial disminuye a -0.17 V . No obstante, la eficiencia culómbica de depósito/disolución de magnesio se mantiene al 43% después de 50 ciclos. En cuanto a la estabilidad anódica del electrolito, su estabilidad es muy alta en sustratos comúnmente utilizados en baterías como el aluminio (5.0 V vs. Mg) y el acero inoxidable (4.2 V vs. Mg). Sin embargo, se ha observado que en estos sustratos se produce la formación de una capa pasiva. Por ello, las estabilidades que se reportan no son estabilidades reales. La estabilidad anódica obtenida en carbón vítreo y en oro es superior a 3.5 V vs. Mg.[116]

1.5.1.1.5. Aniones basados en nitrógeno

El cloruro de (hexametildisilazida)magnesio (HMDSMgCl) disuelto en THF es otro de los electrolitos que se ha propuesto como alternativa a los reactivos de Grignard. Una de las ventajas que tiene este tipo de electrolitos es que no son nucleófilos. Esta propiedad les confiere la posibilidad de utilizarlos en baterías de Mg/azufre, ya que no existe el riesgo de que el electrodo positivo se descomponga. Esto se debe a que el azufre es un compuesto electrófilo, por lo que tiende a reaccionar con compuestos nucleófilos. El electrolito HMDSMgCl disuelto en THF es adecuado para depositar/disolver magnesio. Sin embargo, la reversibilidad del proceso es baja comparada con los resultados obtenidos para el electrolito APC.^[117] Más adelante, con la idea de buscar electrolitos compatibles con electrodos positivos de azufre debido a su elevada capacidad teórica ($1671 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), Kim y col. desarrollaron una mejora del electrolito HMDSMgCl añadiendo el ácido de Lewis AlCl_3 en proporción 3:1. Los análisis electroquímicos mostraron que la densidad de corriente aumentó siete veces con respecto al HMDSMgCl, aunque su estabilidad anódica no mejoró. Sin embargo, si se cristalizaba el electrolito y se volvía a disolver en THF, su estabilidad anódica aumentaba 0.7 V, dando como resultado una estabilidad de 3.2 V vs. Mg frente a la de 2.5 V vs. Mg sin cristalizar.^[118]

Más adelante, con la idea de mejorar la respuesta electroquímica del electrolito, Z. Karger y col. estudiaron otras proporciones entre la sal que contiene el grupo HDMS y el AlCl_3 debido a que en este tipo de electrolitos la proporción es un factor clave. Los resultados del estudio mostraron que las proporciones 1:2 y 1:1 ($(\text{HDMS})_2\text{Mg}:\text{AlCl}_3$) presentaban una densidad de corriente 8 veces superior a la proporción 2:1 en THF. En cuanto a estabilidad anódica en THF, el electrolito que presentó la mayor estabilidad sobre el platino fue el sintetizado en la proporción 1:2 (3.3 V vs. Mg). Además, se estudió la estabilidad anódica del electrolito 1:2 en función del disolvente empleado. El disolvente que mejor estabilidad anódica proporcionó (superior a 3.5 V vs. Mg) utilizando como electrodo de trabajo el platino fue el 2G. También se estudiaron las estabilidades anódicas utilizando como electrodo de trabajo metales comunes como aluminio, cobre, níquel y acero inoxidable. El sustrato que mejor estabilidad anódica proporcionó en 2G fue el acero inoxidable con 2.6 V vs. Mg. En cuanto a la conductividad específica, tanto en THF como en 2G, las conductividades son similares, 1.72 y $1.70 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente.^[119] La diferencia entre el electrolito sintetizado por Kim y col. y el sintetizado por Z. Karger y col., es el reactivo de magnesio que se emplea en la síntesis, $(\text{HDMS})\text{MgCl}$ en el primer caso y $(\text{HDMS})_2\text{Mg}$ en el segundo. Más adelante, se estudió la adición de MgCl_2 en vez de AlCl_3 a la sal $\text{Mg}(\text{HDMS})_2$ en THF. Los resultados que se obtuvieron eran inferiores a los resultados obtenidos en AlCl_3 en cuanto a estabilidad anódica y conductividad específica. La estabilidad anódica en proporción (1:4) en THF fue de 2.8 V vs. Mg sobre platino y la conductividad específica de $0.9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ para una concentración de 0.75 M.^[120] Otra sal de magnesio que contiene nitrógeno en su estructura es el $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$. En el apartado 1.5.1.1.8. realizaremos una descripción detallada de esta sal.

1.5.1.1.6. Haluros como aniones

Otro grupo de electrolitos que se han sintetizado con la idea de eliminar el carácter nucleófilo presente en los compuestos formados por reactivos de Grignard y bases RMg han sido las sales inorgánicas de magnesio y aluminio. Estas sales están formadas por $MgCl_2$ y un ácido de Lewis ($AlCl_3$, $AlPh_3$, $AlEtCl_2$). En un principio, las propiedades electroquímicas obtenidas por la combinación de las sales $MgCl_2$ y $AlCl_3$ en proporción 2:1 en THF no dieron buenos resultados. La conductividad específica y las corrientes de depósito/disolución de Mg resultaron ser muy bajas. Además, la eficiencia culómbica del depósito/disolución de magnesio fue sólo del 37%. La baja respuesta electroquímica se debe a la baja solubilidad de la sal $2 MgCl_2:AlCl_3$ en THF (0.1 M).^[121] A este electrolito se le conoce con el nombre de MACC. A causa de los malos resultados obtenidos, la investigación en este tipo de electrolitos se descartó. Sin embargo, más adelante se hizo una revisión de las propiedades electroquímicas del MACC en THF y DME (figura 1.12).

Los nuevos resultados mostraron que el electrolito $2 MgCl_2:AlCl_3$ era un buen candidato para las baterías de magnesio, ya que la eficiencia del depósito/disolución era del 99% y el sobrepotencial de depósito menor de 200 mV. Además, la estabilidad anódica obtenida era de 3.1 V vs. Mg sobre platino en DME.^[122] Aparte de la sal $AlCl_3$, también se estudiaron otro tipo de ácidos de Lewis como el $AlPh_3$ y el $AlEtCl_2$. Los análisis electroquímicos revelaron que estas sales son adecuadas para depositar/disolver magnesio con alta eficiencia culómbica (100%). Además, poseen elevadas estabilidades anódicas en THF: 3.4 V vs. Mg para $2 MgCl_2:AlCl_3$, 3.1 V vs. Mg para $2 MgCl_2:AlPh_3$ y 2.9 V vs. Mg para $2 MgCl_2:AlEtCl_2$ sobre platino y carbón vitreo. Pese a que el electrolito $2 MgCl_2:AlCl_3$ es el que presentó la mayor estabilidad, las corrientes de oxidación y reducción obtenidas fueron las menores debido a su baja solubilidad en THF (0.04 M) (figura 1.12.a).^[123] La respuesta electroquímica también se estudió en otros disolventes como el DME y el 2G. La mayor solubilidad del MACC se obtuvo en el disolvente DME (0.25 M) (figura 1.12.b).^[122]

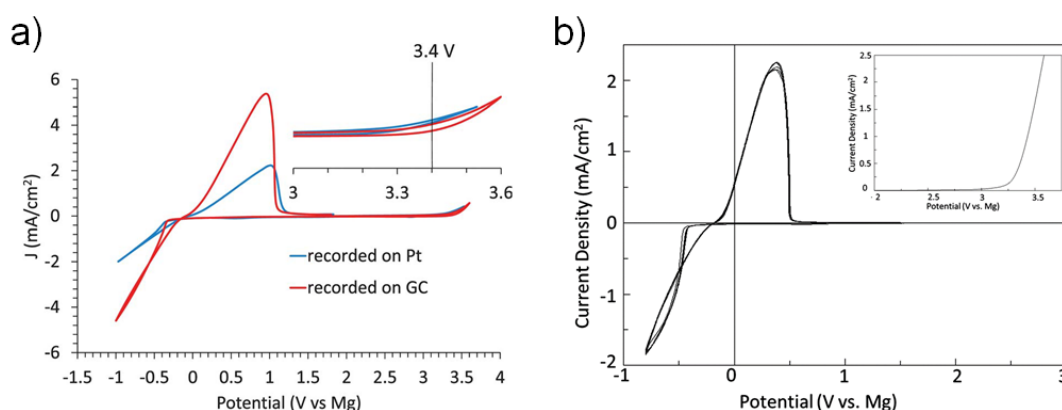


Figura 1.12. a) Voltagrama cíclico del MACC en THF en una celda de 3 electrodos a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ donde el Mg actúa como electrodo de referencia y contraelectrodo. b) Voltagrama cíclico del MACC en DME en una celda de 3 electrodos a $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El electrodo de trabajo es el Pt, mientras que el de referencia y el contraelectrodo es de Mg. Con permiso de las referencias 123 (fig.a) y 122 (fig.b).

Uno de los inconvenientes que presenta el MACC es que necesita un periodo de acondicionamiento para poder desarrollar una buena respuesta frente al depósito/disolución de Mg. El proceso de acondicionamiento implica la eliminación de impurezas y el cambio en la especiación del electrolito. Al final del proceso de acondicionamiento se observó que la cantidad de aniones cloruro en el electrolito aumentaba.^[77] Las impurezas presentes en el electrolito son en su mayoría trazas de agua y productos de descomposición de los disolventes. Se ha comprobado que el THF tiende a descomponerse en sus oligómeros en el proceso inicial de la síntesis.^[124] Una de las mejoras que se realizó fue introducir Mg metálico en el electrolito para eliminar las impurezas de agua. Los resultados obtenidos fueron bastante buenos, ya que el electrolito mostró mejor reversibilidad en el proceso de depósito/disolución de magnesio. La introducción del Mg en electrolito se realizó siguiendo dos estrategias distintas. En una de ellas, se disolvió el magnesio en THF utilizando cantidades catalíticas de CrCl_3 ^[125] y, en la otra, se introdujo Mg en polvo. En esta última estrategia se estudió el depósito/disolución de Mg en THF, DME y 2G. La mayor estabilidad anódica que se alcanzó fue de 3.8 V vs. Mg sobre carbón vítreo en 2G. Sin embargo, las mayores eficiencias coulómicas se obtuvieron para el THF y el DME. Utilizando un electrodo de trabajo de platino, las eficiencias coulómicas obtenidas en THF y DME fueron del 100%. En THF la estabilidad anódica del platino es de 3.0 V vs. Mg y en DME de 3.3 V vs. Mg. El acero inoxidable mostró una estabilidad anódica de 2.0, 2.2 y 2.1 vs. Mg para el THF, DME y 2G, respectivamente. No obstante, las eficiencias coulómicas en acero inoxidable resultaron ser relativamente bajas para el THF y DME (94%), mientras que para el 2G fue aún más baja, 77%.^[126]

Una desventaja de estos electrolitos es que la concentración de cloruros por mol de reactivo ($\text{MgCl}_2:\text{AlCl}_3$) es mayor que en los electrolitos comentados anteriormente y, por consiguiente, la corrosión se produce en mayor medida. El cloruro actúa atacando la superficie de los metales no nobles de forma irregular formando picaduras.^{[127],[128]} Por este motivo, estos electrolitos no son viables desde el punto de vista comercial porque no se pueden emplear sustratos metálicos comunes como el aluminio o el acero inoxidable. Para obtener estabilidades anódicas más competitivas se debe utilizar sustratos de metales nobles como el platino. Los análisis de depósito/disolución de Mg utilizando el 2 $\text{MgCl}_2:\text{AlEtCl}$ en THF demuestran que la estabilidad oxidativa del electrolito disminuye a 1.8 V vs. Mg cuando se emplea acero inoxidable como sustrato. La estabilidad anódica obtenida es 1.1 V más baja que en el caso de utilizar platino.^[123] Esta tendencia se repite en otros artículos en los que se estudia el depósito/disolución del magnesio sobre sustratos de metales no nobles como el aluminio, el cobre, el acero inoxidable, etc.^{[123],[126]}

1.5.1.1.7. Borohidruros y derivados

Uno de los primeros electrolitos que se utilizó con la idea de eliminar la presencia de los cloruros en disolución fue el borohidruro de magnesio ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$). Este electrolito demostró la capacidad de depositar/disolver magnesio reversiblemente en THF y DME utilizando como electrodo de trabajo el platino. El disolvente con el que se obtuvieron mejores resultados fue con el DME, ya que producía un aumento de la densidad de corriente, reducía los sobrepotenciales con respecto al THF y presentaba una eficiencia coulombica del 67% frente al 40% del THF (figura 1.13.a). Las estabilidades anódicas obtenidas en THF sobre platino, acero inoxidable y carbón vítreo fueron 1.7 V, 2.2 V y 2.3 V vs. Mg, respectivamente.^[129] La mejor respuesta electroquímica del DME se debe a que, a pesar de que la solubilidad del $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ en DME (0.01M) es menor que en THF, el quelato que forma con el magnesio es bidentado, lo que mejora su estabilidad.

Más adelante, se estudió la respuesta electroquímica del depósito/disolución de Mg sobre acero y platino en 2G y 4G, ya que en estos dos disolventes la solubilidad del $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ con respecto al DME aumenta. Para una concentración de 0.1 M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, la disolución en THF y 4G es transparente, mientras que en 2G es turbia y en DME se observa precipitado. En 4G la solubilidad del borohidruro de magnesio es mayor que en 2G y en DME debido a que puede funcionar como un ligando pentadentado, por lo que la estabilidad de los cationes es mayor. La mayor solubilidad de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ que se ha alcanzado en disolvente 4G es de 0.5 M. En los análisis electroquímicos utilizando acero como electrodo de trabajo se observa que la mayor reversibilidad del proceso de depósito/disolución de magnesio y los menores sobrepotenciales se obtienen utilizando DME como disolvente y no 4G. En cuanto a la estabilidad anódica del $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/4\text{G}$, los resultados revelan que la mayor estabilidad se produce en presencia del acero y no del platino, 2.4 y 1.5 V vs. Mg, respectivamente. Sin embargo, la densidad de corriente es mayor en el caso del platino.^[130] Además de estas observaciones, se ha comprobado que la adición de borohidruro de litio (LiBH_4) a los electrolitos formados por $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/4\text{G}$ y $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/2\text{G}$ produce una mejora de la eficiencia coulombica (casi del 100%) y un aumento considerable de las densidades de corriente.^[131] Recientemente, se ha demostrado que la presencia de NaBH_4 en el electrolito formado por $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/2\text{G}$ también mejora la reversibilidad del depósito/disolución de magnesio.^[132]

La principal desventaja de los electrolitos formados por borohidruro de magnesio es que la estabilidad anódica es baja. Esto se debe a que el anión BH_4^- es muy reductor, por lo que tiende a oxidarse con facilidad. Debido a ello, se han sintetizado otro tipo de electrolitos basados en carboranos y organoboratos libres del anión cloruro para intentar aumentar la estabilidad anódica del electrolito. Dos ejemplos son el Mg-closoborato ($\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$) y el $\text{Mg}[\text{B}((\text{CF}_3)_4\text{C}_2\text{O}_2)_2]_2$ comúnmente descrito como $\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2$.

El electrolito 0.75 M $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2/4\text{G}$ presenta características electroquímicas adecuadas para formar una batería, ya que la estabilidad anódica es de 3.5 V vs. Mg sobre platino y la eficiencia coulombica de depósito/disolución de Mg es del 99% después de 100 ciclos. Se observó que las estabilidades anódicas de los sustratos Al, Ni, SS y carbón vítreo son ligeramente superiores a la del platino (3.5 V vs. Mg). Además, este electrolito mostró resistencia a la exposición de humedad y una elevada estabilidad térmica. Sin embargo, su principal inconveniente es que la síntesis es larga y difícil de escalar. Además, presenta baja compatibilidad con los electrodos positivos.^[133]

Más adelante, se sintetizó el electrolito $\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2/\text{DME}$ mediante la combinación de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ y hexafluoro-2-propanol (HFIP) en DME.^[134] Al año siguiente, los mismos autores que describieron la síntesis de este electrolito publicaron un artículo en el que lo mejoraban realizando un reflujo de los reactivos en DME durante 2 horas (figura 1.13.b). Con ello, consiguieron preparar el electrolito con un rendimiento y una pureza elevada. El electrolito mostró una estabilidad anódica sobre acero inoxidable de 4.3 V vs. Mg y una conductividad específica de aproximadamente $11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Los valores de estabilidad anódica y conductividad específica son los valores más elevados obtenidos para un electrolito de magnesio. Sin embargo, se produce una gran polarización en los primeros ciclos, en torno a $\pm 0.3 \text{ V}$ para el depósito de Mg metálico. Esta polarización se va reduciendo con el número de ciclos. Además, en el magnesio metálico se observa un depósito gris después del ciclado. Los autores suponen que esta capa gris es el resultado de la formación de una SEI durante el ciclado de la batería. En cuanto a su comportamiento en los cátodos, este electrolito es compatible con un cátodo formado por azufre debido a que es muy poco nucleófilo.^[135]

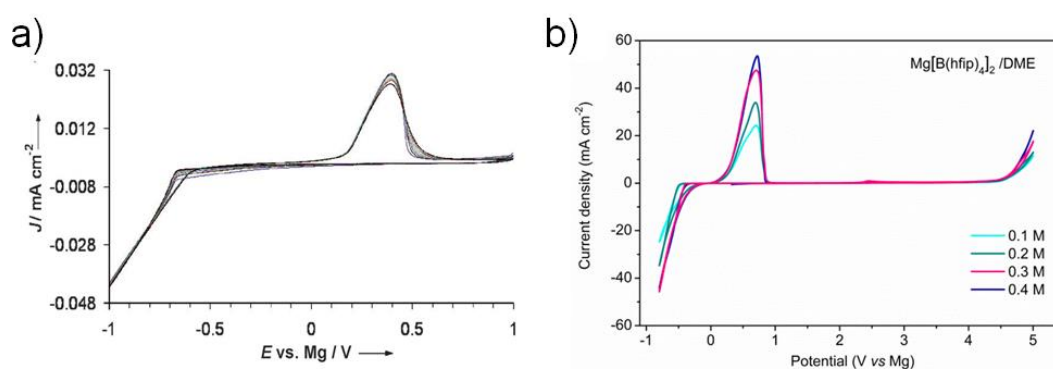


Figura 1.13. a) Voltograma cíclico en 0.5 M $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$ a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. b) Voltograma cíclico en $\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2/\text{DME}$ a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrodo de trabajo: Pt. Referencia/Contraelectrodo: Mg. Con permiso de las referencias 129 (fig.a) y 135 (fig.b).

1.5.1.1.8. Mg(TFSI)₂

La sal Mg(TFSI)₂ es una de las sales más utilizadas en la actualidad para el estudio de materiales catódicos en baterías de magnesio debido a las ventajas que proporciona con respecto a otras sales de magnesio. Entre las sales más comunes de magnesio, el Mg(TFSI)₂ es la sal que presenta mejor solubilidad en éteres (2G, 3G y 4G), aunque en THF no es soluble. Un inconveniente de la sal Mg(TFSI)₂ es que tiende a formar hexahidratos muy fácilmente, ya que es una sal muy higroscópica. Este hecho supone un problema debido a que la eliminación casi total del agua en electrolitos formados por esta sal es muy difícil. Las características más destacables de los electrolitos formados por la sal Mg(TFSI)₂ disuelta en éteres son: alta estabilidad anódica, alta estabilidad térmica, baja volatilidad y muy baja capacidad corrosiva. Además, está disponible comercialmente.

En los primeros estudios electroquímicos que se realizaron de la sal Mg(TFSI)₂ se observó que el depósito/disolución de magnesio únicamente tenía lugar en los electrolitos formados por los disolventes 2G y DME-2G. Sin embargo, los sobrepotenciales que se tenían que alcanzar para que el depósito/disolución se produjera eran muy elevados, alrededor de 2 V. Además, la reversibilidad del proceso era muy baja. En el caso del disolvente 3G, el depósito/disolución de Mg se produjo en cierto grado a 100°C y en 4G apenas se observó depósito.^[136] En el electrolito formado por Mg(TFSI)₂/2G se observó que el depósito/disolución de magnesio sobre platino ocurría en un rango amplio de concentraciones de la sal, entre 0.1 y 1.5 M. Además, también se observó la presencia de trazas de F, O y C en el depósito/disolución de magnesio asociadas a la descomposición del anión TFSI⁻.^[137] En el electrolito 0.3 M Mg(TFSI)₂/DME:2G, se obtuvo una estabilidad anódica de 4.0 V vs. Mg sobre Aluminio. Además, también se demostró que el proceso de depósito/disolución de magnesio se podía producir sobre acero inoxidable y cobre. La conductividad específica para una concentración de 0.3 M es de 3.03 mS·cm⁻¹.^[138] En cuanto a la morfología del depósito de Mg, Ding y col. observaron la presencia de dendritas globulares al utilizar el DME y 2G como disolventes en electrolitos formados por 0.3 M Mg(TFSI)₂, mientras que para 4G no se observaron. En experimentos de carga-descarga realizados en celdas simétricas de magnesio se observó la presencia de cortocircuitos para los disolventes DME, 2G y 3G. El disolvente en el que no se produjeron cortocircuitos fue en el 4G.^[139] No obstante, la morfología del depósito puede cambiar dependiendo de las condiciones empleadas en el experimento.

La causa de la baja reversibilidad del depósito/disolución de magnesio sobre la superficie del magnesio y de los sustratos metálicos en Mg(TFSI)₂ es objeto de debate hoy en día debido a la complejidad de los procesos que influyen en él. No obstante, está claro que la presencia de impurezas de agua en el electrolito y la inestabilidad del par iónico [MgTFSI]⁺ juegan un papel muy importante. La presencia de impurezas de agua puede afectar al depósito/disolución de magnesio formando una capa pasiva sobre la superficie del magnesio, o bien, sobre el sustrato metálico empleado. Esta capa pasiva está formada principalmente por MgO y Mg(OH)₂. Además, otro factor a tener en cuenta es la descomposición de los disolventes. Los OH⁻ procedentes del

agua o del hidróxido pueden atacar al disolvente (2G) y provocar su descomposición.^[140] Según cálculos teóricos mediante dinámica molecular, la presencia del ion Mg^{2+} en el par $[MgTFSI]^+$ debilita el enlace C-S del anión TFSI⁻, provocando así que sea más vulnerable a la descomposición.^[141] Además, cuanto más coordinados estén los centros de Mg^{2+} , más propensos serán los aniones y las moléculas de disolvente a la descomposición.^[142]

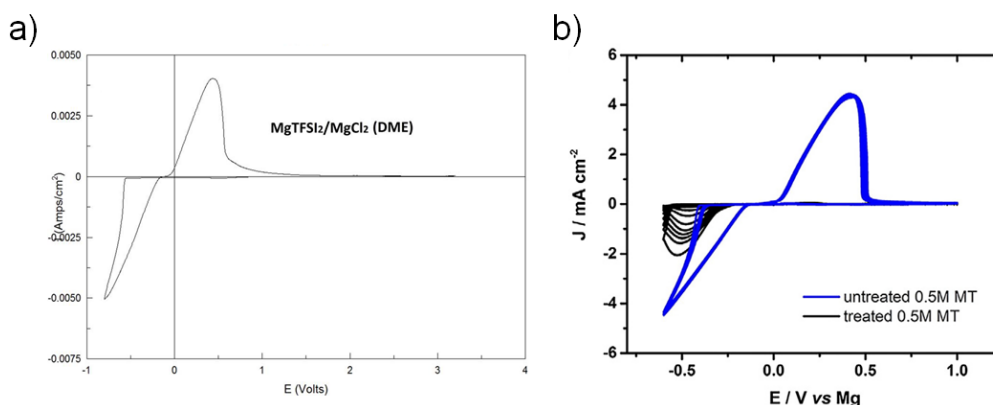


Figura 1.14. a) CV en 0.5 M $Mg(TFSI)_2/DME$ a $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.^[143] b) CV en $Mg(TFSI)_2/4G$ (línea negra) y en $Mg(TFSI)_2/4G + 6\text{ mM } Mg(BH_4)_2$ (línea azul) a $25\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrodo de trabajo: Pt. Referencia/Contraelectrodo: Mg. Con permiso de la referencia 136 (fig.b).

Al igual que en el caso de los reactivos de Grignard, se añadió $MgCl_2$ al electrolito para tratar de aumentar la reversibilidad y la estabilidad anódica de los electrolitos formados por $Mg(TFSI)_2$. Los resultados mostraron que la adición de la sal $MgCl_2$ aumentaba la reversibilidad del proceso de depósito/disolución de magnesio. Dado que la solubilidad de la sal $MgCl_2$ en disoluciones $Mg(TFSI)_2/glymes$ es bastante baja, se empleó el DME como disolvente. La solubilidad de la sal $MgCl_2$ en 0.25 M $Mg(TFSI)_2/DME$ es de hasta 0.5 M. Al igual que en el MACC, el electrolito formado por $Mg(TFSI)_2:MgCl_2/DME$ necesita un proceso de acondicionamiento para mejorar su respuesta en el proceso de depósito/disolución. Una vez realizado el acondicionamiento, la reversibilidad del proceso es del 98% y los sobrepotenciales de depósito de 0.2 V. La estabilidad anódica obtenida sobre platino es de 3.1 V vs. Mg (figura 1.14.a).^[143]

La estructura del electrolito $Mg(TFSI)_2:MgCl_2/DME$ se ha estudiado mediante las técnicas Raman y NMR. Las especies que se consiguieron aislar mediante la cristalización del electrolito fueron el complejo $[Mg_2(\mu-Cl)_2(DME)_4]^{2+}$ y el complejo $[Mg_3(\mu-Cl)_4(DME)_5]^{2+}$.^[144] La sal $Mg(TFSI)_2$ apenas es soluble en THF. Sin embargo, se ha observado que la adición de $MgCl_2$ aumenta la solubilidad de la sal $Mg(TFSI)_2$ en THF. Los resultados obtenidos por el electrolito $Mg(TFSI)_2:MgCl_2/THF$ muestran que el depósito/disolución de magnesio sobre platino tiene lugar en electrolitos cuya proporción de sales es, 1:1 y 1:0.5. Los sobrepotenciales de

depósito/disolución varían dependiendo de la proporción escogida. En el caso del THF, los sobrepotenciales de depósito son más pequeños que los sobrepotenciales de disolución.^[145]

Otra forma de mejorar el depósito/disolución es combinar la sal $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ con $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, ya que la presencia del anión BH_4^- mejora la compatibilidad de la sal $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ con el magnesio metálico. El electrolito formado por 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/4\text{G}$ en combinación con una pequeña concentración de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (6 mM) ha mostrado una eficiencia coulombica para el depósito/disolución de magnesio del 75% sobre platino tras 500 ciclos (figura 1.14.b). La eficiencia coulombica obtenida para el depósito/disolución de magnesio sobre magnesio, cobre y aluminio es similar a la del platino, por encima de 73% a los 500 ciclos. El $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ actúa como capturador de moléculas de agua, disminuyendo así la formación de capas pasivas sobre el magnesio. De esta forma, se consigue extender la ciclabilidad y la reversibilidad del electrolito.^[136] Además, también se ha estudiado la combinación de 4G con líquidos iónicos utilizando como sal de magnesio el $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$. El $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ se ha añadido al electrolito en muy pequeña cantidad para eliminar el agua del electrolito. Los resultados obtenidos en el electrolito formado por la mezcla 4G:[C4mpyr] en 0.3 M de $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ muestran una estabilidad anódica superior a 3.0 V vs. Mg sobre platino. El proceso de depósito/disolución de Mg sobre platino se mantuvo estable durante 280 ciclos.^[146]

En esta tesis doctoral, el estudio del material HMMO en medio orgánico se ha realizado utilizando el electrolito 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ debido a sus buenas características: presenta buena estabilidad anódica, elevada solubilidad, buena conductividad específica, es compatible con el agua, no es corrosivo y es fácil de preparar. Estudios computacionales de dinámica molecular junto con técnicas experimentales como RAMAN y NMR muestran que los iones magnesio forman solvatos estables con aproximadamente 3 moléculas de DME. La sal $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ forma iones libres cuando se disuelve en DME, ya que las conductividades específicas obtenidas son las esperadas para iones libres en disolución. Los coeficientes de difusión para los iones TFSI^- y los complejos formados por Mg^{2+} y DME son distintos.^{[147],[148]}

Tabla 1.9. Resumen de las propiedades de los distintos electrolitos estudiados para baterías de Mg.

Año	Electrolito	Conductividad específica (mS·cm ⁻¹)	Estabilidad anódica vs Mg (V)
2000	Mg(BPh ₂ Bu ₂) ₂ /THF	-	> 2
2002	Mg(AlCl ₂ BuEt) ₂ / THF	3.7	2.2
2008	(PhMgCl)-AlCl ₃ /THF	1.8	3.2
2012	PhMgCl-(B(C ₆ F ₅) ₃)/THF	-	3.7
2012	PhMgCl-(Mes ₃ B)/THF	-	3.5
2012	(BMPMC) ₂ -AlCl ₃ /THF,	2.56	2.6 (Pt)
2014	PhOMgCl-AlCl ₃ /THF	2.6	2.9 (Pt)
2016	Mg(OEt) ₂ -MgBr ₂ /THF	4.1	-
2014	^t BuOMgCl-AlCl ₃ /THF	1.2	2.5 (Pt)
2016	^t BuOMgCl-MgCl ₂ /THF	1.57	3.3 (Pt)
2016	((CF ₃) ₂ (CH ₃))COMgCl-AlCl ₃ /THF	3.5	3.2 (Pt)
2017	Mg(HFIP) ₂ -AlCl ₃ /DME	4.77	3.3 (CV)
2016	Mg(Al(HFIP) ₄) ₂ /DME	6.5	5.0 (Al) y 4.2 (SS)
2013	HMDSMgC-ALCl ₃ /THF	1.72	3.3 (Pt)
2013	HMDSMgC-ALCl ₃ /DG	1.70	3.9 (Pt)
2014	MgCl ₂ -AlCl ₃ /DME	2.0	3.1 (Pt)
2014	2MgCl ₂ -AlCl ₃ /THF	0.26	3.4 (GC,Pt)
2014	2MgCl ₂ -AlPh ₃ /THF	6.99	3.1 (GC,Pt)
2014	2MgCl ₂ -AlEtCl ₂ /THF	2.96	2.9 (GC,Pt)
2016	Mg-CrCl ₃ -AlCl ₃ /THF	0.23	3.1 (Pt)
2017	Mg-MgCl ₂ -AlCl ₃ / THF	-	3.0 (Pt)
2017	Mg-MgCl ₂ -AlCl ₃ / DME	-	3.3 (Pt)
2012	0.5 M Mg(BH ₄) ₂ /THF	-	1.7 (Pt) 2.2 (SS)
2012	0.1 M Mg(BH ₄) ₂ /DME	-	1.7 (Pt) 2.2 (SS)
2015	0.5 M Mg(BH ₄) ₂ /TG	-	1.5 (Pt) 2.4 (SS)
2015	0.75 M Mg(CB ₁₁ H ₁₂) ₂ / TG	1.8	3.5 (Pt) >3.5 (SS)
2018	Mg[B(HFIP) ₄] ₂ /DME	11	4.3 (SS)
2014	0.3 M Mg(TFSI) ₂ /DME:2G	3.03	4.0 (Al)
2015	Mg(TFSI) ₂ -MgCl ₂ /DME		3.1 (Pt)
2015	MgCl ₂ -AlCl ₃ /EMIMCl	-	-
2019	Mg(CB ₁₁ H ₁₂) ₂ -(N ₂ ⁺ y N ₄ ⁺) /TG	~ 0.1	-
2017	Mg(en)(BH ₄) ₂	0.06	-
2011	PVDF-HFP-Mg(ClO ₄) ₂	10	-

1.5.1.1.9. Electrolito acuoso

La clase de electrolito que está presente en muchas baterías comerciales es el electrolito acuoso. De las baterías comerciales mencionadas anteriormente, las únicas que no están basadas en un electrolito acuoso son las de litio y sodio. Sin embargo, en las baterías recargables de Pb-ácido, Ni-Cd y Ni-HM, el electrolito es una disolución acuosa (H_2SO_4 , KOH, etc.). Hasta el año 1950, la investigación y la fabricación de baterías se realizó utilizando electrolitos acuosos. A partir del año 1960, se comenzó a investigar en electrolitos orgánicos para las baterías de Li.

El hecho de que el electrolito acuoso fuera el electrolito utilizado en los primeros 150 años de investigación en las baterías se debe a su amplia disponibilidad y a que presenta importantes ventajas con respecto a los electrolitos orgánicos: (1) pueden proporcionar densidades de potencia específica elevadas, ya que en el agua las conductividades específicas son muy altas. La elevada conductividad específica se debe a la elevada constante dieléctrica del agua, la cual posibilita la disolución de las sales inorgánicas en grandes concentraciones. Algunas sales orgánicas también son bastante solubles como, por ejemplo, el $Mg(TFSI)_2$. El agua presenta conductividades específicas dos órdenes de magnitud superiores a las obtenidas en electrolitos orgánicos.^[149] (2) Mejora el transporte y la cinética del proceso de inserción-desinserción en los materiales catódicos porque reduce la formación de pares iónicos entre el catión/anión y promueve la formación de complejos agua/catión. La formación de la esfera de hidratación alrededor del catión reduce el carácter polarizante de los cationes, mejorando así la estabilidad estructural de los cátodos si el catión no se desprende de su esfera de hidratación cuando se inserta en el material. A este fenómeno se le conoce como coinserción. (3) A diferencia de los disolventes utilizados en los electrolitos orgánicos, el agua no es un compuesto inflamable. Por ello, las baterías compuestas por electrolitos acuosos conllevan menos riesgo. (4) Son más rentables económicamente desde el punto de vista del electrolito, ya que el agua es un bien común. Considerando el efecto beneficioso del agua en el funcionamiento de la batería, muchos artículos añaden pequeñas cantidades de agua en los electrolitos orgánicos o en los materiales catódicos para mejorar la respuesta electroquímica de la batería.^{[150],[151]}

Sin embargo, las baterías basadas en electrolitos acuosos presentan los siguientes inconvenientes. (1) La ventana de potencial es pequeña comparada con las ventanas de potencial que se pueden obtener en las baterías de ion litio (4.0 V) al estar limitada por las reacciones de descomposición del agua, la descarga de hidrógeno y la de oxígeno.^{[152],[153]} Teóricamente, la ventana de potencial termodinámica del agua es de solo 1.23 V. No obstante, su estabilidad puede variar dependiendo del pH del electrolito, del disolvente, de la naturaleza y concentración del electrolito y del poder catalítico de los materiales electródicos utilizados en la batería para las reacciones de electrólisis del agua. (2) La estabilidad térmica del agua es baja. (3) Únicamente se pueden utilizar como ánodos metálicos el zinc (-0.76 V vs. SHE) y el níquel (-0.257 V vs. SHE) porque son los únicos metales cuyos potenciales están dentro del rango de estabilidad cinética del agua. A causa de ello, ni el magnesio ni el calcio son metales que se puedan utilizar como ánodos para baterías en medio acuoso, ya que son metales muy reductores

y no entran dentro de la ventana de estabilidad del agua (tabla 1.7). (4) Disolución del material activo en el medio acuoso. Así, en el caso de materiales compuestos por manganeso, la disolución en medio acuoso es acusada debido al efecto Jahn Teller. El Mn(III) tiende a desproporcionarse en Mn(IV) y Mn(II). El Mn(II) es una especie soluble en medio acuoso.

Actualmente, existen baterías de magnesio en medio acuoso. Sin embargo, estas baterías son primarias, ya que no tienen la posibilidad de recargarse. La única posibilidad de recargarlas es mecánicamente sustituyendo el ánodo de Mg ya utilizado y corroído por otro nuevo. Las aplicaciones en las que se han implementado este tipo de baterías han sido principalmente en el campo militar y naval.^{[154],[155],[156]}

Las estrategias que se han propuesto para tratar de aumentar la ventana de potencial del agua son:

- Aumentar en gran medida la concentración de las sales del metal correspondiente. Con ello, se consigue que la estructura del electrolito sea distinta y haya menos moléculas de agua libres susceptibles de ser oxidadas o reducidas. A este tipo de electrolitos se les conoce con el nombre de “water in salt”.
- Utilizar dos sales distintas del mismo metal. En el caso de las baterías de litio se ha observado que la ventana de potencial se extiende por encima de los 3.0 V cuando se combinan las sales Li(TFSI) y Li(BETI).^[157]
- Introducir un aditivo en el electrolito acuoso. Al añadir 0.1% de tris(trimetilsilil)borato (TMSB) a una disolución “water in salt” formada por 21 m de LiTFSI se produce la formación de una SEI sobre el LiCoO₂. Esta SEI actúa de capa protectora, previniendo así la aparición de reacciones parásitas y la disolución del cobalto en el electrolito.^[158] En el caso del magnesio, se ha estudiado la posibilidad de añadir un aditivo para mejorar la estabilidad de la batería de magnesio en medio acuoso. Este aditivo actúa complejando a las impurezas metálicas presentes como, por ejemplo, los iones hierro. De esta forma, se previene la presencia de procesos de autocorrosión del magnesio metálico. Los resultados obtenidos muestran que los aditivos como el salicilato previenen el redépósito de hierro y controlan el consumo del ánodo de magnesio. Esta estrategia se ha estudiado para baterías de magnesio-aire en medio acuoso.^[159] Otro aditivo que se ha estudiado para mejorar la respuesta del ánodo de magnesio en medio acuoso ha sido el decilglucósido. Este compuesto protege al magnesio de los procesos de corrosión adsorbiéndose sobre su superficie.^[160]

En medio acuoso se ha estudiado la respuesta de muchos materiales catódicos para la inserción de magnesio, tanto en cátodos de intercalación como de conversión.^{[161],[162]} Sin embargo, son muy pocos los prototipos de baterías de magnesio en los que se haya logrado formar una celda completa (ánodo y cátodo) utilizando como disolvente el agua debido a las complicaciones

mencionadas anteriormente. Fei Wang y col. propusieron una batería formada por un ánodo orgánico (PPMDA), un cátodo compuesto por un fosfato ($Mg_xLiV_2(PO_4)_2$) y $Mg(TFSI)_2$ como sal en medio acuoso. Los resultados que obtuvieron muestran una capacidad de $40 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y una retención de la capacidad del 92% a los 6000 ciclos empleando una corriente de 20 C ($1C=100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). El voltaje de celda obtenido según los autores es de 1.9 V.^[163] Otro prototipo que se estudió estaba formado por el VO_2 como ánodo, el MnO_2 como cátodo y $MgSO_4$ como sal en medio acuoso. La batería mostró una capacidad máxima de $95 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y la retención de la capacidad fue del 46.9% a los 100 ciclos. La velocidad empleada fue de $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.^[164] Como se puede observar, las baterías acuosas de magnesio están lejos de tener una aplicación comercial.

Las sales que se utilizan para las baterías de ion magnesio en medio acuoso son: $MgCl_2$, $Mg(SO_4)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Mg(TFSI)_2$ y $Mg(ClO_4)_2$. Las sales se diferencian principalmente unas de otras en la solubilidad que pueden alcanzar, la estabilidad que pueden ofrecer frente a las reacciones de descomposición del agua y en su compatibilidad con los materiales electroquímicos. En estudios comparativos entre las distintas sales de magnesio se ha observado que las propiedades electroquímicas del cátodo (capacidad, resistencia a la transferencia de carga, etc.) mejoran en presencia del nitrato de magnesio para cátodos compuestos por manganeso.^{[164],[165]} Por ello, a lo largo de la tesis doctoral, la sal de magnesio que se ha escogido para el estudio de los materiales catódicos ha sido el $Mg(NO_3)_2$. Además, esta sal permite obtener solubilidades muy altas y no corroe los sustratos metálicos. En el caso del calcio, la sal escogida ha sido también el $Ca(NO_3)_2$ para poder realizar comparaciones entre los resultados obtenidos en el electrolito de magnesio y en el calcio para un mismo material.

1.5.1.2. Cátodos para baterías de metal e ion-Mg

La carencia de materiales catódicos capaces de proporcionar altos voltajes de celda, capacidad y estabilidad con el número de ciclos supone una de las dificultades a superar para desarrollar baterías basadas en magnesio. La baja capacidad obtenida a velocidades de carga/descarga moderadas en los cátodos estudiados (óxidos, espinelas, sulfuros, etc.) se debe principalmente a la baja movilidad de los iones Mg^{2+} en la estructura catódica. La movilidad del ion Mg^{2+} es mucho menor que la movilidad del catión Li^+ para la misma estructura.^[166] La presencia del ion Mg^{2+} genera fuertes interacciones electrostáticas con los restos positivos y negativos de la estructura catódica debido a su elevado carácter polarizante. Además, las estructuras catódicas deben acomodar la carga divalente del ion magnesio para que la estructura sea eléctricamente neutra, realizando ajustes estructurales a nivel local.^{[88],[167]} Comparado con el litio, el ajuste de la carga eléctrica por parte de las estructuras catódicas en las baterías de magnesio conlleva más dificultades porque la carga a equilibrar en el litio es la mitad para la misma densidad de cationes insertados. En la investigación de los cátodos para las baterías de magnesio se ha adoptado comúnmente la estrategia de estudiar los que funcionan para las baterías de litio. Sin embargo, se ha observado que no se puede establecer una relación directa entre lo que funciona para las baterías de litio y para las baterías de magnesio, ya que, pese a que el radio iónico de ambos cationes es muy parecido, la carga y el comportamiento químico-físico de los cationes en disolución son diferentes.

Las estrategias más utilizadas para intentar mejorar las propiedades electroquímicas de los cátodos de magnesio como la cinética de reacción, la reversibilidad, la ciclabilidad, etc., son las siguientes:

- Disminuir el tamaño de partícula del material activo para aumentar el área superficial del electrodo y reducir la distancia de las rutas de migración de los cationes a través de la estructura. El aumento del área superficial supone un aumento de la capacidad del electrodo y, la disminución de la distancia de las rutas de migración, una mejora en la cinética de la reacción catódica.
- Reducir el carácter polarizante de los cationes Mg^{2+} mediante su solvatación con moléculas de agua, o bien, por introducción de aguas de intercalación en los materiales catódicos. El resultado de ello es una mejora en la cinética de la reacción de inserción-desinserción.
- Modificar las estructuras con metales de transición.
- Sintetizar materiales amorfos y materiales con estructuras abiertas como, por ejemplo, los compuestos laminares. En estos compuestos se ha estudiado la introducción de moléculas orgánicas o cationes inorgánicos para aumentar la movilidad de los cationes en la estructura. La presencia de estas sustancias produce un aumento del espacio interlaminar.

- Depositar interfases conductoras de iones sobre la superficie de los electrodos para evitar la aparición de reacciones secundarias y la disolución del material activo.

A lo largo de los años de investigación de las baterías de magnesio ha habido mucha controversia sobre si los cátodos estudiados son de intercalación/inserción o de conversión debido a la complejidad existente a la hora de interpretar los resultados. Como ejemplo, en un principio se estableció que el material $\alpha\text{-MnO}_2$ era un material de intercalación capaz de proporcionar una capacidad específica de $280 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el primer ciclo.^[168] No obstante, su capacidad disminuye considerablemente en los primeros 10 ciclos. Esta tendencia se observó también en otros estudios en los que se utilizó la hollandita como material catódico.^[169] Más adelante, se estudió en mayor profundidad la reacción catódica del $\alpha\text{-MnO}_2$ y se observó que en realidad la reacción que se producía era principalmente la de conversión y no la de intercalación. Los indicios que llevaron a esta conclusión fueron: (i) la reacción catódica estaba principalmente controlada por la superficie del $\alpha\text{-MnO}_2$.^[170] (ii) En la superficie del cátodo se producía la formación de sólidos como el MgO y Mn_2O_3 , los cuales son productos típicos de las reacciones de conversión.^[171]

Además de estudios experimentales, también se realizaron estudios computacionales basados en cálculos DFT. Las conclusiones que se obtuvieron respaldaban los resultados obtenidos experimentalmente, ellas eran: (1) La fuerza impulsora de las reacciones de conversión en las baterías de magnesio es la alta estabilidad del óxido MgO . En el caso de utilizar el cátodo $\alpha\text{-MnO}_2$, la formación de los óxidos de magnesio y manganeso amorfos están termodinámicamente más favorecidos que las reacciones de intercalación.^[172] (2) Las baterías divalentes en las que el cátodo está formado por un metal de transición tienden a estar gobernadas por reacciones de conversión en la descarga. (3) El tipo de polimorfo influye en el tipo de reacción catódica que tiene lugar. En el caso del sólido $\text{K-}\alpha\text{-MnO}_2$, la reacción más favorecida es la de conversión, mientras que para el polimorfo $\lambda\text{-MnO}_2$ existe cierto grado de intercalación de los cationes Mg^{2+} en la estructura.^[173] (4) El estado inicial del material influye en el tipo de reacción que va a estar más favorecida. Los materiales descargados (MgMn_2O_4) tienden a resistir en mayor medida a las reacciones de conversión que los materiales cargados ($\alpha\text{-MnO}_2$). (5) Los sulfuros y seleniuros son más propensos a participar en reacciones de conversión que los óxidos.^[174]

A continuación, vamos a realizar una clasificación y una descripción más detallada de los materiales más relevantes de intercalación y de conversión que se han estudiado para las baterías de magnesio. Entre los materiales de intercalación destacan los compuestos laminares formados por sulfuros, seleniuros y óxidos (MoS_2 , TiS_2 y V_2O_5) y compuestos no laminares como la fase de Chevrel y el VS_4 . Entre los cátodos de conversión destaca el azufre y los sulfuros de cobre (Cu_2S). Otro grupo importante de materiales catódicos con los que se ha obtenido respuestas prometedoras ha sido con los óxidos de manganeso (MnO_2) y con la espinela MgMn_2O_4 . Además de los materiales inorgánicos, también se ha estudiado la respuesta de

materiales orgánicos como el DMBQ, el PAQ y materiales de estructura abierta como los análogos de azul de Prusia. En la figura 1.15 se muestra una clasificación de los materiales que más se han estudiado para las baterías basadas en magnesio.

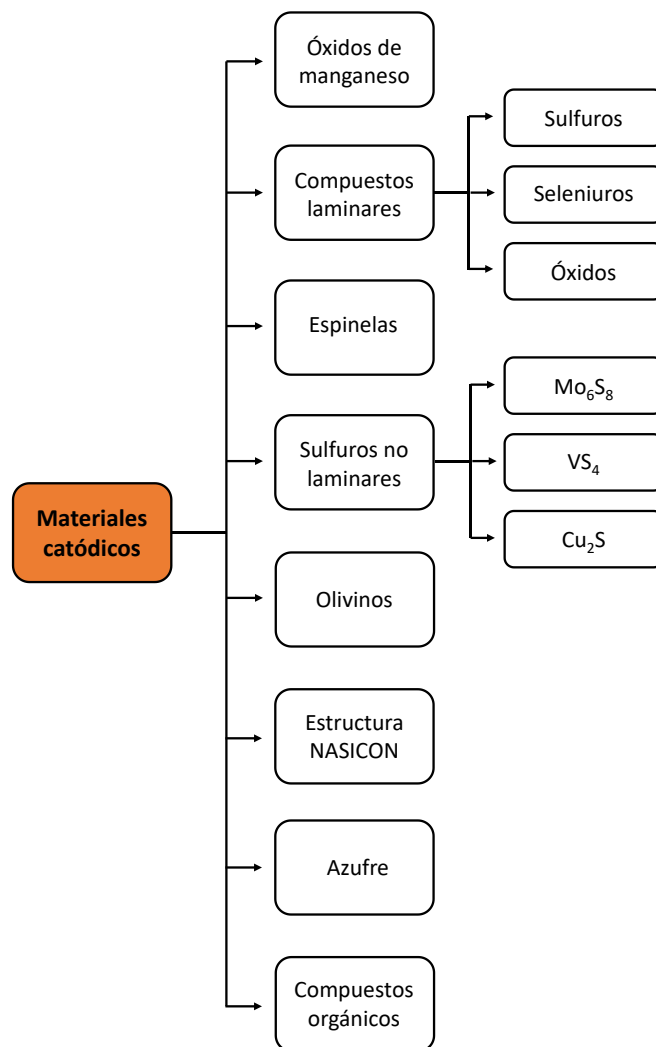


Figura 1.15. Clasificación de los materiales catódicos para las baterías de magnesio.

1.5.1.2.1. Fase de Chevrel

La fase de Chevrel (Mo_6S_8) es capaz de compensar la carga del magnesio de forma eficaz y sin graves consecuencias para la estabilidad de la estructura, la cual está formada por bloques cúbicos de Mo_6S_8 . Cada uno de ellos está formado por ocho átomos de azufre los cuales están dispuestos en los vértices y por seis átomos de molibdeno ordenados de forma octaédrica dentro del cubo. La valencia variable del clúster Mo_6 es la responsable de que la fase de Chevrel pueda compensar la carga divalente del magnesio al introducirse en la estructura. De esta forma, se logra mantener la electroneutralidad del sólido.^[167] El magnesio se puede intercalar en la

estructura en dos sitios intersticiales distintos (figura 1.16.a). En primer lugar, la inserción se produce en el sitio 1, ya que posee menor energía potencial que el sitio 2. La cinética de intercalación al inicio y la cinética de desintercalación de magnesio al final del proceso son lentas. No obstante, una vez que se ha iniciado la intercalación, la movilidad de los iones Mg^{2+} es alta.^{[175],[176]} Cuando se produce la desintercalación en $Mg_xMo_6S_8$ a temperatura ambiente, parte de los iones de Mg^{2+} (20-25%) se quedan atrapados en la estructura, ya que no se les aporta la energía suficiente como para superar la estabilidad que les proporciona el entorno del sólido. Solamente a elevadas temperaturas se pueden desintercalarse los primeros equivalentes de magnesio. A causa de ello, a bajas temperaturas se utiliza entre el 75-80% de la capacidad reversible del sólido. Estos hechos demuestran que la capacidad del sólido depende fuertemente de la temperatura de operación de la batería.^[177] Mediante cálculos teóricos, se ha observado que existe una dependencia entre la movilidad de los iones magnesio y la disposición de las vacantes de Mg en el Mo_6S_8 . A mayor orden de las vacantes, la difusión de los iones Mg disminuye y la retención de los iones en la estructura aumenta. Sin embargo, cuando el orden de las vacantes se perturba, la movilidad de los iones magnesio mejora.^[178]

Pese a este problema, la fase Chevrel (Mo_6S_8) es el sólido que más se ha utilizado como cátodo en los prototipos de baterías recargables de magnesio debido a sus buenas características electroquímicas. Una prueba de ello es que, en la mayoría de los electrolitos presentados anteriormente, el electrodo positivo que se ha utilizado en los experimentos electroquímicos para probar la compatibilidad entre el electrolito y el cátodo ha sido el Mo_6S_8 . Entre las características del sólido destacan una eficiencia coulombica casi del 100% durante aproximadamente 2000 ciclos de carga-descarga. Sin embargo, presenta ciertas desventajas como una capacidad de descarga baja, $130 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y un voltaje de descarga entre 1.0-1.2 V vs. Mg. Por ello, es necesario el desarrollo de nuevos cátodos que presenten capacidades y voltajes de descarga mayores.

Un avance en esta dirección se produjo al sustituir el azufre por selenio Mo_6Se_8 .^[179] La sustitución del azufre por el selenio genera una distorsión triclinica de la estructura cristalina debido al incremento de las constantes estructurales. Este cambio estructural facilita la movilidad del ion magnesio dentro de la estructura, ya que la barrera de energía del proceso de migración de los iones disminuye. Además, la presencia del selenio incrementa la polarizabilidad de la estructura aniónica de la fase de Chevrel Mo_6Se_8 , lo que permite una difusión de los iones de magnesio más rápida. Sin embargo, el selenio es un átomo más pesado que el azufre, por lo que su capacidad teórica se ve disminuida a $89 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Debido a ello, se han estudiado las fases mixtas de Chevrel, Mo_6T_8 , donde $T = S$ y Se . Las combinaciones estudiadas han sido $Mg_xMo_6S_7Se_1$ y $Mg_xMo_6S_6Se_2$ en tamaño nanométrico y micrométrico. Los resultados revelan que la sustitución parcial del azufre por selenio $Mo_6S_{8-y}Se_y$ ($0 < y < 2$) en tamaño nanométrico posibilita la obtención de cátodos más rápidos en el proceso de intercalación/desintercalación, ya que los iones de Mg^{2+} no se quedan atrapados en la estructura del sólido a causa de la mejora en la movilidad. Además, la capacidad específica mejora con respecto a la fase de Chevrel compuesta únicamente por azufre Mo_6S_8 (figura 1.16.b).^[180]

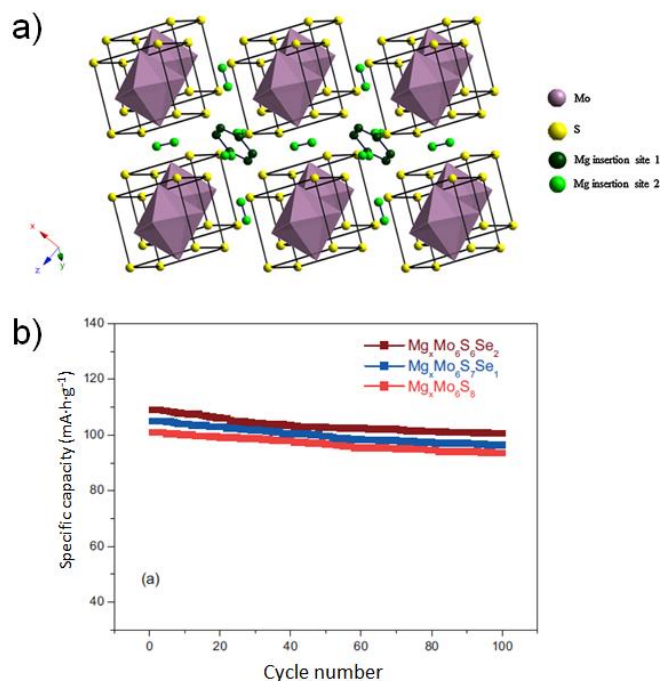


Figura 1.16. a) Estructura cristalográfica de la fase de Chevrel Mo_6S_8 . b) Comparación entre la capacidad frente al número de ciclos de carga-descarga en 0.25 M $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{THF}$ a una velocidad C/8 para distintos calcogenuros. Con permiso del artículo *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 287, 15 (fig.a) y la referencia 180 (fig.b).

1.5.1.2.2. Compuestos laminares

Los compuestos laminares son sólidos que por lo general se clasifican como cátodos de intercalación. La intercalación del catión magnesio en estos compuestos está favorecida debido a que los compuestos laminares presentan estructuras abiertas con espacios interlaminares lo suficientemente grandes como para que el catión Mg pueda difundir e intercalarse dentro de ellas de forma reversible. En ocasiones, también puede ocurrir que el catión se intercale junto con su esfera de solvatación. Por lo tanto, la intercalación del ion Mg en los compuestos laminares es posible debido a que la movilidad del catión está favorecida. Entre los compuestos laminares destacan aquellos formados por sulfuros, seleniuros y óxidos. La diferencia principal entre ellos es que, en el caso de los óxidos laminares, la intercalación del Mg está más impedida que en el caso de los sulfuros y seleniuros. Esto se debe a que el oxígeno es más electrófilo y a que presenta el radio iónico más pequeño de los elementos de su grupo. Por lo tanto, los compuestos laminares formados por oxígeno son propensos a producir mayores interacciones electrostáticas dando como resultado peores movilidades iónicas. Sin embargo, dada la mayor electronegatividad del oxígeno, los potenciales a los cuales ocurren los procesos redox de oxidación y reducción son mayores que en el caso de los sulfuros o seleniuros. Los compuestos laminares que más se han estudiado para las baterías de magnesio han sido: el MoS_2 , el TiS_2 y

el V_2O_5 . Pese a que estos compuestos posibilitan la intercalación del ion magnesio en la estructura, las capacidades obtenidas en relación con el número de ciclos fueron bastante bajas. Una estrategia que se adoptó para tratar de aumentar las capacidades de estos materiales fue introducir moléculas orgánicas o inorgánicas en los espacios interlaminares. De esta forma, se consiguió aumentar la movilidad de los cationes magnesio a través de las estructuras, ya que los espacios entre las láminas de los materiales aumentaron. A continuación, vamos a realizar una breve descripción del MoS_2 , el TiS_2 y el V_2O_5 .

Una alternativa a las fases de Chevrel podría ser el sulfuro de molibdeno debido a que su capacidad teórica comparada con la de la fase Mo_6S_8 ($122 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) es bastante mayor, $232.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. La estructura de este sólido se puede describir como sándwiches de $SMoS$. Cada uno de los sándwiches es una capa neutra de estequiometría MoS_2 de átomos de Mo y S enlazados covalentemente. Las distintas capas se apilan bajo la acción de fuerzas de Van der Waals y la distancia entre las capas es de 0.62 nm .^[181] Cada sándwich está compuesto por dos capas compactas de átomos de azufre que se apilan de forma no compacta (tipo AAA). Las dos capas de azufre poseen la misma orientación relativa, es decir, cada una de ellas se proyecta sobre la otra. Los átomos de molibdeno se sitúan en medio de las dos capas compactas de azufre. Cada uno de ellos se coordina con seis átomos de azufre formando un prisma trigonal. Sólo la mitad de los huecos del prisma trigonal que forman las dos capas de azufre se encuentran ocupados por átomos de molibdeno.^[182]

Los experimentos electroquímicos realizados con este compuesto revelan una inserción reversible de Mg en su estructura para diferentes morfologías nanoestructuradas de MoS_2 . Sin embargo, la capacidad de estas células se sitúa entre 2 y $25 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ con una eficiencia coulombica entre 10 - 40% y un potencial de descarga de 1.5 V .^[183] Más adelante, la introducción de carbono exfoliado en el electrodo de MoS_2 y la combinación de un electrodo negativo de magnesio nanoestructurado supuso un aumento de la capacidad reversible de $170 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 50 ciclos y un voltaje de operación de 1.8 V .^[184] Otras combinaciones de células electroquímicas dieron como resultado capacidades de $104.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 30 ciclos y $118.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 20 ciclos. En ellas, se utilizó como electrodo positivo un material formado por microesferas de MoS_2 en combinación con óxido de grafeno reducido (rGO), la aleación de magnesio AZ31 como electrodo negativo y como electrolito el $AlCl_3$ -PhMgCl (APC) (figura 1.17.a).^[185]

El TiS_2 fue uno de los primeros cátodos que se utilizaron para las baterías comerciales de litio. La capacidad que proporcionó fue superior a $215 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y el potencial medio de la descarga estaba entre 2.0 - 2.2 V vs. Li.^[186] Sin embargo, al igual que en el caso del MoS_2 , la intercalación del magnesio resultó estar bastante más impedida que la del litio debido a que la energía de activación para la migración del magnesio en el TiS_2 es elevada. En el caso de utilizar el electrolito APC/4G se observó que, a la temperatura de 60°C , la descarga inicial proporcionaba una capacidad de $115 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a una velocidad de $C/10$. La capacidad del material se mantuvo aproximadamente en $115 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en los primeros 40 ciclos y la eficiencia coulombica fue próxima

al 100% desde el ciclo 5 al ciclo 40 (figura 1.17.b).^[187] También se observó que la morfología de las partículas juegan un papel importante en la respuesta electroquímica del TiS_2 . Los nanotubos de TiS_2 proporcionaron a 20°C una capacidad de $236 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ en el primer ciclo utilizando como electrolito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en acetonitrilo. La capacidad decreció a aproximadamente $185 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a los 80 ciclos.^[188] Para aumentar la capacidad del TiS_2 se adoptó la estrategia de introducir el ion orgánico PY14^+ (N-metil-N-butilpirrolidinio) en los espacios interlaminares. El ion PY14^+ no solo actúa como especie pilar, sino que también actúa como inhibidor de la corrosión de los aniones cloruro. A temperatura ambiente, la capacidad reversible que se obtuvo estaba limitada a $20 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el electrolito APC/THF. Sin embargo, al aumentar la temperatura hasta los 60°C , la capacidad aumentó a $160 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ utilizando una corriente de $240 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. La capacidad que se obtuvo a temperatura ambiente utilizando una corriente de $24 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ fue de $239 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Además, se observó que la especie mayoritaria que se intercalaba en la estructura era el MgCl^+ y no el Mg^{2+} .^[189]

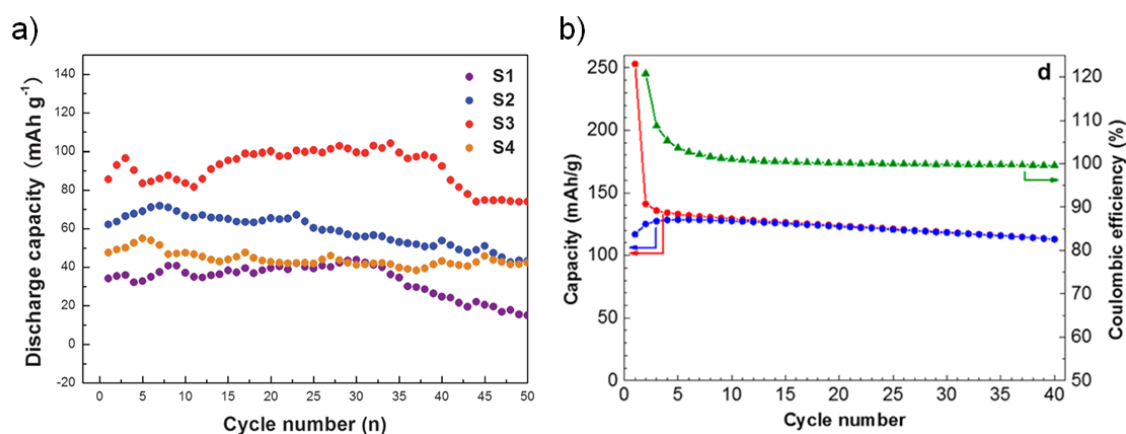


Figura 1.17. a) Comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos entre una celda formada por AZ31 Mg/PhMgCl-AlCl₃ (THF)/MoS₂ (S1) y la celda AZ31 Mg/PhMgCl-AlCl₃ (THF)/MoS₂+rGO (S2, S3, S4 (distintos porcentajes de rGO)) a $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. b) Capacidad de carga (azul)-descarga (rojo) frente al número de ciclos en una celda formada por Mg/PhMgCl-AlCl₃ (4G)/TiS₂ a una velocidad de C/10 a 60°C . Con permiso de las referencias 185 (fig.a) y 187 (fig.b).

El V_2O_5 es uno de los óxidos laminares que más se ha estudiado en las baterías de magnesio junto con el MoO_3 . En los estudios electroquímicos iniciales se observó que, para los electrolitos con bajas concentraciones de agua, la eficiencia culómbica era muy baja. Sin embargo, al aumentar la concentración de agua a 1 M, la eficiencia culómbica aumentó considerablemente y la capacidad máxima obtenida fue de $170 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en presencia del electrolito 1 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN} + 1 \text{ M H}_2\text{O}$. En el estudio, se llegó a la conclusión de que la reacción catódica que tenía lugar era la intercalación de los iones Mg^{2+} junto con su esfera de hidratación en la estructura del óxido. La esfera de hidratación actúa confiriendo protección electrostática al V_2O_5 , ya que disminuye el carácter polarizante del catión Mg^{2+} . También se describió la posibilidad de inserción de protones y de cointercalación de aniones. Sin embargo, la posibilidad de la inserción de los protones se descartó sin fundamentos experimentales.^[190] Al igual que en

este primer estudio, existen numerosos artículos en los que se describe la intercalación de los iones magnesio. Sin embargo, en ellos no se especifica la cantidad de agua que contiene el electrolito, o bien, no se aportan pruebas experimentales suficientes para poder discernir entre la intercalación de protones o cationes magnesio en el sólido. Por ello, las conclusiones de estos artículos hay que tomarlas con precaución. Otro ejemplo de ello es la descripción de la intercalación de los cationes Mg^{2+} en un film de V_2O_5 .^[191]

Con el objetivo de mejorar la reversibilidad y la capacidad del V_2O_5 se adoptaron distintas estrategias: la introducción de compuestos orgánicos e inorgánicos como el P_2O_5 ^[192] y el óxido de polietileno (PEO)^[193] en los espacios interlaminares de la estructura, la introducción de agua estructural en los aerogeles o xerogeles de V_2O_5 ^{[194],[195]} y el dopado con azufre^[196]. Para el material $Mn_{0.04}V_2O_5 \cdot 1.17H_2O$, la capacidad obtenida a los 100 ciclos a $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ es de $135 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ en $Mg(\text{TFSI})_2/\text{AN}$.^[197]

Hoy en día, la cuestión de si los protones se intercalan o no en la estructura del V_2O_5 y en qué grado, ha sido resuelta. Se ha demostrado mediante técnicas experimentales (DRX y NMR) que se produce la intercalación reversible de los protones en la estructura α - V_2O_5 . En cuanto a la intercalación de los iones magnesio, se ha observado que ésta ocurre de forma reversible en pequeña cantidad cuando el contenido de agua en el electrolito es bajo.^[198] La mayoría de la carga obtenida se asocia a la intercalación del protón y no a la intercalación del magnesio.^{[199],[200]} Por lo tanto, la capacidad del V_2O_5 para comportarse como cátodo en las baterías de magnesio sigue siendo una incógnita.

1.5.1.2.3. Óxidos de manganeso

Los óxidos de manganeso son materiales que están muy presentes en el ámbito de las baterías, ya que presentan numerosas ventajas con respecto a otro tipo de sólidos. Se han estudiado como cátodos para las baterías de litio y para las baterías de metales multivalentes. Además, el MnO_2 constituye el cátodo de las baterías primarias conocidas como pilas alcalinas. Las ventajas que presentan estos materiales son: (1) se encuentran en abundancia en la corteza terrestre. Por ello, son materiales baratos y fáciles de conseguir comercialmente. (2) Son materiales respetuosos con el medio ambiente. (3) Poseen elevadas capacidades teóricas, $308 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ para la inserción de 1 equivalente de Mg y el voltaje se sitúa aproximadamente a 2.8 V. (4) Los óxidos de manganeso presentan riqueza estructural porque existen un gran número de polimorfos (α - MnO_2 (Hollandita), δ - MnO_2 (Birnesita), λ - MnO_2 (Espinela) y R- MnO_2 (Ramsdellita). (5) Algunos polimorfos como la hollandita y la birnesita presentan estructuras abiertas con espacios a través de los cuales podrían difundir los cationes. La hollandita presenta canales en su estructura, mientras que la birnesita al ser un compuesto laminar, contiene espacios vacíos entre las láminas. La principal desventaja de estos óxidos es que, a pesar de que la capacidad inicial es elevada ($280 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$), decrece drásticamente con el número de ciclos.^{[168],[169]}

Además, como hemos comentado en la introducción de los materiales catódicos, algunos óxidos de manganeso como el α - MnO_2 son propensos a participar en reacciones de conversión en vez de reacciones de intercalación. En general, hay mucha discrepancia entre los resultados obtenidos para este tipo de óxidos sobre si son materiales de conversión o de intercalación. No obstante, existe una tendencia general en los artículos en la que se expone que, en presencia del polimorfo α - MnO_2 , la reacción catódica que tiene lugar en medio acuoso es la conversión,^{[170],[171]} mientras que para el polimorfo laminar (δ - MnO_2) es posible la intercalación de los cationes magnesio en medio acuoso, o bien, en electrolitos orgánicos que contengan ciertas cantidades de agua.^{[201],[161]} En el caso de λ - MnO_2 , la intercalación reversible de los cationes magnesio en medio acuoso es posible, ya que no se identifican productos de reacciones de conversión durante la descarga en medio acuoso. En medio orgánico ($\text{Mg}(\text{TFSI})_2/2\text{G}$), también se produce la intercalación reversible de los cationes magnesio. Sin embargo, el grado de intercalación del ion magnesio es mucho menor en el medio orgánico que en el medio acuoso.^[173] Las espinelas se pueden sintetizar cargadas (Mn_3O_4) o descargadas (MgMn_2O_4). En la siguiente sección nos dedicaremos a exponer en detalle los distintos estudios que se han realizado para las espinelas de manganeso descargadas, ya que es uno de los materiales principales que se ha estudiado en esta tesis doctoral.

Otro tipo de óxido de manganeso es el Mn_2O_3 . Este óxido está formado por Mn(III) y su polimorfo más estable es la bixbita. El sistema cristalino de la bixbita es cúbico centrado en el cuerpo donde los átomos de Mn(III) poseen una coordinación octaédrica y cada átomo de oxígeno está coordinado con cuatro átomos de manganeso. A diferencia de los polimorfos de MnO_2 , este óxido apenas se ha estudiado para las baterías de magnesio. Únicamente se ha descrito en un artículo de 1990 donde aparece en una lista junto con distintos materiales catódicos para la inserción de magnesio. No obstante, en el artículo no se hace alusión al material en la parte textual.^[99] Por lo tanto, podemos decir que el Mn_2O_3 es un material inexplorado en el contexto de las baterías de magnesio. Sin embargo, en el caso de las baterías de litio, sodio y zinc este material sí que ha sido estudiado. En las baterías de litio^{[202],[203]} y sodio^[204] se ha estudiado en su mayoría como material anódico, mientras que para las baterías de zinc, como material catódico. En las baterías de zinc, se ha propuesto la intercalación del catión Zn^{2+} y la del protón en la estructura Mn_2O_3 en medio acuoso. Además, también se ha descrito la aparición de reacciones de conversión a bajos potenciales y a bajas densidades de corriente.^{[205],[206]} Dado el desconocimiento de la respuesta del Mn_2O_3 en el ámbito de las baterías de magnesio y de calcio, el Mn_2O_3 se ha estudiado como material catódico en esta tesis doctoral. Además, al estar muy relacionado con la familia de óxidos MnO_2 cabe esperar que las capacidades sean elevadas.

El estudio de este material ha dado como resultado la publicación del primer artículo de esta tesis doctoral titulado "Proving insertion of Mg in Mn_2O_3 electrodes through a spectroelectrochemical study". En él, se demostró la inserción de magnesio en la estructura de Mn_2O_3 , tanto en medio acuoso (0.1 M MgCl_2) como en medio orgánico ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -AN), mediante voltametría cíclica (CV), espectroelectroquímica ultravioleta-visible (UV-vis) y XPS. En el caso de la inserción de magnesio en medio orgánico se observó que, al oxidar el electrodo, la cantidad

de Mg que queda retenido en la estructura es mucho mayor en comparación con el medio acuoso. Este hecho pone de manifiesto la irreversibilidad del proceso de inserción-desinserción del Mg en medio orgánico. En el caso del medio acuoso, la reversibilidad de proceso es muy alta, ya que prácticamente la totalidad del Mg se desinserta de la estructura Mn_2O_3 .^[207]

1.5.1.2.4. Espinelas de manganeso

Las espinelas se pueden dividir estructuralmente en dos grupos principalmente, las espinelas normales y las espinelas inversas. El sistema cristalino de las espinelas es cúbico. Las espinelas normales son aquellas en las que los cationes A (divalente) ocupan 1/8 de los huecos tetraédricos, mientras que los cationes B (trivalente) ocupan 1/2 de los huecos octaédricos $\text{T}[\text{A}^{(\text{II})}]^{\text{O}}[\text{B}^{(\text{III})}]_2\text{X}_4$ (figura 1.18.a). En las espinelas inversas, los cationes A pasan a ocupar 1/4 de las posiciones octaédricas, mientras que la mitad de los cationes B ocupa 1/4 de los huecos octaédricos y la otra mitad 1/8 de los huecos tetraédricos $\text{T}[\text{B}^{(\text{III})}]^{\text{O}}[\text{A}^{(\text{II})};\text{B}^{(\text{III})}]\text{X}_4$ (figura 1.18.b). El átomo X puede ser cualquier átomo del grupo del oxígeno y los calcogenuros, O, S, Se, etc. Una característica muy importante en las espinelas es su grado de inversión, ya que la movilidad de los iones en las espinelas va a depender de este factor. Las espinelas que más se han estudiado en el contexto de las baterías son las que contienen cobalto o manganeso como metal de transición, es decir, como catión en la posición B y oxígeno como anión. En el caso de las baterías de litio, las espinelas comerciales más estudiadas y utilizadas son la espinela LiCoO_2 ^[37] y la espinela LiMn_2O_4 ^[152]. En el caso de las baterías de magnesio son numerosos los tipos de espinelas que se han estudiado, algunas de ellas son: MgMn_2O_4 , MgCo_2O_4 , MgCr_2O_4 , Co_3O_4 , etc. En este apartado nos vamos a centrar en realizar una revisión bibliográfica de las espinelas de manganeso y magnesio, MgMn_2O_4 y Mg_2MnO_4 , porque son dos de los sólidos que se han estudiado como materiales catódicos en esta tesis doctoral.

La espinela MgMn_2O_4 ha atraído el interés de los investigadores como cátodo para las baterías de magnesio debido a que su composición es similar a la espinela LiMn_2O_4 , la cual ha sido ampliamente utilizada en las baterías de litio. Además, la espinela MgMn_2O_4 posee una elevada capacidad teórica, $272 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Al igual que los óxidos de manganeso anteriormente descritos, las espinelas son materiales particularmente interesantes para baterías, ya que son capaces de llevar a cabo la reacción de inserción/desinserción de Mg a potenciales más elevados que otro tipo de cátodos como, por ejemplo, los sulfuros o los seleniuros. La espinela MgMn_2O_4 tiene la peculiaridad de que su sistema cristalino no es cúbico a temperatura ambiente, sino tetragonal. Este hecho se debe a la aparición de una distorsión en su estructura producida por la presencia de los átomos de Mn(III) denominada efecto de Jahn Teller. Además, la espinela MgMn_2O_4 tetragonal puede estar parcialmente invertida debido a que los átomos de Mn(III) tienden a desproporcionarse en Mn(IV) y Mn(II). Los cationes Mn(IV) y Mn(II) pueden migrar a través de la estructura y alojarse en los huecos octaédricos y tetraédricos respectivamente, ya que los radios iónicos, tanto del Mg(II) tetraédrico (0.63 \AA) como del Mn(III) octaédrico (0.72 \AA), son similares.^[208] El grado de inversión de la espinela depende del método de síntesis empleado.

En las espinelas de manganeso se ha observado que los rangos de inversión pueden ir del 22 al 85% en función del artículo consultado.^{[209],[210]} La espinela MgMn_2O_4 puede sufrir un cambio estructural desde la fase tetragonal a la fase cúbica cuando el porcentaje de inversión sea elevado. A este cambio se le conoce como reacción de inversión y se suele producir a altas temperaturas o a altas presiones.

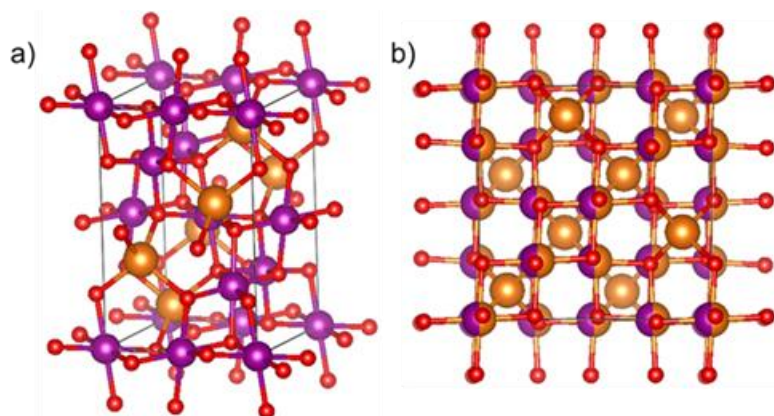


Figura 1.18. a) Estructura de MgMn_2O_4 tetragonal. b) Estructura de Mg_2MnO_4 cúbica. Los círculos rojos corresponden a átomos de oxígeno, los morados a átomos de manganeso y los naranjas a átomos de magnesio. Estructuras realizadas con el programa Vesta.

La movilidad de los iones a través de la estructura se ve afectada por el grado de inversión de la espinela, ya que la inversión es el resultado de un reordenamiento de los cationes en los huecos tetraédricos y octaédricos de la estructura. La ruta preferencial de la migración de los cationes Mg a través de la espinela Mn_2O_4 es la que se produce desde un hueco tetraédrico hasta otro hueco tetraédrico pasando por un hueco octaédrico intermedio.^[211] Por ello, la capacidad de la espinela para difundir los iones a través de su estructura depende del grado de inversión de ésta. Se ha observado mediante cálculos teóricos que pequeños porcentajes de inversión son perjudiciales para la respuesta electroquímica de la espinela MgMn_2O_4 estequiométrica. La capacidad decrece un 15% cada vez que la inversión se incrementa en un 10%.^[209]

Los cálculos teóricos de las barreras de energía para la migración de los cationes Mg en la espinela Mn_2O_4 muestran que para que la migración del catión magnesio se produzca, valores entre 550 y 800 meV son aceptables.^[212] Las barreras de energía para la migración del Li^+ van desde 400 a 600 meV. La barrera de 750 meV se ha utilizado como criterio para definir si un material va a tener o no rutas de migración activas para un determinado catión. Si la energía resultante está por debajo de 750 meV, es posible que el catión pueda difundir por la estructura, mientras que, si está por encima, la migración del catión se verá impedida.

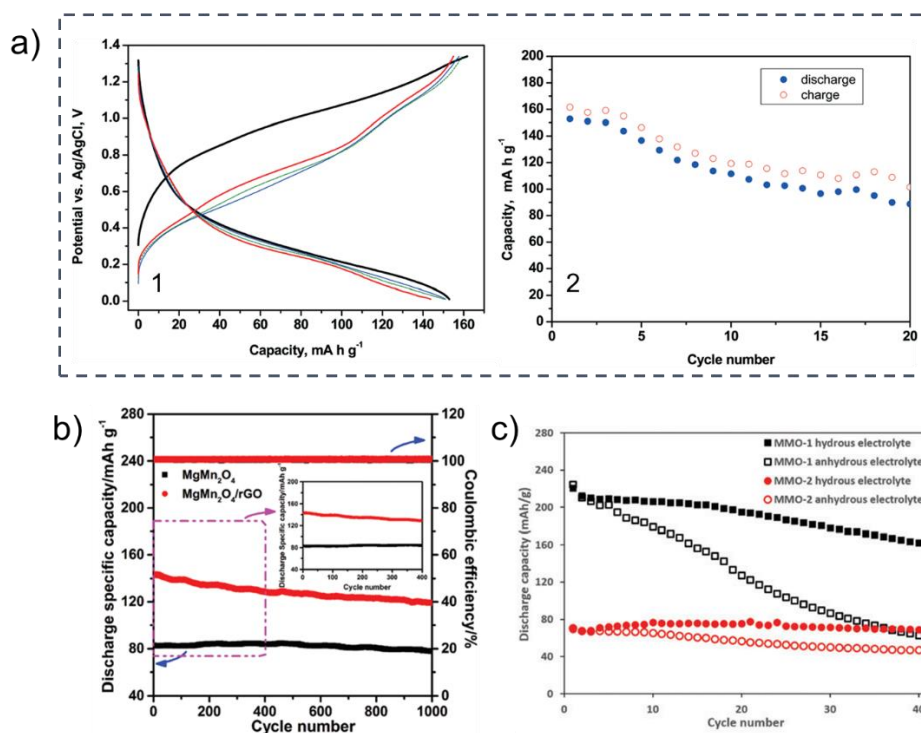


Figura 1.19. (a.1) Curvas de carga-descarga para MgMn_2O_4 en $3.0 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$. (a.2) Representación de la capacidad frente al número de ciclos para MgMn_2O_4 en $3.0 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$ a una velocidad de $60 \mu\text{A}$. El electrodo de referencia es Ag/AgCl. b) Comparación entre la respuesta galvanostática del MgMn_2O_4 y la respuesta del $\text{MgMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ en 0.5 M MgCl_2 a $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. c) Comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos a 0.1C entre los materiales MMO-1 y MMO-2 (MgMn_2O_4) (se diferencian en el tamaño de partícula MMO-1 (11nm) y MMO-2 (32 nm)). Los electrolitos utilizados son $0.5 \text{ M Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN:DMM}$ y $0.5 \text{ M Mg}(\text{TFSI})_2 + 3.0 \text{ M H}_2\text{O}/\text{AN:DMM}$. Con permiso de las referencias 215 (fig.a), 214 (fig.b) y 217 (fig.c).

En cuanto a la respuesta electroquímica de la espinela tetragonal MgMn_2O_4 , se ha observado que la inserción/desinserción de Mg se produce en medio acuoso de forma reversible. En medio orgánico, los estudios realizados no alcanzan la profundidad experimental necesaria como para poder afirmar que la inserción/desinserción del Mg tiene lugar. En general, se puede decir que, tanto para el medio acuoso como para el medio orgánico, son muy pocos los estudios capaces de realizar afirmaciones a cerca de la inserción/desinserción del magnesio, ya que la mayoría de ellos carece de los análisis experimentales suficientes (DRX, XPS, XANES, EDX, etc.). En el caso del medio acuoso, la inserción/desinserción del Mg en la estructura de la espinela se ha estudiado en las sales $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 y MgCl_2 y se ha demostrado mediante las técnicas DRX, XPS y XANES.^[213] Las capacidades obtenidas varían mucho dependiendo de las condiciones experimentales empleadas: método de síntesis, tamaño de partícula del sólido, sal de magnesio utilizada en el electrolito, corriente empleada en los experimentos de carga-descarga, etc. Por ello, se hace muy difícil la comparación de los distintos resultados obtenidos en la bibliografía. En líneas generales se puede decir que la espinela tetragonal MgMn_2O_4 sintetizada en base al método Pechini sufre un proceso de activación en los primeros 30 ciclos

de carga-descarga. En este proceso, la capacidad aumenta progresivamente con el número de ciclos. Después del proceso de activación, la capacidad comienza a decrecer progresivamente. Las capacidades obtenidas en el primer ciclo se sitúan entre 50 y 225 mA·h·g⁻¹ (figura 1.19.a y 1.19.b).^{[214],[215]} Además, después de realizar un determinado número de ciclos de carga-descarga, se ha observado mediante DRX que la estructura tetragonal de la espinela se conserva. Únicamente se observa una pequeña contracción en la estructura.^[215]

En el caso del medio orgánico, la única técnica que se ha utilizado para observar cambios estructurales en la espinela MgMn₂O₄ es la difracción de rayos X. Los electrolitos empleados para realizar los estudios experimentales son Mg(ClO₄)₂/AN y Mg(TFSI)₂/AN:DMM. En ambos estudios se sintetiza la espinela mediante el método Pechini. Las capacidades de descarga obtenidas en el primer ciclo de carga-descarga se sitúan entre 95-222 mA·h·g⁻¹. En el electrolito Mg(ClO₄)₂/AN, al igual que en medio acuoso, se observa un proceso de activación de la espinela. No obstante, en el artículo no se muestra el DRX de la estructura. Utilizan la técnica STEM para caracterizar la espinela como cúbica. Mediante las técnicas STEM, XPS y HAADF afirman que en la superficie del electrodo se produce la transformación de la espinela cúbica en la estructura de sal de roca cuando el Mg se inserta.^[216] En el electrolito Mg(TFSI)₂/AN:DMM, la espinela obtenida es la tetragonal. En el estudio se muestra que la capacidad y la ciclabilidad de la espinela mejora al introducir agua en el electrolito. Además, no se produce el proceso de activación. En el primer ciclo, la capacidad obtenida es de 220 mA·h·g⁻¹ a una velocidad de 0.1C. La capacidad disminuye a 160 mA·h·g⁻¹ en el ciclo 40 en el electrolito que contiene agua. Sin embargo, en el electrolito seco la capacidad disminuye a 70 mA·h·g⁻¹ en el ciclo 40. La capacidad inicial es de 222 mA·h·g⁻¹ (figura 1.19.c).^[217]

Otro material perteneciente al grupo de las espinelas es la espinela inversa Mg₂MnO₄ (figura 1.18.b). Esta espinela no se ha estudiado en el ámbito de las baterías de magnesio. Sin embargo, sí que se ha estudiado para las baterías de zinc en medio acuoso. Por ello, hemos propuesto este sólido como material catódico en la presente tesis doctoral.

1.5.1.2.5. Otros cátodos de intercalación

En este apartado vamos a realizar un breve resumen de aquellos cátodos en los que se ha demostrado la intercalación de magnesio y que no se clasifican en ninguno de los grupos anteriores, ellos son: el VOPO₄, el VS₄ y los análogos de azul de Prusia.

El VOPO₄ es un material que se ha estudiado como cátodo para las baterías de litio^[218] y sodio^[219]. Su estructura consiste en láminas formadas por octaedros de VO₆ unidos a tetraedros de PO₄ mediante la compartición de las esquinas de los poliedros. La estructura VOPO₄·nH₂O con aguas de hidratación intercaladas en la estructura VOPO₄ se ha estudiado para las baterías de magnesio.^[220] La introducción de moléculas de fenilamina en los espacios interlaminares del sólido VOPO₄·nH₂O mejora la difusión de los iones magnesio debido a que el espaciado

interlaminar aumenta de 7.41 a 14.2 Å. El resultado de este incremento es una mejora en la respuesta electroquímica del cátodo en medio orgánico (PhMgCl-AlCl₃). La capacidad inicial es aproximadamente de 275 mA·h·g⁻¹ a una corriente de 100 mA·g⁻¹. Después de realizar 500 ciclos, la capacidad se mantiene a 192 mA·h·g⁻¹. Los experimentos XPS y EDS muestran que la especie MgCl⁺ se intercala entre las láminas de la estructura.^[221]

El material VS₄ permite la intercalación de los iones Mg gracias a su estructura formada por cadenas de átomos donde cada V⁴⁺ está coordinado a cuatro átomos de azufre. Las cadenas de VS₄ están separadas por un espacio de 5.83 Å y están unidas entre sí mediante fuerzas débiles de Van der Waals.^[222] Este cátodo también se ha estudiado para las baterías de litio.^[223] Sin embargo, son pocos los artículos existentes en la literatura debido a la complejidad de la síntesis del material. La intercalación del Mg en la estructura VS₄ nanodentrítica ha sido demostrada mediante XPS, DRX y espectroscopía Raman para distintos estadios de la carga-descarga en medio orgánico (PhMgCl-AlCl₃). Además, el hecho de que no se observen cambios morfológicos ni la formación de especies MgS durante la descarga demuestra que la intercalación del Mg es la reacción que predomina en el cátodo. El material VS₄ exhibe una elevada capacidad reversible con el número de ciclos. La capacidad de descarga obtenida en el primer ciclo a 100 mA·g⁻¹ es de 251 mA·h·g⁻¹ y, en el ciclo 180, la capacidad se mantiene a 150 mA·h·g⁻¹. Al aumentar la corriente a 500 mA·g⁻¹ se observa que la capacidad inicial es de 105 mA·h·g⁻¹ y la capacidad en el ciclo 800 es de 74 mA·h·g⁻¹. Los resultados obtenidos en el material VS₄ superan a los resultados obtenidos por otra clase de cátodos estudiados para las baterías de magnesio.^[224]

Otro material que se ha estudiado en las baterías de magnesio son los análogos del azul de Prusia. Estos materiales se caracterizan por tener estructuras abiertas cuya fórmula general es A_xMN(CN)₆·nH₂O (A= iones metálicos; M=Fe, Ni, Mn, V, Mo, Co y Cu; N=Fe, Co, Cr y Ru). La estructura es análoga a la del sólido ReO₃ o a la de las perovskitas ABX₃ donde la posición A está ocupada por cationes A y la posición B por iones M y N unidos por ligandos ciano (CN).^[225] Sin embargo, las capacidades proporcionadas por estos materiales, tanto en medio acuoso como en medio orgánico, son bajas en comparación con las capacidades proporcionadas por los óxidos. En el caso del material K_{0.86}Ni[Fe(CN)₆]_{0.954}(H₂O)_{0.766}, la capacidad de descarga obtenida en medio orgánico (0.5 M Mg(ClO₄)₂/AN) es de 48 mA·h·g⁻¹ en el primer ciclo. A los 30 ciclos, la capacidad disminuye a 30 mA·h·g⁻¹ a una velocidad de 0.2C.^[226]

1.5.1.2.6. Mg-Azufre

La batería formada por magnesio metálico como ánodo y azufre como cátodo (Mg-S) es una de las baterías más prometedoras debido a su elevada densidad de energía y su bajo coste. La energía específica teórica es de $1693 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ y el voltaje teórico de la celda de 1.77 V. Comparada con la celda Li-S, la batería de Mg-S posee mayor densidad de energía y menor porcentaje de cambio de volumen (tabla 1.10). Al igual que ocurre en las baterías Li-S, se produce una pérdida de capacidad debido a la disolución de los intermedios de polisulfuro en los electrolitos orgánicos. En la reacción catódica, el magnesio reacciona con el alótropo más estable del azufre a temperatura ambiente, el $\alpha\text{-S}_8$. A continuación, se generan una serie de intermedios polisulfuro (MgS_8 , MgS_6 , MgS_4 , etc.) hasta llegar a los compuestos MgS y MgS_2 , que son insolubles en los electrolitos orgánicos.^[227] La disolución de los intermedios polisulfuro es el principal inconveniente de este tipo de baterías, ya que aparte de la pérdida de capacidad, se produce la pasivación de la superficie del magnesio metálico en presencia de estos compuestos. Por lo tanto, el factor clave para el desarrollo de las baterías de azufre es encontrar un electrolito en el que los polisulfuros no se disuelvan. Además, es necesario que el electrolito cumpla los requisitos anteriormente descritos como: elevada estabilidad anódica y térmica, elevada conductividad específica y depósito/disolución de Mg reversible. Los electrolitos que se han estudiado para este tipo de baterías son aquellos que no presentan carácter nucleófilo, ya que el azufre es un compuesto electrófilo, entre ellos destacan el $\text{Mg}(\text{HDMS})_2\text{-AlCl}_3$ ^[227], el $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}_3$ ^[228] y el $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2$ ^[229]. En el caso del electrolito $\text{Mg}(\text{TFSI})_2\text{-MgCl}_2/\text{DME}$, la capacidad reversible aguanta a $600 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 100 ciclos a 0.1C. Sin embargo, se observan productos de descomposición procedentes del TFSI⁻. Estos compuestos junto con los polisulfuros pasivan la superficie del magnesio.^[230]

Tabla 1.10. Características electroquímicas de las celdas formadas por Li-S y Mg-S.^[65]

Reacción redox	EMF (V)	Energía específica ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Densidad de energía ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Cambio de volumen (%)
$2\text{Li}^+ + \text{S} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$	2.27	2621	2907	80
$\text{Mg}^{2+} + \text{S} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{MgS}$	1.77	1693	3227	24

1.5.1.3. Ánodos para baterías de metal e ion-Mg

El electrodo negativo, comúnmente denominado ánodo, es una de las partes fundamentales de la batería junto con el electrodo positivo y el electrolito. En el contexto de las baterías de magnesio son pocos los artículos publicados que hagan referencia al ánodo en comparación con las baterías de litio y de sodio. La escasez de artículos se debe principalmente a las dificultades que plantean las baterías basadas en magnesio. Entre ellas destaca la incompatibilidad entre el electrolito y el electrodo positivo y la incompatibilidad entre el electrodo negativo de magnesio y los electrolitos. Los ánodos para las baterías de magnesio se pueden clasificar en tres grupos, ellos son: magnesio metálico y metales convencionales, ánodos de intercalación y ánodos de conversión.

1.5.1.3.1. Magnesio metálico y metales convencionales

Como hemos comentado anteriormente, la ventaja que plantea la batería de magnesio metálico con respecto a la del litio es que la capacidad volumétrica sería más elevada (tabla 1.7). Sin embargo, debido al poder reductor del magnesio, muchos de los electrolitos estudiados se descomponen formando capas pasivas sobre el magnesio metálico. La formación de las capas pasivas no es deseable en ninguna circunstancia porque aumentan la resistencia a la transferencia de carga. Sin embargo, en el caso de las baterías de litio, se produce la formación de una capa llamada SEI, la cual es conductora de los iones litio. El problema de las baterías de magnesio es que la capa pasiva que se forma no es conductora de los iones magnesio. Esta falta de conductividad específica genera una disminución progresiva de la reversibilidad y de la eficiencia coulombica del proceso de depósito/disolución de Mg con el número de ciclos. En ocasiones, el depósito/disolución de Mg tiene lugar a través de la rotura de la capa pasiva. Este hecho se ha observado en los electrolitos formados por $Mg(ClO_4)_2$ en AN y en carbonato de propileno. En estos casos, los sobrepotenciales de depósito/disolución son elevados y el proceso acaba siendo irreversible con el número de ciclos.^[231] Los electrolitos que tienden a descomponerse con mayor facilidad y, por lo tanto, ser más propensos a la formación de capas pasivas son los formados por policarbonatos (carbonato de etileno, carbonato de propileno y carbonato de dietilo), acetonitrilo y ésteres en combinación con reactivos de Grignard y sales de magnesio ($Mg(ClO_4)_2$, $Mg(BF_4)_2$, $Mg(TFSI)_2$, y $Mg(PF_6)_2$).

Los electrolitos que mejor respuesta electroquímica han proporcionado frente al depósito/disolución de magnesio sobre magnesio metálico y sobre sustratos metálicos (Cu, SS, Al, Pt, etc.) son los formados por éteres (DME, THF, 2G, 3G, etc.), reactivos de Grignard y cloruros ($MgCl_2$ y $AlCl_3$). La reversibilidad del proceso de depósito/disolución en estos electrolitos es elevada y la eficiencia coulombica es cercana al 100%.^[232] Se ha observado que la presencia de cloruros en el electrolito protege al ánodo de la formación de las capas pasivas. Sin embargo, estos electrolitos presentan bajas estabilidades anódicas y son corrosivos. Además de los

productos de descomposición del electrolito, también pueden estar presentes impurezas como, por ejemplo, el agua.^[233]

Un aspecto importante para el avance de las baterías de magnesio es conocer el mecanismo a través del cual se produce el depósito y la disolución de magnesio sobre los sustratos metálicos o sobre el magnesio metálico. De esta forma, se podrían diseñar electrolitos más adecuados para el proceso de depósito/disolución de Mg. Sin embargo, actualmente, no se conoce en detalle el mecanismo de depósito/disolución debido a la complejidad de los equilibrios en disolución. No obstante, sí que se han conseguido aislar y caracterizar especies activas en el electrolito como $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{THF}]^+$ y $[\text{MgCl} \cdot 5\text{THF}]^+$ para electrolitos que contienen cloruro^{[234],[76]} y especies como $[\text{Mg}(\text{G}3)_2]^{2+}$ y $[\text{Mg}(\text{G}4)]^{2+}$ para aquellos electrolitos basados en $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{glymes}$ ^{[235],[236]}. Aurbach y col. observaron mediante experimentos de microbalanza de cuarzo que el depósito/disolución de Mg no era un proceso basado en una simple reacción redox, sino que también intervenían en él procesos controlados por la adsorción de las especies activas.^[237] Parece claro que el mecanismo de depósito/disolución de magnesio será distinto dependiendo de la especie activa de magnesio presente en el electrolito.

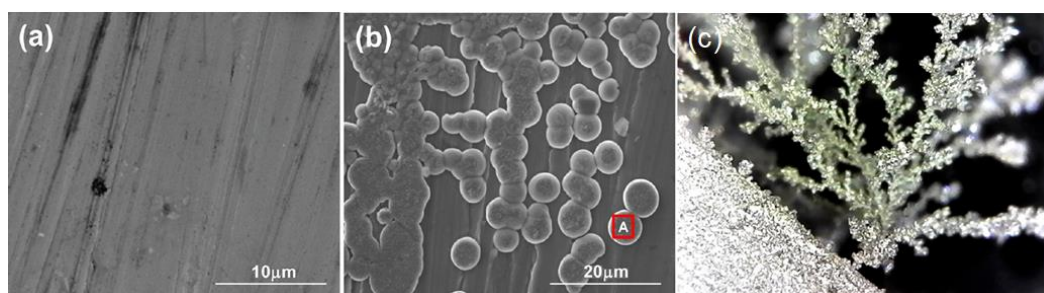


Figura 1.20. a) y b) Imágenes SEM de un electrodo de Mg antes y después de realizar el primer depósito de magnesio a 1C en una celda simétrica de Mg ($\text{Mg}/0.3 \text{ M Mg}(\text{TFSI})_2\text{-DME:2G/Mg}$). c) Imagen óptica digital de una dendrita de magnesio obtenida después de ciclado galvanostático en la celda $\text{Mg}/0.5 \text{ M MeMgCl-THF/Mg}$. Con permiso de la referencia 138 (fig.a y b) y la referencia 239 (fig.c).

En general, se ha observado que el depósito/disolución de Mg ocurre en ausencia de dendritas. Los depósitos de magnesio suelen ser relativamente uniformes incluso a elevadas densidades de corriente (figura 1.20.a y 1.20.b). Mediante cálculos DFT de energías superficiales se ha justificado que el magnesio es menos propenso a formar depósitos dendríticos que el litio, tendiendo a formar depósitos de alta dimensionalidad (partículas, láminas, etc.).^[238] Matsui realizó un estudio comparativo sobre las morfologías de depósito en las baterías de litio y magnesio en presencia del electrolito $\text{EtMgCl}_2\text{-Me}_2\text{AlCl/THF}$. La conclusión que extrajo de sus experimentos fue que los depósitos de magnesio no mostraban morfologías dendríticas, mientras que la morfología de los depósitos de litio era en forma de hilos.^[94]

En ciertas condiciones se ha observado la formación de dendritas en las baterías de magnesio. Gregory y col. observaron la formación de dendritas en los electrolitos compuestos por $\text{MeMgCl-AlCl}_3/\text{THF}$ y en $\text{EtMgCl-AlCl}_3/\text{THF}$ (figura 1.20.c).^[239] Ding y col. también observaron la formación de dendritas globulares sobre el magnesio metálico en electrolitos formados por $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{glymes}$. Según los autores, la formación de estas dendritas originó la aparición de cortocircuitos en las celdas.^[139]

La morfología del depósito depende en gran medida del electrolito y de las condiciones experimentales. Dos de las situaciones que dan lugar a la formación de dendritas son las siguientes: cuando la densidad de corriente supera a la velocidad de crecimiento del depósito del metal y cuando la corriente se focaliza en un área determinada del electrodo. Se piensa que la principal consecuencia de la focalización de la densidad de corriente es la formación de capas pasivas en algunas regiones del electrodo. Además, también se ha observado que las esquinas de los electrodos son propensas a concentrar la densidad de corriente (inhomogeneidad en la distribución de corriente), dando como resultado la formación de dendritas.^[239]

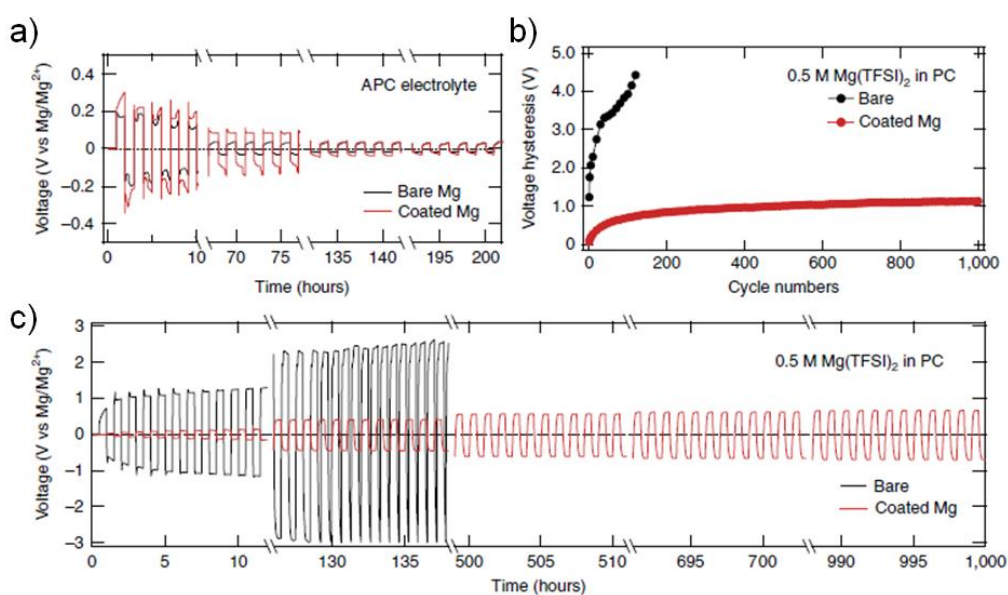


Figura 1.21. Comparación de la respuesta de celdas simétricas de Mg sujetas a una polarización repetida en dos electrolitos distintos, APC y $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{PC}$, a una densidad de corriente de $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Las dos celdas se diferencian en que en una de ellas se ha depositado una interfase conductora de iones sobre la superficie del magnesio (línea roja) y en la otra no (línea negra). a) Depósito/disolución de Mg en APC. b) Histéresis de voltaje frente al número de ciclos en $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{PC}$. c) Depósito/disolución de Mg durante 1000 horas donde cada depósito/disolución dura 30 min. Con permiso de la referencia 241.

Dos de las soluciones que se han planteado para mejorar las propiedades electroquímicas de los electrodos de magnesio son: (1) reducir el tamaño de partícula y aumentar la porosidad del magnesio para incrementar el área interfacial. De esta forma, la capacidad del electrodo

aumenta. Además, al aumentar el área del electrodo, el espesor de la capa pasiva disminuye. Como resultado de ello, la ciclabilidad del electrodo mejora; la capa pasiva podría ser capaz de conducir los iones magnesio a través de ella al disminuir su espesor.^{[240],[184]} (2) Depositar interfases artificiales conductoras de iones Mg sobre la superficie del magnesio metálico para evitar que se produzcan reacciones secundarias como la descomposición del electrolito o la reacción con impurezas (agua). De esta forma, la eficiencia culómbica del proceso de depósito/disolución de magnesio aumentaría. La presencia de estas interfases disminuye la incompatibilidad típica de las baterías de magnesio entre el ánodo y el electrolito (figura 1.21).^[241]

Con el objetivo de intentar solventar los problemas derivados del depósito/disolución de magnesio sobre el Mg metálico se ha investigado en otros tipos de ánodos, los de intercalación y los de conversión (aleaciones metálicas). En los ánodos de intercalación, la reacción que tiene lugar es la intercalación-desintercalación de magnesio en la estructura anódica (Grafito, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_3VO_4 , etc.), mientras que, en el caso de las aleaciones metálicas, la reacción anódica es de tipo conversión por formación de una aleación de magnesio (Mg-Bi, Mg-Sn, Mg-Pb, etc.). Los ánodos de intercalación presentan la ventaja con respecto a los ánodos de conversión de que su estructura sufre un menor cambio de volumen al producirse la intercalación-desintercalación del catión. Por lo tanto, la estabilidad del electrodo con el número de ciclos es mayor. Sin embargo, en el caso de los ánodos de conversión, las capacidades específicas son más elevadas. Además, tienen la posibilidad de combinarse con electrolitos de alta estabilidad anódica, aunque son propensos a sufrir pérdidas de capacidad rápidas. A continuación, vamos a realizar una breve descripción de los dos tipos de materiales anódicos.

1.5.1.3.2. Ánodos de intercalación

Son muy pocos los estudios que se han realizado sobre ánodos de intercalación para las baterías de magnesio. Los materiales anódicos que se han estudiado en mayor profundidad son el grafito, el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, y el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. La intercalación y desintercalación del magnesio ha sido demostrada para las tres estructuras. Aparte de los materiales mencionados anteriormente, existen otros tipos de ánodos basados en carburos, borofenos y fosforenos. Sin embargo, éstos se han estudiado únicamente mediante cálculos teóricos DFT.^{[242],[243]}

Kim y col. han demostrado experimentalmente que el magnesio se puede intercalar en la estructura del grafito de forma reversible a través de la cointercalación de las moléculas de disolvente. El estudio se llevó a cabo en el electrolito 0.3 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ en los éteres DME y DEGME. La intercalación reversible de magnesio se confirmó mediante DRX y FTIRS. Además, se observó que la estructura del grafito se modifica al producirse la intercalación-desintercalación del Mg en la estructura.^[244]

El material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se comercializa hoy en día como ánodo para las baterías de ion litio. Posee una capacidad teórica de $175 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, alta ciclabilidad y elevada densidad de potencia. Además, el volumen de la estructura apenas cambia con el ciclado de la batería.^[245] Debido a sus buenas características electroquímicas, Wu y col. estudiaron su comportamiento como ánodo de intercalación para las baterías de magnesio. Los resultados de ciclabilidad que obtuvieron fueron buenos, ya que el ánodo era capaz de sostener la capacidad durante 500 ciclos, con solamente una pérdida del 5%. La capacidad inicial fue de $52 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y la final de $45 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a $300 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. A la corriente de $15 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, la capacidad inicial es aproximadamente de $160 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. El aumento de la capacidad en los ciclos iniciales se debe a la presencia de un proceso de activación en el electrodo que consiste en la desintercalación parcial de los iones litio y la intercalación de los iones magnesio. Sin embargo, la capacidad obtenida no se debe exclusivamente a la intercalación del magnesio, ya que el electrolito también contiene litio ($\text{LiCl}\cdot\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt}_2)_2/\text{THF}$).^[246]

El material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ se ha estudiado para las baterías de ion-sodio debido a su facilidad para sintetizarlo y a su baja toxicidad. Además, el par redox del electrodo (Ti(IV)/Ti(III)) posee un potencial bajo. Por ello, se puede estudiar como ánodo para las baterías. Chen y col. fueron los primeros en estudiar este material como ánodo para las baterías de ion magnesio. Para que el electrodo sea activo para la intercalación-desintercalación de magnesio, en primer lugar, se tiene que producir la desintercalación parcial de los cationes alcalinos, al igual que en el caso del óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. La capacidad que es capaz de proporcionar el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en presencia del electrolito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ es de $53 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 500 ciclos a $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. La retención de la capacidad es del 96%.^[247]

1.5.1.3.3. Ánodos de conversión

Los ánodos de conversión están formados por aleaciones metálicas entre el magnesio y metales de transición como el Sn, Sb, Bi, In y Pb. La aleación más estudiada y prometedora es la formada por Mg-Bi. En ella, se ha demostrado el depósito/disolución de magnesio en electrolitos convencionales como el $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ y $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/2\text{G}$. La reacción de conversión que tiene lugar se produce en dos fases.^[248] Además, la aleación Mg_3Bi_2 posee una elevada capacidad volumétrica, $1906 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$. Sin embargo, muestra una expansión de volumen muy elevada (196%) al someter la aleación a ciclos de carga-descarga. No obstante, este cambio de volumen se puede mitigar disminuyendo el tamaño de las partículas. La respuesta electroquímica de la aleación Mg_3Bi_2 sintetizada en forma de nanotubos mejora la capacidad, disminuye la expansión de volumen y proporciona una cinética de reacción más rápida.^[249]

Otras aleaciones que se han estudiado están compuestas por Mg-Pb, Mg-In y Mg-Sn. Debido a la mayor densidad del Pb, la aleación Mg_2Pb posee mayor capacidad volumétrica ($2300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$) que la aleación Mg_3Bi_2 . Los estudios electroquímicos de la aleación Mg_2Pb se realizaron en el electrolito 2:1 $\text{EtMgCl}:\text{AlCl}_3/\text{THF}$ a 60°C . Los resultados obtenidos muestran que

la eficiencia culómbica de depósito de magnesio es bastante baja.^[250] La aleación Mg-In proporciona una capacidad reversible de $450 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a una corriente de C/100. Sin embargo, se observa una rápida disminución de la capacidad a corrientes elevadas.^[251] En el caso de la aleación Mg_2Sn , el depósito/disolución de magnesio es poco eficiente y de cinética lenta.^[252]

1.5.2. Baterías de metal e ion-Ca

Como hemos comentado en la introducción del apartado de las baterías multivalentes, el calcio es un metal muy interesante para las baterías, ya que es el metal multivalente con el potencial redox más bajo. No obstante, la investigación en las baterías de calcio no ha progresado mucho en los últimos años debido a las dificultades que presenta este tipo de batería, tanto en el depósito/disolución de calcio metálico en los electrolitos estudiados como en la difusión del ion calcio a través de las estructuras catódicas. A causa de estas dificultades, el desarrollo de una batería comercial de metal o ion calcio está bastante lejos de ser una realidad hoy en día. Al igual que ocurre en el caso de las baterías de litio, sodio y magnesio, el desarrollo de una batería compuesta por metal calcio como electrodo negativo se presenta con mayores dificultades que la formación de una batería de ion calcio.

Una de las dificultades principales de las baterías de metal calcio radica en el bajo potencial redox del calcio porque la mayoría de los electrolitos tienden a descomponerse a ese potencial. Los productos de descomposición de los electrolitos se pueden depositar sobre los electrodos formando capas pasivas que impiden el depósito/disolución de calcio. Por lo tanto, se puede decir que el bajo potencial redox del calcio es una de sus mayores ventajas, ya que posibilita la liberación de altos voltajes, y al mismo tiempo, una de sus mayores dificultades debido a la formación de capas pasivas. Actualmente, se sabe poco sobre la formación de las capas pasivas en las baterías de calcio. Algunos autores hablan de SEIs en vez de capas pasivas. Sin embargo, en los artículos no se demuestra de manera clara la formación de SEIs. Otra dificultad principal de las baterías basadas en calcio es la baja movilidad del ion calcio a través de las estructuras catódicas. La baja movilidad impide que los procesos de inserción-desinserción se lleven a cabo, o bien, que la reversibilidad del proceso sea baja.

La investigación en este tipo de batería es reciente. Sin embargo, uno de los primeros artículos en los que se nombró al calcio como metal multivalente en el campo de las baterías data de 1964. En él, se utiliza el calcio como ánodo para una batería térmica.^[253] Más adelante, en el año 1991, Aurbach y col. estudiaron el electrodeposición de calcio sobre calcio utilizando como electrolitos $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ y $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ en THF, AN y PC. Los resultados que obtuvieron muestran la imposibilidad de depositar-disolver reversiblemente el calcio en presencia de estos electrolitos.^[254] A causa de los malos resultados de depósito/disolución, la investigación en las baterías de calcio se interrumpió temporalmente. Además, en el año 1993 se comercializó la primera batería de ion litio. A causa de ello, la investigación en el campo de las baterías se centró

en cómo mejorar la respuesta electroquímica de las baterías de ion litio. No es hasta el año 2015 cuando se demuestra por primera vez la reversibilidad del proceso de depósito/disolución de calcio sobre cobre en el electrolito $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$ a 100°C .^[255] Gracias a la demostración del depósito/disolución de calcio y a los nuevos avances en el campo de las baterías de magnesio y zinc, la investigación en las baterías de calcio se reactivó.

En cuanto a la investigación de los cátodos para las baterías de calcio, al igual que ocurre en las baterías de magnesio, en muchas ocasiones los estudios no alcanzan el nivel experimental suficiente como para discernir si se produce o no la inserción-desinserción del catión calcio. Como hemos comentado anteriormente, las reacciones catódicas pueden ser de intercalación o de conversión principalmente. En el caso del calcio, la formación del óxido CaO es termodinámicamente más favorable que la formación del óxido MgO , ya que la energía de Gibbs estándar de formación es, en valor absoluto, ligeramente mayor para el CaO que para el MgO . Por ello, en el caso de las baterías de calcio, la posibilidad de que la reacción catódica dominante sea la conversión es algo más elevada. Cabe destacar que muchos de los artículos publicados sobre materiales catódicos para las baterías de calcio basan sus estudios en cálculos teóricos. Muy pocos estudios complementan los cálculos teóricos con estudios experimentales.

Como ocurre en el caso de las baterías de magnesio, el punto de partida en la investigación de las baterías de calcio es estudiar el comportamiento de aquellos materiales y electrolitos que funcionan para las baterías de litio. A continuación, vamos a realizar una revisión de los electrolitos líquidos y de los cátodos que mejor respuesta electroquímica han proporcionado frente al depósito/disolución y frente a la inserción-desinserción del ion calcio. Además, también realizaremos una revisión de los ánodos para las baterías de metal e ion calcio.

1.5.2.1. Electrolitos líquidos para baterías de metal e ion-Ca

1.5.2.1.1. Medio orgánico

El estudio de los electrolitos en medio orgánico se enfoca en aquellos que permiten el depósito/disolución de calcio. En las baterías de magnesio, los primeros electrolitos que permitieron el depósito/disolución de magnesio de forma reversible fueron los formados por reactivos de Grignard en combinación con AlCl_3 como, por ejemplo, el PhMgCl-AlCl_3 (APC). En el caso del calcio, la formación del compuesto PhCaCl no es posible debido a que el calcio no reacciona con el clorobenceno.^[256] Sin embargo, la síntesis de PhCaI sí que es posible a bajas temperaturas.^[257] En todo caso, dado que los reactivos de Grignard son compuestos nucleófilos y presentan estabilidades oxidativas bajas, no se han realizado esfuerzos en intentar sintetizar un electrolito de calcio que esté formado por reactivos de Grignard.

El primer electrolito en el que se demostró el depósito/disolución de calcio de forma reversible sobre SS y cobre fue en el electrolito 0.45 M $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{PC}:\text{EC}$ entre 75-100°C. El electrolito $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$ en el mismo rango de temperaturas muestra una eficiencia muy baja. A temperatura ambiente, tanto el $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{PC}:\text{EC}$ como el $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$ no muestran actividad electroquímica. En el electrolito $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{PC}:\text{EC}$ se ha observado la presencia de un depósito gris sobre el cobre metálico cuando se realiza un ciclado electroquímico. Los análisis mediante DRX mostraron que el depósito estaba formado por calcio y CaF_2 . La presencia de CaF_2 se debe a la descomposición del electrolito.^[255]

Más adelante, se consiguió depositar y disolver calcio a temperatura ambiente sobre oro en el electrolito $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$. La eficiencia coulombica del depósito/disolución aumenta de 94 a 96% en los primeros 25 ciclos. Además, se ha observado mediante las técnicas DRX, FTIR y SEM la formación del sólido CaH_2 cuando la celda está a circuito abierto y cuando se produce la disolución del calcio. Cuando se produce el depósito de calcio, el CaH_2 no se observa sobre la superficie del electrodo. La cantidad de CaH_2 depositada cuando el electrodo se oxida (disolución de calcio) aumenta conforme se incrementa el número de ciclos. La presencia de CaH_2 no inhibe el proceso de depósito/disolución de calcio y actúa como capa protectora. La estabilidad anódica del electrolito no es alta, ya que el borohidruro es una especie reductora. La estabilidad anódica sobre oro es de 3.0 V vs. Ca.^[258] Según estudios recientes, la formación de CaH_2 se produce por la abstracción de los protones procedentes de la sal de borohidruro en vez del disolvente.

Debido al problema de la estabilidad anódica del borohidruro, se investigó en los electrolitos formados por el anión (HFPI^-) , ya que para las baterías de magnesio se han obtenido buenos resultados en relación con la estabilidad anódica y con el proceso de depósito/disolución. La investigación en el electrolito $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2$ fue realizada por dos autores, Zhenyou Li^[259] y A. Shyamsunder^[260]. La diferencia entre ellos es que emplean métodos de síntesis distintos y que la concentración del calcio en el electrolito es distinta. Por consiguiente, las conductividades específicas obtenidas son distintas. En ambos estudios se consiguió aislar el producto $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2 \cdot 4\text{DME}$ y se observó que el proceso de depósito/disolución de calcio era reversible. Los estudios no se pueden comparar estrictamente entre sí, ya que utilizaron condiciones experimentales distintas. En el compuesto $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2 \cdot 4\text{DME}$ los átomos de calcio están coordinados a ocho átomos de oxígeno procedentes de 4 moléculas de DME debido al carácter bidentado de los quelatos formados por el DME.

En el artículo de Zhenyou Li, la síntesis de 0.25 M $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2$ se realizó por reacción de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ con hexafluoroisopropanol en DME. La conductividad específica del electrolito 0.25 M $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2$ a temperatura ambiente es de 8.3 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Los resultados de depósito obtenidos mediante CV y carga-descarga muestran que el sobrepotencial de depósito y disolución sobre platino disminuye a medida que se suceden los ciclos. Esto se debe a que el depósito de calcio inicial facilita la nucleación del depósito de calcio en los ciclos sucesivos. Sin embargo, la eficiencia coulombica se mantiene al 80% a partir del octavo ciclo. Los autores atribuyen la baja eficiencia a reacciones de descomposición del electrolito y/o al desprendimiento

del depósito de calcio, ya que en el papel separador de las celdas se ha observado la presencia de calcio metálico. La composición y la morfología del depósito se analizó mediante DRX, EDX y SEM. En los análisis DRX se observó que el calcio depositado sobre platino tenía poco grado de cristalización y un tamaño de partícula pequeño. Además, los análisis DRX mostraron la presencia de compuestos formados por oxígeno, carbono y flúor. Según los autores, la presencia de impurezas como el CaF_2 en la superficie del electrodo no evita que se produzca el proceso de depósito/disolución de calcio. En cuanto a la morfología del depósito, se observó que los depósitos de calcio se generan en forma de aglomerados de pequeñas partículas micrométricas. La estabilidad anódica de 0.25 M $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2/\text{DME}$ es aproximadamente de 3.9 V vs. Ca utilizando como electrodo el platino, mientras que en acero inoxidable y en aluminio es de 4.2 y 4.8 V vs. Ca, respectivamente.^[259]

En el artículo publicado por Shyamsunder y col., la síntesis del electrolito $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2$ se realizó haciendo reaccionar el $\text{Ca}(\text{HFIP})_2$ con el $\text{B}(\text{HFIP})_3$ a 65°C en DME. El producto se cristalizó y después se disolvió en DME para aumentar la pureza del electrolito. La concentración final del electrolito es de 0.5 M. El depósito/disolución de calcio se estudió mediante voltametría cíclica y carga-descarga en una celda de tres electrodos donde el electrodo de trabajo era oro y el referencia y el contraelectrodo calcio metálico. En el experimento voltamétrico realizado a 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ se observa que la eficiencia culómbica aumenta al 92% en el cuarto ciclo y se mantiene durante 40 ciclos. La eficiencia culómbica obtenida en el experimento de carga-descarga es similar a la obtenida en CV, 92% a una densidad de corriente de 0.2 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sin embargo, en el ciclo 18 se produjo un corto circuito en la celda debido a la formación de dendritas. Al aumentar la densidad de corriente, la vida de la celda disminuye, es decir, el cortocircuito se produce antes. Los autores introdujeron 100 mM de Bu_4NCl con el objetivo de prolongar la vida de la batería y aumentar la eficiencia culómbica. La adición de este compuesto incrementó la conductividad específica del electrolito de 3.2 a 6.7 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y la eficiencia culómbica aumentó al 95% en el ciclo 30 a una densidad de corriente de 0.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La morfología del depósito de calcio sobre oro es en forma de islas. El depósito, al igual que en el caso anterior, está formado por calcio metálico y por impurezas de CaF_2 . La estabilidad anódica del electrolito 0.2 M $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2$ es de 3.8 V vs. Ca sobre oro y de 4.1 V sobre aluminio.^[260]

Tabla 1.11. Electrolitos orgánicos para las baterías de calcio (T.A.: temperatura ambiente).

Electrolito	Estabilidad anódica vs. Ca (V)	Temperatura de depósito	Ref.
0.45 M $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{PC}:\text{EC}$	3.5 (SS)	75 - 100°C	255
1.5 M $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$	3.0 V (Au)	T.A.	258
0.25 M $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2/\text{DME}$	4.8 (Al)	T.A.	259
0.2 M $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFPI})_4]_2/\text{DME}$	4.1 (Al)	T.A.	260

1.5.2.1.2. Medio acuoso

La sal más empleada para las baterías de calcio en medio acuoso es el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Sin embargo, son muy pocos los estudios que investigan la capacidad de los materiales catódicos en presencia de esta sal. Algunos de los cátodos estudiados en medio acuoso son: CuHCF , $\text{K}_{0.31}\text{MnO}_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ y MnO_2 . En el apartado de cátodos se realizará una descripción más detallada de la electroquímica de los materiales anteriormente mencionados en medio acuoso y medio orgánico.

Como hemos comentado en el apartado de electrolitos en las baterías de magnesio, la concentración de los cationes en el medio acuoso es generalmente mayor que en el medio orgánico debido a que las sales son más solubles. Se ha demostrado que el incremento en la concentración del electrolito mejora la ciclabilidad y la capacidad reversible del electrodo en el medio acuoso. Este hecho se debe en parte a que el problema de la difusión se reduce a causa de la disminución de las distancias de difusión de los cationes a la superficie del electrodo. En el caso de las baterías de calcio, se ha observado que la esfera de hidratación del calcio se reduce cuando la concentración del electrolito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aumenta, llegando a formarse un electrolito tipo “water in salt”. A causa de ello, la estructura electródica sufre menos daño en el proceso de inserción-desinserción y la estabilidad del material mejora con el número de ciclos. No obstante, la barrera de activación para la inserción del catión aumenta al haber menor cantidad de aniones coordinados al ion calcio.^{[261],[262]} Además, valores elevados de concentración de la sal en el electrolito suele generar una respuesta electroquímica pobre en términos de capacidad debido al incremento de la viscosidad y a la disminución de la movilidad de los cationes.

1.5.2.2. Cátodos para baterías de metal e ion-Ca

Como hemos comentado anteriormente, la mayoría de las investigaciones sobre materiales catódicos para las baterías de calcio se han llevado a cabo mediante cálculos teóricos debido a la falta de reversibilidad de los materiales estudiados y a la baja difusión del ion calcio a través de las estructuras (tabla 1.12). Los cálculos teóricos ofrecen la posibilidad de realizar una evaluación de nuevas estructuras catódicas de forma más rápida que en el caso de llevar a cabo estudios experimentales. El cálculo de las barreras de migración de energía de los cationes ofrece una idea de la posible difusión de los iones a través de las estructuras catódicas. Por lo tanto, el cálculo de las barreras de energía sirve de guía a la hora de elegir un material catódico para las baterías. En este apartado, nos vamos a centrar en exponer aquellas investigaciones en las que se hayan realizado estudios experimentales para cátodos de intercalación y de conversión.

Tabla 1.12. Barreras de energía de migración de los iones calcio en distintas estructuras calculadas mediante DFT.

Material catódico	Barrera de energía de migración (eV)	Ref.
CaMn ₂ O ₄ post-espinela (CF)	1.3	[263]
CaMn ₂ O ₄ post-espinela (CM)	1.8	[263]
CaMn ₂ O ₄ espinela	0.5	[263]
Mn ₂ O ₄	0.4-0.6	[212]
Mo ₆ S ₈	0.52-0.78	[264]
CaCo ₂ O ₄	0.58	[265]
TiS ₂	0.75	[266]
CaV ₂ O ₅	1.6	[267]
alfa-V ₂ O ₅	1.7-1.9	[268]

En las baterías de calcio, debido a la diferencia en las características químico-físicas del catión calcio con respecto al litio, es probable que los cátodos que proporcionan buenos resultados para las baterías de litio no se puedan utilizar para las baterías de calcio. La diferencia principal entre ambos cationes es el radio iónico y la carga eléctrica. El radio iónico del calcio (100 pm) es mayor que el del litio (70 pm). Por ese motivo, en el caso de los cátodos de intercalación, es necesario que la estructuras sean lo suficientemente abiertas y con sitios interconectados entre sí para permitir la inserción y la difusión del catión a través del sólido. Una peculiaridad de los materiales compuestos por calcio es que la coordinación tetraédrica del calcio en haluros, calcogenuros u óxidos no está descrita. Únicamente se ha observado el calcio en posiciones tetraédricas en algunos nitruros como el CaNiN y el Ca₃N₂. El calcio prefiere entornos de coordinación alta (8-coordinado). Sin embargo, se puede lograr la síntesis de estructuras metaestables en las que el calcio esté en posiciones tetraédricas mediante rutas de síntesis suaves como, por ejemplo: el intercambio iónico, la síntesis solvotermal, la coprecipitación y el método sol-gel.^[269]

Los cátodos principales que se han estudiado para las baterías de calcio en medio orgánico son: V₂O₅^[270], Ca₃Co₂O₆^[271], MoO₃^[272], TiS₂^[266] y análogos del azul de Prusia^[273]. Los materiales más estudiados en medio acuoso son los análogos del azul de Prusia (CuHCF)^[261] y K_{0.31}MnO₂·0.25H₂O^[274]. Al igual que en el caso de las baterías de magnesio, también se han investigado cátodos orgánicos para las baterías de calcio, ya que son materiales flexibles, fácilmente modificables y con capacidades específicas elevadas. Sin embargo, presentan la complicación de que muchos de estos materiales se disuelven en los disolventes orgánicos convencionales utilizados en las baterías. Otro posible cátodo para las baterías de calcio sería el azufre. La batería Ca-S sería muy buena opción como batería a gran escala debido a su bajo precio y elevada capacidad. Sin embargo, la dificultad de la disolución de los polisulfuros, al igual que en el caso de las baterías Li-S y Mg-S, sigue presente. Dado el estadió preliminar en el que

se encuentran estos estudios, el azufre no se va a incluir en la revisión bibliográfica de los cátodos.

En la figura 1.22 se muestra un esquema de los distintos materiales catódicos estudiados para las baterías de calcio. A continuación, vamos a realizar una revisión bibliográfica de los principales cátodos estudiados para las baterías de metal e ion calcio en medio acuoso y medio orgánico.

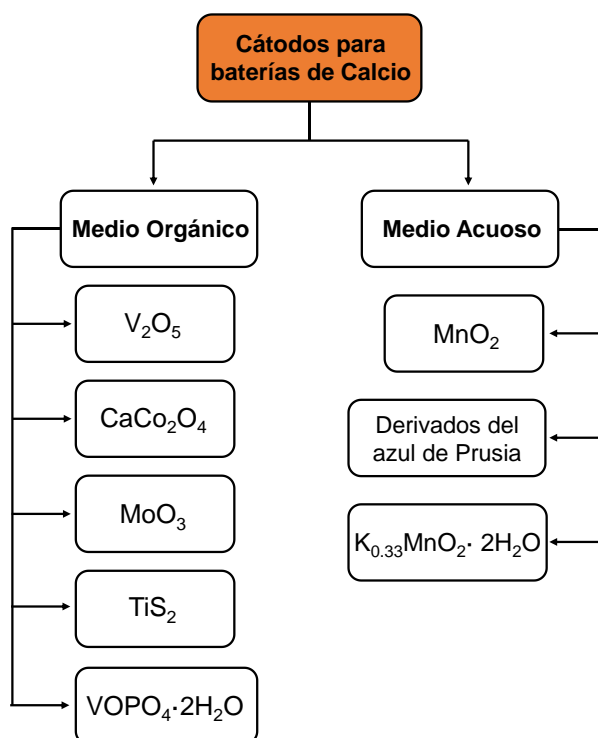


Figura 1.22. Esquema de los cátodos estudiados para las baterías de calcio en medio orgánico y acuoso.

1.5.2.2.1. Cátodos en medio orgánico

El **óxido V_2O_5** es uno de los materiales que más se ha estudiado para las baterías de calcio y magnesio. Sin embargo, los resultados obtenidos para ambas baterías son bastante controvertidos, ya que algunos artículos apoyan la intercalación del catión y otros no. En el caso de las baterías de calcio, la capacidad inicial obtenida fue de $335 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a C/50 en el electrolito $0.4 \text{ M Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{PC}$. El material estudiado fue un aerogel amorfo nanométrico con aguas de intercalación en su estructura y cuya fórmula final no se describe en el artículo. La capacidad obtenida se atribuye a la inserción del catión calcio en la estructura. La participación de reacciones secundarias que contribuyan a la capacidad, así como la inserción de protón, no se contempla en el artículo.^[275]

Más adelante, se realizaron estudios más detallados con el objetivo de intentar elucidar si la intercalación-desintercalación del calcio tiene lugar o no en la estructura V_2O_5 . Los resultados

obtenidos muestran que no hay evidencias de la intercalación del ion calcio en la estructura V_2O_5 en las condiciones en las que se realizaron los experimentos. Los electrolitos estudiados fueron $Ca(ClO_4)_2/EC:PC$, $Ca(TFSI)_2/EC:PC$ y $Ca(BF_4)_2/EC:PC$. La temperatura a la que se realizaron las cargas-descargas fue de $100^\circ C$. Además, en los difractogramas se observó la presencia de la fase $H_xV_4O_6$ en los electrolitos secos y en los húmedos. La formación de esta fase se achaca a la intercalación de protones procedentes de las moléculas de agua, o bien, de la descomposición del electrolito.^[200] Estos resultados experimentales están respaldados por el cálculo teórico de la barrera de migración del ion calcio en la estructura V_2O_5 . El resultado del cálculo muestra una elevada barrera de difusión de los cationes calcio en la estructura (tabla 1.12). No obstante, son necesarios estudios en mayor profundidad para sacar una conclusión más clara sobre la posible intercalación o no de los cationes calcio. La formación de fases que contienen átomos de hidrógeno también se ha observado en artículos de V_2O_5 para baterías de magnesio donde se observa una pequeña inserción de iones Mg junto con protones. La fase resultante es $Mg_{0.17}H_xV_2O_5$ ($0.66 < x < 1.16$).

El **$CaCo_2O_4$** es un material prometedor para las baterías de calcio, ya que la barrera de migración del calcio a través de la estructura es bastante aceptable, de 0.58 eV según cálculos teóricos. Los resultados obtenidos mediante DRX muestran que el calcio se desintercala y se intercala en la estructura en presencia del electrolito 0.5 M $Ca(ClO_4)_2/AN$. Además, los análisis mediante XPS también confirman la desinserción del ion calcio de la estructura. La capacidad proporcionada por el sólido $CaCo_2O_4$ se sitúa entre $30-100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ dependiendo de las condiciones experimentales. Los experimentos de carga-descarga se llevaron a cabo en una celda de dos electrodos en la que el electrodo de trabajo era el $CaCo_2O_4$ y el contraelectrodo el V_2O_5 . En el artículo también se demuestra la intercalación del calcio en la estructura V_2O_5 . Según los autores, aparece una nueva fase compuesta por $Ca_xV_2O_5$ cuando el electrodo se reduce.^[276]

En el sólido **$Ca_3Co_2O_6$** se ha observado la desintercalación del ion calcio a $100^\circ C$ en el electrolito 0.45 M $Ca(BF_4)_2/EC:PC$. Mediante DRX se ha observado que la desintercalación del catión produce una modificación de la estructura. Además, también se ha observado la presencia de impurezas de CaF_2 en el electrodo debido a la descomposición del electrolito. La desintercalación del calcio se produce en una celda a $100^\circ C$ en la que el calcio metálico actúa como contraelectrodo y en una celda a temperatura ambiente en la que el sodio metálico es el contraelectrodo. Además, también se ha observado una ligera intercalación de los cationes calcio en la estructura $Ca_3Co_2O_6$. Sin embargo, la reversibilidad del proceso de intercalación-desintercalación es muy baja.^[271]

El óxido laminar **MoO_3** es activo para la intercalación del ion calcio en medio acuoso y en medio orgánico a temperatura ambiente. La intercalación del calcio se ha demostrado para los electrolitos orgánicos $Ca(TFSI)_2/DME$ y $Ca(TFSI)_2/AN$. Cabello y col. han estudiado la intercalación de calcio en medio orgánico ($Ca(TFSI)_2/DME$) mediante DRX, XPS y espectroscopía Raman. En los experimentos electroquímicos han utilizado celdas de tres electrodos en las que el contraelectrodo está formado por calcio metálico o carbón activo. Los

difractogramas de electrodos de MoO_3 reducidos muestran la presencia de nuevos picos de difracción correspondientes a la fase Ca_xMoO_3 . La intercalación de los iones calcio en la estructura tiene como resultado la conservación de la estructura laminar. El proceso de intercalación-desintercalación del ion calcio en la estructura no es totalmente reversible porque en los experimentos de difracción (DRX) y espectroscopía Raman no se observa el restablecimiento completo de la estructura de partida después de realizar un ciclo completo de carga-descarga. Además, los autores no descartan la posibilidad de que se produzcan reacciones de conversión y de descomposición del electrolito que contribuyan a la capacidad total (figura 1.23.a).^[277] En el caso de la intercalación del calcio utilizando el electrolito $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$ se observa que la capacidad que es capaz de proporcionar el MoO_3 aumenta al introducir un aditivo de carbón en su estructura. Sin embargo, la reversibilidad obtenida es muy baja debido a la descomposición del electrolito. Los resultados obtenidos mediante DRX, EDX y XPS muestran que la intercalación-desintercalación de calcio se produce a través de una reacción en dos fases. Además, mediante DRX se confirma que el sólido MoO_3 sufre daños estructurales.^[272]

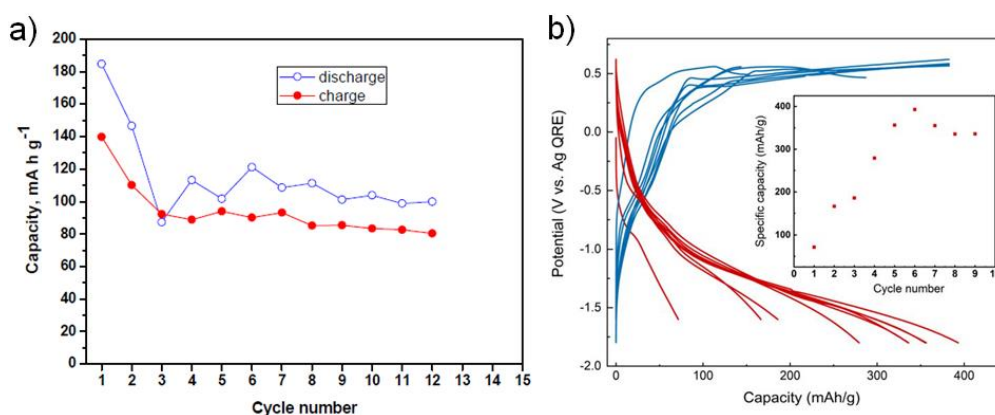


Figura 1.23. a) Representación de la capacidad frente al número de ciclos para una celda formada por $\text{Ca}/0.5 \text{ M Ca}(\text{TFSI})_2\text{-DME}/\text{MoO}_3$. La velocidad empleada es $2 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ y el electrodo de referencia es calcio metálico. b) Curvas de carga-descarga de una celda formada por carbón activo/ $0.3 \text{ M Ca}(\text{TFSI})_2\text{-PC}/\text{TiS}_2$ a una temperatura de 60°C . La velocidad empleada es $\text{C}/50$ y el electrodo de referencia es Ag .^[278] Con permiso de la referencia 277 (fig.a).

Uno de los materiales más prometedores para las baterías de calcio es el TiS_2 , ya que es de los pocos materiales junto con el MoO_3 en el que se ha observado la intercalación-desintercalación del ion calcio de forma reversible entre 60 y 100°C . Los resultados DFT muestran que la barrera de difusión del calcio para el TiS_2 es bastante aceptable, 0.75 eV . La técnica que se ha utilizado para observar la reversibilidad del proceso es DRX. Los electrolitos en los que se ha observado un comportamiento reversible son $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$ y $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{PC}$. En el caso del electrolito $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$ a 100°C , en el primer estadio de la descarga correspondiente a una capacidad de $160 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ se ha observado la formación de una nueva

fase (fase 1). En los dos siguientes estadios de la descarga, correspondientes a las capacidades de 410 y 445 mA·h·g⁻¹ se ha observado la formación de dos nuevas fases, la fase 2 y la fase 3 respectivamente. Estas nuevas fases, según los autores, no se forman a partir de la primera, sino a partir del TiS₂ que ha quedado sin reaccionar en el electrodo. La primera fase se forma como resultado de la cointercalación de los aniones del disolvente junto con el catión metálico en la estructura. La cointercalación produce una expansión de la estructura a lo largo de la dirección c, sin llegar a modificar la estructura laminar del TiS₂. En las dos siguientes fases no se produce la cointercalación de las moléculas de disolvente, solamente se intercala el ion calcio. Las fases 2 y 3 se podrían corresponder con las estructuras Ca_{0.16}TiS₂ y Ca_{0.5}TiS₂.^[266] En el caso del electrolito Ca(TFSI)₂/PC a 60°C, los autores observan la formación de dos fases distintas en distintos estadios de la descarga. En ellas, se produce la expansión del parámetro c, al igual que ocurre en el electrolito Ca(BF₄)₂/EC:PC. Por este motivo, los autores achacan también esta elongación a la intercalación de las moléculas de disolvente (figura 1.23.b). Además, para el electrolito Ca(TFSI)₂/PC también se ha demostrado la intercalación-desintercalación de los cationes calcio en la estructura TiS₂ a temperatura ambiente.^[278]

Otro cátodo que se ha estudiado recientemente para las baterías de calcio es el **VOPO₄·2H₂O**, demostrándose la intercalación-desintercalación reversible de los cationes calcio en presencia del electrolito Ca(TFSI)₂/PC:EC:DMC:EMC. Mediante DRX y espectroscopía Raman in-situ se ha demostrado que el mecanismo de intercalación y desintercalación del calcio tiene lugar a través de la formación de una fase única. La capacidad reversible obtenida a los 200 ciclos a una velocidad de 100 mA·g⁻¹ es de 50 mA·h·g⁻¹ aproximadamente.^[279]

1.5.2.2.2. Cátodos en medio acuoso

Los estudios de los materiales catódicos en medio acuoso son más escasos que los estudios en medio orgánico debido a que los electrolitos en medio orgánico presentan mayor aplicabilidad. Sin embargo, como se ha comentado en el apartado de las baterías de magnesio, el medio acuoso presenta ventajas importantes con respecto al medio orgánico como, por ejemplo, la mejora de la difusión de los cationes a través de las estructuras catódicas. La mejora en la difusión hace que no sea necesario realizar estudios de capacidad a temperaturas por encima de la temperatura ambiente como ocurre en muchos de los materiales catódicos estudiados en medio orgánico. Los materiales que más se han estudiado en medio acuoso han sido los análogos del azul de Prusia (CuHCF) y los óxidos de manganeso principalmente (MnO₂ y K_{0.31}MnO₂·0.25H₂O).

Los análogos del azul de Prusia son materiales que se han estudiado ampliamente en el campo de las baterías debido a que poseen una estructura abierta con huecos intersticiales lo suficientemente grandes como para que los cationes metálicos difundan por la estructura. Uno de los análogos del azul de Prusia estudiado en medio acuoso para las baterías de calcio es el

CuHCF. La respuesta del CuHCF se ha estudiado a distintas concentraciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Los resultados de carga-descarga muestran que a una concentración elevada de $8.37 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$, la capacidad y la estabilidad del material aumenta con respecto a la concentración 1.0 M . En el electrolito de concentración 8.37 M , la capacidad del material se mantiene entre $70\text{-}65 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 150 ciclos de carga-descarga a una velocidad 2C . En el caso de utilizar el electrolito poco concentrado (1.0 M), la capacidad a los 150 ciclos es de aproximadamente $42 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. En el estudio, no se demuestra la intercalación del ion calcio en la estructura del material.^[261]

Otro de los materiales estudiados en medio acuoso para las baterías de calcio es el $\text{K}_{0.31}\text{MnO}_2\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$. Este material se ha estudiado electroquímicamente en el electrolito $1.0 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$. La capacidad obtenida en el primer ciclo de carga-descarga es de $153 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a una corriente de $25.8 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (figura 1.24.a). Sin embargo, conforme aumenta el número de ciclos la capacidad disminuye hasta $78 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el ciclo 20 (figura 1.24.b). La capacidad obtenida se atribuye a procesos capacitivos de adsorción de los iones y a procesos farádicos de oxidación-reducción del metal de transición. Utilizando las técnicas DRX, TEM y análisis elemental, los autores concluyen que la intercalación del ion calcio en la estructura $\text{K}_{0.31}\text{MnO}_2\cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}$ tiene lugar.^[274]

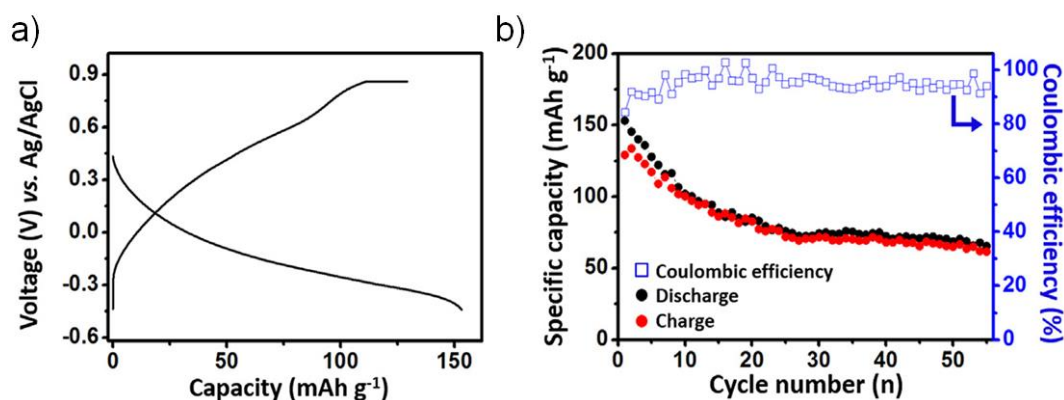


Figura 1.24. $\text{K}_{0.31}\text{MnO}_2\cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}$. a) Curva de la primera carga-descarga realizada en la celda: carbón activo/ $1.0 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ / $\text{K}_{0.31}\text{MnO}_2\cdot 0.25 \text{ H}_2\text{O}$. b) Ciclado galvanostático a $25.8 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Con permiso de la referencia 274.

1.5.2.2.3. CaMn_2O_4 y Ca_2MnO_4

La marokita está considerada como una estructura post-espinela donde los átomos de manganeso forman octaedros de MnO_6 y los átomos de calcio están coordinados a ocho átomos de oxígeno (sistema cristalino ortorrómbico). Su estructura contiene canales a través de los cuales podrían difundir los cationes metálicos (figura 1.25.a). En las espinelas normales, el catión divalente tiene una coordinación tetraédrica. Sin embargo, en el caso del calcio, la coordinación tetraédrica en los óxidos no ha sido registrada, ya que el catión calcio prefiere sitios de coordinación más altos.^[280] Por lo tanto, el polimorfo de espinela más estable es la marokita.^[269]

En relación con los estudios electroquímicos de CaMn_2O_4 como cátodo para las baterías de calcio, Arroyo y col. han llevado a cabo estudios computacionales y experimentales. Sus cálculos muestran que se puede extraer calcio de la estructura. Sin embargo, la barrera de difusión del calcio es elevada, del orden de 1 eV. La extracción de calcio se predice que tendrá lugar a un voltaje de 3.1 V y la expansión de volumen de la estructura será del 20% aproximadamente. En los resultados experimentales en medio orgánico (0.4 M $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$) no se observan evidencias de que el calcio se desinserte de la estructura utilizando la técnica de valoración intermitente potenciodinámica entre 50 y 75°C.^[263] No obstante, esta técnica no forma parte del conjunto de técnicas que se utilizan habitualmente para estudiar un material como cátodo en el ámbito de las baterías. Por lo que sabemos, la respuesta electroquímica de la marokita en términos de capacidad y estabilidad no ha sido estudiada.

La estructura del Ca_2MnO_4 pertenece al tipo de estructuras llamadas Ruddlesden-Popper, cuya fórmula general es $\text{Ca}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$. Para el caso de $n=1$, se tiene el Ca_2MnO_4 , constituido por estructuras 2D de tipo K_2NiF_4 con capas de perovskita CaMnO_3 alternadas con capas de CaO (figura 1.25.b).^[281] El número de artículos que describen el uso de este material en baterías es escaso. Únicamente se ha observado su utilización para las baterías de litio. En el artículo publicado por Yuri y col. realizan un estudio electroquímico del material Ca_2MnO_4 y del material Ca_2MnO_4 tratado con ácido (H_2SO_4). El tratamiento con ácido tiene como objetivo eliminar los átomos de calcio de la estructura. Dependiendo del volumen de la disolución en el tratamiento ácido, el porcentaje de átomos de calcio que se extraen de la estructura es distinto. A mayor volumen, mayor es la extracción de átomos. Los resultados de carga-descarga muestran que la estructura Ca_2MnO_4 sin tratar con ácido no muestra actividad capacitiva a $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ en el electrolito 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{PC}$. Sin embargo, en el caso de las muestras tratadas con ácido, sí que se observa actividad capacitiva. La muestra que mejor estabilidad presenta frente al número de ciclos es aquella en la que la extracción de átomos de calcio se produce al 75%.^[282]

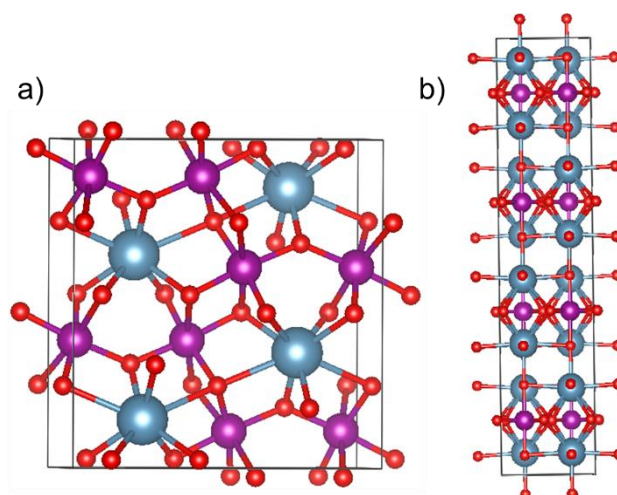


Figura 1.25. a) Estructura CaMn_2O_4 ortorrómbica b) Estructura Ca_2MnO_4 tetragonal. Los círculos rojos se corresponden con átomos de oxígeno, los morados con átomos de manganeso y los azules con átomos de calcio. Las estructuras se realizaron con el programa Vesta.

1.5.2.3. Ánodos para baterías de metal e ion-Ca

El calcio es el mejor candidato de los metales multivalentes para formar una batería en la que el electrodo negativo esté formado por el propio metal, ya que el calcio posee el potencial redox más negativo de los metales multivalentes. La diferencia entre el potencial redox del calcio y del magnesio es de 0.5 V y, entre el calcio y el litio, la diferencia es de solo 0.17 V. La escasa diferencia entre el potencial redox del calcio y del litio hace posible que la batería formada por el metal calcio pueda acercarse a los valores de densidad de energía de la batería de metal-litio. Cabe destacar que, pese a que el litio es casi 6 veces más ligero que el calcio y que su potencial de reducción es 0.17 V mayor, la batería formada por calcio metálico podría intercambiar el doble de carga que la de litio, tanto en el electrodo positivo como en el negativo, gracias a su carácter multivalente. Sin embargo, para que el electrodo positivo pueda intercambiar el doble de carga, el material catódico debe ser capaz de acomodar estructural y electrónicamente los iones divalentes de calcio en su estructura. Ello depende del par redox presente en el material y del tipo de estructura catódica.

Sin embargo, en el apartado de electrolitos orgánicos se ha observado que una de las dificultades que presentan las baterías formadas por calcio metálico es la escasez de electrolitos que sean capaces de soportar los procesos de depósito/disolución de calcio sin que se produzca la descomposición del electrolito. Por este motivo, se han propuesto como alternativa a los ánodos de calcio las aleaciones basadas en calcio metálico y los ánodos de intercalación o conversión.

La aleación que hasta la fecha se ha estudiado con mayor profundidad es la formada por CaSi_2 . Se ha demostrado que la extracción de calcio es posible a 100°C en presencia del electrolito $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$. No obstante, cuando se produce la reducción del electrodo el material se vuelve amorfo, lo que dificulta la observación de la estructura mediante DRX. Por ello, aún no se ha demostrado la formación de la aleación CaSi_2 , o bien, la formación de otras fases intermetálicas (Ca_xSi) cuando el electrodo se reduce.^[283]

Los ánodos de intercalación propuestos para las baterías de calcio son: el grafito, el BC_8 y los MXenos (Ti_3C_2).^{[284],[285]} El sólido GeP_3 se ha propuesto como ánodo de conversión, ya que mediante cálculos DFT se ha observado que el calcio prefiere la reacción de conversión a la de intercalación como mecanismo de almacenamiento de carga. La capacidad teórica para el calcio es de $658 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.^[286] Además, también se han estudiado ánodos compuestos por materiales orgánicos como el Poli[N,N'-(etano-1,2-diil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxiimida] (PNDIE) en medio acuoso. La capacidad inicial obtenida en una celda formada por el material PNDIE como electrodo de trabajo y $2.5 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ como electrolito es de $130 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a una velocidad 5C . La eficiencia coulombica a los 4000 ciclos es del 99% y la retención de la capacidad del 88%. No obstante, la velocidad aplicada enmascara la posibilidad de que se den reacciones secundarias como, por ejemplo, la descarga de hidrógeno u oxígeno o la disolución del material activo debido a que la velocidad empleada es muy elevada, 5C ($925 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$).^[287]

1.6. Bibliografía

- [1] G. Palmer, *Nat. Energy* **2019**, *4*, 538.
- [2] A. Kalair, N. Abas, M. S. Saleem, A. R. Kalair, N. Khan, *Energy Storage* **2021**, *3*, 1.
- [3] S. A. Kulp, B. H. Strauss, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4844.
- [4] M. S. Guney, Y. Tepe, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *75*, 1187.
- [5] T. M. I. Mahlia, T. J. Saktisahdan, A. Jannifar, M. H. Hasan, H. S. C. Matseelar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *33*, 532.
- [6] J. Lindorfer, D. C. Rosenfeld, H. Böhm, *Fuel Cells: Energy Conversion Technology*, Elsevier Ltd, **2020**.
- [7] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, Z. Yang, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 394.
- [8] P. Butler, P. Eidler, P. Grime, *Adv. Batter. Syst.* **2000**, *1*, 37.2.
- [9] E. S. Díez, E. Ventosa, M. Guarnieri, A. Trovò, C. Flox, R. Marcilla, F. Soavi, P. Mazur, E. Aranzabe, R. Ferret, *J. Power Sources* **2021**, *481*, 228804.
- [10] A. Sumper, O. G. Bellmunt, F. D. González, *Energy Storage in Power Systems*, John Wiley & Sons, **2016**.
- [11] A. Hollas, X. Wei, V. Murugesan, Z. Nie, B. Li, D. Reed, J. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 508.
- [12] K. W. Beard, *Linden's Handbook of Batteries, Fifth Edition*, McGraw-Hill, **2019**.
- [13] K. Kordesch, W. T. Mautner, *Encycl. Electrochem. Power Sources, 1st Ed. Leclanché and Zinc-Carbon*, **2009**.
- [14] T. Takamura, *Encycl. Electrochem. Power Sources, 1st Ed. Primary batteries-aqueous systems*, **2009**.
- [15] M. V. Reddy, A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoletta, K. Zaghib, *Materials* **2020**, *13*, 1.
- [16] B. B. Owens, P. Reale, B. Scrosati, *Encycl. Electrochem. Power Sources, 1st Ed. Primary Batteries*, **2009**.
- [17] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, K. Zaghib, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer, **2016**.
- [18] G. J. May, A. Davidson, B. Monahov, *J. Energy Storage* **2018**, *15*, 145.
- [19] Y. Hu, J. Yang, J. Hu, J. Wang, S. Liang, H. Hou, X. Wu, B. Liu, W. Yu, X. He, R. V. Kumar, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1.
- [20] K. Young, *Nickel Metal Hydride Batteries*, MDPI, **2016**.
- [21] N. Omar, Y. Firouz, M. A. Monem, A. Samba, H. Gualous, T. Coosemans, P. Van den Bossche, J. Van Mierlo, *Analysis of Nickel-Based Battery Technologies for Hybrid and Electric Vehicles*, Elsevier Inc., **2014**.
- [22] I. Kim, C. H. Kim, S. H. Choi, J. P. Ahn, J. H. Ahn, K. W. Kim, E. J. Cairns, H. J. Ahn, *J. Power Sources* **2016**, *307*, 31.
- [23] X. Lu, B. W. Kirby, W. Xu, G. Li, J. Y. Kim, J. P. Lemmon, V. L. Sprenkle, Z. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *299*.
- [24] G. Nikiforidis, M. C. M. Van de Sanden, M. N. Tsampas, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 5649.
- [25] M. Kajita, A. Okuno, T. Oshima, *Int. J. Applied Ceram. Technol.* **2004**, *1*, 269.
- [26] R. Okuyama, E. Nomura, *J. Power Sources* **1999**, *77*, 164.
- [27] J. L. Sudworth, *J. Power Sources* **1994**, *51*, 105.
- [28] H. Sakaebe, *Encycl. Electrochem. Power Sources, Zebra Batteries*, **2014**.

- [29] C. H. Dustmann, *J. Power Sources* **2004**, *127*, 85.
- [30] J. A. R. Stiles, M. E. Limited, *J. Power Sources* **1989**, *26*, 233.
- [31] H. Duan, Y. X. Yin, X. X. Zeng, J. Y. Li, J. L. Shi, Y. Shi, R. Wen, Y. G. Guo, L. J. Wan, *Energy Storage Mater.* **2018**, *10*, 85.
- [32] T. T. Zuo, Y. Shi, X. W. Wu, P. F. Wang, S. H. Wang, Y. X. Yin, W. P. Wang, Q. Ma, X. X. Zeng, H. Ye, R. Wen, Y. G. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 30065.
- [33] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 524.
- [34] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. D. Evans, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 33.
- [35] P. L. Aranguren, M. Reynaud, P. Gluchowski, A. Bustinza, M. Galceran, J. M. López Del Amo, M. Armand, M. C. Cabanas, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 445.
- [36] B. J. Neudecker, N. J. Dudney, J. B. Bates, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 517.
- [37] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 212.
- [38] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783.
- [39] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. E. Eli, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 67.
- [40] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, *Science* **1995**, *270*, 590.
- [41] C. J. Orendorff, D. Doughty, *Electrochem. Soc. Interface* **2012**, *21*, 35.
- [42] D. W. Murphy, F. A. Trumbore, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 960.
- [43] S. K. Martha, O. Haik, E. Zinigrad, I. Exnar, T. Drezen, J. H. Miners, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1115.
- [44] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 252.
- [45] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 205.
- [46] G. T. Fey, W. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2279.
- [47] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 178.
- [48] M. Thackeray, J. S. Kim, C. Johnson, *Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries*, **2004**, US7314682B2.
- [49] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800561.
- [50] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, S. Kothari, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 1513.
- [51] A. Evans, V. Strezov, T. J. Evans, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 1082.
- [52] Y. Yang, S. Bremner, C. Menictas, M. Kay, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *91*, 109.
- [53] A. Evans, V. Strezov, T. J. Evans, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4141.
- [54] P. J. Heptonstall, R. J. K. Gross, *Nat. Energy* **2021**, *6*, 72.
- [55] M. Jansen, I. Staffell, L. Kitzing, S. Quoilin, E. Wiggelinkhuizen, B. Bulder, I. Riepin, F. Müsgens, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 614.
- [56] R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, **2011**.
- [57] A. A. Riera, *Electroquímica*, UNED, **1992**.
- [58] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, **2002**.
- [59] Z. Z. Karger, M. Fichtner, *Front. Chem.* **2019**, *6*, 1.
- [60] P. Christmann, E. Gloaguen, J. F. Labbé, J. Melleton, P. Piantone, *Lithium Process Chem. Resour. Extr. Batter. Recycl.*, **2015**.
- [61] C. Grosjean, P. H. Miranda, M. Perrin, P. Poggi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 1735.
- [62] A. Stamp, D. J. Lang, P. A. Wäger, *J. Clean. Prod.* **2012**, *23*, 104.

- [63] P. K. Choubey, K. S. Chung, M. S. Kim, J. C. Lee, R. R. Srivastava, *Miner. Eng.* **2017**, *110*, 104.
- [64] A. A. Yaroshevsky, *Geochemistry Int.* **2006**, *44*, 48.
- [65] M. Fichtner, *Magnesium Batteries: Research and Applications*, The Royal Society Of Chemistry, **2020**.
- [66] C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, S. Passerini, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 11.
- [67] X. Zhang, L. Li, E. Fan, Q. Xue, Y. Bian, F. Wu, R. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7239.
- [68] J. Heelan, E. Gratz, Z. Zheng, Q. Wang, M. Chen, D. Apelian, Y. Wang, *Jom* **2016**, *68*, 2632.
- [69] X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Cao, Z. Sun, *Engineering* **2018**, *4*, 361.
- [70] C. L. Mendis, A. Singh, *Jom* **2013**, *65*, 1283.
- [71] S. Ehrenberger, H. E. Friedrich, *Jom* **2013**, *65*, 1303.
- [72] H. Aral, A. V. Sadus, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2008**, *70*, 349.
- [73] A. Brenner, J. L. Sligh, *Trans. Inst. Met. Finish.* **1971**, *49*, 71.
- [74] J. H. Connor, W. E. Reid, G. B. Wood, *J. Electrochem. Soc.* **1957**, *104*, 38.
- [75] T. D. Gregory, R. J. Hoffman, R. C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 775.
- [76] N. Pour, Y. Gofer, D. T. Major, D. Aurbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6270.
- [77] K. A. See, K. W. Chapman, L. Zhu, K. M. Wiaderek, O. J. Borkiewicz, C. J. Barile, P. J. Chupas, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 328.
- [78] P. Canepa, S. Jayaraman, L. Cheng, N. N. Rajput, W. D. Richards, G. S. Gautam, L. A. Curtiss, K. A. Persson, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3718.
- [79] L. F. Wan, B. R. Perdue, C. A. Ablett, D. Prendergast, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5932.
- [80] N. Yoshimoto, M. Matsumoto, M. Egashia, M. Morita, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2096.
- [81] F. Bertasi, C. Hettige, F. Sepehr, X. Bogle, G. Pagot, K. Vezzù, E. Negro, S. J. Paddison, S. G. Greenbaum, M. Vittadello, V. Di Noto, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3069.
- [82] M. Kar, O. Tutusaus, D. R. MacFarlane, R. Mohtadi, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 566.
- [83] S. Higashi, K. Miwa, M. Aoki, K. Takechi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1320.
- [84] E. Roedern, R. S. Kühnel, A. Remhof, C. Battaglia, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 46189.
- [85] C. B. Bucur, T. D. Gregory, *Challenges of a Rechargeable Magnesium Battery: A Guide to the Viability of This Post Lithium-Ion Battery*, Springer, **2018**.
- [86] G. P. Pandey, R. C. Agrawal, S. A. Hashmi, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 2253.
- [87] E. N. Keyzer, H. F. J. Glass, Z. Liu, P. M. Bayley, S. E. Dutton, C. P. Grey, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8682.
- [88] D. Aurbach, I. Weissman, Y. Gofer, E. Levi, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 61.
- [89] I. Shterenberg, M. Salama, Y. Gofer, D. Aurbach, *Langmuir* **2017**, *33*, 9472.
- [90] H. D. Yoo, S. D. Han, I. L. Bolotin, G. M. Nolis, R. D. Bayliss, A. K. Burrell, J. T. Vaughey, J. Cabana, *Langmuir* **2017**, *33*, 9398.
- [91] D. Aurbach, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1004.
- [92] D. Aurbach, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 31.
- [93] D. Aurbach, Y. Cohen, M. Moshkovich, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, 113.
- [94] M. Matsui, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 7048.
- [95] W. Schlenk, *J. Chem. Ber.* **1929**, *62*, 920.
- [96] W.E. Becker, M.B. Smith, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 4125.

- [97] W.V. Evans, F.H. Lee, C.H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 489.
- [98] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovivh, E. Levi, *Nature* **2000**, *407*, 724.
- [99] T. D. Gregory, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 775.
- [100] D. Aurbach, H. Gizbar, A. Schechter, O. Chusid, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 115.
- [101] O. Mizrahi, N. Amir, E. Pollak, O. Chusid, V. Marks, H. Gottlieb, L. Larush, E. Zinigrad, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, 103.
- [102] D. Aurbach, G. S. Suresh, E. Levi, A. Mitelman, O. Mizrahi, O. Chusid, M. Brunelli, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4260.
- [103] E. G. Nelson, S. I. Brody, J. W. Kampf, B. M. Bartlett, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18194.
- [104] Y. S. Guo, F. Zhang, J. Yang, F. F. Wang, Y. Nuli, S. I. Hirano, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9100.
- [105] A. J. Crowe, K. K. Stringham, J. L. Dimeglio, B. M. Bartlett, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7711.
- [106] F. F. Wang, Y. S. Guo, J. Yang, Y. Nuli, S. I. Hirano, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10763.
- [107] E. G. Nelson, J. W. Kampf, B. M. Bartlett, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5193.
- [108] A. R. Barron, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3197.
- [109] A. J. Crowe, B. M. Bartlett, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 368.
- [110] I. T. Kim, K. Yamabuki, M. Sumimoto, H. Tsutsumi, M. Morita, N. Yoshimoto, *J. Power Sources* **2016**, *323*, 51.
- [111] C. Liao, B. Guo, D. E. Jiang, R. Custelcean, S. M. Mahurin, X. G. Sun, S. Dai, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 581.
- [112] B. Pan, J. Huang, M. He, S. M. Brombosz, J. T. Vaughey, L. Zhang, A. K. Burrell, Z. Zhang, C. Liao, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 595.
- [113] J. T. Herb, C. N. Lund, J. Schwartz, C. B. Arnoldb, *ECS Electrochem. Lett.* **2015**, *4*, A49.
- [114] A. J. Crowe, K. K. Stringham, B. M. Bartlett, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 23060.
- [115] J. T. Herb, C. A. N. Lund, C. B. Arnold, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7801.
- [116] J. T. Herb, C. A. N. Lund, C. B. Arnold, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1227.
- [117] C. Liebenow, Z. Yang, P. Lobitz, *Electrochem. commun.* **2000**, *2*, 641.
- [118] H. S. Kim, T. S. Arthur, G. D. Allred, J. Zajicek, J. G. Newman, A. E. Rodnyansky, A. G. Oliver, W. C. Boggess, J. Muldoon, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 426.
- [119] Z. Z. Karger, X. Zhao, O. Fuhr, M. Fichtner, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16330.
- [120] C. Liao, N. Sa, B. Key, A. K. Burrell, L. Cheng, L. A. Curtiss, J. T. Vaughey, J. J. Woo, L. Hu, B. Pan, Z. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6082.
- [121] Y. Viestfrid, M. D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 183.
- [122] R. E. Doe, R. Han, J. Hwang, A. J. Gmitter, I. Shterenberg, H. D. Yoo, N. Pour, D. Aurbach, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 243.
- [123] T. Liu, Y. Shao, G. Li, M. Gu, J. Hu, S. Xu, Z. Nie, X. Chen, C. Wang, J. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3430.
- [124] C. J. Barile, E. C. Barile, K. R. Zavadil, R. G. Nuzzo, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27623.
- [125] J. H. Ha, B. Adams, J. H. Cho, V. Duffort, J. H. Kim, K. Y. Chung, B. W. Cho, L. F. Nazar, S. H. Oh, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7160.
- [126] J. Luo, S. He, T. L. Liu, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1197.
- [127] G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin, *Corros. Sci.* **1993**, *35*, 57.

- [128] J. Muldoon, C. B. Bucur, A. G. Oliver, J. Zajicek, G. D. Allred, W. C. Boggess, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 482.
- [129] R. Mohtadi, M. Matsui, T. S. Arthur, S. J. Hwang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9780.
- [130] F. Tuerxun, Y. Abulizi, Y. Nuli, S. Su, J. Yang, J. Wang, *J. Power Sources* **2015**, *276*, 255.
- [131] Y. Shao, T. Liu, G. Li, M. Gu, Z. Nie, M. Engelhard, J. Xiao, D. Lv, C. Wang, J. G. Zhang, J. Liu, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 4.
- [132] M. Walter, K. V. Kravchyk, M. Ibáñez, M. V. Kovalenko, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 7452.
- [133] O. Tutusaus, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, E. G. Nelson, Y. V. Sevryugina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7900.
- [134] Z. Z. Karger, M. E. Gil Bardaji, O. Fuhr, M. Fichtner, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10815.
- [135] Z. Z. Karger, R. Liu, W. Dai, Z. Li, T. Diemant, B. P. Vinayan, C. Bonatto Minella, X. Yu, A. Manthiram, R. J. Behm, M. Ruben, M. Fichtner, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 2005.
- [136] Z. Ma, M. Kar, C. Xiao, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochem. Commun.* **2017**, *78*, 29.
- [137] N. Sa, N. N. Rajput, H. Wang, B. Key, M. Ferrandon, V. Srinivasan, K. A. Persson, A. K. Burrell, J. T. Vaughey, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 113663.
- [138] S. Y. Ha, Y. W. Lee, S. W. Woo, B. Koo, J. S. Kim, J. Cho, K. T. Lee, N. S. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 4063.
- [139] M. S. Ding, T. Diemant, R. J. Behm, S. Passerini, G. A. Giffin, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A1983.
- [140] Y. Yu, A. Baskin, C. V. Vidal, N. T. Hahn, Q. Liu, K. R. Zavadil, B. W. Eichhorn, D. Prendergast, E. J. Crumlin, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8504.
- [141] N. N. Rajput, X. Qu, N. Sa, A. K. Burrell, K. A. Persson, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3411.
- [142] A. Baskin, D. Prendergast, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3583.
- [143] I. Shterenberg, M. Salama, H. D. Yoo, Y. Gofer, J. B. Park, Y. K. Sun, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A7118.
- [144] M. Salama, I. Shterenberg, L. J. W. Shimon, K. K. Adamsky, M. Afri, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 24909.
- [145] N. Sa, B. Pan, A. Saha-Shah, A. A. Hubaud, J. T. Vaughey, L. A. Baker, C. Liao, A. K. Burrell, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 16002.
- [146] Z. Ma, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Kar, *Green Energy Environ.* **2019**, *4*, 146.
- [147] M. Salama, I. Shterenberg, H. Gizbar, N. N. Eliaz, M. Kosa, K. Keinan-Adamsky, M. Afri, L. J. W. Shimon, H. E. Gottlieb, D. T. Major, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 19586.
- [148] P. Kubisiak, A. Eilmes, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12615.
- [149] R. Demir-Cakan, M. R. Palacin, L. Croguennec, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 20519.
- [150] P. Nývák, J. Desilvestro, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 140.
- [151] M. Yan, P. He, Y. Chen, S. Wang, Q. Wei, K. Zhao, X. Xu, Q. An, Y. Shuang, Y. Shao, K. T. Mueller, L. Mai, J. Liu, J. Yang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703725.
- [152] M. J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 993.
- [153] J. Barker, R. K. B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 516.
- [154] R. C. Kirk, A. B. Fry, *J. Electrochem. Soc.* **1948**, *94*, 277.
- [155] M. G. Medeiros, R. R. Bessette, C. M. Deschenes, C. J. Patrissi, L. G. Carreiro, S. P. Tucker, D. W. Atwater, *J. Power Sources* **2004**, *136*, 226.
- [156] W. S. D. Wilcock, P. C. Kauffman, *J. Power Sources* **1997**, *66*, 71.
- [157] Y. Yamada, K. Usui, K. Sodeyama, S. Ko, Y. Tateyama, A. Yamada, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16129.

- [158] F. Wang, Y. Lin, L. Suo, X. Fan, T. Gao, C. Yang, F. Han, Y. Qi, K. Xu, C. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3666.
- [159] D. Höche, S. V. Lamaka, B. Vaghefinazari, T. Braun, R. P. Petruskas, M. Fichtner, M. L. Zheludkevich, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 7578.
- [160] M. A. Deyab, *J. Power Sources* **2016**, *325*, 98.
- [161] X. Sun, V. Duffort, B. L. Mehdi, N. D. Browning, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 534.
- [162] Y. Mizuno, M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, K. Oh-Ishi, A. Okazawa, N. Kojima, R. Kurono, S. I. Nishimura, A. Yamada, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13055.
- [163] F. Wang, X. Fan, T. Gao, W. Sun, Z. Ma, C. Yang, F. Han, K. Xu, C. Wang, *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 1121.
- [164] H. Zhang, D. Cao, X. Bai, *J. Power Sources* **2019**, *444*, 227299.
- [165] H. Zhang, K. Ye, R. Cang, K. Zhu, J. Yan, K. Cheng, G. Wang, D. Cao, *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *807*, 37.
- [166] Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, G. S. Gautam, M. Liu, A. Jain, K. Persson, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6016.
- [167] E. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 860.
- [168] R. Zhang, X. Yu, K. W. Nam, C. Ling, T. S. Arthur, W. Song, A. M. Knapp, S. N. Ehrlich, X. Q. Yang, M. Matsui, *Electrochem. Commun.* **2012**, *23*, 110.
- [169] S. Rasul, S. Suzuki, S. Yamaguchi, M. Miyayama, *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 243.
- [170] R. Zhang, T. S. Arthur, C. Ling, F. Mizuno, *J. Power Sources* **2015**, *282*, 630.
- [171] T. S. Arthur, R. Zhang, C. Ling, P. A. Glans, X. Fan, J. Guo, F. Mizuno, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7004.
- [172] C. Ling, R. Zhang, T. S. Arthur, F. Mizuno, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5799.
- [173] C. Kim, P. J. Phillips, B. Key, T. Yi, D. Nordlund, Y. S. Yu, R. D. Bayliss, S. D. Han, M. He, Z. Zhang, A. K. Burrell, R. F. Klie, J. Cabana, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3377.
- [174] D. C. Hannah, G. S. Gautam, P. Canepa, G. Ceder, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800379.
- [175] M. D. Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Z. Lu, E. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1044.
- [176] M. D. Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Y. Gofer, E. Levi, D. Aurbach, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3201.
- [177] M. D. Levi, H. Gizbar, E. Lancry, Y. Gofer, E. Levi, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *569*, 211.
- [178] C. Ling, K. Suto, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3731.
- [179] M. D. Levi, E. Lancry, E. Levi, H. Gizbar, Y. Gofer, D. Aurbach, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1695.
- [180] D. Aurbach, G. S. Suresh, E. Levi, A. Mitelman, O. Mizrahi, O. Chusid, M. Brunelli, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4260.
- [181] Y. Li, D. Wu, Z. Zhou, C. R. Cabrera, Z. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2221.
- [182] J. Casabó i Gispert, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Reverté, Barcelona, **2007**.
- [183] X. L. Li, Y. D. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13893.
- [184] Y. Liang, R. Feng, S. Yang, H. Ma, J. Liang, J. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 640.
- [185] Y. Liu, L. Jiao, Q. Wu, Y. Zhao, K. Cao, H. Liu, Y. Wang, H. Yuan, *Nanoscale* **2013**, *5*, 9562.
- [186] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271.
- [187] X. Sun, P. Bonnicksen, L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 297.
- [188] Z. L. Tao, L. N. Xu, X. L. Gou, J. Chen, H. T. Yuan, *Chem. Commun.* **2004**, 2080.

- [189] H. D. Yoo, Y. Liang, H. Dong, J. Lin, H. Wang, Y. Liu, L. Ma, T. Wu, Y. Li, Q. Ru, Y. Jing, Q. An, W. Zhou, J. Guo, J. Lu, S. T. Pantelides, X. Qian, Y. Yao, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 339.
- [190] P. Novak, J. Desilvestro, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 140.
- [191] D. Aurbach, G. Gershinsky, H.D. Yoo, Y. Gofer, *Langmuir.* **2013**, *29*, 10964.
- [192] T. S. Arthur, K. Kato, J. Germain, J. Guo, P. A. Glans, Y. S. Liu, D. Holmes, X. Fan, F. Mizuno, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15657.
- [193] S. D. Perera, R. B. Archer, C. A. Damin, R. Mendoza-Cruz, C. P. Rhodes, *J. Power Sources* **2017**, *343*, 580.
- [194] S. Tepavcevic, Y. Liu, D. Zhou, B. Lai, J. Maser, X. Zuo, H. Chan, P. Král, C. S. Johnson, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, T. Rajh, *ACS Nano* **2015**, *9*, 8194.
- [195] A. Moretti, S. Passerini, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600868.
- [196] T. Yajima, M. Inamoto, H. Kurihara, *Curr. Phys. Chem.* **2014**, *4*, 238.
- [197] X. Deng, Y. Xu, Q. An, F. Xiong, S. Tan, L. Wu, L. Mai, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 10644.
- [198] N. Sa, H. Wang, D. L. Proffit, A. L. Lipson, B. Key, M. Liu, Z. Feng, T. T. Fister, Y. Ren, C. J. Sun, J. T. Vaughney, P. A. Fenter, K. A. Persson, A. K. Burrell, *J. Power Sources* **2016**, *323*, 44.
- [199] S. C. Lim, J. Lee, H. H. Kwak, J. W. Heo, M. S. Chae, D. Ahn, Y. H. Jang, H. Lee, S. T. Hong, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7668.
- [200] R. Verrelli, A. P. Black, C. Pattanathummasid, D. S. Tchitchekova, A. Ponrouch, J. Oró-Solé, C. Frontera, F. Bardé, P. Rozier, M. R. Palacín, *J. Power Sources* **2018**, *407*, 162.
- [201] K. W. Nam, S. Kim, S. Lee, M. Salama, I. Shterenberg, Y. Gofer, J. S. Kim, E. Yang, C. S. Park, J. S. Kim, S. S. Lee, W. S. Chang, S. G. Doo, Y. N. Jo, Y. Jung, D. Aurbach, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4071.
- [202] Y. C. Zhang, J. T. Li, Z. G. Wu, L. Huang, S. G. Sun, *J. Alloys and Compounds.* **2017**, *721*, 229.
- [203] J. Yoon, W. Choi, H. Kim, Y. S. Choi, J. M. Kim, W. S. Yoon, *J. Power Sources* **2021**, *493*, 229682.
- [204] N. F. M. Yusoff, N. H. Idris, M. F. M. Din, S. R. Majid, N. A. Harun, M. M. Rahman, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 9207.
- [205] B. Jiang, C. Xu, C. Wu, L. Dong, J. Li, F. Kang, *Electrochim. Acta* **2017**, *229*, 422.
- [206] M. Mao, X. Wu, Y. Hu, Q. Yuan, Y. B. He, F. Kang, *J. Energy Chem.* **2021**, *52*, 277.
- [207] C. Miralles, R. Gómez, *Electrochem. commun.* **2019**, *106*, 106512.
- [208] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 925.
- [209] G. S. Gautam, P. Canepa, A. Urban, S. H. Bo, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7918.
- [210] L. Malavasi, P. Ghigna, G. Chiodelli, G. Maggi, G. Flor, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 171.
- [211] Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, G. S. Gautam, M. Liu, A. Jain, K. Persson, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6016.
- [212] M. Liu, Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, A. Jain, G. Ceder, K. A. Persson, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 964.
- [213] S. Tao, W. Huang, Y. Liu, S. Chen, B. Qian, L. Song, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8210.
- [214] G. Liu, Q. Chi, Y. Zhang, Q. Chen, C. Zhang, K. Zhu, D. Cao, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9474.
- [215] M. Cabello, R. Alcántara, F. Nacimiento, G. Ortiz, P. Lavela, J. L. Tirado, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8728.
- [216] Q. D. Truong, M. K. Devaraju, P. D. Tran, Y. Gambe, K. Nayuki, Y. Sasaki, I. Honma, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6245.
- [217] J. Yin, A. B. Brady, E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3665.

- [218] B. M. Azmi, T. Ishihara, H. Nishiguchi, Y. Takita, *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 273.
- [219] L. Peng, Y. Zhu, X. Peng, Z. Fang, W. Chu, Y. Wang, Y. Xie, Y. Li, J. J. Cha, G. Yu, *Nano Lett.* **2017**, 17, 6273.
- [220] C. Wu, X. Lu, L. Peng, K. Xu, X. Peng, J. Huang, G. Yu, Y. Xie, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2431.
- [221] L. Zhou, Q. Liu, Z. Zhang, K. Zhang, F. Xiong, S. Tan, Q. An, Y. M. Kang, Z. Zhou, L. Mai, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1801984.
- [222] S. Britto, M. Leskes, X. Hua, C. A. Hébert, H. S. Shin, S. Clarke, O. Borkiewicz, K. W. Chapman, R. Seshadri, J. Cho, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8499.
- [223] Y. Zhou, Y. Li, J. Yang, J. Tian, H. Xu, J. Yang, W. Fan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 18797.
- [224] Y. Wang, Z. Liu, C. Wang, X. Yi, R. Chen, L. Ma, Y. Hu, G. Zhu, T. Chen, Z. Tie, J. Ma, J. Liu, Z. Jin, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1802563.
- [225] R. Y. Wang, C. D. Wessells, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nano Lett.* **2013**, 13, 5748.
- [226] M. S. Chae, J. Hyoung, M. Jang, H. Lee, S. T. Hong, *J. Power Sources* **2017**, 363, 269.
- [227] Z. Z. Karger, X. Zhao, D. Wang, T. Diemant, R. J. Behm, M. Fichtner, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1401155.
- [228] W. Li, S. Cheng, J. Wang, Y. Qiu, Z. Zheng, H. Lin, S. Nanda, Q. Ma, Y. Xu, F. Ye, M. Liu, L. Zhou, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6406.
- [229] T. Gao, S. Hou, F. Wang, Z. Ma, X. Li, K. Xu, C. Wang, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 13711.
- [230] M. Salama, R. Attias, B. Hirsch, R. Yemini, Y. Gofer, M. Noked, D. Aurbach, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 36910.
- [231] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 466, 203.
- [232] H. Kuwata, M. Matsui, N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, A3229.
- [233] J. G. Connell, B. Genorio, P. P. Lopes, D. Strmcnik, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 8268.
- [234] A. Benmayza, M. Ramanathan, T. S. Arthur, M. Matsui, F. Mizuno, J. Guo, P. A. Glans, J. Prakash, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 26881.
- [235] S. Terada, T. Mandai, S. Suzuki, S. Tsuzuki, K. Watanabe, Y. Kamei, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 1353.
- [236] K. Hashimoto, S. Suzuki, M. L. Thomas, T. Mandai, S. Tsuzuki, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 7998.
- [237] H. D. Yoo, I. Shterenberg, Y. Gofer, G. Gershinsky, N. Pour, D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2265.
- [238] C. Ling, D. Banerjee, M. Matsui, *Electrochim. Acta* **2012**, 76, 270.
- [239] R. Davidson, A. Verma, D. Santos, F. Hao, C. Fincher, S. Xiang, J. Van Buskirk, K. Xie, M. Pharr, P. P. Mukherjee, S. Banerjee, *ACS Energy Lett.* **2019**, 4, 375.
- [240] W. Li, C. Li, C. Zhou, H. Ma, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6009.
- [241] S. B. Son, T. Gao, S. P. Harvey, K. X. Steirer, A. Stokes, A. Norman, C. Wang, A. Cresce, K. Xu, C. Ban, *Nat. Chem.* **2018**, 10, 532.
- [242] P. Xiang, X. Chen, W. Zhang, J. Li, B. Xiao, L. Li, K. Deng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 24945.
- [243] X. Han, C. Liu, J. Sun, A. D. Sendek, W. Yang, *RSC Adv.* **2018**, 8, 7196.
- [244] D. M. Kim, S. C. Jung, S. Ha, Y. Kim, Y. Park, J. H. Ryu, Y. K. Han, K. T. Lee, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 3199.
- [245] T. F. Yi, L. J. Jiang, J. Shu, C. B. Yue, R. S. Zhu, H. B. Qiao, *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, 71, 1236.

- [246] N. Wu, Y. C. Lyu, R. J. Xiao, X. Yu, Y. X. Yin, X. Q. Yang, H. Li, L. Gu, Y. G. Guo, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, 120.
- [247] C. Chen, J. Wang, Q. Zhao, Y. Wang, J. Chen, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 1165.
- [248] F. Murgia, L. Stievano, L. Monconduit, R. Berthelot, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16478.
- [249] Y. Shao, M. Gu, X. Li, Z. Nie, P. Zuo, G. Li, T. Liu, J. Xiao, Y. Cheng, C. Wang, J. G. Zhang, J. Liu, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 255.
- [250] K. Periyapperuma, T. T. Tran, M. I. Purcell, M. N. Obrovac, *Electrochim. Acta* **2015**, *165*, 162.
- [251] F. Murgia, E. T. Weldekidan, L. Stievano, L. Monconduit, R. Berthelot, *Electrochem. commun.* **2015**, *60*, 56.
- [252] N. Singh, T. S. Arthur, C. Ling, M. Matsui, F. Mizuno, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 149.
- [253] S. M. Selis, J. P. Wondowski, R. F. Justus, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 6.
- [254] D. Aurbach, R. Skaletsky, Y. Gofer, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 3536.
- [255] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, M. R. Palacín, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 169.
- [256] M. Westerhausen, M. Gärtner, R. Fischer, J. Langer, L. Yu, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292.
- [257] R. Fischer, M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 609.
- [258] D. Wang, X. Gao, Y. Chen, L. Jin, C. Kuss, P. G. Bruce, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 16.
- [259] Z. Li, O. Fuhr, M. Fichtner, Z. Z. Karger, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 3496.
- [260] A. Shyamsunder, L. E. Blanc, A. Assoud, L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2271.
- [261] C. H. Lee, S. K. Jeong, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1447.
- [262] C. Lee, S. K. Jeong, *Electrochim. Acta* **2018**, *265*, 430.
- [263] M. E. Arroyo de Dompablo, C. Krich, J. Nava-Avendaño, N. Biškup, M. R. Palacín, F. Bardé, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6886.
- [264] M. Smeu, M. S. Hossain, Z. Wang, V. Timoshevskii, K. H. Bevan, K. Zaghib, *J. Power Sources* **2016**, *306*, 431.
- [265] Z. Zhao, J. Yao, B. Sun, S. Zhong, X. Lei, B. Xu, C. Ouyang, *Solid State Ionics* **2018**, *326*, 145.
- [266] D. S. Tchitchekova, A. Ponrouch, R. Verrelli, T. Broux, C. Frontera, A. Sorrentino, F. Barde, N. Biskup, M. E. Arroyo de Dompablo, M. R. Palacín, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 847.
- [267] A. Torres, F. J. Luque, J. Tortajada, M. E. Arroyo de Dompablo, *Energy Storage Mater.* **2019**, *21*, 354.
- [268] G. S. Gautam, P. Canepa, R. Malik, M. Liu, K. Persson, G. Ceder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13619.
- [269] M. E. Arroyo de Dompablo, A. Ponrouch, P. Johansson, M. R. Palacín, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6331.
- [270] M. Hayashi, H. Arai, H. Ohtsuka, Y. Sakurai, *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 617.
- [271] D. S. Tchitchekova, C. Frontera, A. Ponrouch, C. Krich, F. Bardé, M. R. Palacín, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 11298.
- [272] T. Tojo, H. Tawa, N. Oshida, R. Inada, Y. Sakurai, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *825*, 51.
- [273] A. L. Lipson, B. Pan, S. H. Lapidus, C. Liao, J. T. Vaughey, B. J. Ingram, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8442.
- [274] J. Hyoung, J. W. Heo, S. T. Hong, *J. Power Sources* **2018**, *390*, 127.
- [275] M. Bervas, L. C. Klein, G. G. Amatucci, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 2735.
- [276] M. Cabello, F. Nacimiento, J. R. González, G. Ortiz, R. Alcántara, P. Lavela, C. Pérez-Vicente, J. L. Tirado, *Electrochem. commun.* **2016**, *67*, 59.

- [277] M. Cabello, F. Nacimiento, R. Alcántara, P. Lavela, C. Pérez Vicente, J. L. Tirado, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5853.
- [278] R. Verrelli, A. Black, R. Dugas, D. Tchitchekova, A. Ponrouch, M. R. Palacin, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 070532.
- [279] J. Wang, S. Tan, F. Xiong, R. Yu, P. Wu, L. Cui, Q. An, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3805.
- [280] S. Zouari, L. Ranno, A. Cheikh-Rouhou, O. Isnard, M. Pernet, P. Wolfers, P. Strobel, *J. Alloys and Compounds.* **2003**, *353*, 5.
- [281] I. D. Fawcett, J. E. Sunstrom, M. Greenblatt, M. Croft, K. V. Ramanujachary, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3643.
- [282] Y. Surace, M. Simões, J. Eilertsen, L. Karvonen, S. Pokrant, A. Weidenkaff, *Solid State Ionics* **2014**, *266*, 36.
- [283] A. Ponrouch, D. Tchitchekova, C. Frontera, F. Bardé, M. E. Arroyo De Dompablo, M. R. Palacín, *Electrochem. Commun.* **2016**, *66*, 75.
- [284] H. Ishikawa, H. Higuchi, M. Kawaguchi, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 891.
- [285] D. Er, J. Li, M. Naguib, Y. Gogotsi, V. B. Shenoy, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11173.
- [286] X. Deng, X. Chen, Y. Huang, B. Xiao, H. Du, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4721.
- [287] S. Gheyhani, Y. Liang, F. Wu, Y. Jing, H. Dong, K. K. Rao, X. Chi, F. Fang, Y. Yao, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700465.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1. Técnicas de síntesis de materiales	117
2.1.1. Método sol-gel	117
2.1.1.1. Modificación de MgMn_2O_4 con Co y Ni.....	119
2.1.2. Tratamiento ácido.....	120
2.1.3. Baño químico.....	120
2.1.3.1. Depósito en capas finas de Mn_2O_3	120
2.2. Preparación de electrodos.....	122
2.3. Electrolitos empleados en la caracterización electroquímica.....	124
2.4. Celdas electroquímicas y trabajo en atmósfera inerte.....	125
2.5. Valoración coulombimétrica de Karl Fischer.....	129
2.6. Difracción de rayos X.....	130
2.7. Técnicas de caracterización microscópica.....	132
2.7.1. Microscopía electrónica de barrido y de emisión de campo.....	132
2.7.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	134
2.8. Técnicas de caracterización espectroscópica.....	135
2.8.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	135
2.8.1.1. Tratamiento de las muestras.....	136
2.8.2. Espectroscopía Raman.....	136
2.8.3. Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.....	138
2.8.4. Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible.....	139
2.8.5. Espectroscopía infrarroja.....	140
2.9. Técnicas de caracterización electroquímica.....	141
2.9.1. Voltametría cíclica.....	142
2.9.2. Cronopotenciometría galvanostática: carga-descarga	144
2.9.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	145
2.10. Técnicas acopladas.....	148
2.10.1. Espectroelectroquímica Raman.....	148
2.10.2. Espectroelectroquímica ultravioleta-visible.....	149
2.11. Bibliografía.....	151

En este capítulo vamos a describir los distintos métodos que se han empleado para la síntesis de los materiales catódicos y electrodos y las técnicas utilizadas para la caracterización estructural y electroquímica de los materiales. Los materiales catódicos sintetizados se basan en óxidos de manganeso que contienen magnesio o calcio principalmente. El manganeso se ha utilizado como metal de transición principal en los materiales electródicos debido a su riqueza en estados de oxidación y a su abundancia en la corteza terrestre. En este capítulo, se describirán en primer lugar las técnicas empleadas en la síntesis de los materiales catódicos (el método sol-gel y el baño químico). A continuación, se expondrá el método de fabricación de los electrodos y los tipos de las celdas empleadas para el análisis electroquímico. Además, se hará una breve descripción del método de trabajo en atmósfera inerte para los electrolitos orgánicos. En segundo lugar, se describirá el fundamento y las características principales de las técnicas empleadas para la caracterización elemental, química, estructural y electroquímica de los materiales electródicos: la difracción de rayos X (DRX), la termogravimetría, las técnicas microscópicas, las técnicas de caracterización espectroscópicas y las técnicas de caracterización electroquímica. Finalmente, se realizará una breve descripción de las técnicas acopladas empleadas en la tesis doctoral, la espectroelectroquímica Raman y la espectroelectroquímica UV-vis.

2.1. Técnicas de síntesis de materiales

En este apartado vamos a realizar una descripción de los principales métodos empleados para la síntesis de los materiales catódicos, ellos son el método sol-gel y el baño químico. Los materiales estudiados en esta tesis doctoral han sido: $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$ ($MgMn_2O_4$), $CaMn_{1.65}O_{4\pm\delta}$ (Ca-400), Mg_2MnO_4 (MMO), $H_{3.96}Mg_{0.017}MnO_{4\pm\delta}\cdot xH_2O$ (HMMO) y Mn_2O_3 .

2.1.1. Método sol-gel

Los materiales sintetizados mediante el método sol-gel en esta tesis doctoral han sido el $MgMn_2O_4$, el Mg_2MnO_4 y el Ca-400. El método sol-gel presenta ventajas importantes con respecto a los métodos tradicionales de síntesis de materiales como, por ejemplo, el de estado sólido. Las ventajas principales del método sol-gel son: (1) tiene la capacidad de generar materiales en estado sólido (como óxidos ternarios) a partir de un precursor homogéneo en el que los distintos reactivos se encuentran mezclados a nivel atómico. El resultado de la mezcla homogénea es la disminución de la temperatura y el tiempo de síntesis. (2) Permite controlar el tamaño y la morfología de la partícula.^[1] Existen distintos tipos de métodos sol-gel. El método que hemos empleado para la síntesis de los materiales en la tesis doctoral está basado en el método Pechini.^[2]

La ventaja más significativa de este tipo de método sol-gel es que tiende a formar un precursor polimérico donde dos o más metales están dispersados homogéneamente en la red

polimérica. El gel se forma a partir de la reacción de transesterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol (EG) al aplicar calor. El método Pechini utiliza como agente quelante el ácido cítrico. Este agente quelante se utiliza principalmente en medio acuoso y permite que la mezcla entre los distintos reactivos (normalmente nitratos metálicos) sea homogénea hasta que comience a producirse la nucleación del producto final mediante el tratamiento térmico. Esta característica es importante y beneficiosa para la síntesis de óxidos ternarios, ya que disminuye la presencia de impurezas y la irregularidad en el tamaño de las partículas en el sólido final.^[3] Además, este método permite la síntesis de materiales en forma de capas finas de manera directa sobre electrodos y a una temperatura reducida.

A continuación, se procede a describir el procedimiento experimental que se ha llevado a cabo para realizar la síntesis de los materiales catódicos. En primer lugar, las sales metálicas (nitratos metálicos) se disuelven en 5 ml de agua destilada junto con 5 ml de etilenglicol en un matraz de fondo redondo de 25 ml. Una vez disueltas, se añade 3 M de ácido cítrico a la mezcla de sales metálicas. La mezcla se agita durante 30 minutos. El resultado es la formación de una disolución homogénea. A continuación, se realiza un tratamiento térmico suave a 70°C durante 24 horas en un crisol de porcelana para llevar a cabo la reacción de transesterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol, dando como resultado la formación de una red polimérica (gel). Después, se realiza un tratamiento térmico a 200°C en el mismo crisol durante 12 horas para eliminar los compuestos orgánicos a través de su propia combustión. El ácido cítrico actúa como combustible y el nitrato como oxidante. El resultado de la combustión de la materia orgánica es la formación de un sólido de aspecto esponjoso a causa de la liberación de una gran cantidad de gases en forma de óxidos de carbono y óxidos de nitrógeno (figura 2.1). Finalmente, el sólido se calcina en un crisol para obtener el producto deseado.



Figura 2.1. Paso intermedio de la síntesis de la espinela $MgMn_2O_4$ después del tratamiento térmico a 200°C durante 12 horas.

La temperatura de calcinación depende del sólido a sintetizar, en el caso de $MgMn_2O_4$, Mg_2MnO_4 y Ca-400, la temperatura y el tiempo de calcinación es de 400°C durante 10 horas en

aire. Al sólido Ca-400, se le aplicó un tratamiento térmico adicional a 500°C durante 4 horas para formar el sólido Ca-500. Al material Ca-500, se le aplicó un tratamiento a 800°C durante 6 horas para aumentar el grado de cristalinidad del material y formar el sólido Ca-800.

En la tabla 2.1 se muestran las distintas concentraciones utilizadas para la síntesis de los materiales. El volumen utilizado para calcular el número de moles ha sido 10 ml (la suma entre el volumen de H₂O y de etilenglicol) para los materiales MgMn₂O₄ y Ca-400 y, para Mg₂MnO₄, el volumen utilizado es 20 ml en total (10 ml H₂O + 10 ml EG). Los reactivos utilizados son: Mn(NO₃)₂·4H₂O (97%, Fluka), Mg(NO₃)₂·6H₂O (99%, Alfa Aesar), Ca(NO₃)₂·4H₂O (98.5%, Fluka), ácido cítrico monohidratado (Sigma Aldrich) y etilenglicol (99.8%, Sigma Aldrich). Para la modificación de la espinela MgMn₂O₄ con cobalto o níquel se utilizó el Co(NO₃)₂·6H₂O (98%, Sigma Aldrich) o el Ni(NO₃)₂·6H₂O (97%, Sigma Aldrich).

Tabla 2.1. Concentraciones de las distintas sales metálicas empleadas en la síntesis de los materiales catódicos.

Material Catódico	Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
MgMn ₂ O ₄	1.0 M	0.5 M	-
Mg ₂ MnO ₄	0.5 M	1.0 M	-
CaMn _{1.65} O _{4±δ} (Ca-400)	1.0 M	-	0.5 M

2.1.1.1. Modificación de MgMn₂O₄ con Co y Ni

La modificación de la espinela MgMn₂O₄ con cobalto o níquel se ha realizado con el objetivo de intentar mejorar las propiedades electroquímicas de la espinela. El procedimiento experimental llevado a cabo para realizar la modificación es el mismo que el de la espinela MgMn₂O₄. La diferencia se encuentra en que, en el primer paso de la síntesis, los nitratos de cobalto o níquel se introducen junto con los nitratos de magnesio y manganeso. Los moles introducidos para la espinela modificada con cobalto son: 3.5 mmol de Co(NO₃)₂·6H₂O, 6.5 mmol de Mn(NO₃)₂·4H₂O y 5.0 mmol de Mg(NO₃)₂·6H₂O. Los moles introducidos para la espinela modificada con níquel son: 3.5 mmol de Ni(NO₃)₂·6H₂O, 6.5 mmol de Mn(NO₃)₂·4H₂O y 5.0 mmol de Mg(NO₃)₂·6H₂O.

2.1.2. Tratamiento ácido

El material HMMO se ha sintetizado realizando un tratamiento químico ácido a la espinela inversa Mg_2MnO_4 en una disolución 0.5 M HCl durante 4 días. Con el tratamiento en medio ácido se consigue retirar de la estructura la mayoría de los átomos de magnesio. La reacción que ocurre es un intercambio catiónico de los iones magnesio por los protones presentes en la disolución. Se ha seguido el procedimiento utilizado por Miyai y col.^[4] En un vaso de precipitados de 800 ml, se añaden 500 ml de una disolución de 0.5 M de HCl. Después, se adicionan 0.5 g de Mg_2MnO_4 al vaso de precipitados que contiene el ácido. A continuación, se agita la mezcla durante 4 días (o tiempos inferiores) a 500 rpm a temperatura ambiente. Una vez transcurridos los 4 días, se apaga la agitación y se obtiene el sólido mediante decantación. A continuación, se lava el sólido en la centrífuga con agua destilada hasta que el pH de las aguas de lavado es igual al pH del agua destilada. El programa de la centrífuga es 2500 rpm durante 10 min para cada lavado, siendo necesarios un total de cuatro. Finalmente, el sólido se seca en una estufa a 80°C durante 2 horas y, posteriormente, en una estufa a vacío a 80°C durante 12 horas.

2.1.3. Baño químico

El baño químico es un método que se utiliza principalmente para sintetizar materiales en forma de polvos. Además, también es una técnica eficaz para realizar depósitos de materiales de interés en forma de capas sobre sustratos metálicos o no metálicos como el FTO (SnO_2 dopado con flúor). Los depósitos de materiales formados mediante baño químico presentan frecuentemente la característica de ser adherentes, uniformes y reproducibles. El mecanismo de depósito de los materiales tiene dos etapas. En primer lugar, se produce la nucleación de los materiales sobre el sustrato. A continuación, se produce el crecimiento de las partículas. La cantidad de sitios de nucleación y el crecimiento de las capas depende de muchos factores: la naturaleza topográfica y química del sustrato, la temperatura del baño, el pH, la concentración de la disolución y el tiempo de depósito.^[5] En esta tesis doctoral se ha empleado el baño químico para sintetizar el sólido Mn_2O_3 en capas finas de diferente espesor. Las capas finas de menor espesor se han sintetizado para el estudio espectroelectroquímico UV-vis.

2.1.3.1. Depósito en capas finas de Mn_2O_3

La síntesis de capas finas de Mn_2O_3 se ha realizado para diferentes tiempos de depósito y sustratos en función del espesor deseado. En el caso de depósito en capas finas de pequeño espesor, el sustrato empleado es el FTO (Asahi Glass Co.), mientras que para capas de mayor espesor el sustrato es acero inoxidable (SS) o titanio. A continuación, se describen las distintas etapas del procedimiento experimental. En primer lugar, se preparan dos disoluciones en matraces aforados de 25 ml, una disolución contiene 10 mmol de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (matraz 1) y la otra 50 mmol de urea (matraz 2). Después, en un frasco de cristal de 25 ml con rosca se colocan

en primer lugar los sustratos sobre los que se va a realizar el depósito del material (por cada frasco de cristal se colocan dos sustratos). Existen dos formas distintas de colocar los sustratos para realizar el depósito, boca arriba o boca abajo. La forma elegida es boca arriba para evitar que, sobre el depósito, se adhieran burbujas. La parte del sustrato que se coloca boca abajo se recubre con teflón para evitar que se deposite sólido (figura 2.2). Para evitar que los sustratos se muevan durante el tratamiento térmico, se pegan con cinta adhesiva al frasco de cristal por la parte que no está sumergida.

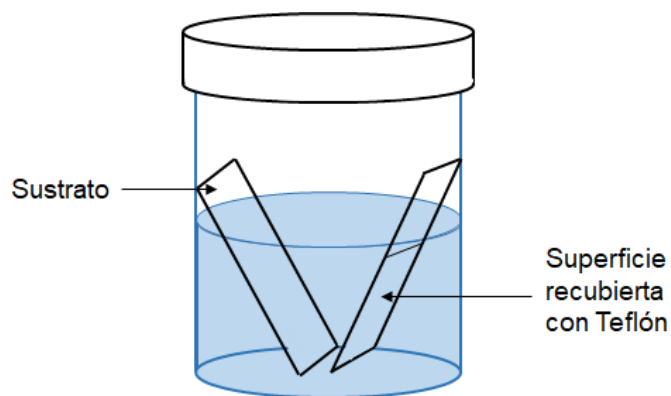


Figura 2.2. Esquema de la disposición de los sustratos en el baño químico.

Una vez que los electrodos están colocados en el frasco, se añaden 5 ml del matraz (1) y 5 ml del matraz (2). A continuación, se cierra el frasco con el tapón de rosca y se coloca en la estufa a una temperatura de 90°C durante 5 h para las capas gruesas y durante 1h 25 min para las capas finas. Cuando termina el tratamiento térmico, los sustratos recubiertos se retiran del baño y se lavan sumergiéndolos con cuidado en un vaso que contiene agua destilada. En este punto de la síntesis, el color del depósito es marrón para las muestras de mayor grosor (figura 2.3.b). Finalmente, las muestras se dejan secar al aire durante 30 min y se someten a un tratamiento térmico a 550°C durante 5 h en aire. Al finalizar el tratamiento, el color de los electrodos de mayor espesor es negro (figura 2.3.c), mientras que los electrodos de capas finas son translúcidos y de color gris (figura 2.3.a).

Los electrodos sintetizados en capas finas poseen una dimensión de 5 mm x 30 mm para que quepan en la cubeta de cuarzo que forma parte de la célula en la que se realizan los experimentos de espectroelectroquímica UV-vis. Las dimensiones de los electrodos depositados en capas gruesas son 10 mm x 25 mm.

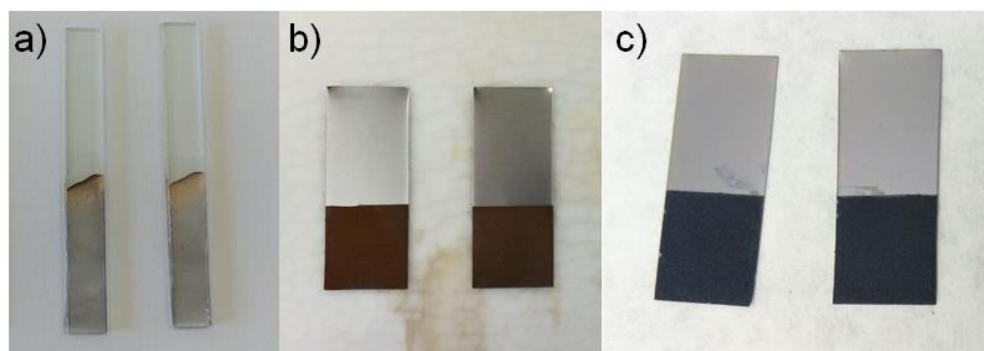


Figura 2.3. Electrodo de Mn_2O_3 sintetizados mediante baño químico. a) Capa fina de Mn_2O_3 resultante después de realizar el tratamiento térmico a $550^\circ C$ durante 5 h. b) Depósito sobre SS después de realizar el baño químico a $90^\circ C$ durante 5 h. c) Depósito de Mn_2O_3 sobre SS después de realizar el tratamiento térmico a $550^\circ C$ durante 5 h.

2.2. Preparación de electrodos

En el marco de esta tesis doctoral se han preparado, tanto electrodos positivos como electrodos negativos. El método de preparación de los electrodos consiste en realizar una pasta formada principalmente por cuatro componentes: el material activo de interés, un aditivo conductor, un aglomerante y el disolvente. El aditivo conductor se utiliza para mejorar la conductividad del material y disminuir así la resistencia a la transferencia de carga. Dependiendo de la conductividad eléctrica del material activo, la proporción de aditivo conductor con respecto al material activo será distinta. El aglomerante se utiliza para proporcionar estabilidad mecánica al electrodo, ya que muchos materiales son propensos a sufrir cambios de volumen cuando se oxidan y se reducen durante un número determinado de ciclos. La técnica de la pasta es sencilla de realizar y se puede utilizar, tanto para depositar capas finas como capas gruesas sobre la superficie de los sustratos. La forma en la que depositamos la pasta sobre el sustrato es "pintando" la superficie de interés con un volumen determinado de la pasta. Para ello, empleamos una micropipeta automática con la que poco a poco vamos depositando el volumen seleccionado sobre la superficie del sustrato. La superficie de interés del electrodo la delimitamos con celo en el caso de los sustratos metálicos.

Las pastas utilizadas para realizar los electrodos positivos y los electrodos negativos están formadas por: el material activo de interés, carbón súper P como aditivo conductor, PVDF como aglomerante y NMP como disolvente. Las pastas empleadas varían entre sí en el tipo de material activo y en las proporciones utilizadas entre material activo, aditivo conductor y PVDF. En la tabla 2.2 se muestran las distintas pastas utilizadas en la tesis doctoral para los electrodos positivos y el electrodo negativo.

Tabla 2.2. Composición de las pastas y tratamiento térmico empleado en la síntesis de los distintos electrodos.

	Material Activo	Proporción (material activo: C. súper P: PVDF)	Sustrato	Secado
Electrodos positivos	MgMn ₂ O ₄	(80:10:10)	Titanio/carbones	80°C/12 h
	Mg ₂ MnO ₄	(80:10:10)	Titanio	80°C/12 h
	Ca-400/Ca-500/ Ca-800	(80:10:10)	Titanio	80°C/12 h
	HMMO	(80:10:10)	Titanio	80°C/12 h
Electrodo negativo	Carbón activo	(60:20:20)	Titanio	120°C/12h

En el caso de los electrodos positivos, la masa total empleada es de 200 mg y, en el caso del electrodo negativo, 100 mg. La cantidad de NMP utilizada en todas las pastas es de 1 ml. Las pastas se realizan en viales de vidrio con rosca de 13 ml de capacidad. Para realizar las pastas, en primer lugar, se disuelve el PVDF en 1 ml de NMP. Una vez disuelto, se añade el material activo y el carbón súper P sobre la disolución de PVDF. Las pastas se agitan durante 12 h. A continuación, se realiza la distribución de la pasta sobre la superficie del sustrato. Antes de realizar el depósito de la pasta sobre el sustrato, se somete a ultrasonidos durante 5 minutos. El volumen utilizado para la preparación de los electrodos es de 12 µl. La masa de material activo depositada sobre los sustratos para los electrodos positivos se sitúa entre 1.8-2.0 mg. En el caso del electrodo de carbón activo, la masa total depositada varía entre 0.6 y 0.9 mg de carbón. Para calcular la masa de material activo, previamente al depósito de la pasta, se pesa el sustrato. Finalmente, tras el tratamiento térmico a vacío, se vuelve a pesar. La diferencia entre las dos masas es la masa del material activo más la masa de los aditivos (aditivo conductor y PVDF). El cálculo de la masa de material activo depositada se realiza multiplicando la masa total por la fracción de material activo en la pasta.

Los sustratos metálicos utilizados son acero inoxidable (MTI Battery) y titanio (Goodfellow, 99.6%, espesor: 0.1 mm). Los sustratos carbonosos utilizados son: Sigracet 29 BC, AvCarb (GDS2230), Cetech (W1S1009), Toray (090) (Fuel cell pack), aluminio recubierto con carbón (MTI Battery 99.9%) y grafito (Alfa Aesar, 99.8%, 0.4 mm). El Magnesio se ha empleado como electrodo de referencia y contraelectrodo (Alfa Aesar, cinta de Mg, 3.0x0.5 mm). El carbón activo empleado es en polvo (purísimo)(Scharlau).

Para realizar las medidas electroquímicas se han empleado electrodos con dos configuraciones distintas dependiendo del tipo de celda utilizada. Para las medidas en la celda de vidrio (medio acuoso) (figura 2.4), se han utilizado sustratos de configuración rectangular cuya dimensión es 1.0 cm x 2.5 cm (figura 2.3.b y 2.3.c). El área delimitada para el depósito de la pasta es de 1.0 cm². En el caso de las medidas en medio orgánico húmedo, se ha empleado una configuración rectangular y circular. En la celda Swagelok (figura 2.5) se utilizan electrodos de

configuración circular para acoplarse mejor a la celda, ya que los pistones (colectores) son cilíndricos. El diámetro de los sustratos circulares es de aproximadamente 0.9 cm. El área utilizada para el depósito de las pastas es el área total del sustrato circular cuya superficie es 0.64 cm². En la celda vial de vidrio se utilizan electrodos de configuración rectangular (figura 2.6).

2.3. Electrolitos empleados en la caracterización electroquímica

En el desarrollo de la tesis se han empleado dos tipos de electrolitos: acuosos y orgánicos húmedos. Los electrolitos empleados para la caracterización electroquímica en medio acuoso están formados por las siguientes sales: MgCl₂, Mg(NO₃)₂ y Ca(NO₃)₂. Dependiendo del experimento a realizar, la concentración de los electrolitos varía de 0.4 a 3.0 M.

Los electrolitos empleados para la caracterización electroquímica en medio orgánico húmedo son Mg(ClO₄)₂ disuelto en acetonitrilo (AN) y el formado por Mg(TFSI)₂ disuelto en DME. La concentración de ambos electrolitos es de 0.5 M. Los electrolitos se han sintetizado dentro de la caja de guantes para evitar que las sales de magnesio y los disolventes se hidraten. La disolución 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME se realiza secando en primer lugar la sal a 180°C a vacío durante 12 horas. Después, dentro de la caja de guantes, se pesa la cantidad correspondiente para alcanzar la concentración de 0.5 M. La disolución se realiza en un vial de rosca con capacidad para 13 ml mezclando el sólido sobre el líquido, es decir, primero se añaden los 1.7 ml de DME en el vial y, a continuación, se añade poco a poco el Mg(TFSI)₂. Para eliminar la máxima cantidad de agua, se añade también cierta cantidad de tamiz molecular al DME. La disolución 0.5 M Mg(ClO₄)₂/AN se realiza sin el secado previo de la sal.

La cantidad de agua presente en el electrolito es un factor clave a tener en cuenta en las medidas electroquímicas. Por ello, se ha medido la cantidad de agua en el electrolito 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME mediante el método coulombimétrico de Karl Fischer. La concentración de H₂O obtenida es de 4387 ppm, es decir, 4400 ppm aproximadamente (tabla 2.3).

Tabla 2.3. Concentración de agua obtenida en el electrolito Mg(TFSI)₂/DME mediante la valoración Karl Fischer.

Disolución	ppm de H ₂ O en el electrolito	ppm de H ₂ O en DME
0.5 M Mg(TFSI) ₂ /DME	4387	182

2.4. Celdas electroquímicas y trabajo en atmósfera inerte

En el desarrollo de la tesis doctoral se han utilizado tres tipos de celdas en función del medio en el que se haya realizado la caracterización electroquímica de los distintos materiales y la cantidad de electrolito empleada. En medio acuoso se ha utilizado una celda de vidrio. En medio orgánico húmedo se han utilizado dos tipos de celda, la celda conocida con el nombre de Swagelok y una celda que denominamos celda vial. La configuración utilizada en las tres celdas ha sido una configuración de tres electrodos. De esta forma, se puede controlar de manera individual el potencial del electrodo de trabajo. En la figura 2.4 se muestra la celda de vidrio empleada en los experimentos electroquímicos en medio acuoso.

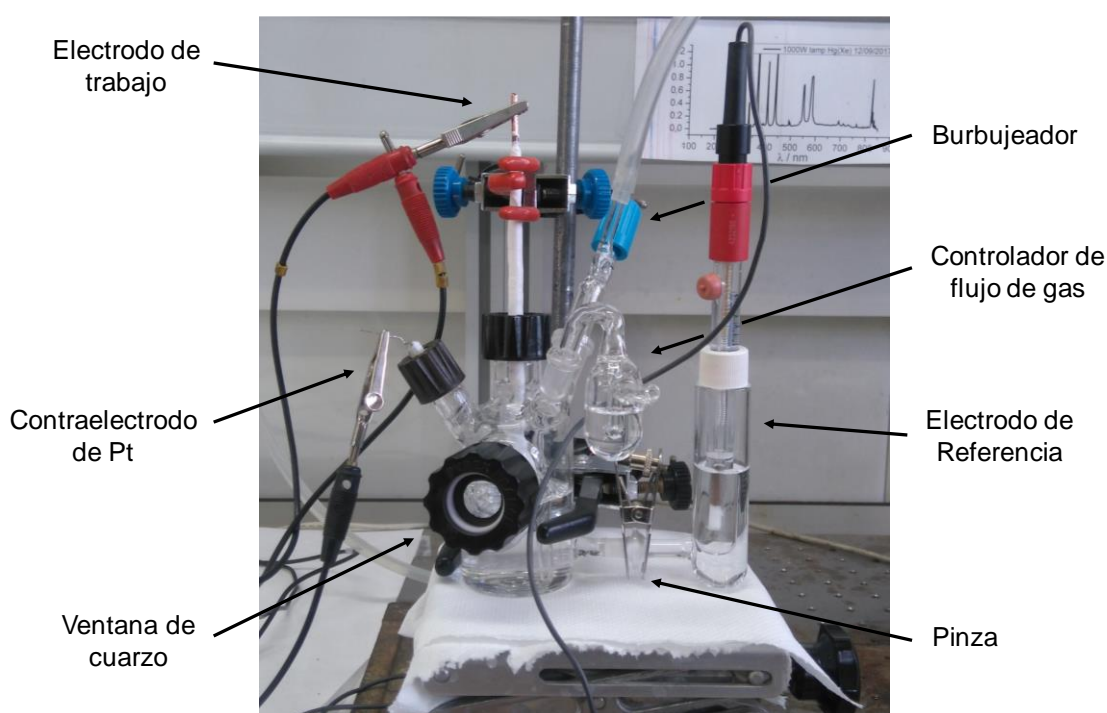


Figura 2.4. Celda de vidrio empleada en la caracterización electroquímica en medio acuoso.

La celda de vidrio está formada principalmente por dos partes: el cuerpo principal de la celda y la parte en la que se aloja el electrodo de referencia. El cuerpo principal de la celda está formado por cuatro orificios situados en la parte superior de la celda, dos de ellos se utilizan para colocar el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. En los experimentos en medio acuoso hemos utilizado un hilo de platino como contraelectrodo. Los dos orificios restantes se utilizan para purgar la celda con un gas determinado. En nuestro caso, el gas utilizado ha sido el nitrógeno. En un orificio se coloca el burbujeador y, en el otro, el controlador del flujo de gas. La parte de la celda en la que se aloja el electrodo de referencia está formada por una pieza de vidrio con forma de codo que se llena con electrolito y que se separa del resto de la disolución de trabajo mediante vidrio fritado. El electrodo de referencia utilizado es un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(3\text{M})$. Ambas

partes de la celda se unen entre sí gracias a la presión que ejerce sobre ellas una pinza metálica. Los electrolitos utilizados en medio acuoso han sido: $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ y $Ca(NO_3)_2$. El volumen de electrolito empleado es aproximadamente de 80 ml.

La celda Swagelok permite realizar medidas electroquímicas con una cantidad de electrolito muy pequeña en comparación con la celda de vidrio anteriormente descrita. El electrolito se embebe en un separador de fibra de vidrio. Por ello, este tipo de celdas están especialmente indicadas para estudiar electrolitos compuestos por reactivos que presenten precios elevados como, por ejemplo, la sal $Mg(TFSI)_2$. Además, también están indicadas para realizar experimentos en una atmósfera controlada, ya que son bastante herméticas. La celda Swagelok utilizada para la caracterización de los materiales catódicos en medio orgánico es una celda de tres electrodos. Las partes que componen la celda son: cuerpo de teflón en forma de "T", tres pistones metálicos de acero inoxidable, tres roscas de plástico, tres piezas cilíndricas de plástico y tres piezas de plástico en forma de cono. El diseño de los pistones se realizó con arreglo a los pistones que emplea el grupo de investigación de "Química y electroquímica de materiales inorgánicos" de la Universidad de Córdoba. En la figura 2.5 se muestra la celda Swagelok empleada en la caracterización electroquímica en medio orgánico húmedo.

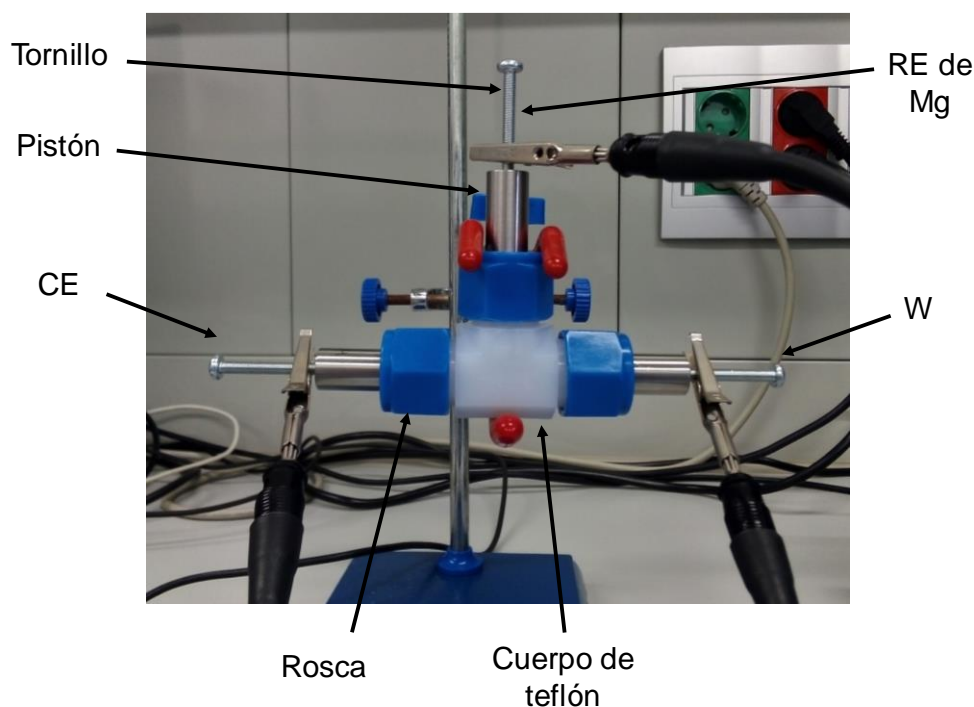


Figura 2.5. Celda Swagelok empleada en la caracterización electroquímica en medio orgánico húmedo.

Los pistones que se colocan en los dos extremos de la celda sirven como colectores para el electrodo de trabajo (W) y el contraelectrodo (CE). El contraelectrodo utilizado para realizar la caracterización electroquímica es un electrodo de carbón activo (60:20:20). El electrodo de

referencia (RE) se coloca en la parte superior. En nuestro caso, hemos utilizado un pseudoreferencia de magnesio metálico (figura 2.5). El magnesio empleado está en forma de cinta de 0.5 mm de espesor. Para cada medida, el magnesio se corta en una dimensión aproximada de 0.3 x 0.6 cm² de superficie. El electrodo de Mg no es un electrodo de referencia como tal, ya que no presenta las características propias de los electrodos de referencia. Por ello, decimos que el magnesio actúa como un electrodo de pseudoreferencia. Las celdas Swagelok fueron ensambladas en el interior de la caja de guantes para evitar la hidratación del electrolito. Las sales y los disolventes empleados en la síntesis de los electrolitos se almacenan en el interior de la caja de guantes.

La celda denominada celda vial se ha utilizado en esta tesis doctoral para realizar la caracterización del sólido Mn₂O₃ en 0.5 M Mg(ClO₄)₂/AN (figura 2.6.a). La cantidad de electrolito que se utiliza en esta celda por medida es mayor que la cantidad de electrolito empleada en la celda Swagelok. La celda está formada por dos partes, un vial de vidrio donde se añade el electrolito de interés y un tapón de teflón. El tapón de teflón tiene tres orificios a través de los cuales se introducen los electrodos (figura 2.6.c). La configuración de los electrodos necesaria para las medidas electroquímicas es la configuración rectangular, o bien, un electrodo de pieza única. En la celda vial, la conexión del electrodo de trabajo de configuración rectangular se realiza a una barra de cobre mediante la presión que ejerce un tornillo sobre el electrodo (figura 2.6.b). El contraelectrodo y el electrodo de referencia utilizados en esta celda son dos hilos de magnesio. Los electrodos de magnesio se moldean a partir de una cinta de magnesio de 0.5 mm de espesor y 3 mm de ancho. Para evitar resistencias debidas a la diferencia entre el área del electrodo de trabajo y el área de la cinta de magnesio, el contraelectrodo se enrolla sobre sí mismo para aumentar su área superficial (figura 2.6.a).

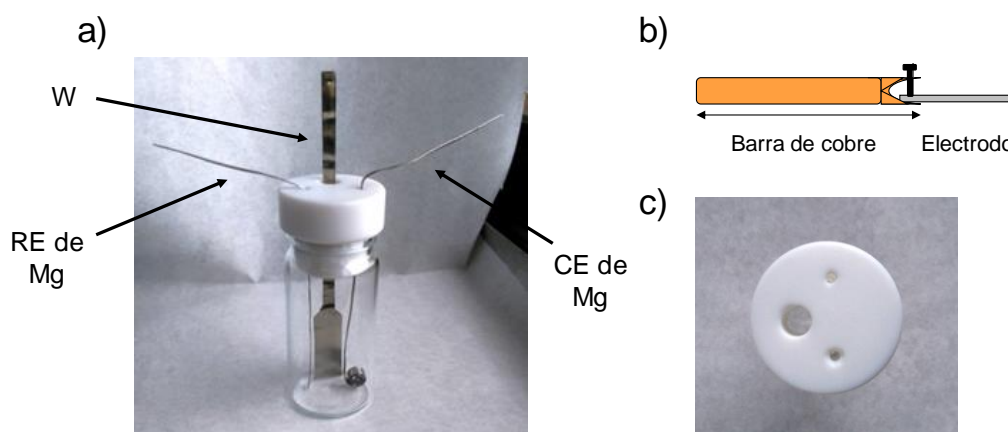


Figura 2.6. a) Imagen de la celda vial de vidrio. b) Esquema de montaje de un electrodo con conexión de tornillo. c) Vista en planta de una celda vial.

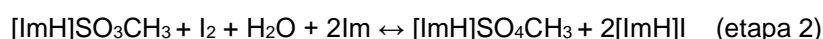
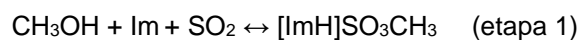
La celda Swagelok y la celda vial se ensamblan dentro de la caja de guantes. Las medidas en la celda vial se realizan dentro de la caja de guantes, mientras que las medidas en la celda Swagelok, una vez montada, se realizan fuera de la caja. La caja de guantes es un equipo que permite realizar experimentos en una atmósfera controlada. En nuestro caso, la atmósfera de la caja de guantes utilizada es una atmósfera de nitrógeno donde las concentraciones de oxígeno y agua son muy bajas. La concentración de oxígeno debe ser igual o menor a 1 ppm para asegurar un buen funcionamiento de la caja de guantes. La concentración de H₂O es inferior a la concentración de O₂. La caja de guantes utilizada durante el desarrollo de la tesis doctoral ha sido el modelo Labstar de MBraun. Las partes principales que forman una caja de guantes son las siguientes: el cuerpo de la caja de guantes que sirve como espacio de trabajo, un sistema de vacío, un sistema de intercambio de circulación de gas y un sistema de control. El cuerpo de la caja de guantes está formado por: guantes, precámaras para la entrada y salida de material, detectores de O₂ y H₂O, filtros de partículas y un sistema de control. Para regular la presión en el interior de la caja, se dispone de unos pedales que se apoyan en el suelo. De esta forma, el usuario puede regular la presión de la caja sin necesidad de utilizar las manos (figura 2.7). La presión de trabajo se suele situar en 1.5 mbar. El gas nitrógeno es administrado a la caja de guantes a partir de una bala de nitrógeno. Las conexiones de los electrodos con el potencióstato se realizaron mediante pasamuros con conectores BNC.



Figura 2.7. Caja de guantes MBraun modelo LabStar. Imagen adquirida de la página oficial de MBraun.

2.5. Valoración coulombimétrica de Karl Fischer

La valoración Karl Fischer es un método que se utiliza para determinar la concentración de agua de una determinada muestra mediante una serie de reacciones químicas en las que está involucrado el I₂.^[6] La reacción de Karl Fischer consiste en dos etapas:



En la primera etapa, el metanol reacciona con el SO₂ y con la molécula de imidazol (Im), dando lugar a una sal de alquilsulfito ([ImH]SO₃CH₃), que actúa como intermedio porque participa en la segunda etapa oxidándose a la sal de alquilsulfato ([ImH]SO₄CH₃), mientras que el yodo se reduce al yoduro [ImH]I. La segunda etapa sólo tiene lugar si el agua está presente. Por lo tanto, se puede saber la cantidad de agua que contiene una muestra sabiendo la cantidad de I₂ que ha reaccionado.

Existen dos tipos de métodos de Karl Fischer, el método volumétrico y el coulombimétrico. Los métodos se diferencian entre sí en la forma en la que se aporta el I₂ a la celda de reacción. En el método volumétrico, el I₂ se aporta mediante una bureta que contiene una disolución de I₂ de concentración conocida. En el caso del método coulombimétrico, el I₂ se genera in-situ en la celda de reacción por oxidación de yoduro. La carga necesaria para generar el I₂ se utiliza para calcular la cantidad de H₂O presente en la muestra. El método que se ha empleado para la determinación de la concentración de agua en el electrolito orgánico húmedo ha sido el método coulombimétrico, ya que es el más adecuado para medir concentraciones bajas de H₂O, el rango de detección se sitúa entre 0-5% de H₂O. En el caso del método volumétrico, el rango se sitúa entre 0-100%, pero con menor precisión.

En el método coulombimétrico, para medir el punto final de la valoración se utilizan dos electrodos auxiliares de platino entre los que se hace pasar una corriente constante. Si la diferencia de potencial entre los dos electrodos de platino se mantiene constante, significa que hay H₂O en la disolución y que no existe una cantidad apreciable de I₂ libre. Cuando se produce una disminución brusca de la diferencia de potencial, se alcanza el punto final de la valoración, ya que hay un exceso de I₂ y, por consiguiente, la muestra ya no contiene H₂O. La disminución de la diferencia de potencial cuando hay un exceso de yodo se debe a que ambos electrodos auxiliares funcionan en base al par yodo/yoduro.

El equipo de Karl Fischer utilizado para el análisis del contenido de agua es el C10SX de Mettler Toledo. El rango de valoración del equipo se sitúa entre 10-200 µg de H₂O. El reactivo utilizado es el Coulomat AG® (Aldrich) que contiene los compuestos SO₂, imidazol y yoduro disueltos en metanol.

2.6. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más extendidas para la identificación de estructuras cristalinas. Además, también se puede utilizar para el estudio de fases que no son cristalinas. Las estructuras cristalinas están formadas por distintas familias de planos paralelos separados por una distancia d_{hkl} . La posición y la orientación de una familia de planos con respecto al eje cristalográfico está definida por los índices de Miller (h,k,l) .^{[7],[8]}

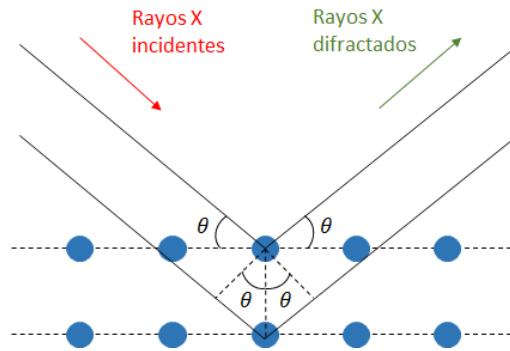


Figura 2.8. Fenómeno de la dispersión de los rayos X.

El fundamento de la técnica se basa en el fenómeno de la difracción de los rayos X monocromáticos. La difracción de los rayos X se produce cuando la radiación se desvía de su trayectoria inicial al interactuar con una estructura cristalina. La interacción de la radiación con la estructura genera interferencias constructivas o destructivas. La interacción es constructiva cuando las ondas dispersadas permanecen en fase, ya que las amplitudes de las ondas se suman. La interacción es destructiva, si las ondas dispersadas están desfasadas debido a que las amplitudes de las ondas se cancelan entre sí. Por lo tanto, para que llegue la máxima señal al detector, las ondas difractadas deben estar en fase, es decir, la diferencia de caminos recorridos por los rayos X debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X. A esta condición se le conoce como la ley de Bragg y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente, n es un número entero, d_{hkl} es la distancia interlaminar y θ es el ángulo resultante entre el haz incidente y el plano cristalino cuando los rayos X monocromáticos interactúan con una estructura cristalina (figura 2.8). Por lo tanto,

dependiendo de la estructura cristalina, las interferencias constructivas se producirán para valores determinados de ángulos entre el haz incidente y el plano cristalino. Representando la intensidad de la radiación frente al ángulo θ , aparecerá un pico si se cumple la ley de Bragg. A estas representaciones se les conoce con el nombre de difractogramas. Cada pico representa una familia de planos hkl.^[9]

Los equipos de rayos X están formados principalmente por: un tubo generador de rayos X, un monocromador, el porta-muestras y un detector. En el tubo de rayos X se produce la generación de los rayos X al aplicar una corriente entre 5 y 80 mA. El resultado de la aplicación de esta corriente es el calentamiento del cátodo y la consiguiente liberación de electrones con una elevada energía. Generalmente, los cátodos están formados por un hilo de wolframio. Al aplicar una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, los electrones se dirigen hacia el ánodo y colisionan contra él. El ánodo suele ser una pieza metálica. El resultado de la colisión de los electrones con el metal es la generación de los rayos X. La generación de los rayos X tiene una eficiencia del 1%, el resto se convierte en calor.

El espectro resultante de rayos X está formado por dos partes distintas, el espectro continuo y el espectro característico. El espectro continuo está formado por distintas radiaciones de longitudes de onda diferentes las cuales no dependen del material del ánodo. Sin embargo, el espectro característico sí que está formado por radiaciones de longitud de onda características del elemento metálico que forma el ánodo. El ánodo más empleado está formado por cobre metálico. Dado que los rayos X deben ser monocromáticos, a la salida del tubo de rayos X se coloca un monocromador para filtrar el espectro continuo de los rayos X. De esta forma, los rayos X resultantes estarán formados por una única longitud de onda conocida, normalmente se utiliza la línea de Cu $K\alpha$.

El sólido por analizar se coloca sobre una placa giratoria para realizar el barrido angular. Los planos cristalográficos que estén alineados a un determinado ángulo que cumpla la ley de Bragg darán como resultado la aparición señales en el detector. Las señales se traducen en forma de pico en el difractograma y responden a una determinada familia de planos cristalográficos. Sólo aparecerán en el difractograma los planos con mayor densidad de átomos, ya que son los que dan lugar a picos más intensos.

El equipo de rayos X utilizado en esta tesis doctoral para caracterizar los distintos materiales sintetizados es un difractómetro Bruker D8-Advance.

2.7. Técnicas de caracterización microscópica

Las técnicas de caracterización microscópicas utilizadas en la tesis doctoral son la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de emisión de campo (FE-SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). El fundamento básico de estas técnicas es la detección de diferentes tipos de electrones y señales cuando éstos impactan a alta velocidad con el material a analizar (figura 2.9). Un requisito de estos equipos es que se debe realizar alto vacío para evitar que los electrones interactúen con las partículas del aire.^{[10],[11]}

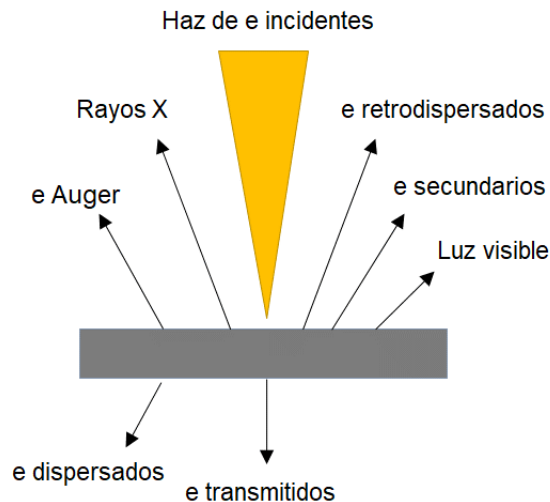


Figura 2.9. Generación de distintos tipos de señal cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra sólida.

2.7.1. Microscopía electrónica de barrido y de emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica superficial que se utiliza para estudiar la morfología de las superficies de las muestras. Además, también se puede utilizar para analizar cualitativamente la composición elemental de un material si el equipo tiene acoplado un sistema de EDX (“Energy Dispersive X-Ray”). La técnica EDX también se puede introducir en los equipos TEM.^{[12],[13]}

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados resultantes de la interacción de la muestra con un haz incidente de electrones de energía comprendida entre 0.02 y 30 keV. El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en 2D. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å de profundidad. Los electrones secundarios son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, permitiendo así la obtención de información de zonas que no están a la vista de su trayectoria inicial. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”. La intensidad de los electrones

retrodispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que las partes de la muestra que tengan distinta composición se revelarán con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia topográfica entre ellas. Por ello, la imagen producida por los electrones secundarios es una imagen estructural, mientras que la imagen generada por los electrones retrodispersados es una imagen que contiene información que se puede relacionar con la composición de la muestra.

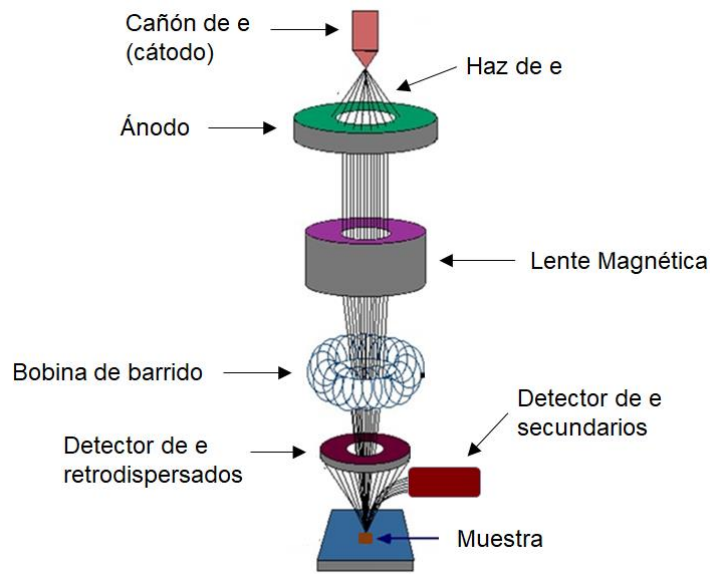


Figura 2.10. Diferentes partes que componen un microscopio electrónico de barrido. Figura tomada de los SSTTI de la Universidad de Alicante.

Las partes fundamentales de un microscopio electrónico de barrido son: el cañón de electrones, el cilindro de Wehnelt, las lentes magnéticas, las bobinas de barrido y los detectores para los electrones secundarios y retrodispersados. El cañón de electrones genera un haz de electrones mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. El cátodo suele estar formado por un filamento de Wolframio o LaB_6 . El cilindro de Wehnelt permite regular la intensidad del haz de electrones. A continuación, el haz de electrones pasa a través de unas bobinas magnéticas con el objetivo de focalizar el haz de electrones hacia la muestra y determinar su tamaño. Finalmente, el haz pasa a través de unas bobinas de barrido que son las que permiten trasladar el haz en la dirección X e Y. Con ello, se consigue focalizar el haz de electrones sobre una posición determinada de la muestra. Finalmente, los electrones secundarios y retrodispersados llegan a los detectores. El software traduce la señal en una imagen digital (figura 2.10).

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), al igual que la microscopía SEM, es capaz de aportar información acerca de las superficies de las muestras, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento del

microscopio FE-SEM es igual que el de un SEM convencional. Sin embargo, la mayor diferencia reside en la generación del haz de electrones. La microscopía FE-SEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a potenciales más bajos (0.02 – 5 kV).

Los equipos utilizados para realizar los análisis de microscopía en la tesis doctoral son: un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Hitachi modelo S3000N y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM), marca ZEISS modelo Merlin VP Compact, equipado con un sistema de microanálisis por EDX marca BRUKER modelo Quantax 400. La resolución que alcanza es de 0.8 nm a 15 kV y 1.6 nm a 1 kV.

2.7.2. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión se utiliza principalmente para obtener información acerca de la morfología, tamaños de partícula y la estructura de los materiales. El tipo de electrones que utiliza la técnica para formar la imagen son los electrones que atraviesan la muestra (figura 2.9). Sin embargo, cuando los electrones atraviesan la muestra, éstos pueden ser dispersados elástica e inelásticamente. Los electrones que son dispersados elásticamente se utilizan para formar imágenes de difracción, mientras que los que son dispersados inelásticamente son los responsables del ruido de fondo de las imágenes TEM.^{[10],[14]}

El microscopio de transmisión está compuesto principalmente por las siguientes partes: un cañón de electrones, lentes focalizadoras de electrones, sistema de vacío, detectores y software de registro. En el cañón de electrones se generan los electrones a partir de la aplicación de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo. Los voltajes aplicados suelen estar comprendidos entre 40 y 400 kV. A mayor voltaje, mayor resolución y mayor contraste con el que se obtendrá la imagen. Los electrones generados tienen una energía por encima de 100 keV. El sistema de lentes se utiliza para focalizar el haz de electrones mediante lentes convergentes hacia la muestra. A este sistema se le denomina cilindro de Wehnelt, al igual que en el caso de la microscopía SEM. Una vez que los electrones atraviesan la muestra, éstos se registran en una pantalla fluorescente. La información de la pantalla se convierte en información digital mediante un software.

En esta técnica la preparación de la muestra, al igual que ocurre en SEM, es un proceso muy importante porque de ello va a depender la calidad de las imágenes. Se recomienda que el espesor de las muestras sea el mínimo posible para que los electrones sean capaces de atravesar la muestra. El microscopio de transmisión utilizado en la tesis doctoral es el microscopio JEM-1400 (JEOL) (figura 2.11).



Figura 2.11. Imagen del microscopio TEM JEOL modelo JEM-1400 ubicado en los servicios técnicos de investigación de la Universidad de Alicante.

2.8. Técnicas de caracterización espectroscópica

2.8.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La técnica XPS es una técnica de análisis superficial. La técnica se utiliza principalmente para la identificación elemental y para determinar el estado químico de los elementos que componen una muestra, como el estado de oxidación y el entorno. Además, mediante XPS se puede determinar de manera semicuantitativa la composición elemental de una muestra, ya que la cantidad de fotoelectrones emitidos a una determinada energía es proporcional a la cantidad de átomos del elemento correspondiente.^{[11],[15]}

La técnica XPS está basada en el efecto fotoeléctrico. La incidencia de rayos X monocromáticos sobre la superficie de una muestra libera fotoelectrones de las capas internas de los átomos que componen la muestra. La técnica XPS, mide la energía cinética de los fotoelectrones procedentes de los átomos. La energía cinética de los fotoelectrones (E_c) está relacionada con la energía de ligadura (E_b) del electrón en el átomo mediante la ecuación 2.2. Esta energía de ligadura es específica de cada elemento.

$$E_c = h\nu - E_b \quad (\text{ec. 2.2})$$

La característica de la técnica es que el análisis que realiza es un análisis muy superficial, entre 1-3 nm de profundidad, porque los electrones poseen menos habilidad que los rayos X para atravesar sólidos. Sin embargo, se pueden realizar decapados de la superficie para realizar

análisis con mayor profundidad. El decapado consiste en bombardear con iones de argón la superficie de la muestra. Otro de los inconvenientes de la técnica es que no es capaz de detectar átomos de hidrógeno. Además, los análisis deben realizarse en condiciones de ultra alto vacío ($<10^{-8}$ torr).

El equipo utilizado en la tesis doctoral para realizar los análisis XPS es un espectrómetro K-Alpha de Thermo-Scientific totalmente automatizado. Posee una fuente de electrones e iones para compensación de carga automatizada y una fuente de iones argón para realizar decapados de alta precisión con un tamaño de haz de menos de 300 μm .

2.8.1.1. Tratamiento de las muestras

La metodología utilizada para la realización de los análisis XPS a los electrodos medidos en medio acuoso es la siguiente: (1) Una vez realizado el tratamiento electroquímico, los electrodos se sumergen en una disolución de agua destilada purgada con argón. (2) El secado de los electrodos se realiza en un desecador a vacío sin tratamiento térmico. (3) Los electrodos se desplazan desde el laboratorio al edificio en el que está situado el equipo XPS metidos en placas de Petri de plástico en una bolsa zip purgada con gas argón.

La metodología empleada en los electrodos medidos en medio orgánico es la siguiente: (1) Una vez realizado el tratamiento electroquímico, la pila se desmonta en el interior de la caja de guantes y los electrodos de trabajo se sumergen en DME. (2) Los electrodos se secan en el interior de la caja de guantes. (3) Los electrodos se transportan en placas de Petri medidas en una bolsa zip desde la caja de guantes al equipo XPS. La atmósfera de la bolsa zip es la atmósfera de la caja de guantes.

2.8.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es un tipo de espectroscopía principalmente vibracional que proporciona información acerca de la composición química, la estructura y la cristalinidad de los materiales sujetos a estudio. La técnica Raman es una técnica fácil de usar y muy versátil, ya que se pueden analizar muestras líquidas, sólidas y gaseosas.^{[16],[17]}

El fundamento de la técnica se basa en la dispersión inelástica de la radiación electromagnética cuando un haz monocromático incide sobre la materia. La radiación provoca una oscilación en la densidad electrónica y la aparición de un momento dipolar eléctrico oscilante inducido en las moléculas, que actúa a su vez como fuente de radiación. La dispersión de la radiación producida por las moléculas puede ser elástica e inelástica. La dispersión elástica se conoce como dispersión Rayleigh, en la que la frecuencia de la radiación dispersada es igual a la frecuencia del haz incidente. La dispersión inelástica se conoce como dispersión Raman,

donde la frecuencia de la radiación dispersada es distinta a la frecuencia de la radiación incidente.

En la dispersión Raman se pueden producir dos procesos distintos de dispersión de la radiación, la dispersión Stokes y la dispersión Anti-Stokes. En la dispersión Stokes la molécula se excita desde su estado vibracional o rotacional fundamental hasta un estado de excitación virtual. Después de la excitación, se produce la emisión de la radiación por parte de la molécula hasta alcanzar un estado vibracional o rotacional de mayor energía que su estado inicial. La frecuencia de la radiación emitida es menor que la frecuencia de la radiación incidente. En el caso de la dispersión Anti-Stokes, dado que es posible que algunas moléculas se encuentren en estados vibracionales o rotacionales ya excitados cuando incide la radiación sobre ellas, la energía de la radiación emitida es mayor que la energía de la radiación incidente. La radiación produce la excitación de estados vibracionales o rotacionales que previamente ya estaban excitados hacia estados excitados virtuales. Después, las moléculas emiten la radiación hasta el estado vibracional y rotacional fundamental. La frecuencia de la radiación emitida es mayor que la frecuencia de la radiación incidente. La dispersión Anti-Stokes suele ser una dispersión mucho más débil que la dispersión Stokes. Por ello, en los espectros Raman se prescinde de la dispersión Anti-Stokes. En la figura 2.12 se realiza una explicación esquemática de los distintos tipos de dispersión de la radiación.

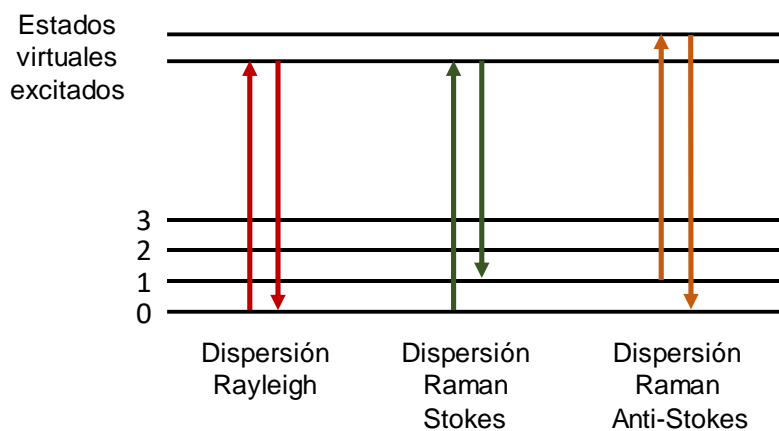


Figura 2.12. Transiciones energéticas producidas en la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman Stokes y Anti-Stokes. Los niveles 0,1, etc., se corresponden a diferentes estados vibracionales.

Los espectros Raman están formados por picos o bandas. El desplazamiento de la frecuencia de los picos o bandas Raman es característico de los materiales sujetos a estudio. Además, este desplazamiento es independiente de la frecuencia de la radiación incidente. Por ello, espectros que se realizan con distintas fuentes de iluminación son comparables entre sí. Sin embargo, la dispersión Raman es un fenómeno muy poco intenso, ya que aproximadamente solamente un fotón de cada 10^7 sufre la dispersión Raman. Debido a ello, esta técnica no es buena para realizar estudios de trazas. Además, cabe destacar que no todas las moléculas son

activas a la dispersión Raman. Para que sean activas, se deben cumplir una serie de condiciones de simetría y polarizabilidad. Para que las moléculas sean activas en Raman, al menos una de las componentes del tensor de polarizabilidad derivada debe ser distinto de cero.

Las partes principales que componen un espectrómetro Raman son: una fuente de radiación monocromática, un monocromador o interferómetro, un detector y un sistema de registro de la señal. Los láseres más empleados son los de He-Ne, los de Ar⁺, los láseres de estado sólido y los láseres de neodimio. Los láseres de He-Ne emiten radiación a 632.8 nm, es decir, en la franja roja. Los láseres de Ar⁺ presentan dos líneas de emisión, a 488.0 nm (línea azul) y a 514.5 nm (línea verde). Los láseres de neodimio emiten a 1064 nm y se utilizan para equipos Raman de Transformada de Fourier. Dependiendo de la estabilidad del material sujeto a estudio a la radiación, se empleará un láser u otro. Para la elección del láser se debe tener en cuenta el tiempo de exposición necesario para obtener una señal Raman, la estabilidad de la muestra, la potencia del láser y los fenómenos de fluorescencia que puedan ocurrir.

Los monocromadores están formados por varios componentes ópticos y mecánicos como: filtros, redes y lentes. Los filtros sirven para eliminar un rango de frecuencias o para transmitir en un estrecho rango espectral. Los filtros se colocan entre la muestra irradiada y la red de difracción. A estos filtros se les conoce con el nombre de filtros "Notch". Las redes de difracción se utilizan para separar las distintas longitudes de onda procedentes de la muestra al ser irradiada. Las redes se caracterizan por su resolución, es decir, su capacidad para separar líneas adyacentes de un espectro. Las redes de difracción se colocan entre la muestra y el detector. Los detectores deben ser muy sensibles dada la debilidad de la señal Raman. Existen dos tipos de detectores, los tubos fotomultiplicadores (detector monocanal) y los detectores multicanal (detector CCD). El equipo Raman empleado en los experimentos de la tesis doctoral fue un microscopio Jasco NRS-5100 que tiene incorporadas distintas fuentes de excitación.

2.8.3. Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo

La técnica espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo es una técnica de análisis elemental. Es capaz de analizar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a partir de curvas de calibración. Dada su alta sensibilidad, es capaz de analizar elementos que estén en concentración traza o ultratraza.^{[11],[18]}

El fundamento de la técnica se basa en detectar la radiación emitida por los átomos de la muestra al ser excitados por un plasma. Cuando un átomo se excita, los electrones de los niveles que cumplen las reglas de selección para la absorción de una determinada energía se promocionan a estados excitados. A continuación, el átomo vuelve a su estado fundamental mediante la emisión de la radiación. La radiación emitida es característica de cada elemento. El gas más común utilizado para formar el plasma es el Argón, ya que emite un espectro simple, es químicamente inerte y es capaz de ionizar y excitar a la mayoría de los elementos. El plasma

está formado por iones positivos y electrones libres cuya carga neta es aproximadamente nula. El plasma es buen conductor de la electricidad.

El equipo de ICP-OES está formado principalmente por: el sistema de introducción de la muestra (nebulizadores), la antorcha (fuente de plasma), por un espectrómetro y por un detector. La antorcha generadora de plasma está formada por tres tubos de cuarzo concéntricos a través de los cuales fluye la muestra y la corriente de argón. Rodeando la parte superior de los tubos se encuentra la bobina de inducción, la cual está alimentada por un generador de radiofrecuencia (entre 4-50 MHz). La ionización del argón se inicia por medio de una chispa generada por la bobina de Tesla. Los iones y los electrones generados interactúan con el campo magnético de la bobina haciendo que los iones se muevan en trayectorias circulares. La temperatura que alcanza el plasma puede ser de hasta 10000 K. A continuación, la radiación emitida por los diferentes átomos es separada en el espectrofotómetro mediante una red de difracción. Finalmente, la radiación llega a los detectores.

En la tesis doctoral se ha empleado la técnica ICP-OES para caracterizar y determinar la estequiometría de los distintos sólidos sintetizados. El equipo utilizado para realizar las medidas es un equipo Perkin Elmer 4300, el cual está ubicado en los servicios técnicos de la Universidad de Alicante.

2.8.4. Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible

La espectroscopía ultravioleta-visible es una técnica que nos permite determinar la capacidad de un compuesto para absorber radiación en el espectro UV-vis. Cuando se irradia un material con radiación de entre 160 y 780 nm se produce la absorción de la radiación y su excitación. El resultado de la excitación es la promoción de electrones de la molécula a estados excitados más energéticos que su estado fundamental. A continuación, se produce la relajación de la molécula hasta su estado energético inicial. Los electrones que se excitan al absorber la radiación son los electrones de los enlaces. Por lo tanto, los distintos picos de absorción que aparezcan en el espectro se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. El espectro resultante de la absorción frente a la longitud de onda es característico de cada compuesto.^[19] La radiación absorbida se mide como la absorbancia (A) de la radiación y se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde I_t se corresponde con la intensidad de la radiación transmitida y I_0 con la intensidad de la radiación incidente. La técnica UV-vis se emplea principalmente para identificar grupos funcionales de moléculas orgánicas, cambios de color, determinación de metales en compuestos de coordinación y análisis de semiconductores principalmente. Los análisis pueden ser

cualitativos o cuantitativos. En esta tesis doctoral, los análisis UV-vis se han empleado para observar cambios de color en el óxido Mn_2O_3 cuando el material se oxida o se reduce.

El espectrofotómetro UV-vis está formado principalmente por: una fuente de radiación, un selector de la longitud de onda (monocromador o filtro), la cubeta donde se pone la muestra a analizar y el detector. Dependiendo del tipo de equipo, el selector de la longitud de onda puede ir entre la fuente de radiación y la muestra, o bien, entre la muestra y el detector. La última configuración se utiliza para espectrofotómetros multicanal, los cuales son capaces de realizar análisis simultáneos. El espectrofotómetro utilizado en la tesis doctoral es el espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC.

2.8.5. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía de infrarrojos es una técnica que sirve para identificar compuestos químicos a través de su espectro de absorción, emisión o reflexión. Cada sustancia posee un espectro característico. La técnica permite el análisis de sustancias en estado gaseoso, líquido o sólido. Normalmente, esta técnica se utiliza para analizar compuestos orgánicos. No obstante, también se puede utilizar para analizar compuestos inorgánicos. En nuestro caso, utilizaremos la técnica para observar el contenido de agua de los sólidos sintetizados (capítulo 5).^{[20],[21]}

La técnica se basa en el análisis de la radiación que se transmite como resultado de la absorción de la radiación de un compuesto determinado cuando se expone a radiación infrarroja. El tipo de radiación infrarroja empleada depende de la muestra y del tipo de medida a realizar. En las aplicaciones analíticas clásicas se utiliza la región del espectro infrarrojo cercano (0.78-2.5 μm) y el medio (2.5-50 μm). Para que una molécula sea capaz de absorber radiación IR se deben cumplir dos condiciones denominadas condiciones de resonancia para la luz no polarizada. Una de ellas es que la energía de los fotones infrarrojos debe ser igual a la diferencia de energía entre los estados vibracionales excitado y fundamental y la otra condición es que debe existir un cambio en el momento dipolar de la molécula. El espectro infrarrojo refleja los modos vibracionales de la sustancia que se analiza. Las vibraciones que se producen en una molécula pueden ser simétricas o asimétricas. Además, se distinguen dos categorías principales de vibración, las vibraciones de valencia (tensión y elongación) y vibraciones de deformación (torsión, flexión y tijera).

En un espectro de infrarrojo se suele representar la transmitancia frente a la frecuencia. La frecuencia a la que aparecen las bandas o picos en el espectro es característica de los diversos modos de vibración de la molécula. Los espectrómetros de infrarrojo están formados principalmente por: una fuente de radiación infrarroja, espejos, un monocromador y un detector. El espectrómetro de infrarrojo empleado en la tesis es un espectrómetro por transformada de Fourier modelo JASCO FTIR 4700.

2.9. Técnicas de caracterización electroquímica

Las técnicas de caracterización electroquímicas que se han utilizado en la tesis doctoral son la voltametría cíclica, la cronopotenciometría galvanostática (carga-descarga) y la espectroscopía de impedancia electroquímica. La configuración utilizada en todas ellas ha sido una configuración de tres electrodos, ya que de esta forma se puede caracterizar individualmente la respuesta electroquímica del electrodo de trabajo. Para ello, se utiliza un electrodo de referencia. La corriente que pasa a través del electrodo de referencia es despreciable debido a la elevada impedancia del potenciostato (figura 2.13.b). En una configuración de dos electrodos, la respuesta observada sería una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Por lo tanto, no se puede controlar específicamente el potencial de uno de los dos electrodos (figura 2.13.a).^[22] Normalmente, esta configuración se utiliza cuando la batería ya ha sido caracterizada.

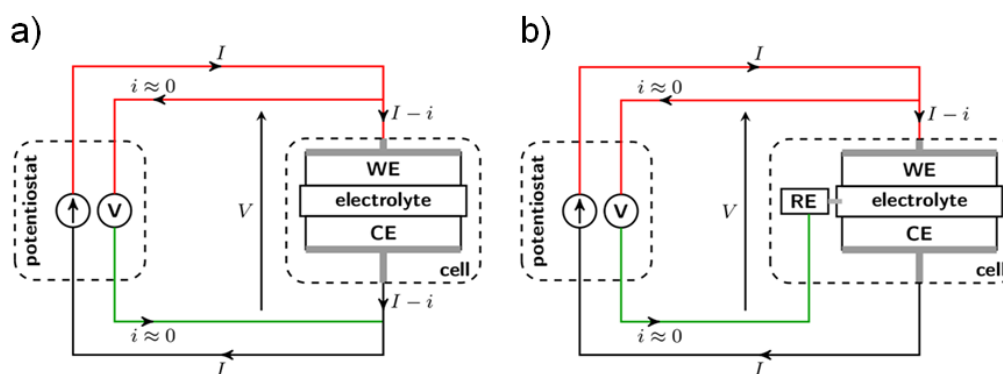


Figura 2.13. a) Esquema de una celda de dos electrodos. b) Esquema de una celda de tres electrodos.^[22]

El potenciostato-galvanostato es un equipo que permite controlar el potencial de un electrodo y medir la intensidad de corriente (o controlar la corriente y medir el potencial del electrodo). Las medidas electroquímicas en la tesis doctoral se han realizado con dos potenciostatos distintos. Las medidas en medio acuoso se han realizado con el potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT 30 equipado con módulo de impedancias y las medidas en medio orgánico se han realizado con el potenciostato ORIGALYS OGF-500 con módulo de impedancias. A continuación, se describe brevemente el fundamento y la aplicación de las técnicas electroquímicas empleadas en la tesis doctoral.

2.9.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es de gran importancia en el campo de la electroquímica, ya que es la técnica básica que se suele utilizar inicialmente en cualquier estudio de caracterización electroquímica. La información que se puede obtener de la voltametría cíclica es muy variada. Podemos obtener información tanto termodinámica como cinética de los procesos que tienen lugar en el sistema electroquímico sujeto a estudio. La información que nos interesa obtener de la voltametría cíclica en el ámbito de las baterías es la siguiente: los potenciales redox de las semirreacciones de oxidación-reducción, la ventana de potencial en la que el electrolito y los materiales electródicos (positivo y negativo) son estables, la velocidad de transferencia de carga y el tipo de proceso que tiene lugar (farádico, capacitivo o pseudocapacitivo). Una vez que conocemos estas cuatro características del sistema, potenciales, estabilidad, cinética y tipo de proceso, podremos ampliar el estudio electroquímico utilizando otras técnicas como, por ejemplo, la carga-descarga. De esta forma, podremos abordar el estudio de un material electródico de forma más eficaz, ya que la voltametría ofrece información importante acerca de las características de un sistema de manera rápida y sencilla.^[23]

El fundamento de la técnica consiste en variar de manera cíclica el potencial (respecto a un electrodo de referencia) de un electrodo de trabajo sumergido en una solución en reposo y medir la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. El potencial se varía de forma lineal desde un potencial inicial (E_1) hasta un potencial final (E_2) a una determinada velocidad de barrido. Una vez que se ha alcanzado el potencial E_2 , se invierte la dirección del barrido de potencial hasta que se alcanza de nuevo el potencial inicial (E_1). A esta forma de aplicar el potencial se conoce como barrido triangular de potencial (figura 2.14.a). La corriente medida se suele normalizar dividiendo la corriente entre el área geométrica del electrodo, obteniendo así el término de la densidad de corriente. En los voltagramas se representa la densidad de corriente frente al potencial (figura 2.14.b).

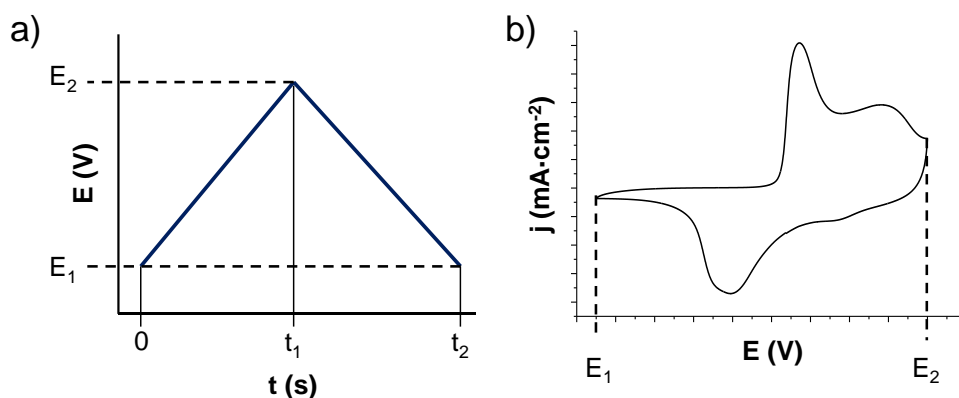


Figura 2.14. a) Barrido triangular de potencial. b) Esquema de un voltograma cíclico de un proceso redox cuasi-reversible.

La densidad de corriente medida puede tener contribuciones farádicas y no farádicas. Los procesos farádicos son aquellos en los que se producen reacciones redox de oxidación-reducción. La transferencia de carga se produce entre la disolución y la superficie del electrodo. Los procesos de oxidación-reducción están gobernados por la ley de Faraday (ec.2.4).

$$|J_F| = \left| \frac{dQ}{dt} \right| = n_e F \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_e F v \quad (\text{ec. 2.4})$$

donde J_F es la densidad de corriente farádica, Q es la carga asociada a la reacción redox, n son los moles que han reaccionado o se han producido, n_e es el número de electrones intercambiados por mol de reactivo o de producto y v es la velocidad de reacción por unidad de área. Como se puede observar en la ecuación de la ley de Faraday, la densidad de corriente farádica se puede relacionar directamente con la velocidad de reacción para procesos puramente farádicos.

En el caso de procesos no farádicos, no se produce una transferencia electrónica a través de la interfase electrolito-electrodo. La corriente observada en estos procesos se debe a la acumulación de carga en la doble capa electroquímica. La carga-descarga en estos casos se produce por fenómenos de adsorción-desorción de los iones del electrolito en la superficie del electrodo. En los procesos no farádicos se establece una relación lineal entre la densidad de corriente (J_c) y la velocidad de barrido (v) mediante la siguiente ecuación:

$$j_c = C \frac{dE}{dt} = C \cdot v \quad (\text{ec. 2.5})$$

Las densidades de corriente no farádicas pueden ser de dos tipos, corrientes puramente capacitivas y corrientes pseudocapacitivas. Las corrientes puramente capacitivas están asociadas únicamente a la carga-descarga de la doble capa mediante procesos de adsorción-desorción. En el caso de las corrientes pseudocapacitivas, las reacciones redox están ligadas a procesos de adsorción-desorción o a pares redox en superficie.

Las corrientes farádicas, capacitivas y pseudocapacitivas se pueden diferenciar entre sí a través de la morfología del voltograma y del efecto de la velocidad de barrido sobre la misma. Las corrientes farádicas suelen producirse en un rango relativamente estrecho de potencial, por lo que en el voltograma se observarán picos definidos siempre que la velocidad de barrido no sea lo suficientemente baja como para dar lugar a ondas (curvas estacionarias). Los voltogramas asociados a procesos capacitivos poseen una morfología rectangular, ya que, para una misma velocidad de barrido, la corriente es constante en un amplio rango de potenciales. En el caso de las densidades de corriente pseudocapacitivas, los voltogramas suelen ser simétricos, presentando picos bien definidos.

El potencial de un sistema electroquímico (E) viene descrito por la siguiente ecuación:

$$E = E_{eq} - vt + R(I_F + I_C) \quad (ec. 2.6)$$

donde I_F es la contribución farádica y I_C la contribución capacitiva de la corriente, E_{eq} el potencial de equilibrio, v la velocidad de barrido y t el tiempo.

2.9.2. Cronopotenciometría galvanostática: carga-descarga

La cronopotenciometría galvanostática es la técnica más empleada en la caracterización de baterías porque permite obtener información acerca de la capacidad del sistema, el voltaje al que se producen los procesos electroquímicos, la energía y potencia de la batería y la estabilidad con el número de ciclos.^[24]

La técnica consiste en aplicar un valor de corriente constante (positiva y negativa) entre dos límites de potencial escogidos. Si la corriente aplicada es positiva, el potencial irá aumentando hasta alcanzar el límite de potencial más positivo, es decir, el proceso que tendrá lugar será la carga. De otro modo, si la corriente que se aplica es negativa, el potencial disminuirá hasta alcanzar el límite de potencial más bajo escogido. A este proceso se le conoce como la descarga de la batería. La corriente se aplica entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La variación del potencial hacia valores más positivos o hacia valores menos positivos se produce idealmente por el agotamiento de los pares redox de la especie activa a un determinado potencial. Poniendo como ejemplo la especie activa M cuyos estados de oxidación son $+4, +3$ y $+2$, cuando la batería se descarga, ocurre el siguiente proceso: partiendo de la especie M^{4+} , cuando M^{4+} alcanza el potencial en el que tiene lugar la reducción a M^{3+} , el potencial se mantendrá constante hasta que toda la especie M^{4+} se transforme a M^{3+} . A continuación, el potencial seguirá disminuyendo hasta que se alcance el potencial en el que tiene lugar la reducción de M^{3+} a M^{2+} . Finalmente, cuando se alcanza el potencial límite, el signo de la corriente se invierte y comienza a producirse la carga del material.

La cronopotenciometría registra el potencial (o voltaje) frente al tiempo (figura 2.15). Algunos softwares permiten traducir directamente la representación voltaje frente a tiempo en capacidad frente al número de ciclos especificando la masa del material activo o la masa total del electrodo. La capacidad de los materiales se calcula multiplicando el tiempo empleado en la carga o en la descarga por la corriente seleccionada. El resultado de esta operación es la obtención de la carga que circula por el sistema. En el contexto de las baterías, las unidades que se emplean para expresar la capacidad de los materiales son $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Los gramos hacen referencia a la cantidad de material activo presente en el electrodo o a la masa total del electrodo. Por lo tanto, una vez calculada la carga, ésta se divide entre los gramos de material activo o los gramos totales del electrodo.

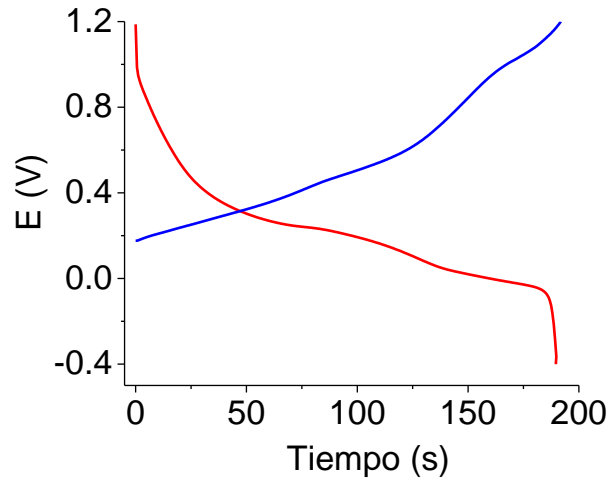


Figura 2.15. Esquema de una cronopotenciometría en el que se representa el proceso de carga (línea azul) y descarga (línea roja) de un electrodo. La ventana de potencial de la carga-descarga es (-0.4/1.2 V).

2.9.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica que proporciona información acerca de la estructura de la interfase electrolito/disolución, la cinética y los mecanismos de transferencia de carga que se producen en un sistema electroquímico. En el ámbito de las baterías esta técnica se utiliza para conseguir una caracterización completa del dispositivo.^{[25],[26]}

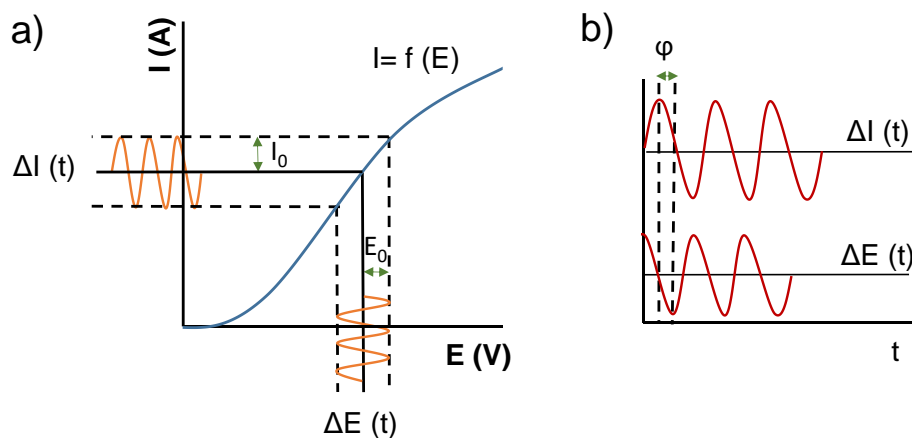


Figura 2.16. a) Observación gráfica de la perturbación de la corriente a causa de la aplicación de una perturbación de potencial en el sistema. b) Ondas sinusoidales para ΔE y ΔI en las que se muestra el cambio de fase que se produce entre ambas perturbaciones.

La técnica consiste en aplicar una pequeña perturbación de potencial con una amplitud (E_0) en un rango de frecuencias determinadas. El resultado de ello es la aparición de una señal de corriente sinusoidal de la misma frecuencia, pero de amplitud (I_0) y fase (φ) distintas a la perturbación del potencial (figura 2.16). La frecuencia angular (ω) se relaciona con la frecuencia (f) a través de la expresión $\omega = 2\pi f$. La perturbación del potencial sinusoidal (ΔE) en función del tiempo se puede expresar mediante la ecuación 2.7 y la perturbación de la corriente (ΔI) mediante la ecuación 2.8.

$$\Delta E(t) = E_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (\text{ec. 2.7})$$

$$\Delta I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (\text{ec. 2.8})$$

La resistencia en los circuitos de corriente alterna se conoce con el nombre de impedancia. De manera análoga a la ley de Ohm en los circuitos de corriente continua, se obtiene la siguiente expresión para los circuitos de corriente alterna:

$$\Delta E(t) = Z(t) \cdot \Delta I(t) \quad (\text{ec. 2.9})$$

$$Z(t) = \frac{\Delta E(t)}{\Delta I(t)} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (\text{ec. 2.10})$$

La forma más común de expresar la impedancia es mediante la siguiente expresión:

$$Z = Z_0 \cdot (\cos\varphi + i\text{sen}\varphi) = Z' + iZ'' \quad (\text{ec. 2.11})$$

donde i es el número imaginario ($i = \sqrt{-1}$), Z' es la parte real de la impedancia y Z'' es la parte imaginaria.

Para llevar a cabo experimentos de impedancia es necesario que el potencióstato tenga acoplado un módulo de impedancias. A este módulo se le conoce con el nombre de FRA ("Frequency Response Analyzer"). Las formas más habituales de representar los datos obtenidos en los experimentos de espectroscopia de impedancia son mediante el gráfico de Nyquist o el de Bode. En el gráfico de Bode, en el eje de abscisas se representa el rango de frecuencias utilizadas y en el eje de ordenadas el módulo de la impedancia. Por lo tanto, el gráfico contiene de manera explícita información del experimento. En el gráfico de Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia ($-Z''$) frente a la parte real (Z') y no contiene información de las condiciones en las que se ha llevado a cabo el experimento (figura 2.17.b).

En esta tesis doctoral, el tipo de gráfico escogido para representar los resultados proporcionados por la espectroscopia de impedancia electroquímica es el gráfico de Nyquist, ya que este tipo de representación permite obtener parámetros importantes de los procesos electroquímicos de forma sencilla como, por ejemplo, la resistencia del electrolito (R_e) y la

resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). Dependiendo de la morfología de la representación de Nyquist se puede observar si en un rango de frecuencias determinadas el proceso electroquímico está gobernado por transferencia de carga (semicírculo) o por difusión (zona lineal). El valor de la resistencia a la transferencia de carga se obtiene en la región de frecuencias elevadas extrapolando la semicircunferencia hasta que corte al eje Z' . El valor de la resistencia del electrolito está asociado al valor de impedancia real Z' en el límite de frecuencias altas. A mayor R_e , el semicírculo se desplazará hacia valores más altos de Z' (figura 2.17.b).

Utilizando la aproximación del circuito equivalente se pueden obtener de manera cuantitativa los parámetros más importantes que actúan en el sistema electroquímico (resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga y la capacidad de la doble capa). La aproximación consiste en intentar imitar el comportamiento del sistema real mediante una serie de elementos pasivos como: resistencias, condensadores, inductores, etc. Para una reacción electroquímica simple como, por ejemplo, la reducción de una especie ($O+ne \rightarrow R$), un circuito eléctrico equivalente habitual se muestra en la figura 2.17.a. Este circuito está formado por un circuito de Randles al que se le ha añadido un elemento de Warburg. Como se puede observar, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) se coloca en serie con respecto a la impedancia de Warburg (W). Además, en este circuito simple se considera que, junto a los procesos farádicos, la interfase viene caracterizada por una capacidad (C_{dc}), la cual se conecta en paralelo a la resistencia a la transferencia de carga y en serie a la resistencia del electrolito (figura 2.17.a). La impedancia de Warburg se asocia a la difusión de las especies en un plano semi-infinito. Cuando la resistencia a la transferencia de carga es próxima a cero, la impedancia total del sistema es igual a la impedancia de Warburg.

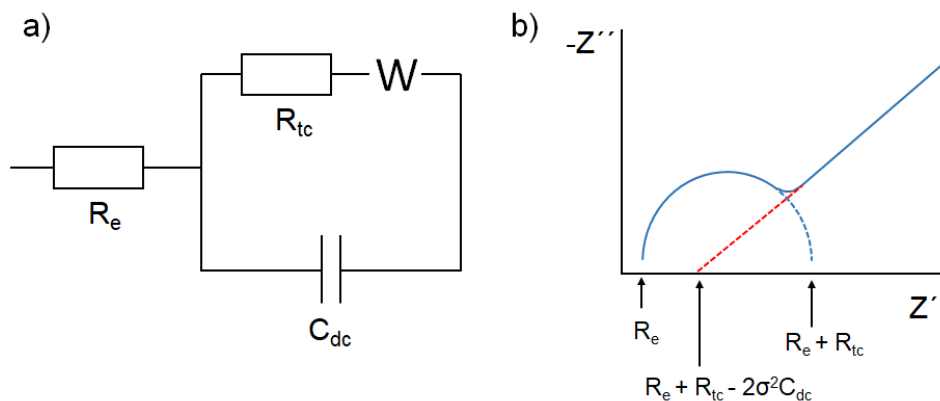


Figura 2.17. a) Circuito equivalente para un electrodo sobre el que ocurre un proceso electroquímico simple (circuito de Randles en el que se ha incluido la impedancia de Warburg). b) Representación teórica de Nyquist para el circuito a).

El software que se ha utilizado en la tesis doctoral para realizar el ajuste a un circuito equivalente es el *EIS spectrum Analyser*.^[27] El programa cuenta con cuatro tipos de algoritmos para realizar los ajustes y tres métodos de aproximación (compensación, paramétrica y de amplitud).

2.10. Técnicas acopladas

En el apartado de técnicas acopladas vamos a describir de forma resumida la manera y las condiciones en las que se realizaron los experimentos de espectroelectroquímica Raman y de espectroelectroquímica UV-vis. La finalidad de las técnicas acopladas es estudiar en mayor profundidad los procesos que ocurren en un sistema, ya que mediante estas técnicas se obtienen diferentes tipos de información. En la espectroelectroquímica Raman y en la espectroelectroquímica UV-vis se obtiene información espectroscópica de sistemas electroquímicos. En experimentos dinámicos se puede registrar la densidad de corriente frente al potencial y, simultáneamente, la señal de radiación que emite o absorbe una muestra al ser irradiada. Los dos tipos de señal obtenidas, electroquímica y espectroscópica, están relacionadas entre sí y aportan información muy valiosa que ayuda a entender los procesos que ocurren en un sistema electroquímico desde un punto de vista termodinámico, cinético y estructural. En los experimentos potencioestáticos, se registran los espectros cuando el potencial está fijo. Los fundamentos teóricos de cada técnica han sido descritos en apartados anteriores.

2.10.1. Espectroelectroquímica Raman

La espectroelectroquímica Raman es una técnica acoplada que se ha empleado con el objetivo de observar los cambios estructurales que se producen en función del potencial cuando un material se somete a ciclado electroquímico. Los materiales que se han estudiado en esta tesis doctoral mediante espectroelectroquímica Raman son la espinela $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$ y el $CaMn_{1.65}O_{4\pm\delta}$. El montaje experimental requiere de un potencioestado y un equipo de espectroscopía Raman (figura 2.18.a). El potencioestado utilizado es de la marca CH Instruments y el equipo Raman es un microscopio de la marca Jasco modelo NRS-5100. La celda empleada para realizar las medias electroquímicas se muestra en la figura 2.18.b y en 2.18.c. La celda está formada por tres partes principalmente, ellas son: dos piezas de teflón con cavidades para introducir los electrodos y la disolución de trabajo y una ventana de cuarzo a través de la cual pasa la radiación del láser y la radiación Raman resultante de la radiación de la muestra. Las dos piezas de teflón se ensamblan entre sí. En una de ellas se coloca el electrodo de trabajo a caracterizar y, en la otra pieza, la ventana de cuarzo. El sustrato sobre el que se deposita el material de interés es una barra de carbón vítreo de 3 mm de diámetro (0.07 cm² de área). El electrodo de referencia utilizado es un electrodo de Ag/AgCl/KCl(3M) y el contraelectrodo un hilo de platino (figura 2.18.b).

Las condiciones experimentales seleccionadas para realizar el análisis electroquímico mediante voltametría cíclica son: ventanas de potencial de (-0.4/1.0 V) para el MgMn_2O_4 y de (-0.43/1.2 V) para el Ca-400 y velocidad de barrido en ambos materiales de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales a los cuales se efectúan las medidas Raman (modo potencioestático) para el MgMn_2O_4 son: -0.4, 0.0, 0.6 y 1.0 V y para el Ca-400, -0.43 y 1.1 V. El número de ciclos voltamétricos realizados antes de las medidas depende del material utilizado. Las condiciones experimentales seleccionadas en el equipo de espectroscopía Raman son: láser de He-Ne (633 nm) y el tiempo de adquisición son 500 segundos para cada medida debido a la baja intensidad de la radiación Raman y a que los materiales estudiados son materiales oscuros. Previamente a la realización del experimento de espectroelectroquímica Raman, se purgó el electrolito utilizado con una corriente de nitrógeno durante 30 min.

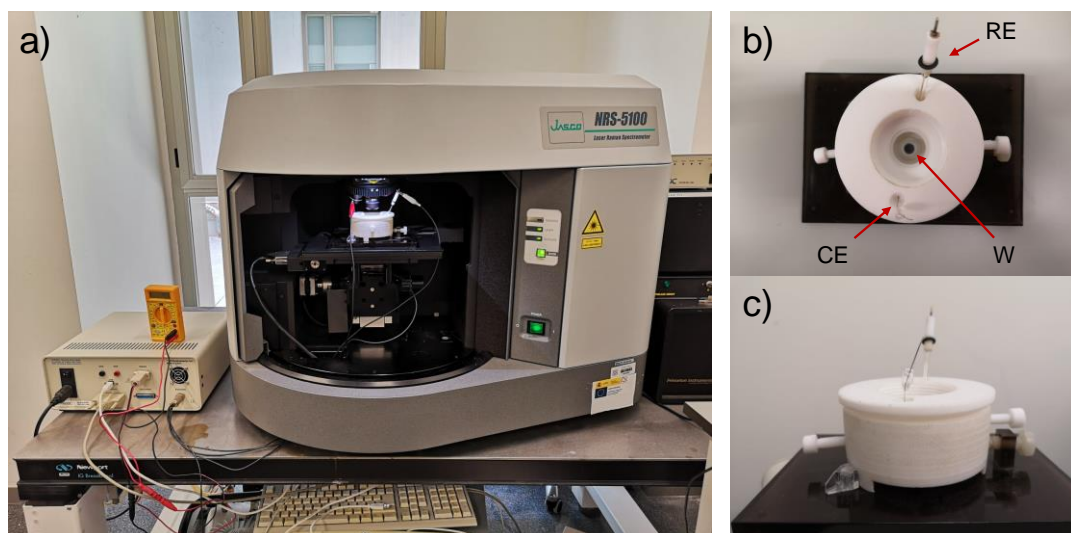


Figura 2.18. a) Montaje del experimento de espectroelectroquímica Raman. b) Vista en planta de la celda electroquímica empleada. c) Vista de perfil de la celda electroquímica.

2.10.2. Espectroelectroquímica ultravioleta-visible

La espectroelectroquímica ultravioleta-visible (UV-vis) se ha empleado en esta tesis doctoral con el objetivo de observar cambios en el espectro de absorción del sólido Mn_2O_3 en función del potencial cuando se somete a ciclos voltamétricos.^[28] Los óxidos de manganeso presentan distintas coloraciones en función del estado de oxidación del manganeso. Por lo tanto, la absorción de la radiación será distinta en función del potencial al que se encuentren. Además de observar cambios en el estado de oxidación del Mn_2O_3 , esta técnica también sirve para definir su ventana de estabilidad.

Para realizar los experimentos de espectroelectroquímica ultravioleta-visible se necesitan dos equipos, un potencioestato y un espectrómetro ultravioleta-visible. El potencioestato que se ha

utilizado es un micro-Autolab y el espectrómetro es el Shimadzu UV-2401PC. Antes de realizar los experimentos de absorbancia del material en función del potencial aplicado es necesario determinar la longitud de onda a la cual el material presenta la mayor diferencia en absorción entre los distintos estados de oxidación. Este experimento se lleva a cabo registrando un espectro entre 400 y 800 nm a determinados potenciales. La longitud de onda seleccionada es aquella en la que se produce una mayor diferencia en la absorción del material entre el estado oxidado y reducido. En nuestro caso, la longitud de onda seleccionada fue de 450 nm.

La celda espectroelectroquímica utilizada está formada por distintas piezas, entre ellas se encuentran: elementos de vidrio, una cubeta de cuarzo y tapones roscados de plástico (figura 2.19.a). Se puede decir que la celda está formada por dos partes principales. Una de ellas consta de un cuerpo de vidrio que contiene orificios para introducir el contraelectrodo (platino), el electrodo de referencia (Ag/AgCl/KCl(3M)) y el electrodo de trabajo (Mn_2O_3 depositado sobre FTO en capa fina), así como la entrada y salida de gases. La otra parte principal está formada por una cubeta de cuarzo en la que se aloja el electrodo de trabajo. Ambas partes se unen entre sí mediante un sistema de rosca (figura 2.19.b). Para acoplar la celda al equipo se utiliza un soporte metálico formado principalmente por una placa de acero inoxidable con un orificio en la parte central (figura 2.19.c). Previamente a la realización de las medidas de espectroelectroquímica UV-vis, el electrolito utilizado se purgó durante 30 min con nitrógeno.

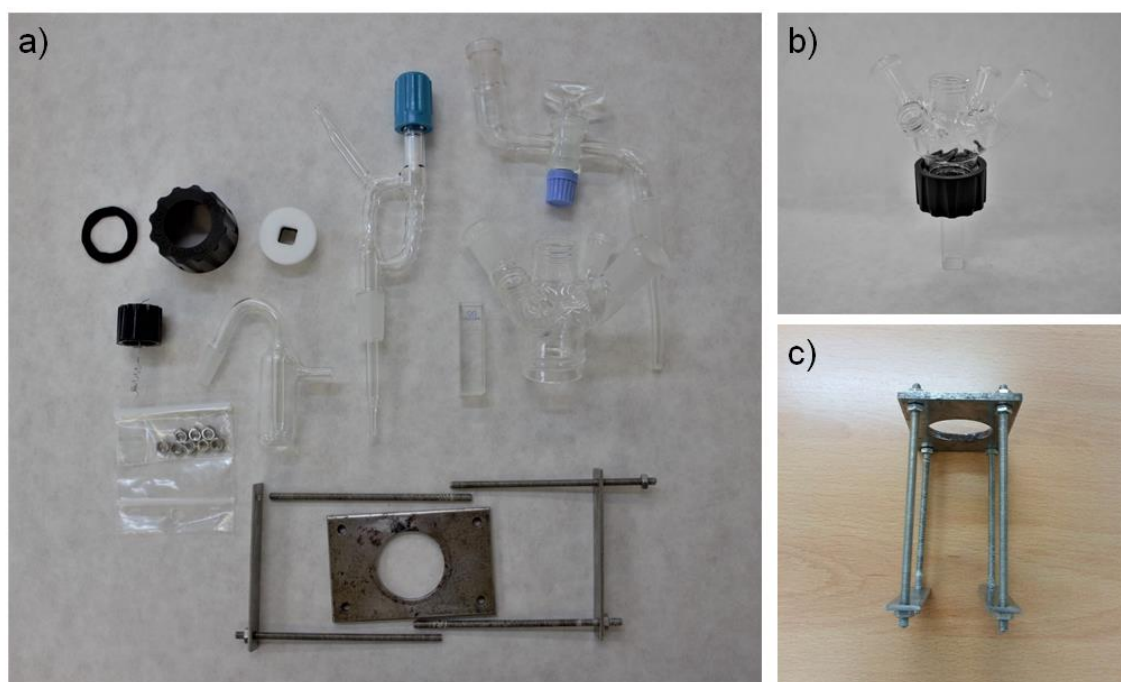


Figura 2.19. a) Distintas piezas que componen la celda electroquímica para realizar experimentos de espectroelectroquímica UV-vis. b) Partes principales de la celda electroquímica empleada. c) Soporte metálico que permite acoplar la celda a la cámara de muestra del equipo UV-vis.

2.11. Bibliografía

- [1] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *Mater. Horizons* **2016**, 3, 91.
- [2] J. Yin, A. B. Brady, E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 3665.
- [3] J. J. Zhang, J. W. Ning, X. J. Liu, Y. B. Pan, L. P. Huang, *Mater. Res. Bull.* **2003**, 38, 1249.
- [4] Y. Miyai, K. Ooi, S. Katoh, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 130, 535.
- [5] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer, New York, **2013**.
- [6] E. Scholz, *Karl Fisher Titration*, Springer, Berlin, **1984**.
- [7] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer, New York, **2011**.
- [8] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Pearson, Harlow, **2001**.
- [9] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, Springer, Berlin, **2003**.
- [10] P. J. Goodhew, F. J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor And Francis, London, **2001**.
- [11] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, Madrid, **2000**.
- [12] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, New York, **1985**.
- [13] W. Zhou, Z. Wang, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer Science, New York, **2007**.
- [14] R. D. Heidenreich, *Fundamentals of Transmission Electron Microscopy*, Interscience Publishers, **1964**.
- [15] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, Sussex, **2003**.
- [16] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* **1928**, 121, 501.
- [17] G. Turrel, J. Corset, *Raman Microscopy: Developments and Applications*, Elsevier, **1996**.
- [18] J. Nolte, *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, Wiley-VCH, New Jersey, **2003**.
- [19] T. Owen, *Fundamentals of UV-Vis Spectroscopy*, Hewlett Packard, Waldbronn, **1996**.
- [20] A. Subramanian, V. Prabhakar, L. Rodriguez-Saona, *Analytical Methods: Infrared Spectroscopy in Dairy Analysis*, Elsevier, **2016**.
- [21] J. M. Thompson, *Infrared Spectroscopy*, Pan Stanford, Singapore, **2018**.
- [22] R. Dugas, J. D. Forero-Saboya, A. Ponrouch, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 8613.
- [23] R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, London, **2011**.
- [24] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **2000**.
- [25] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*, Springer, New York, **2017**.
- [26] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, Wiley Interscience, New York, **2005**.
- [27] A. S. Bondarenko, G. A. Ragoisha, *Progress in Chemometrics Research*, Nova Science Publishers, New York, **2005**.
- [28] C. Miralles, R. Gómez, *Electrochem. commun.* **2019**, 106, 106512.

Capítulo 3

Cátodos de espinela de
magnesio y manganeso

3.1. Introducción.....	157
3.2. Caracterización.....	159
3.2.1. Difracción de rayos X.....	159
3.2.2. ICP-OES.....	161
3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	161
3.2.4. Espectroscopía Raman.....	162
3.3. Caracterización electroquímica de $MgMn_2O_4$ en $Mg(NO_3)_2$ (aq).....	163
3.3.1. $Mg(NO_3)_2$ frente a $MgCl_2$ como electrolito acuoso.....	163
3.3.2. Estudio de la inserción-desinserción de Mg en la estructura de la espinela.....	165
3.3.3. Análisis del proceso de inserción-desinserción de Mg.....	168
3.3.3.1. Análisis mediante espectroelectroquímica Raman.....	168
3.3.3.2. Análisis químico y estructural mediante XPS y DRX.....	171
3.3.3.3. Estudio de la morfología mediante FE-SEM.....	176
3.3.4. Estudio de la ciclabilidad de la espinela	178
3.3.5. Optimización de la respuesta electroquímica de $MgMn_2O_4$	182
3.3.5.1. Modificación de la espinela con Co o Ni.....	182
3.3.5.2. Sustratos carbonosos.....	187
3.4. Caracterización electroquímica de $MgMn_2O_4$ en $Ca(NO_3)_2$ (aq).....	190
3.4.1. Estudio de la inserción-desinserción de Ca	190
3.4.2. Estudio de la ciclabilidad.....	193
3.4.3. Efectos morfológicos y estructurales asociados al ciclado electroquímico.....	195
3.5. Comparación de la respuesta electroquímica de la espinela en las baterías de Mg y Ca.....	196
3.6. Discusión de los resultados.....	198
3.7. Conclusiones.....	201
3.8. Bibliografía.....	202

3.1. Introducción

La introducción de las baterías de magnesio en el mercado está todavía lejos de ser una realidad pese a que la investigación en este tipo de baterías comenzó aproximadamente hace 30 años. Esto se debe a la dificultad de combinar electrolitos que permitan, tanto el depósito/disolución de magnesio como la inserción del ion magnesio en la estructura catódica a potenciales lo suficientemente elevados como para alcanzar una densidad de energía competitiva con respecto a los otros tipos de baterías comerciales.^[1]

Centrándonos en los materiales catódicos, la inserción/desinserción del ion magnesio en las estructuras catódicas, tanto en medio orgánico como en medio acuoso, es difícil debido a su cinética lenta. Otra característica de los materiales catódicos para las baterías de magnesio es que poseen baja estabilidad con el número de ciclos. Hay pocos cátodos que muestren una actividad electroquímica razonable en electrolitos orgánicos, algunos de ellos son el V_2O_5 ^{[2],[3]}, MnO_2 ^{[4],[5]} y Mo_6S_8 . La fase de Chevrel (Mo_6S_8) es el único material que ha presentado buena ciclabilidad. Sin embargo, su proceso de síntesis es complicado y el potencial en el cual tienen lugar las semirreacciones redox es bajo, entre 1.0-1.3 V vs Mg^{2+}/Mg en medio orgánico.^[6]

La espinela $MgMn_2O_4$ ha atraído la atención de los investigadores como material catódico para las baterías basadas en magnesio debido a que su composición es similar al cátodo $LiMn_2O_4$ y a que posee buena capacidad teórica, $272 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. La espinela $MgMn_2O_4$ es particularmente interesante, ya que es un óxido, por lo que los potenciales a los cuales ocurren los procesos de inserción-desinserción son más positivos que en el caso de los sulfuros o seleniuros.^{[7],[8]} Además, se ha demostrado que la inserción-desinserción del ion magnesio ocurre en medio orgánico ($Mg(TFSI)_2$ ^[9] y $Mg(ClO_4)_2$ ^[10]) y en medio acuoso ($Mg(NO_3)_2$ ^[11], $MgCl_2$ ^[12] y $MgSO_4$ ^[13]). Sin embargo, la espinela $MgMn_2O_4$ muestra una rápida disminución de la capacidad con el número de ciclos en ambos medios. Algunas de las razones por las que se puede producir esta pérdida de capacidad son las siguientes:

1. Un cambio de fase durante el proceso de carga-descarga.^{[14],[15]} En el material Mn_3O_4 en medio acuoso, el cambio de fase se produce a causa de la disolución del material activo (manganeso).
2. Expansión de volumen en la estructura del sólido cuando el ion Mg se inserta/desinserta en la estructura. El cambio de volumen depende del ion que se inserta y de la estructura del material. Se ha calculado que para las espinelas de Mn el cambio de volumen no es despreciable.^[16]
3. Dificultad para extraer los iones insertados como consecuencia de la baja difusión del ion Mg a través de la estructura.^{[17],[18]}

Se han implementado diferentes estrategias para incrementar y estabilizar el comportamiento electroquímico de la estructura $MgMn_2O_4$. La mayoría de ellas buscan limitar la distorsión reticular con estructuras cúbicas^[19]. Estas estructuras pueden promoverse inhibiendo el efecto Jahn-Teller modificando/dopando^[20] o generando nanoestructuras de canal abierto 3-

D^[21]. Recientemente, se ha demostrado un ligero incremento en la retención de la capacidad y en la ciclabilidad de la espinela MgMn_2O_4 al doparla con átomos de Fe.^[22] Sin embargo, los resultados muestran que la capacidad en las espinelas sustituidas con Fe decae más rápidamente que en el caso de MgMn_2O_4 en los primeros ciclos.^[23] La espinela MgMn_2O_4 también se ha modificado con cobalto ($\text{MgCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) y níquel ($\text{MgNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$). No obstante, en estos dos casos las espinelas sintetizadas no presentan ventajas en términos de capacidad con respecto a la espinela MgMn_2O_4 .^[24] La introducción de rGO^[25] o nanotubos de carbono^[26] también induce una estabilización significativa de la capacidad.

En el caso de las baterías basadas en litio, se ha demostrado que el dopado de los materiales catódicos con metales de transición es una metodología prometedora para proporcionar estabilidad a la estructura impidiendo la disolución del Mn.^{[27],[28]} En la actualidad, existen diversos cátodos basados en la espinela de litio para las baterías de ion-litio en los que se ha adoptado la estrategia de la introducción de metales de transición en su estructura como, por ejemplo, en el caso del sólido $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ^[29] y más recientemente, en el del $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ^[30]. El enriquecimiento con níquel produce un aumento de la capacidad en la descarga.^[31]

Actualmente, se dispone de poca información experimental y fundamental sobre la influencia de la morfología inicial y su posible modificación en el proceso de inserción-desinserción del catión metálico en la estructura MgMn_2O_4 . Esta es una tarea urgente para poder progresar en el desarrollo de las baterías. Por ello, en este capítulo, nos hemos centrado en el estudio electroquímico de la espinela MgMn_2O_4 en medio acuoso, tanto para baterías basadas en magnesio como para baterías basadas en calcio. Las técnicas empleadas para estudiar la evolución estructural y morfológica del material con los ciclos sucesivos han sido la espectroelectroquímica Raman, la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Dada la rápida disminución de la capacidad de la espinela MgMn_2O_4 , hemos empleado dos estrategias distintas para intentar mejorar la respuesta electroquímica de la espinela para las baterías basadas en magnesio en medio acuoso. Estas estrategias son la introducción de cobalto o níquel en la estructura de la espinela y la utilización de sustratos carbonosos (Sigracet, Cotech, AvCarb, Toray, Al/C y grafito) en vez de sustratos metálicos como, por ejemplo, el titanio o el acero inoxidable. La modificación de la espinela MgMn_2O_4 con cobalto y níquel para las baterías de Mg ya ha sido descrita. La estrategia de los sustratos carbonos radica en la idea de que al ser materiales más flexibles que los metales, la acomodación de los cambios de volumen de la estructura puede ser mayor. Por lo tanto, la pérdida de capacidad asociada a la pérdida de conexión eléctrica de la estructura catódica con el sustrato a causa de cambios de volumen en la estructura se podría reducir. En el caso de las baterías basadas en calcio, se ha empleado la estructura MgMn_2O_4 para su estudio en medio acuoso con el objetivo de establecer comparaciones entre los dos cationes (magnesio y calcio).

El capítulo lo hemos dividido en 4 secciones principales, ellas son: la caracterización estructural y química de la espinela y la espinela modificada con cobalto y níquel; la caracterización electroquímica de la espinela MgMn_2O_4 para las baterías de magnesio en medio acuoso; la caracterización en medio acuoso de la espinela MgMn_2O_4 para las baterías basadas en calcio y la comparación entre la respuesta electroquímica de la espinela en las baterías de magnesio y las de calcio.

3.2. Caracterización

La caracterización estructural de la espinela MgMn_2O_4 y la espinela MgMn_2O_4 modificada con cobalto o con níquel sintetizadas con base en el método Pechini^[32] se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), ICP-OES, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía Raman.

3.2.1. Difracción de rayos X

En la figura 3.1 se observan los picos característicos de la espinela MgMn_2O_4 y la espinela modificada con cobalto y níquel. Se conoce que, a temperatura ambiente y a baja presión, la espinela MgMn_2O_4 cristaliza en la fase tetragonal debido al efecto de Jahn-Teller. El efecto de Jahn-Teller se produce en la estructura MgMn_2O_4 por la presencia de átomos de manganeso en el estado de oxidación (III). El grado de inversión de la espinela sintetizada es muy bajo, ya que la relación entre las intensidades de los picos de difracción (101) y (211) es alta (1.73).^[33] En la figura 3.1.a se muestra el difractograma de la espinela tetragonal MgMn_2O_4 , mientras que en las figuras 3.1.b y 3.1.c se muestran los de la espinela modificada con cobalto y níquel. Los difractogramas obtenidos se corresponden con las estructuras MgCoMnO_4 y MgNiMnO_4 respectivamente. El sistema cristalino en el que cristaliza la estructura MgCoMnO_4 es tetragonal, pero cercano al sistema cúbico, ya que el parámetro de red c es muy parecido a los parámetros a y b (a : 8.30, b : 8.30 y c : 8.46). En el caso de la espinela sin modificar, MgMn_2O_4 , la estructura es marcadamente tetragonal debido a que los parámetros a y b tienen valores cercanos a la mitad del valor de c (a : 5.727, b : 5.727 y c : 9.284). El sistema cristalino de la estructura MgNiMnO_4 es cúbico ($a=b=c=8.332$).

En la figura 3.1.d se muestra la comparación entre los difractogramas de la espinela y la espinela modificada con cobalto o níquel. Como se puede observar, los materiales sintetizados presentan bajo grado de cristalización porque los picos de difracción son anchos y en la zona de ángulos bajos se observa un aumento de la señal.

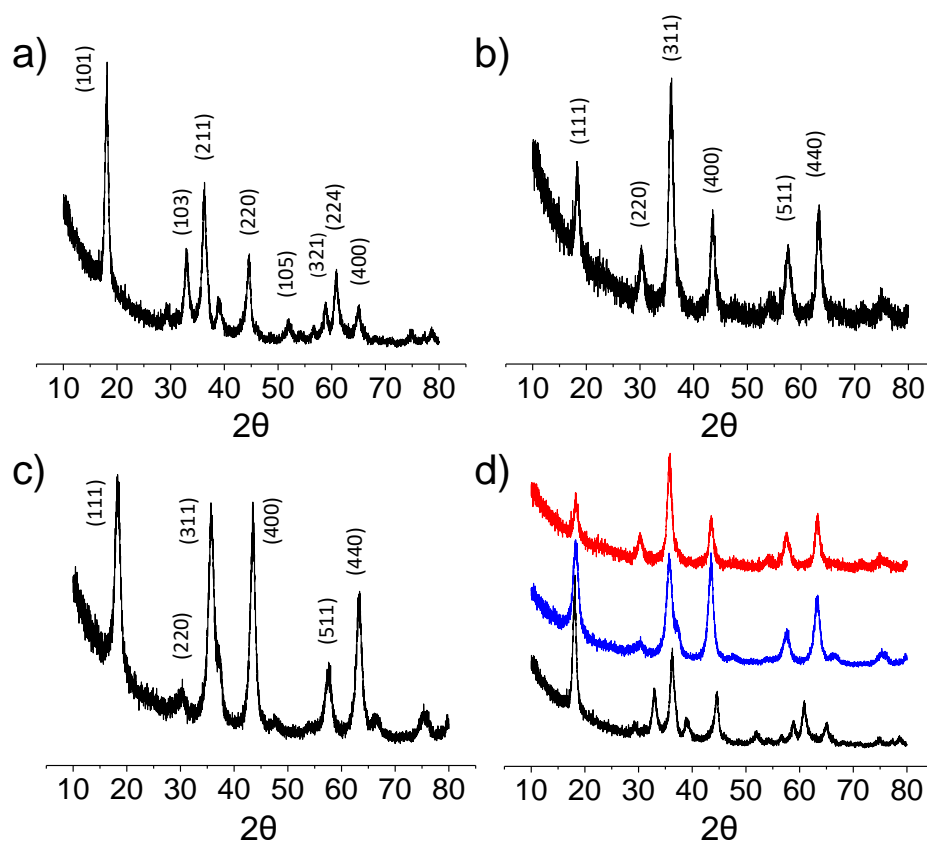


Figura 3.1. Difractogramas de la espinela y la espinela modificada con cobalto o níquel de muestras en polvo. a) MgMn_2O_4 . b) MgCoMnO_4 . c) MgNiMnO_4 . d) Comparación entre MgMn_2O_4 (línea negra), MgCoMnO_4 (línea roja) y MgNiMnO_4 (línea azul).

El cambio de sistema cristalino de tetragonal a cúbico observado en la espinela modificada con níquel ha sido reportado por otros autores. Banu y col. han demostrado que la estructura MgMn_2O_4 tetragonal con grupo espacial $I4_1/amd$ cambia a la espinela cúbica de grupo espacial $Fd-3m$ cuando se introduce níquel en la estructura.^[24] En el caso del cobalto, también se produce el cambio de sistema cristalino de tetragonal a cúbico.^[34] En nuestro caso, esta transformación no es completa, ya que el sistema obtenido es tetragonal (aunque cercano a cúbico). No obstante, esta conclusión está condicionada por la falta de precisión en el análisis del difractograma a causa de la anchura de los picos. En todo caso, podemos decir que los difractogramas obtenidos concuerdan con los resultados obtenidos en bibliografía.

3.2.2. ICP-OES

Dado que la estequiometría de las espinelas que contienen manganeso es muy variada, hemos empleado la técnica ICP-OES para conocer la estequiometría exacta de los materiales sintetizados. En la tabla 3.1 se recogen las razones Mn/Mg, Co/Mg y Ni/Mg obtenidas a partir de los datos proporcionados por los análisis ICP-OES.

Tabla 3.1. Razones molares calculadas a partir de los resultados ICP-OES de muestras de MgMn_2O_4 y de espinela modificada con Co o Ni en polvo.

Material	Razones molares			Estequiometría
	Mn/Mg	Co/Mg	Ni/Mg	
MgMn_2O_4	2.36	-	-	$\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$
MgCoMnO_4	1.252	0.714	-	$\text{MgCo}_{0.71}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_{4\pm\delta}$
MgNiCoO_4	1.337	-	0.728	$\text{MgNi}_{0.73}\text{Mn}_{1.34}\text{O}_{4\pm\delta}$

Las estequiometrías obtenidas mediante el análisis ICP-OES son: $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$, $\text{MgCo}_{0.71}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_{4\pm\delta}$ y $\text{MgNi}_{0.73}\text{Mn}_{1.34}\text{O}_{4\pm\delta}$. Cabe destacar que los picos de difracción de los difractogramas de la figura 3.1 se han asignado a las estructuras MgMn_2O_4 , MgCoMnO_4 y MgNiMnO_4 en vez de a las estructuras con su estequiometría real. Este hecho se debe a que el difractograma no es lo suficientemente sensible como para diferenciar entre unas estructuras y otras y a que los cambios de estequiometría no suponen necesariamente cambios estructurales. En esta tesis doctoral nos referiremos a la estructura $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ como MgMn_2O_4 , a la estructura $\text{MgCo}_{0.71}\text{Mn}_{1.25}\text{O}_{4\pm\delta}$ como $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y a la estructura $\text{MgNi}_{0.73}\text{Mn}_{1.34}\text{O}_{4\pm\delta}$ como $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

La morfología de las partículas de MgMn_2O_4 y las partículas de MgMn_2O_4 modificada con cobalto o níquel sintetizadas mediante el método Pechini es cuasi-esférica (figura 3.2). Como se puede observar en los histogramas de las distintas estructuras, la distribución de tamaños de las partículas es amplia. En el caso de la espinela MgMn_2O_4 , el tamaño promedio de las partículas es de 16 nm, aunque podemos encontrar partículas en un rango de tamaño entre 10 y 20 nm. En el caso de la espinela MgMn_2O_4 modificada con cobalto o níquel sucede lo mismo. En la espinela modificada con cobalto ($\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$), el tamaño promedio de las partículas es de 7.0 nm y el rango de tamaño se mueve entre 3 y 13 nm. En la espinela modificada con níquel, el tamaño promedio es de 12 nm y el rango de tamaño se mueve entre 6 y 19 nm.

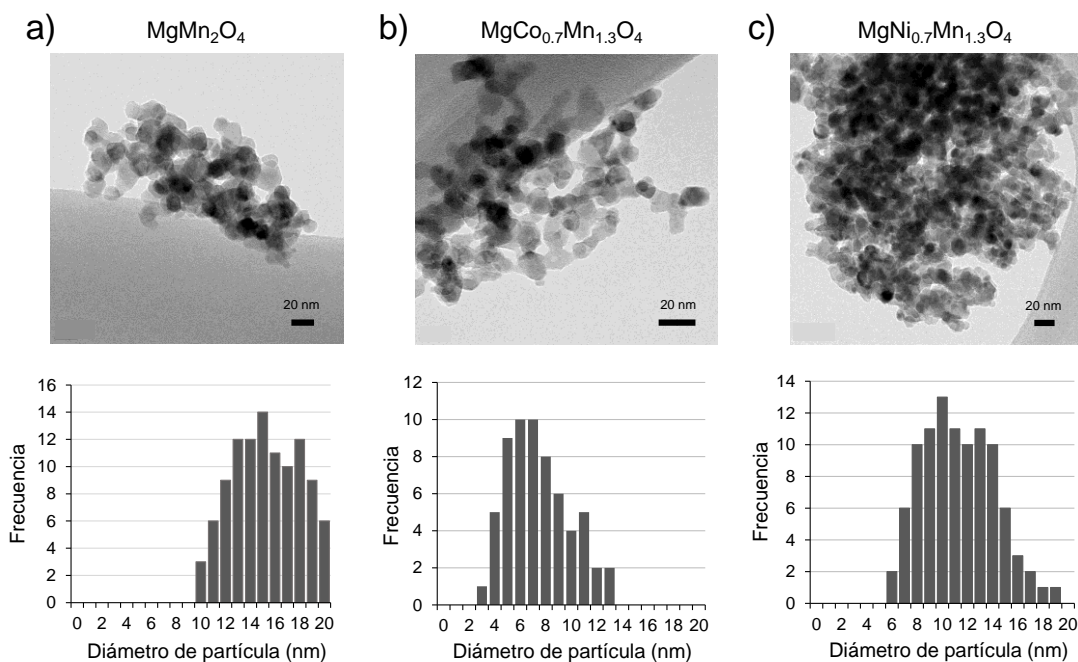


Figura 3.2. Imágenes TEM e histogramas de MgMn_2O_4 y de las espinelas modificadas con Co o con Ni. a) MgMn_2O_4 . b) $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. c) $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$.

3.2.4. Espectroscopía Raman

En la figura 3.3 se muestra el espectro Raman de polvos de MgMn_2O_4 en el que se observa tres bandas Raman principales a 295 cm^{-1} , 354 cm^{-1} y 652 cm^{-1} . En la espinela modificada con cobalto, la señal Raman posee poca intensidad y el pico a 652 cm^{-1} de la espinela MgMn_2O_4 se desplaza hacia valores más bajos, a 635 cm^{-1} . En la espinela modificada con níquel, se observa principalmente dos picos, uno a 522 cm^{-1} y otro a 626 cm^{-1} . En las espinelas modificadas con cobalto o níquel, los picos a 295 y a 354 cm^{-1} apenas se observan.

En general, los espectros resultantes coinciden con los espectros Raman obtenidos en el artículo publicado por Banu y col. En nuestro caso, el espectro Raman de la estructura $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ está menos definido que los espectros de las estructuras MgMn_2O_4 y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. Además, la intensidad y la posición de las bandas principales de la estructura de la espinela y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ no coinciden entre sí como sucede en el caso del artículo de Banu y col. [24] La banda situada a 652 cm^{-1} en la espinela se asocia con el modo de vibración A_{1g} . El desplazamiento hacia un número de onda menor de este modo en la espinela modificada con níquel (626 cm^{-1}) y con cobalto (635 cm^{-1}) con respecto a la posición de la banda de la espinela (652 cm^{-1}) indica que se produce un ligero aumento en el estado de oxidación promedio del manganeso.[35]

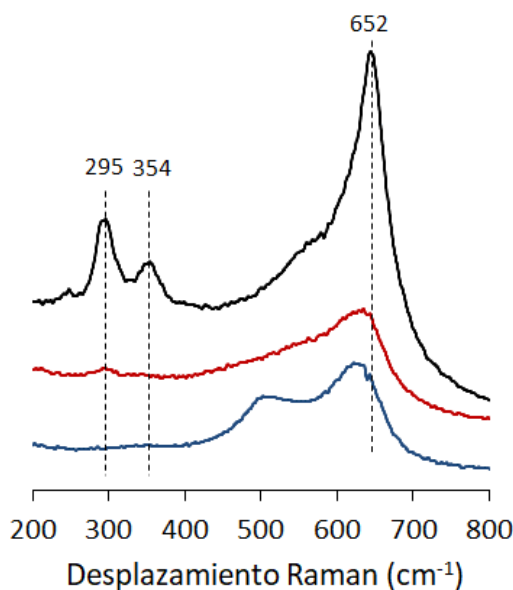


Figura 3.3. Espectros Raman de polvos de los sólidos MgMn_2O_4 (línea negra), $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ (línea roja) y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ (línea azul).

3.3. Caracterización electroquímica de MgMn_2O_4 en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (aq)

La caracterización electroquímica de la espinela se ha dividido en cinco apartados. En ellos, se estudia el tipo de electrolito más conveniente para realizar las medidas electroquímicas, la inserción-desinserción de Mg, la influencia estructural, química y morfológica de la inserción-desinserción del catión, la ciclabilidad del material y la optimización de la respuesta electroquímica de la espinela.

3.3.1. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ frente a MgCl_2 como electrolito acuoso

En primer lugar, para elegir qué tipo de electrolito es el más conveniente para realizar el estudio del comportamiento electroquímico de la espinela como cátodo para baterías de magnesio, se ha comparado la respuesta de la espinela utilizando dos sales de magnesio distintas, el MgCl_2 y el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Un aspecto importante a tener en cuenta es la concentración de la sal, ya que ésta afecta a la conductividad y a la viscosidad del electrolito. En el caso de MgCl_2 hemos optado por una concentración de 0.4 M, la cual es cercana a su máxima solubilidad en medio acuoso (~ 0.5 M MgCl_2). El transporte de los iones a la superficie del cátodo mejora al aumentar la concentración de la especie que se inserta en la estructura. Por ello, en el electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ hemos optado por una concentración de 1.0 M.

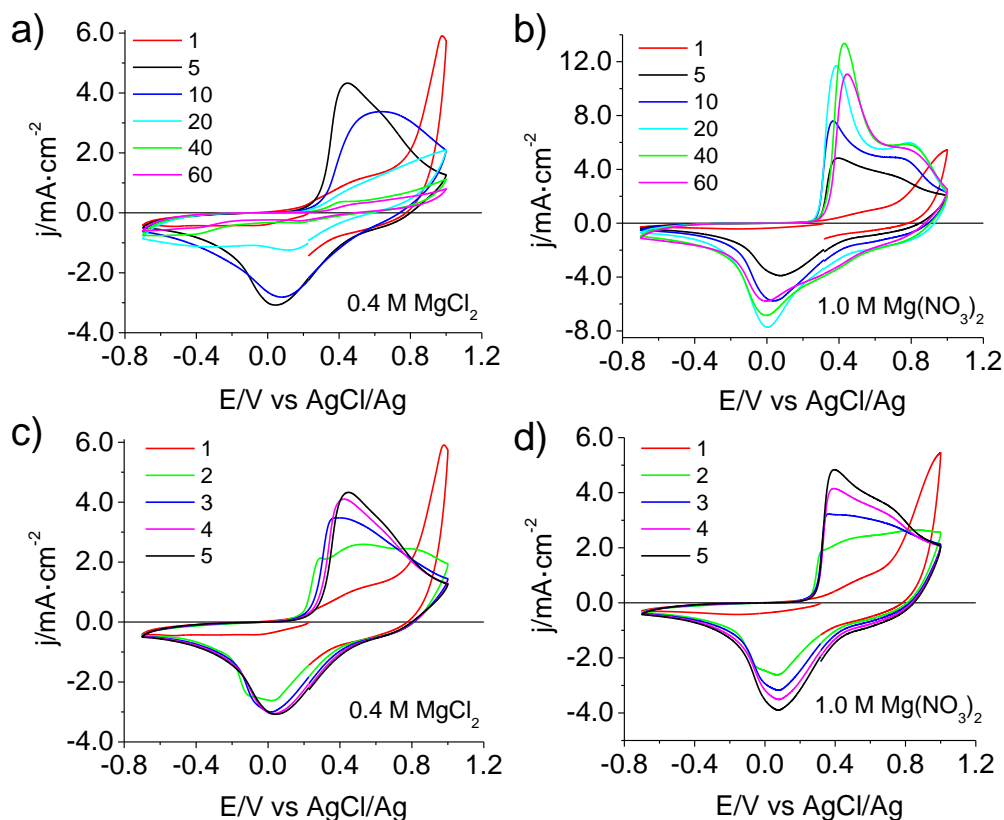


Figura 3.4. Voltagramas cíclicos de electrodos de MgMn_2O_4 realizados en los electrolitos MgCl_2 y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. a) y c) 0.4 M MgCl_2 . b) y d) $1.0 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$. Velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Masa de material activo por electrodo: $1.8\text{-}2.0 \text{ mg}$. Los electrodos están soportados sobre un sustrato de titanio.

Como se puede observar en la figura 3.4, el perfil voltamétrico del electrodo de espinela presenta la misma morfología utilizando una sal u otra. La diferencia entre ambos electrolitos se encuentra en la densidad de corriente y en la retención de la capacidad con el número de ciclos. En el primer ciclo, se produce una oxidación del material en ambos electrolitos a un sobrepotencial mayor que los picos anódicos observados en los ciclos 2, 3, 4 y 5 (figura 3.4.c y 3.4.d). La oxidación en el primer ciclo la asociamos a un proceso anódico de activación de la espinela cuyo resultado es una reestructuración del material. Este hecho se demuestra en las siguientes secciones del capítulo. La activación observada ha sido descrita por otros autores en medio acuoso.^[11] Una vez finalizado el primer ciclo, la capacidad comienza a aumentar progresivamente en ambos electrolitos.

En los voltagramas se observan principalmente dos picos, uno anódico y otro catódico. En el caso del electrolito 0.4 M MgCl_2 , el pico anódico se sitúa a 0.45 V y el pico catódico a 0.04 V . En el electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, el pico anódico se sitúa a 0.39 V y el catódico a 0.07 V . En cuanto a la capacidad, se observa que en el electrolito formado por la sal MgCl_2 la capacidad del material comienza a disminuir a partir del ciclo 5 (figura 3.4.a), mientras que en el electrolito formado por $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, la capacidad no decrece hasta el ciclo 33 (figura 3.4.b). Además, en el electrolito

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en el ciclo 60 se siguen observando los picos anódicos y catódicos característicos de la espinela. Sin embargo, en el caso de la sal MgCl_2 , el voltagrama pierde su morfología (figura 3.4.a). Por ello, podemos decir que el electrolito que presenta mejores prestaciones para el estudio de la espinela en medio acuoso es el formado por la sal $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Además de presentar mayor capacidad y retención de la capacidad, el nitrato no es una sal corrosiva. Por lo tanto, la estabilidad del sustrato en este medio se verá favorecida. Los electrolitos que contienen aniones cloruro presentan un carácter altamente corrosivo porque producen daños en forma de picaduras en la superficie de los metales.^{[36],[37]} Por ello, este tipo de electrolitos son menos deseables para formar una batería.

El resultado obtenido está respaldado por otras investigaciones en las que se estudia la influencia de distintas sales de magnesio y su concentración en la respuesta electroquímica de los materiales sujetos a estudio en medio acuoso.^{[38],[39]} En el estudio llevado a cabo por Zhang y col. se demuestra que el coeficiente de difusión del Mg en el electrolito formado por $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ es mayor y la resistencia a la transferencia de carga es menor que en los electrolitos formados por las sales MgCl_2 y MgSO_4 . Además, en los experimentos de carga-descarga en los que se utiliza el material MnO_2 como electrodo de trabajo se observa que el electrolito en el que se obtiene mejor retención de la capacidad es en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.^[39]

A lo largo de esta tesis doctoral, se ha escogido la sal $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como electrolito en medio acuoso para estudiar la respuesta electroquímica de los materiales catódicos para las baterías de magnesio, ya que es la sal que proporciona mejores propiedades electroquímicas y no es corrosiva.

3.3.2. Estudio de la inserción/desinserción de Mg en la estructura de la espinela

El estudio de la inserción/desinserción de magnesio en medio acuoso se ha realizado mediante voltametría cíclica y análisis XPS. En primer lugar, se han registrado voltagramas cíclicos a dos concentraciones diferentes de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para observar los cambios que se producen en la respuesta electroquímica de la espinela a causa del aumento de la concentración de magnesio. Las concentraciones empleadas son 1.0 y 3.0 M. Como se puede observar en la figura 3.5, cuando la concentración de Mg aumenta, también lo hace el potencial al que se produce el proceso redox, lo que es consistente con un comportamiento Nernstiano. El aumento de potencial de los procesos farádicos al incrementar la concentración de magnesio es una evidencia indirecta de que se está produciendo la inserción de Mg en la estructura de la espinela MgMn_2O_4 . Además, el aumento de la concentración provoca un aumento en la definición de los procesos farádicos.

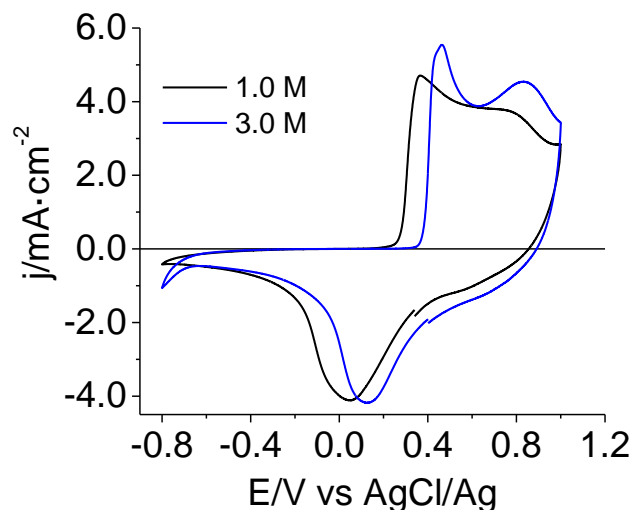


Figura 3.5. Voltagramas cíclicos de un electrodo de MgMn_2O_4 medido en 1.0 M y 3.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en el ciclo 13 y ciclo 16, respectivamente. Velocidad de barrido: $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Masa de material activo: 1.8-2.0 mg. La espinela está soportada sobre un sustrato de titanio.

Dado que las medidas electroquímicas no tienen especificidad química, para demostrar la inserción de Mg en la estructura de la espinela hace falta emplear otro tipo de técnica como, por ejemplo, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El tratamiento de los resultados XPS en la estructura MgMn_2O_4 en medio acuoso se ha llevado a cabo analizando las transiciones Mg 1s y Mn 2p cuando el electrodo de MgMn_2O_4 se reduce a -0.7 V, se oxida a 1.0 V y cuando no se trata electroquímicamente. En la tabla 3.2 podemos observar la razón Mg/Mn en cada caso incluyendo el análisis superficial y en profundidad después del decapado. El decapado realizado es de aproximadamente 20 nm. La razón Mg/Mn se calcula dividiendo el porcentaje atómico total de Mg 1s entre el porcentaje atómico total de Mn 2p para cada estado del electrodo (reducido, oxidado y sin tratar electroquímicamente).

Los resultados de la tabla 3.2 demuestran que el magnesio se inserta en la espinela, ya que la razón Mg/Mn cuando se reduce (inserción de Mg) es mucho mayor que cuando se oxida (desinserción de Mg). Esta tendencia se observa en el análisis superficial y en el decapado. Después del decapado, la razón Mg/Mn en el estado oxidado y reducido mantienen tendencias contrarias, en el electrodo reducido la razón Mg/Mn disminuye y en el electrodo oxidado aumenta. Esta tendencia es lógica si se tiene en cuenta las razones iniciales de Mg/Mn de la espinela sin tratar electroquímicamente y la cinética de difusión del Mg a través de la espinela. Cuando el Mg se inserta, lo hace en mayor proporción en la superficie de la partícula que en zonas más próximas al seno de la partícula. En el caso de la oxidación, la razón Mg/Mn será menor en la superficie que en las zonas más alejadas de la superficie. En ambos casos, la diferencia entre las razones Mg/Mn en el análisis superficial y en el decapado se deben al factor de la cinética de difusión del Mg a través de la estructura. Cabe destacar que, en el experimento XPS, también se observa la deficiencia de Mg en la espinela sintetizada ($\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$), al igual que en el caso

del análisis ICP-OES, ya que la razón Mg/Mn es de 0.42 en el análisis superficial. No obstante, en el análisis en profundidad, se observa un exceso de Mg. El análisis XPS junto con las voltametrías cíclicas a distintas concentraciones de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ demuestran que la inserción-desinserción de Mg^{2+} en la estructura de la espinela $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ tiene lugar.

Tabla 3.2. Razones Mg/Mn obtenidas en el análisis XPS superficial y en profundidad para electrodos de MgMn_2O_4 en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Estado de la Espinela	Mg/Mn Superficial	Mg/Mn Decapado
Reducida	0.96	0.78
Sin tratar	0.42	0.54
Oxidada	0.16	0.27

La demostración de la inserción-desinserción de magnesio en la estructura de la espinela se ha observado en otros estudios publicados previamente a la realización de estos experimentos. No obstante, el conocimiento que tenemos actualmente sobre la naturaleza del proceso de inserción-desinserción es limitado porque se desconoce, para la mayoría de los electrolitos empleados, si el Mg se desolvata cuando se inserta en la estructura o si se inserta junto con su esfera de coordinación, o con parte de ella, tanto en medio acuoso como en medio orgánico.^[3] Además, desconocemos la reversibilidad estructural de la espinela con el número de ciclos cuando se produce la inserción-desinserción de magnesio debido a que la literatura es poco clara en ese aspecto. Algunos artículos muestran que en medio orgánico la espinela preserva su estructura después de someterla a un determinado número de ciclos.^{[40],[41]} En 1.0 M $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, se ha observado que la estructura de la espinela tetragonal se preserva durante el ciclado electroquímico. No obstante, se observan cambios en el entorno electrónico del Mn en el estado oxidado y reducido mediante la técnica XPS.^[42] En el estudio de la espinela en el electrolito 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ realizado por Cabello y col., se ha observado mediante DRX que, al oxidar la espinela en la primera carga, la estructura MgMn_2O_4 se preserva. Únicamente se produce una ligera contracción de su celda unidad. En medio orgánico (0.5 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{EC}:\text{DEC}$), la espinela MgMn_2O_4 también conserva su estructura. Al igual que sucede en medio acuoso, también se produce una contracción de su celda unidad.^[11] Algunos artículos en medio orgánico han observado que el Mg^{2+} se inserta en las posiciones 16c de la espinela dando como resultado la formación de una estructura tipo NaCl en la superficie de las partículas. Las estructuras resultantes son MgO y MnO.^{[43],[9]} Esta evolución estructural desde la fase de la espinela a la fase tipo NaCl cuando se produce la inserción de magnesio se ha observado para otro tipo de espinelas como, por ejemplo, ZnCo_2O_4 y ZnFe_2O_4 . En el caso de estas espinelas, también se ha observado que el cambio de la fase desde la estructura tipo NaCl a la fase espinela se produce de forma reversible cuando las estructuras se cargan a 150°C en un líquido iónico.

La presencia del zinc estabiliza la estructura de la espinela, ya que el Zn^{2+} prefiere situarse en las posiciones tetraédricas.^[44]

Sin embargo, hasta la fecha actual, no se ha realizado ningún estudio in-situ sobre la reversibilidad estructural de la espinela $MgMn_2O_4$ para las baterías de magnesio. Debido a ello, en esta tesis doctoral hemos realizado experimentos de espectroelectroquímica Raman para obtener más información sobre cómo afecta a nivel estructural la inserción-desinserción del Mg en la espinela $MgMn_2O_4$. Además, también se han realizado experimentos mediante DRX y XPS en el estado reducido y oxidado de la espinela para observar los posibles cambios y si es posible que se produzcan coinserciones en la estructura.

3.3.3. Análisis del proceso de inserción-desinserción de Mg

El análisis estructural y morfológico de la espinela $MgMn_2O_4$ cuando se produce el proceso de inserción-desinserción de Mg se ha llevado a cabo mediante espectroelectroquímica Raman, DRX, XPS y FE-SEM. A continuación, se exponen los resultados obtenidos de cada técnica.

3.3.3.1. Análisis mediante espectroelectroquímica Raman

La espectroelectroquímica Raman es una técnica que nos permite realizar al mismo tiempo un experimento electroquímico y un experimento espectroscópico. La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva y es muy sensible a los cambios en el espaciado interlaminar de la estructura. Por lo tanto, es una herramienta muy útil para estudiar las reacciones de inserción/desinserción de iones metálicos en las estructuras sólidas. La técnica Raman puede proporcionar información sobre la reversibilidad estructural de los procesos de inserción/desinserción de magnesio. Además, presenta la ventaja de que no es una técnica muy sensible a la cristalinidad de los sólidos, pudiendo así estudiar el proceso de inserción/desinserción de los iones metálicos sin que la cristalinidad de la muestra sea una limitación importante, como ocurre en el caso del análisis mediante DRX.

La estructura $MgMn_2O_4$ presenta tres dificultades principales para analizarla mediante espectroscopía Raman. La primera de ellas es que no se espera que la actividad Raman de la estructura sea elevada, ya que es bien sabido que los óxidos de manganeso (MnO_x) presentan baja actividad Raman. Debido a ello, los picos que aparecen en el espectro son débiles y de baja intensidad. La segunda desventaja es que los sólidos MnO_x son sensibles al rayo láser. Por lo tanto, la elección del láser, la potencia del láser empleada y el tiempo de exposición juegan un papel muy importante a la hora de realizar medidas representativas. No obstante, nuestros experimentos se realizan en una celda electroquímica en la que la dirección del haz tiene que atravesar la ventana de cuarzo y la disolución acuosa. Por lo tanto, la conservación de la muestra mejora con respecto a los experimentos realizados en el método Raman normal porque la

potencia del láser que llega a la muestra es bastante más baja.^[45] La tercera desventaja es que el sólido MgMn_2O_4 es de color negro. La alta capacidad de absorción de los fotones visibles en esta estructura hace que la intensidad de la luz retrodispersada sea muy pequeña.

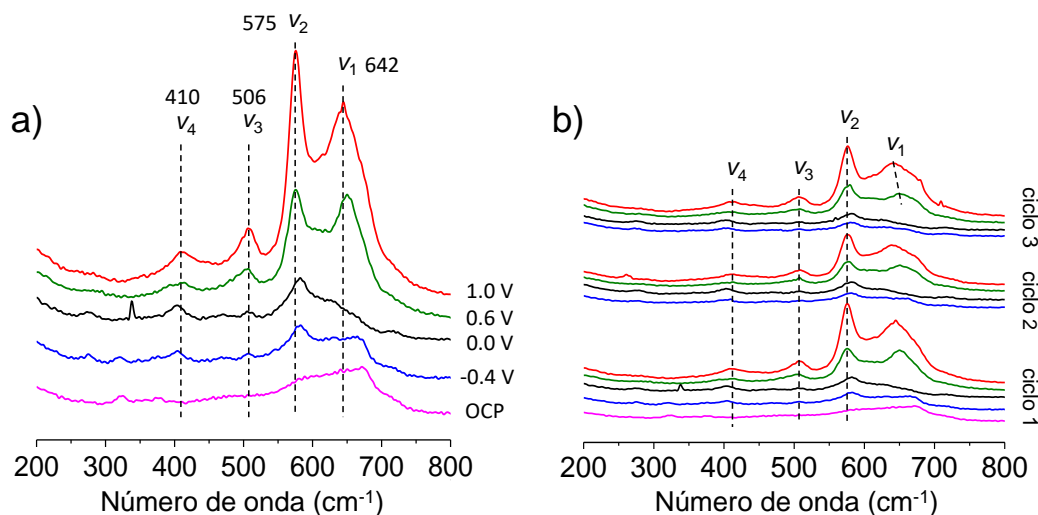


Figura 3.6. Espectros Raman de la espinela MgMn_2O_4 soportada sobre carbón vítreo a distintos potenciales. a) Espectros Raman correspondientes al ciclo 1. b) Conjunto de espectros correspondientes a tres ciclos sucesivos. Disolución: 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Potenciales: 1.0 V (rojo), 0.6 V (verde), 0.0 V (negro), -0.4 V (azul), OCP (potencial a circuito abierto) (magenta). La composición del electrodo es 80:10:10 (MgMn_2O_4 : carbón súper P: PVDF).

En la figura 3.6.a se muestran los espectros Raman de la espinela MgMn_2O_4 en el primer ciclo en el electrolito 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ realizados a cuatro potenciales diferentes: -0.4, 0.0, 0.6 y 1.0 V y al potencial de circuito abierto (OCP). Estos potenciales se corresponden con un ciclo voltamétrico cuya ventana de potencial se sitúa entre -0.4 y 1.0 V. Al oxidar la espinela de -0.4 V a 1.0 V en el primer ciclo, aparece una banda ancha (v_1) y se produce un aumento de la definición de los picos v_2 , v_3 y v_4 . La aparición del pico v_1 es indicativo de la existencia de una nueva fase tras la oxidación de la espinela MgMn_2O_4 . Además, el pico sufre un desplazamiento hacia números de onda más bajos cuando el potencial cambia de 0.6 V (650 cm^{-1}) a 1.0 V (642 cm^{-1}). En el caso del pico v_2 , la señal Raman aumenta de intensidad al incrementar el potencial de -0.4 a 1.0 V. Además, la banda se desplaza hacia un número de onda menor a los potenciales 0.6 y 1.0 V, situándose a 575 cm^{-1} a 1.0 V. Los picos v_3 y v_4 presentan aparentemente un ligero desplazamiento. No obstante, la anchura y la baja intensidad de los picos nos impide ser más precisos a la hora de definir el desplazamiento. Al potencial de 1.0 V, los picos presentan mayor intensidad y se sitúan a 506 cm^{-1} en v_3 y a 410 cm^{-1} en v_4 (figura 3.6.a).

El cambio de intensidad de la banda v_2 junto con la aparición y el desplazamiento observado entre 0.6 y 1.0 V de la banda v_1 se atribuye a un cambio en el estado de oxidación del manganeso y a un cambio en la fase estructural de la espinela al oxidar el material. La reacción

de oxidación (desinserción del Mg) que se puede esperar es la evolución de la espinela MgMn_2O_4 hacia el sólido MnO_2 . En la reacción, el Mn(III) de la espinela pasa a Mn(IV). Los picos resultantes en el primer ciclo a 1.0 V, 506 cm^{-1} (ν_3), 575 cm^{-1} (ν_2) y 642 cm^{-1} (ν_1) coinciden en gran medida con los picos Raman observados para la estructura birnesita $\text{MnO}_{1.86}\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ (506 , 575 y 646 cm^{-1}). Esta estructura contiene una mezcla de estados de oxidación (Mn(II) y Mn(IV)) y su fase es laminar.^[46] La observación de la evolución de la espinela Mn_3O_4 a una estructura tipo birnesita en medio acuoso mediante espectroelectroquímica Raman ha sido reportada por Liu y col. En el artículo, la espinela evoluciona a la estructura birnesita cuando se aplica un potencial positivo en presencia del electrolito acuoso 1.0 M NaSO_4 .^[47] Como podemos observar, los picos Raman de la estructura MgMn_2O_4 oxidada y la estructura $\text{MnO}_{1.86}\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ no coinciden exactamente. Este hecho se puede deber a que es probable que no todos los cationes magnesio se retiren de la estructura en el proceso de carga. De hecho, mediante XPS hemos observado que se conserva cierta cantidad de iones magnesio cuando la espinela se oxida (tabla 3.2). La morfología del espectro a 1.0 V es similar a la morfología de otros óxidos de manganeso estudiados mediante espectroelectroquímica Raman en distintos electrolitos.^[48]

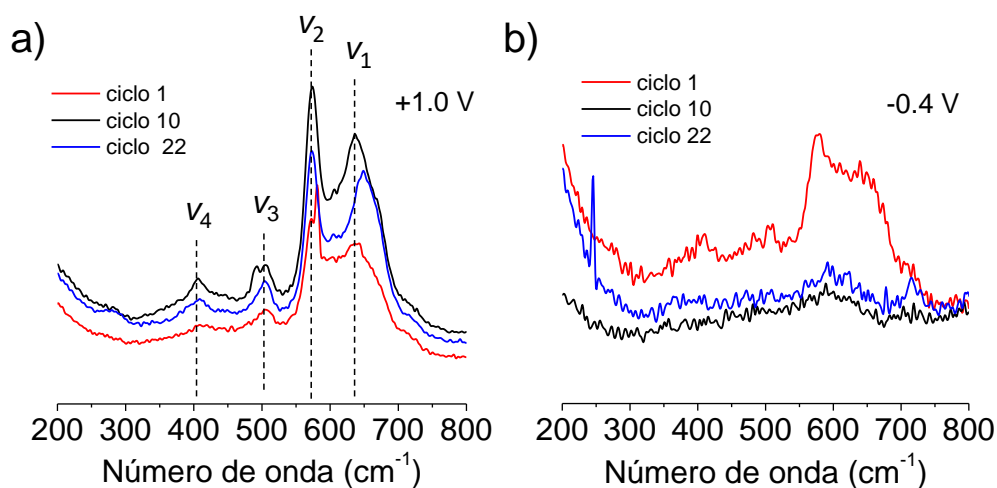


Figura 3.7. Espectros Raman de MgMn_2O_4 sometida a distintos ciclos voltamétricos entre -0.4 y 1.0 V en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. a) Espectros a 1.0 V. b) Espectros a -0.4 V. El sustrato es carbón vítreo. La composición del electrodo es: 80:10:10 (MgMn_2O_4 : carbón súper P: PVDF).

En los tres primeros ciclos voltamétricos, la morfología y la posición de los picos son coincidentes entre sí a un potencial determinado (figura 3.6.b). Este hecho demuestra que el proceso de inserción/desinserción de Mg en la estructura MgMn_2O_4 es reversible estructuralmente en los primeros ciclos. El proceso reversible se atribuye a los cambios en el entorno del manganeso cuando la espinela se oxida y se reduce como resultado de la inserción-desinserción de Mg. Al aumentar el número de ciclos, se observa un ligero desplazamiento de la banda ν_1 hacia números de onda mayores al oxidar la espinela a 1.0 V en el ciclo 22 (figura 3.7.a). En el caso de la espinela reducida a -0.4 V, la intensidad de las bandas Raman en los

ciclos 10 y 22 disminuye considerablemente con respecto al primer ciclo (figura 3.7.b). Estos resultados indican que las estructuras oxidada y reducida se modifican con los ciclos sucesivos.

Además, la estructura de partida no se recupera debido a que el espectro original (figura 3.3) no coincide con el espectro de la estructura reducida a 0.0 V y a -0.4 V (figura 3.6). En vista de estos resultados, la espinela MgMn_2O_4 sufre una transformación estructural con el ciclado electroquímico.

3.3.3.2. Análisis químico y estructural mediante XPS y DRX

Otra evidencia de la evolución del material MgMn_2O_4 hacia una estructura tipo birnesita son los resultados del análisis XPS de dos electrodos, uno oxidado a 1.0 V y otro reducido a -0.7 V (figura 3.8). El número de ciclos que se ha llevado a cabo antes de extraer los electrodos en el estado oxidado o reducido han sido 15 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En los espectros XPS superficiales de la banda Mn 2p, tanto para el electrodo oxidado como para el reducido, se produce un desplazamiento hacia energías de enlace más altas con respecto a MgMn_2O_4 sin tratar electroquímicamente. Este desplazamiento implica un cambio hacia un estado de oxidación promedio más elevado del Mn con respecto a la espinela de partida (figura 3.8).

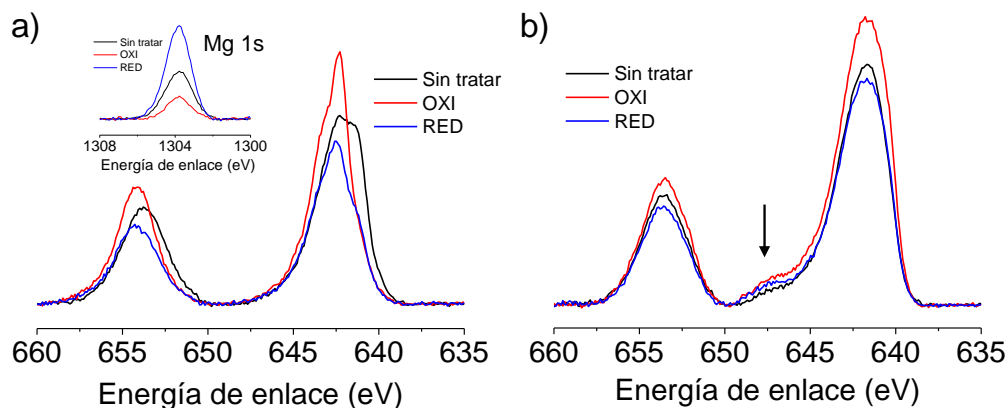


Figura 3.8. Espectros XPS para Mn 2p de tres electrodos de MgMn_2O_4 con diferente estado de carga. Electrodo reducido a -0.7 V (RED) y electrodo oxidado a 1.0 V (OXI) en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tras 15 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) Análisis superficial. Recuadro: banda Mg 1s superficial. b) Análisis en profundidad (20 nm).

Composición de los electrodos: 80:10:10 (MgMn_2O_4 : carbón súper P: PVDF) sobre titanio.

Para profundizar en el análisis de las distintas especies de Mn presentes en el electrodo, las gráficas XPS para Mn 2p del electrodo oxidado, reducido y sin tratar electroquímicamente en el análisis superficial se han deconvolucionado, distinguiéndose 4 contribuciones. Las situadas a menor energía de enlace se asignan a la especie Mn(III), mientras que las curvas a mayor

energía se asignan al Mn(IV).^{[49],[50]} En nuestro caso, se asignan dos picos a Mn(III) y otros dos a Mn(IV). De esta forma, el análisis XPS concuerda con el sentido químico de las reacciones. En la tabla 3.3 se muestran las deconvoluciones del análisis XPS superficial. El valor de la proporción de Mn(III) obtenido en el electrodo sin tratar electroquímicamente es del 83% y el de Mn(IV) del 17%. Este resultado concuerda con el hecho de que la espinela sintetizada tiene un defecto de átomos magnesio en su estructura. Para equilibrar la deficiencia de carga positiva y alcanzar así la neutralidad eléctrica, la estructura oxida el Mn(III) a Mn(IV).

Como se puede observar en el análisis superficial, al oxidar o reducir la espinela se produce un aumento de la especie Mn(IV) con respecto al porcentaje de Mn(IV) de la espinela sin tratar electroquímicamente (tabla 3.3). Este resultado concuerda con el desplazamiento observado en el electrodo reducido y oxidado de la banda Mn 2p hacia energías de enlace más elevadas en comparación con la espinela sin tratar (figura 3.8.a). No obstante, en el análisis XPS en profundidad, este desplazamiento hacia energías de enlace mayores no se observa. Además, se observa la presencia de Mn(II) en el electrodo, ya que aparece un pico aproximadamente a 647 eV (figura 3.8.b).^[4]

Tabla 3.3. Resultados XPS superficiales de la banda Mn 2p de tres electrodos de MgMn₂O₄ (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de Mg(NO₃)₂.

	Especie Mn	Mn(III)		Mn(IV)	
Sin tratar	Pico Mn 2p (eV)	641.1	642.5	644.4	646.5
	% de cada especie	83		17	
Oxidado	Pico Mn 2p (eV)	641.2	642.2	643.2	644.9
	% de cada especie	44		56	
Reducido	Pico Mn 2p (eV)	641.4	642.4	643.5	644.8
	% de cada especie	56		44	

De acuerdo con la estructura MnO_{1.86}·0.6H₂O se puede decir que es probable que el agua se inserte en la estructura de la espinela cuando se someta a un ciclado sucesivo en medio acuoso.^{[15],[48]} Para estudiar si el agua se inserta o no en la estructura, se han llevado a cabo medidas XPS para el oxígeno 1s cuando el electrodo MgMn₂O₄ se oxida, se reduce y cuando no se trata electroquímicamente (figura 3.9).

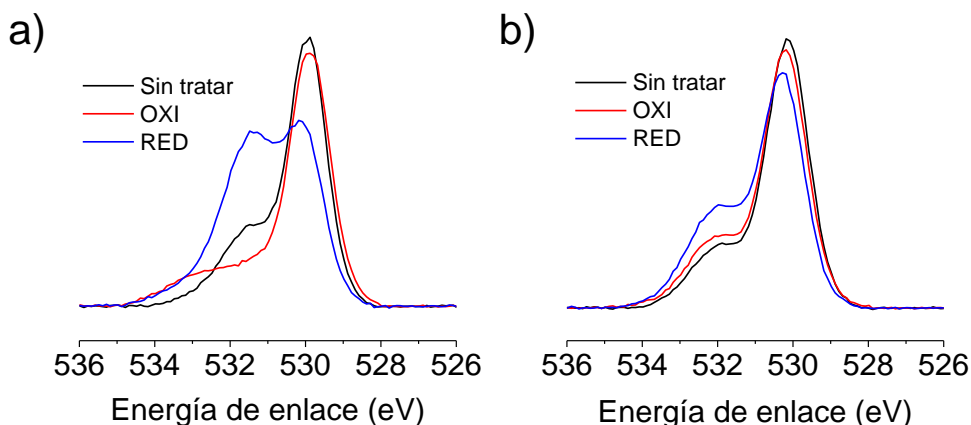


Figura 3.9. Espectros XPS para O 1s de tres electrodos de MgMn_2O_4 con diferente estado de carga. Electrodo reducido a -0.7 V (RED) y electrodo oxidado a 1.0 V (OXI) en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ tras 15 ciclos a 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) Análisis superficial. b) Análisis en profundidad (20 nm).

En la figura 3.9 se representa los espectros XPS para el oxígeno 1s. La señal de oxígeno varía dependiendo del estado de carga en el que se encuentre el electrodo y en función de si el análisis se realiza en la superficie o en profundidad. Cuando se realiza una medida superficial, la señal de oxígeno es distinta para cada estado del electrodo (figura 3.9.a). La diferencia principal entre las señales de O 1s es la intensidad de las distintas especies de oxígeno y la posición de los picos. En la medida en profundidad, las diferencias entre los espectros de los distintos electrodos son más pequeñas que en el caso de la medida superficial (figura 3.9.b). En la tabla 3.4 y en 3.5 se muestran las deconvoluciones de las distintas especies de oxígeno superficial y en profundidad para poder realizar un análisis más detallado. La deconvolución y la asignación de los distintos picos a las especies de oxígeno se ha realizado atendiendo a las deconvoluciones y las asignaciones realizadas en bibliografía para la banda 1s del oxígeno en medio acuoso. Las especies de oxígeno presentes en los electrodos son: Mn-O-Mn (oxígeno estructural) y Mn-OH/H-O-H (oxígeno procedente del agua).^[51]

Como se puede observar en el análisis superficial, al reducir el electrodo, la banda correspondiente al enlace Mn-OH aumenta de intensidad considerablemente con respecto al electrodo oxidado y sin tratar electroquímicamente (figura 3.9.a y tabla 3.4). Además, también se produce un aumento del porcentaje de la especie H-O-H en el electrodo reducido y oxidado con respecto al electrodo sin tratar (tabla 3.4). Estos resultados indican que en la estructura de la espinela se produce la coinsertión de agua cuando se reduce, y cuando se oxida, el agua coinsertada se desinserta en gran medida, ya que el porcentaje de la banda correspondiente a Mn-OH disminuye considerablemente con respecto al electrodo reducido (tabla 3.4). En la figura 3.9.a, la banda correspondiente a Mn-OH en el estado oxidado no se aprecia de forma clara. Por lo tanto, podemos decir que la coinsertión de agua en la espinela es reversible y que el resultado de la coinsertión es la hidroxilación de la estructura. Numerosos artículos describen la formación del sólido MnOOH en medio acuoso a consecuencia de la inserción de protones en la

estructura.^{[52],[53]} No obstante, la formación de este oxhidróxido también se puede producir por la coinserción del agua. Por ello, es probable que en la superficie de la espinela se produzca la formación del oxhidróxido e hidróxido de manganeso. Los experimentos realizados no nos permiten distinguir entre la inserción de protón (H_3O^+) o la coinserción de H_2O . No obstante, pensamos que la coinserción se produce con mayor probabilidad dado el alto porcentaje de inserción del ion Mg (tabla 3.2).

En el análisis en profundidad, la banda correspondiente al enlace Mn-OH aumenta ligeramente de intensidad al reducir el electrodo con respecto al electrodo oxidado y sin tratar (figura 3.9.b). El aumento de la especie Mn-OH es mucho menor en el análisis en profundidad que en el superficial. En el caso de la especie H-O-H, el porcentaje no aumenta al oxidar o reducir el material con respecto al electrodo sin tratar electroquímicamente a diferencia del análisis superficial. El porcentaje de H-O-H es mayor en el electrodo reducido que en el oxidado (tabla 3.5).

Tabla 3.4. Resultados XPS superficiales de la banda O 1s de tres electrodos de $MgMn_2O_4$ (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $Mg(NO_3)_2$.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	529.9	531.5	532.9
	% de cada especie	70	28	2
Oxidado	Pico O 1s (eV)	529.9	531.4	533.0
	% de cada especie	73	16	11
Reducido	Pico O 1s (eV)	530.0	531.4	532.7
	% de cada especie	40	50	10

Tabla 3.5. Resultados XPS en profundidad de la banda O 1s de tres electrodos de $MgMn_2O_4$ (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $Mg(NO_3)_2$.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	530.1	531.2	532.2
	% de cada especie	72	12	16
Oxidado	Pico O 1s (eV)	530.2	532.0	533.6
	% de cada especie	74	25	1
Reducido	Pico O 1s (eV)	530.3	531.9	532.7
	% de cada especie	65	24	11

Los resultados XPS de las bandas correspondientes a Mn-OH y H-O-H demuestran que el agua se coinsera en la estructura de la espinela cuando ésta se somete a un ciclado

electroquímico en medio acuoso. Además, los resultados XPS de la banda Mn 2p y O 1s concuerdan con los resultados de espectroelectroquímica Raman en el estado oxidado, ya que se espera que la espinela evolucione hacia un óxido laminar donde el Mn está en su mayoría en el estado de oxidación (IV).

Para observar si la estructura MgMn_2O_4 se modifica después de someterla a un ciclado sucesivo, se realizó un análisis DRX a un electrodo ciclado durante 15 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y se comparó con el DRX de la espinela en forma de polvos (figura 3.10.a). En los difractogramas se observa que no hay diferencias entre el polvo de MgMn_2O_4 sin tratamiento electroquímico y un electrodo sometido a 15 ciclos. Además, comparando los difractogramas de electrodos de MgMn_2O_4 reducida (-0.7 V) y oxidada (1.0 V) no aparecen diferencias significativas en los picos de difracción (figura 3.10.b). El hecho de que los difractogramas de la espinela oxidada y reducida sean virtualmente iguales indica que la inserción/desinserción de Mg en la matriz sólida no es completa, manteniéndose así la estructura huésped. Los resultados obtenidos concuerdan con los resultados obtenidos por otros autores en medio acuoso.^{[11],[42]} No obstante, hay que tener en cuenta que la intensidad de los picos de difracción de la espinela ciclada durante 15 ciclos y la espinela oxidada-reducida es baja. La baja intensidad de los picos de difracción se debe a que el análisis DRX se realizó a electrodos de MgMn_2O_4 depositada sobre titanio. Por lo tanto, entre un espectro y otro podrían existir diferencias que no se llegan a apreciar.

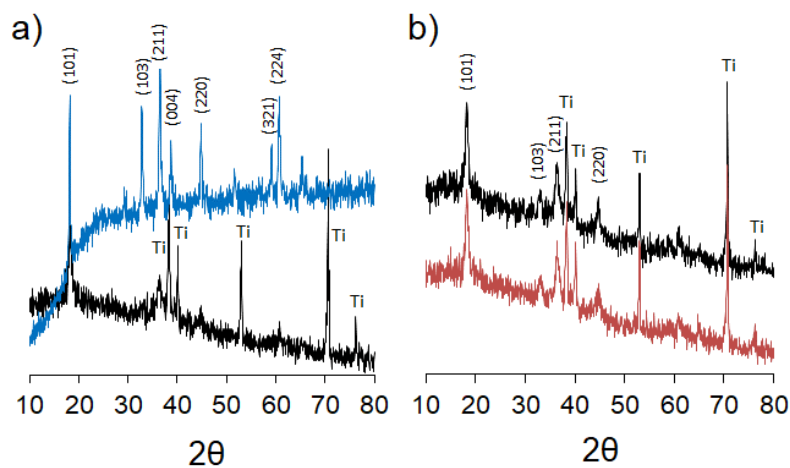


Figura 3.10. a) Comparación entre el difractograma de MgMn_2O_4 en polvo (azul) y el de MgMn_2O_4 ciclada durante 15 ciclos (negro). b) Comparación entre el difractograma de la espinela reducida a -0.7 V (negro) y el de la oxidada a 1.0 V (rojo).

3.3.3.3. Estudio de la morfología mediante FE-SEM

Para comprobar si se produce un cambio morfológico en las partículas de MgMn_2O_4 , se tomaron imágenes FE-SEM a electrodos de MgMn_2O_4 sin tratar electroquímicamente, sometidos a 17 y 120 ciclos y emergidos a distintos potenciales.

En la Figura 3.11 se muestra las imágenes correspondientes a electrodos de MgMn_2O_4 sin tratar (figura 3.11.a y 3.11.b) y sometidos a 17 ciclos (figura 3.11.c) y a 120 ciclos (figura 3.11.d) en una disolución 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ entre -0.7 y 1.0 V. La morfología de las partículas de MgMn_2O_4 depositadas sobre el sustrato de titanio (figura 3.11.a y 3.11.b) es distinta a la morfología de las partículas de MgMn_2O_4 en polvo (figura 3.2.a). En la imagen TEM se observan partículas esféricas irregulares, mientras que en el electrodo se observa aglomeraciones de partículas en estructuras micrométricas irregulares. Esta aglomeración de partículas se produce en el proceso de síntesis, depósito y secado de la pasta de MgMn_2O_4 sobre el sustrato de titanio. Las partículas más pequeñas que no están aglomeradas son las partículas del aditivo conductor. Los electrodos que se sometieron a un ciclado electroquímico se retiraron de la celda para el análisis microscópico una vez que el electrodo había alcanzado el potencial de reposo de la celda. Como se puede observar en la figura 3.11, la espinela sufre un cambio morfológico con el número de ciclos que va desde aglomeraciones de partículas de tamaño micrométrico y de morfología irregular (figura 3.11.a y 3.11.b) hacia una estructura con una morfología laminar (figura 3.11.c y 3.11.d). A medida que aumenta el número de ciclos, crece el tamaño de las láminas. En el ciclo 17, el ancho de la lámina es de aproximadamente 205 nm y el espesor de 14 nm. En el ciclo 120, el ancho es de 478 nm y el espesor es de 20 nm aproximadamente. El aumento de tamaño de las láminas probablemente se favorece por el proceso de disolución-redepósito de Mn. De hecho, el análisis químico del electrolito mediante ICP-OES cuando la medida ha finalizado revela la presencia de manganeso en disolución.

El análisis morfológico de la espinela en función de su estado de carga se llevó a cabo sometiendo dos electrodos de MgMn_2O_4 a 20 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA en una disolución 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, uno de ellos se emergió a -0.5 V (figura 3.11.e) y el otro a 1.0 V (figura 3.11.f). Como se puede observar, las láminas formadas en la espinela reducida y en la oxidada presentan una morfología similar. Este resultado es de esperar, ya que no se espera que las láminas se modifiquen morfológicamente de forma apreciable mediante imágenes FE-SEM en función del estado de carga del electrodo. Las diferencias que se puedan apreciar se deben en un principio a la propia heterogeneidad de los electrodos y a la distribución de corriente en ellos.

Poniendo en contexto los resultados obtenidos, en bibliografía se describe un cambio de fase desde la espinela Mn_3O_4 a la fase laminar (birnesita) al someter la espinela a ciclos electroquímicos en medio acuoso.^[14] Desde un punto de vista estructural, la estructura Mn_3O_4 y la fase laminar poseen el mismo empaquetamiento ABC de los átomos de oxígeno. Por lo tanto, el cambio de fase se puede realizar sin perturbar la estructura de los átomos de oxígeno. Los

procesos responsables del cambio de fase son la disolución-redepósito de Mn^{2+} junto con la inserción de moléculas de agua en la estructura Mn_3O_4 .^[54] Hasta donde nuestro conocimiento alcanza, el cambio morfológico de la espinela $MgMn_2O_4$ hacia una morfología laminar en medio acuoso no ha sido descrito en bibliografía.

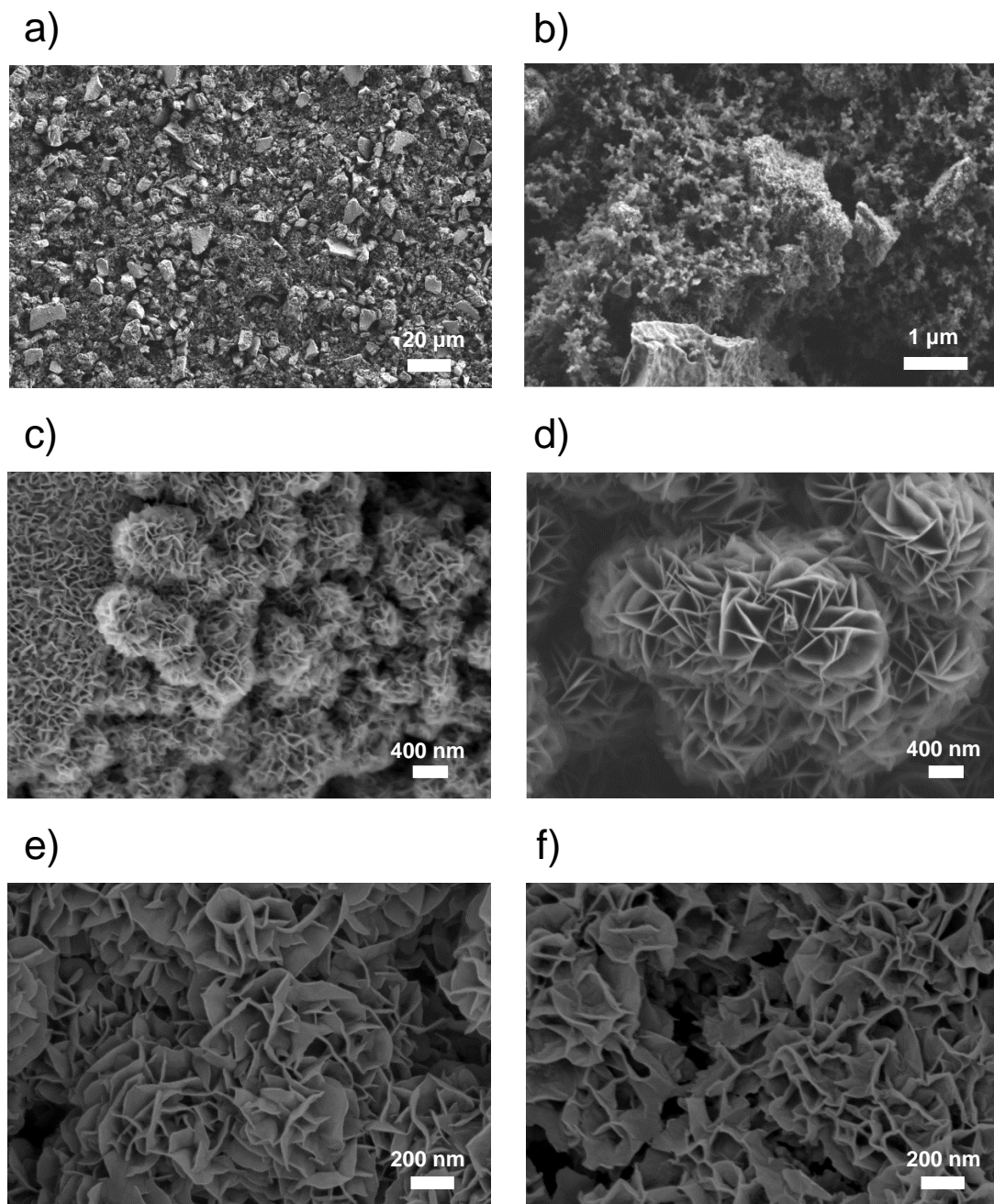


Figura 3.11. Imágenes FE-SEM de electrodos de $MgMn_2O_4$ depositados sobre titanio. a) y b) Electrodo sin tratar electroquímicamente. c) Electrodo tras 17 ciclos. d) Electrodo tras 120 ciclos. e) Electrodo reducido a -0.5 V después de 20 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA. f) Electrodo oxidado a 1.0 V después de 20 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA. Electrolito 1.0 M $Mg(NO_3)_2$. Composición de los electrodos: 80:10:10 ($MgMn_2O_4$: carbón súper P: PVDF). El sustrato utilizado es el titanio.

3.3.4. Estudio de la ciclabilidad de la espinela

El principal problema de la espinela MgMn_2O_4 en medio acuoso es su baja ciclabilidad. Por ello, es importante estudiar los factores y los mecanismos que intervienen en el proceso de transferencia de carga para poder dar una explicación del porqué de la baja ciclabilidad de la espinela. En esta tesis doctoral, la estabilidad de la espinela se ha estudiado utilizando la técnica de la voltametría cíclica para observar de forma más clara los procesos de oxidación y reducción del material y la técnica de la carga-descarga para calcular de forma más directa las capacidades obtenidas en cada ciclo. En la figura 3.12 se muestra la voltametría cíclica de MgMn_2O_4 durante 120 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en la celda de vidrio de tres electrodos. Como se puede observar, la espinela sufre un proceso de activación en los primeros 33 ciclos voltamétricos, ya que la capacidad aumenta progresivamente desde el ciclo 1 al ciclo 33. A partir del ciclo 33, la capacidad comienza a disminuir progresivamente con el número de ciclos. En el ciclo 120, la definición de los picos anódicos/catódicos y la densidad de corriente disminuye considerablemente con respecto al ciclo de máxima capacidad (ciclo 33). Además, apenas se observa el pico anódico situado a 0.8 V.

La reversibilidad del proceso de inserción-desinserción disminuye conforme aumenta el número de ciclos realizados debido a que los sobrepotenciales a los cuales tienen lugar los procesos farádicos se incrementan. El aumento del sobrepotencial se observa para el proceso anódico situado al potencial de 0.41 V. El sobrepotencial aumenta desde el ciclo 20 al ciclo 100 en 0.06 V. En el caso del pico anódico situado a 0.8 V, no se puede observar si el sobrepotencial aumenta o disminuye por la falta de definición. En el proceso catódico situado a 0.0 V, apenas se observa desplazamiento del potencial con los ciclos sucesivos.

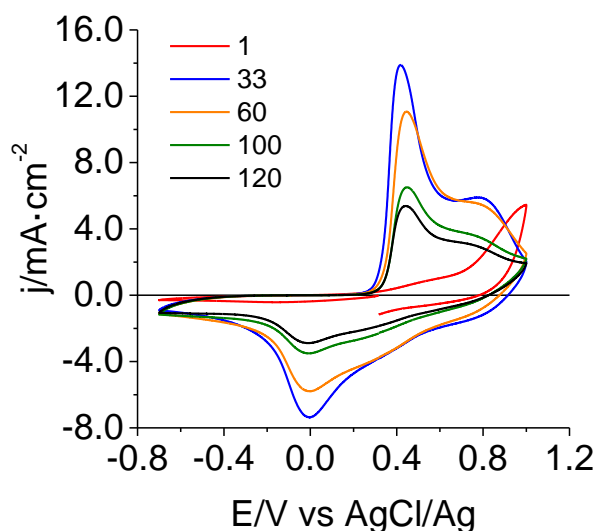


Figura 3.12. Voltamogramas cíclicos de MgMn_2O_4 en $1.0 \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para diferente número de ciclos.

En la figura 3.13 se muestra los experimentos de carga-descarga de MgMn_2O_4 en $1.0 \text{ M Mg(NO}_3)_2$ a 0.5 y a 0.1 mA . Las curvas de carga-descarga están representadas para ambas corrientes en las figuras 3.13.a y 3.13.c. Como se puede observar, la definición de los procesos aumenta al aumentar el número de ciclos. En el ciclo 5, tanto a 0.5 como a 0.1 mA , se observan dos regiones aproximadamente a 0.2 V y a 0.03 V en la curva de descarga. Estas dos regiones se corresponden con dos procesos farádicos de reducción. En la curva de la carga en el ciclo 5 se aprecia, de forma menos definida que en las curvas de descarga, la presencia de dos procesos farádicos. A 0.1 mA la definición de los procesos farádicos en la carga es mayor que a 0.5 mA . Comparando la morfología de las curvas de carga-descarga con la voltametría cíclica de la figura 3.12 se puede decir que los procesos observados en ambas técnicas concuerdan unos con otros.

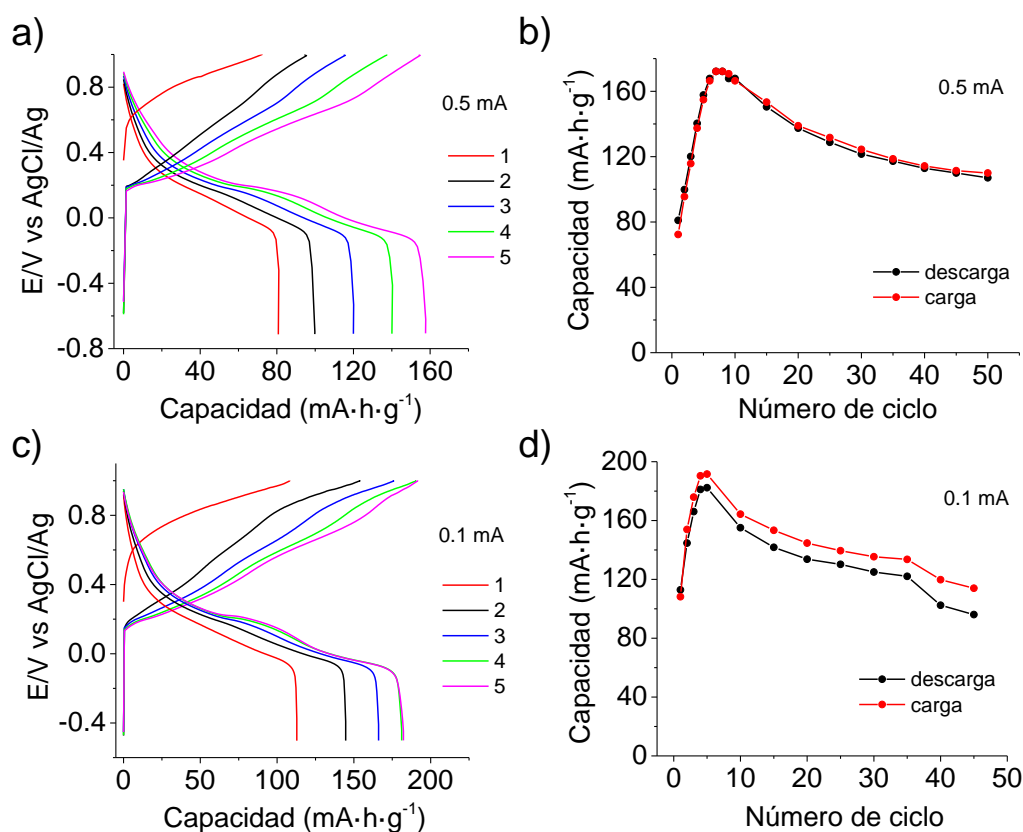


Figura 3.13. Ciclos de carga-descarga de MgMn_2O_4 sobre titanio en $1.0 \text{ M Mg(NO}_3)_2$ a distintas corrientes, 0.5 mA ($250 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) y 0.1 mA ($53 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). En las figuras a) y c) se representan las curvas de carga-descarga en los primeros 5 ciclos. En las figuras b) y d) se representa la ciclabilidad (capacidad frente a número de ciclo) de la espinela a distintas corrientes. La carga-descarga comienza por la carga.

Los experimentos de carga-descarga a 0.5 mA y a 0.1 mA muestran que la espinela MgMn_2O_4 experimenta un proceso de activación, al igual que en el caso de la figura 3.12. Dependiendo de la corriente empleada, el proceso de activación es más o menos duradero. En

el caso del experimento realizado a 0.5 mA, el proceso de activación va del ciclo 1 al ciclo 8 (figura 3.13.b), mientras que en el caso del experimento realizado a 0.1 mA, el proceso de activación va del ciclo 1 al ciclo 5 (figura 3.13.d). Por lo tanto, a mayor velocidad o corriente el proceso de activación se prolonga, es decir, el número de ciclos necesarios para alcanzar la máxima capacidad del electrodo será mayor y viceversa. Una posible explicación de la presencia del proceso de activación en la espinela es la transformación de la morfología en forma de partículas irregulares a la morfología laminar en los primeros ciclos voltamétricos como se observa en las imágenes FE-SEM (figura 3.11). El cambio de morfología produce un aumento en la capacidad del electrodo, ya que el área específica de la espinela aumenta gracias a la formación de las láminas de tamaño nanométrico en los primeros ciclos.

Cabe destacar que las partículas de MgMn_2O_4 depositadas sobre el sustrato de titanio tienden a aglomerarse una vez que se deposita la mezcla que contiene el material activo sobre el sustrato, generando así islas de material activo repartidas por la superficie del electrodo (figura 3.11.a). Este hecho afecta negativamente a la capacidad del electrodo, ya que el área específica disminuye. Por lo tanto, podemos decir que el proceso de activación conlleva un aumento de la capacidad del electrodo al producirse un aumento del área específica gracias al proceso de disolución-redepósito del manganeso. Aparte de la contribución de este proceso, también puede contribuir al aumento de la capacidad y, por lo tanto, al proceso de activación otras características del material como, por ejemplo, la deficiencia de átomos de Mg en la estructura $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$. La mayor disponibilidad de huecos en la espinela en los primeros ciclos de carga-descarga posibilita la inserción del magnesio en mayor cantidad.

Una vez que el proceso de activación concluye, la capacidad decae progresivamente a ambas corrientes con el número de ciclos (figura 3.13.b y 3.13.d). La ciclabilidad de la espinela se ha estudiado realizando 50 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA y 45 ciclos a 0.1 mA. La retención de la capacidad en la descarga se ha calculado dividiendo el valor de la capacidad del electrodo a un determinado ciclo entre el valor de la capacidad máxima del electrodo. A 0.5 mA, la capacidad máxima obtenida en la espinela en la descarga es de $172.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y la retención de la capacidad en el ciclo 45 es del 64%. A la corriente de 0.1 mA, la capacidad máxima obtenida es de $182.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y la retención de la capacidad en el ciclo 45 es del 53%. Como se puede observar, la pérdida de la capacidad es más acusada cuando se emplean corrientes más bajas. Según los resultados XPS en profundidad en el ciclo 15, la diferencia en la razón Mg/Mn entre el electrodo reducido y el oxidado es de 0.51 (tabla 3.2). Por lo tanto, la capacidad teórica es de $138 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Teniendo en cuenta que la capacidad en el ciclo 15 es de $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (figura 3.13.b), el 92% de la capacidad obtenida se debe al proceso de inserción-desinserción del Mg aproximadamente.

La eficiencia coulombica del proceso de inserción-desinserción del magnesio en la espinela MgMn_2O_4 a 0.5 mA es mayor que a 0.1 mA. Esta tendencia se observa a lo largo de los 50 ciclos de carga-descarga. En el ciclo 45, la eficiencia coulombica a 0.5 mA es del 98.7%, mientras que a 0.1 mA la eficiencia es del 84%. Estos resultados concuerdan con los distintos tipos de

mecanismos posibles que pueden aparecer en los procesos de carga-descarga. A menor corriente, mayor será el tiempo que pasa el electrodo a un rango de potencial determinado. Por lo tanto, se favorece en mayor medida la aparición de reacciones parásitas y cambios irreversibles del material en los límites de potencial. Normalmente, los límites que se seleccionan son aquellos en los que el material presenta un comportamiento reversible y mayor capacidad. No obstante, en muchas ocasiones los límites seleccionados proporcionan la mayor capacidad, pero no la mejor reversibilidad para el material y viceversa. Además, a menor velocidad hay más oportunidad para que el proceso de disolución del Mn progrese y, por lo tanto, haya más pérdida de capacidad.

El aumento de los sobrepotenciales junto con la disminución de la definición de los picos observados mediante CV y la disminución de la capacidad del electrodo una vez finalizado el proceso de activación, son indicios de la existencia de problemas en la transferencia de carga. Estos problemas de transferencia de carga pueden estar relacionados con el cambio morfológico provocado por la disolución-depósito de Mn, la disolución irreversible del Mn, la interrupción del proceso de inserción-desinserción del Mg y la posible falta de contacto eléctrico. Algunas de las razones por las que el proceso de inserción-desinserción del magnesio puede estar impedido es por la obstrucción de los canales de difusión del ion Mg a través de la estructura debido a la presencia de átomos de Mg insertados irreversiblemente, moléculas de agua o especies derivadas de ella y/o por arreglos estructurales a nivel local.

La falta de contacto eléctrico se produce por dos motivos principalmente. Uno de ellos es la desconexión eléctrica que tiene lugar entre el material activo y el sustrato metálico a causa de fuertes cambios de volumen en la estructura de la espinela como resultado de la inserción-desinserción del magnesio y la coinserción de especies como el agua o derivadas de ella. El segundo motivo es por el aumento de las zonas eléctricamente muertas del electrodo a causa de la falta de conductividad eléctrica de las láminas al aumentar su tamaño. Además, el aumento de tamaño de las láminas provoca una disminución de la capacidad debido a que el área específica de la espinela disminuye con los ciclos sucesivos.

En la imagen 3.14 se muestra la superficie de un electrodo de MgMn_2O_4 sometido a 45 ciclos de carga-descarga a 0.1 mA en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Como se puede observar en la imagen, el depósito de la pasta formada por MgMn_2O_4 /carbón súper P/PVDF (80:10:10) permanece adherido al sustrato de titanio aparentemente después de realizar el tratamiento electroquímico. Por lo tanto, el electrodo es estable mecánicamente frente a ciclos de carga-descarga. Este hecho demuestra que la composición y los porcentajes empleados en la pasta son eficaces para soportar los cambios de volumen que se puedan producir en el material en los procesos de carga-descarga. En vista de esta observación, podemos decir que la contribución a la disminución de la capacidad producida por la falta de contacto eléctrico entre el depósito y el sustrato es baja.

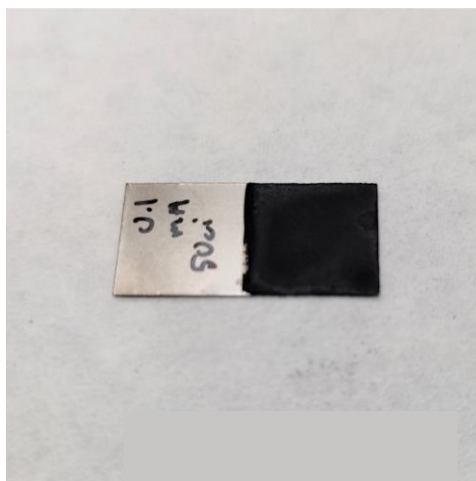


Figura 3.14. Imagen de un electrodo de MgMn_2O_4 depositado sobre un sustrato de titanio después de estar sometido a 45 ciclos de carga-descarga a 0.1 mA en una celda de tres electrodos. El electrolito empleado es 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

3.3.5. Optimización de la respuesta electroquímica de MgMn_2O_4

Hemos empleado dos estrategias distintas para intentar mejorar el comportamiento electroquímico de la espinela MgMn_2O_4 en términos de capacidad y estabilidad en medio acuoso. Las estrategias empleadas han sido la modificación de la espinela con cobalto o níquel y la utilización de sustratos carbonosos en vez de sustratos metálicos.

3.3.5.1. Modificación de la espinela con Co o Ni

La introducción de átomos de metales de transición en la estructura de un material puede mejorar sus características electroquímicas. Un ejemplo de ello es el sólido $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ empleado en las baterías de ion-litio como material catódico.^[55] La introducción de cobalto y níquel en la espinela LiMn_2O_4 produce una mejora en la ciclabilidad y en la estabilidad del material con el número de ciclos.^[56] Por este motivo, hemos considerado oportuno realizar un estudio de la ciclabilidad de la espinela MgMn_2O_4 modificándola con níquel o cobalto. La técnica empleada ha sido la voltametría cíclica. Además, al igual que en el caso de la espinela, en las espinelas modificadas se ha estudiado la inserción-desinserción de Mg mediante XPS y el cambio morfológico al realizar ciclos sucesivos utilizando la técnica FE-SEM. Los electrodos utilizados en el estudio se han conformado empleando la misma masa de material activo, entre 1.8-2.0 mg, y la misma proporción de los distintos componentes de la pasta: material activo, carbón súper P y PVDF (80:10:10). El sustrato utilizado es el titanio.

En la figura 3.15 se muestran los espectros XPS para el Mg 1s de los materiales $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ cuando se oxidan a 1.0 V y cuando se reducen a -0.5 V después

de realizar 10 ciclos voltamétricos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el electrolito $0.1 \text{ M Mg(NO}_3)_2$. Los espectros para Mg 1s de las estructuras oxidadas y reducidas demuestran que la inserción-desinserción del magnesio tiene lugar en ambos materiales. La intensidad de la banda Mg 1s del electrodo reducido aumenta considerablemente con respecto al electrodo oxidado. Además, la desinserción del Mg no se produce totalmente en ambos materiales porque queda retenida una pequeña cantidad de Mg en el estado oxidado (figura 3.15.a y 3.15.b).

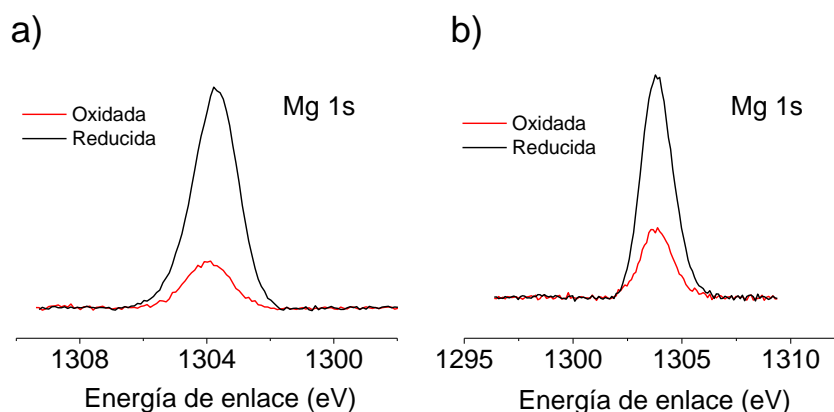


Figura 3.15. Espectros XPS superficiales para Mg 1s de las estructuras $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ oxidadas a 1.0 V y reducidas a -0.5 V. a) $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. b) $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$.

En los análisis XPS superficial y en profundidad se observa que la razón Ni/Mn permanece constante en el óxido $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ cuando los electrodos se someten a ciclos de oxidación-reducción. En el caso del material $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$, existe una pequeña diferencia en la relación Co/Mn entre el estado oxidado y reducido en el análisis superficial. Sin embargo, en el análisis en profundidad, no se observa tal diferencia (tabla 3.6). La razón Ni/Mn y Co/Mn debería de ser de 0.54, ya que $0.7/1.3=0.54$. Este hecho indica que las estructuras sufren una pérdida de níquel y cobalto con los ciclos sucesivos.

Tabla 3.6. Razones Co/Mn y Ni/Mn de electrodos de $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ cuando se someten a 10 ciclos voltamétricos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Las bandas analizadas son el Mn 2p, el Co 2p y el Ni 2p.

Estado del electrodo	Razón Co/Mn		Razón Ni/Mn	
	Superficial	Decapado	Superficial	Decapado
Electrodo oxidado	0.362	0.359	0.286	0.268
Electrodo reducido	0.340	0.358	0.287	0.262

En la figura 3.16 se muestra las voltametrías cíclicas de la espinela y la espinela modificada con cobalto o níquel. Como se puede observar, la morfología de las voltametrías y

los potenciales a los cuales se producen los procesos farádicos son similares en los tres materiales. El material que más se diferencia es $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. Por lo tanto, podemos decir que el par redox del manganeso en la ventana de potencial estudiada, entre -0.7 V y 1.0 V , es el más activo electroquímicamente. No se distinguen picos asociados a la actividad del par del cobalto o del níquel en la ventana de potencial estudiada y a la velocidad de barrido de $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El ciclo de color azul es el de mayor carga intercambiada. En la imagen 3.16.d se muestra una comparación entre las distintas estructuras en el ciclo 60. En ella, se observa que la densidad de corriente y la capacidad obtenida en la espinela MgMn_2O_4 es mayor que en el caso de las espinelas modificadas con cobalto o níquel. Cabe destacar que el sobrepotencial del proceso de oxidación es menor en las estructuras $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. En el caso del sobrepotencial de reducción, la espinela modificada con níquel presenta el mayor sobrepotencial. La estructura que posee mayor reversibilidad es la espinela modificada con cobalto, ya que la diferencia de potencial entre el proceso de inserción-desinserción es menor que en el caso de MgMn_2O_4 y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$.

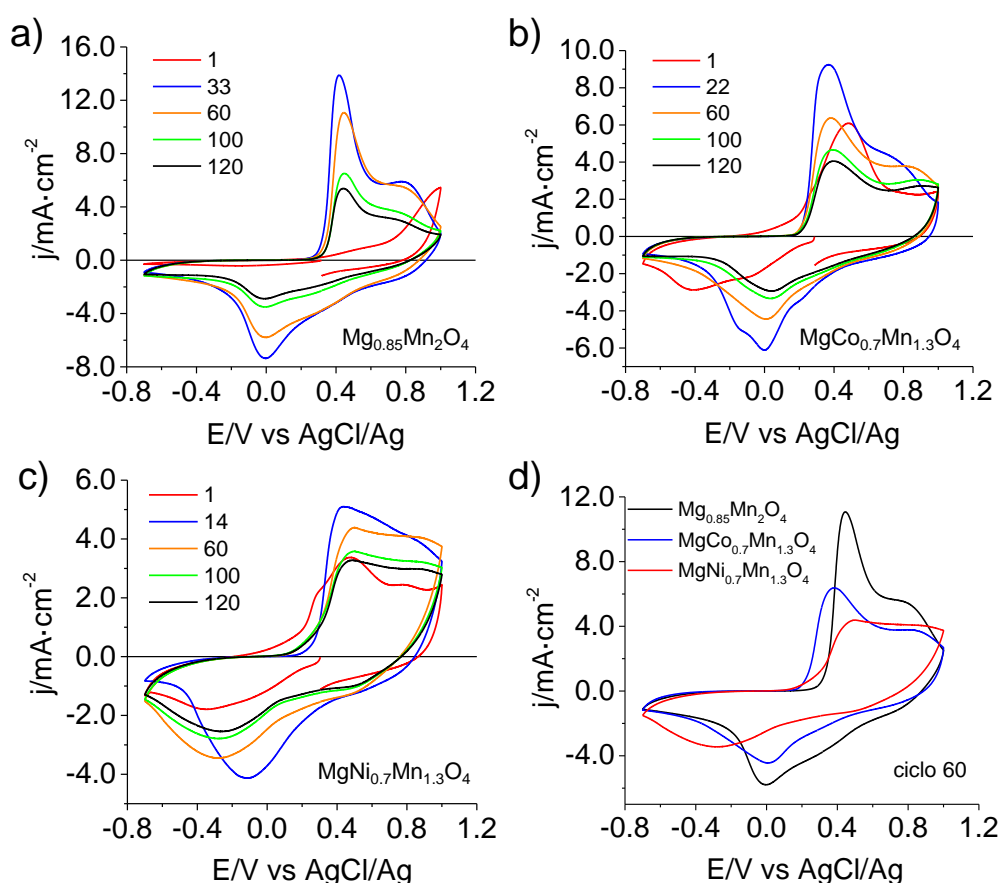


Figura 3.16. Voltagramas cíclicos a $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $1.0\text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$ para diferente número de ciclos. a) MgMn_2O_4 . b) $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. c) $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. d) Comparación de los tres materiales tras 60 ciclos. El potencial inicial es el de circuito abierto y se barre inicialmente en dirección negativa. Masa de material activo por electrodo: $1.8\text{--}2.0\text{ mg}$.

La definición de los picos es mayor en la espinela MgMn_2O_4 y en $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. En el caso de $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ la definición de los picos es muy baja, únicamente se observa un pico anódico y otro catódico (figura 3.16.c). Un aspecto interesante que hay que destacar es la diferencia en las morfologías de las curvas voltamétricas en el primer ciclo. En el caso de la espinela MgMn_2O_4 , se observa una oxidación (asociada a un proceso de activación) a partir de 0.7 V (figura 3.16.a), mientras que en el caso de $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ esta oxidación no se observa (figura 3.16.b y 3.16.c). Esta diferencia se debe a que cuando se introducen los átomos metálicos de níquel o cobalto se produce una disminución del efecto Jahn-Teller en la estructura, ya que la fase tetragonal cambia parcial o totalmente a la fase cúbica, como hemos observado en los difractogramas de la figura 3.1. La disminución del efecto de Jahn-Teller se produce por la disminución de la presencia de Mn(III) en la estructura. Cuando se introduce el cobalto o el níquel, el manganeso cristaliza en mayor proporción en el estado de oxidación (IV) que en el (III). Por ello, en el primer ciclo voltamétrico de las estructuras $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ no se necesita alcanzar un sobrepotencial anódico de activación como en el caso de MgMn_2O_4 .^[57] El aumento del estado de oxidación del manganeso en la espinela modificada con cobalto o níquel con respecto a MgMn_2O_4 también se observa en los espectros Raman de la figura 3.3.

Comparando la ciclabilidad de las espinelas MgMn_2O_4 , $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ se observa que la estructura que presenta mayor retención de la capacidad es la espinela modificada con níquel. La retención de la capacidad en la espinela $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ en el ciclo 120 con respecto a su ciclo de máxima carga (ciclo 14) es del 76%, mientras que para MgMn_2O_4 y $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ la retención es del 50 y 60% respectivamente (tabla 3.7). No obstante, la espinela MgMn_2O_4 sin modificar presenta mayor capacidad específica que las espinelas modificadas con cobalto o níquel. Las capacidades de la tabla 3.7 se han obtenido a partir de los voltagramas de la figura 3.16. La menor capacidad específica obtenida en las espinelas modificadas se puede deber a la desestabilización de la estructura a causa de la presencia de los átomos de cobalto o níquel y/o por la eliminación de parte del material activo, en nuestro caso el manganeso, en la síntesis del material.

Tabla 3.7. Valores de capacidad y retención de la capacidad (RC) obtenidos en la descarga para cada tipo de espinela en el ciclo de máxima capacidad y en el ciclo 120.

Material	Capacidad máxima ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacidad en el ciclo 120 ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	RC en el ciclo 120 (%)
MgMn_2O_4	144	71	50
$\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$	118	71	60
$\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$	94	72	76

De la misma forma que sucede en la espinela sin modificar, en la espinela modificada con cobalto se produce un cambio de morfología hacia una estructura laminar al ciclar el electrodo $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ un determinado número de ciclos en medio acuoso (figura 3.17). En la figura 3.17.b se muestra el resultado de ciclar el electrodo durante 10 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y en las figuras 3.17.c y 3.17.d, el resultado de ciclar el material $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ durante 120 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una disolución $1.0 \text{ M Mg(NO}_3)_2$. Las láminas observadas en la figura 3.17.d presentan una morfología parecida a las láminas formadas en la espinela MgMn_2O_4 (figura 3.11.d).

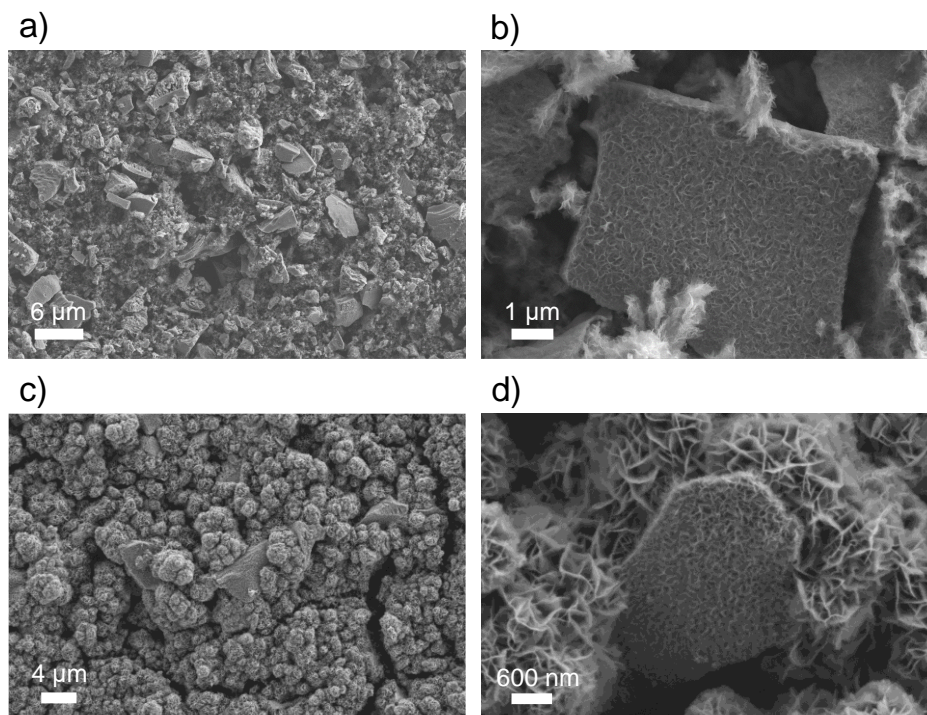


Figura 3.17. Imágenes FE-SEM de electrodos de $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ depositados sobre titanio. a) Electrodo sin tratar electroquímicamente. b) Electrodo sometido a 10 ciclos voltamétricos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. c) y d) Electrodo sometido a 120 ciclos voltamétricos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El electrolito utilizado es $1.0 \text{ M Mg(NO}_3)_2$.

Los resultados obtenidos en esta sección concuerdan con los resultados publicados por Banu y col., en los que se observa que la introducción de átomos de Co o Ni en la estructura de la espinela no produce una mejora de la capacidad específica con respecto a la espinela MgMn_2O_4 sin modificar. No obstante, en nuestros experimentos hemos observado que la introducción de átomos de cobalto mejora la reversibilidad del proceso de inserción-desinserción de magnesio y que la retención de la capacidad de las estructuras $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ es superior a la retención de la espinela sin modificar. La estructura que presenta la mayor retención de la capacidad es $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. A diferencia del estudio mencionado anteriormente, en nuestro estudio se muestra la evolución de la capacidad y la evolución morfológica de la estructura $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ con el número de ciclos.^[24]

3.3.5.2. Sustratos carbonosos

Un elemento clave en la fabricación de baterías es la naturaleza del sustrato, ya que es el responsable de la transferencia de carga desde el material al circuito externo. Las principales características que deben tener los sustratos son: alta conductividad eléctrica, ser inertes en presencia del electrolito para evitar la aparición de reacciones secundarias y capacidad para adaptar los cambios de volumen producidos por la inserción/desinserción de los iones metálicos. En los experimentos mostrados en este trabajo se eligió inicialmente el titanio como sustrato porque tiene una alta conductividad eléctrica, buena adherencia, es un metal bastante inerte y posee un buen ángulo de contacto con la pasta utilizada para fabricar los electrodos de MgMn_2O_4 . Sin embargo, no tiene la capacidad para soportar grandes cambios de volumen causados por la co/inserción-desinserción de iones, ya que no es lo suficientemente flexible y poroso. Por ello, hemos realizado un estudio de la respuesta electroquímica de la espinela utilizando como sustratos diferentes materiales carbonosos comerciales, ellos son: AvCarb, Cetech, Sigracet, Toray, aluminio recubierto con carbono (Al/C) y grafito. Cabe destacar que el estudio de la respuesta electroquímica de la espinela empleando distintos sustratos carbonosos no se ha realizado con anterioridad a la publicación de esta tesis doctoral.

El estudio de la influencia de los sustratos carbonosos en la respuesta electroquímica de la espinela se ha realizado mediante voltametría cíclica a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 120 ciclos en el electrolito $1.0 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$. En la figura 3.18 se observa la comparación entre la respuesta voltamétrica de la espinela depositada sobre titanio y la respuesta de la espinela depositada sobre los distintos sustratos carbonos en el ciclo 60 y en el 120. Los voltagramas de los distintos sustratos no se han representado en una única gráfica, sino en dos, para facilitar su observación. En todas las gráficas se ha representado la respuesta del titanio para poder realizar la comparación con los sustratos carbonosos. La comparación de la respuesta electroquímica se ha centrado en la reversibilidad de la inserción-desinserción, la capacidad obtenida en la descarga y la ciclabilidad.

En cuanto a la reversibilidad de la inserción-desinserción del Mg podemos decir que los procesos redox son más reversibles cuando la espinela se deposita sobre sustratos carbonosos porque los sobrepotenciales de los procesos redox en el ciclo 60 (figura 3.18.a y 3.18.b) y en el ciclo 120 (figura 3.18.c y 3.18.d) son menores que en el titanio. Los sustratos carbonosos que presentan menor sobrepotencial son el AvCarb y el Cetech y el sustrato carbonoso que presenta mayor sobrepotencial es el grafito. La disminución de los sobrepotenciales en los sustratos carbonosos con respecto al titanio se debe a que el contacto eléctrico entre el depósito del material activo (MgMn_2O_4 /carbón súper P/PVDF) y el sustrato carbonoso es mejor que en el caso del titanio. Este hecho se debe a que en los sustratos carbonosos no existe una interfase tan marcada a través de la cual se transfiere la carga eléctrica entre el depósito del material activo y el sustrato, ya que el depósito también contiene un material carbonoso. El aluminio recubierto con carbono es el sustrato que presenta el segundo mayor sobrepotencial de los sustratos que contienen carbono. Este resultado concuerda con lo dicho anteriormente, ya que la película de

carbono que recubre el aluminio es muy fina y, por lo tanto, el recubrimiento podría presentar bastantes defectos y dejar expuesto el metal Al con facilidad.

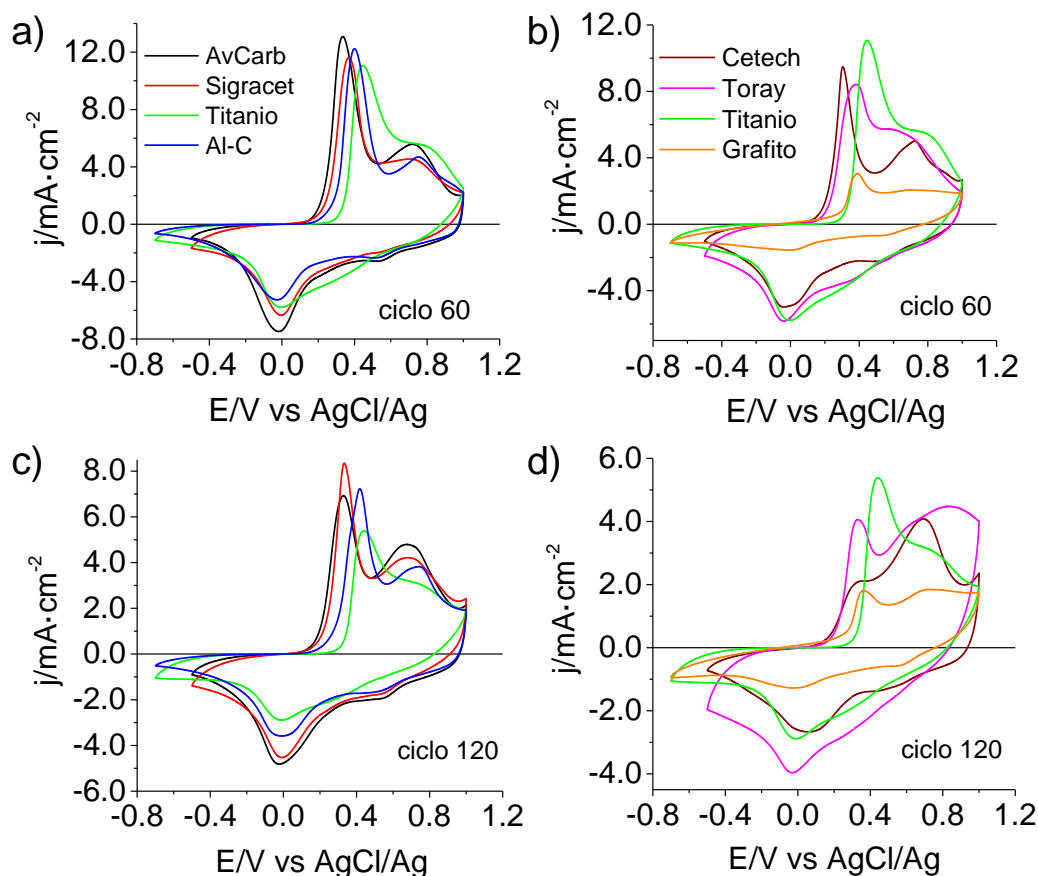


Figura 3.18. Voltagramas cíclicos de la espinela $MgMn_2O_4$ depositada sobre titanio y distintos sustratos carbonosos en los ciclos 60 y 120 a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en $1.0 \text{ M Mg(NO}_3)_2$. Las gráficas a) y c) se corresponden con los sustratos AvCarb, Sigracet, Al/C y titanio en los ciclos 60 y 120, respectivamente. Las gráficas b) y d) se corresponden con los sustratos Cetech, Toray, grafito y titanio en los ciclos 60 y 120, respectivamente.

Masa de material activo: 1.8-2.0 mg.

La capacidad obtenida en cada sustrato se ha calculado a través de los voltagramas de la figura 3.18. En la tabla 3.8 se muestran las capacidades de descarga obtenidas en el ciclo 60 y en el ciclo 120 para cada tipo de sustrato. En el ciclo 60, el sustrato que presenta mayor capacidad es el AvCarb seguido del Toray y del titanio y, en el ciclo 120, el sustrato con el que se obtiene mayor capacidad es el Toray, seguido del AvCarb y del Sigracet. En cuanto a la ciclabilidad, se puede decir que la retención de la capacidad de la estructura $MgMn_2O_4$ en el ciclo 120 es mayor cuando la espinela se deposita sobre sustratos carbonosos (tabla 3.8). La retención de la capacidad se ha calculado utilizando como referencia la capacidad obtenida en el ciclo 60. El orden de los sustratos de mayor a menor retención de la capacidad obtenida en el ciclo 120 es el siguiente: Toray > Sigracet > AvCarb > Al/C > Cetech > Titanio. El sustrato grafito es el que

presenta mayor retención de la capacidad. No obstante, los valores obtenidos de capacidad específica en este sustrato son muy bajos comparados con las capacidades obtenidas en los otros sustratos. Por ello, el grafito no lo incluimos en el orden de retención de capacidades.

Tabla 3.8. Capacidades de descarga proporcionadas por la estructura $MgMn_2O_4$ depositada sobre distintos tipos de sustratos en el ciclo 60 y en el ciclo 120.

Sustrato	Capacidad ciclo 60 ($mA \cdot h \cdot g^{-1}$)	Capacidad ciclo 120 ($mA \cdot h \cdot g^{-1}$)	Retención de la capacidad (%)
Titanio	126	68	54
AvCarb	134	98	73
Sigracet	118	90	76
Cetech	110	68	62
Toray	132	103	78
Al/C	121	85	71
Grafito	43	36	84

A raíz de los resultados obtenidos podemos decir que, en cuanto a reversibilidad, capacidad y ciclabilidad se refiere algunos sustratos carbonosos proporcionan respuestas electroquímicas superiores a la respuesta proporcionada por la espinela depositada sobre titanio. Los sustratos carbonosos que presentan las mejores respuestas en términos generales son el AvCarb y el Toray. El AvCarb presenta la mayor reversibilidad y uno de los valores de capacidad más elevados obtenidos. El sustrato Toray proporciona el mejor valor de capacidad en el ciclo 120 y la mejor ciclabilidad. La peor respuesta electroquímica de la espinela se ha obtenido con el sustrato de grafito.

En este apartado se ha demostrado que la utilización de los sustratos carbonosos como el AvCarb y el Toray mejoran la reversibilidad, la capacidad de descarga y la ciclabilidad de la espinela con respecto al sustrato de titanio. Sin embargo, a lo largo de la tesis doctoral el sustrato que se ha empleado en medio acuoso ha sido el titanio debido a que las ventajas que proporcionan los sustratos carbonosos mencionados no compensan a las ventajas que proporciona el titanio como sustrato. Las principales ventajas que presenta el titanio son su fácil manipulación y mejor mojabilidad de la pasta ($MgMn_2O_4$ /carbón súper P/PVDF en NMP) sobre la superficie del titanio. En los sustratos carbonosos, la mojabilidad de la pasta es bastante mala, ya que el ángulo de contacto está por encima de los 90 grados aproximadamente. Para mejorar la mojabilidad de los sustratos carbonosos, previamente al depósito de la pasta, se tiene que realizar un tratamiento a la superficie de los sustratos. Este tratamiento consiste en sumergir los sustratos carbonosos durante 3 h en una disolución al 1% de Nafion en etanol absoluto.

3.4. Caracterización electroquímica de MgMn_2O_4 en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (aq)

La espinela MgMn_2O_4 también se ha estudiado en esta tesis doctoral como cátodo para las baterías basadas en calcio en medio acuoso, ya que al ser el calcio un ion más grande es menos polarizante. Por lo tanto, es de esperar que la distorsión electrónica producida en la estructura como resultado de la inserción de los iones calcio sea menor que en el caso de la inserción del ion magnesio.^[58] Esta menor desestabilización electrónica puede dar lugar a una mayor estabilidad de la espinela con el número de ciclos que en el caso de la inserción de los iones magnesio. No obstante, existen otros factores que afectan a la estabilidad del material como, por ejemplo, el tamaño del ion, el tamaño del solvato y el tipo de huecos disponibles en la estructura capaces de alojar los átomos de calcio.

La investigación de la espinela MgMn_2O_4 como cátodo para las baterías basadas en calcio en medio acuoso se ha dividido en tres secciones: (1) estudio de la inserción-desinserción de los iones calcio mediante XPS. (2) Estudio de la ciclabilidad de MgMn_2O_4 mediante voltametría cíclica y cronopotenciometría. (3) Efectos estructurales y morfológicos derivados del ciclado de la espinela en medio acuoso.

3.4.1. Estudio de la inserción-desinserción de Ca

El estudio de la inserción-desinserción de calcio en la espinela MgMn_2O_4 se ha realizado mediante el análisis XPS superficial y en profundidad de tres electrodos de MgMn_2O_4 (sin tratar electroquímicamente, oxidado a 1.0 V y reducido a -0.7 V). En los análisis XPS en profundidad, la muestra se bombardeó con iones argón hasta alcanzar aproximadamente una profundidad de 20 nm. Las medidas XPS de los electrodos oxidado y reducido se realizaron después de someter la espinela a 10 ciclos voltamétricos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en una disolución 1.0 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Las transiciones estudiadas son el Mn 2p, el Ca 2p, el Mg 1s y el O 1s. En la tabla 3.9 están recogidas las razones Mg/Mn y Ca/Mn superficiales y en profundidad obtenidas al oxidar y reducir la espinela. Además, también se incluyen las razones Mg/Mn de la espinela sin tratar electroquímicamente.

Como se puede observar en la tabla 3.9 y en la figura 3.19.a (recuadro), la inserción del calcio en la estructura de la espinela tiene lugar, ya que se observan diferencias significativas en la razón Ca/Mn y en la intensidad de la banda del Ca 2p entre el electrodo reducido y el oxidado. Cuando la espinela está reducida, es decir, cuando se produce la inserción del calcio, la razón Ca/Mn superficial es cinco veces superior a la razón Ca/Mn cuando la espinela se oxida. En el caso del análisis en profundidad, la diferencia en la razón Ca/Mn entre la espinela oxidada y reducida es prácticamente la misma, 4.25 veces superior. En el decapado, la razón Ca/Mn es inferior a la razón Ca/Mn del análisis superficial debido a que la penetrabilidad de los iones calcio en la partícula disminuye al aumentar la distancia con respecto a la interfase electrolito-espinela a causa de factores cinéticos. Además, al oxidar la espinela no todo el calcio insertado se

desinserta porque queda retenida una pequeña cantidad de átomos de calcio en la estructura. Este hecho se observa en el análisis superficial y en el decapado.

En cuanto al XPS del Mg 1s, podemos decir que el Mg se desinserta de la estructura de la espinela al someterla a ciclos sucesivos en el electrolito 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (tabla 3.9). En el análisis XPS superficial del electrodo oxidado y reducido, la razón Mg/Mn es muy inferior a la razón Mg/Mn de la espinela sin tratar electroquímicamente. En el análisis en profundidad se observa que la razón Mg/Mn es mayor que en el análisis superficial. Esta observación es de esperar si se tiene en cuenta los factores cinéticos. A mayor proximidad de los iones al seno de la partícula, menor será la desinserción del ion a una velocidad determinada. Este hecho es coherente con la observación de que el Mg no se extraiga totalmente de la espinela cuando ésta se somete a un ciclado en disoluciones de Mg.

Tabla 3.9. Razones Mg/Mn y Ca/Mn obtenidas a partir de las medidas XPS de la espinela sin tratar electroquímicamente y de la espinela reducida y oxidada en el electrolito 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Estado de la espinela	Superficial		Decapado	
	Mg/Mn	Ca/Mn	Mg/Mn	Ca/Mn
Reducida	0.05	0.25	0.21	0.17
Sin tratar	0.42	-	0.54	-
Oxidada	0.07	0.05	0.18	0.04

En las medidas XPS de la banda del Mn 2p en el análisis superficial se observa un desplazamiento de los espectros del electrodo oxidado y reducido hacia energías de enlace más elevadas con respecto al electrodo sin tratar (figura 3.19.a). En el espectro en profundidad se observa el pico característico del MnO (figura 3.19.b). En el caso de la banda O 1s, apenas hay variación de los espectros en función del estado de carga de la espinela (figura 3.19.c y 3.19.d). En la tabla 3.10 se muestran las deconvoluciones de los espectros O 1s superficiales. Al oxidar y reducir el electrodo se observa un ligero aumento del porcentaje del oxígeno H-O-H con respecto al electrodo sin tratar. Este resultado es compatible con una pequeña inserción de agua en la espinela. En vista de estos resultados podemos decir que, en el caso de la inserción-desinserción del calcio en la estructura MgMn_2O_4 no hay indicios claros de que la coinsertión del agua se produzca. En el electrolito de Mg, sí que se observa la coinsertión del H_2O (figura 3.9).

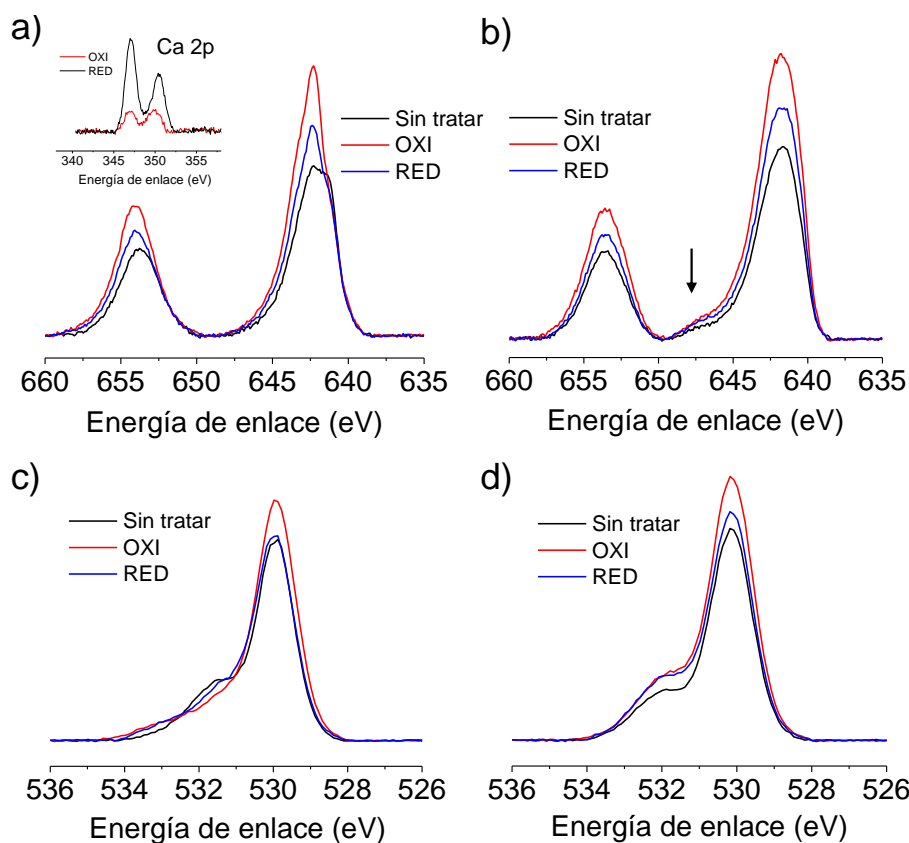


Figura 3.19. Espectros XPS para Mn 2p y O 1s de tres electrodos de $MgMn_2O_4$ (sin tratar electroquímicamente, reducido a -0.7 V y oxidado a 1.0 V) medidos en 1.0 M $Ca(NO_3)_2$. a) y b) Mn 2p superficial y en profundidad, respectivamente. El recuadro de la figura a) se corresponde con Ca 2p superficial. c) y d) O 1s superficial y en profundidad, respectivamente.

Tabla 3.10. Resultados XPS superficiales de la banda O 1s de tres electrodos de $MgMn_2O_4$ (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $Ca(NO_3)_2$.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	529.9	531.5	532.9
	% de cada especie	70	28	2
Oxidado	Pico O 1s (eV)	529.9	531.3	532.9
	% de cada especie	76	17	7
Reducido	Pico O 1s (eV)	529.9	531.4	533.0
	% de cada especie	69	26	5

3.4.2. Estudio de la ciclabilidad

La ciclabilidad de la espinela MgMn_2O_4 para las baterías basadas en calcio se ha estudiado mediante voltametría cíclica y cronopotenciometría galvanostática. En la figura 3.20 se muestra el estudio de la ciclabilidad mediante voltametría cíclica a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 80 ciclos. La voltametría cíclica comienza en el sentido de la reducción.

Como se puede apreciar en la figura 3.20, en el primer ciclo voltamétrico se observa una oxidación a partir de 0.7 V aproximadamente al igual que ocurre en el ciclado de MgMn_2O_4 para las baterías de magnesio. La oxidación observada en el electrolito de Ca es de magnitud parecida a la oxidación observada en el electrolito de Mg (figura 3.12), ya que las densidades de corriente observadas a 1.0 V se asemejan. La densidad de corriente es de $5.46 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para las baterías acuosas de magnesio y de $4.54 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para las baterías de calcio. La magnitud de la oxidación va disminuyendo con el número de ciclos en el electrolito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Estas observaciones son un indicio de que la espinela MgMn_2O_4 se pueda transformar a una estructura tipo birnesita (MnO_2) en presencia de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en los primeros ciclos voltamétricos.

En la figura 3.20 se observa que el ciclo de máxima capacidad es el ciclo 6 (línea azul) donde se pueden distinguir dos picos catódicos a -0.28 V y 0.27 V y dos picos anódicos a 0.15 V y 0.63 V . Estos cuatro picos forman parte de dos procesos redox distintos, uno de mayor densidad de corriente formado por los picos -0.28 V y 0.15 V , y otro de menor densidad de corriente donde el pico catódico y anódico se sitúan a 0.27 V y 0.63 V , respectivamente. Ambos procesos redox se pueden asociar a procesos de oxidación y reducción del manganeso a causa de la inserción-desinserción de los iones calcio.

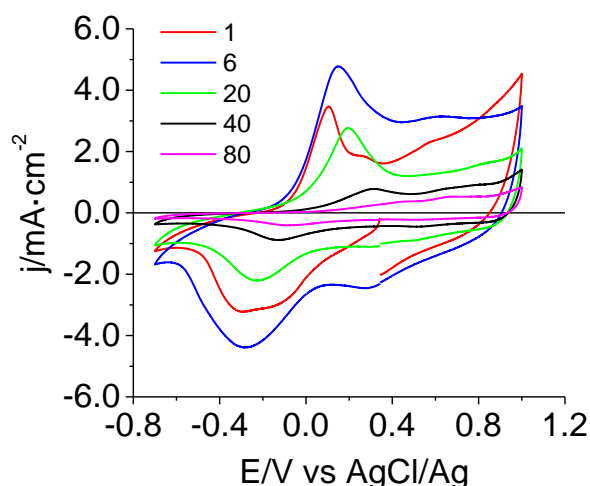


Figura 3.20. Voltagramas cíclicos de MgMn_2O_4 en $1.0 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 80 ciclos. El sustrato utilizado es el titanio. La masa de material activo se sitúa entre $1.8\text{-}2.0 \text{ mg}$.

A medida que el electrodo se somete a un mayor número de ciclos, el proceso redox de mayor densidad de corriente se desplaza hacia potenciales más elevados. En el ciclo 1, el pico catódico se sitúa a -0.29 V y el potencial del pico anódico correspondiente es 0.10 V. Cabe destacar que en el primer ciclo se observan dos picos catódicos y tres picos anódicos que van desapareciendo progresivamente con el número de ciclos. En el caso del ciclo 20, el pico catódico se sitúa a -0.23 V y el pico anódico correspondiente a 0.19 V. La diferencia de potencial entre los picos del primer proceso redox en el ciclo 1 es de 0.39 V, y en el caso del ciclo 20, de 0.42 V. En el ciclo 40 esta diferencia de potencial es ligeramente mayor, de 0.44 V. Por lo tanto, podemos decir que, la reversibilidad de la inserción-desinserción del calcio va disminuyendo a medida que la espinela MgMn_2O_4 se somete a un mayor número de ciclos (figura 3.20).

En la figura 3.21.a se muestra las curvas de carga y descarga en los primeros cinco ciclos. En las curvas de carga no se aprecia ninguna meseta que se pueda asociar a alguno de los picos anódicos observados en la figura de la voltametría cíclica. En las curvas de descarga se observa una pseudo-meseta entre el potencial 0.08 V y el potencial -0.30 V, que se corresponde con el pico catódico situado a -0.28 V en el ciclo 6 de la figura 3.20.

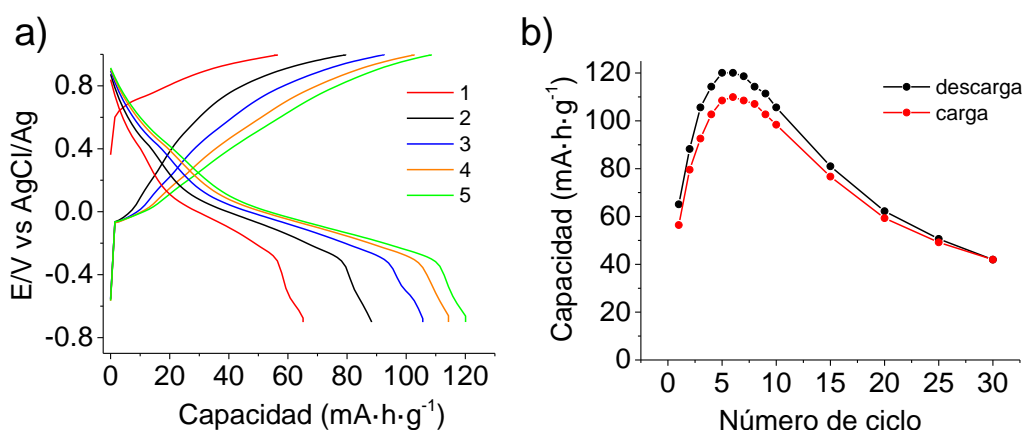


Figura 3.21. a) Ciclos de carga-descarga de MgMn_2O_4 en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 0.5 mA (263 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$) utilizando el titanio como sustrato. b) Ciclabilidad (capacidad frente al número de ciclos) de MgMn_2O_4 . La carga-descarga comienza por la carga.

En cuanto a la ciclabilidad de MgMn_2O_4 en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, se puede decir que, al igual que en el caso del magnesio, el material sufre un proceso de activación que se extiende hasta el ciclo 6 (figura 3.21.b). A continuación, la capacidad disminuye progresivamente con el número de ciclos. La retención de la capacidad de descarga en el ciclo 10 es del 88%, en el ciclo 20 del 52% y en el ciclo 30 del 35%. Por lo tanto, se puede decir que la retención de la capacidad de la espinela MgMn_2O_4 para la inserción-desinserción del calcio es muy baja. Del ciclo 10 al ciclo 30, es decir, en 20 ciclos, el electrodo pierde un 53% de su capacidad. Además, la eficiencia coulombica es baja en los primeros ciclos. Sin embargo, a medida que se suceden los ciclos, la eficiencia aumenta hasta alcanzar el 100% en el ciclo 30. Teniendo en cuenta que la diferencia

en la razón Ca/Mn entre el electrodo reducido y el oxidado es de 0.2 en el ciclo 10 (tabla 3.9), la capacidad teórica de la espinela es de $56 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. La capacidad proporcionada por la espinela en el ciclo 10 es de $106 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (figura 3.21.b). Por lo tanto, alrededor del 50% de la capacidad observada se puede explicar por la inserción-desinserción de Ca en la estructura.

3.4.3. Efectos morfológicos y estructurales asociados al ciclado electroquímico

Para observar si se produce algún cambio en la morfología del depósito de la espinela al someterla a un ciclado electroquímico en el electrolito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, la superficie de dos electrodos, uno oxidado y otro reducido, se ha estudiado mediante FE-SEM (figura 3.22). En la figura 3.22 se han incluido imágenes de la espinela ciclada en el electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a los mismos aumentos que en el caso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para poder realizar comparaciones morfológicas. Los electrodos de MgMn_2O_4 son sometidos a 20 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA, tanto en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (figura 3.22.a y 3.22.b) como en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (figura 3.22.c y 3.22.d), antes de realizar las imágenes FE-SEM.

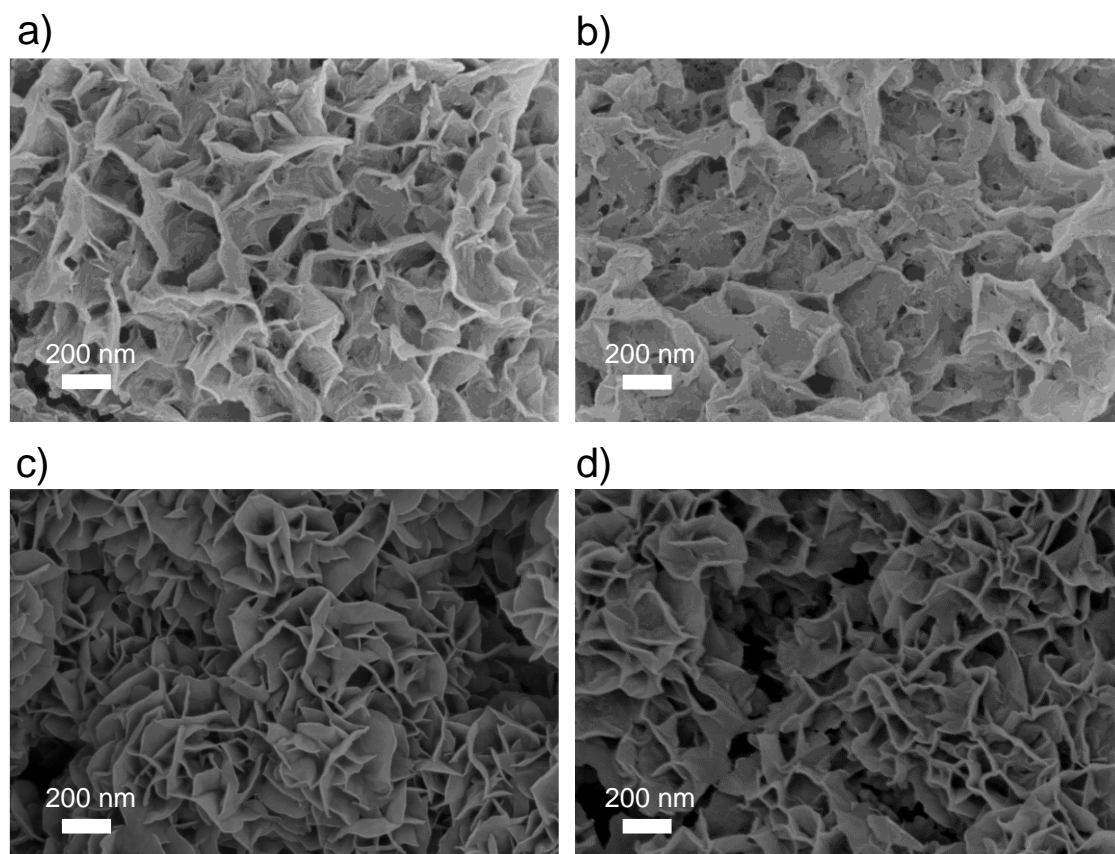


Figura 3.22. Imágenes FE-SEM para cuatro electrodos de MgMn_2O_4 soportados sobre titanio y sometidos a 20 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA en una disolución 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (a y b) y 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (c y d). a) Electrodo reducido a -0.4 V. b) Electrodo oxidado a 1.0 V. c) Electrodo reducido a -0.5 V. d) Electrodo oxidado a 1.0 V.

Como se puede observar en la figura 3.22, las láminas resultantes de ciclar la espinela en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ presentan una morfología distinta. En el caso de ciclar la espinela en el electrolito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, las láminas tienen un aspecto más irregular que en el caso de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Este hecho indica que la morfología de las láminas depende del tipo de catión introducido. Además, no se aprecian diferencias significativas en la morfología de las láminas entre el electrodo reducido y el oxidado en el electrolito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Las diferencias que se puedan observar entre los dos estados de carga se deben a la propia heterogeneidad de los electrodos.

3.5. Comparación de la respuesta electroquímica de la espinela en las baterías de Mg y Ca

En esta sección hemos realizado una comparación entre la respuesta de espinela para las baterías de magnesio y para las baterías de calcio en cuanto a la reversibilidad del proceso de inserción-desinserción, la ciclabilidad y la eficiencia culómbica. En la imagen 3.23.a se muestra la comparación entre la voltametría cíclica de MgMn_2O_4 medida en el electrolito de magnesio y en el electrolito de calcio. El ciclo representado en cada electrolito es el ciclo de mayor densidad de corriente. En el caso del electrolito de magnesio, el ciclo representado es el ciclo 33 y, en el caso del electrolito de calcio, el ciclo 6.

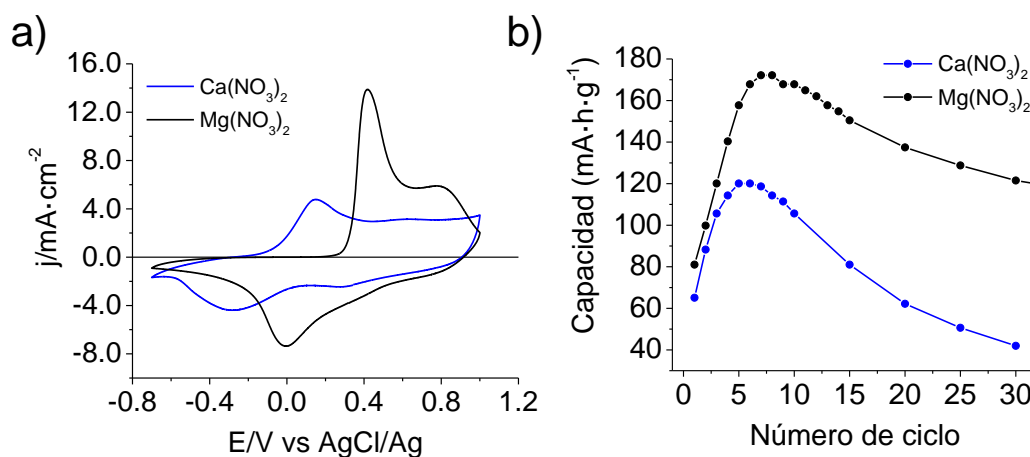


Figura 3.23. a) Voltagramas cíclicos de MgMn_2O_4 sobre titanio en el electrolito 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. b) Carga-descarga de MgMn_2O_4 en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 0.5 mA durante 30 ciclos entre -0.7 y 1.0 V. La carga-descarga comienza por la carga.

Como se puede observar, los procesos de inserción-desinserción del calcio ocurren a potenciales menores en comparación con los procesos de inserción-desinserción del magnesio. La diferencia de potencial entre los picos anódicos correspondientes a la extracción de magnesio y a la de calcio es de 0.26 V. La reversibilidad del proceso redox de oxidación y reducción situado

a menor potencial para las baterías de calcio y para las baterías de magnesio es similar. En el electrolito de calcio, la diferencia de potencial entre los picos anódico y catódico es de 0.43 V y la diferencia en el electrolito de magnesio es de 0.41 V.

En cuanto a la ciclabilidad de la espinela, podemos observar que los procesos de activación en el electrolito de magnesio y en el de calcio poseen prácticamente la misma duración. En el electrolito de magnesio, la máxima capacidad se alcanza en el ciclo 7-8, y en el de calcio, en el ciclo 6 (figura 3.23.b). La capacidad proporcionada por la espinela en el electrolito de magnesio es bastante mayor que la proporcionada en el electrolito de calcio. La máxima capacidad alcanzada en el electrolito de magnesio a 0.5 mA es de $172 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y a 0.1 mA es de $182 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. En el caso de la inserción-desinserción de calcio, la máxima capacidad que alcanza la espinela es de $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. La retención de la capacidad de la espinela MgMn_2O_4 para la inserción-desinserción de magnesio es mayor que para la inserción-desinserción de calcio. En la tabla 3.11 se muestran las retenciones de capacidad de la espinela en el ciclo 10, 20 y 30 en ambos electrolitos en la descarga. En el caso de la inserción-desinserción de magnesio, entre el ciclo 10 y el ciclo 30, la espinela pierde un 26.9% de su capacidad, mientras que en el caso de la inserción-desinserción de calcio, la pérdida de capacidad es del 56.5%. La espinela MgMn_2O_4 pierde más del doble de su máxima capacidad en el ciclo 30 en el electrolito de calcio.

Tabla 3.11. Retención de la capacidad de la espinela MgMn_2O_4 en presencia del electrolito 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en la descarga.

Electrolito	Retención de la capacidad (%)		
	ciclo 10	ciclo 20	ciclo 30
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	97.5	79.8	70.6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	98.4	59.3	41.9

En cuanto a la eficiencia culómbica de los experimentos de carga-descarga de la figura 3.23.b se observa que la evolución de la eficiencia es distinta dependiendo del catión que se inserta/desinserta en la estructura. En la figura 3.24 se muestra la evolución de la eficiencia culómbica con los ciclos sucesivos, tanto para la inserción-desinserción de magnesio como para la de calcio, en la espinela MgMn_2O_4 . En el caso de la inserción-desinserción de magnesio, la eficiencia culómbica evoluciona del 104% en el ciclo 1 al 97% en el ciclo 30, mientras que en el caso de la inserción-desinserción del calcio, la eficiencia culómbica evoluciona del 115% en el ciclo 1 al 100% en el ciclo 30.

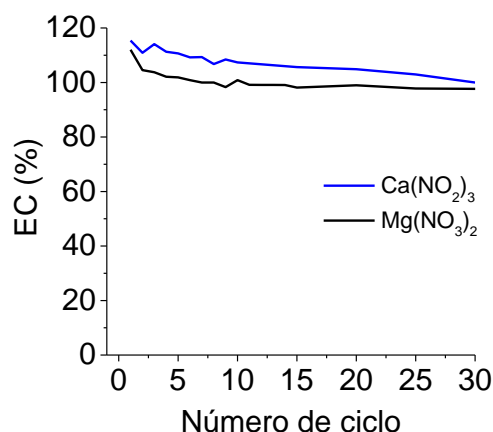


Figura 3.24. Eficiencia culombica (EC) de los procesos de inserción-desinserción del magnesio y calcio en la espinela $MgMn_2O_4$.

3.6. Discusión de los resultados

La espinela sintetizada mediante el método Pechini en las condiciones descritas en el capítulo 2 se obtiene con defecto de Mg en su estructura dando lugar al sólido de estequiometría $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$. En los análisis XPS se ha observado que la cantidad de Mn(III) presente en la estructura no es del 100%, sino del 83% debido a la carencia de Mg. La estructura equilibra el déficit de carga impuesto por la ausencia de átomos de Mg aumentando el estado de oxidación del manganeso a Mn(IV) en un 17%. Las espinelas modificadas con cobalto o níquel presentan las estequiometrías $MgCo_{0.7}Mn_{1.3}O_{4\pm\delta}$ y $MgNi_{0.7}Mn_{1.3}O_{4\pm\delta}$. El tamaño promedio de partícula de las espinelas modificadas es más pequeño que el tamaño de la espinela sin modificar.

La inserción-desinserción de magnesio y calcio ha sido demostrada mediante la técnica XPS. La inserción de magnesio se produce en mayor proporción que la de calcio, ya que los análisis XPS en profundidad muestran que la diferencia entre las razones Ca/Mn de la estructura reducida y oxidada es de 0.13 (tabla 3.9), mientras que en el caso del electrolito de Mg la diferencia entre las razones Mg/Mn es mucho mayor, de 0.51 (tabla 3.2). Por ello, los valores de capacidad proporcionados por la espinela en el electrolito de magnesio son considerablemente superiores a los obtenidos en el electrolito de calcio. La capacidad específica máxima obtenida en $Mg(NO_3)_2$ a 0.5 mA es de $172 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y a 0.1 mA de $182 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. En el caso del electrolito de Ca, la capacidad específica máxima alcanzada en la descarga a 0.5 mA es de $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Dado el alto valor de la razón Mg/Mn, la reacción que contribuye en mayor medida a la capacidad en el electrolito de magnesio es la inserción-desinserción de iones Mg. En el caso del electrolito calcio, la reacción de inserción-desinserción de calcio puede explicar la mitad de la capacidad observada aproximadamente.

La espinela $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$ sufre una transformación al someterla a un ciclado electroquímico en el electrolito acuoso de magnesio. En la primera carga, se produce una activación del material hacia una estructura tipo birnesita. El proceso de inserción-desinserción de Mg se produce de forma reversible en los primeros ciclos, ya que los experimentos realizados mediante espectroelectroquímica Raman muestran que, en los primeros tres ciclos, la morfología de las curvas es la misma para un mismo potencial. Al potencial de 1.0 V en el primer ciclo, el espectro Raman se corresponde con una estructura tipo birnesita ($MnO_{1.86}\cdot 0.6H_2O$). Sin embargo, al aumentar el número de ciclos, se produce una modificación estructural de la birnesita. La formación de la birnesita es compatible con las imágenes FE-SEM en las que se observa un cambio morfológico hacia una estructura laminar. La formación de esta estructura se produce gracias a la oxidación de átomos de Mn(III) a Mn(IV), a la reacción de disolución-redepósito de Mn y a la coinserción de moléculas de H_2O en la estructura. Los resultados obtenidos concuerdan con los resultados reportados en bibliografía para las baterías de zinc formadas por óxidos de manganeso en medio acuoso.^{[59],[60]}

No obstante, los resultados mediante DRX no muestran evidencias de una modificación cristalina con el ciclado electroquímico (figura 3.10). Sin embargo, el gran cambio morfológico observado en el material $MgMn_2O_4$ invita a pensar que sí se produce una transformación estructural. Los experimentos Raman apoyan la transformación de la espinela, ya que los espectros del electrodo reducido a 0.0 y -0.4 V (figura 3.6.a) son distintos del espectro de la espinela original (figura 3.3). Por lo tanto, una vez realizado el primer ciclo, la estructura $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$ original no se recupera. Es posible que la transformación cristalina no se observe en DRX debido a la baja intensidad de los picos de difracción.

En el caso del electrolito de calcio, pensamos que la evolución estructural que sigue la espinela con los ciclos sucesivos es similar a la evolución observada en el electrolito de magnesio. Al igual que en el caso del Mg, la morfología de las partículas cambia a una morfología laminar al someter la espinela a un ciclado electroquímico en el electrolito 1.0 M $Ca(NO_3)_2$ (figura 3.22). Sin embargo, la morfología de las láminas formadas en el electrolito de Ca es ligeramente distinta a la formada en el electrolito de Mg. Además, en los resultados XPS para Mn 2p en $Ca(NO_3)_2$ se observa que la morfología del espectro oxidado y reducido se asemeja a la morfología del espectro de MnO_2 (figura 3.19.a).^[61] Por lo tanto, es muy probable que la espinela también evolucione a una estructura tipo birnesita en presencia del electrolito de calcio. La principal diferencia que se observa en los resultados XPS entre un catión y otro es que, en el caso del electrolito de calcio, no hay indicios claros de que se produzca la coinserción del agua (figura 3.19.c y 3.19.d), mientras que en el electrolito de magnesio sí (figura 3.9). Cabe destacar que en los espectros de la banda O 1s para $MgMn_2O_4$ sin tratar electroquímicamente se observa cierta concentración de especies Mn-OH en superficie. Este hecho se debe a que la temperatura empleada en la síntesis de la espinela (400°C) no es lo suficientemente alta como para eliminar los restos de la especie Mn-OH que quedan en la superficie del material a consecuencia de emplear el método sol-gel.^[32]

La baja capacidad y la rápida pérdida de capacidad en el electrolito de calcio en comparación con el de magnesio se debe a las diferencias entre las características químico-físicas de ambos cationes (tamaño, polarizabilidad, esfera de coordinación, etc.), ya que el tipo de catión es la única variable que se ve modificada entre un experimento y otro. Otra variable podría ser el pH del medio. No obstante, los pHs de la disolución 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ no distan mucho entre sí, 6.5 y 5.5, respectivamente. A priori, la menor polarizabilidad del catión calcio podría ser beneficiosa para la ciclabilidad de la espinela. No obstante, en el proceso de inserción-desinserción de un catión, además del poder polarizante, influyen otro tipo de factores como, por ejemplo: el tamaño del ion, el tamaño y el tipo de huecos disponibles en la estructura, el tamaño del solvato y si se produce o no la coinserción o la inserción de otras moléculas.

A pesar de que el calcio es un ion menos polarizante que el Mg, es de esperar que en la espinela se generen mayores tensiones estructurales al introducir un ion calcio que un ion magnesio debido a que el tamaño del ion Ca (100 pm) es mayor que el del Mg (72 pm). Además, la coinserción del H_2O en la espinela en presencia del electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ puede mitigar el efecto polarizante del Mg haciendo que esta propiedad del catión pierda importancia a la hora de influir en la estabilidad de la estructura. En cuanto al tamaño de los huecos de la estructura huésped, los resultados XPS muestran que los átomos de magnesio situados en las posiciones tetraédricas de la espinela se extraen de la estructura en presencia del electrolito de calcio (tabla 3.9). Los huecos disponibles para la inserción de los átomos de calcio una vez que se ha producido la oxidación de la estructura (eliminación de átomos de Mg) no facilitan la inserción del ion Ca debido a que el tamaño del hueco es más apto para la inserción de iones Mg. La inserción de un catión más grande (Ca) que el catión inicial de la estructura huésped (Mg) parece ser perjudicial para la estabilidad de la estructura. Además, el calcio prefiere coordinarse con números de coordinación más elevados. Suele estar 8-coordinado. Por todo ello, la inserción-desinserción de Mg en $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ está más favorecida que la inserción-desinserción de Ca.

3.7. Conclusiones

Las conclusiones principales que se pueden extraer de los resultados contenidos en este capítulo son las siguientes:

- Las espinelas $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$, $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{4\pm\delta}$ y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{4\pm\delta}$ se han sintetizado mediante el método Pechini. El tamaño promedio de partícula de las espinelas que contienen Ni o Co es más pequeño que el de la espinela MgMn_2O_4 .
- La inserción-desinserción de Mg y Ca en la estructura MgMn_2O_4 en medio acuoso se ha demostrado mediante XPS. La inserción-desinserción de Mg está más favorecida que la inserción-desinserción de Ca.
- La técnica acoplada espectroelectroquímica Raman constituye una técnica adecuada para estudiar la evolución estructural de los materiales electrónicos en las baterías. En concreto, la espinela MgMn_2O_4 evoluciona a una estructura tipo birnesita al ser oxidada a 1.0 V en un electrolito acuoso de magnesio. En el estado reducido, no se recupera una estructura que tenga el mismo espectro Raman que el original. Por ello, el material $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ sufre una transformación estructural con el ciclado electroquímico.
- La morfología de las partículas, tanto en el electrolito de Mg como en el de Ca, evoluciona a una morfología laminar en medio acuoso. La morfología de las láminas depende ligeramente del electrolito utilizado.
- La modificación de la espinela con cobalto ($\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$) produce una mejora en la reversibilidad con respecto a las estructuras MgMn_2O_4 y $\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$. La modificación de la espinela con níquel ($\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$) proporciona mayor retención de la capacidad en comparación con $\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$ y MgMn_2O_4 . Sin embargo, la capacidad obtenida en las espinelas modificadas es inferior a la capacidad de MgMn_2O_4 .
- En general, la utilización de sustratos carbonosos mejora la reversibilidad, la capacidad específica y la retención de la capacidad de la estructura MgMn_2O_4 en comparación con el titanio. Los sustratos carbonosos que presentan mejores propiedades electroquímicas son el AvCarb y el Toray.
- Las retenciones de capacidad obtenidas en el electrolito de Mg y, especialmente en el de Ca, no tienen utilidad práctica para poder desarrollar una batería basada en el cátodo $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ en medio acuoso. No obstante, las capacidades específicas máximas obtenidas en el electrolito de magnesio ($172 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.5 mA y $182 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.1 mA) se comparan favorablemente con los resultados reportados en bibliografía.

3.8. Bibliografía

- [1] Z. Ma, D. R. MacFarlane, M. Kar, *Batteries and Supercaps* **2019**, *2*, 115.
- [2] A. Mukherjee, N. Sa, P. J. Phillips, A. Burrell, J. Vaughey, R. F. Klie, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2218.
- [3] R. Attias, M. Salama, B. Hirsch, Y. Gofer, D. Aurbach, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 3514.
- [4] X. Sun, V. Duffort, B. L. Mehdi, N. D. Browning, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 534.
- [5] C. Wu, G. Zhao, X. Bao, X. Chen, K. Sun, *J. Alloys Compd.* **2019**, *770*, 914.
- [6] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature* **2000**, *407*, 724.
- [7] C. Kim, P. J. Phillips, B. Key, T. Yi, D. Nordlund, Y. S. Yu, R. D. Bayliss, S. D. Han, M. He, Z. Zhang, A. K. Burrell, R. F. Klie, J. Cabana, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3377.
- [8] D. C. Hannah, G. Sai Gautam, P. Canepa, G. Ceder, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1.
- [9] Q. D. Truong, M. Kempaiah Devaraju, P. D. Tran, Y. Gambe, K. Nayuki, Y. Sasaki, I. Honma, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6245.
- [10] J. Yin, A. B. Brady, E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3665.
- [11] M. Cabello, R. Alcántara, F. Nacimiento, G. Ortiz, P. Lavela, J. L. Tirado, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8728.
- [12] H. Zhang, K. Ye, S. Shao, X. Wang, K. Cheng, X. Xiao, G. Wang, D. Cao, *Electrochim. Acta* **2017**, *229*, 371.
- [13] S. Tao, W. Huang, Y. Liu, S. Chen, B. Qian, L. Song, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8210.
- [14] S. Kim, K. W. Nam, S. Lee, W. Cho, J. S. Kim, B. G. Kim, Y. Oshima, J. S. Kim, S. G. Doo, H. Chang, D. Aurbach, J. W. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15094.
- [15] E. Yang, H. Kim, S. Kim, I. Kim, J. Kim, H. Ji, J. W. Choi, Y. Jung, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 433.
- [16] M. Liu, Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, A. Jain, G. Ceder, K. A. Persson, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 964.
- [17] E. Levi, M. D. Levi, O. Chasid, D. Aurbach, *J. Electroceramics* **2009**, *22*, 13.
- [18] T. Liu, A. Dai, J. Lu, Y. Yuan, Y. Xiao, L. Yu, M. Li, J. Gim, L. Ma, J. Liu, C. Zhan, L. Li, J. Zheng, Y. Ren, T. Wu, R. Shahbazian-Yassar, J. Wen, F. Pan, K. Amine, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1.
- [19] H. Kobayashi, K. Samukawa, M. Nakayama, T. Mandai, I. Honma, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 8328.
- [20] R. Yokozaki, H. Kobayashi, T. Mandai, I. Honma, *J. Alloys Compd.* **2021**, *872*, 159723.
- [21] K. Sone, Y. Hayashi, T. Mandai, S. Yagi, Y. Oaki, H. Imai, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 6851.
- [22] A. Medina, A. I. Rodríguez, C. P. Vicente, R. Alcántara, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 12599.
- [23] J. Han, S. Yagi, T. Ichitsubo, *J. Power Sources* **2019**, *435*, 226822.
- [24] A. Banu, A. Sakunthala, M. Thamilselvan, P. S. Kumar, K. Suresh, S. Ashwini, *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 13072.
- [25] G. Liu, Q. Chi, Y. Zhang, Q. Chen, C. Zhang, K. Zhu, D. Cao, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9474.
- [26] D. Zhang, Q. Chen, J. Zhang, T. Sun, *J. Alloys Compd.* **2021**, *873*, 159872.
- [27] Y. Yu, J. Guo, M. Xiang, C. Su, X. Liu, H. Bai, W. Bai, K. Duan, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1.
- [28] I. Taniguchi, D. Song, M. Wakihara, *J. Power Sources* **2002**, *109*, 333.
- [29] D. Uxa, H. J. Holmes, K. Meyer, L. Dörrer, H. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 5992.
- [30] M. H. Kim, H. S. Shin, D. Shin, Y. K. Sun, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 1328.

- [31] P. Oh, J. Yun, S. Park, G. Nam, M. Liu, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003197.
- [32] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepp, *Mater. Horizons* **2016**, *3*, 91.
- [33] L. Malavasi, P. Ghigna, G. Chiodelli, G. Maggi, G. Flor, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 171.
- [34] H. Zhao, L. Liu, L. Xiao, Z. Hu, S. Han, Y. Liu, D. Chen, X. Liu, *Solid State Sci.* **2015**, *39*, 23.
- [35] C. M. Julien, F. Gendron, A. Amdouni, M. Massot, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2006**, *130*, 41.
- [36] J. Muldoon, C. B. Bucur, A. G. Oliver, T. Sugimoto, M. Matsui, H. S. Kim, G. D. Allred, J. Zajicek, Y. Kotani, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5941.
- [37] S. Yagi, A. Tanaka, Y. Ichikawa, T. Ichitsubo, E. Matsubara, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, C83.
- [38] H. Zhang, K. Ye, R. Cang, K. Zhu, J. Yan, K. Cheng, G. Wang, D. Cao, *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *807*, 37.
- [39] H. Zhang, D. Cao, X. Bai, *J. Power Sources* **2019**, *444*, 227299.
- [40] J. Yin, A. B. Brady, E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3665.
- [41] T. Hatakeyama, N. L. Okamoto, K. Shimokawa, H. Li, A. Nakao, Y. Uchimoto, H. Tanimura, T. Kawaguchi, T. Ichitsubo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23749.
- [42] S. Tao, W. Huang, Y. Liu, S. Chen, B. Qian, L. Song, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8210.
- [43] S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, K. Shimokawa, N. Goto, T. Doi, E. Matsubara, *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500072.
- [44] K. Shimokawa, T. Atsumi, M. Harada, R. E. Ward, M. Nakayama, Y. Kumagai, F. Oba, N. L. Okamoto, K. Kanamura, T. Ichitsubo, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 12225.
- [45] S. Bernardini, F. Bellatreccia, A. Casanova Municchia, G. Della Ventura, A. Sodo, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50*, 873.
- [46] C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics* **2003**, *159*, 345.
- [47] L. Yang, S. Cheng, X. Ji, Y. Jiang, J. Zhou, M. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7338.
- [48] D. Chen, D. Ding, X. Li, G. H. Waller, X. Xiong, M. A. El-Sayed, M. Liu, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 6608.
- [49] R. Grissa, H. Martinez, S. Cotte, J. Galipaud, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *411*, 449.
- [50] J. Lu, C. Zhan, T. Wu, J. Wen, Y. Lei, A. J. Kropf, H. Wu, D. J. Miller, J. W. Elam, Y. K. Sun, X. Qiu, K. Amine, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5693.
- [51] Z. Hou, M. Dong, Y. Xiong, X. Zhang, H. Ao, M. Liu, Y. Zhu, Y. Qian, *Small* **2020**, *16*, 2001228.
- [52] Y. Wu, K. Zhang, S. Chen, Y. Liu, Y. Tao, X. Zhang, Y. Ding, S. Dai, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 319.
- [53] Y. Li, S. Wang, J. R. Salvador, J. Wu, B. Liu, W. Yang, J. Yang, W. Zhang, J. Liu, J. Yang, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 2036.
- [54] S. Kim, S. Lee, K. W. Nam, J. Shin, S. Y. Lim, W. Cho, K. Suzuki, Y. Oshima, M. Hirayama, R. Kanno, J. W. Choi, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5488.
- [55] P. K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, Y. Wu, B. Powell, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *733*, 6.
- [56] D. L. Fang, J. C. Li, X. Liu, P. F. Huang, T. R. Xu, M. C. Qian, C. H. Zheng, *J. Alloys Compd.* **2015**, *640*, 82.
- [57] W. Jin, G. Yin, Z. Wang, Y. Q. Fu, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *385*, 72.
- [58] R. J. Gummow, G. Vamvounis, M. B. Kannan, Y. He, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1.
- [59] M. Li, Z. Li, X. Wang, J. Meng, X. Liu, B. Wu, C. Han, L. Mai, *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 3796.

- [60] J. Hao, J. Mou, J. Zhang, L. Dong, W. Liu, C. Xu, F. Kang, *Electrochim. Acta* **2018**, 259, 170.
- [61] E. S. Ilton, J. E. Post, P. J. Heaney, F. T. Ling, S. N. Kerisit, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 366, 475.

Capítulo 4

Óxidos ternarios de calcio y
manganeso para baterías de
magnesio y calcio

4.1. Introducción.....	209
4.2. Caracterización.....	211
4.2.1. Difracción de rayos X.....	211
4.2.2. ICP-OES.....	212
4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	212
4.2.4. Espectroscopía Raman.....	213
4.3. Caracterización electroquímica de Ca-400 en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	214
4.3.1. Estudio de la inserción-desinserción de Ca y Mg.....	214
4.3.2. Estudio del efecto del proceso de inserción-desinserción.....	217
4.3.2.1. Análisis químico mediante XPS.....	217
4.3.2.2. Análisis estructural mediante espectroelectroquímica Raman.....	222
4.3.2.3. Análisis morfológico mediante FE-SEM.....	223
4.3.3. Estudio de la ciclabilidad de Ca-400.....	225
4.4. Estudio de la ciclabilidad de Ca-500 en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	228
4.4.1. Estudio de la ciclabilidad de Ca-400, Ca-500 y Ca-800 en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	230
4.5. Discusión de los resultados.....	231
4.6. Conclusiones.....	234
4.7. Bibliografía.....	235

4.1. Introducción

La investigación en baterías de calcio no ha avanzado mucho en los últimos años debido a la dificultad para electrodepositar/disolver reversiblemente calcio en los electrolitos investigados hasta la fecha. Además, presenta la complejidad de que la difusión del ion calcio a través de las estructuras catódicas es lenta. El depósito/disolución reversible de calcio se ha demostrado únicamente para los siguientes electrolitos: $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}^{[1]}$, $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{EC:PC}^{[2]}$ y $\text{Ca}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2/\text{DME}^{[3]}$. Sin embargo, se ha observado la formación de capas pasivas compuestas principalmente por CaF_2 y CaH_2 en algunos de ellos.^{[1],[4]} Este hecho se debe al bajo potencial redox del calcio (-2.87 V frente a SHE) que, por un lado, es beneficioso para proporcionar altos voltajes de celda, pero por otro lado, es perjudicial para la estabilidad del electrolito.

La lenta difusión del ion calcio a través de las estructuras se debe principalmente a su gran tamaño. El radio iónico del calcio (100 pm) es mayor que el del litio (70 pm) y que el del magnesio (72 pm). Por lo tanto, para que la difusión del ion Ca sea eficaz es necesario que la estructura anfitriona sea abierta y presente huecos lo suficientemente grandes como para permitir la difusión de los iones a través de ella. No obstante, el poder polarizante del Ca^{2+} es menor que el del Mg^{2+} debido precisamente a la diferencia entre los radios iónicos. Esta característica del calcio puede ser una ventaja con respecto al magnesio, ya que la inserción del Ca^{2+} en la red anfitriona debería ser menos dañina. Algunos de los materiales catódicos que se han estudiado para las baterías basadas en calcio son $\text{V}_2\text{O}_5^{[5]}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6^{[6]}$, $\text{MoO}_3^{[7]}$, $\text{TiS}_2^{[8],[9]}$ y análogos del azul de Prusia^[10].

En general, los materiales catódicos estudiados para las baterías de calcio presentan poca reversibilidad en el proceso de inserción-desinserción de calcio en medios orgánicos.^{[11],[12]} Sin embargo, en medio acuoso, la reversibilidad de la inserción-desinserción del catión puede mejorar gracias a las características fisicoquímicas del agua. En numerosos estudios se ha añadido una pequeña cantidad de agua a los electrolitos orgánicos para mejorar la reversibilidad.^{[13],[14]} Se ha demostrado que la esfera de hidratación del calcio disminuye cuando aumenta la concentración del electrolito en medio acuoso. Gracias a ello, el material sujeto a estudio sufre menos tensiones estructurales durante el proceso de inserción/desinserción.^{[15],[16]} Sin embargo, el aumento de la concentración de los electrolitos también conduce a viscosidades más altas y movilidades iónicas más bajas.

En la literatura, existen pocos estudios de materiales catódicos para baterías de calcio basadas en electrolitos acuosos. Algunos de los cátodos estudiados son los análogos del azul de Prusia ($\text{CuHCF}^{[15]}$) y $\text{K}_{0.31}\text{MnO}_2 \cdot 0.25 \text{H}_2\text{O}^{[17]}$. La marokita (CaMn_2O_4) es un candidato atractivo debido a que su estructura contiene canales por los que el ion calcio podría difundir. Se considera que la marokita posee una red post-espinela donde los átomos de manganeso forman octaedros de MnO_6 y el calcio tiene coordinación 8. Esta coordinación especial del calcio marca la diferencia con respecto a una espinela normal (AB_2O_4), donde el catión A está tetraédricamente coordinado.^[18] Los iones calcio prefieren sitios de mayor coordinación a los sitios tetraédricos en los óxidos. Esta es la razón por la que el polimorfo de espinela más estable es la marokita.^[19]

Son muy pocos los artículos publicados sobre el uso de CaMn_2O_4 como material catódico para las baterías de calcio. Los estudios realizados se han basado principalmente en cálculos DFT.^[20] Arroyo y col. han demostrado mediante cálculos teóricos que la marokita puede sostener la extracción del calcio. Sin embargo, se ha observado que las barreras de difusión son muy altas (1 eV). La extracción de calcio se ha calculado para un voltaje de 3.1 V y el incremento de volumen tras su inserción es del 20%. En medio orgánico, no se ha mostrado evidencia de que la desinserción de calcio tenga lugar.^[21]

Otros óxidos ternarios de calcio y manganeso que recientemente se están estudiando en el ámbito de las baterías de zinc son el $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y el CaMn_3O_6 . La estructura $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ está compuesta por láminas de $\text{Mn}_3\text{O}_8^{4-}$ entre las cuales se encuentran situados los átomos de calcio.^[22] Los resultados de capacidad reversible y ciclabilidad proporcionados por este material en un electrolito acuoso de zinc son $368 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacidad y 92% de retención a los 3000 ciclos a $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.^[23] La estructura CaMn_3O_6 está formada por bloques de octaedros $[\text{MnO}_6]$ conectados con los átomos de calcio a través de las aristas y los vértices. Esta configuración genera una alta densidad de túneles y huecos en la estructura por los cuales pueden difundir los cationes metálicos.^[24] Este material ha proporcionado una capacidad de $175 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a los 2350 ciclos a una velocidad de $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ en un electrolito acuoso de zinc.^[25]

En este capítulo hemos realizado un estudio electroquímico en profundidad de la inserción-desinserción de calcio y magnesio en óxidos ternarios de calcio y manganeso motivado por la escasez de estudios experimentales que utilicen este tipo de materiales catódicos para baterías de calcio y magnesio. Los materiales estudiados son: la marokita con muy bajo grado de cristalización y dos materiales formados por las estructuras $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y CaMn_3O_6 . Los óxidos de calcio y manganeso se han sintetizado utilizando tres temperaturas diferentes de tratamiento térmico (400, 500 y 800°C) para estudiar la influencia que ejerce la cristalinidad y el tipo de estructura en el comportamiento electroquímico en medio acuoso. El estudio de estos óxidos para las baterías de magnesio está motivado por la idea de que la inserción/desinserción del ion magnesio en una estructura formada por un catión más grande en la posición "A" (Ca^{2+}) que el ion a insertar (Mg^{2+}), mejora la respuesta del material. Hasta donde sabemos, no existen precedentes en la literatura que hayan abordado el problema de la difusión de los iones magnesio en las estructuras electródicas con esta estrategia. Los electrolitos utilizados para realizar los experimentos son 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. La concentración de 1.0 M es suficiente para mitigar los problemas de difusión de los iones a través del electrolito hasta la superficie del electrodo. En las baterías comerciales de litio, las concentraciones de los electrolitos están entre 1.0 y 1.2 M.^{[26],[27]}

4.2. Caracterización

Los materiales estudiados en este capítulo se han sintetizado mediante el método Pechini. En él, los nitratos de calcio y manganeso, el etilenglicol y el ácido cítrico se mezclan para formar una disolución acuosa, la cual se somete a un tratamiento térmico para formar un gel. La caracterización estructural, morfológica y química se ha llevado a cabo utilizando las técnicas DRX, ICP-OES, TEM y espectroscopía Raman. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en cada técnica.

4.2.1. Difracción de rayos X

En la figura 4.1 se muestran los difractogramas de los distintos óxidos ternarios de calcio y manganeso sintetizados a distintas temperaturas, 400, 500 y 800°C (Ca-400, Ca-500 y Ca-800). El difractograma del material Ca-400 (figura 4.1.a) se adquirió en el equipo Empyrean (PANalytical) situado en la École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) y los difractogramas de los materiales Ca-500 y Ca-800 fueron adquiridos por los SSTTI de la Universidad de Alicante (figura 4.1.b y 4.1.c).

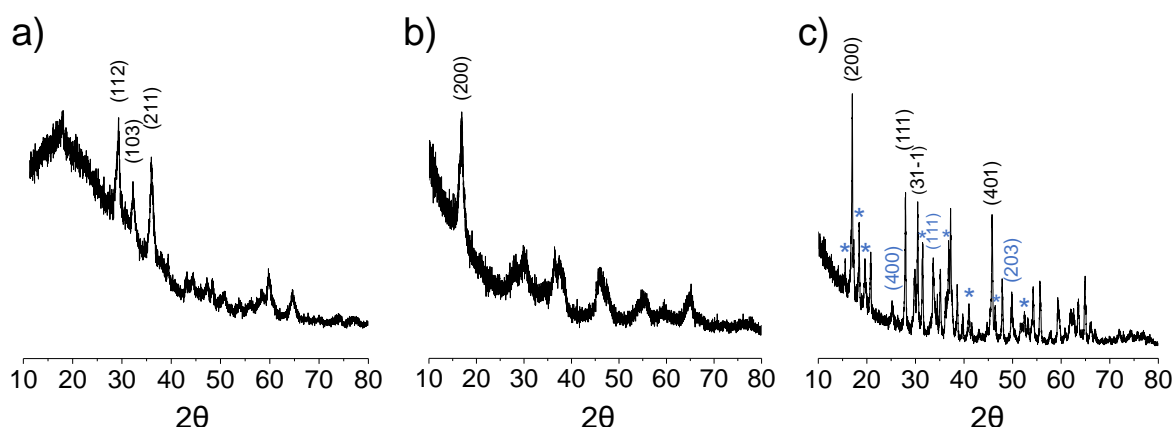


Figura 4.1. Difractogramas de las distintas estructuras. a) Ca-400. Los picos que presentan etiquetas se corresponden con impurezas de Mn_3O_4 . b) Ca-500. c) Ca-800. En las figuras b) y c), los picos correspondientes a $Ca_2Mn_3O_8$ se representan con etiquetas negras y picos sin asterisco. Los picos correspondientes a $CaMn_3O_6$ se representan con etiquetas y asteriscos azules.

Como se puede observar en los difractogramas, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, la anchura de los picos y la contribución del espectro continuo disminuyen. Este hecho se debe a que tanto la cristalinidad como el tamaño de partícula de los sólidos aumenta al incrementar la temperatura del tratamiento. Como se muestra en la figura 4.1.a, la estructura Ca-400 no da reflexiones características. Además, los picos de difracción más intensos situados a 29.2° (112), 32.3° (103) y 36.0° (211) se corresponden con impurezas de Mn_3O_4 . Estas impurezas se observaron solamente en el equipo de altas prestaciones de la EPFL.

El difractograma obtenido en la Universidad de Alicante para Ca-400 no mostró ningún pico. Para completar la caracterización de la estructura Ca-400 se ha utilizado la espectroscopía Raman, ya que esta técnica es sensible a la ordenación del sólido a corto alcance (figura 4.3). El difractograma del material Ca-500 se corresponde con el de una estructura $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ de muy baja cristalinidad. El Ca-800 está formado por una mezcla de óxidos, en concreto $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y CaMn_3O_6 . El sistema cristalino de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ es monoclinico y su red de Bravais es centrada en las bases. La estructura CaMn_3O_6 también es monoclinica.

4.2.2. ICP-OES

El sólido Ca-500 se corresponde con $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ de muy baja cristalinidad y el Ca-800 con una mezcla de $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y CaMn_3O_6 según las medidas de difracción de rayos X. La estructura $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ se puede simplificar a la estequiometría $\text{CaMn}_{1.5}\text{O}_4$. Los análisis mediante ICP-OES de los sólidos Ca-500 y Ca-800 muestran que la estequiometría de las estructuras sintetizadas es $\text{CaMn}_{1.6}\text{O}_{4\pm\delta}$, lo que indica que la fase $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ debe de ser mayoritaria en el sólido Ca-800. En el caso del sólido Ca-400, la razón molar entre Mn/Ca es 1.65 en lugar de 2, que sería el valor esperado para la marokita. Este exceso de Ca no es de extrañar, ya que las espinelas de manganeso aceptan varios tipos de estequiometrías. En resumen, las estequiometrías de los sólidos son: $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$ (Ca-400) y $\text{CaMn}_{1.6}\text{O}_{4\pm\delta}$ (Ca-500 y Ca-800).

4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

El tamaño y la morfología de las partículas han sido analizadas mediante TEM. La morfología de las partículas en los materiales Ca-400 (figura 4.2.a) y Ca-500 (figura 4.2.b) es irregular, mientras que en Ca-800 las partículas tienden a sinterizar formando agregados en forma de bastones (figura 4.2.c). A medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, el tamaño de las partículas aumenta.

Como se puede observar en los histogramas de Ca-400 (figura 4.2.d) y Ca-500 (figura 4.2.e), la distribución de los tamaños de las partículas es amplia, especialmente en el primer caso. Además, para Ca-400 la distribución es bimodal. Los tamaños de partícula que se encuentran con más frecuencia en Ca-400 son 7 y 15 nm (figura 4.2.d), en Ca-500 es de 11 nm (figura 4.2.e) y en Ca-800 el tamaño promedio es de 150 nm.

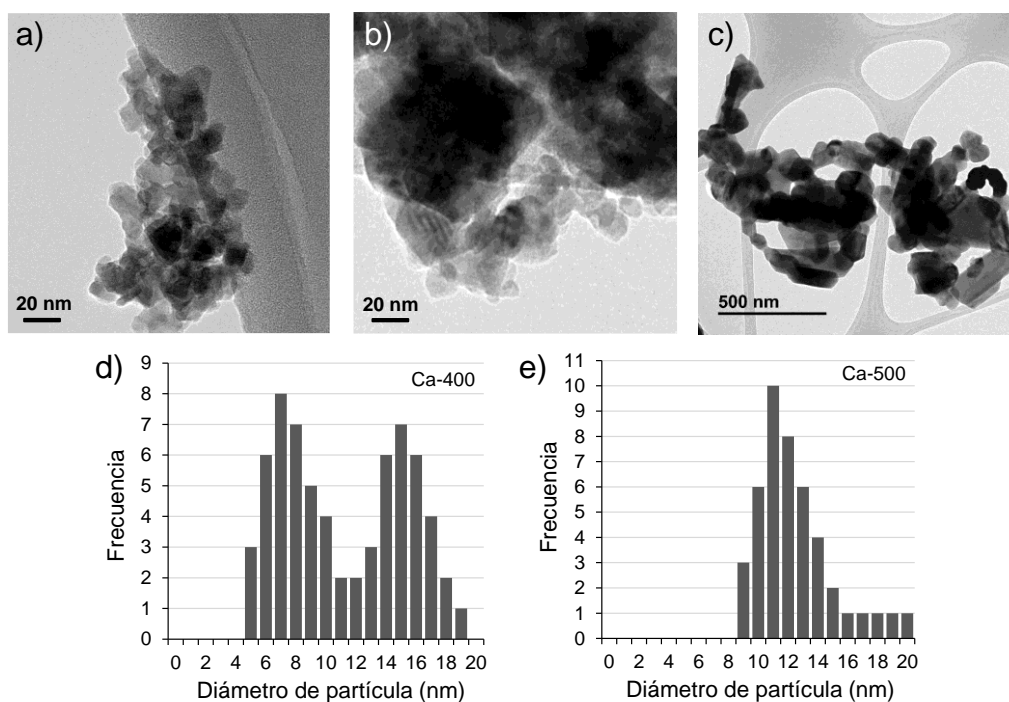


Figura 4.2. Imágenes TEM e histogramas de los sólidos sintetizados. a) Ca-400. b) Ca-500. c) Ca-800. d) Histograma para el sólido Ca-400. e) Histograma para el sólido Ca-500.

4.2.4. Espectroscopía Raman

El espectro Raman de la estructura Ca-400 se muestra en la figura 4.3. Las bandas Raman principales del sólido Ca-400 aparecen a 621, 366, 285 y 179 cm^{-1} . La banda principal se sitúa a 621 cm^{-1} y está relacionada con la vibración de los octaedros MnO_6 . Podemos decir que, el material Ca-400 se corresponde con CaMn_2O_4 porque los picos principales de nuestro espectro (figura 4.3) aparecen en el espectro reportado por Wang y col. para la marokita.^[28] Al igual que en el difractograma (figura 4.1.a), la presencia de trazas de Mn_3O_4 se puede intuir a partir del hombro situado a 654 cm^{-1} y a partir de las bandas 366 y 316 cm^{-1} , que se corresponden con las bandas Raman principales del sólido Mn_3O_4 sintetizado por el método sol-gel (654, 369 y 316 cm^{-1}).^[29] En vista de los resultados obtenidos mediante DRX y Raman podemos decir que el sólido Ca-400 tiene estructura de marokita de muy baja cristalinidad con trazas de Mn_3O_4 .

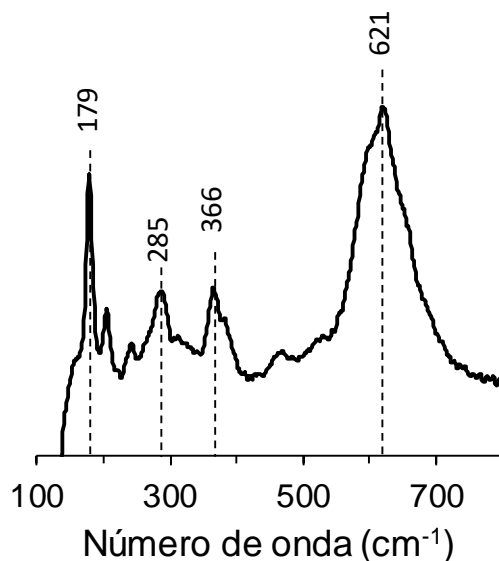


Figura 4.3. Espectro Raman del sólido Ca-400 en forma de polvo.

4.3. Caracterización electroquímica de Ca-400 en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

4.3.1. Estudio de la inserción-desinserción de Ca y Mg

La inserción-extracción de calcio y magnesio en Ca-400 se ha estudiado mediante técnicas electroquímicas (CV y carga-descarga), ICP-OES y XPS. Los electrolitos escogidos para realizar el estudio son disoluciones acuosas de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Los electrodos utilizados presentan la proporción 80:10:10 (Ca-400: carbón súper P: PVDF), utilizándose titanio como sustrato. En las figuras 4.4.a y 4.4.b se muestran los voltagramas cíclicos de Ca-400 a diferentes velocidades de barrido en los electrolitos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. Para tener información acerca del posible control por difusión del proceso redox se ha representado en forma logarítmica para ambos electrolitos la ley de potencia:

$$i = a \cdot v^b \quad (\text{ec. 4.1})$$

donde i es la corriente de pico del voltagrama, v es la velocidad de barrido y a y b dos valores constantes para un mismo electrodo y disolución de trabajo.^[30] Para las representaciones se han elegido los picos catódicos (A) y los anódicos (B) principales (figura 4.4). En el recuadro de la figura 4.4.b se muestra la representación del $\log(i)$ vs $\log(v)$ para el electrolito de magnesio. Los valores de b resultantes para los electrolitos de Ca y Mg son más cercanos a 0.5 que a 1 (tabla 4.1), lo que apunta a que el proceso de transferencia de carga está controlado principalmente por difusión. Este comportamiento es típico de los procesos farádicos que tienen lugar en las

baterías. El control por difusión puede estar asociado a la difusión del ion en disolución hacia la interfase del electrodo, o bien, a la difusión del ion a través de la estructura. Teniendo en cuenta que las concentraciones de calcio y magnesio en el electrolito son elevadas (1 M), el control por difusión en el material Ca-400 se debe atribuir a la difusión de los iones a través de la estructura.

Tabla 4.1. Valor del exponente b en la ec.4.1.

	Pico A	Pico B
Ca(NO ₃) ₂	0.66	0.63
Mg(NO ₃) ₂	0.58	0.63

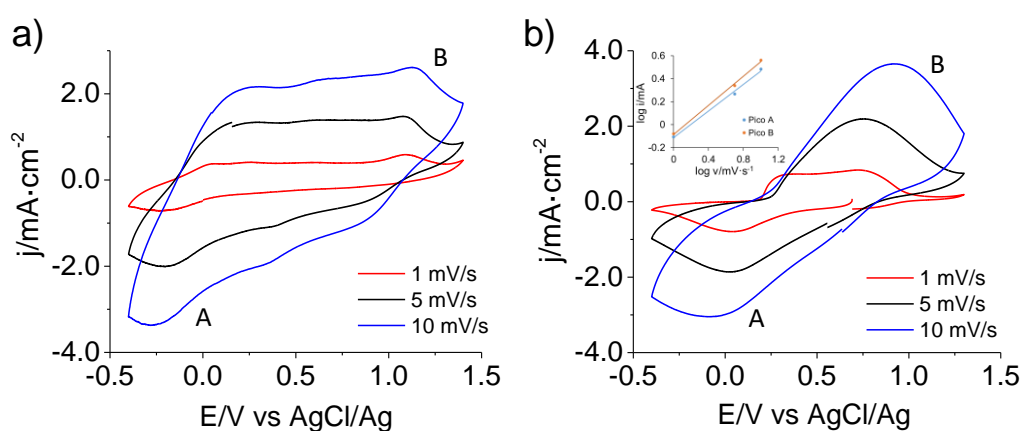


Figura 4.4. Voltagramas cíclicos de Ca-400. a) En 1.0 M Ca(NO₃)₂ a diferentes velocidades de barrido (1, 5 y 10 mV·s⁻¹). b) En 1.0 Mg(NO₃)₂ a diferentes velocidades de barrido (1, 5 y 10 mV·s⁻¹). Recuadro: representación log (i) vs log (v) para los picos A y B. La masa de material activo se sitúa entre 1.8-2.0 mg.

Para comprobar si los iones calcio o magnesio se insertan-desinsertan en la estructura Ca-400, se han aplicado las técnicas ICP-OES (tabla 4.2) y XPS (tabla 4.3) a electrodos de Ca-400 que han sido sometidos a tratamiento electroquímico. La estrategia que se ha seguido es ciclar dos electrodos durante 15 ciclos a 1 mV·s⁻¹. Una vez que se han completado los 15 ciclos, se emplean como potenciales de emersión -0.4 V (electrodo reducido) y 1.4 V (electrodo oxidado) en el electrolito de calcio. En el electrolito de magnesio, los potenciales de emersión de los electrodos reducido y oxidado son -0.7 V y 1.2 V, respectivamente. De esta forma, podremos determinar los valores de las razones Ca/Mn y Mg/Mn en el electrodo oxidado, el reducido y sin tratar electroquímicamente y evaluar el grado de inserción de los cationes. Cabe destacar que los valores de las razones catión/Mn en el análisis mediante ICP-OES y en el análisis XPS no coinciden. La técnica XPS realiza un análisis superficial que no corresponde a toda la muestra. Por ello, la razón Mg/Mn tiende a ser más alta en XPS que en ICP-OES. En el análisis ICP-OES, los electrodos se disolvieron en una solución ácida compuesta por HCl y HNO₃ al 2%.

En el caso de la inserción-desinserción de calcio en Ca-400, la razón Ca/Mn en el electrodo oxidado es menor que en el electrodo reducido. Por ello, podemos decir que el calcio se inserta-desinserta en Ca-400. Sin embargo, la cantidad total de calcio extraído cuando el Ca-400 se oxida, no se recupera cuando el electrodo se reduce, ya que la razón Ca/Mn del electrodo reducido es menor que la del electrodo sin tratar (tabla 4.2).

En el caso del electrolito de magnesio, la razón Mg/Mn obtenida para el electrodo oxidado es de 0.096 y para el electrodo reducido de 0.284. Por tanto, tiene lugar la inserción y la extracción del ion Mg en Ca-400. Sin embargo, una pequeña cantidad de átomos de magnesio queda retenida en la estructura. Este hecho indica que el proceso de inserción-desinserción del Mg no es totalmente reversible. Además, los resultados ICP-OES sugieren que los cationes calcio se desinsertan irreversiblemente en Ca-400 en contacto con el electrolito de magnesio. En el ciclo 15, la extracción no se ha completado porque queda retenida una pequeña cantidad de calcio, tanto en el electrodo oxidado como en el reducido. Cabe destacar que las razones Ca/Mn en los electrolitos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para los electrodos oxidados son similares (tabla 4.2).

Tabla 4.2. Resultados ICP-OES para las razones Ca/Mn, Mg/Mn y Mg/Ca para Ca-400 antes de ser tratado electroquímicamente y para electrodos de Ca-400 en forma oxidada y reducida.

Razón	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
	Ca/Mn	Mg/Mn	Ca/Mn	Mg/Ca
Electrodo (sin tratar)	0.577	-	0.487	-
Electrodo reducido	0.307	0.284	0.129	2.197
Electrodo oxidado	0.172	0.096	0.104	0.917

En XPS se observa la misma tendencia que en ICP-OES, tanto para el electrolito de calcio como para el de magnesio, en el análisis superficial y en profundidad. La razón entre catión/Mn es mayor en el electrodo reducido que en el electrodo oxidado (tabla 4.3). En la figura 4.6 se observa que la intensidad relativa de los picos Ca 2p y Mg 1s aumenta cuando la estructura Ca-400 se reduce, mientras que la intensidad relativa disminuye cuando se oxida.

Tabla 4.3. Resultados XPS superficiales (sup) y en profundidad (dec) en el electrolito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para la inserción de Ca y Mg en el óxido Ca-400.

Razón	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	
	Ca/Mn (sup)	Ca/Mn (dec)	Mg/Mn (sup)	Mg/Mn (dec)
Electrodo (sin tratar)	0.87	0.70	-	-
Electrodo reducido	0.35	0.30	0.90	0.87
Electrodo oxidado	0.13	0.14	0.25	0.32

Considerando el análisis mediante ICP-OES y XPS, podemos decir que los cationes de calcio y magnesio se insertan en la estructura Ca-400. La inserción de Mg en Ca-400 se produce en mayor medida que la inserción de Ca, ya que la diferencia entre los valores de la razón Mg/Mn del electrodo reducido y del oxidado para el electrolito de magnesio (0.55) es superior a la diferencia correspondiente para el electrolito de calcio (0.16) en el análisis en profundidad (tabla 4.3). En cuanto a la desinserción del calcio y del magnesio, ambos iones se desinsertan de la estructura. En el caso del ion calcio, la desinserción es irreversible en el electrolito de magnesio. Estos resultados invitan a pensar que la inserción de calcio en la estructura Ca-400 está más impedida que la inserción de magnesio.

4.3.2. Estudio del efecto del proceso de inserción-desinserción

Para estudiar el efecto químico, estructural y morfológico de la inserción-desinserción de calcio y magnesio en la estructura Ca-400, se han utilizado las siguientes técnicas: XPS, espectroelectroquímica Raman y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

4.3.2.1. Análisis químico mediante XPS

El análisis XPS de la banda Mn 2p a electrodos de Ca-400 sometidos a un ciclado electroquímico nos da la posibilidad de estudiar el entorno químico del Mn y su estado de oxidación promedio. Además, la técnica XPS también nos da la posibilidad de estudiar la inserción del agua o su coinserción (junto con el catión calcio o magnesio) en la estructura Ca-400 estudiando la banda 1s del oxígeno.

En la figura 4.5 se muestra la banda Mn 2p para tres electrodos de Ca-400 (oxidado, reducido y sin tratar electroquímicamente). Los electrodos oxidados y reducidos se someten a un ciclado electroquímico en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Los espectros no proporcionan información clara acerca de las diferencias entre los distintos electrodos, ya que no se observan desplazamientos claros de las curvas en el análisis superficial y, sobre todo, en el análisis en profundidad. La diferencia en la distancia entre los dobletes es mínima de un electrodo a otro. No obstante, si nos fijamos más en detalle, se observa un pequeño desplazamiento de la posición de los picos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ hacia energías de enlace mayor en los electrodos oxidado y reducido con respecto al electrodo Ca-400 no tratado electroquímicamente en el análisis superficial en ambos electrolitos. En cuanto a la morfología de los espectros, los picos de los dobletes se ensanchan al reducir u oxidar el electrodo en ambos electrolitos en el análisis superficial y en el decajado. En el electrodo oxidado se observa más claramente la presencia de un hombro en el pico $2p_{3/2}$ en el electrolito de calcio, y especialmente, en el de magnesio en torno a 643 eV en el análisis superficial (figura 4.5.a y 4.5.c). La morfología del espectro de los

electrodos oxidado y reducido se parece a la morfología del espectro Mn 2p de la estructura MnO₂.^{[31],[32]} En los análisis XPS en profundidad, las morfologías de los espectros en función del estado de carga del material Ca-400 son también similares entre sí (figuras 4.5.b y 4.5.d). Además, en los espectros se observa un pico aproximadamente a 647 eV que puede ser asignado a la especie MnO (marcado con un flecha en la figura 4.5.b y 4.5.d).^{[33],[34]}

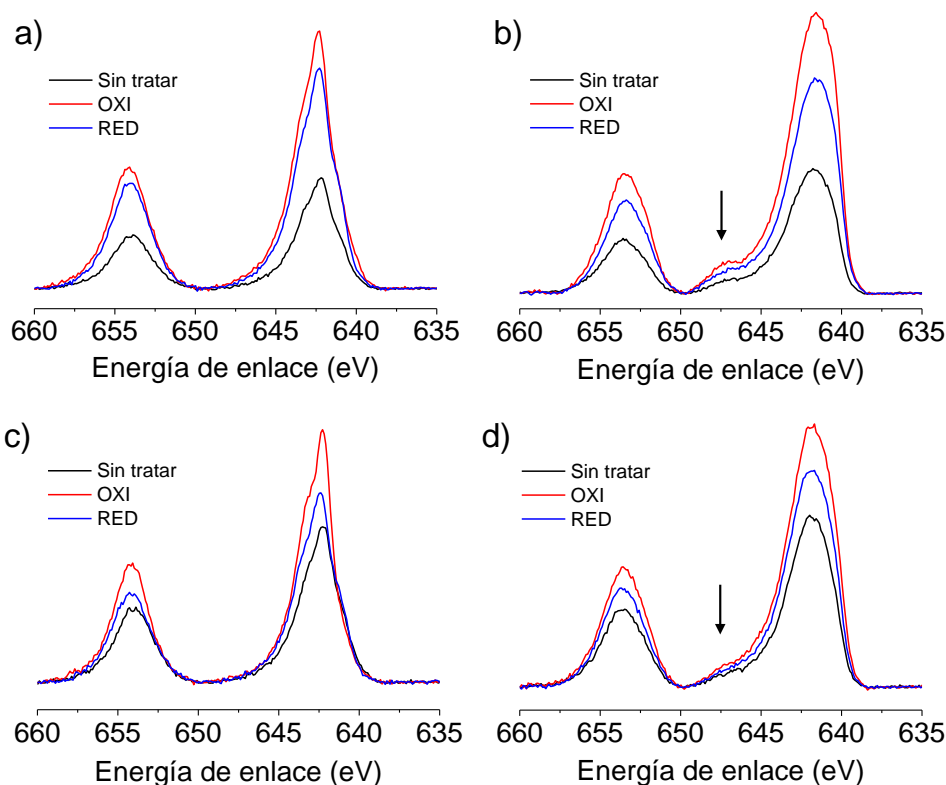


Figura 4.5. Espectros XPS de la transición Mn 2p del Ca-400 cuando no está tratada electroquímicamente y cuando está oxidada (OXI) y reducida (RED). a) y b) Análisis superficial y en profundidad, respectivamente, correspondientes a la disolución de Ca(NO₃)₂. c) y d) Análisis superficial y en profundidad, respectivamente, correspondientes a la disolución de Mg(NO₃)₂. El material Ca-400 se oxida y se reduce durante 15 ciclos a 1 mV·s⁻¹. La composición de los electrodos es: Ca-400/carbón súper P/PVDF (80:10:10). Masa de material activo: 1.8-2.0 mg.

En el electrolito Ca(NO₃)₂, la banda 2p del calcio se desplaza hacia energías de enlace más elevadas en el electrodo oxidado y reducido con respecto al electrodo Ca-400 sin tratar electroquímicamente (figura 4.6.a). No se aprecian diferencias significativas entre las energías de enlace de los electrodos oxidado y reducido. La única diferencia apreciable es que el electrodo reducido presenta picos de mayor intensidad que el electrodo oxidado. El desplazamiento de los picos de la banda Ca 2p en el electrodo oxidado-reducido con respecto al electrodo Ca-400 sin tratar indican que el entorno de los átomos de calcio en los electrodos oxidado y reducido es un entorno distinto al del material Ca-400 sin tratar.^[25] Cuando se inserta-desinserta magnesio en la estructura, el pico situado a 347 eV desaparece (figura 4.6.b), lo que indica que no tenemos

calcio en la superficie, ya que la banda 2p del calcio se caracteriza por poseer dos picos, $2p_{1/3}$ y $2p_{2/3}$. No obstante, mediante ICP-OES se ha observado que se retiene una pequeña cantidad de calcio en la estructura en el estado oxidado (tabla 4.2). Es probable que esta pequeña cantidad no se observe mediante XPS dada su menor sensibilidad y el muestreo predominante de la superficie. Sabiendo que en XPS no se detecta la presencia de calcio superficial, el pico situado aproximadamente a 350 eV se relaciona con la línea Auger KLL del Mg, que se solapa con la banda Ca 2p.^[35] Como es de esperar, la intensidad de la banda Auger KLL del Mg (~350 eV) aumenta en el electrodo reducido (cuando se produce la inserción de Mg) con respecto al electrodo oxidado (figura 4.6.b).

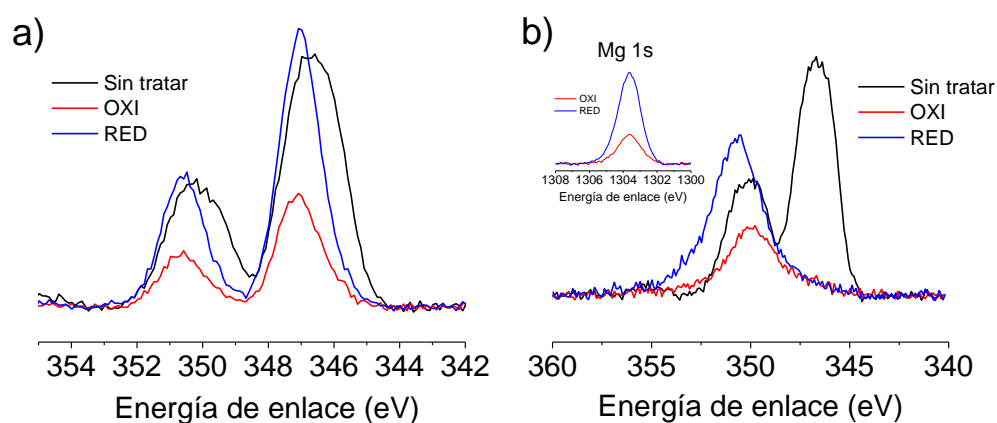


Figura 4.6. Espectros XPS para Ca 2p realizados a tres electrodos de Ca-400 con distinto estado de carga. a) 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. b) 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (recuadro: Mg 1s). Previamente a las medidas XPS se realizan 15 ciclos a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos para la banda 1s del oxígeno en el análisis superficial y en el decapado en el electrolito de calcio y en el de magnesio. En esta banda se analiza el oxígeno estructural (Mn-O-Mn) (529-530 eV) y el oxígeno procedente del agua (Mn-OH (530.7-532 eV) y H-O-H (532.4-533.5 eV)).^{[36],[37]} En la tabla 4.4 y 4.5 se muestran los resultados obtenidos de la deconvolución de la banda del O 1s en el electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Los espectros O 1s los hemos deconvolucionado atendiendo a la práctica documentada en bibliografía para materiales basados en óxidos de manganeso en medio acuoso. Los espectros de las figuras 4.7.c y 4.7.d se deconvolucionan en tres curvas, las cuales se corresponden con el oxígeno estructural (Mn-O-Mn) y el oxígeno procedente del agua (Mn-OH/H-O-H).^{[38],[39]}

En el caso del electrolito de calcio, los espectros obtenidos son muy similares entre sí, tanto en el análisis superficial como en el decapado (figura 4.7.a y 4.7.b). Esto indica que, en presencia del electrolito de calcio, no parece producirse la coinserción del agua en el material Ca-400. Uno de los motivos de la falta de coinserción es que, como hemos visto anteriormente, la inserción del calcio en la estructura Ca-400 no se produce en gran extensión (tabla 4.3).

En el caso del electrolito de magnesio, los espectros varían en función del estado de carga del electrodo. En el electrodo reducido, a diferencia del electrodo oxidado y sin tratar electroquímicamente, la banda correspondiente al enlace Mn-OH aumenta de intensidad en el análisis superficial y en profundidad (figura 4.7.c y 4.7.d, tabla 4.4 y 4.5). En el caso del análisis superficial, la banda del oxígeno procedente del agua (Mn-OH: 531.2 eV) supera en intensidad a la banda del oxígeno estructural (Mn-O-Mn: 530.3 eV) en el electrodo reducido (figura 4.7.c y tabla 4.4). Estas observaciones son un indicio de que en la estructura Ca-400 se produce la coinserción de agua (Mg-H₂O) cuando el material se reduce, y cuando se oxida, se produce su desinserción. El resultado de la coinserción del agua es la hidroxilación de la estructura, ya que se produce la formación de enlaces Mn-OH en el material. En numerosos artículos se describe que la coinserción es un fenómeno muy probable en medio acuoso.^{[40],[41]} Cabe destacar que en la superficie del electrodo sin tratar electroquímicamente están presentes especies tipo Mn-OH. Esto se debe a que en el método sol-gel, tras el tratamiento térmico a 400°C, no se consigue eliminar los grupos Mn-OH superficiales. Para ello, es necesario realizar un tratamiento térmico a mayor temperatura.^[42] La presencia de estos grupos superficiales propicia que el material no pueda cristalizar bien.

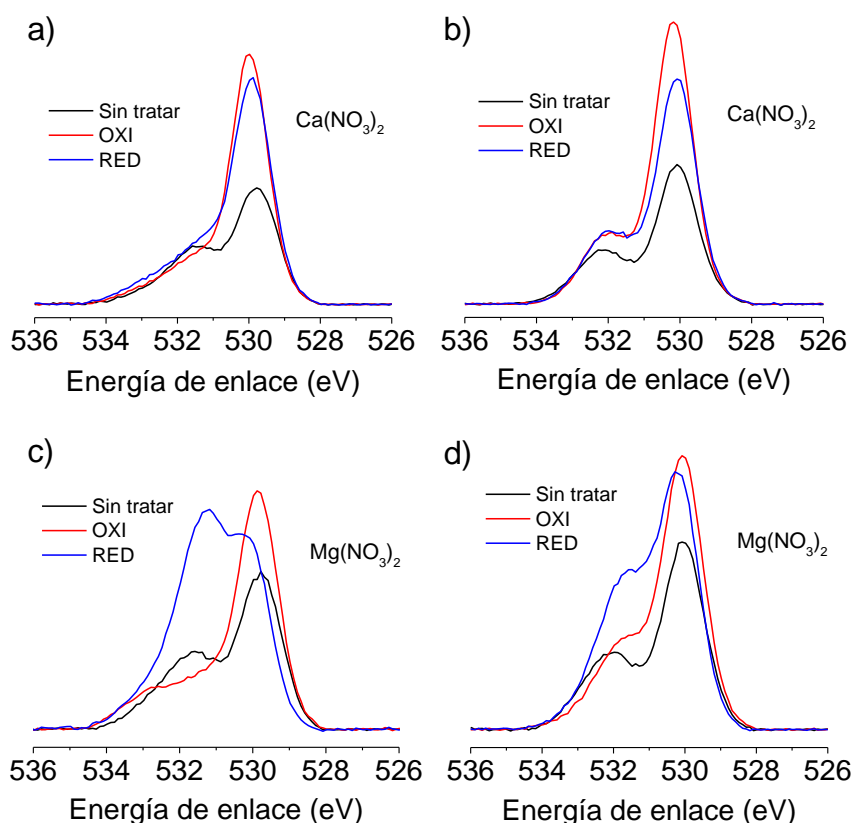


Figura 4.7. Espectros XPS de la transición O 1s de Ca-400 cuando la muestra no está tratada electroquímicamente y cuando está oxidada (OXI) y reducida (RED) en disoluciones acuosas de Ca(NO₃)₂ y Mg(NO₃)₂. a) y c) Análisis superficial. b) y d) Análisis en profundidad (20 nm).

Tabla 4.4. Resultados XPS superficiales de la banda O 1s de tres electrodos de Ca-400 (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $Mg(NO_3)_2$.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	529.8	531.6	532.9
	% de cada especie	56	37	7
Oxidado	Pico O 1s (eV)	529.8	531.4	533.0
	% de cada especie	67	23	10
Reducido	Pico O 1s (eV)	530.0	531.3	533.0
	% de cada especie	30	62	8

Tabla 4.5. Resultados XPS en profundidad de la banda O 1s de tres electrodos de Ca-400 (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $Mg(NO_3)_2$.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	530.0	532.0	533.1
	% de cada especie	66	29	5
Oxidado	Pico O 1s (eV)	530.0	531.8	533.5
	% de cada especie	70	29	1
Reducido	Pico O 1s (eV)	530.2	531.7	533.1
	% de cada especie	56	40	4

Para estudiar la evolución estructural del material Ca-400 con los ciclos sucesivos en medio acuoso, se ha empleado la espectroelectroquímica Raman en el electrolito 1.0 M de $Ca(NO_3)_2$.

4.3.2.2. Análisis estructural mediante espectroelectroquímica Raman

En la figura 4.8 se muestra el espectro Raman de la muestra Ca-400 al someterla a un ciclado sucesivo en 1.0 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ entre -0.43 y 1.2 V durante 17 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La medida Raman en el estado oxidado se realizó a 1.1 V para evitar la sobreoxidación de la estructura y la posible generación de oxígeno a partir del agua. Como se puede observar en el espectro, al igual que ocurre en la espinela MgMn_2O_4 , la intensidad de la señal Raman es muy baja cuando el material se reduce y, cuando el electrodo se oxida, la intensidad de la señal aumenta con los ciclos sucesivos. En el ciclo 17 se observa dos picos bien definidos a 575 cm^{-1} (ν_2) y 646 cm^{-1} (ν_3) y otro menos definido a 507 cm^{-1} (ν_1).

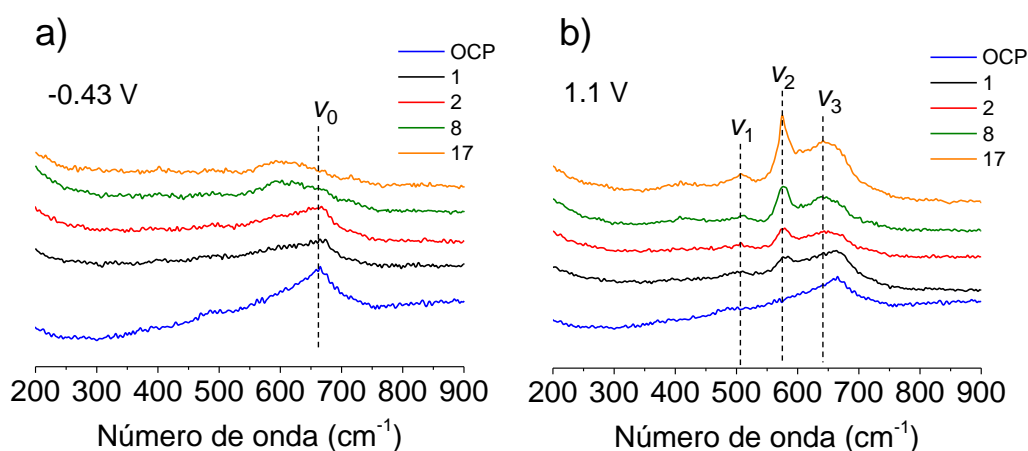


Figura 4.8. Espectros Raman del electrodo Ca-400 realizados durante 17 ciclos en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. a) Electrodo Ca-400 reducido a -0.43 V. b) Electrodo Ca-400 oxidado a 1.1 V. En las leyendas de los gráficos queda especificado el color de cada ciclo. Se incluye en ambos paneles el espectro del electrodo antes de ciclar al potencial de circuito abierto (0.33 V) (OCP). Los potenciales se dan respecto a $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(3\text{M})$.

El material Ca-400 sufre un cambio irreversible en los primeros ciclos, ya que los espectros a -0.43 V y a 1.1 V en el ciclo 8 cambian con respecto al inicial (línea azul). En el caso del estado reducido a -0.43 V, el pico que se observa a 664 cm^{-1} (ν_0) en los ciclos 1 y 2 se desplaza hacia números de onda menores, a 607 cm^{-1} en el ciclo 8 y ciclo 17 (figura 4.8.a). Por otro lado, el pico situado a 664 cm^{-1} antes de aplicar un potencial de 1.1 V se desplaza hacia números de onda menores dando lugar al pico ν_3 situado a 646 cm^{-1} (figura 4.8.b). Con el ciclado sucesivo, las bandas que aparecen a ν_1 (507 cm^{-1}) y ν_2 (575 cm^{-1}) en el estado oxidado aumentan de intensidad. Como ocurre en el caso de la espinela $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_4$ en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, el Ca-400 en el estado oxidado evoluciona hacia una estructura tipo birnesita. Los picos Raman observados en el ciclo 17 (ν_1 : 507 cm^{-1} , ν_2 : 575 cm^{-1} y ν_3 : 646 cm^{-1}) coinciden con la estructura $\text{MnO}_{1.86}\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ cuyos picos se sitúan a 506, 575 y 646 cm^{-1} ^[43] pese a que en el estado oxidado el ion calcio está presente en pequeña proporción en la red Ca-400 como se ha demostrado mediante ICP-OES y

XPS. En el estado reducido, la señal Raman es débil (figura 4.8.a). Por ello, es difícil comparar el espectro obtenido con el de otros materiales para saber a qué material evoluciona el sólido en el estado reducido.

En cuanto a la estabilidad estructural en el proceso de oxidación, podemos decir que la estructura oxidada a 1.1 V es estable a partir del ciclo 8 porque las bandas principales (ν_1 , ν_2 y ν_3) ya no sufren una alteración significativa (figura 4.8.b).

4.3.2.3. Análisis morfológico mediante FE-SEM

En las imágenes FE-SEM de la figura 4.9 se observa un cambio en la morfología de Ca-400 con el número de ciclos. Las partículas de morfología irregular (figura 4.9.a) evolucionan a una morfología laminar cuando el electrodo Ca-400 se somete a 120 ciclos voltamétricos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, tanto en el electrolito de calcio como en el de magnesio. En la figura 4.9.b se muestra el cambio morfológico en presencia del electrolito de magnesio. El cambio de morfología se produce probablemente por un proceso de disolución-redepósito de Mn y por la coinserción del H_2O en el material. Cabe destacar que los tamaños de lámina que se observan en las imágenes no son representativos de la totalidad de la muestra debido a que los electrodos presentan mucha heterogeneidad, es decir, en la extensión de 1 cm^2 del depósito de Ca-400, los tamaños de lámina varían en un orden de magnitud dependiendo de la zona del electrodo elegida para tomar la imagen.

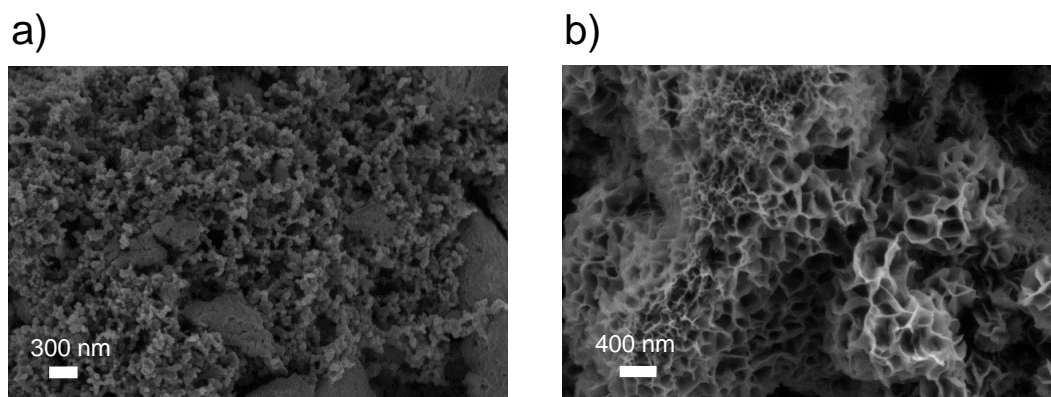


Figura 4.9. Imágenes FE-SEM de electrodos de Ca-400 depositados sobre titanio. a) Recién preparado. b) Después de 120 ciclos en el electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Los electrodos están formados por una mezcla 80:10:10 de Ca-400, carbón súper P y PVDF, respectivamente. El sustrato utilizado es de titanio.

En la figura 4.10 se muestran imágenes del estudio de la variación de la morfología de las láminas en función del potencial de emersión del electrodo para ambos electrolitos. Para ello, hemos sometido el material Ca-400 a 20 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA entre -0.4 y 1.2 V .

Como se puede observar, la morfología de las láminas obtenidas en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ es ligeramente distinta (figura 4.10). En el electrolito de calcio (figura 4.10.a y 4.10.b), las láminas tienen un aspecto algo más irregular que en el electrolito de magnesio (figura 4.10.c y 4.10.d). Cabe destacar que la morfología de las láminas obtenidas en el caso de la estructura Ca-400 en el electrolito de calcio es similar a la de las láminas generadas en el material $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_4$ en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (figura 3.22). En cuanto a la morfología en función del estado de carga del electrodo, podemos decir que, tanto en el electrolito de calcio como en el de magnesio, no se observa un cambio apreciable en la morfología de las láminas entre el electrodo reducido y el oxidado (figura 4.10).

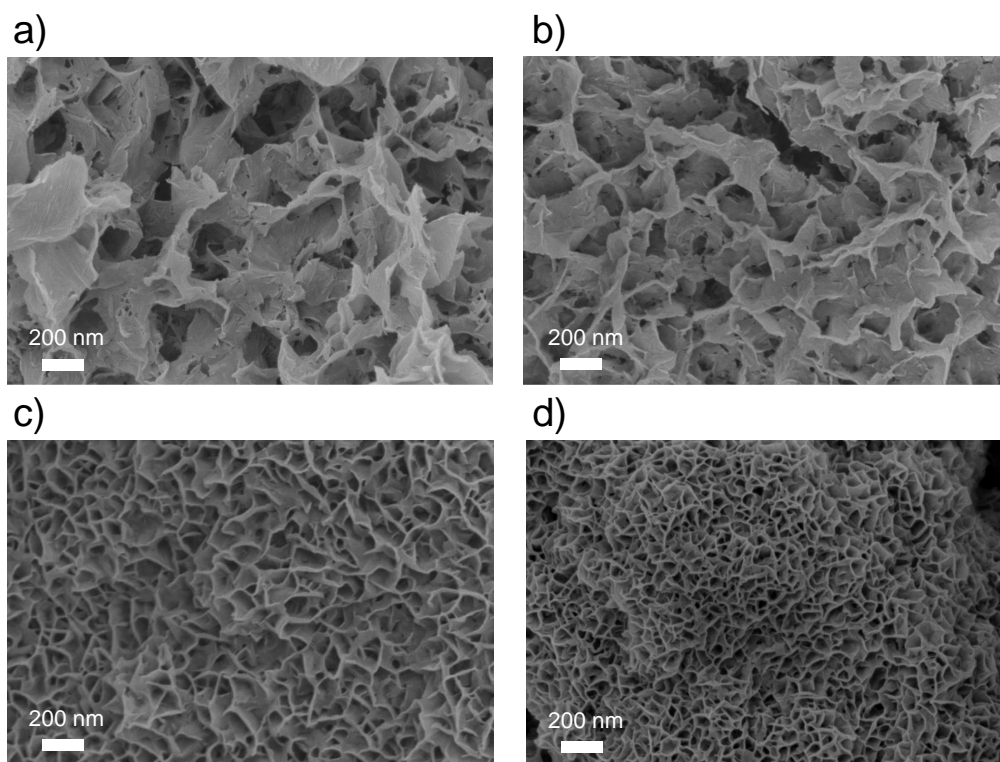


Figura 4.10. Imagen FE-SEM de electrodos de Ca-400 depositados sobre titanio. a) y b) Electrodo reducido y oxidado en disolución acuosa de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. c) y d) Electrodo reducido y oxidado en disolución acuosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. El potencial de emersión del electrodo reducido es de -0.4 V y el del electrodo oxidado de 1.2 V en ambos electrolitos.

4.3.3. Estudio de la ciclabilidad de Ca-400

Uno de los principales problemas de los cátodos basados en manganeso es la baja estabilidad que presentan, tanto en medio acuoso como en medio orgánico, para las baterías monovalentes y multivalentes. En las baterías de litio, uno de los cátodos más estudiados es la espinela LiMn_2O_4 . Este cátodo de manganeso fue dopado con Ni y Co para aumentar su estabilidad y su conductividad eléctrica.^[44] En las baterías multivalentes de magnesio, la capacidad de los cátodos basados en manganeso disminuye considerablemente en los primeros ciclos, tanto en medios orgánicos como acuosos.^{[45],[46]} Uno de los mejores resultados en términos de capacidad en una batería acuosa es el reportado por Tao y col. en el que el cátodo (MgMn_2O_4) soporta 360 ciclos aproximadamente a $225 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.^[47] Para las baterías de ion calcio, apenas se ha estudiado la estabilidad de los cátodos basados en manganeso mediante experimentos de carga-descarga. Por ello, en esta sección nos hemos centrado en estudiar la estabilidad del material Ca-400 empleando voltametría cíclica y ciclos de carga-descarga.

En la figura 4.11 se muestran algunos voltagramas para Ca-400 en los electrolitos $1.0 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $1.0 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$ registrados durante 90 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La ventana de potencial seleccionada en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tiene un límite positivo de 1.2 V para evitar en buena medida la oxidación irreversible que se produce cuando el límite positivo es de 1.4 V . La densidad de corriente obtenida en el electrolito de magnesio es similar a la del electrolito de calcio. La morfología de las curvas se va modificando progresivamente en ambos electrolitos con el paso de los ciclos. En el ciclo 90, los procesos de oxidación-reducción pierden definición y la densidad de corriente disminuye.

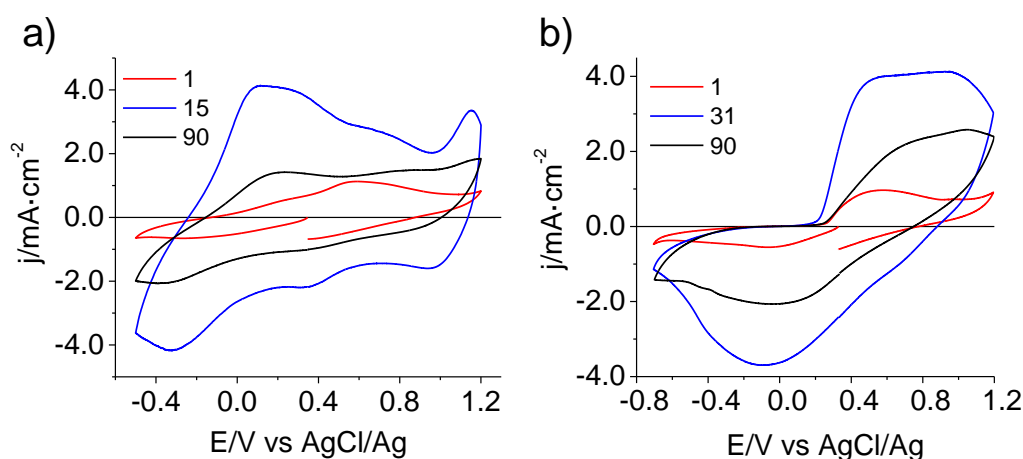


Figura 4.11. Voltagramas cíclicos de Ca-400 durante 90 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el electrolito de calcio y de magnesio. a) $1.0 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ entre $(-0.5/1.2 \text{ V})$. b) $1.0 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$ entre $(-0.7/1.2 \text{ V})$. El ciclo de color azul corresponde al ciclo de máxima capacidad. Masa de material activo: $1.8\text{-}2.0 \text{ mg}$.

Los voltagramas cíclicos se han registrado a una velocidad alta. Para facilitar el proceso de inserción de los iones, se realizaron experimentos de carga-descarga a corrientes de 0.5 y 0.1 mA. La velocidad de $\sim 50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ es una velocidad de carga-descarga baja y se emplea con el objetivo de minimizar los problemas de difusión de los cationes a través de la estructura. En la figura 4.12 se muestra las cargas-descargas del material Ca-400 en 1.0 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y en 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

La polarización de los electrodos es mayor en el electrolito de calcio que en el de magnesio porque la diferencia de potencial entre las curvas de carga y descarga en el electrolito de magnesio es menor que en el de calcio (figura 4.12.a y 4.12.c). En cuanto al comportamiento del material Ca-400 con respecto a la capacidad, se observa que al inicio de la carga-descarga la capacidad aumenta en ambos electrolitos. Sin embargo, con los ciclos sucesivos la capacidad disminuye. El incremento de capacidad en los primeros ciclos a 0.5 mA se asocia a un proceso de activación. Cuando la corriente es menor, 0.1 mA, el proceso de activación se acorta en el electrolito de magnesio, ya que la capacidad máxima se alcanza en el tercer ciclo (figura 4.12.d). En el electrolito de Ca, no se puede decir que exista un proceso de activación como tal porque la capacidad máxima se alcanza en el ciclo 2 (figura 4.12.b).

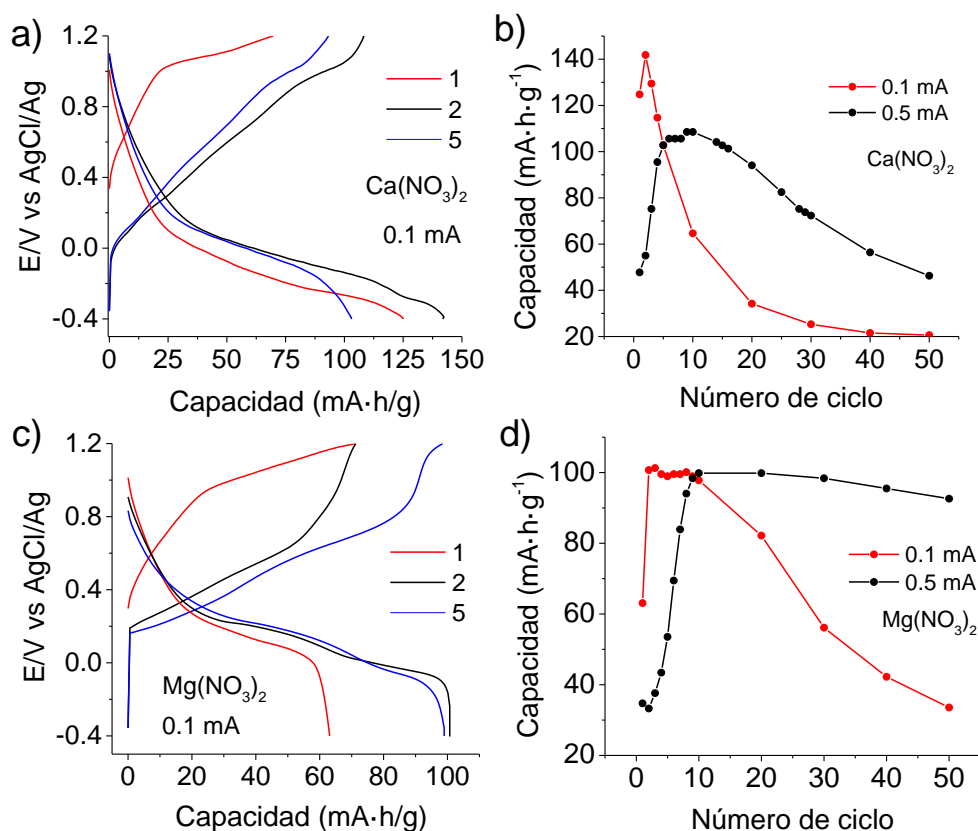


Figura 4.12. Carga-descarga de Ca-400. a) 0.1 mA en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. b) Comparación entre las capacidades de descarga en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 0.1 mA ($55 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) y a 0.5 mA ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). c) 0.1 mA en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. d) Comparación entre las capacidades de descarga en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a 0.1 mA ($53 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) y a 0.5 mA ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). La ventana de potencial se sitúa entre -0.4 y 1.2 V.

En las figuras 4.12.b y 4.12.d se realiza una comparación entre las distintas velocidades de carga-descarga para un mismo electrolito. La capacidad máxima alcanzada en el electrolito de Ca se obtiene a 0.1 mA ($140 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), mientras que en el electrolito de magnesio es similar para ambas corrientes, $\sim 100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Se puede observar que la retención de capacidad con los ciclos sucesivos en ambos casos es mayor a 0.5 mA que a 0.1 mA. Este hecho es un indicio de que existen problemas asociados a la estabilidad del material a corrientes bajas. En el ciclo 50, la pérdida de capacidad en el electrolito de calcio a 0.1 mA es del 85.5% y a 0.5 mA del 57%. La pérdida de capacidad en el electrolito de magnesio en el ciclo 50 a 0.1 mA es del 67% y a 0.5 mA es solamente del 7%.

Se piensa que esta diferencia en la pérdida de capacidad entre las corrientes de 0.1 y 0.5 mA, tanto para el electrolito de magnesio como para el de calcio, se debe principalmente al proceso de disolución del manganeso. Cuando la corriente es menor (0.1 mA), el proceso de disolución está más favorecido que a 0.5 mA, ya que los iones manganeso tienen más tiempo para difundir hacia el electrolito, impidiendo así que se produzca el proceso de redépósito. A 0.1 mA, en el electrolito de calcio y en el de magnesio se observa a simple vista el proceso de disolución del manganeso porque los electrolitos presentan una ligera coloración (marrón) al finalizar las cargas-descargas. A la corriente de 0.5 mA, no se observa coloración en los electrolitos. Algunos autores señalan como causa principal de la pérdida de capacidad en este tipo de sistemas a la disolución del manganeso.^[48] En el caso del electrolito de calcio a 0.5 mA, la pérdida de capacidad es mayor en el ciclo 50 (57%) que en el caso del electrolito de magnesio (7%). Por lo tanto, aparte de la pérdida de capacidad por disolución del manganeso, deben influir otros factores como, por ejemplo, la desestabilización estructural (cambio de volumen y reorganizaciones estructurales) que produce la inserción del catión en la red.

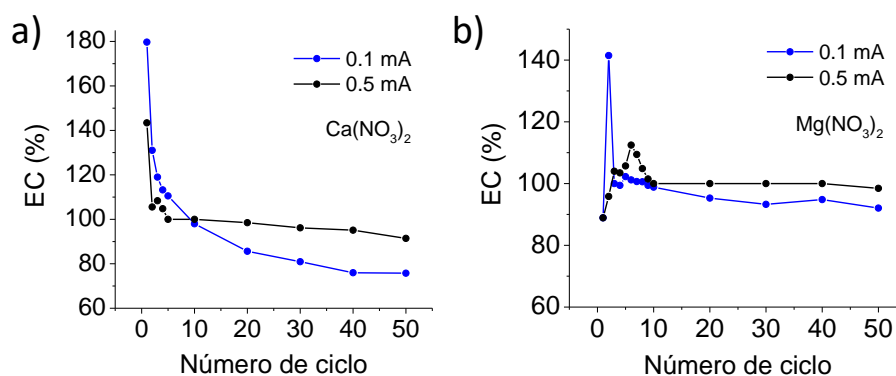


Figura 4.13. Evolución de la eficiencia culómbica del material Ca-400 con el número de ciclos. a) 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. b) 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

En el electrolito de calcio y en el de magnesio se observa que en los primeros diez ciclos la eficiencia culómbica sufre un gran cambio, lo que apunta a que los electrodos sufren procesos electroquímicos irreversibles. Del ciclo 10 al 50, la variación de la eficiencia culómbica es

pequeña a 0.5 mA en ambos electrolitos (figura 4.13). En el electrolito de magnesio, la eficiencia culómbica es del 98% a 0.5 mA y del 92% a 0.1 mA en el ciclo 50, mientras que en el caso del electrolito de calcio, la eficiencia culómbica disminuye al 91% a 0.5 mA y al 76% a 0.1 mA. La diferencia en la eficiencia culómbica observada entre 0.1 y 0.5 mA en ambos electrolitos se debe principalmente a la presencia de reacciones parásitas (electrólisis del agua) y quizás a reacciones irreversibles como la disolución de manganeso.

4.4. Estudio de la ciclabilidad de Ca-500 en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

El estudio de la ciclabilidad del Ca-500 en el electrolito de calcio y en el de magnesio se ha llevado a cabo realizando experimentos de carga-descarga (figura 4.14). Los experimentos de carga-descarga se han hecho a dos corrientes diferentes, a 0.1 mA ($50\text{-}55 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) y a 0.5 mA ($250\text{-}263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). El número total de ciclos realizados fue 50 y la ventana de potencial empleada se sitúa entre -0.4 y 1.2 V. Los resultados se comparan con los del Ca-400.

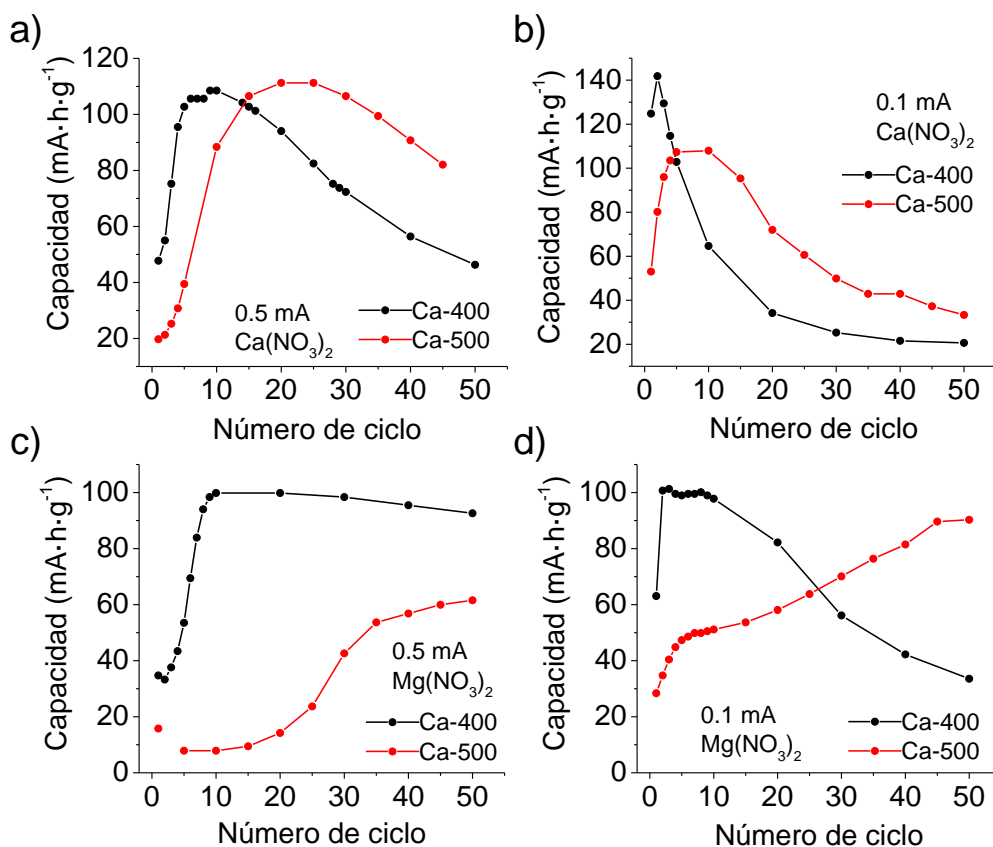


Figura 4.14. Comparación entre las capacidades específicas de Ca-400 y Ca-500 para diferentes condiciones experimentales. a) 0.5 mA en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. b) 0.1 mA en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. c) 0.5 mA en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. d) 0.1 mA en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Masa de material activo por electrodo: 1.8-2.0 mg. Los experimentos comienzan en la dirección de la descarga y en los gráficos están representados los valores de capacidad de la descarga.

En las gráficas de la figura 4.14 se observa que la morfología de las curvas de capacidad del material Ca-500 son parecidas a las del Ca-400 a 0.5 mA (figura 4.14.a y 4.14.c) y distintas a 0.1 mA (figura 4.14.b y 4.14.d). El proceso de activación del material Ca-500 es más lento que el de Ca-400 en ambos electrolitos. El proceso de activación en Ca-500 continúa probablemente más allá del ciclo 50 en el electrolito de Mg a 0.1 y 0.5 mA. Además, la duración del proceso de activación en Ca-500 a una corriente determinada depende del electrolito utilizado.

La retención de capacidad con el número de ciclos se ha calculado utilizando el valor de capacidad más alto de cada material. Este valor de capacidad coincide con la finalización del proceso de activación del material. En el electrolito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ se observa que la retención de la capacidad en el ciclo 50 es mayor para el material Ca-500 a 0.5 y 0.1 mA que para Ca-400 (tabla 4.6). En el electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, no podemos comparar de manera fiable la retención de la capacidad entre los materiales Ca-400 y Ca-500, ya que el proceso de activación para el material Ca-500 parece que no ha finalizado en el ciclo 50 (figura 4.14.c y 4.14.d). Para comparar ambos materiales en el electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ se deben realizar experimentos de carga-descarga con un mayor número de ciclos.

Tabla 4.6. Retención de la capacidad (RC) en el ciclo 50 de los materiales Ca-400 y Ca-500 en los electrolitos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a diferentes corrientes (0.1 y 0.5 mA).

	Corriente (mA)	RC $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (%)	RC $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (%)
Ca-400	0.5	42	93
	0.1	14	33
Ca-500	0.5	66	-
	0.1	31	-

La mayor duración del proceso de activación de la estructura Ca-500 con respecto a Ca-400 en el electrolito $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, y sobre todo en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, se debe a dos razones principalmente. Una de ellas es que el tamaño de partícula que se repite con mayor frecuencia en el material Ca-500 es de 11 nm y en Ca-400 es de 7 y 15 nm. Por lo tanto, el área específica es probablemente mayor en el caso de Ca-400 que en Ca-500. La otra razón, probablemente más importante, es que, tanto las estructuras de los materiales como el grado de cristalización son diferentes. El material Ca-400 se corresponde con la estructura de la marokita de muy baja cristalinidad y el material Ca-500 con la estructura $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ de baja cristalinidad. El grado de organización de Ca-500 es mayor que el de Ca-400, por lo que debe ser menos flexible a los cambios estructurales. En algunos estudios se ha demostrado que la capacidad específica y la ciclabilidad de los materiales basados en óxidos de manganeso y óxidos de vanadio para las baterías de litio aumenta al aumentar la cristalinidad y el tamaño de partícula.^{[49],[50],[51]} No obstante, para las baterías de ion sodio se ha observado que la cristalización parcial de la estructura NaFePO_4

aumenta la capacidad específica y la ciclabilidad del material.^[52] Para las baterías en estado sólido, también se ha observado que la cristalización parcial del material LiV_3O_8 da lugar a mejores propiedades electroquímicas frente al material amorfo o totalmente cristalizado.^[53] Por lo tanto, la respuesta electroquímica de un material depende de su naturaleza, de su grado de cristalización y del tamaño de partícula.

En vista de los resultados obtenidos, podemos decir que la estructura Ca-500 presenta mejores resultados en términos de ciclabilidad en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. En la siguiente sección, hemos estudiado la ciclabilidad de los materiales Ca-400 y Ca-500 durante 200 ciclos de carga-descarga en el electrolito $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ con el fin de aumentar nuestro conocimiento sobre las diferencias de estabilidad entre estos materiales a 0.5 mA. Además, también se ha incluido la respuesta del material Ca-800 cuya cristalinidad y tamaño de partícula son mayores que los de Ca-400 y Ca-500.

4.4.1. Estudio de la ciclabilidad de Ca-400, Ca-500 y Ca-800 en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

En la figura 4.15 se compara la ciclabilidad de los materiales Ca-400, Ca-500 y Ca-800 a 0.5 mA en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ durante 200 ciclos de carga-descarga. La ventana de potencial seleccionada en los tres materiales se sitúa entre -0.4 y 1.2 V.

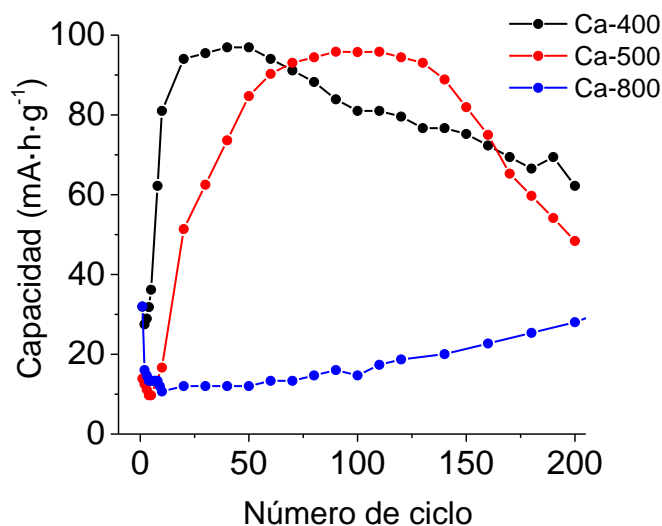


Figura 4.15. Carga-descarga de Ca-400 ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), Ca-500 ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) y Ca-800 ($278 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a 0.5 mA. En el gráfico se representan únicamente la capacidad de la descarga. Cada material está representado con un color distinto. La masa de material activo depositada por electrodo se sitúa entre 1.8-2.0 mg.

La tendencia general que se observa en la figura 4.15 es que la duración del proceso de activación se incrementa cuando aumenta la temperatura del tratamiento térmico. En Ca-800, el proceso de activación no termina en el ciclo 200. Esta mayor lentitud se debe a que el tamaño de partícula de Ca-800 es mayor que el tamaño de partícula de los materiales Ca-400 y Ca-500 (figura 4.2). La otra razón principal es que la estructura Ca-800 es más robusta, es decir, la red tiene menos flexibilidad estructural para acomodar los iones Mg porque su grado de cristalización es mayor (figura 4.1).

Entre Ca-400 y Ca-500, el material que presenta mayor retención de la capacidad a 0.5 mA es Ca-400. La capacidad del Ca-400 en el ciclo 200 es de $62.2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y la capacidad del Ca-500 es de $48.4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Además, la pérdida de capacidad del material Ca-400 a partir de su ciclo de máxima capacidad (ciclo 50) es más lenta que en Ca-500 (figura 4.15).

4.5. Discusión de los resultados

En este capítulo hemos demostrado por primera vez mediante las técnicas ICP-OES y XPS que la inserción-desinserción de los iones calcio y magnesio tiene lugar en la estructura Ca-400 ($\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$). Además, se ha observado que el material Ca-400 sufre un cambio estructural y morfológico cuando se produce la inserción-desinserción de los cationes en medio acuoso.

En las curvas de carga-descarga de Ca-400 a 0.5 mA se produce un proceso de activación en los primeros ciclos en ambos electrolitos. A 0.1 mA, el proceso de activación apenas se observa. Este proceso de activación está ligado al cambio estructural y morfológico que sufre el material y su duración depende de la velocidad de carga-descarga empleada. A la corriente de 0.1 mA, las reacciones que intervienen en el cambio morfológico y estructural tienen tiempo de producirse casi en su totalidad en el primer ciclo en ambos electrolitos. La evolución del material Ca-400 se ha estudiado mediante la técnica espectroelectroquímica Raman en el electrolito de calcio. El espectro resultante en el estado oxidado coincide con los picos de la estructura birnesita $\text{MnO}_{1.86}\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$, al igual que ocurre en el espectro del MgMn_2O_4 en la disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (capítulo 3). En los espectros Raman se observa que la estructura de partida no se recupera en el transcurso de los ciclos (figura 4.8). Este cambio irreversible está también apoyado por los análisis XPS de la banda Mn 2p en los que se observa un ligero desplazamiento de los espectros del electrodo oxidado y reducido hacia energías de enlace mayor con respecto al electrodo sin tratar electroquímicamente (figura 4.5.a y 4.5.b). En presencia del electrolito de Mg, el material Ca-400 probablemente también evolucione a una estructura tipo birnesita en el estado oxidado.

La retención de capacidad proporcionada por el material Ca-400 es mayor en la batería acuosa de magnesio que en la de calcio (tabla 4.6). Este hecho se debe a que la estructura es más estable para la inserción-desinserción de Mg que para la de Ca. Las dos razones principales de ello son las siguientes: (1) Los iones magnesio generan menos tensión en la red que el ion

Ca debido a su menor tamaño. En el experimento ICP-OES se observa que la mayoría de los átomos de calcio se extraen de la estructura del óxido en presencia del electrolito de magnesio. Por lo tanto, los huecos generados por la extracción de los átomos de calcio pueden ser lo suficientemente grandes como para permitir la difusión del ion magnesio a través de la estructura. En el caso de las baterías de calcio, es más probable que ocurra una desestabilización de la estructura debida a la presencia de cambios de volumen en el proceso de inserción-desinserción del catión, ya que el radio iónico del Ca es mayor que el del Mg (tal y como se predice en los artículos de cálculos computacionales)^{[20],[21]}. (2) En presencia del electrolito de Mg se produce la coinserción del agua (Mg-H₂O), mientras que en presencia del electrolito de calcio, esta coinserción parece estar ausente. El fenómeno de la coinserción ayuda a la cinética del proceso de transferencia de carga porque los cationes metálicos no se tienen que desprender totalmente de su esfera de coordinación. Además, el fenómeno de la coinserción favorece la estabilidad de la estructura, ya que el ion disminuye su carácter polarizante.

Uno de los efectos de la coinserción del agua es la hidroxilación de la estructura y la posible formación de compuestos como el MnOOH y el Mn(OH)₂. La generación de Mn(OH)₂ es menos probable, ya que el pH de los electrolitos no es básico.^[54] La formación del sólido MnOOH en el estado reducido para materiales basados en manganeso ha sido observada en distintos estudios en las baterías acuosas de magnesio y en las de zinc.^{[55],[56],[57]} Un ejemplo de ello es la observación de MnOOH mediante la técnica DRX en las baterías acuosas de zinc al reducir la estructura H_xMn₂O₄ en el electrolito formado por 2 M ZnSO₄ y 0.1 M de MnSO₄.^[38] Muchos autores defienden que en medio acuoso se produce la inserción del protón y que, a causa de ello, se produce la formación del compuesto MnOOH. No obstante, en nuestro caso, no hemos realizado los experimentos necesarios como para poder saber si el aumento de intensidad de la banda O 1s correspondiente al oxígeno procedente del agua en el electrodo reducido se produce por la coinserción del agua, o bien, por la inserción del protón (H₃O⁺). La demostración de la inserción de las moléculas de agua se podría realizar mediante experimentos electrogravimétricos con la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)^[58], análisis termogravimétricos o combinar la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con la resonancia magnética nuclear de estado sólido (MAS NRM). Esta última técnica permite detectar moléculas de agua dentro de la estructura.^[59]

Una manera de apoyar los resultados XPS de la banda 1s del oxígeno es analizando la superficie de los electrodos mediante la técnica FE-SEM. De esta forma, se puede observar si se produce una transformación de Ca-400 hacia una estructura laminar (birnesita), ya que se debe producir la inserción de agua en el sólido para que se produzca el cambio de morfología.^{[60],[61]} Las imágenes FE-SEM tomadas a los electrodos de Ca-400 en el electrolito de calcio y en el de magnesio muestran que las partículas evolucionan hacia una morfología laminar con el ciclado electroquímico, lo que indica que las moléculas de agua se deberían insertar en el material Ca-400 en ambos electrolitos. En el caso del electrolito de magnesio, sí que existen evidencias de que la coinserción del agua se produce en el material Ca-400 (figura 4.7.c y 4.7.d). Sin embargo, en el caso del electrolito de calcio los resultados XPS no muestran evidencias de

la coinserción de agua (figura 4.7.a y 4.7.b). La morfología de las láminas depende ligeramente del electrolito empleado. Por lo tanto, el tipo de catión insertado ejerce una influencia morfológica. Este hecho es una prueba indirecta de que la inserción-desinserción de Ca y Mg se produce en la estructura Ca-400. Además, es probable que la formación de las láminas favorezca la cinética de las reacciones de inserción-desinserción de los cationes.

4.6. Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer del estudio de los materiales sintetizados en este capítulo (Ca-400: estructura marokita de muy baja cristalinidad, Ca-500: $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ de baja cristalinidad y Ca-800: mezcla de estructuras, $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ y CaMn_3O_6 siendo $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ mayoritaria) son las siguientes:

- El material que proporciona mejor comportamiento electroquímico para las baterías acuosas de magnesio en términos de activación y retención de la capacidad es el Ca-400. Para las baterías acuosas de calcio, el material que proporciona mejor retención es el Ca-500.
- La capacidad máxima proporcionada por Ca-400 en el electrolito de calcio es de $140 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y en el de magnesio de $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.1 mA . Sin embargo, la retención de capacidad a 0.1 y 0.5 mA es superior en presencia del electrolito de magnesio que en el de calcio.
- En Ca-400 tiene lugar la coinserción reversible del agua en presencia del electrolito de Mg, lo que favorece la cinética del proceso redox. El resultado de la coinserción del H_2O es la hidroxilación de la estructura. En el caso del electrolito de calcio, no hay indicios de que la coinserción tenga lugar.
- El material Ca-400 sufre un cambio estructural y morfológico en los primeros ciclos electroquímicos hacia una estructura tipo birnesita en los electrolitos de Ca y Mg, constituida por láminas cuya morfología depende ligeramente del electrolito empleado.
- La selección de materiales que contengan iones extraíbles de mayor radio (Ca) que el catión a insertar (Mg) es una buena estrategia para identificar potenciales materiales catódicos basados en reacciones de inserción.

4.7. Bibliografía

- [1] D. Wang, X. Gao, Y. Chen, L. Jin, C. Kuss, P. G. Bruce, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 16.
- [2] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, M. R. Palacín, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 169.
- [3] A. Shyamsunder, L. E. Blanc, A. Assoud, L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2271.
- [4] Z. Li, O. Fuhr, M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 3496.
- [5] M. Hayashi, H. Arai, H. Ohtsuka, Y. Sakurai, *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 617.
- [6] D. S. Tchitchekova, C. Frontera, A. Ponrouch, C. Krich, F. Bardé, M. R. Palacín, *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 11298.
- [7] T. Tojo, H. Tawa, N. Oshida, R. Inada, Y. Sakurai, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *825*, 51.
- [8] D. S. Tchitchekova, A. Ponrouch, R. Verrelli, T. Broux, C. Frontera, A. Sorrentino, F. Barde, N. Biskup, M. E. A. Dompablo, M. R. Palac, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 847.
- [9] R. Verrelli, A. Black, R. Dugas, D. Tchitchekova, A. Ponrouch, M. R. Palacin, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 070532.
- [10] A. L. Lipson, B. Pan, S. H. Lapidus, C. Liao, J. T. Vaughey, B. J. Ingram, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8442.
- [11] M. Cabello, F. Nacimiento, J. R. González, G. Ortiz, R. Alcántara, P. Lavela, C. Pérez-Vicente, J. L. Tirado, *Electrochem. commun.* **2016**, *67*, 59.
- [12] M. Cabello, F. Nacimiento, R. Alcántara, P. Lavela, C. Pérez Vicente, J. L. Tirado, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5853.
- [13] P. Novák, J. Desilvestro, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 140.
- [14] M. Yan, P. He, Y. Chen, S. Wang, Q. Wei, K. Zhao, X. Xu, Q. An, Y. Shuang, Y. Shao, K. T. Mueller, L. Mai, J. Liu, J. Yang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703725.
- [15] C. H. Lee, S. K. Jeong, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1447.
- [16] C. Lee, S. K. Jeong, *Electrochim. Acta* **2018**, *265*, 430.
- [17] J. Hyoung, J. W. Heo, S. T. Hong, *J. Power Sources* **2018**, *390*, 127.
- [18] S. Zouari, L. Ranno, A. Cheikh-Rouhou, O. Isnard, M. Pernet, P. Wolfers, P. Strobel, *J. Alloys and Compounds* **2003**, *353*, 5.
- [19] M. E. Arroyo de Dompablo, A. Ponrouch, P. Johansson, M. R. Palacín, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6331.
- [20] M. Liu, Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, A. Jain, G. Ceder, K. A. Persson, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 964.
- [21] M. E. Arroyo de Dompablo, C. Krich, J. Nava-Avendaño, N. Biškup, M. R. Palacín, F. Bardé, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 6886.
- [22] L. J. Vera Stimpson, S. Ramos, G. B. G. Stenning, M. Jura, S. Parry, G. Cibir, D. C. Arnold, *Dalt. Trans.* **2017**, *46*, 14130.
- [23] L. Wang, Z. Cao, P. Zhuang, J. Li, H. Chu, Z. Ye, D. Xu, H. Zhang, J. Shen, M. Ye, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 13338.
- [24] J. Hadermann, A. M. Abakumov, L. J. Gillie, C. Martin, M. Hervieu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5530.
- [25] P. Guo, G. Yang, C. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 16868.
- [26] L. Yang, B. Ravdel, B. L. Lucht, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, 95.
- [27] L. Hu, Z. Zhang, K. Amine, *Electrochem. commun.* **2013**, *35*, 76.
- [28] Z. Wang, S. K. Saxena, J. J. Neumeier, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 382.
- [29] B. J. Rani, M. Ravina, G. Ravi, S. Ravichandran, V. Ganesh, R. Yuvakkumar, *Surfaces and Interfaces* **2018**, *11*, 28.

- [30] J. Liu, J. Wang, C. Xu, H. Jiang, C. Li, L. Zhang, J. Lin, Z. X. Shen, *Adv. Sci.* **2017**, *5*, 1700322.
- [31] H. W. Nesbitt, D. Banerjee, *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 305.
- [32] M. C. Militello, S. W. Gaarenstroom, *Surf. Sci. Spectra* **2001**, *8*, 200.
- [33] J. P. Tafur, J. Abad, E. Román, A. J. Fernández Romero, *Electrochem. commun.* **2015**, *60*, 190.
- [34] E. S. Ilton, J. E. Post, P. J. Heaney, F. T. Ling, S. N. Kerisit, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *366*, 475.
- [35] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, **1993**.
- [36] Z. Hou, M. Dong, Y. Xiong, X. Zhang, H. Ao, M. Liu, Y. Zhu, Y. Qian, *Small* **2020**, *16*, 2001228.
- [37] T. Sun, Q. Nian, S. Zheng, J. Shi, Z. Tao, *Small* **2020**, *16*, 2000597.
- [38] Y. Wu, K. Zhang, S. Chen, Y. Liu, Y. Tao, X. Zhang, Y. Ding, S. Dai, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 319.
- [39] G. Xie, X. Liu, Q. Li, H. Lin, Y. Li, M. Nie, L. Qin, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 10915.
- [40] T. Sun, Q. Nian, S. Zheng, X. Yuan, Z. Tao, *J. Power Sources* **2020**, *478*, 228758.
- [41] K. W. Nam, S. Kim, S. Lee, M. Salama, I. Shterenberg, Y. Gofer, J. S. Kim, E. Yang, C. S. Park, J. S. Kim, S. S. Lee, W. S. Chang, S. G. Doo, Y. N. Jo, Y. Jung, D. Aurbach, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4071.
- [42] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf, *Mater. Horizons* **2016**, *3*, 91.
- [43] C. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Franger, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics* **2003**, *159*, 345.
- [44] A. Manthiram, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1550.
- [45] J. Yin, A. B. Brady, E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3665.
- [46] M. Cabello, R. Alcántara, F. Nacimiento, G. Ortiz, P. Lavela, J. L. Tirado, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8728.
- [47] S. Tao, W. Huang, Y. Liu, S. Chen, B. Qian, L. Song, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8210.
- [48] T. H. Wu, Y. Q. Lin, Z. D. Althouse, N. Liu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 12267.
- [49] T. Gao, G. Yang, B. Yang, Y. Dai, *J. Alloys and Compounds* **2016**, *680*, 694.
- [50] Y. K. Sun, K. H. Lee, S. I. Moon, I. H. Oh, *Solid State Ionics* **1998**, *112*, 237.
- [51] H. Zhuang, Y. Xu, P. Zhao, *J. Solid State Electrochem.* **2020**, *24*, 217.
- [52] F. Xiong, Q. An, L. Xia, Y. Zhao, L. Mai, H. Tao, Y. Yue, *Nano Energy* **2019**, *57*, 608.
- [53] Y. Zhang, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, A. K. Kercher, E. S. Takeuchi, N. J. Dudney, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6135.
- [54] H. Pan, Y. Shao, P. Yan, Y. Cheng, K. S. Han, Z. Nie, C. Wang, J. Yang, X. Li, P. Bhattacharya, K. T. Mueller, J. Liu, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16039.
- [55] W. Sun, F. Wang, S. Hou, C. Yang, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Han, R. Hu, M. Zhu, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9775.
- [56] Y. Li, S. Wang, J. R. Salvador, J. Wu, B. Liu, W. Yang, J. Yang, W. Zhang, J. Liu, J. Yang, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 2036.
- [57] B. J. Hertzberg, A. Huang, A. Hsieh, M. Chamoun, G. Davies, J. K. Seo, Z. Zhong, M. Croft, C. Erdonmez, Y. S. Meng, D. Steingart, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4536.
- [58] M. D. Levi, N. Levy, S. Sigalov, G. Salitra, D. Aurbach, J. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13220.
- [59] R. Demir-Cakan, M. R. Palacin, L. Croguennec, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 20519.
- [60] S. Kim, S. Lee, K. W. Nam, J. Shin, S. Y. Lim, W. Cho, K. Suzuki, Y. Oshima, M. Hirayama, R.

- Kanno, J. W. Choi, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5488.
- [61] E. Yang, H. Kim, S. Kim, I. Kim, J. Kim, H. Ji, J. W. Choi, Y. Jung, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 433.

Capítulo 5

Espinela inversa de magnesio y
manganeso y estructuras
derivadas

5.1. Introducción.....	243
5.2. Caracterización química y estructural de Mg_2MnO_4 y $H_{2x}Mg_{2-x}MnO_4$	245
5.2.1. Difracción de rayos X.....	245
5.2.2. ICP-OES y FRX.....	246
5.2.3. FTIRS y TG.....	247
5.2.4. Microscopía electrónica de transmisión.....	249
5.3. Estudio de la inserción-desinserción de Mg en MMO y HMMO.....	250
5.4. Estudio de la inserción-desinserción de Ca en HMMO.....	252
5.5. Análisis químico y morfológico de la inserción-desinserción de Mg en MMO y HMMO....	254
5.5.1. Análisis químico mediante XPS.....	254
5.5.1.1. MMO.....	254
5.5.1.2. HMMO.....	256
5.5.2. Análisis morfológico mediante FE-SEM.....	259
5.6. Estudio de la ciclabilidad de MMO y HMMO.....	261
5.6.1. Batería acuosa de magnesio.....	261
5.6.1.1. HMMO.....	261
5.6.1.2. MMO.....	263
5.6.1.3. Comparación de HMMO y MMO.....	265
5.6.2. Batería acuosa de calcio.....	267
5.7. Estudio de la respuesta electroquímica de HMMO en medio orgánico húmedo.....	269
5.7.1. Estudio de la ventana de estabilidad mediante CV.....	270
5.7.2. Estudio de la inserción-desinserción de Mg.....	270
5.7.3. Análisis químico y morfológico de la inserción-desinserción de Mg.....	271
5.7.3.1. Análisis químico mediante XPS.....	271
5.7.3.2. Análisis morfológico mediante FE-SEM.....	275
5.7.4. Ciclabilidad de HMMO.....	276
5.8. Comparación de la respuesta electroquímica de HMMO en medio acuoso y orgánico húmedo para las baterías de Mg.....	277
5.8.1. Resultados XPS.....	277
5.8.2. Carga-descarga.....	278
5.8.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	280
5.8.3.1. Circuito equivalente.....	281
5.9. Conclusiones.....	286
5.10. Bibliografía.....	287

5.1. Introducción

En los capítulos 3 y 4 se ha presentado el estudio de la respuesta electroquímica de la espinela $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$ y del $CaMn_{1.65}O_{4\pm\delta}$ en medio acuoso, tanto para las baterías de magnesio como para las de calcio. Estos resultados están en consonancia con los descritos en la bibliografía para estos sistemas, en los que destaca la pérdida de capacidad de los materiales basados en manganeso con el número de ciclos. La espinela $MgMn_2O_4$ ha sido estudiada en numerosos artículos sobre baterías de magnesio y zinc, pero hasta donde nuestro conocimiento alcanza, no hay ningún artículo publicado que incluya un estudio experimental para las baterías de calcio. En el caso de la estructura $CaMn_{1.65}O_{4\pm\delta}$ tampoco se han realizado estudios experimentales previos de la respuesta electroquímica de este material en medio acuoso para las baterías de calcio o magnesio.

Una de las causas de la pérdida de capacidad en los materiales electródicos basados en manganeso es su disolución en el electrolito debido a la existencia de la distorsión Jahn-Teller, que facilita que el Mn(III) desproporcione a Mn(II) y Mn(IV).^{[1],[2]} La disolución del Mn(II) produce una pérdida de material activo en el electrodo y, por consiguiente, una pérdida de capacidad. Además, su disolución puede tener como consecuencia la formación irreversible de otras fases en la superficie del electrodo. La presencia de distintas fases en el electrodo puede favorecer o dificultar la difusión de los cationes metálicos a través de la estructura. En el caso de las espinelas Mn_3O_4 y $MgMn_2O_4$, la disolución de Mn(II) y la inserción de moléculas de agua en la estructura tienen como resultado la formación de la estructura birnesita (δ - MnO_2) en la superficie del electrodo.^{[3],[4]} Las aguas de cristalización juegan un papel muy importante en el cambio de fase, ya que su presencia disminuye la barrera de activación para la migración del Mn.^[5] Las principales consecuencias negativas de la disolución del Mn(II) son la pérdida de material activo y la posibilidad de que el manganeso se pueda depositar sobre la superficie del contraelectrodo. A este mecanismo se le conoce con el nombre de disolución-migración-depósito.^[6]

Es importante investigar en otro tipo de materiales en los que no se produzca la disolución del manganeso para evitar pérdidas de capacidad. Para ello, una estrategia a seguir es sintetizar materiales en los que el estado de oxidación del manganeso sea IV en vez de III para evitar que se produzca la desproporción del Mn(III), aunque una vez que se reduzca el Mn(IV) a Mn(III) en el proceso de descarga, la reacción de desproporción puede estar presente en el material. Para las baterías de litio, se ha demostrado que la disolución del Mn(II) en los materiales sintetizados con Mn(III) es más rápida que en aquellos sintetizados con Mn(IV).^[7] Por lo tanto, sintetizando materiales con Mn(IV) para baterías de magnesio es probable que la velocidad de disolución del Mn(II) disminuya y se produzca menor pérdida de capacidad en comparación con los materiales sintetizados con Mn(III). Los materiales que hemos sintetizado y que se reportan en este capítulo son la espinela inversa de manganeso Mg_2MnO_4 y la espinela inversa Mg_2MnO_4 tratada con ácido, $H_{2x}Mg_{2-x}MnO_4$. En ambos casos, el estado de oxidación principal del manganeso es IV. Los materiales $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$ y $CaMn_{1.65}O_{4\pm\delta}$ reportados en los capítulos 3 y 4 tienen manganeso en los estados de oxidación III y IV.

La espinela inversa Mg_2MnO_4 ha sido estudiada en una celda de dos electrodos para las baterías acuosas de zinc. La estructura ha demostrado tener una alta estabilidad con el número de ciclos en el electrolito acuoso formado por 2 M $Zn(SO_4)_2$ + 0.1 M $MnSO_4$. La capacidad inicial obtenida es de $120 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ aproximadamente a $1500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, alcanzando un valor de $150 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a los 500 ciclos.^[8] Se podría esperar que esta alta retención de la capacidad también se pueda conseguir de forma parecida para las baterías basadas en magnesio. La estructura Mg_2MnO_4 tratada con ácido no ha sido estudiada hasta la fecha en el ámbito de las baterías de magnesio a pesar de que podría mejorar la respuesta electroquímica con respecto a la estructura Mg_2MnO_4 por ser un material con más flexibilidad estructural. El resultado del tratamiento ácido es un intercambio de los átomos de magnesio estructurales por protones.^[9] El tratamiento ácido se ha llevado a cabo en una disolución 0.5 M de HCl durante tres periodos de tiempo distintos, 3 horas, 1 día y 4 días para observar cómo evoluciona la estructura en función de la duración del tratamiento ácido. Se ha observado que el material que presenta mejores propiedades electroquímicas en cuanto a capacidad específica y a retención de la capacidad es el material resultante del tratamiento durante 4 días, es decir, el material que presenta menor cantidad de magnesio. El estudio electroquímico se ha centrado en la espinela inversa Mg_2MnO_4 y en el material tratado con ácido durante 4 días.

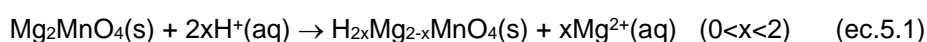
5.2. Caracterización química y estructural de Mg_2MnO_4 y $H_{2x}Mg_{2-x}MnO_4$

La caracterización estructural de los sólidos Mg_2MnO_4 y $H_{2x}Mg_{2-x}MnO_4$ se ha llevado a cabo mediante DRX, FRX, ICP-OES y TEM. El cálculo de la estequiometría de los materiales sintetizados se ha realizado empleando la espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). La fluorescencia de rayos X (FRX) se ha empleado para estudiar la evolución del intercambio catiónico en el tratamiento ácido. Estas últimas técnicas no nos permiten calcular el contenido de agua o protones de la muestra. Para ello, se ha empleado la termogravimetría (TG). La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se ha realizado para complementar los resultados obtenidos mediante TG.

5.2.1. Difracción de rayos X

En la figura 5.1 se muestra el difractograma del Mg_2MnO_4 y de las muestras resultantes de tratamiento ácido durante 3 h, 24 h (1 día) y 96 h (4 días). La mayoría de los picos del difractograma (línea negra) se asignan a la fase cúbica (Fd-3m) del Mg_2MnO_4 .^[10] Los picos situados a 75° y a 79.5° se asignan a MgO (asteriscos). Por lo tanto, el Mg_2MnO_4 sintetizado contiene una pequeña proporción de impurezas de MgO.^[11] El parámetro de red refinado obtenido es $a=8.311 \text{ \AA}$. Después de realizar el tratamiento ácido, se observa que la intensidad de los picos de difracción disminuye y su anchura aumenta con respecto al Mg_2MnO_4 a causa de la pérdida de cristalinidad del material. Además, también se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia ángulos más elevados y la desaparición del pico de difracción situado a 57° conforme aumenta la duración del tratamiento ácido. Los picos asociados a la impureza de MgO también desaparecen con el tratamiento ácido. En el caso de la estructura tratada con ácido durante 3 h, el desplazamiento se produce como consecuencia de la contracción de la celdilla unidad ($a=8.283$). Además, la estructura cúbica de la espinela se preserva después de 3 h de tratamiento ácido. En las estructuras tratadas con ácido durante 24 y 96 horas no se ha calculado el parámetro de red debido a la poca definición de los picos. No obstante, al igual que ocurre en el sólido tratado durante 3 h, las posiciones de los picos de difracción indican que las estructuras resultantes también se contraen con respecto a Mg_2MnO_4 . Los resultados obtenidos están en consonancia con los resultados publicados por Miyai y col.^[9]

El material resultante contiene protones en su interior a causa del intercambio catiónico con el Mg durante el tratamiento ácido. El intercambio catiónico entre el átomo estructural y el protón en disolución ha sido descrito para el $ZnMn_2O_4$ y el $MgMn_2O_4$ en presencia de H_2SO_4 .^{[12],[13]} Es probable que los protones estén en la forma H_3O^+ .^{[3],[5]} La reacción que tiene lugar sería la siguiente:



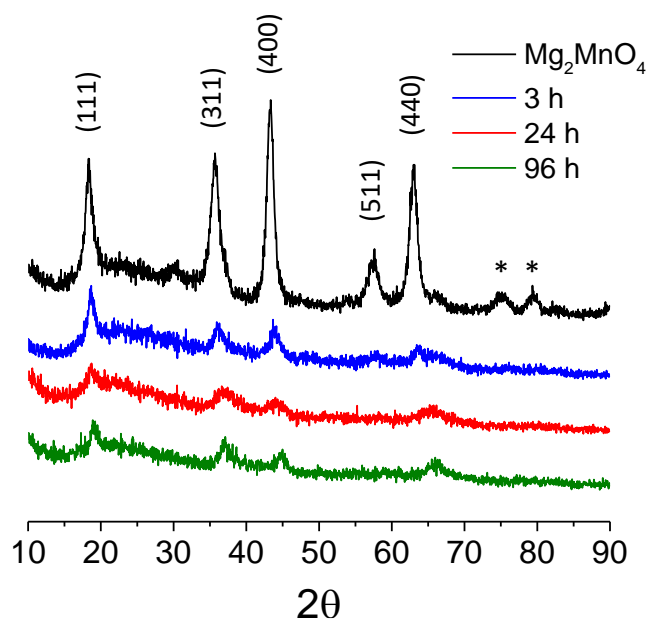


Figura 5.1. Difractogramas para Mg_2MnO_4 antes (línea negra) y después de ser tratada con 0.5 M de HCl durante 3, 24 (1 día) y 96 horas (4 días). Los picos marcados con asterisco corresponden a MgO.

5.2.2. ICP-OES y FRX

La razón Mg/Mn de la muestra sin tratar y de las muestras tratadas con ácido se ha obtenido utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X y la técnica ICP-OES. Cabe destacar que los resultados de los análisis de ambas técnicas no proceden del mismo tratamiento ácido, es decir, se trata de muestras distintas. En la tabla 5.1 se da la razón Mg/Mn para las distintas muestras. Como podemos observar, cuanto mayor es la duración del tratamiento ácido, mayor es la cantidad de Mg que se retira de la estructura. La cantidad de magnesio retirado o presente en la estructura no depende linealmente del tiempo, ya que en las primeras 3 h de tratamiento la razón molar Mg/Mn con respecto al valor inicial disminuye 0.64 unidades cada hora, mientras que en el tratamiento durante 96 horas, el contenido en Mg disminuye 0.003 unidades cada hora con respecto al valor de las 3 h. La muestra tratada durante 96 h la hemos denominado como HMMO y su fórmula es $H_{2x}Mg_{2-x}MnO_4$.

Tabla 5.1. Valores de las razones Mg/Mn de los distintos materiales analizados mediante FRX.

Duración del tratamiento ácido (horas)	Razón Mg/Mn
0	2.29
3	0.36
24	0.15
96	0.06

En el análisis ICP-OES, las razones Mg/Mn obtenidas para la muestra sin tratar y para la muestra tratada con HCl durante 96 horas son menores que las razones Mg/Mn obtenidas en FRX. En el análisis ICP-OES, la razón Mg/Mn es de 2.02 para la muestra sin tratar con ácido y de 0.017 para la muestra tratada durante 96 horas. Son dos los motivos principales a los que se puede deber esta discrepancia en las razones Mg/Mn. Uno de ellos es la diferencia en la sensibilidad y en la precisión de ambas técnicas. El análisis mediante ICP-OES es un análisis más exacto y fiable que el análisis mediante fluorescencia de rayos X. Por lo tanto, los valores de las razones Mg/Mn obtenidos se pueden ver afectados por las características de cada técnica. El segundo motivo es que los materiales analizados no proceden del mismo tratamiento ácido. Por lo tanto, puede haber pequeñas diferencias experimentales entre un tratamiento y otro.

Dado que los valores obtenidos por la técnica ICP-OES son más precisos, las razones Mg/Mn escogidas son las obtenidas con esta técnica. De esta forma, la estequiometría del sólido sin tratar con ácido es $Mg_{2.02}MnO_4$. Como podemos observar, existe un ligero exceso de Mg en la estructura de la espinela inversa. Este exceso se puede entender asumiendo la reducción de una pequeña fracción de Mn(IV) a Mn(III). A lo largo del capítulo nombraremos a la estructura $Mg_{2.02}MnO_4$ como MMO para simplificar su escritura. La estequiometría del sólido tratado con ácido durante 96 horas es $H_{2x}Mg_{0.017}MnO_{4\pm\delta}$ (HMMO). La cantidad aproximada de átomos de H que contiene el sólido se calcula utilizando la termogravimetría.

5.2.3. FTIRS y TG

Los materiales MMO y HMMO los hemos analizado con la técnica de análisis termogravimétrico y la técnica de infrarrojos por transformada de Fourier para tener una idea del contenido en H_2O/H^+ que puedan contener como resultado del proceso de síntesis y del intercambio catiónico entre el Mg^{2+} y el H^+ en el tratamiento ácido. La termogravimetría nos proporciona información acerca de la pérdida de masa que se produce en la estructura a una temperatura determinada. En cada franja de temperaturas se produce la pérdida de especies concretas como, por ejemplo, el agua absorbida. En la técnica FTIRS se observa las vibraciones de los distintos modos de vibración de las diferentes especies.

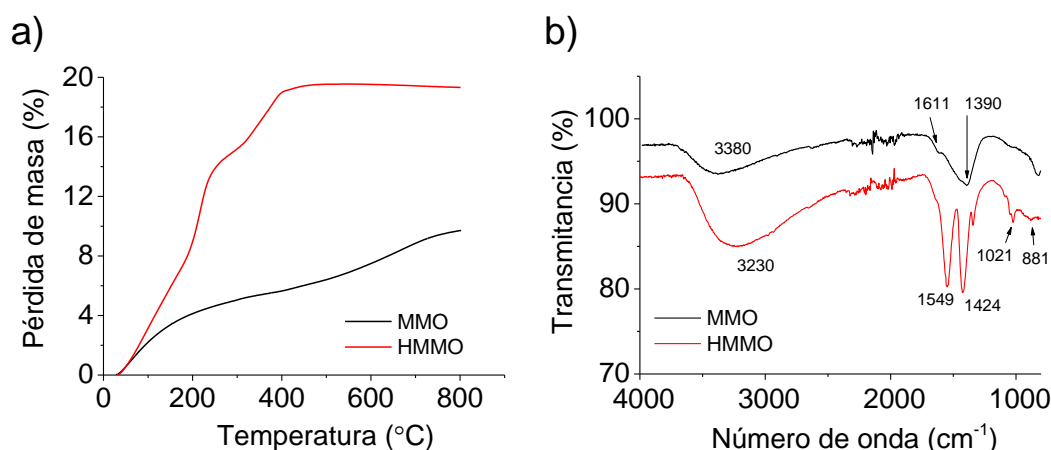


Figura 5.2. Comparación entre el MMO y el HMMO utilizando las técnicas TG y FTIRS. a) Análisis termogravimétrico (TG). b) Análisis Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIRS).

En la figura 5.2 se muestra la comparación entre el MMO y el HMMO mediante TG (figura 5.2.a) y FTIRS (figura 5.2.b). Como podemos observar, en ambas técnicas existe una diferencia significativa entre la respuesta del MMO y del HMMO. El perfil del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura de ambos materiales es distinto entre sí. En bibliografía, el cambio de porcentaje de masa entre 250°C y 535°C se ha asociado a la desorción de hidrógeno,^{[12],[14]} por lo que la pérdida de masa entre 250°C y 405°C la relacionamos con pérdida de hidrógeno. El porcentaje de pérdida de masa en esta región es cercano al 5%, lo que no es incompatible con la sustitución total del Mg por el protón durante el tratamiento ácido. Además, por ICP-OES se ha demostrado que la razón Mg/Mn es de 0.017. La estequiometría final de la estructura HMMO es $H_{3.96}Mg_{0.017}MnO_{4\pm\delta}\cdot xH_2O$.

En el caso del análisis mediante FTIRS se puede decir que ambos espectros presentan una morfología parecida, distinguiéndose cuatro regiones. En la primera región se observa una banda ancha situada aproximadamente a 3380 cm^{-1} en el MMO y a 3230 cm^{-1} en el HMMO. Ambas bandas se pueden relacionar con la vibración de tensión del agua adsorbida (3400-3450 cm^{-1}) y con la banda de vibración de tensión del OH estructural (3380 cm^{-1}).^{[13],[15]} Como podemos observar, la banda para el sólido HMMO es más intensa y se sitúa a un número de onda menor que en el caso del MMO. Por lo tanto, en el HMMO existe una mayor concentración del grupo OH estructural. La segunda región del espectro se sitúa entre 1330 y 1725 cm^{-1} . Las bandas que aparecen en esta región se relacionan con las vibraciones de tensión y flexión del H₂O adsorbida.^[16] En el HMMO se distinguen dos bandas a 1549 cm^{-1} y a 1424 cm^{-1} . En el MMO, estas bandas no están definidas. La tercera región del espectro se sitúa entre 990 y 1190 cm^{-1} . En el caso del HMMO, esta región se caracteriza por un conjunto de bandas de pequeña intensidad, que están ausentes en el MMO. En la cuarta región del espectro situada entre 800-990 cm^{-1} se observa una banda ancha de pequeña intensidad en la muestra tratada con ácido y en el MMO. En el caso del HMMO, esta región se puede utilizar para evaluar el intercambio

catiónico, ya que en bibliografía, la banda situada a 920 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de acoplamiento de la espinela protonada en el caso de la extracción del ion litio del $\text{Li}_n\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.^[17] Las bandas situadas entre 800 y 1230 cm^{-1} se pueden asignar a los grupos superficiales Mn-OH .^{[18],[19]}

Finalmente, podemos decir que los análisis realizados mediante TG y FTIRS concuerdan entre sí. El análisis TG es compatible con la estequiometría completa del HMMO y los espectros FTIRS han confirmado la presencia de agua absorbida y grupos OH estructurales resultantes del intercambio catiónico entre el Mg^{2+} y el H^+ .

5.2.4. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión se ha empleado para conocer la morfología y el tamaño de partícula de la espinela inversa (MMO) antes (figura 5.3.a) y después de ser tratada con ácido durante 96 horas (HMMO) (figura 5.3.b).

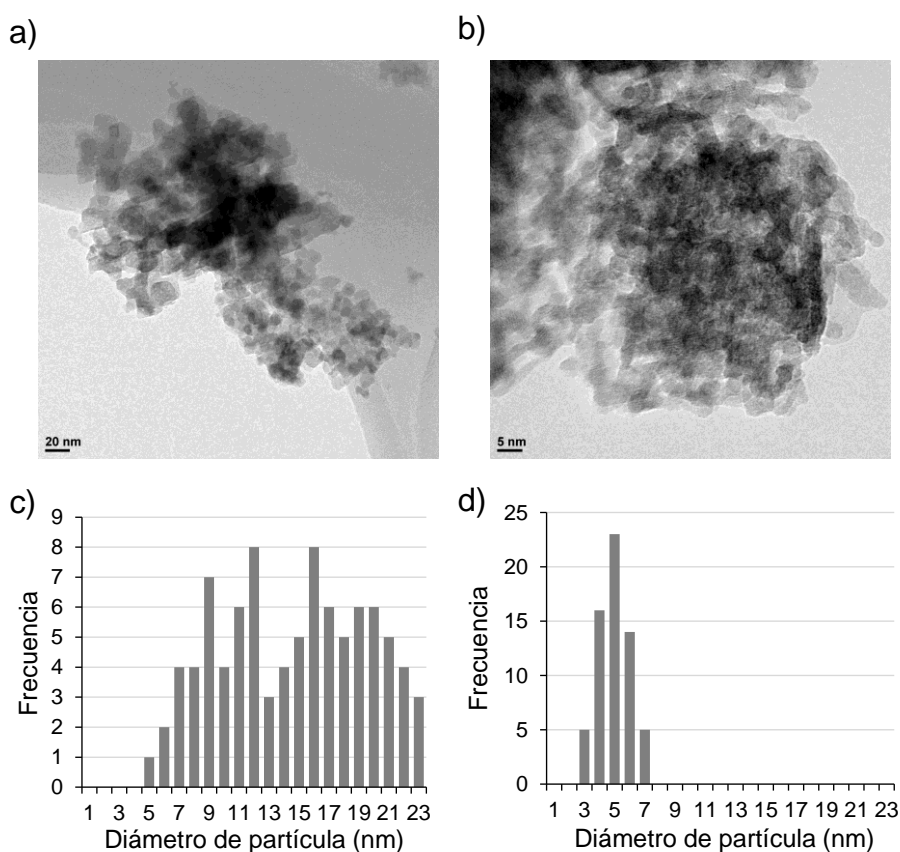


Figura 5.3. Imágenes TEM e histogramas. a) y c) MMO. b) y d) HMMO (tras 96 horas).

Como se puede observar en la figura 5.3, el tamaño de partícula disminuye y la distribución de tamaños se hace más estrecha al realizar el tratamiento ácido. En la espinela inversa, el

tamaño promedio de partícula es de 14 nm y el rango de tamaño se sitúa principalmente entre 5 y 23 nm. No obstante, los diámetros de partícula que se repiten con mayor frecuencia en el material MMO son 12 y 16 nm (figura 5.3.c). En el caso del HMMO, el tamaño promedio de partícula es de 5 nm y la distribución de tamaño es bastante más estrecha que en el caso del MMO (figura 5.3.d). Sin embargo, la morfología de las partículas antes y después del tratamiento ácido es similar.

5.3. Estudio de la inserción-desinserción de Mg en MMO y HMMO

El estudio de la inserción-desinserción de magnesio se ha llevado a cabo adquiriendo voltagramas cíclicos para dos concentraciones diferentes de magnesio en disolución y mediante análisis XPS de electrodos oxidados y reducidos. El análisis XPS se ha realizado, tanto en la superficie del electrodo como en profundidad. La profundidad alcanzada es aproximadamente de 20 nm. Antes de realizar las medidas XPS, el MMO se somete a 20 ciclos a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, mientras que el HMMO se somete a 5 ciclos a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales de emersión son -0.7 y 1.2 V para ambos materiales. La composición de los electrodos utilizados para realizar los experimentos es 80:10:10 (material activo: carbón súper P: PVDF). Los electrodos están depositados sobre un sustrato de titanio rectangular. La masa de material activo en cada electrodo oscila entre $1.8 - 2.0 \text{ mg}$ y el área en la que se distribuye la masa es de 1 cm^2 .

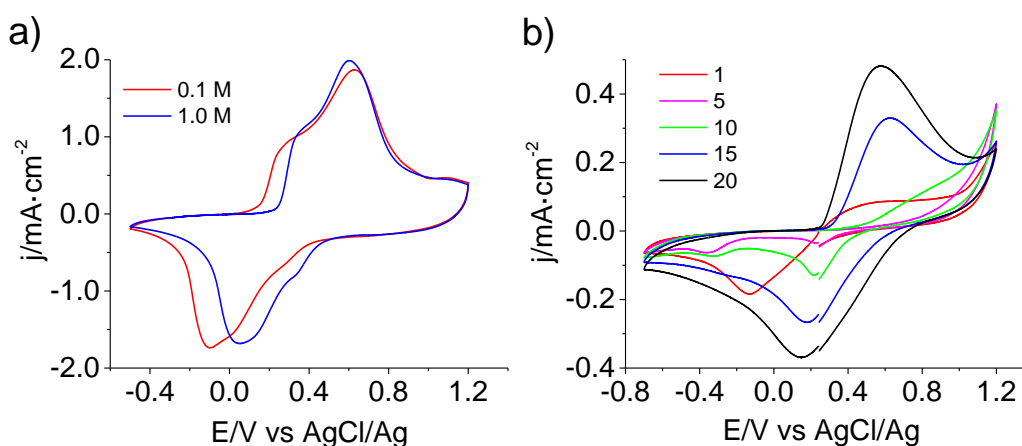


Figura 5.4. a) Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de HMMO a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a 0.1 y 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en el ciclo 17 y en el ciclo 19, respectivamente. b) Voltagramas cíclicos obtenidos para un electrodo de MMO a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ durante 20 ciclos. Cada ciclo está representado con un color distinto.

En la figura 5.4.a se muestran los voltagramas para el material HMMO obtenidos a 0.1 y 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Como se puede observar, los procesos redox ocurren a potenciales más

elevados al aumentar la concentración. Esta característica es propia de aquellos materiales que presentan un comportamiento Nernstiano, es decir, aquellos que están sujetos a reacciones de oxidación-reducción cuasi-reversibles. El desplazamiento hacia potenciales más elevados es un indicio claro de que se está produciendo la inserción-desinserción de magnesio en el material. En la figura 5.4.b se muestran 20 ciclos voltamétricos a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para el MMO con el fin de comparar su respuesta con la del HMMO. La principal diferencia en la respuesta voltamétrica entre ambos materiales es que en el caso del HMMO se observan dos procesos de oxidación-reducción, mientras que en el MMO únicamente se observa un pico de oxidación-reducción. Es muy probable que la baja definición de los picos se deba a una limitación cinética. Los picos catódicos en la estructura HMMO a 1.0 M se sitúan a 0.34 V y a 0.05 V y los picos anódicos a 0.37 V y 0.60 V. En el caso de MMO, el pico catódico se sitúa a 0.15 V y el anódico a 0.58 V. La presencia de dos procesos redox en la estructura HMMO y la presencia de un único proceso en MMO se puede deber a que, en la estructura tratada con ácido, existen dos posiciones de red en las que se puede insertar-desinsertar el magnesio, o bien, a que se produce la inserción de otra especie junto con el ion Mg. Una posible especie es el H^+ , ya que, pese a que el pH de la disolución 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ es de 6.5, el protón se podría generar en la superficie del óxido por disociación del agua.

En las tablas 5.2 y 5.3 se muestran las razones Mg/Mn obtenidas en el análisis XPS de ambos materiales después de ciclar los electrodos en una disolución 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Como se puede observar, la inserción de Mg tiene lugar tanto en la espinela inversa como en el material tratado con ácido, porque la razón Mg/Mn en el electrodo reducido es superior a la del electrodo sin tratar electroquímicamente. En el caso del material HMMO, la diferencia en la razón Mg/Mn entre el electrodo oxidado y reducido es mucho mayor que en el caso de MMO. En HMMO, la diferencia en el análisis superficial es de 1.46, mientras que en el material MMO es de 0.56. Por lo tanto, en la estructura HMMO la inserción del ion Mg se produce en mayor medida que en el caso de MMO. Las razones Mg/Mn obtenidas a partir de XPS no coinciden con las razones Mg/Mn obtenidas en ICP-OES en los electrodos que no están tratados electroquímicamente. No obstante, dado que el error en la medida en los análisis XPS debe ser el mismo o parecido en los distintos análisis, la magnitud de la diferencia en las razones Mg/Mn entre el estado oxidado y reducido en ambos materiales se mantiene.

Tabla 5.2. Razones Mg/Mn obtenidas en el análisis XPS superficial y en profundidad para electrodos formados por MMO.

Estado del electrodo	Razón Mg/Mn superficial	Razón Mg/Mn en profundidad
Sin tratar	1.60	2.63
Oxidado	1.65	1.83
Reducido	2.21	2.38

Tabla 5.3. Razones Mg/Mn obtenidas en el análisis XPS superficial y en profundidad para electrodos formados por HMMO.

Estado del electrodo	Razón Mg/Mn superficial	Razón Mg/Mn en profundidad
Sin tratar	0.125	0.127
Oxidado	0.014	0.0159
Reducido	1.474	0.973

La desinserción de Mg se produce en ambas estructuras. La desinserción de Mg en la estructura HMMO se produce en mayor medida que en MMO. En el análisis superficial, la diferencia en las razones Mg/Mn entre el electrodo sin tratar y el electrodo oxidado de HMMO es de 0.111, mientras que para el MMO la diferencia es de 0.05. En el MMO, según el análisis XPS superficial, prácticamente el magnesio que es insertado es el que se desinserta. Por lo tanto, no se produciría la desinserción del magnesio estructural de partida. En la estructura HMMO, la razón Mg/Mn en el electrodo oxidado es inferior a la del material de partida. Por lo tanto, es probable que se produzca una desinserción casi total del Mg en la estructura cuando el electrodo se oxida a 1.2 V.

En el análisis XPS en profundidad, la tendencia en las razones Mg/Mn entre los distintos estados de los electrodos en ambos materiales es la misma que en el análisis superficial. Sin embargo, en la estructura MMO, la razón Mg/Mn es ligeramente menor en el estado reducido que en el electrodo sin tratar electroquímicamente.

5.4. Estudio de la inserción-desinserción de Ca en HMMO

El material HMMO también se ha estudiado para las baterías de calcio dada su buena respuesta para la inserción-desinserción de magnesio. Al igual que para las baterías de magnesio en medio acuoso, el estudio de la inserción-desinserción de calcio se ha realizado analizando la razón Ca/Mn de un electrodo sin tratar electroquímicamente, de un electrodo oxidado a 1.2 V y de un electrodo reducido a -0.5 V utilizando la técnica XPS. Previamente al análisis XPS, los electrodos (oxidado y reducido) se sometieron a 10 ciclos de carga-descarga en 1.0 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 0.5 mA entre (-0.5/1.2 V).

En la figura 5.5 se muestra un voltagrama cíclico del material HMMO. La disminución de la densidad de corriente con el número de ciclos apunta a que en el electrodo se están produciendo procesos irreversibles. Estos procesos no suelen ser deseables para la estabilidad y la ciclabilidad del electrodo.

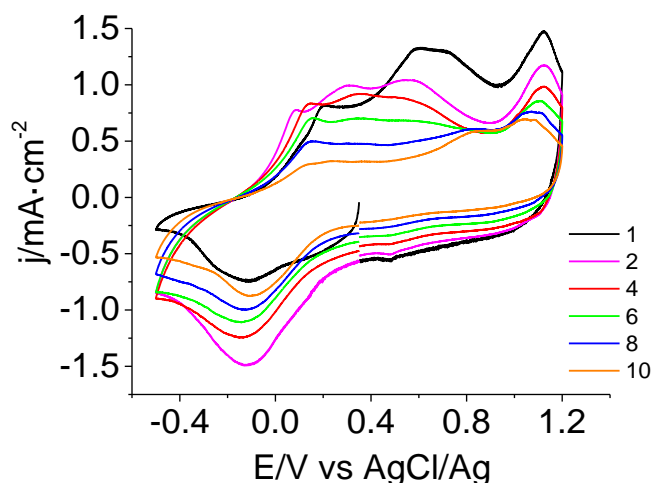


Figura 5.5. Voltagramas cíclicos del material HMMO a una velocidad de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 10 ciclos en $1.0 \text{ M Ca(NO}_3)_2$. La ventana de potencial se sitúa entre -0.5 y 1.2 V . La composición del electrodo es 80:10:10 (HMMO:carbón súper P:PVDF). El ciclado comienza en el OCP y va hacia el límite negativo.

Para comprobar que las señales que se observan en el voltagrama se corresponden con la inserción-desinserción del ion calcio en la estructura HMMO, hemos utilizado la técnica XPS. En la tabla 5.4 se muestran los resultados del análisis XPS superficial y en profundidad.

Tabla 5.4. Razones Ca/Mn obtenidas en el análisis XPS superficial y en profundidad (20 nm) para electrodos de HMMO.

Estado del electrodo	Razón Ca/Mn superficial	Razón Ca/Mn en profundidad
Sin tratar	-	-
Oxidado	0.054	0.041
Reducido	0.250	0.222

La razón Ca/Mn guarda la misma tendencia tanto en el análisis superficial como en el análisis en profundidad. La razón Ca/Mn en el electrodo reducido es mayor que en el electrodo oxidado. Por lo tanto, podemos decir que el ion calcio se inserta en la estructura HMMO. No obstante, no se produce la desinserción total de los iones calcio, ya que en el estado oxidado está presente una pequeña cantidad de calcio, lo que indica que el proceso de inserción-desinserción no es totalmente reversible. En el caso del magnesio, la diferencia en la razón alcalinotérreo/Mn entre el estado oxidado y reducido es mucho mayor que en el caso del calcio (tabla 5.3). Debido a ello, la inserción del Mg en la estructura HMMO se produce con más facilidad que la inserción del calcio. A la vista de estos resultados, podemos decir que la respuesta voltamétrica de la figura 5.5 debe estar ligada en parte a la inserción-desinserción del calcio.

5.5. Análisis químico y morfológico de la inserción-desinserción de Mg en MMO y HMMO

El análisis químico y morfológico de la inserción-desinserción de magnesio en MMO y HMMO se ha realizado mediante XPS y FE-SEM. En el análisis XPS nos hemos centrado en estudiar las bandas Mn 2p y O 1s. En el análisis microscópico hemos estudiado la evolución de la morfología de las partículas con el número de ciclos y con el estado de carga del electrodo.

5.5.1. Análisis químico mediante XPS

Estos resultados complementan los del apartado 5.3. Los análisis XPS de las bandas del manganeso y del oxígeno proceden de los mismos electrodos utilizados para el análisis de la banda Mg 1s. Las condiciones experimentales del análisis XPS están descritas en el apartado 5.3. La asignación de los distintos picos a las especies de manganeso se ha realizado siguiendo el procedimiento descrito en los capítulos anteriores.^{[20],[21]}

5.5.1.1. MMO

En la figura 5.6 se muestra los espectros XPS superficial y en profundidad de la banda Mn 2p del electrodo MMO reducido y oxidado en 1.0 M $Mg(NO_3)_2$ y sin tratar electroquímicamente. En el análisis superficial y en profundidad apenas se observan desplazamientos de los dobletes en función del estado de carga del electrodo. En el análisis en profundidad, parece que hay trazas de MnO en la estructura, ya que se observa su pico característico a aproximadamente 647 eV (figura 5.6.b).^{[22],[23]} El escaso desplazamiento de los dobletes en función del estado de carga se debe a que en el material MMO la inserción-desinserción de Mg es baja (tabla 5.2). Este hecho se observa también en el voltagrama cíclico (figura 5.4.b) y en las cargas-descargas del MMO (figura 5.13.b), ya que las capacidades obtenidas en el ciclo 20 son pequeñas.

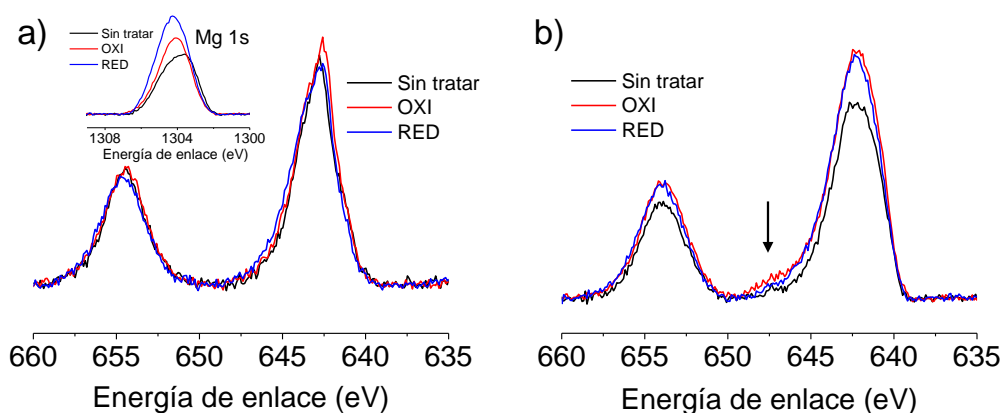


Figura 5.6. Espectros XPS para Mn 2p de tres electrodos de MMO con diferente estado de carga. Electrodo oxidado a 1.2 V y electrodo reducido a -0.7 V en 1.0 M $Mg(NO_3)_2$ después de realizar 20 ciclos a $1.0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) Análisis superficial. Recuadro: Mg 1s. b) Análisis en profundidad (20 nm).

En el análisis XPS superficial y en profundidad del O 1s se observa que la intensidad de las especies que proceden del agua, Mn-OH y H-O-H, aumenta al oxidar o reducir el electrodo (figura 5.7).^{[24],[25]} La intensidad de la banda correspondiente a Mn-OH en el electrodo reducido es ligeramente superior a la del electrodo oxidado en el análisis superficial y en profundidad. Además, la diferencia entre la intensidad de Mn-OH y Mn-O-Mn es considerablemente mayor en el análisis superficial que en el de profundidad en ambos estados de carga. Al igual que en los capítulos 3 y 4, la deconvolución y la asignación de las distintas especies de la banda O 1s se ha realizado atendiendo a las deconvoluciones realizadas en bibliografía.^{[12],[24]} La especie que mayor porcentaje presenta en el análisis superficial y en profundidad al oxidar o reducir el electrodo es el Mn-OH. El porcentaje de la especie H-O-H aumenta en el electrodo oxidado y, especialmente, en el reducido con respecto al electrodo sin tratar en el análisis superficial y en profundidad (tabla 5.5 y 5.6). El aumento del porcentaje de las especies relacionadas con el oxígeno procedente del agua (Mn-OH y H-O-H) en el estado reducido y oxidado indica que en la estructura del material MMO se produce la coinserción irreversible del H₂O. La coinserción es irreversible debido a que la diferencia entre la intensidad de la banda correspondiente a Mn-OH en el estado reducido y el oxidado es pequeña, es decir, en el estado oxidado la intensidad de Mn-OH sigue siendo elevada (figura 5.7). El resultado de la coinserción del agua es la hidroxilación de la estructura. La coinserción puede dar lugar a la formación de productos de conversión como el MnOOH y Mn(OH)₂. Sin embargo, hay algunos autores que relacionan la formación del oxhidróxido y del hidróxido con la inserción de protones en vez de con fenómenos de coinserción.^{[26],[27]} En los experimentos realizados en nuestro caso, no podemos distinguir entre la coinserción de H₂O y la inserción de protón (H₃O⁺).

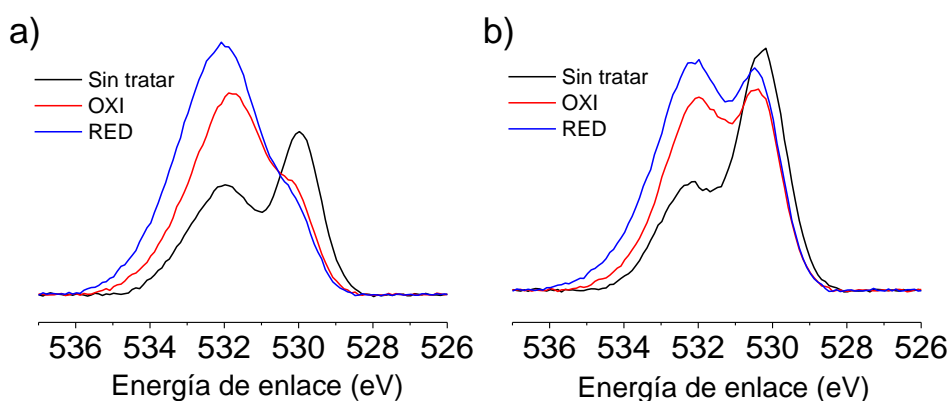


Figura 5.7. a) Espectros XPS para O 1s de tres electrodos de MMO con diferente estado de carga. Electrodo oxidado a 1.2 V (OXI) y electrodo reducido a -0.7 V (RED) en 1.0 M Mg(NO₃)₂ después de realizar 20 ciclos a 1.0 mV·s⁻¹. a) Superficial. b) En profundidad (20 nm).

Tabla 5.5. Resultados XPS superficiales de la banda O 1s de tres electrodos de MMO (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $Mg(NO_3)_2$.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	529.9	532.0	533.4
	% de cada especie	47	50	3
Oxidado	Pico O 1s (eV)	530.0	531.8	533.4
	% de cada especie	17	70	13
Reducido	Pico O 1s (eV)	530.2	531.9	533.4
	% de cada especie	13	65	22

Tabla 5.6. Resultados XPS en profundidad de la banda O 1s de tres electrodos de MMO (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $Mg(NO_3)_2$.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	530.3	532.2	533.2
	% de cada especie	65	33	2
Oxidado	Pico O 1s (eV)	530.3	532.0	533.2
	% de cada especie	41	49	10
Reducido	Pico O 1s (eV)	530.4	532.1	533.4
	% de cada especie	37	48	15

5.5.1.2. HMMO

En la figura 5.8 se han representado los espectros XPS del Mn 2p para tres electrodos de HMMO en función de su estado de carga. El análisis XPS se ha realizado en superficie y en profundidad. En el análisis superficial, el electrodo que presenta mayor distancia entre sus dobletes es el electrodo reducido, y el de menor distancia, el electrodo oxidado. Esta observación concuerda con el sentido químico de las reacciones porque a menor distancia entre los dobletes, mayor es el estado de oxidación promedio del manganeso. Cabe destacar que la distancia entre los dobletes en el estado reducido y en el electrodo sin tratar electroquímicamente son similares (figura 5.8.a). En el análisis en profundidad, se observa un pico poco definido en torno a 647 eV (figura 5.8.b). Este pico se corresponde con la especie Mn(II) del MnO .^{[22],[23]} En el análisis superficial, el pico no se observa.

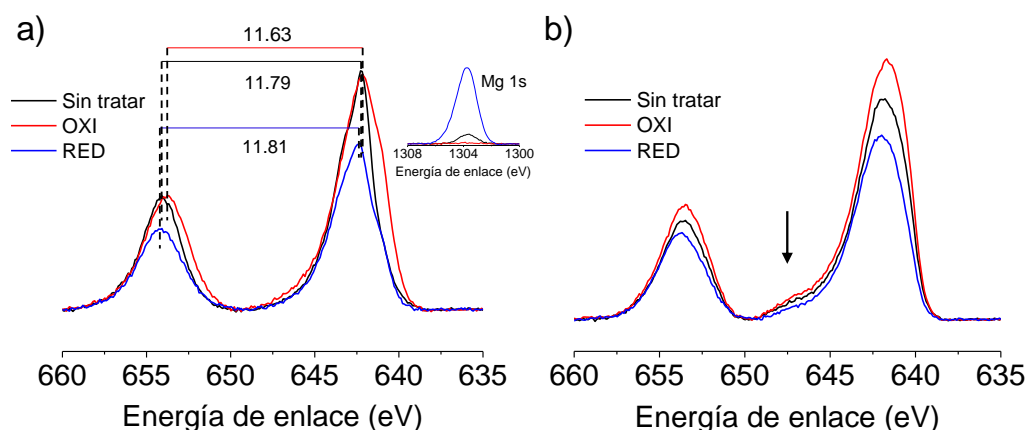


Figura 5.8. Espectros XPS para Mn 2p de tres electrodos de HMMO con diferente estado de carga. Electrodo oxidado a 1.2 V y electrodo reducido a -0.7 V en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ después de realizar 5 ciclos a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. a) Análisis superficial. Recuadro: banda Mg 1s superficial. b) Análisis en profundidad.

De la deconvolución de la banda Mn 2p del análisis XPS superficial del electrodo HMMO se deduce que el porcentaje de Mn(IV) es mayor que el porcentaje de Mn(III) en el electrodo sin tratar electroquímicamente (tabla 5.7). Por otro lado, los porcentajes de Mn(III) y Mn(IV) varían ligeramente en función del estado de carga del electrodo. En el electrodo oxidado, el porcentaje de la especie Mn(IV) aumenta con respecto al electrodo sin tratar electroquímicamente y, en el electrodo reducido, el porcentaje de Mn(III) aumenta con respecto al electrodo sin tratar. No obstante, en el estado reducido, el porcentaje de la especie Mn(IV) sigue siendo mayor que el de Mn(III). Los desplazamientos de los dobletes y las deconvoluciones de la banda Mn 2p en el análisis en profundidad son similares a los obtenidos en el análisis superficial.

Tabla 5.7. Resultados XPS superficiales de la banda Mn 2p de tres electrodos de HMMO (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

	Especie Mn	Mn(III)		Mn(IV)	
		Pico Mn 2p (eV)	Pico Mn 2p (eV)	Pico Mn 2p (eV)	Pico Mn 2p (eV)
Sin tratar	Pico Mn 2p (eV)	641.1	642.1	643.1	645.0
	% de cada especie	40		60	
Oxidado	Pico Mn 2p (eV)	641.0	642.1	643.2	645.3
	% de cada especie	36		64	
Reducido	Pico Mn 2p (eV)	641.2	642.4	643.4	645.2
	% de cada especie	47		53	

En la figura 5.9 se muestra el análisis XPS superficial y en profundidad de la transición O 1s de HMMO. Como se puede observar, la intensidad de la banda correspondiente al enlace Mn-

OH a nivel de superficie aumenta en el estado oxidado y, especialmente, en el reducido con respecto al HMMO no tratado (figura 5.9.a y tabla 5.8). Además, en el estado reducido se observa un ligero aumento de la especie H-O-H con respecto al electrodo sin tratar electroquímicamente en el análisis superficial (tabla 5.8). En el análisis en profundidad, se observa la misma tendencia que en el análisis superficial para el electrodo reducido, el porcentaje de Mn-OH aumenta con respecto al electrodo HMMO sin tratar. En el caso del electrodo oxidado, los porcentajes de las distintas especies son similares a los de HMMO sin tratar (figura 5.9.b y tabla 5.9). Al igual que en la estructura MMO, estos resultados invitan a pensar que la coinsertión de H₂O y, por lo tanto, la hidroxilación de la estructura tiene lugar en HMMO. No obstante, la coinsertión de H₂O en HMMO es más reversible que en MMO, ya que la especie Mn-OH (a ~531.5 nm) disminuye de intensidad en mayor medida en el electrodo oxidado con respecto al reducido (figura 5.9, tabla 5.8 y 5.9). La coinsertión de agua puede dar lugar a la formación de productos de conversión como el MnOOH y Mn(OH)₂.^{[12],[26]}

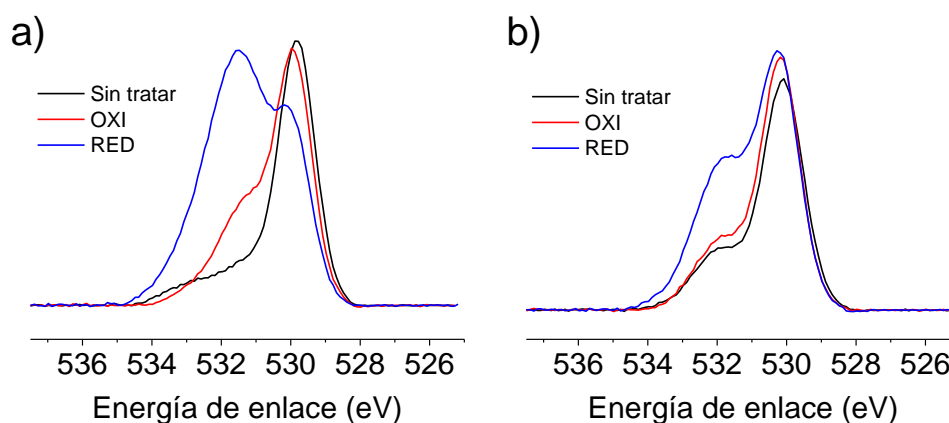


Figura 5.9. Espectros XPS para O 1s de tres electrodos de HMMO con diferente estado de carga. Electrodo oxidado a 1.2 V y electrodo reducido a -0.7 V en 1.0 M Mg(NO₃)₂ después de realizar 5 ciclos a 1 mV·s⁻¹. a) Análisis superficial. b) Análisis en profundidad (20 nm).

Tabla 5.8. Resultados XPS superficiales de la banda O 1s de tres electrodos de HMMO (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de Mg(NO₃)₂.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	529.8	531.4	533.2
	% de cada especie	75	20	5
Oxidado	Pico O 1s (eV)	529.9	531.3	533.0
	% de cada especie	55	43	2
Reducido	Pico O 1s (eV)	529.9	531.5	533.0
	% de cada especie	24	69	7

Tabla 5.9. Resultados XPS en profundidad de la banda O 1s de tres electrodos de HMMO (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 1.0 M de $Mg(NO_3)_2$.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	530.1	531.8	532.6
	% de cada especie	74	22	4
Oxidado	Pico O 1s (eV)	530.2	531.8	532.7
	% de cada especie	71	27	2
Reducido	Pico O 1s (eV)	530.2	531.8	533.1
	% de cada especie	55	42	3

A partir de la caracterización XPS de los materiales MMO y HMMO en sus tres estados de carga se puede deducir que: (1) en el material HMMO la inserción de Mg se produce en mucha más proporción que en MMO. (2) En HMMO la coinserción de H_2O es más reversible que en MMO. (3) En HMMO se produce mayor inserción de la especie $Mg-H_2O$ que en el material MMO, ya que la inserción del Mg en HMMO se produce en mayor proporción.

5.5.2. Análisis morfológico mediante FE-SEM

La morfología de los materiales MMO y HMMO se ha estudiado mediante imágenes FE-SEM tras 50 ciclos voltamétricos en 1.0 M $Mg(NO_3)_2$. En la figura 5.10 se muestran las imágenes FE-SEM de electrodos de MMO. En el electrodo MMO sin tratar electroquímicamente se observa que las partículas irregulares de tamaño nanométrico se aglomeran formando agregados de tamaño micrométrico. Las partículas de menor tamaño se corresponden con las partículas carbonosas del aditivo conductor (figura 5.10.a). Probablemente, la aglomeración de las partículas tenga lugar en la preparación de la pasta de los electrodos. Las partículas de MMO evolucionan a una morfología laminar en forma de panel de abeja tras haber realizado 50 ciclos voltamétricos (figura 5.10.b).

En la figura 5.11 se muestran imágenes FE-SEM del material HMMO. En la figura 5.11.a, al igual que en los electrodos formados por MMO, se observa la aglomeración de partículas de material activo formando agregados de tamaño micrométrico. En la figura 5.11.b, el HMMO se ha sometido a 50 ciclos voltamétricos en $Mg(NO_3)_2$. La morfología del electrodo varía hacia una morfología laminar después del ciclado, al igual que en el caso del MMO. Para el HMMO se ha estudiado la morfología del electrodo en función del potencial en el que se interrumpe la carga-descarga. Los potenciales escogidos son: -0.5 V (figura 5.11.c) y 1.2 V (figura 5.11.d). Como era de esperar, las láminas formadas en el estado oxidado y reducido son muy parecidas entre sí.

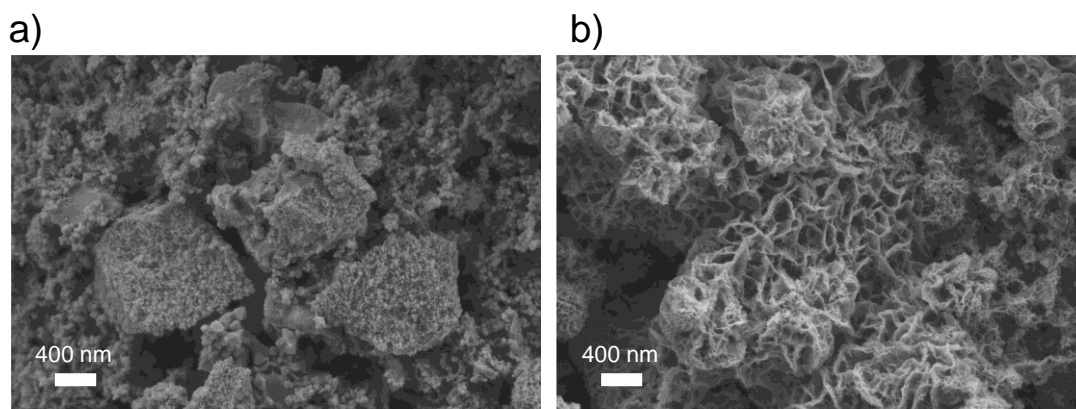


Figura 5.10. Imágenes FE-SEM de electrodos de MMO. a) Electrodo sin tratar electroquímicamente. b) Electrodo ciclado entre (-0.7/1.2 V) durante 50 ciclos a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La composición de los electrodos es 80:10:10 (MMO: carbón súper P: PVDF).

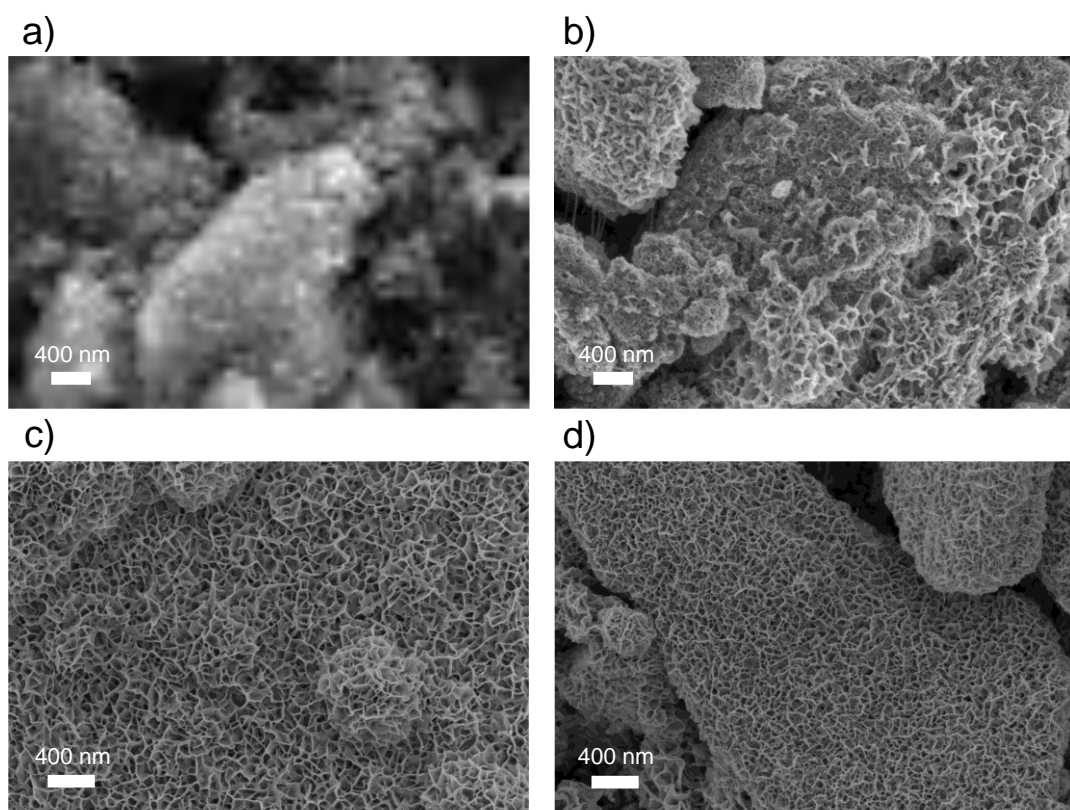


Figura 5.11. Imágenes FE-SEM de electrodos de HMMO. a) Electrodo sin tratar electroquímicamente. b) Electrodo ciclado entre (-0.7/1.2 V) durante 50 ciclos a $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. c) Electrodo reducido a -0.5 V. d) Electrodo oxidado a 1.2 V. Los electrodos se sometieron a 20 ciclos de carga-descarga entre (-0.5/1.2 V) a 0.5 mA en el caso de las figuras c) y d). La composición de los electrodos es 80:10:10 (HMMO: carbón súper P: PVDF).

Las láminas formadas en los electrodos MMO y en HMMO presentan morfologías parecidas (figura 5.10.b frente a figura 5.11.b).

5.6. Estudio de la ciclabilidad de MMO y HMMO

La ciclabilidad de los materiales MMO y HMMO se ha estudiado para las baterías acuosas de magnesio y las de calcio mediante experimentos de carga-descarga para saber cuál es el material que presenta mejores propiedades (capacidad específica, retención de la capacidad y eficiencia culómbica) para cada tipo de batería. Los electrolitos escogidos son 1.0 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y 1.0 M de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

5.6.1. Batería acuosa de magnesio

Las propiedades electroquímicas de las estructuras MMO y HMMO para las baterías acuosas de magnesio se han estudiado realizando ciclos de carga-descarga a distintas corrientes, entre 0.1 y 0.75 mA. Los electrodos de ambos materiales están depositados sobre un sustrato rectangular de titanio en una proporción 80:10:10 (material activo: carbón súper P: PVDF). La masa de material activo de cada electrodo oscila entre 1.8-2.0 mg.

5.6.1.1. HMMO

En la figura 5.12 se muestra la respuesta del material HMMO mediante la representación de las curvas de carga-descarga, la capacidad específica frente al número de ciclos y la eficiencia culómbica a distintas corrientes, 0.75, 0.5 y 0.1 mA. En el material HMMO, la definición de las curvas de carga-descarga aumenta ligeramente al disminuir la corriente. A 0.1 mA se observa la presencia de dos hombros en las curvas de descarga a partir del ciclo 2. En la curva de la carga, estos hombros están menos definidos, pero se pueden llegar a intuir (figura 5.12.c). Estas observaciones coinciden con los voltagramas cíclicos, en los que se observan dos procesos farádicos (figura 5.4.a). Una observación por destacar es que la capacidad de la descarga en el primer ciclo es menos de la mitad de la capacidad de la carga medida a continuación. Este hecho es destacable teniendo en cuenta que todos los experimentos de carga-descarga para este material comenzaron por el modo de la descarga. Pensamos que la diferencia en la capacidad se debe a que, en la primera descarga se produce una inserción parcial de los iones Mg y, en la carga que le sucede, se produce la desinserción de los iones Mg junto con la de los protones insertados en la estructura en el tratamiento ácido. De esta manera, en la segunda descarga, los huecos disponibles para la inserción de los iones Mg será mayor y, por ello, la capacidad observada aumenta con respecto a la primera descarga.

En las gráficas de capacidad frente al número de ciclos de la figura 5.12 se observa que la estructura HMMO sufre un proceso inicial de activación a 0.75 y 0.5 mA, ya que la capacidad específica aumenta ligeramente en los primeros ciclos. Al disminuir la corriente, la duración del proceso de activación baja. La máxima capacidad obtenida en el material HMMO coincide con la finalización del proceso de activación para las distintas velocidades empleadas (figura 5.12.a, 5.12.b y 5.12.c).

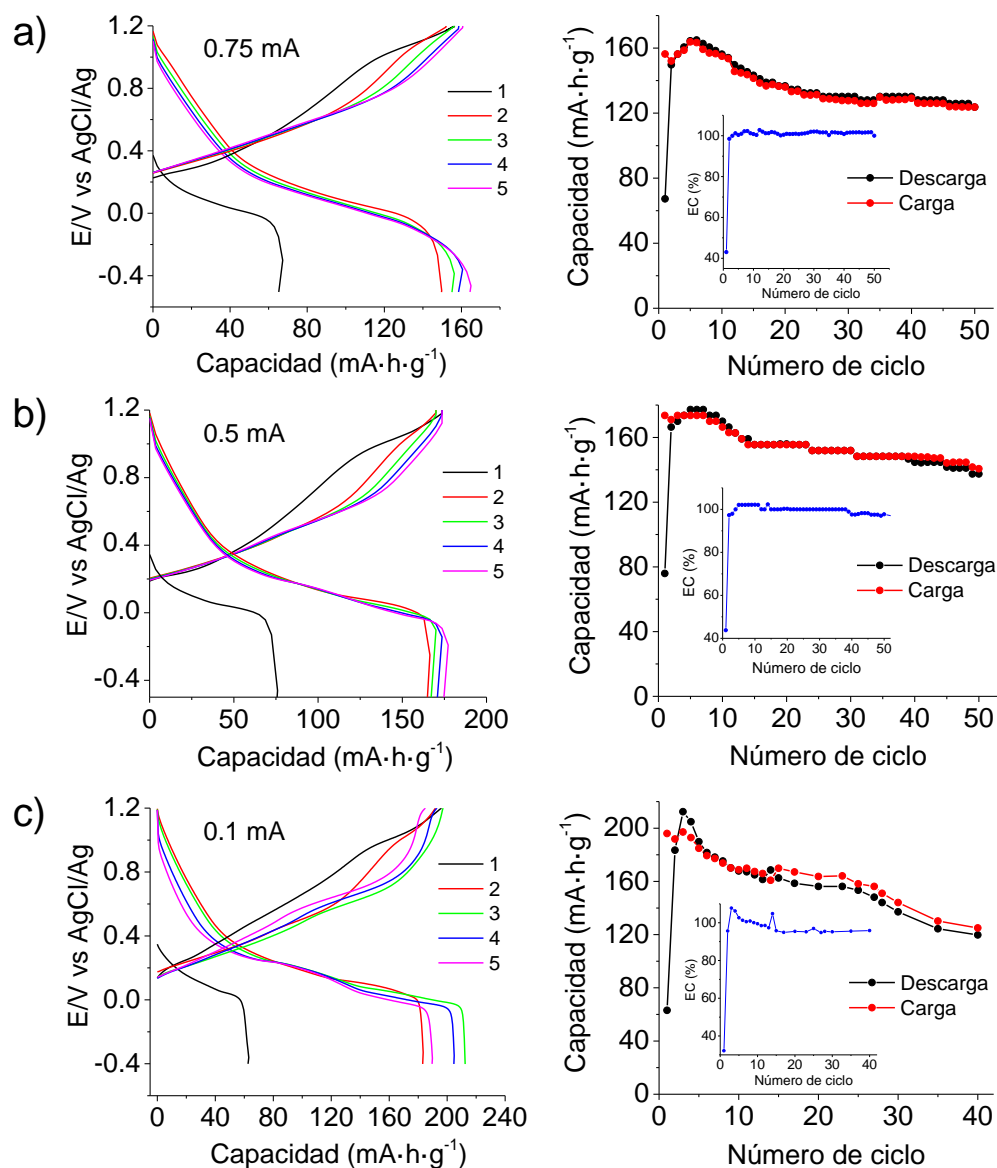


Figura 5.12. Experimentos de carga-descarga de HMMO a distintas corrientes en 1.0 M $Mg(NO_3)_2$. Cada fila está formada por una gráfica de curvas de carga-descarga en los primeros 5 ciclos y por una gráfica de capacidad frente al número de ciclos. En esta última gráfica se incluye un recuadro con la eficiencia coulombica. a) 0.75 mA ($375 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). b) 0.5 mA ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). c) 0.1 mA ($50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$).

En cuanto a la ciclabilidad del material, se observa que los perfiles de disminución de la capacidad a 0.75 y a 0.5 mA son muy parecidos. Sin embargo, al bajar la corriente a 0.1 mA, la disminución de la capacidad es más rápida. En la tabla 5.10 se compara la capacidad específica del material HMMO en los ciclos 20, 30, 40 y 50 a distintas corrientes. A partir del ciclo 30, se obtienen mayores valores de capacidad específica a 0.5 mA. Pese a que la capacidad específica máxima alcanzada a 0.5 mA es menor que a 0.1 mA, la retención de la capacidad a 0.5 mA es mayor. A 0.1 mA, la retención de la capacidad en el ciclo 40 es del 56%. Por lo tanto, la mayor capacidad específica en un ciclo determinado se obtiene a 0.1 mA, mientras que la mayor retención de la capacidad se obtiene a 0.5-0.75 mA.

A mayor corriente, menor es el tiempo del que disponen los iones magnesio para difundir a través de su estructura. Por lo tanto, la capacidad alcanzada será menor, ya que la cantidad de material activo que participará en la acumulación de carga será menor. Sin embargo, a corrientes más bajas, la presencia de reacciones parásitas se acentúa como, por ejemplo, las reacciones irreversibles que pudieran ocurrir en los límites de la ventana de potencial. Estas reacciones irreversibles pueden estar asociadas a la descomposición del electrolito, generando oxígeno, a la disolución del material activo o a la formación irreversible de otras fases en la superficie del electrodo (reacciones de conversión).

Tabla 5.10. Valores de capacidad específica de descarga a distintos números de ciclos y a una corriente determinada.

Corriente (mA)	Capacidad específica (mA·h·g ⁻¹)				
	Máxima	ciclo 20	ciclo 30	ciclo 40	ciclo 50
0.75	165.0	137	130	130	124
0.5	177	156	152	145	137
0.1	212	156	137	120	-

Un parámetro que nos da información acerca de si se están produciendo reacciones parásitas en el electrodo es la eficiencia culómbica. A 0.75 y 0.5 mA se observa que la eficiencia culómbica a partir del ciclo 2 o 3 se mantiene en el 100% y en el 98% en el ciclo 50, respectivamente. A 0.1 mA, la eficiencia culómbica disminuye progresivamente con el número de ciclos hasta alcanzar un valor del 96% en el ciclo 40. Podemos decir que, a 0.1 mA, las reacciones parásitas cobran más importancia, lo que explica una menor retención de la capacidad y eficiencia culómbica. Con la idea de prevenir las reacciones parásitas a 0.1 mA, se aumentó el límite negativo 0.1 V en comparación con los experimentos realizados a 0.75 y 0.5 mA.

5.6.1.2. MMO

En la figura 5.13 se muestra la respuesta electroquímica del material Mg₂MnO₄ en 1.0 M Mg(NO₃)₂ al someterlo a ciclos de carga-descarga a 0.1 mA con dos ventanas de potencial diferentes. La corriente escogida de 0.1 mA se debe a que este material presenta muy baja respuesta a corrientes más elevadas. Las ventanas de potencial utilizadas son (-0.5/1.2 V) y (-0.5/1.09 V). En un principio, la ventana de potencial escogida fue (-0.5/1.2 V). Sin embargo, al potencial de 1.2 V se observó un proceso irreversible en el primer ciclo (recuadro de la figura 5.13.a). Esta carga se asocia a una posible oxidación irreversible del material y, principalmente, a la descarga de oxígeno procedente del electrolito, ya que en el voltograma cíclico se observa

una onda de oxidación irreversible a partir de 1.1 V (figura 5.4.b). Para evitar la presencia de las reacciones irreversibles, el potencial del límite positivo se redujo a 1.09 V. El experimento de carga-descarga para MMO se realizó comenzando por la carga y también por la descarga, no observándose diferencias significativas.

Como se puede observar, la polarización entre el proceso anódico y catódico es muy grande en los primeros ciclos de carga-descarga para ambas ventanas de potencial (figura 5.13.a y 5.13.c). Sin embargo, con los ciclos sucesivos, la polarización disminuye y la capacidad aumenta. Esta característica demuestra la dificultad que presenta el material MMO para la inserción-desinserción de magnesio en los primeros ciclos de carga-descarga. Además, los procesos que tienen lugar en el electrodo durante la carga-descarga están poco definidos. Este hecho concuerda con la morfología de la voltametría cíclica de la figura 5.4.b en la que únicamente se observa un par de picos.

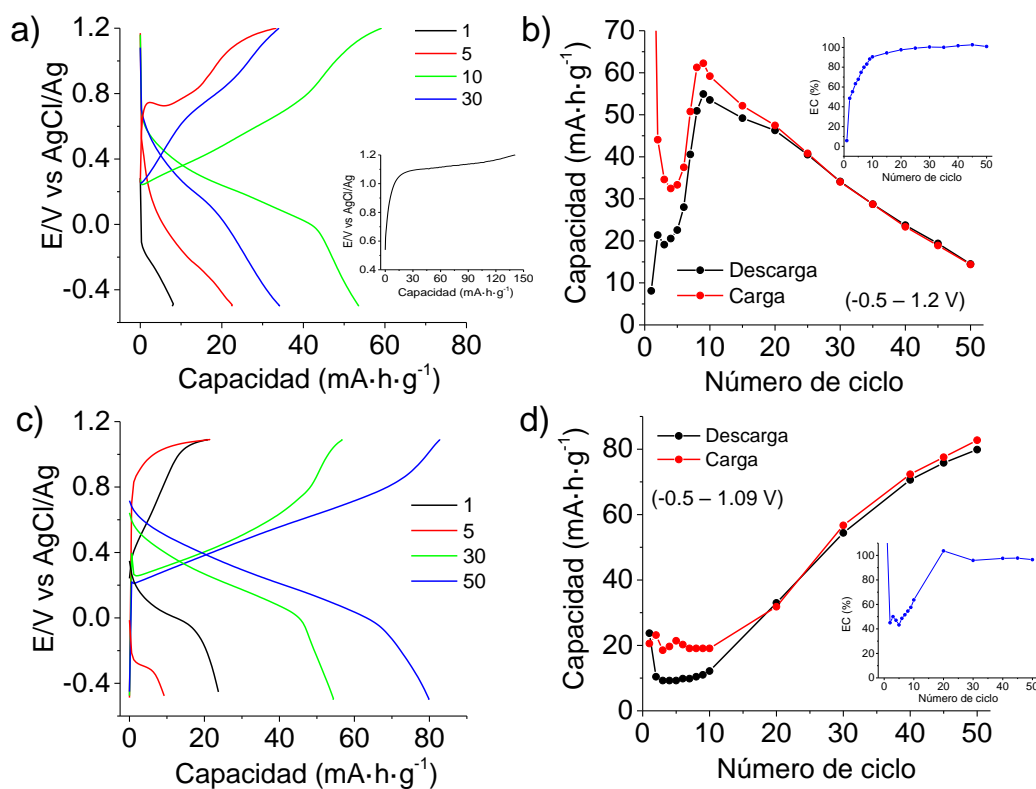


Figura 5.13. Experimentos de carga-descarga de MMO a 0.1 mA en 1.0 M Mg(NO₃)₂ para diferentes ventanas de potencial. En a) y b) la ventana de potencial es (-0.5/1.2 V) y la carga-descarga comienza por la descarga (50 mA·g⁻¹). Se incluye un recuadro correspondiente a la primera carga. En c) y d) la ventana de potencial es (-0.5/1.09 V) y la carga-descarga comienza por la carga (53 mA·g⁻¹).

En las gráficas de capacidad frente al número de ciclos se observa que el material MMO sufre un proceso de activación en ambas ventanas de potencial. En la ventana de potencial (-0.5/1.2 V) el proceso de activación finaliza en el ciclo 9 (figura 5.13.b), mientras que en (-0.5/

1.09 V) la activación continúa en el ciclo 50 (figura 5.13.d). La capacidad del material MMO en la ventana (-0.5/1.2 V) decae hasta $15 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el ciclo 50.

5.6.1.3. Comparación de HMMO y MMO

Para comparar ambos materiales se ha escogido la corriente de 0.1 mA porque la respuesta del material MMO a corrientes más elevadas es muy baja. La ventana de potencial escogida para MMO es la que da lugar a mayor estabilidad (-0.5/1.09 V) y para HMMO es (-0.4/1.2 V).

Como se puede observar en la figura 5.14, el material tratado con ácido es el que presenta mayor capacidad específica durante los primeros ciclos. En el material MMO parece que el proceso de activación no haya finalizado en el ciclo 40. Las diferencias en la capacidad específica y en la duración del proceso de activación entre ambos materiales se atribuyen a los diferentes tamaños de partícula y a las características estructurales de los sólidos. El tamaño de partícula del HMMO es entre 2 y 3 veces menor que el del MMO, lo que favorece una cinética más rápida del proceso de activación y una mayor capacidad específica, ya que la superficie de material activo en contacto con el electrolito en HMMO es mayor que en MMO. En cuanto a la diferencia de las características estructurales entre ambos materiales, es muy posible que el HMMO presente mayor densidad de huecos y de rutas de difusión para el ion magnesio que el MMO. Una vez que en el HMMO se ha producido la primera carga, una fracción de los protones se habrán desinsertado de la estructura, dejando así un mayor número de huecos para la inserción y la difusión del magnesio.

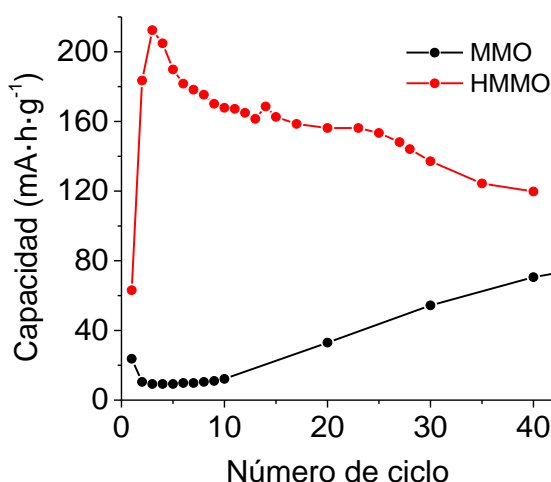


Figura 5.14. Comparación entre la respuesta del material MMO y HMMO en 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a 0.1 mA. Los valores representados son los valores de capacidad obtenidos en la descarga.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos decir que el material que presenta mejor respuesta electroquímica en el proceso de inserción-desinserción de Mg es el HMMO porque sus valores de capacidad específica son superiores a los valores del MMO, lo que indica una mejor cinética de inserción-desinserción. Prueba de ello es que en el caso del material MMO apenas se observa capacidad a 0.5 mA. La corriente que se tiene que emplear para que el material proporcione un mínimo de capacidad es 0.1 mA (figura 5.13). Sin embargo, sobre la superficie del contraelectrodo de platino se observa un depósito marrón cuando el HMMO se somete a ciclos de carga-descarga, mientras que para el MMO no se observa. El depósito se genera a causa de la disolución del Mn en el electrolito. Este hecho explicaría que el proceso de activación a 0.1 mA en el material MMO sea largo y que en HMMO apenas se observe (figura 5.14).

Dado que el material HMMO presenta mejor respuesta electroquímica, se han realizado 110 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA entre (-0.5/1.2 V) para profundizar en su respuesta de capacidad con el número de ciclos (figura 5.15). Como se puede observar, la eficiencia culómbica va disminuyendo progresivamente con el número de ciclos y la retención de la capacidad en el ciclo 110 es solamente del 53%. Se debe tener en cuenta que estos experimentos se realizaron en una celda de vidrio de tres electrodos que contiene en torno a 80 ml de volumen de disolución de trabajo, lo que favorece los fenómenos de disolución. Los resultados de capacidad y retención de la capacidad proporcionados por el material HMMO en comparación con los resultados bibliográficos obtenidos para los materiales catódicos basados en manganeso son buenos (ver capítulo 7).

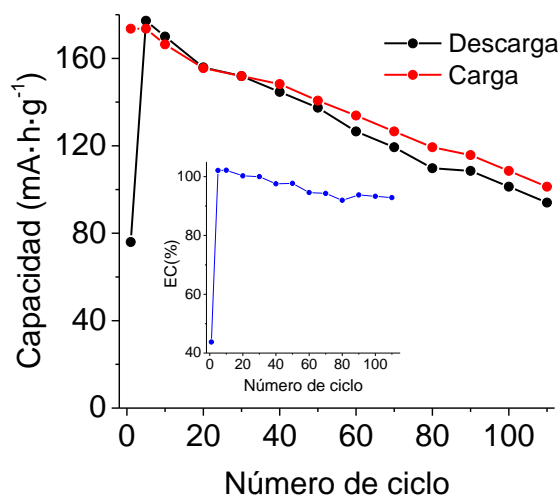


Figura 5.15. Carga-descarga del material HMMO en 1.0 M $Mg(NO_3)_2$ a 0.5 mA ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) durante 110 ciclos. El gráfico insertado se corresponde con la evolución de la eficiencia culómbica con el número de ciclos.

5.6.2. Batería acuosa de calcio

La ciclabilidad del MMO y HMMO en las baterías acuosas de calcio se ha comparado realizando ciclos de carga-descarga a 0.1 mA. Las ventanas de potencial para el HMMO y MMO fueron -0.4/1.2 V y -0.5/1.09 V respectivamente (figura 5.16.a y 5.16.b). Los electrodos de ambos materiales están depositados sobre un sustrato rectangular de titanio en una proporción 80:10:10 (material activo: carbón súper P: PVDF) y la masa de material activo de cada electrodo oscila entre 1.8-2.0 mg.

Los materiales HMMO y MMO presentan un comportamiento similar frente a la carga-descarga en el electrolito 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. En ambos casos, se produce una disminución muy acusada de la capacidad con el número de ciclos una vez que el material ha alcanzado la capacidad máxima. Además, la eficiencia coulombica del primer ciclo del material HMMO (44%) y del MMO (58%) es muy baja. La diferencia principal entre los materiales se encuentra en los valores de capacidad específica alcanzada y en el proceso de activación del electrodo. El HMMO no requiere de un proceso de activación (figura 5.16.a). Sin embargo, el material MMO sí que sufre un proceso de activación que se extiende desde el ciclo 2 hasta el ciclo 7 (figura 5.16.b). La capacidad específica proporcionada por el HMMO es prácticamente el doble de la del MMO. La capacidad máxima alcanzada en el material HMMO en la descarga es de $251 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el ciclo 2 y en el material MMO es de $122 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el ciclo 7. La retención de la capacidad en el ciclo 20 es del 21% y del 24% para el HMMO y el MMO, respectivamente. Para el cálculo de la retención de la capacidad se ha utilizado el valor máximo de capacidad en la descarga.

Se ha observado que la cinética de reacción en el material HMMO es mejor porque, a la corriente de 0.5 mA, el material proporciona respuesta de capacidad, mientras que en el caso del MMO, apenas se observa respuesta. En el material HMMO a 0.5 mA la capacidad específica máxima obtenida en la descarga es de $188 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el ciclo 2 y de $72 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el ciclo 10 (figura 5.16.d). Teniendo en cuenta que se produce una inserción de 0.18 Ca/Mn según los resultados XPS en profundidad después de 10 ciclos de carga-descarga (tabla 5.4), la capacidad teórica sería de $74 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Este resultado indica que la capacidad observada en el material en el ciclo 10 se debe casi en su totalidad a la inserción de calcio en la estructura. En el ciclo 20, la retención de la capacidad es del 19%. La diferencia en las capacidades obtenidas entre ambos materiales, al igual que en el caso de la batería de magnesio, se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y a la diferencia estructural de los sólidos. El HMMO probablemente presente mayor número de huecos y de rutas de difusión para el ion calcio.

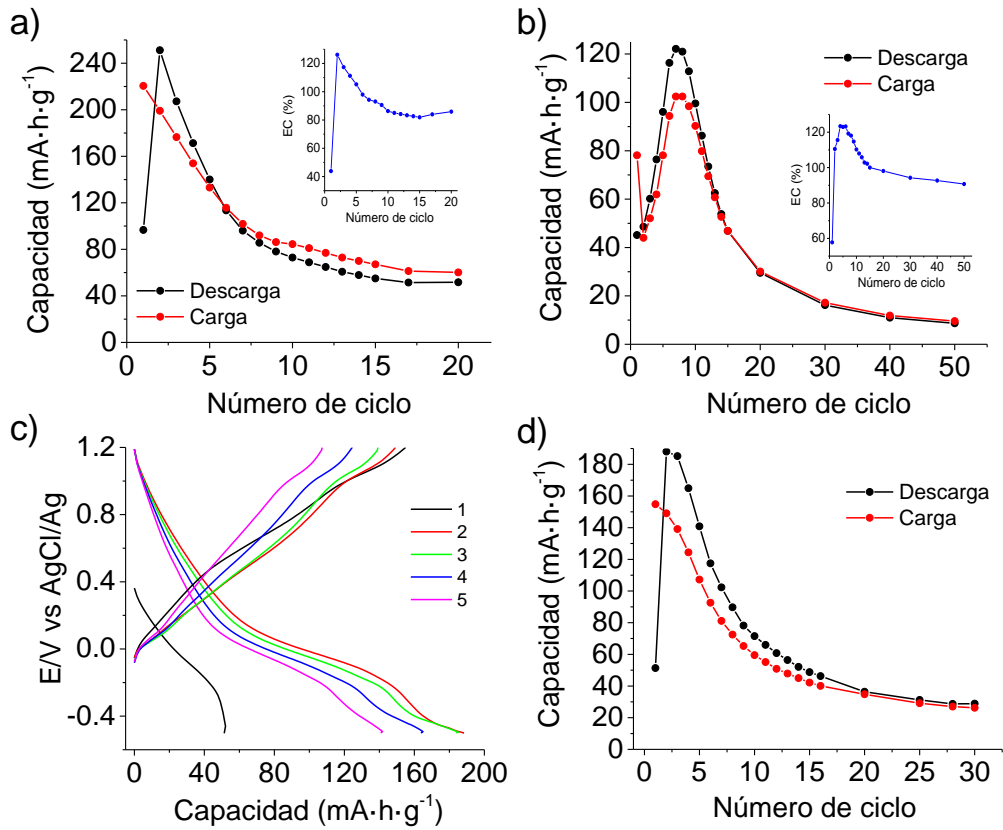


Figura 5.16. Carga-descarga en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para a) HMMO a 0.1 mA ($53 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) (comienza por descarga) y b) MMO a 0.1 mA ($55 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) (comienza por carga). En el recuadro de las gráficas se representa la eficiencia culómbica en función del ciclo de carga-descarga. c) y d) Carga-descarga a 0.5 mA ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para HMMO.

Estos resultados apuntan a que los materiales MMO y HMMO distan de poder ser utilizados en la práctica en una batería acuosa de calcio.

5.7. Estudio de la respuesta electroquímica de HMMO en medio orgánico húmedo

Las baterías de metal magnesio deben estar formadas por un electrolito orgánico, ya que en medio acuoso el Mg metálico no es activo. La ventaja de utilizar electrolitos orgánicos es que la energía específica que podría proporcionar la batería podría ser mayor en comparación con una batería formada por un electrolito acuoso. Este hecho se debe a que la diferencia de potencial entre los procesos redox del electrodo negativo y positivo podría ser más amplia en el electrolito orgánico. Por ello, es importante investigar la respuesta de los cátodos en este tipo de electrolitos. El electrolito seleccionado para estudiar el comportamiento electroquímico del material HMMO en medio orgánico es el $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$. Este electrolito ha sido ampliamente utilizado en las baterías basadas en magnesio porque su estabilidad anódica está por encima de 3.0 V cuando se utiliza como sustrato el platino. Además, su preparación es muy sencilla gracias a que el compuesto $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ es comercial.^[28] El mayor inconveniente que presenta la sal es que es hidrofílica y su precio es elevado. Denominamos al medio sujeto a estudio como orgánico húmedo debido a que la concentración de H_2O obtenida mediante el método de la valoración de Karl Fischer es elevada (4400 ppm). Esta alta concentración de agua no debería afectar en gran medida a la respuesta electroquímica de la sal, como en un principio se podría pensar, ya que el $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ es bastante tolerante al agua.^[29]

Para realizar las medidas en medio orgánico húmedo se utilizó una celda Swagelok de tres electrodos. El electrodo de trabajo es el HMMO, el electrodo de referencia es un trozo de cinta de magnesio previamente lijado dentro de la caja de guantes y el contraelectrodo es un electrodo formado por carbón activo cuya composición es 60:20:20 (carbón activo: carbón súper P: PVDF). La composición del electrodo de trabajo es 80:10:10 (HMMO: carbón súper P: PVDF). El sustrato sobre el que se deposita el carbón activo es titanio metálico. La elección de este contraelectrodo de carbón activo en lugar del de magnesio se debe a que, de esta forma, no se producen resistencias en el electrodo asociadas a la formación de capas pasivas sobre el electrodo. El montaje de la celda se realizó en el interior de la caja de guantes y las medidas electroquímicas se realizaron en el exterior de la caja.

En este apartado se estudiará la ventana de estabilidad del material, la inserción-desinserción del Mg mediante XPS, los cambios químicos y morfológicos que se producen en el material HMMO al realizar ciclos de carga-descarga en el electrolito 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ y la estabilidad del material frente al número de ciclos.

5.7.1. Estudio de la ventana de estabilidad mediante CV

La ventana de potencial en la que el HMMO presenta una respuesta estable en el electrolito orgánico húmedo se ha determinado realizando un ciclado voltamétrico entre 0.8 y 3.0 V. En la figura 5.17.a, se muestra el voltagrama cíclico del material HMMO a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el electrolito $0.5 \text{ M Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$. A partir de 2.6 V se observa una oxidación irreversible en el primer ciclo. Esta oxidación disminuye progresivamente con el número de ciclos. Pese a que en bibliografía la estabilidad anódica del electrolito se sitúa por encima de 3.0 V (Pt), en nuestro caso, el límite anódico es inferior debido a la utilización del titanio como sustrato metálico y, principalmente, a la relativamente alta concentración de agua presente en el electrolito (4400 ppm).^[30] En la figura 5.17.b se muestra el experimento de estabilidad anódica del electrolito $0.5 \text{ M Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ utilizando como electrodo de trabajo el titanio. En el primer ciclo, a partir de 2.5 V comienza a producirse una oxidación irreversible cuya magnitud disminuye drásticamente en los ciclos sucesivos. Teniendo en cuenta estos resultados, la ventana de potencial escogida para realizar los experimentos de carga-descarga se sitúa entre 0.8 y 2.4 V.

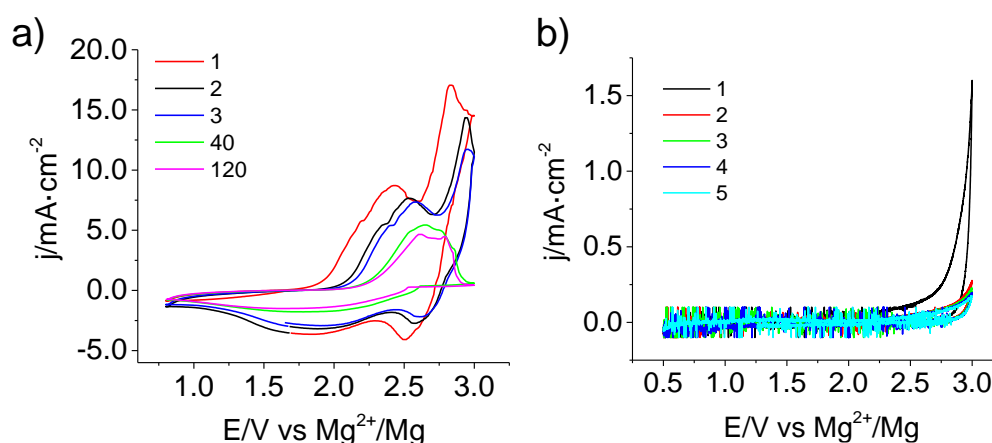


Figura 5.17. Voltagramas cíclicos en $0.5 \text{ M Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ (agua: 4400 ppm). a) CV del material HMMO a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 0.8 y 3.0 V durante 120 ciclos. b) Estudio de la estabilidad anódica del electrolito a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (W: Ti, CE: carbón activo y RE: Mg). Cada ciclo se representa con un color distinto.

5.7.2. Estudio de la inserción-desinserción de Mg

El estudio de la inserción-desinserción de Mg en la estructura HMMO se ha realizado utilizando la técnica XPS. Para comprobar la inserción-desinserción de Mg, hemos determinado las razones Mg/Mn de un electrodo sin tratar electroquímicamente, de un electrodo oxidado a 2.4 V y de un electrodo reducido a 0.8 V. Previamente al análisis XPS, se han llevado a cabo 8 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA. En la tabla 5.11 se muestran los valores de las razones Mg/Mn obtenidos.

Tabla 5.11. Razones Mg/Mn obtenidas en el análisis XPS superficial y en profundidad para electrodos formados por HMMO en 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME.

Estado del electrodo	Razón Mg/Mn superficial	Razón Mg/Mn en profundidad
Sin tratar	0.015	0.024
Oxidado	0.051	0.047
Reducido	0.097	0.086

Los resultados XPS obtenidos indican que la inserción de magnesio en HMMO ocurre de manera muy limitada en el electrolito orgánico húmedo. Al reducir el electrodo a 0.8 V, la razón Mg/Mn aumenta ligeramente con respecto al electrodo HMMO sin tratar electroquímicamente y al electrodo oxidado. El valor de la razón Mg/Mn del electrodo oxidado es superior al valor del electrodo HMMO sin tratar. Este hecho demuestra que la desinserción de Mg en la estructura HMMO en el medio orgánico húmedo está impedida. La tendencia observada en las razones Mg/Mn en el análisis superficial y en profundidad son similares. Cabe destacar que los valores de la razón Mg/Mn superficial y en profundidad obtenidos para el electrodo HMMO no tratado electroquímicamente coinciden en gran medida con la razón Mg/Mn obtenida en el análisis mediante ICP-OES (sección 5.2.2.).

5.7.3. Análisis químico y morfológico de la inserción-desinserción de Mg

El análisis químico y morfológico se ha realizado, como en los capítulos anteriores, utilizando las técnicas XPS y FE-SEM.

5.7.3.1. Análisis químico mediante XPS

El análisis XPS se ha realizado para tres electrodos de HMMO con distinto estado de carga: sin tratar electroquímicamente, oxidado a 2.4 V y reducido a 0.8 V después de realizar 8 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA en el electrolito 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME (agua: 4400 ppm). Las especies que se han analizado han sido el manganeso Mn 2p, el Mn 3s, el O 1s y el C 1s. En este análisis se ha incluido la medida del Mn 3s porque el desplazamiento en la banda Mn 2p es muy pequeño. En la transición Mn 3s la distancia en eV que separa los picos del doblete también es característica del estado de oxidación del manganeso. Cuanto menor es la distancia entre los picos de los dobletes, mayor es el estado de oxidación promedio del manganeso. Los análisis XPS se han realizado en superficie y en profundidad mediante un decapado de 20 nm. En la figura 5.18 se observan los espectros XPS superficiales y en profundidad de las bandas del Mn 2p y del Mn 3s.

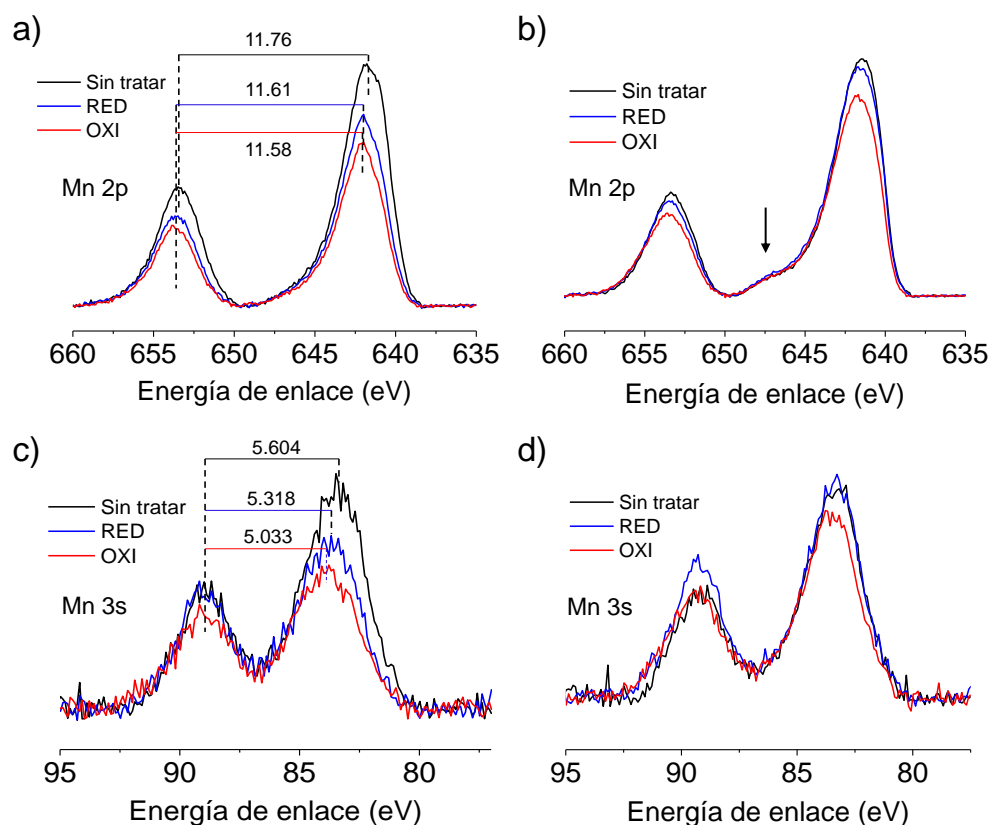


Figura 5.18. Espectros XPS superficiales y en profundidad para Mn 2p y Mn 3s de tres electrodos de HMMO: sin tratar electroquímicamente, oxidado a 2.4 V y reducido a 0.8 V en 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME. a) Mn 2p superficial. b) Mn 2p tras decapado. c) Mn 3s superficial. d) Mn 3s tras decapado. La composición de los electrodos es 80:10:10 (HMMO: carbón súper P: PVDF). La masa de material activo oscila entre 1.8-2.0 mg.

Como se puede observar en la figura 5.18, existe un desplazamiento de los picos de los dobletes de los electrodos de HMMO, tanto en la transición Mn 2p como en Mn 3s, al someter el material HMMO a ciclos de carga-descarga en el electrolito 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME (4400 ppm H₂O). Este desplazamiento es una prueba de que el estado de oxidación del manganeso se modifica ligeramente según el potencial de emersión. El electrodo que presenta mayor distancia entre sus dobletes en el análisis superficial de la transición Mn 2p es el material HMMO sin tratar electroquímicamente. Como es de esperar, el electrodo que presenta la menor distancia entre sus dobletes es el electrodo oxidado. Sin embargo, la distancia en el electrodo reducido es menor que la distancia en el electrodo sin tratar electroquímicamente (figura 5.18.a). En el caso de la transición Mn 3s en superficie, el desplazamiento de los dobletes es más acusado y guarda la misma tendencia que en el caso de la transición 2p (figura 5.18.c). Este hecho es una prueba de que se produce un cierto grado de oxidación irreversible en el material HMMO al someterlo a ciclos de carga-descarga en el electrolito orgánico húmedo. En los espectros XPS en profundidad del Mn 2p y Mn 3s se observa la misma tendencia (figura 5.18.b y 5.18.d). Los espectros del Mn

2p en profundidad indican que el MnO puede estar presente en el electrodo, ya que se observa un pico de baja intensidad situado aproximadamente a 647 eV (figura 5.18.b).^{[22],[23]}

En el caso del análisis del oxígeno 1s se observa que los espectros varían ligeramente en función del estado de carga del electrodo. Las especies de oxígeno que pueden estar presentes son principalmente: Mn-O-Mn, Mn-OH, H-O-H, y las del DME y TFSI⁻ (figura 5.19).^[31]

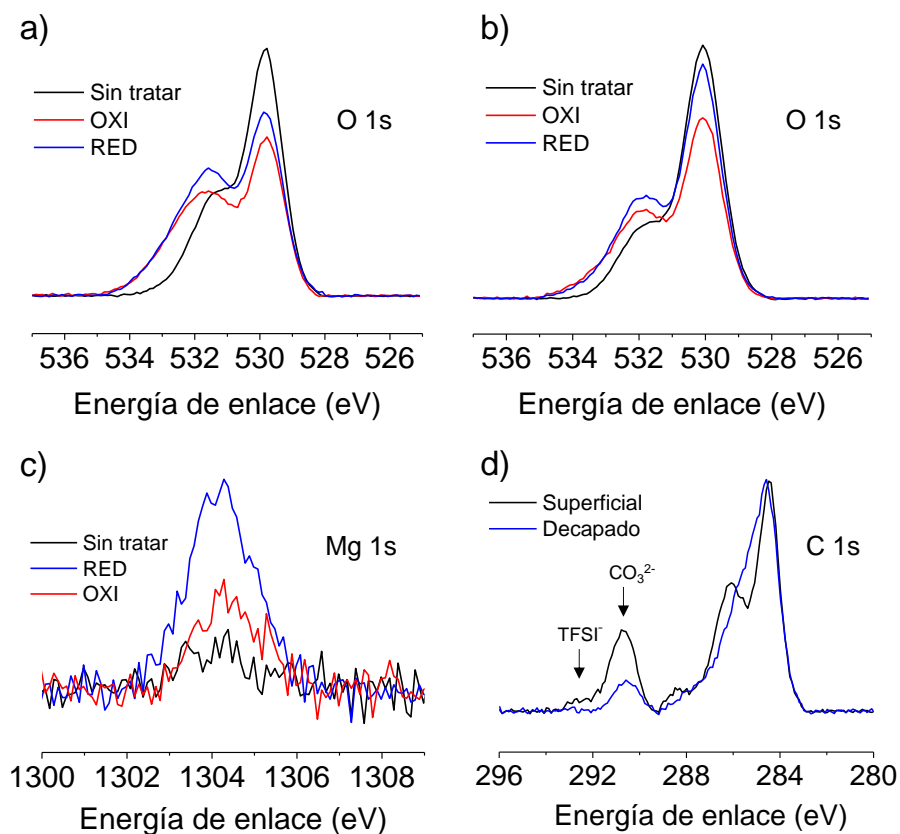


Figura 5.19. Espectros XPS para HMMO. a) y b) Transición O 1s superficial y en profundidad, respectivamente. c) Transición Mg 1s superficial. d) Transición C 1s de HMMO reducido. Electrodo oxidado a 2.4 V (OXI) y electrodo reducido a 0.8 V (RED). Las medidas se realizaron en el electrolito 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME.

En la superficie del electrodo pueden estar presentes moléculas de disolvente (DME), H₂O y aniones TFSI⁻. Los aniones TFSI⁻ pueden estar absorbidos sobre la superficie del material y quedar retenidos en sus poros, pese a que el electrodo se lavó con DME. En la banda O 1s, la contribución del oxígeno del anión TFSI⁻, la del H₂O y la del DME están solapadas (532.4-533 eV).^{[24],[32]} La señal del DME es probablemente mayoritaria frente a la señal del anión TFSI⁻ y la del H₂O tras el tratamiento electroquímico porque su concentración es mucho mayor. La presencia del TFSI⁻ y compuestos con enlace C-O se puede confirmar en el espectro del C 1s superficial en el que aparece una pequeña señal a 293 eV (-CF₃) en el electrodo reducido y un pico a 286.1 eV (C-O) (figura 5.19.d).^{[33],[34]} Sin embargo, tras el decapado, la especie que está

en mayor proporción en los distintos estados de carga del material (oxidado y reducido) debe de ser el H₂O, ya que no se espera una inserción efectiva de los aniones TFSI⁻ y del DME en la estructura HMMO. Por ello, esperamos que las especies Mn-OH y H-O-H sean mayoritarias con respecto al DME (C-O) y TFSI⁻ en el análisis en profundidad.^[31] Una prueba de ello es que en el espectro XPS del C 1s en profundidad no se observa el pico característico del anión TFSI⁻ ni se define el pico correspondiente al enlace C-O (figura 5.19.d). Las señales que se observan provienen fundamentalmente del aditivo conductor y del aglomerante. Además, también se observa un pico bastante definido a 290.7 eV que podría asignarse a carbonato (figura 5.19.d).^[35] La aparición del carbonato se podría relacionar con la descomposición en superficie del electrolito. Este comportamiento se ha observado para ánodos de Mg.^[36]

En las tablas 5.12 y 5.13 sobre la deconvolución de los espectros O 1s se observa que los porcentajes de Mn-OH y H-O-H aumentan, tanto en el análisis superficial como en el análisis en profundidad, tras el tratamiento electroquímico. Este hecho es una evidencia de que en el material HMMO se produce una cierta inserción de moléculas de agua. Sin embargo, no existe una variación significativa de la especiación en función del estado de carga del electrodo.

Tabla 5.12. Resultados XPS superficiales de la banda O 1s de tres electrodos de HMMO (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	*H-O-H /TFSI ⁻ /DME
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	529.8	531.4	533.2
	% de cada especie	62	37	1
Oxidado	Pico O 1s (eV)	529.7	531.7	533.2
	% de cada especie	44	49	7
Reducido	Pico O 1s (eV)	529.8	531.6	533.0
	% de cada especie	44	48	8

*Las señales de los oxígenos del anión TFSI⁻, del disolvente (DME) y de H-O-H solapan.

Tabla 5.13. Resultados XPS en profundidad de la banda O 1s de tres electrodos de HMMO (sin tratar electroquímicamente, oxidado y reducido) en el electrolito 0.5 M Mg(TFSI)₂/DME.

	Especie O	Mn-O-Mn	Mn-OH	H-O-H
Sin tratar	Pico O 1s (eV)	530.1	531.9	533.4
	% de cada especie	73	27	0
Oxidado	Pico O 1s (eV)	530.0	531.9	533.4
	% de cada especie	57	36	7
Reducido	Pico O 1s (eV)	530.1	532.0	533.4
	% de cada especie	61	34	5

5.7.3.2. Análisis morfológico mediante FE-SEM

En la figura 5.20 se muestran imágenes FE-SEM de dos electrodos de HMMO, uno sin tratar electroquímicamente (figura 5.20.a) y otro sometido a 50 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA en el electrolito 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ (4400 ppm de H_2O) (figura 5.20.b). Como se puede observar, no hay un cambio morfológico significativo entre el electrodo sin tratar electroquímicamente y el electrodo tratado.

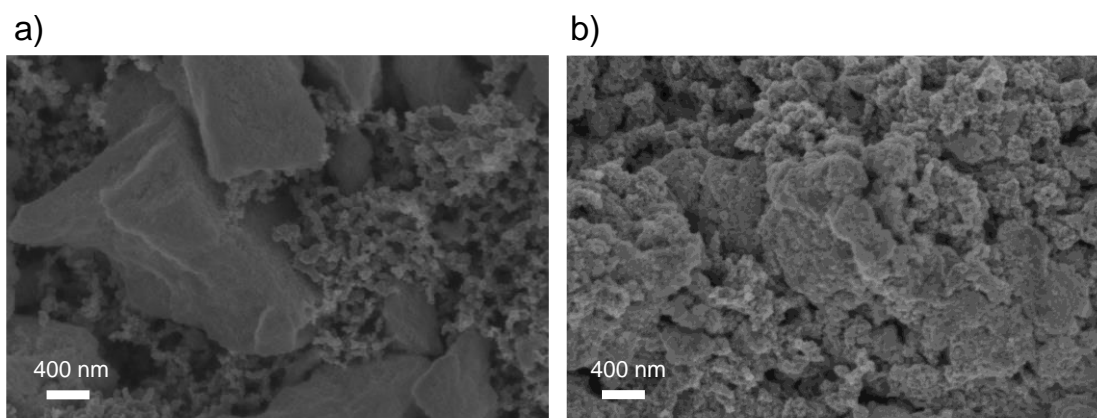


Figura 5.20. Imágenes FE-SEM de electrodos de HMMO. a) Sin tratar electroquímicamente. b) Sometido a 50 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA entre (0.8/2.4 V) en 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ (4400 ppm).

En el medio orgánico húmedo empleado, a diferencia del medio acuoso, la estructura HMMO no sufre un cambio morfológico desde partículas cuasi-esféricas a láminas (figura 5.20.b). Esta observación pone de manifiesto la necesidad de usar agua como disolvente para dar lugar a morfologías laminares en este tipo de materiales. La cantidad de agua presente en el electrolito utilizado (4400 ppm) no es suficiente como para que se produzca la formación de las láminas en el electrodo. Esto se debe probablemente a que no se produce la disolución del manganeso.

5.7.4. Ciclabilidad de HMMO

En la figura 5.21 se muestran los resultados del experimento de carga-descarga para un electrodo de HMMO a 0.1 mA. En la figura 5.21.a se representan las curvas de carga-descarga para los cinco primeros ciclos. En la descarga del primer y segundo ciclo se pueden apreciar dos hombros. A partir del ciclo 2, la presencia de los hombros va desapareciendo progresivamente. En el caso de las curvas de carga, se puede observar la presencia de dos hombros poco definidos en el primer ciclo. En los ciclos sucesivos, la definición de los hombros va disminuyendo progresivamente.

En el primer ciclo, la capacidad de la descarga es aproximadamente la mitad de la capacidad de la carga y la eficiencia culómbica es del 46% (figura 5.21.b). Este comportamiento también se observó en medio acuoso. La eficiencia culómbica no alcanza en ningún momento el 100%, alcanzándose un 99% en el ciclo 2 para después disminuir progresivamente, al igual que la capacidad específica. Una de las razones de ello es que, a corrientes bajas, la presencia de reacciones parásitas como la oxidación de especies en disolución se ve favorecida.

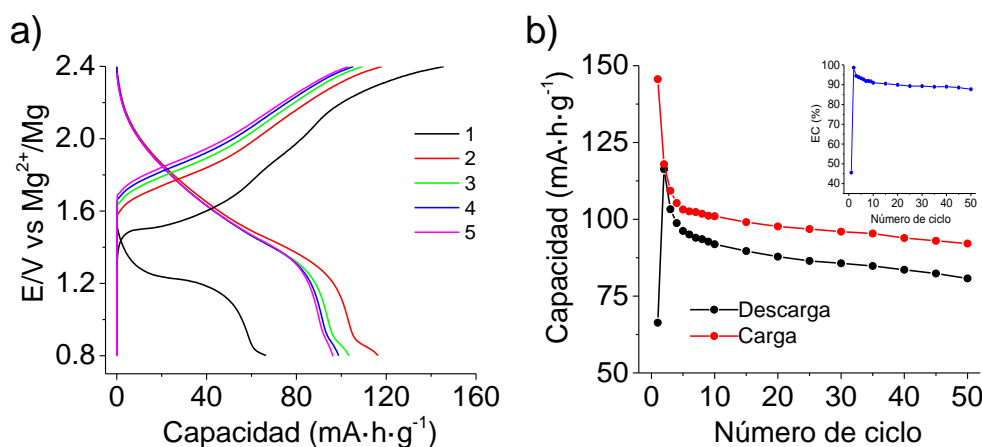


Figura 5.21. Carga-descarga del HMMO a 0.1 mA ($53 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) entre 0.8 y 2.4 V frente a Mg^{2+}/Mg durante 50 ciclos en el electrolito 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ (4400 ppm de H_2O). a) Curvas de carga-descarga. El experimento comienza por la descarga. b) Capacidad frente al número de ciclos. El gráfico insertado da la eficiencia culómbica (EC) en función del número de ciclos.

En el siguiente apartado se comentarán las similitudes y las diferencias que se observan en el material HMMO cuando éste se somete a una serie de ciclos sucesivos en presencia del electrolito acuoso y del electrolito orgánico húmedo.

5.8. Comparación de la respuesta electroquímica de HMMO en medio acuoso y orgánico húmedo para las baterías de Mg

La comparación se ha realizado atendiendo a la capacidad de insertar-desinsertar Mg, a la ciclabilidad de la estructura y a la resistencia a la transferencia de carga y capacidad interfacial provenientes de medidas de impedancia. Los resultados de la inserción-desinserción de Mg y ciclabilidad ya se han mostrado en otras secciones de este capítulo. No obstante, hemos considerado necesario volver a mostrar los resultados, tanto del medio acuoso como del medio orgánico húmedo, para exponer de forma más clara las diferencias y similitudes entre ambos medios. En primer lugar, vamos a comparar las razones Mg/Mn a partir de los resultados XPS en ambos electrolitos. Después, se comparará la ciclabilidad atendiendo a la retención de la capacidad y a la eficiencia culómbica a 0.1 y 0.5 mA. Finalmente, se comparará la información obtenida en los experimentos de espectroscopía electroquímica de impedancia que se presentan por primera vez en esta sección.

5.8.1. Resultados XPS

En la tabla 5.14 se muestran los resultados XPS superficial y en profundidad de las razones Mg/Mn de electrodos de HMMO oxidados, reducidos y sin tratar electroquímicamente en medio acuoso y en medio orgánico húmedo. La cantidad de magnesio que se inserta en la estructura en el electrolito orgánico húmedo es muy pequeña en comparación con la inserción de magnesio en el electrolito acuoso, aunque se debe indicar que en el medio orgánico se ha limitado la ventana útil para evitar la interferencia del sustrato (Ti). La diferencia en los valores Mg/Mn entre el estado reducido y oxidado en el análisis superficial en medio acuoso es de 1.46, mientras que en el electrolito orgánico húmedo es solamente de 0.046. En el análisis en profundidad, la diferencia en las razones Mg/Mn entre el estado oxidado y reducido en ambos electrolitos disminuye en comparación con el análisis superficial. Para el electrolito acuoso, la diferencia es de 0.96, mientras que en el electrolito orgánico húmedo es de 0.039. Esta disminución en las razones Mg/Mn en el análisis en profundidad demuestra que la inserción del Mg está más impedida a medida que aumenta la distancia con respecto a la interfase electrolito/electrodo.

El valor de la razón Mg/Mn del electrodo oxidado en el electrolito orgánico es superior al valor Mg/Mn del electrodo sin tratar electroquímicamente en el análisis superficial. De hecho, en el material HMMO queda retenida aproximadamente la mitad del magnesio insertado. En el caso del electrolito acuoso, la razón Mg/Mn superficial del electrodo oxidado es inferior a la razón Mg/Mn del electrodo sin tratar electroquímicamente (tabla 5.14). Por ello, la inserción-desinserción de Mg en la estructura HMMO es mucho más reversible en el medio acuoso que en el medio orgánico húmedo. Cabe destacar que el valor de la razón Mg/Mn superficial del electrodo reducido en medio acuoso (1.47) se aproxima a la razón Mg/Mn del material Mg_2MnO_4 .

Tabla 5.14. Razones Mg/Mn obtenidas del análisis XPS superficial y en profundidad para electrodos de HMMO medidos en medio acuoso y medio orgánico húmedo.

Estado del electrodo	Razón Mg/Mn superficial		Razón Mg/Mn en profundidad	
	Mg(NO ₃) ₂	Mg(TFSI) ₂ /DME	Mg(NO ₃) ₂	Mg(TFSI) ₂ /DME
Sin tratar	0.125	0.015	0.0127	0.024
Oxidado	0.014	0.051	0.0159	0.047
Reducido	1.474	0.097	0.973	0.086

En vista de estos resultados, podemos decir que, la inserción-desinserción del magnesio en la estructura HMMO en el medio acuoso está mucho más favorecida que en el medio orgánico húmedo (tabla 5.14). La reacción electroquímica que tiene lugar en el medio acuoso es principalmente la inserción-desinserción de iones Mg, mientras que en el medio orgánico húmedo parece ser la inserción de protones (ver más abajo).

5.8.2. Carga-descarga

En la figura 5.22 se muestran las cargas-descargas del material HMMO a 0.1 y 0.5 mA en el electrolito acuoso y en el electrolito orgánico húmedo. En el electrolito acuoso, la disminución de la corriente conlleva un aumento de la capacidad específica. Este resultado concuerda con el hecho de que la difusión de los iones Mg en los sólidos es de cinética lenta.^[37] Los valores de capacidad más altos obtenidos en la descarga en medio acuoso son 177 mA·h·g⁻¹ (a 0.5 mA) y 212.4 mA·h·g⁻¹ (a 0.1 mA). En el caso del medio orgánico húmedo, los valores más elevados son 73.7 mA·h·g⁻¹ (a 0.5 mA) y 116.3 mA·h·g⁻¹ (a 0.1 mA). Una característica común de la respuesta del HMMO en ambos electrolitos es que en el primer ciclo de carga-descarga se observa que la capacidad de la descarga es mucho menor que la capacidad de la carga. Este comportamiento se puede deber a que, en la carga, aparte de la desinserción de los átomos de Mg insertados (las cargas-descargas comienzan en el sentido de la descarga), se produce también la desinserción de los protones insertados en la estructura en el tratamiento ácido.

La retención de la capacidad en el ciclo 40 a 0.5 mA en el electrolito acuoso es del 82% y en el electrolito orgánico húmedo del 68%. A 0.1 mA, la retención en el ciclo 40 en el electrolito acuoso es del 56%, mientras que en el electrolito orgánico húmedo es del 72%. Por lo tanto, a velocidades más altas, la retención de la capacidad es mayor en el electrolito acuoso que en el orgánico (figura 5.22).

La eficiencia culómbica de la carga-descarga presenta valores más elevados a 0.5 mA que a corrientes más pequeñas (0.1 mA) en ambos electrolitos. La eficiencia culómbica en el medio orgánico húmedo es inferior a la eficiencia en el medio acuoso a 0.1 mA (figura 5.22.b y 5.22.d). En el medio orgánico, existen reacciones parásitas que conducen a la descomposición del

electrolito como, por ejemplo, la formación de carbonato. Las reacciones irreversibles suelen ocurrir en los límites de potencial, particularmente en el límite positivo en nuestro caso.

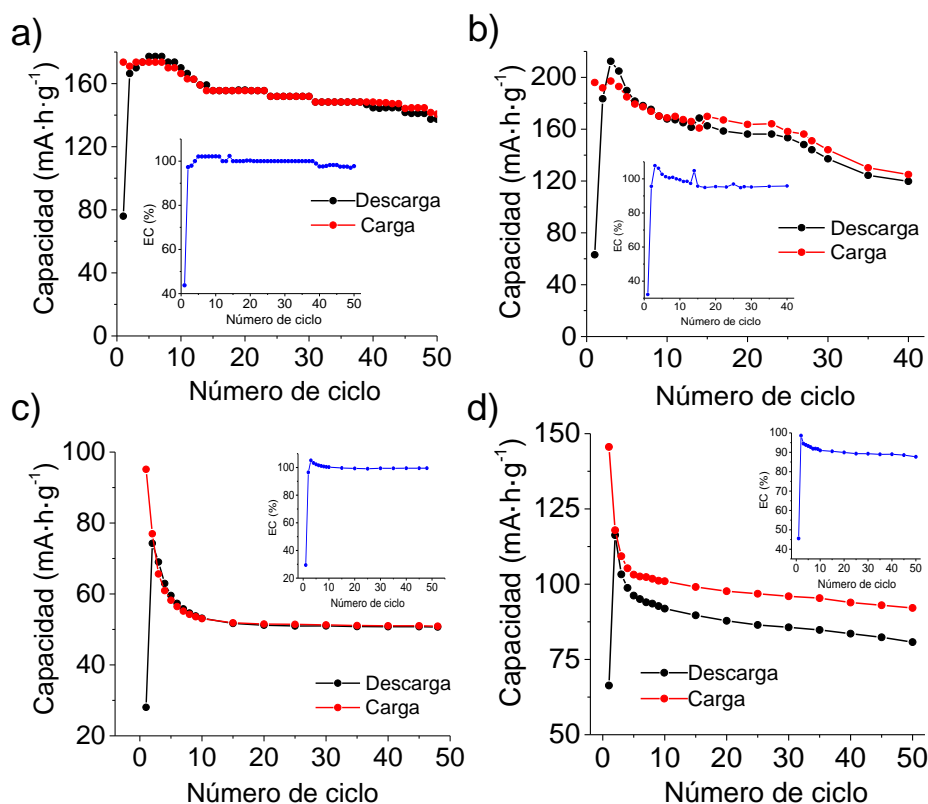


Figura 5.22. Cargas-descargas del material HMMO para distintas corrientes y electrolitos. a) y b) 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a 0.5 mA ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) y 0.1 mA ($50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivamente. c) y d) 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ (4400 ppm de H_2O) a 0.5 mA ($263 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) y 0.1 mA ($53 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivamente.

La capacidad teórica resultante de la incorporación de un Mg por fórmula del HMMO (en ausencia de otros procesos) en el electrolito acuoso tiene un valor de $400 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. Por lo tanto, la capacidad proporcionada por el material HMMO se puede explicar enteramente por la inserción-desinserción de magnesio. En el caso del electrolito orgánico húmedo, el cálculo de la capacidad teórica a partir de la diferencia en la razón Mg/Mn entre el electrodo reducido y oxidado (0.04) después de realizar 8 ciclos proporcionaría una capacidad de $17 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, es decir, la inserción de Mg en el electrolito orgánico húmedo solo explica un 31% de la capacidad observada. Por lo tanto, la capacidad proporcionada por el material HMMO en el medio orgánico húmedo no se debe en su mayoría a la inserción-desinserción de Mg en la estructura, sino a la presencia de otro tipo de reacciones como la inserción de protón o a la existencia de contribuciones capacitivas.

Las razones principales por las que se piensa que en el medio orgánico húmedo la inserción-desinserción de magnesio está más impedida que en el medio acuoso son: (1) La esfera de coordinación del magnesio en el electrolito $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ es más voluminosa. (2) En

el electrolito orgánico húmedo, a diferencia del electrolito acuoso, no se produce una modificación de la morfología de las partículas hacia una morfología laminar.

5.8.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia electroquímica se han realizado para profundizar en el conocimiento de la respuesta electroquímica de los sistemas formados por el material HMMO en medio acuoso y en medio orgánico. Esta técnica nos permite obtener parámetros característicos del sistema como la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la resistencia del electrolito (R_e). En la figura 5.23 se muestran los gráficos de Nyquist obtenidos para el electrolito acuoso (figura 5.23.a) y para el orgánico húmedo (figura 5.23.b). Las medidas de impedancia se han realizado al potencial de circuito abierto (OCP) del electrodo HMMO en ambos medios. En medio acuoso el OCP es 0.37 V vs. AgCl/Ag y en el medio orgánico húmedo es 1.48 V vs. Mg^{2+}/Mg . En el sistema formado por el electrolito acuoso se han realizado cuatro medidas de impedancia, una al potencial de circuito abierto sin realizar ningún ciclado y tras 2, 5 y 25 ciclos de carga-descarga a 0.5 mA entre -0.4 y 1.2 V. Después de cada ciclado, se deja que el sistema se acerque al potencial de reposo para realizar la medida de impedancia. En el electrolito orgánico, se han realizado dos medidas de impedancia, una al potencial OCP y otra después de 5 ciclos de carga descarga a 0.5 mA entre 0.8 y 2.4 V.

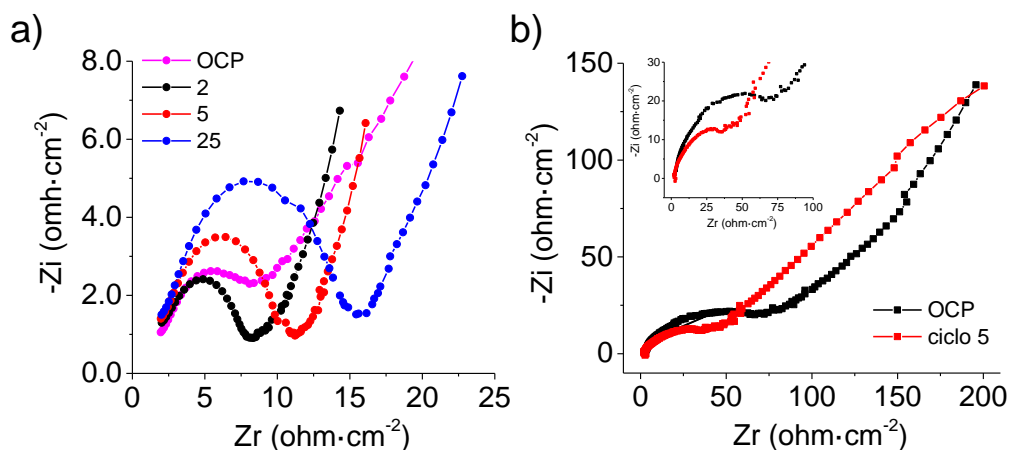


Figura 5.23. Gráficas de Nyquist. a) 1.0 M $Mg(NO_3)_2$ | HMMO. b) 0.5 M $Mg(TFSI)_2/DME$ | HMMO. Los espectros se han obtenido entre 100 kHz y 10 mHz en el medio acuoso y entre 100 kHz y 22 mHz en el medio orgánico húmedo. La amplitud de perturbación seleccionada es ± 10 mV.

La gráfica de Nyquist en medio acuoso se caracteriza por un semicírculo achatado a frecuencias altas y por una zona lineal a frecuencias bajas (figura 5.23.a). Como se puede observar, el diámetro del semicírculo disminuye en el ciclo 2 y aumenta con los ciclos sucesivos. El aumento de diámetro del semicírculo está directamente relacionado con un incremento en la

resistencia a la transferencia de carga. Por lo tanto, a medida que se suceden los ciclos, el sistema se vuelve más resistivo. Además, existe una diferencia en la morfología del semicírculo entre el sistema sin ciclar (línea rosa) y el sistema ciclado. En el sistema sin ciclar, el semicírculo está menos definido que cuando se somete a ciclos de carga-descarga. La zona lineal del espectro, que se asocia al control por difusión, tiene una pendiente próxima a 1, lo que está en consonancia con el valor esperado.

En el gráfico correspondiente al electrolito orgánico, también se observan dos regiones. Una región a frecuencias altas en la que aparece un semicírculo poco definido y una región lineal a frecuencias bajas. El semicírculo no se define al someter el sistema a 5 ciclos de carga-descarga como ocurre en el sistema acuoso. Sin embargo, al igual que en el sistema acuoso, se produce una disminución del diámetro del "semicírculo" en los primeros ciclos. Por lo tanto, el sistema se vuelve menos resistivo al ciclar el electrodo. En la región de frecuencias bajas se observa que las pendientes de las rectas se aproximan a un valor de 1, indicando control por difusión al igual que en el medio acuoso (figura 5.23.b).

5.8.3.1. Circuito equivalente

En esta sección hemos ajustado las medidas de impedancia obtenidas en medio acuoso y en medio orgánico húmedo a un único circuito eléctrico equivalente con el objetivo de obtener los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), resistencia del electrolito (R_e), capacidad asociada al elemento de fase constante (CPE) y su exponente n . El circuito equivalente utilizado para realizar el ajuste es un circuito de Randles al que se le añade un elemento de Warburg (W) asociado a la difusión de los iones. El elemento de Warburg se coloca en paralelo con el CPE y en serie con respecto a R_{tc} (figura 5.24). En nuestro circuito sustituimos el condensador por un elemento CPE, ya que este elemento, que es una combinación entre un condensador y una resistencia variable, reproduce mejor que un condensador el comportamiento interfacial en electrodos de alta área específica.^[38] El programa utilizado para ajustar las medidas de impedancia a un circuito es el *EIS Spectrum Analyzer*.^[39] En la figura 5.24 se muestra el ajuste de las medidas de impedancia en medio acuoso para HMMO al potencial de reposo 0.37 V vs. AgCl/Ag (OCP) antes y después de realizar 2, 5 y 25 ciclos de carga-descarga en 1.0 M $Mg(NO_3)_2$ a 0.5 mA.

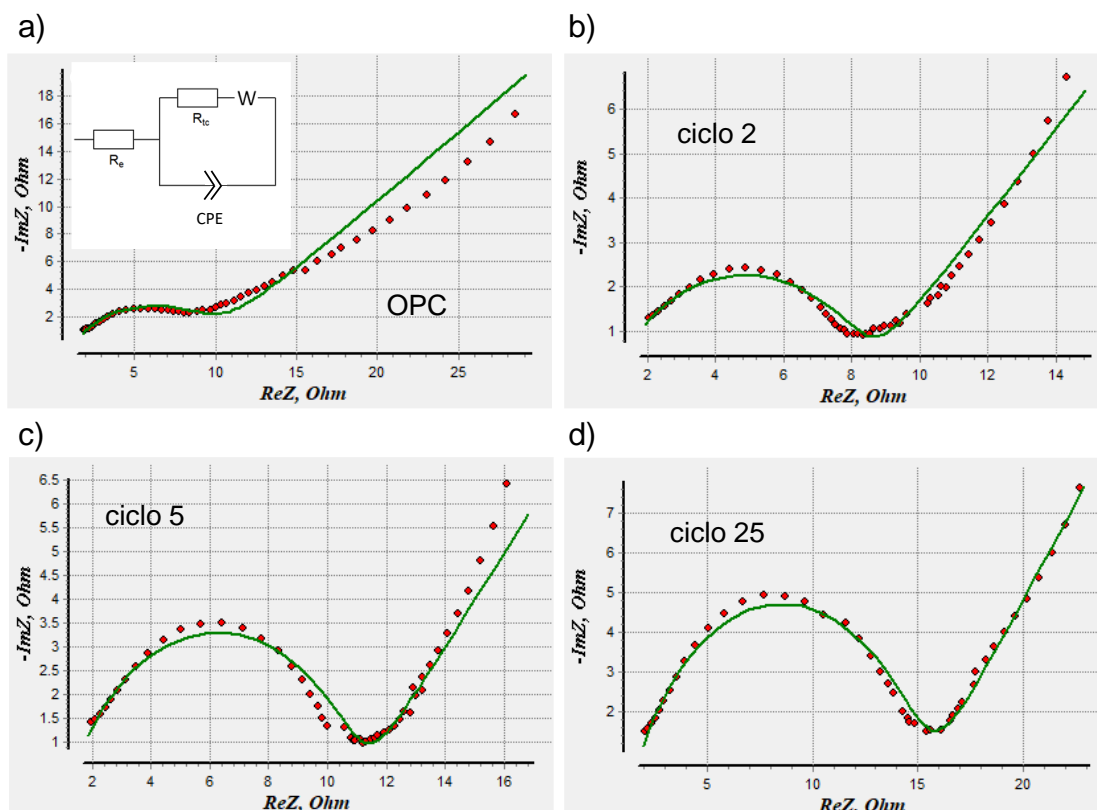


Figura 5.24. Curvas de impedancia obtenidas (puntos rojos) junto con el ajuste al circuito equivalente (línea verde). El sistema estudiado es 1.0 M $Mg(NO_3)_2 | HMMO$ con electrodo de referencia $Ag/AgCl/KCl(3M)$. a) Antes del ciclado a circuito abierto (OCP). El circuito equivalente aparece en el recuadro. b) Después de 2 ciclos. c) Después de 5 ciclos. d) Después de 25 ciclos de carga-descarga. Las medidas se realizan a 0.37 V vs. $AgCl/Ag$.

Como se puede observar, el ajuste de las curvas de impedancia a un circuito de Randles al que se le añade un elemento de Warburg es bueno, salvo en el caso de la medida de impedancia realizada antes del ciclado debido a la desviación en la zona de bajas frecuencias (figura 5.24.a). En la tabla 5.15 se muestran los valores de las resistencias y el valor de la capacidad asociada al CPE. El cálculo de la capacidad se ha realizado a partir del valor de la CPE y el valor de n obtenidos. El valor del parámetro n hace referencia a si el comportamiento del elemento CPE es más capacitivo o resistivo. El CPE se comporta como un condensador cuando $n = 1$, mientras que para $n = 0$ se comporta como un resistor. Los valores de n cumplen $1 > n > 0$.^[40] El cálculo de la capacidad (C) se ha realizado utilizando la fórmula que relaciona la capacidad con los valores de R_{tc} , CPE y n (ec.5.2). En la tabla se muestra directamente los valores de capacidad obtenidos.

$$C = \frac{(CPE \cdot R_{tc})^{(\frac{1}{n})}}{R_{tc}} \quad (ec. 5.2)$$

Tabla 5.15. Resultados del ajuste de las medidas de impedancia al circuito equivalente en medio acuoso.

	$R_e (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{tc} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2})$	$C (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n
OCP	1.3	8.7	15.5	44	0.69
2 ciclos	1.0	7.5	5.1	18	0.68
5 ciclos	1.2	9.9	4.6	22	0.74
25 ciclos	1.4	14.0	6.0	27	0.75

Como se puede observar en la tabla 5.15, los valores de las resistencias, el elemento de Warburg y la capacidad disminuyen al realizar dos primeros ciclos de carga-descarga con respecto a los valores del electrodo HMMO sin ciclar. Sin embargo, al aumentar el número de ciclos realizados, los valores de R_e , R_{tc} , capacidad y n aumentan progresivamente hasta el ciclo 25. En el caso del elemento de Warburg se observa que, para el ciclo 5, su valor disminuye con respecto al ciclo 2.

La disminución de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) en los dos primeros ciclos indica que las condiciones para se produzcan los procesos redox que participan en el electrodo (inserción-desinserción del Mg) mejoran cuando el electrodo se somete a ciclos de oxidación y reducción. Probablemente, esta mejora se deba a la formación de las nanoláminas en la superficie del electrodo. Con los ciclos sucesivos, los valores de R_{tc} aumentan. El aumento de la resistencia a la transferencia de carga a medida que se suceden los ciclos es un proceso natural en la batería y se asocia a un incremento progresivo del tamaño de las láminas y a la posible formación de otras fases a causa de la presencia de reacciones de conversión como, por ejemplo, la formación de MnOOH. En el caso del elemento de Warburg, se observa que su valor disminuye tras 5 ciclos. Este hecho indica que la difusión de los iones en el material HMMO mejora a medida que se suceden los primeros cinco ciclos. Al igual que en el caso de la transferencia de carga, esta mejora se debe probablemente a la formación de la estructura laminar. El valor de W aumenta en el ciclo 25. Una posible explicación del aumento es que las rutas de difusión de los iones magnesio se hacen más largas a medida que se suceden los ciclos a causa del crecimiento de las láminas.^[41] El valor de la capacidad asociada a un condensador aumenta ligeramente desde el ciclo 2 al ciclo 25. Este hecho se debe a que el comportamiento del sistema se va pareciendo cada vez más a un condensador a medida que se suceden los ciclos. Un indicativo de ello es que el valor de n aumenta progresivamente al aumentar el número de ciclos (tabla 5.15).

En la figura 5.25 se muestra el ajuste de las medidas de impedancia al circuito de Randles al que se le añade un elemento de Warburg en medio orgánico húmedo al potencial de equilibrio 1.48 V vs. Mg^{2+}/Mg (OCP) y al potencial de 1.48 V vs. Mg^{2+}/Mg después de realizar 5 ciclos de carga-descarga. En la tabla 5.16 se muestran los resultados del ajuste de las medidas de impedancia al circuito equivalente. Como se puede observar en la figura 5.25, el ajuste de las

medidas al circuito es muy bueno en la región de altas frecuencias, mientras que en la región de bajas frecuencias el ajuste se desvía del comportamiento observado en nuestro sistema. El mejor ajuste se obtiene cuando el sistema está en su estado inicial.

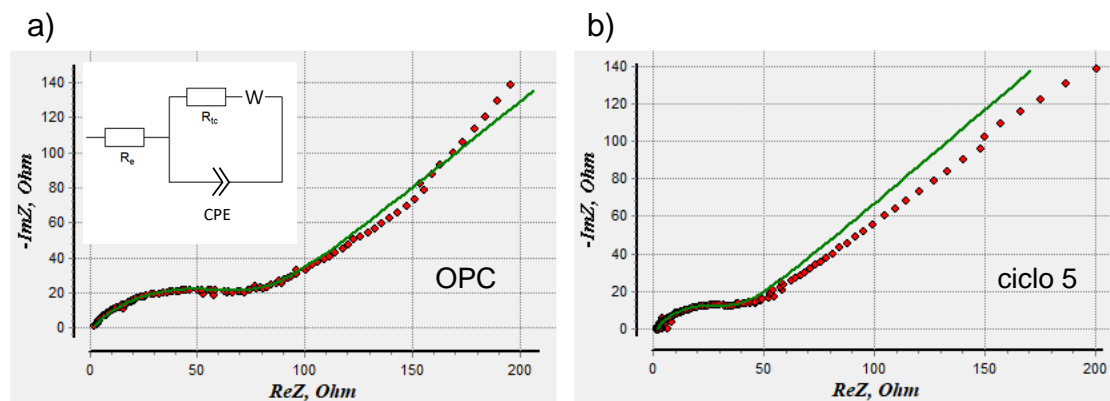


Figura 5.25. Curvas de impedancia obtenidas (puntos rojos) junto con el ajuste al circuito equivalente (línea verde). El sistema estudiado es 0.5 M $Mg(TFSI)_2/DME | HMMO$. Se utiliza como electrodo de referencia metal magnesio. a) Circuito abierto (OCP). El circuito equivalente aparece en el recuadro. b) Después de 5 ciclos de carga-descarga.

Tabla 5.16. Resultados del ajuste de las medidas de impedancia al circuito equivalente en medio orgánico húmedo.

	$R_e (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{tc} (\Omega \cdot cm^2)$	$W (\Omega \cdot cm^2 \cdot s^{-1/2})$	$C (\mu F \cdot cm^{-2})$	n
OCP	1.5	77	51	60	0.61
5 ciclos	2.1	35	52	67	0.70

En el medio orgánico húmedo, los valores de la R_{tc} y W son considerablemente más grandes que en el caso del electrolito acuoso (tabla 5.16). La obtención de valores más elevados de la resistencia a la transferencia de carga en el electrolito orgánico con respecto al electrolito acuoso es un indicio de que los procesos de transferencia de carga en la interfase electrolito/electrodo en el electrolito orgánico están más impedidos. La resistencia a la transferencia de carga, al igual que en medio acuoso, disminuye al realizar los primeros ciclos de carga-descarga. Sin embargo, la disminución es mucho más acusada que en el medio acuoso. El valor del elemento de Warburg apenas varía al realizar cinco ciclos de carga-descarga en el medio orgánico húmedo. En el electrolito acuoso, la variación es más pronunciada. La capacidad inicial obtenida en medio orgánico es similar a la capacidad obtenida en medio acuoso. Sin embargo, los valores de capacidad en el medio orgánico húmedo son aproximadamente 3 veces superiores en el ciclo 5 de carga-descarga en comparación con el medio acuoso. La tendencia de la capacidad es a aumentar su valor con los ciclos sucesivos, al igual que ocurre en medio

acuoso. El parámetro n se incrementa al aumentar el número de ciclos, lo que indica que el comportamiento del material HMMO se vuelve más capacitivo al realizar 5 ciclos de carga-descarga en comparación con el estado inicial (tabla 5.16).

Los factores que afectan a la resistencia a la transferencia de carga son: (1) un cambio en la interfase electrolito/electrodo producido por la formación de otra fase en la superficie del electrodo o por la formación de una capa pasiva. (2) Pérdida de conexión eléctrica en el electrodo por la deslaminación del material activo a causa de los cambios de volumen y/o morfológicos. (3) La formación de pares iónicos. (4) El tamaño de las especies solvatadas. (5) La energía de desolvatación. Dependiendo de su valor, el ion a insertar se desprenderá de su esfera de coordinación, o bien, las moléculas de disolvente se coinsertarán junto al ion.^[42] En las baterías de zinc se ha observado que elevadas energías de desolvatación conducen a valores de R_{tc} más altos en el electrolito orgánico (ZnOTf-AN) que en el electrolito acuoso (ZnSO₄).^[43]

En el caso del electrolito acuoso, la disminución de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) con el ciclado se achaca a un aumento del área superficial del electrodo gracias a la formación de las láminas. Además, la estructura está cargada negativamente en medio acuoso, ya que el punto isoeléctrico de los óxidos de manganeso suele estar por debajo del pH de la disolución 1.0 M Mg(NO₃)₂ (6.5).^[44] La carga negativa superficial favorece la adsorción de los iones Mg²⁺ en la superficie del material, lo que repercute positivamente en el proceso de inserción-desinserción de Mg. En medio orgánico, la disminución de la R_{tc} no se puede relacionar con el aumento del área superficial, ya que según las imágenes FE-SEM no se produce un cambio significativo en la morfología cuando el material se somete a ciclado. La disminución de la resistencia a la transferencia de carga se atribuye a un mejor mojado de la estructura interna del electrodo con el tiempo. En cuanto al tamaño de las especies solvatadas, la inserción de Mg en la estructura está más favorecida en medio acuoso que en medio orgánico, ya que las especies solvatadas formadas son menos voluminosas en medio acuoso que en medio orgánico. Además, la tendencia a formar pares iónicos en el medio acuoso es menor, ya que la constante dieléctrica del agua es mayor que la de los disolventes orgánicos.^{[45],[46]} Wahab y col. han observado que en 1.0 M de Mg(NO₃)₂ no se forman pares iónicos propiamente dichos, sino pares con una molécula de disolvente entre catión y anión.^[47]

Por todo ello, los valores de R_{tc} obtenidos en el electrolito acuoso (tabla 5.15) son considerablemente menores que los obtenidos en el electrolito orgánico húmedo (tabla 5.16).

Los valores de capacidad en ambos medios son similares en el electrodo antes de ciclar. En medio acuoso, entre la medida de impedancia de la celda en reposo y la medida en el ciclo 25 los valores de capacidad varían. Esto se debe a que la morfología del material cambia a una morfología laminar. En el caso del medio orgánico húmedo, apenas se observa variación debido a que no se produce un cambio morfológico apreciable.

5.9. Conclusiones

Las conclusiones extraídas de los distintos resultados presentados en este capítulo son:

- El tratamiento de la estructura Mg_2MnO_4 en ácido clorhídrico induce un intercambio de los iones magnesio por protones llegando a una estequiometría $H_{3.96}Mg_{0.017}MnO_{4\pm\delta}\cdot xH_2O$ tras cuatro días de tratamiento.
- En el material HMMO se ha demostrado la inserción-desinserción de iones calcio mediante XPS, aunque su retención de la capacidad es baja. Por lo tanto, este material no parece tener proyección futura para su uso en baterías acuosas de calcio.
- Tanto el HMMO como el MMO soportan la inserción-desinserción del ion magnesio en medio acuoso. El material HMMO es mejor candidato que el material MMO para las baterías acuosas de magnesio, ya que la cinética del proceso de inserción-desinserción de Mg es más rápida y las capacidades específicas son mayores. La capacidad máxima obtenida en HMMO es $212 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.1 mA. A 0.5 mA, la capacidad máxima obtenida es de $177 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y la retención de la capacidad en el ciclo 40 es del 82%.
- Los materiales HMMO y MMO sufren un cambio morfológico desde agregados irregulares hacia una morfología laminar con el ciclado electroquímico en medio acuoso gracias a la coinserción de agua en la estructura y a la disolución-redepósito de Mn. En HMMO la coinserción de H_2O es más reversible que en MMO. En el medio orgánico húmedo no se produce un cambio morfológico apreciable en el material HMMO.
- Los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica realizados al material HMMO en medio acuoso y medio orgánico húmedo avalan las conclusiones obtenidas en los experimentos XPS, FE-SEM y carga-descarga.
- La respuesta del material HMMO como cátodo para las baterías de magnesio es mejor en el medio acuoso que en el orgánico húmedo (4400 ppm), ya que las capacidades específicas, la reversibilidad y la cinética de reacción en el medio acuoso son superiores. En el electrolito acuoso, la capacidad proporcionada por HMMO se debe principalmente al proceso de inserción-desinserción de Mg, no siendo este el caso en el electrolito orgánico húmedo. La mejor reversibilidad y cinética de reacción en el medio acuoso con respecto al orgánico húmedo se debe a que el valor de la R_{tc} es mucho menor en el medio acuoso que en el orgánico húmedo.

5.10. Bibliografía

- [1] T. Liu, A. Dai, J. Lu, Y. Yuan, Y. Xiao, L. Yu, M. Li, J. Gim, L. Ma, J. Liu, C. Zhan, L. Li, J. Zheng, Y. Ren, T. Wu, R. Shahbazian-Yassar, J. Wen, F. Pan, K. Amine, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4721.
- [2] D. Aurbach, M. D. Levi, K. Gamulski, B. Markovsky, G. Salitra, E. Levi, U. Heider, L. Heider, R. Oesten, *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 472.
- [3] S. Kim, S. Lee, K. W. Nam, J. Shin, S. Y. Lim, W. Cho, K. Suzuki, Y. Oshima, M. Hirayama, R. Kanno, J. W. Choi, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5488.
- [4] S. Kim, K. W. Nam, S. Lee, W. Cho, J. S. Kim, B. G. Kim, Y. Oshima, J. S. Kim, S. G. Doo, H. Chang, D. Aurbach, J. W. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15094.
- [5] E. Yang, H. Kim, S. Kim, I. Kim, J. Kim, H. Ji, J. W. Choi, Y. Jung, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 433.
- [6] C. Zhan, T. Wu, J. Lu, K. Amine, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 243.
- [7] W. Choi, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1760.
- [8] X. Yuan, T. Sun, S. Zheng, J. Bao, J. Liang, Z. Tao, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 22686.
- [9] Y. Miyai, K. Ooi, S. Katoh, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *130*, 535.
- [10] N. Garg, Menaka, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *J. Solid State Chem.* **2013**, *197*, 392.
- [11] G. Balakrishnan, R. Velavan, K. M. Batoo, E. H. Raslan, *Results Phys.* **2020**, *16*, 103013.
- [12] Y. Wu, K. Zhang, S. Chen, Y. Liu, Y. Tao, X. Zhang, Y. Ding, S. Dai, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 319.
- [13] J. C. Knight, S. Therese, A. Manthiram, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22953.
- [14] B. Galey, A. Auroux, S. S. Etienne, M. Grellier, G. Postole, *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 11939.
- [15] Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, K. Ooi, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 311.
- [16] F. T. Ling, J. E. Post, P. J. Heaney, J. D. Kubicki, C. M. Santelli, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *178*, 32.
- [17] Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, K. Ooi, *Langmuir* **1992**, *8*, 1861.
- [18] D. Jaganyi, M. Altaf, I. Wekesa, *Appl. Nanosci.* **2013**, *3*, 329.
- [19] Y. Kumar, S. Chopra, A. Gupta, Y. Kumar, S. J. Uke, S. P. Mardikar, *Mater. Sci. Energy Technol.* **2020**, *3*, 566.
- [20] R. Grissa, H. Martinez, S. Cotte, J. Galipaud, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *411*, 449.
- [21] Y. Zhang, Y. Liu, Z. Liu, X. Wu, Y. Wen, H. Chen, X. Ni, G. Liu, J. Huang, S. Peng, *J. Energy Chem.* **2022**, *64*, 23.
- [22] J. P. Tafur, J. Abad, E. Román, A. J. F. Romero, *Electrochem. commun.* **2015**, *60*, 190.
- [23] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717.
- [24] Z. Hou, M. Dong, Y. Xiong, X. Zhang, H. Ao, M. Liu, Y. Zhu, Y. Qian, *Small* **2020**, *16*, 2001228.
- [25] G. Xie, X. Liu, Q. Li, H. Lin, Y. Li, M. Nie, L. Qin, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 10915.
- [26] R. Demir-Cakan, M. R. Palacin, L. Croguennec, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 20519.
- [27] W. Sun, F. Wang, S. Hou, C. Yang, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Han, R. Hu, M. Zhu, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9775.
- [28] I. Shterenberg, M. Salama, H. D. Yoo, Y. Gofer, J. B. Park, Y. K. Sun, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A7118.
- [29] Y. He, Q. Li, L. Yang, C. Yang, D. Xu, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 7697.

- [30] S. He, J. Luo, T. L. Liu, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 12718.
- [31] E. Sahadeo, J. Song, K. Gaskell, N. Kim, G. Rubloff, S. B. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 2517.
- [32] T. Gao, S. Hou, K. Huynh, F. Wang, N. Eidson, X. Fan, F. Han, C. Luo, M. Mao, X. Li, C. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 14767.
- [33] X. Sun, V. Duffort, B. L. Mehdi, N. D. Browning, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 534.
- [34] S. Jiao, X. Ren, R. Cao, M. H. Engelhard, Y. Liu, D. Hu, D. Mei, J. Zheng, W. Zhao, Q. Li, N. Liu, B. D. Adams, C. Ma, J. Liu, J. G. Zhang, W. Xu, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 739.
- [35] V. Fournier, P. Marcus, I. Olefjord, *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34*, 494.
- [36] J. D. Forero-Saboya, D. S. Tchitchekova, P. Johansson, M. R. Palacín, A. Ponrouch, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *2101578*.
- [37] C. You, X. Wu, X. Yuan, Y. Chen, L. Liu, Y. Zhu, L. Fu, Y. Wu, Y. G. Guo, T. Van Ree, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 25601.
- [38] R. R. Gaddam, L. Katzenmeier, X. Lamprecht, A. S. Bandarenka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 12926.
- [39] A. S. Bondarenko, G. A. Ragoisha, *Progress in Chemometrics Research*, Nova Science Publishers, New York, **2005**.
- [40] L. A. Middlemiss, A. J. R. Rennie, R. Sayers, A. R. West, *Energy Reports* **2020**, *6*, 232.
- [41] W. J. Cao, J. P. Zheng, *J. Power Sources* **2012**, *213*, 180.
- [42] Z. Yu, T. R. Juran, X. Liu, K. S. Han, H. Wang, K. T. Mueller, L. Ma, K. Xu, T. Li, L. A. Curtiss, L. Cheng, *Energy Environ. Mater.* **2021**, *0*, 1.
- [43] D. Kundu, S. H. Vajargah, L. Wan, B. Adams, D. Prendergast, L. F. Nazar, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 881.
- [44] J. Jez-Walkowiak, Z. Dymaczewski, A. Szuster-Janiaczyk, A. B. Nowicka, M. Szybowicz, *Water* **2017**, *9*, 498.
- [45] W. Li, Z. Zhang, B. Han, S. Hu, Y. Xie, G. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6452.
- [46] Y. Marcus, G. Hefter, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4585.
- [47] A. Wahab, S. Mahiuddin, G. Hefter, W. Kunz, B. Minofar, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24108.

Capítulo 6

Electrodos de óxido de
manganeso (III) para baterías
de Mg y Ca

6.1. Introducción.....	293
6.2. Caracterización estructural y morfológica.....	293
6.3. Estudio de la respuesta electroquímica de Mn ₂ O ₃ en medio acuoso y orgánico húmedo.....	295
6.3.1. Electrolito de magnesio.....	295
6.3.2. Electrolito de calcio.....	298
6.3.3. Análisis morfológico de Mn ₂ O ₃ en medio acuoso.....	298
6.4. Estudio de la inserción-desinserción de Mg mediante la técnica espectroelectroquímica UV-vis	301
6.5. Discusión de los resultados.....	303
6.6. Conclusiones.....	305
6.7. Bibliografía.....	306

6.1. Introducción

La familia de los óxidos MnO_2 se caracteriza por presentar una gran variedad de polimorfos (hollandita, torodokita, birnesita, etc.). Estas estructuras presentan configuraciones abiertas en forma de túneles y estructuras laminares a través de las cuales el ion magnesio y el ion calcio podrían difundir.^[1] A pesar de las buenas capacidades gravimétricas de algunos polimorfos, no se ha demostrado que estos materiales sean capaces de proporcionar estabilidades cíclicas aceptables en el caso del magnesio.^{[2],[3]} Por lo tanto, es necesario investigar en otro tipo de óxidos. En el caso del calcio, estos materiales apenas han sido estudiados.^[4] En los capítulos anteriores se ha presentado la investigación en materiales basados en óxidos de manganeso como la espinela MgMn_2O_4 , el $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$, la espinela inversa Mg_2MnO_4 y estructuras derivadas de la eliminación del Mg en la espinela inversa mediante un tratamiento ácido.

En este capítulo se presenta el estudio del Mn_2O_3 como material catódico para las baterías basadas en Mg y Ca. Las razones por las que hemos escogido este material son: i) está relacionado con los óxidos de la familia MnO_2 ; ii) es un material bastante estudiado en el contexto de las baterías de litio por sus buenas características fisicoquímicas (estabilidad térmica, no toxicidad y alta capacidad teórica, $1018 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)^{[5],[6]}; iii) existe un precedente de inserción de un catión divalente en su estructura (se ha demostrado la inserción del Zn^{2+}).^[7] Hasta donde nuestro conocimiento alcanza, el Mn_2O_3 permanece prácticamente inexplorado en el contexto de las baterías de magnesio; solo aparece como material catódico en una tabla de materiales de inserción de magnesio contenida en un artículo de 1990.^[8] En el caso de las baterías de calcio, no existe ninguna referencia a este óxido en la bibliografía. Por lo tanto, parece oportuno estudiar la inserción de Mg y Ca en este material para evaluar su posible aplicación en baterías basadas en magnesio y en calcio.

6.2. Caracterización estructural y morfológica

La estructura cristalina y la morfología del óxido Mn_2O_3 se ha estudiado empleando la técnica DRX y FE-SEM. El Mn_2O_3 se ha sintetizado utilizando la técnica de depósito en baño químico sobre FTO y acero inoxidable (Capítulo 2, sección 2.1.3). Como podemos observar en la figura 6.1, los picos que aparecen en el difractograma de rayos X se atribuyen en su totalidad a la estructura cúbica Mn_2O_3 . Los picos principales y sus planos correspondientes son: 23.1° (211); 33.0° (222); 38.3° (400); 45.3° (332); 49.3° (431); 55.2° (440); 65.8° (622).

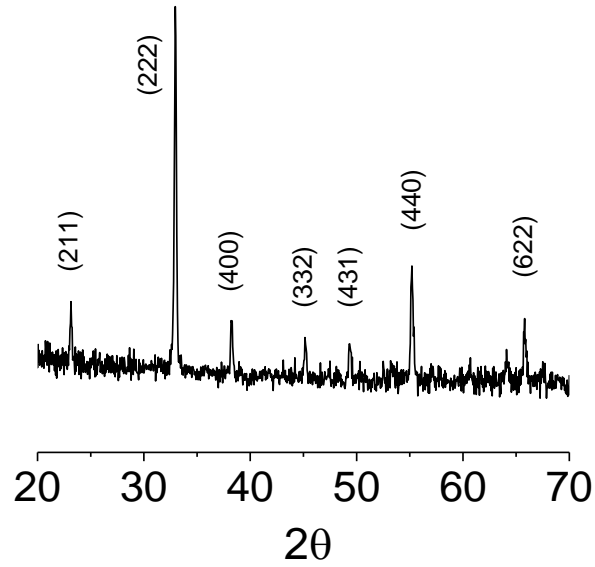


Figura 6.1. Difractograma de rayos X de polvos de Mn₂O₃.

En las imágenes FE-SEM de la figura 6.2 se observa que el depósito de Mn₂O₃ sobre acero inoxidable presenta una microestructura bastante compacta formada por cristales cúbicos cuyas caras son porosas. El tamaño medio de los cubos (longitud de la arista) es aproximadamente de 3.2 μm. Por lo tanto, la morfología del depósito es en forma de cubos porosos compactos.

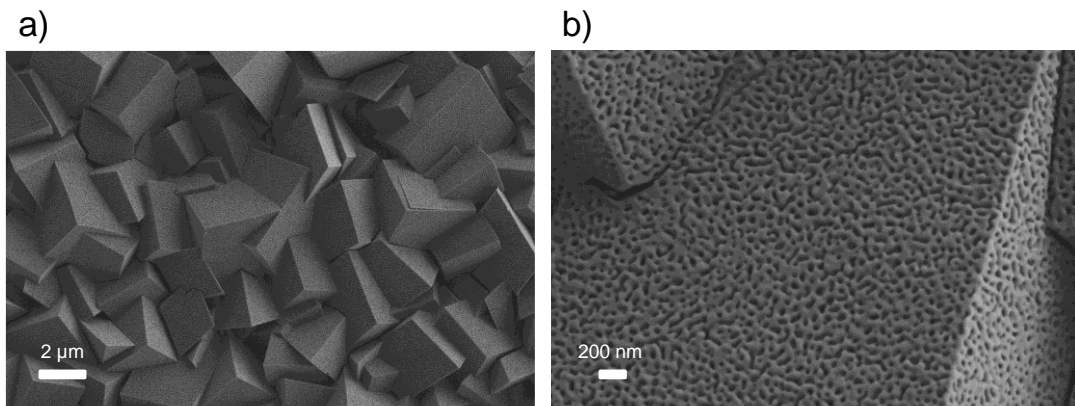


Figura 6.2. Imágenes FE-SEM a distintos aumentos de la superficie de un electrodo de Mn₂O₃ depositado sobre acero inoxidable.

6.3. Estudio de la respuesta electroquímica de Mn_2O_3 en medio acuoso y orgánico húmedo

El estudio de la respuesta electroquímica del Mn_2O_3 se ha realizado para las baterías de magnesio en medio acuoso y orgánico húmedo, y para las de calcio en medio acuoso. Las técnicas empleadas en el estudio son la voltametría cíclica, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). El electrodo de referencia empleado en medio acuoso es $Ag/AgCl/KCl(3M)$ y en medio orgánico húmedo magnesio.

6.3.1. Electrolito de magnesio

El estudio de la inserción de magnesio en la estructura Mn_2O_3 se realizó en medio acuoso (0.1 M $MgCl_2$) y en medio orgánico húmedo (0.5 M $Mg(ClO_4)_2/AN$) con fines comparativos. En la figura 6.3.a y 6.3.b se muestran las curvas voltamétricas obtenidas a $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el electrolito acuoso y en el orgánico húmedo, respectivamente. La morfología de las curvas revela que el material Mn_2O_3 presenta una respuesta farádica en ambos medios. En el electrolito acuoso se observa un pico anódico situado a 0.07 V y dos picos catódicos poco definidos a 0.13 y a -0.03 V vs. $AgCl/Ag$. En el caso de la respuesta en el electrolito orgánico húmedo se observa un pico anódico situado a 1.7 V vs. Mg^{2+}/Mg y una contribución catódica irreversible en la región de potenciales más bajos. Los picos farádicos observados en el material Mn_2O_3 en ambos medios se pueden relacionar con la inserción-desinserción de magnesio y/o con la inserción-desinserción de otras especies presentes en la disolución como el agua, especies derivadas del agua (protón o H_3O^+ y OH^-) y aniones. Una diferencia significativa entre ambos medios es que los picos voltamétricos aparecen a potenciales más positivos (frente a Mg^{2+}/Mg) en medio acuoso que en medio orgánico húmedo.

Para arrojar luz sobre qué tipo de especie es la que se inserta en la estructura, se han realizado análisis mediante XPS a electrodos de Mn_2O_3 depositados sobre FTO en medio acuoso y sobre acero inoxidable en medio orgánico húmedo. Los análisis se han realizado a nivel superficial y en profundidad. Las medidas XPS en medio acuoso se realizaron después de someter a dos electrodos de Mn_2O_3 a 10 ciclos a $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. El potencial de emersión para el electrodo reducido es de -0.4 V y para el electrodo oxidado de 1.0 V. En el caso de los análisis en medio orgánico húmedo, los electrodos se sometieron a 5 ciclos a $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales de emersión de los electrodos son 0.5 V para el electrodo reducido y 2.3 V para el electrodo oxidado. Las figuras 6.3.a1, a2, b1 y b2 muestran la región espectral del Mg 1s para electrodos extraídos en los límites de la ventana potencial en el electrolito acuoso y en el electrolito orgánico húmedo. Los resultados XPS superficiales y en profundidad muestran que los iones magnesio se insertan en la red Mn_2O_3 en ambos electrolitos (figura 6.3 y tabla 6.1). La profundidad del decapado es de 50 nm aproximadamente.

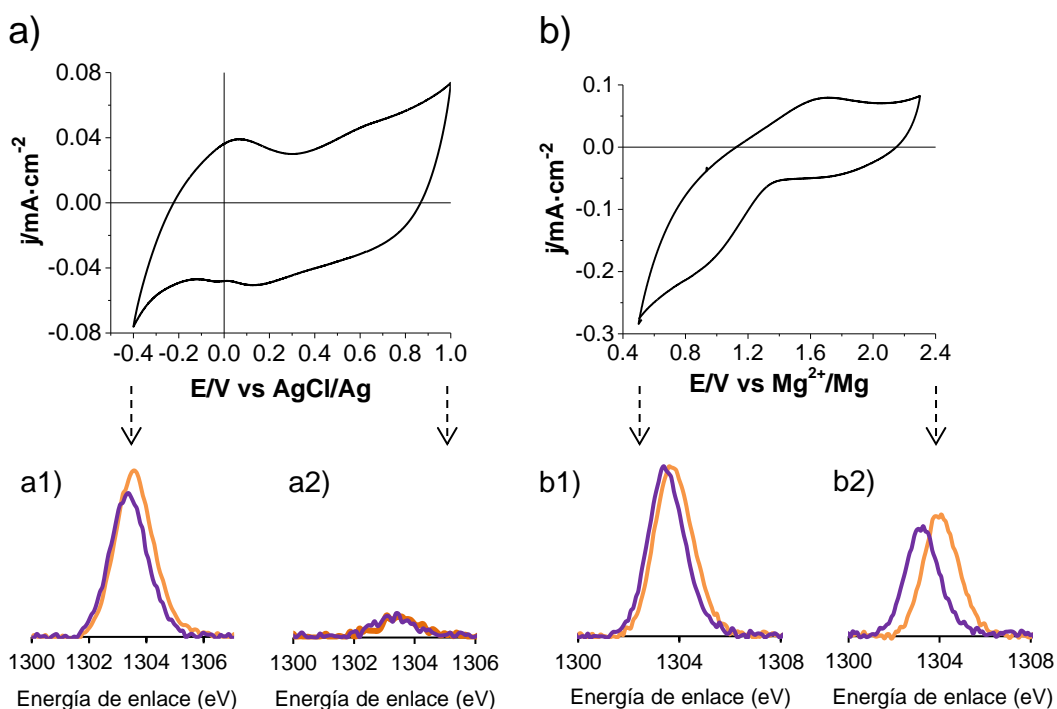


Figura 6.3. a) CV de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ en 0.1 M de MgCl_2 ; a1) y a2) espectros XPS para Mg 1s cuando el electrodo se reduce a -0.4 V (a1) y cuando se oxida a 1.0 V (a2). b) CV de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SS}$ en 0.5 M de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$; b1) y b2) espectros XPS para Mg 1s cuando el electrodo se reduce a 0.5 V (b1) y cuando se oxida a 2.3 V (b2). La línea naranja se corresponde con el análisis superficial y la morada con el análisis en profundidad. Se representa el ciclo voltamétrico 3. La celda de vidrio (80 ml aprox.) fue empleada en el medio acuoso y la celda vial (7 ml aprox.) en el medio orgánico húmedo.

En el electrolito acuoso se observa que la señal XPS del Mg 1s es significativamente más intensa cuando el material se reduce (figura 6.3.a1) que cuando se oxida (figura 6.3.a2). En el electrodo oxidado apenas se observa señal de la banda Mg 1s, tanto en el análisis superficial como en el decajado. Por lo tanto, el ion magnesio se desinserta casi por completo a potenciales positivos. Este hecho indica que el proceso de inserción-desinserción de Mg es prácticamente reversible. La baja diferencia entre la intensidad de la banda Mg 1s en el análisis superficial y en el decajado apoya la idea de que el Mg^{2+} se inserte en la estructura en lugar de que se produzca una simple adsorción.

En el caso del electrolito orgánico húmedo, la diferencia entre la intensidad de la señal del Mg 1s en el estado reducido y en el oxidado es mucho menor que en el electrolito acuoso. La intensidad de la banda del Mg 1s en el electrodo oxidado (figura 6.3.b2) es más de la mitad de la intensidad de la banda Mg 1s en el electrodo reducido (figura 6.3.b1). Este hecho muestra la irreversibilidad del proceso de inserción-desinserción del Mg en medio orgánico húmedo.^[9] Por lo tanto, podemos decir que el magnesio tiene más dificultades para desinsertarse de la estructura Mn_2O_3 en medio orgánico húmedo que en medio acuoso. Los resultados XPS en medio orgánico húmedo concuerdan con el comportamiento electroquímico observado en la

figura 6.3.b para la que la eficiencia culómbica del proceso electroquímico del Mn_2O_3 es baja, ya que la carga catódica es mayor que la anódica. En la tabla 6.1 se muestran los resultados XPS de forma cuantitativa para ambos medios.

Tabla 6.1. Razones Mg/Mn obtenidas de los análisis XPS para medio acuoso y orgánico húmedo a partir de las bandas Mn 2p y Mg 1s.

Estado del electrodo	Razón Mg/Mn ($MgCl_2, aq$)		Razón Mg/Mn ($Mg(ClO_4)_2/AN$)	
	Superficial	Decapado	Superficial	Decapado
Electrodo reducido	0.34	0.18	0.70	0.31
Electrodo oxidado	0.03	0.02	0.37	0.18

Como se puede observar en la tabla 6.1, tanto en el análisis superficial como en profundidad, las razones Mg/Mn en el electrodo reducido en medio acuoso son menores que las razones Mg/Mn en el electrodo reducido en medio orgánico. Una explicación es que la concentración de iones magnesio en el medio orgánico húmedo es cinco veces mayor que en el medio acuoso, por lo que la cantidad de iones Mg disponibles en la interfase electrodo/disolución es mayor en el medio orgánico húmedo. Las razones Mg/Mn obtenidas en los análisis en profundidad son menores que las obtenidas en los análisis superficiales en ambos medios. Este resultado se achaca a la difusión lenta del ion Mg a través de la estructura Mn_2O_3 y a que se han empleado velocidades de barrido relativamente altas.

Al igual que de la figura 6.3, de la tabla 6.1 se deduce que la desinserción de los átomos de Mg en el electrolito acuoso es más reversible que en el electrolito orgánico húmedo. La pobre desinserción de Mg en el electrolito orgánico húmedo podría deberse a la forma en la que los iones de Mg^{2+} se coordinan con el disolvente e interaccionan con las especies aniónicas presentes en el electrolito.^{[10],[11]} En medio acuoso se espera la participación de especies hidratadas y quizás de complejos hidroxilo/acuoso.^[12] El agua y el hidróxido se podrían insertar junto con el ion Mg, facilitando así la inserción-desinserción de Mg en la estructura Mn_2O_3 .^{[13],[14]} La inserción de los solvatos en medio orgánico está probablemente menos favorecida que en medio acuoso, ya que los complejos suelen ser más voluminosos.

6.3.2. Electrolito de calcio

El estudio de la inserción-desinserción de calcio en la estructura Mn_2O_3 se ha realizado utilizando la técnica XPS. Los electrodos se han ciclados durante 120 ciclos entre -0.25 y 1.0 V a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en el electrolito 1.0 M $Ca(NO_3)_2$. Los potenciales de emersión escogidos son -0.25 V para el electrodo reducido y 1.0 V para el electrodo oxidado. Un ejemplo de la respuesta voltamétrica del Mn_2O_3 en 1.0 M $Ca(NO_3)_2$ se muestra en la figura 6.4.

En la tabla 6.2, tanto en el análisis superficial como en profundidad, se observa que la razón Ca/Mn aumenta cuando el electrodo se reduce y disminuye cuando el electrodo se oxida. Por lo tanto, podemos decir que la inserción de calcio en el material Mn_2O_3 tiene lugar. No obstante, el proceso de inserción-desinserción no es completamente reversible, ya que queda retenida una pequeña cantidad de átomos de calcio en el electrodo oxidado. Comparando las razones Mg/Mn obtenidas en el electrolito acuoso 0.1 M $MgCl_2$ con las razones Ca/Mn obtenidas en 1.0 M $Ca(NO_3)_2$, se observa que la cantidad de iones calcio que se insertan en el material Mn_2O_3 es similar a la cantidad de iones magnesio (tablas 6.1 y 6.2).

Tabla 6.2. Razones Ca/Mn obtenidas de los análisis XPS de la banda Mn 2p y Ca 2p.

Estado del electrodo	Razón Ca/Mn	
	Superficial	Decapado
Electrodo reducido	0.22	0.21
Electrodo oxidado	0.05	0.04

6.3.3. Análisis morfológico de Mn_2O_3 en medio acuoso

En esta sección se va a comparar la evolución morfológica de la estructura Mn_2O_3 depositada sobre acero inoxidable en presencia de un electrolito de magnesio (1.0 M $Mg(NO_3)_2$) o de un electrolito de calcio (1.0 M $Ca(NO_3)_2$) cuando el material Mn_2O_3 se somete a 120 ciclos voltamétricos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En la figura 6.4 se muestra los voltagramas cíclicos obtenidos para el electrolito de magnesio y para el de calcio. La ventana de potencial escogida en ambos casos es -0.25/1.0 V.

Como se puede observar, las morfologías de las curvas voltamétricas para el electrolito de magnesio y para el de calcio son distintas, aunque presentan la similitud de que la definición de los picos y la densidad de corriente aumentan al incrementar el número de ciclos. Podemos decir que el material Mn_2O_3 sufre un proceso de activación. Las diferencias observadas entre la respuesta electroquímica del Mn_2O_3 en el electrolito de Mg y en el de Ca se atribuyen a la distinta naturaleza fisicoquímica de los cationes magnesio y calcio y quizás a la ligera diferencia de pH en los electrolitos. En el electrolito 1.0 M $Mg(NO_3)_2$ el pH es de 6.5 y en 1.0 M $Ca(NO_3)_2$ de 5.5.

En el caso del electrolito de magnesio se observan dos pares redox. Cada par está formado por una oxidación y una reducción. En el par situado a potenciales más bajos, el pico anódico se sitúa a 0.23 V y el catódico a -0.07 V. El segundo par redox está menos definido; el pico anódico situado en torno a 0.75 V parece evolucionar a dos picos con el ciclado electroquímico y el catódico se intuye aproximadamente a 0.5 V (figura 6.4.a). En el caso del electrolito de calcio se observa un pico catódico a 0.53 V y dos anódicos a 0.70 V y a 0.75 V (figura 6.4.b). Este último proceso redox también parece observarse en el electrolito de magnesio.

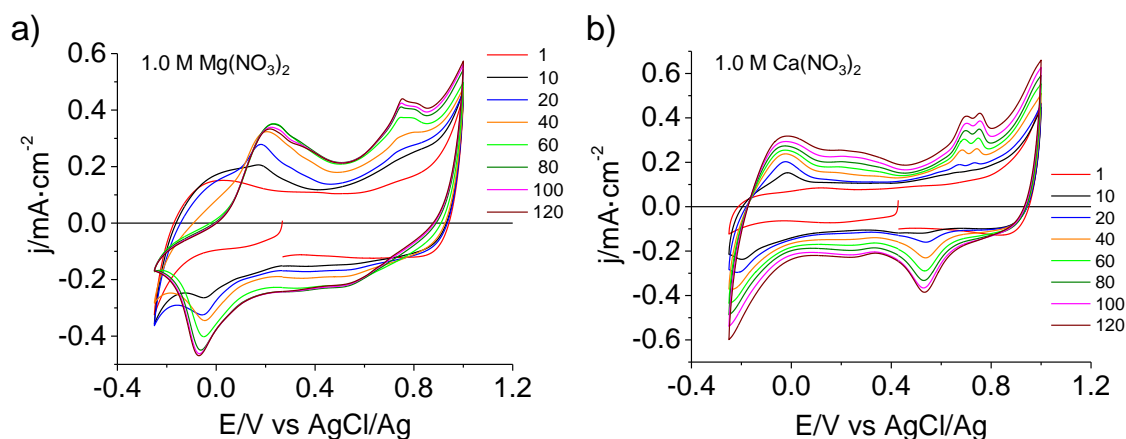


Figura 6.4. Voltagramas cíclicos de electrodos de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SS}$ medidos en electrolitos acuosos de magnesio y de calcio. a) 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. b) 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Las medidas se realizaron en la celda de vidrio con una configuración de tres electrodos. Cada ciclo está representado con un color distinto. La masa de Mn_2O_3 depositada en el sustrato es de aproximadamente $1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En la figura 6.5 se muestran imágenes FE-SEM con distinta magnificación de electrodos de Mn_2O_3 sometidos a 120 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en los electrolitos de Mg y de Ca. En las imágenes se observa que en la superficie de los microcubos se produce la formación de láminas y que los electrodos son bastante heterogéneos en cuanto al tamaño de las láminas. En la figura 6.5.b se observa claramente este fenómeno. Las morfologías de las láminas formadas en el electrolito de Mg y en el de Ca son similares. No obstante, existe una tendencia generalizada a que las láminas formadas en el electrolito de magnesio (figura 6.5.a y 6.5.b) presenten una morfología más ortogonal que las láminas formadas en el electrolito de calcio (figura 6.5.c y 6.5.d). Como hemos comentado en capítulos anteriores, el cambio de morfología en los sólidos estudiados basados en óxidos de manganeso cuando se someten a un ciclado electroquímico en medio acuoso probablemente se deba a la presencia de la reacción de disolución-redepósito de manganeso y a la inserción de moléculas de agua en la estructura.^{[12],[15]}

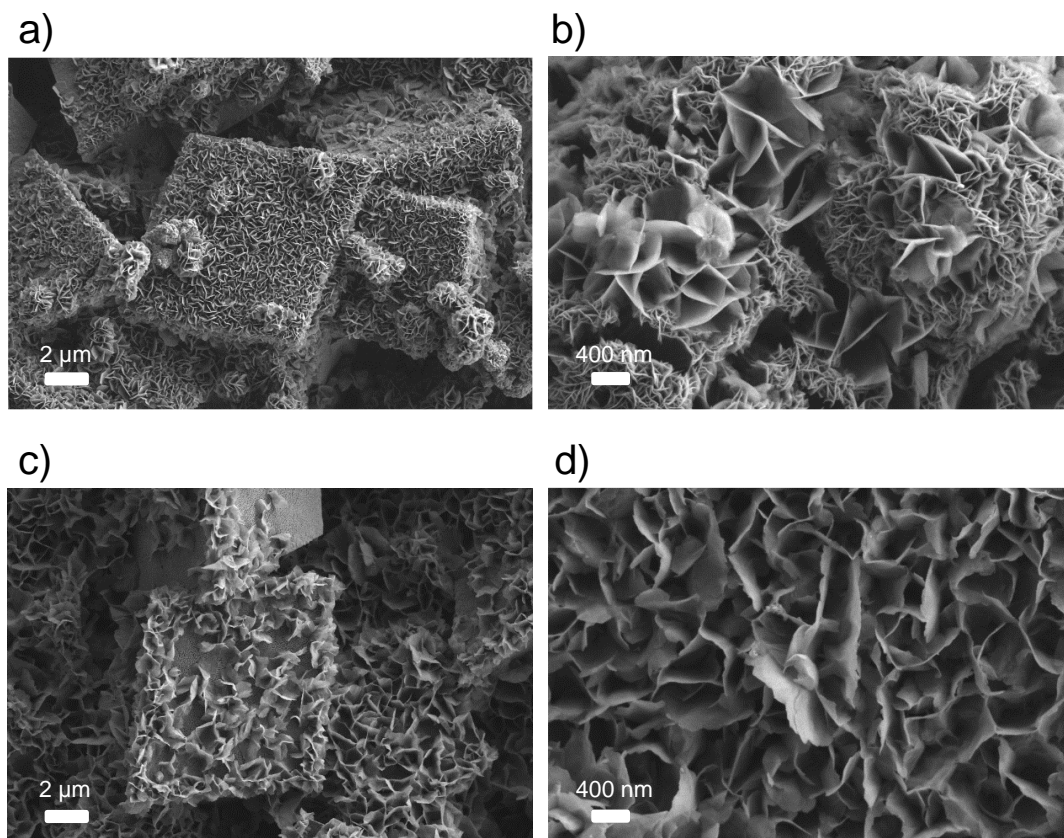


Figura 6.5. Imágenes FE-SEM de electrodos de $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{SS}$ sometidos a 120 ciclos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ entre $-0.25/1.0 \text{ V}$ en los electrolitos acuosos $1.0 \text{ M Mg}(\text{NO}_3)_2$ (a y b) y en $1.0 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ (c y d). Los electrodos se retiraron de las disoluciones a un potencial cercano al potencial de reposo.

6.4. Estudio de la inserción-desinserción de Mg mediante la técnica espectroelectroquímica UV-vis

Para complementar el estudio electroquímico del material Mn_2O_3 se utilizó la técnica espectroelectroquímica UV-vis con el objetivo de observar la evolución de la absorción de luz por parte del material en función del potencial. El óxido MnO_2 es débilmente electrocromático, es decir, su color cambia ligeramente dependiendo del estado de oxidación del Mn.^[16] Este comportamiento se puede extrapolar al óxido Mn_2O_3 y usar esta propiedad para estudiar la inserción de magnesio, ya que los cambios producidos en el color del material se pueden relacionar directamente con un cambio en el estado de oxidación del Mn. Teniendo en cuenta que el sólido Mn_2O_3 es negro y que los hidróxidos/óxidos de Mn(II) son verdes (MnO) o blancos ($\text{Mn}(\text{OH})_2$), se espera que la inserción de Mg esté acompañada de una decoloración del electrodo, ya que en la inserción se produce una reducción parcial del Mn(III) a Mn(II). Los espectros UV-vis se adquirieron en el rango de 400 a 800 nm a diferentes potenciales en la ventana de potencial en la que se produce la inserción de Mg para identificar la longitud de onda que proporciona suficiente contraste de coloración. Los electrodos empleados para realizar los experimentos espectroscópicos están formados por capas finas de Mn_2O_3 depositadas sobre FTO. Los electrodos tienen un aspecto translúcido de color grisáceo.

En la figura 6.6.a se muestra los espectros tomados a 1.0 V y a -0.25 V. Como es de esperar, la absorbancia es consistentemente menor a -0.25 V que a 1.0 V, lo que apunta a la presencia de Mn(II). La mayor diferencia en la absorbancia se produce entre los potenciales -0.25 y 1.0 V a la longitud de onda de 450 nm. Por lo tanto, esta es la longitud de onda seleccionada para la monitorización espectroelectroquímica de la inserción de Mg. En la figura 6.6.b se muestra la absorbancia (línea azul) y la densidad de corriente (línea roja) adquiridas simultáneamente frente al potencial aplicado en el curso de un ciclo voltamétrico. La ventana de potencial escogida se sitúa entre -0.5 y 1.0 V. Cabe destacar que la absorbancia inicial y final en el transcurso de un ciclo no coinciden presumiblemente por la existencia de procesos irreversibles. La presencia de estos procesos irreversibles también se refleja en el voltagrama correspondiente, que muestra un aumento repentino de la densidad de corriente catódica a potenciales por debajo de -0.4 V. En la figura 6.6.d se muestra la absorbancia y la densidad de corriente frente al potencial cuando el límite negativo es de -0.4 V. Al igual que en el caso de emplear el límite de -0.5 V, la histéresis observada en el gráfico de absorbancia utilizando el límite -0.4 V está relacionada con la presencia de procesos irreversibles en el electrodo.

Dos de las características más importantes del comportamiento electroquímico de los materiales son la reversibilidad y la estabilidad con el número de ciclos, las cuales están influenciadas por la ventana de potencial empleada. Para comprobar el efecto que ejerce el límite de potencial negativo sobre el comportamiento espectroelectroquímico de los electrodos de Mn_2O_3 , se monitorizó la absorbancia en función del tiempo en el transcurso de tres ciclos voltamétricos con diferentes límites negativos (-0.25, -0.40 y -0.50 V) (figura 6.6.c). La ventana

de potencial en la que el Mn_2O_3 tiene un comportamiento electroquímico reversible se sitúa entre -0.25 y 1.0 V, ya que los valores de absorbancia inicial y final son coincidentes. Por ello, la ventana de potencial empleada en los voltagramas de la figura 6.4 es (-0.25/1.0 V). En el caso de utilizar los límites negativos de -0.4 V, y particularmente -0.5 V, se observa una disminución de la absorbancia con los ciclos sucesivos (figura 6.6.c). Este hecho está probablemente relacionado con una reducción irreversible y una disolución parcial del Mn(II) en el electrolito acuoso.^[17]

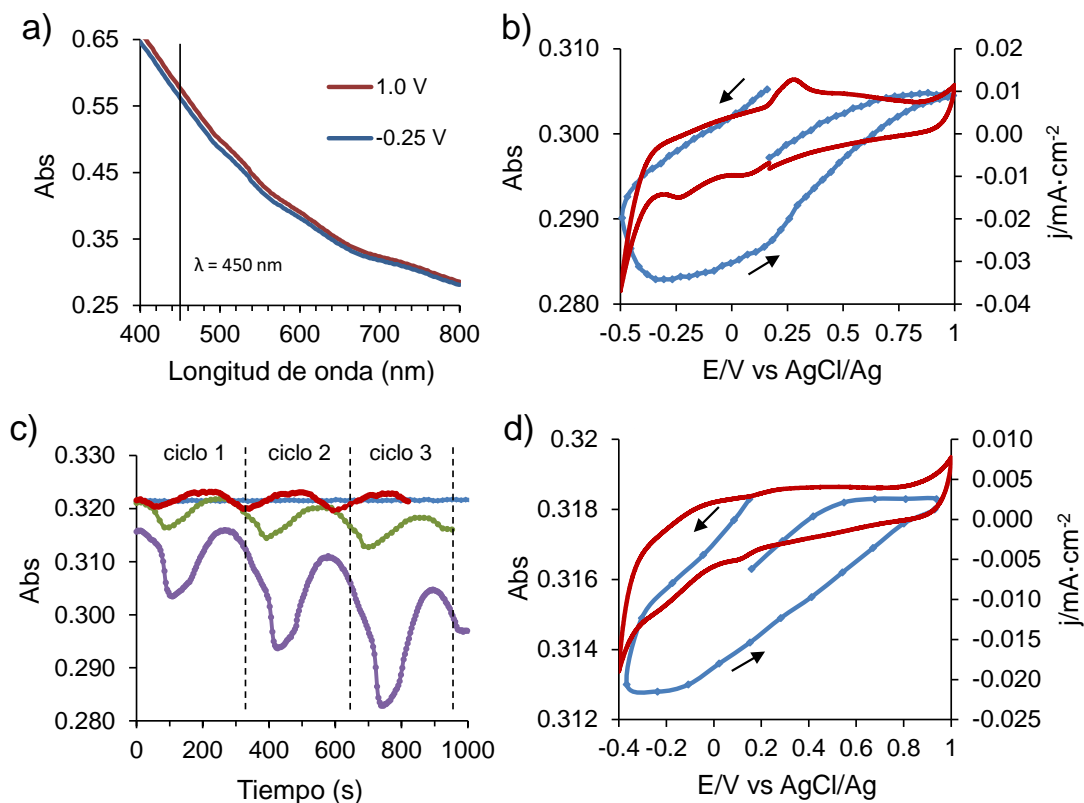
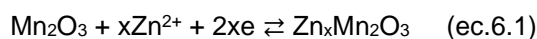


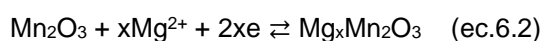
Figura 6.6 a) Espectros UV-vis para capas finas de Mn_2O_3 en 0.1 M de MgCl_2 a -0.25 V (azul) y 1.0 V (rojo). b) y d) Voltagramas cíclicos a $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de capas finas de Mn_2O_3 en 0.1 M de MgCl_2 para las ventanas (-0.5/1.0 V) y (-0.4/1.0 V), respectivamente junto con experimentos de espectroscopia de absorción en el rango visible. La línea roja corresponde al voltagrama y la azul al cambio de absorbancia a $\lambda = 450 \text{ nm}$. c) Variación de la absorbancia en función del tiempo a $\lambda = 450 \text{ nm}$ para diferentes ventanas de potencial: (-0.25/1.0 V) rojo, (-0.4/1.0 V) verde y (-0.5/1.0 V) morado. La línea azul corresponde a la absorbancia en función del tiempo a un potencial constante de 0.2 V. Las líneas discontinuas delimitan los diferentes ciclos.

6.5. Discusión de los resultados

En medio acuoso, los resultados XPS superficiales y en profundidad, junto con las observaciones de las imágenes FE-SEM en las que la morfología de las láminas formadas en la superficie del Mn_2O_3 varía ligeramente dependiendo del electrolito utilizado (calcio o magnesio), indican que el proceso principal que tiene lugar en el material Mn_2O_3 es la inserción-desinserción de los iones Mg y Ca. Además, los resultados de XPS y CV muestran que la inserción-desinserción de Mg y de Ca en Mn_2O_3 en medio acuoso ocurre en una extensión similar. El mecanismo de inserción de Mg en la red de Mn_2O_3 es probablemente análogo al de Zn^{2+} debido a que ambos metales son divalentes y sus radios iónicos son similares, 74 pm (Zn^{2+}) y 72 pm (Mg^{2+}). Según los resultados presentados por Jiang y col. para la inserción de Zn, el Mn_2O_3 inicialmente presente en la fase bixbita, se transforma en la fase birnesita (laminar) después de la inserción de Zn.^[7] El proceso de inserción se representa por:



Análogamente, proponemos la siguiente ecuación para la inserción del Mg en Mn_2O_3 :



El óxido ternario $\text{Mg}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ (donde $x < 1$) contiene los estados de oxidación Mn(II) y Mn(III). Por lo tanto, se puede describir con la siguiente fórmula: $\text{Mg}_x\text{Mn(III)}_{2-2x}\text{Mn(II)}_{2x}\text{O}_3$.

La carga intercambiada en los voltagramas cíclicos en los electrolitos 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y en 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ es baja. En el electrolito de magnesio, la capacidad obtenida en la descarga a partir del voltagrama del ciclo 120 (figura 6.4.a) es de $10 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y en el electrolito de calcio de $11 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ (figura 6.4.b). La baja capacidad obtenida, tanto en el electrolito de Mg como en el de Ca, se puede deber a la baja área interfacial de los electrodos debido al tamaño micrométrico de los cubos de Mn_2O_3 y a la baja conductividad del material. En el caso del electrolito de Mg, la diferencia entre la razón Mg/Mn del electrodo reducido y la del oxidado en el análisis XPS en profundidad es de 0.16 en el electrolito 0.1 M MgCl_2 en el ciclo 10 (tabla 6.1). Este resultado se corresponde con una capacidad teórica de $53 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. En el caso del electrolito de calcio, la diferencia entre la razón Ca/Mn del electrodo reducido y la del oxidado es de 0.17 a partir del análisis XPS en profundidad en el ciclo 120 (tabla 6.2). La capacidad teórica correspondiente a la inserción de Ca sería de $55 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. En vista de las capacidades teóricas obtenidas a partir de los resultados XPS en ambos electrolitos, podemos decir que la capacidad observada en los voltagramas de la figura 6.4 se puede deber en su totalidad a la inserción-desinserción de Mg y Ca en Mn_2O_3 . El hecho de que en la forma reducida se detecte por XPS más metal alcalinotérreo del que corresponde a la carga intercambiada se atribuye a que la mayoría del sólido no es electroactivo por no haberse completado el proceso de activación.

En las imágenes FE-SEM se ha observado que para los electrolitos acuosos de magnesio y de calcio se produce un cambio morfológico del material Mn_2O_3 hacia una estructura laminar con los ciclos sucesivos (figura 6.5). Este hecho nos permite asociar el proceso de activación

(aumento de la densidad de corriente con los ciclos sucesivos) observado para los electrodos de Mn_2O_3 en la figura 6.4 a la formación de las láminas, las cuales incrementan el área de contacto con el electrolito. Para que se produzca la formación de la estructura laminar, se debe producir la disolución del manganeso y la inserción de las moléculas de agua.^{[12],[15]} Por tanto, podemos decir que, aparte de las reacciones de inserción-desinserción de los iones metálicos, en el Mn_2O_3 también se produce la reacción de disolución-redepósito de manganeso y, probablemente, la inserción de moléculas de agua. La inserción de los iones Mg y Ca posiblemente se produzca junto con la inserción del agua o especies derivadas de ella. Además, en el material Mn_2O_3 no se puede descartar la presencia de reacciones de conversión como la formación de oxihidróxidos/hidróxidos de manganeso^{[18],[19]} y compuestos como el MgO y CaO^[20].

En medio orgánico húmedo, los resultados XPS también apoyan la inserción del ion magnesio en Mn_2O_3 . La desinserción del Mg está más impedida y la razón Mg/Mn en el electrodo reducido es mayor en el medio orgánico húmedo que en el acuoso. Las diferencias entre el proceso de inserción-desinserción del magnesio en el electrolito acuoso y en el orgánico húmedo se atribuyen a dos razones principalmente. Una de ellas es que la cinética de inserción-desinserción suele ser más lenta en medio orgánico que en acuoso. En medio orgánico, los complejos de coordinación que se forman suelen ser más voluminosos que los formados en medio acuoso, lo que repercute negativamente en el proceso de inserción-desinserción del catión. Además, en medio acuoso se ha demostrado que el agua se puede coinsertar fácilmente junto con el ion Mg, mientras que en los electrolitos orgánicos, existe controversia acerca de si el disolvente se coinserta junto con el ion Mg en los materiales catódicos.^[21] La coinserción favorece a la cinética de inserción del catión, ya que no se tiene que desprender totalmente de su esfera de coordinación. Además, la coinserción puede facilitar en algunos casos la difusión del catión por la estructura del material debido a que disminuye el carácter polarizante de los cationes. El electrolito orgánico húmedo empleado contiene una cierta concentración de agua. Por ello, es probable que también se pueda producir en este caso la coinserción de agua o especies derivadas de ella. Probablemente sea esta una de las causas, junto a la mayor concentración de Mg en el medio y a la menor velocidad de barrido empleada, de que la razón Mg/Mn en el electrodo reducido sea mayor en el medio orgánico húmedo que en el acuoso (tabla 6.1). Otra razón que hace que el proceso de inserción-desinserción del Mg sea distinto en medio acuoso y en medio orgánico es que la formación de la estructura laminar está impedida en los electrolitos orgánicos.^{[22],[23]}

Del trabajo presentado en este capítulo no se pueden sacar conclusiones directas acerca de la viabilidad del material Mn_2O_3 como electrodo para las baterías de Mg o de Ca. Para ello, sería necesario realizar experimentos de carga-descarga con electrodos formados por partículas y que contengan aditivo conductor. No obstante, hemos observado que se produce la inserción-desinserción de los iones Mg y Ca en la estructura del material. Por lo tanto, parece que el Mn_2O_3 es un posible candidato a material electrodo para las baterías de Mg o las de Ca que conviene seguir investigando.

6.6. Conclusiones

Las conclusiones que se pueden extraer de la investigación presentada en este capítulo son:

- El Mn_2O_3 cristaliza en forma de microcubos mediante el método de depósito en baño químico sobre la superficie del acero inoxidable y del vidrio conductor (FTO). El depósito en capas finas de Mn_2O_3 se ha realizado con éxito sobre el FTO.
- La inserción-desinserción del ion magnesio y del ion calcio en Mn_2O_3 se produce en medio acuoso independientemente del anión presente en disolución. El proceso de inserción-desinserción del Mg y Ca no es totalmente reversible, ya que la desinserción no se produce por completo.
- El Mn_2O_3 sufre un proceso de activación en medio acuoso. La densidad de corriente y la definición de los procesos de oxidación-reducción aumentan a medida que se suceden los ciclos. El resultado de este proceso de activación es la formación de estructuras laminares sobre la superficie de los cubos. Dependiendo del ion (calcio o magnesio) que se inserta en la estructura, la morfología de las láminas es ligeramente distinta.
- El Mn_2O_3 no presenta un comportamiento reversible frente a la inserción-desinserción del magnesio en el electrolito orgánico húmedo 0.5 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$, ya que su desinserción ocurre en poca extensión, siendo menos eficiente que en medio acuoso.
- La técnica espectroelectroquímica UV-vis ha demostrado ser una técnica adecuada para seguir los cambios redox y estudiar la ventana de estabilidad de los óxidos de manganeso. El Mn_2O_3 tiene un comportamiento cuasi reversible en la ventana de potencial -0.25/1.0 V vs. AgCl/Ag en MgCl_2 acuoso, ya que no hay variación de la absorbancia a un potencial y longitud de onda dados como consecuencia del ciclado.

6.7. Bibliografía

- [1] R. Zhang, T. S. Arthur, C. Ling, F. Mizuno, *J. Power Sources* **2015**, 282, 630.
- [2] X. Sun, V. Duffort, B. L. Mehdi, N. D. Browning, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 534.
- [3] C. Wu, G. Zhao, X. Bao, X. Chen, K. Sun, *J. Alloys Compd.* **2019**, 770, 914.
- [4] J. Hyoungh, J. W. Heo, S. T. Hong, *J. Power Sources* **2018**, 390, 127.
- [5] S. Z. Huang, J. Jin, Y. Cai, Y. Li, Z. Deng, J. Y. Zeng, J. Liu, C. Wang, T. Hasan, B. L. Su, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 14686.
- [6] Y. C. Zhang, J. T. Li, Z. G. Wu, L. Huang, S. G. Sun, *J. Alloys Compd.* **2017**, 721, 229.
- [7] B. Jiang, C. Xu, C. Wu, L. Dong, J. Li, F. Kang, *Electrochim. Acta* **2017**, 229, 422.
- [8] T. D. Gregory, R. J. Hoffman, R. C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 775.
- [9] R. Zhang, X. Yu, K. W. Nam, C. Ling, T. S. Arthur, W. Song, A. M. Knapp, S. N. Ehrlich, X. Q. Yang, M. Matsui, *Electrochem. commun.* **2012**, 23, 110.
- [10] P. He, X. Zhang, Y. G. Wang, L. Cheng, Y. Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155, A144.
- [11] T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A2151.
- [12] S. Kim, S. Lee, K. W. Nam, J. Shin, S. Y. Lim, W. Cho, K. Suzuki, Y. Oshima, M. Hirayama, R. Kanno, J. W. Choi, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 5488.
- [13] N. Sa, H. Wang, D. L. Proffit, A. L. Lipson, B. Key, M. Liu, Z. Feng, T. T. Fister, Y. Ren, C. J. Sun, J. T. Vaughan, P. A. Fenter, K. A. Persson, A. K. Burrell, *J. Power Sources* **2016**, 323, 44.
- [14] E. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 860.
- [15] E. Yang, H. Kim, S. Kim, I. Kim, J. Kim, H. Ji, J. W. Choi, Y. Jung, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 433.
- [16] J. W. Long, L. R. Qadir, R. M. Stroud, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8712.
- [17] H. Pan, Y. Shao, P. Yan, Y. Cheng, K. S. Han, Z. Nie, C. Wang, J. Yang, X. Li, P. Bhattacharya, K. T. Mueller, J. Liu, *Nat. Energy* **2016**, 1, 16039.
- [18] Y. Wu, K. Zhang, S. Chen, Y. Liu, Y. Tao, X. Zhang, Y. Ding, S. Dai, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 319.
- [19] Y. Li, S. Wang, J. R. Salvador, J. Wu, B. Liu, W. Yang, J. Yang, W. Zhang, J. Liu, J. Yang, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 2036.
- [20] J. Zhang, X. Guan, R. Lv, D. Wang, P. Liu, J. Luo, *Energy Storage Mater.* **2020**, 26, 408.
- [21] S. Tan, F. Xiong, J. Wang, Q. An, L. Mai, *Mater. Horizons* **2020**, 7, 1971.
- [22] K. W. Nam, S. Kim, S. Lee, M. Salama, I. Shterenberg, Y. Gofer, J. S. Kim, E. Yang, C. S. Park, J. S. Kim, S. S. Lee, W. S. Chang, S. G. Doo, Y. N. Jo, Y. Jung, D. Aurbach, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2015**, 15, 4071.
- [23] J. Hao, J. Mou, J. Zhang, L. Dong, W. Liu, C. Xu, F. Kang, *Electrochim. Acta* **2018**, 259, 170.

Capítulo 7

**Estudio comparativo de los
óxidos basados en manganeso
sintetizados**

7.1. Introducción	311
7.2. Importancia de la aplicación de una estandarización.....	311
7.3. Comparación entre la respuesta de capacidad de los distintos materiales sintetizados para la inserción-desinserción de Mg.....	312
7.3.1. Comparación con los resultados publicados en bibliografía.....	314
7.3.1.1. Medio acuoso.....	314
7.3.1.2. Medio orgánico.....	316
7.4. Comparación entre la respuesta de capacidad de los distintos materiales sintetizados para la inserción-desinserción de Ca.....	318
7.4.1. Comparación con los resultados publicados en bibliografía.....	319
7.5. Cálculo de un nuevo parámetro para analizar la respuesta de capacidad con el ciclado.....	320
7.6. Conclusiones.....	324
7.7. Bibliografía	325

7.1. Introducción

En este capítulo se va a realizar una comparación de la respuesta de capacidad de los distintos materiales basados en óxidos de manganeso sintetizados en esta tesis doctoral, ellos son: $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$ ($MgMn_2O_4$), $CaMn_{1.65}O_{4\pm\delta}$ (Ca-400), Mg_2MnO_4 (MMO) y $H_{3.96}Mg_{0.017}MnO_{4\pm\delta}\cdot xH_2O$ (HMMO). El material Mn_2O_3 no se ha incluido en la comparación porque para este material no se realizaron estudios de carga-descarga, sino estudios fundamentales de espectroelectroquímica ultravioleta visible. La respuesta de capacidad de los distintos materiales sintetizados se ha comparado para evaluar su uso en baterías acuosas de magnesio y de calcio. El objetivo de esta comparación es sacar una conclusión sobre el material que mejor respuesta de capacidad proporciona en cada caso. Además, las propiedades electroquímicas de los materiales sintetizados se han comparado con los materiales más comunes estudiados en la bibliografía para los distintos tipos de baterías. La comparación de la respuesta de los diferentes materiales estudiados con los estudios bibliográficos es una tarea difícil debido a la falta de estandarización de los experimentos. Por ello, en este capítulo vamos a dedicar una sección a la importancia de establecer un protocolo experimental estandarizado en el ámbito de las baterías.

En esta tesis doctoral, no nos hemos centrado en optimizar la respuesta de los materiales, sino en hacer un barrido de distintos materiales catódicos existentes basados en óxidos de manganeso. En futuras investigaciones, este barrido debe servir de guía para centrar la investigación en aquellas estructuras que proporcionen mejor respuesta, tanto para la inserción-desinserción de Mg como de Ca en medio acuoso. Además, en este capítulo se propone un nuevo parámetro de medida para describir la evolución de la pérdida de capacidad de los materiales con los ciclos sucesivos. Proponemos este parámetro con el objetivo de facilitar la descripción de la evolución de la capacidad de los materiales con el número de ciclos. A este parámetro lo denominamos velocidad de pérdida de capacidad.

7.2. Importancia de la aplicación de una estandarización

En el ámbito de las baterías, una de las mayores dificultades e impedimentos que surgen al leer artículos científicos y al realizar estudios bibliográficos comparativos es que resulta difícil saber qué material presenta mejores propiedades electroquímicas debido a que no hay un procedimiento estandarizado a la hora de realizar los experimentos. Para poder comparar los distintos resultados, las condiciones experimentales entre un estudio y otro deben ser las mismas. En la práctica, encontrar dos estudios con condiciones experimentales similares es difícil. Por ello, ponemos de manifiesto la necesidad de establecer un procedimiento experimental con unas condiciones experimentales determinadas para poder tener un conocimiento real de qué tipo de materiales, electrolitos, etc. son los que proporcionan mejores resultados. De esta forma, se podría usar la información bibliográfica de forma más efectiva. Teniendo en cuenta la problemática energética que existe en la actualidad, es de suma importancia llegar a una

estandarización de los experimentos para avanzar lo más rápido posible en el conocimiento. En este sentido, la iniciativa europea “Batteries 2030+” propone nuevas formas de trabajo en el ámbito de las baterías.^[1] Una vez alcanzada la estandarización, creemos que las revistas científicas deberían imponer estos estándares experimentales para que un determinado estudio se pueda publicar. Actualmente, hay revistas científicas que aconsejan realizar los experimentos de una forma determinada.^[2] No obstante, el consenso debe ser a nivel global para que independientemente de la revista en la que el estudio esté publicado, las condiciones experimentales sean las mismas o comparables.

7.3. Comparación entre la respuesta de capacidad de los distintos materiales sintetizados para la inserción-desinserción de Mg

En los capítulos anteriores se ha demostrado mediante XPS, CV y FE-SEM que la inserción-desinserción de magnesio se produce en las estructuras MgMn_2O_4 , $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$ (Ca-400), Mg_2MnO_4 y HMMO. En la figura 7.1 se muestra la comparación de la capacidad de descarga frente al número de ciclos entre los distintos tipos de materiales sintetizados mediante el método sol-gel y el posterior tratamiento en medio ácido en el caso de HMMO. Las ventanas de potencial (frente a AgCl/Ag) escogidas para cada material son: (-0.7/1.0 V) MgMn_2O_4 , (-0.4/1.2 V) Ca-400, (-0.5/1.09 V) Mg_2MnO_4 y (-0.5/1.2 V) HMMO. La velocidad de carga-descarga seleccionada es de 0.5 mA ($265\pm 15 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). La carga-descarga del Mg_2MnO_4 se representa a 0.1 mA porque a 0.5 mA el material apenas muestra respuesta.

Como se puede observar en la figura 7.1.a, el material que mejor respuesta proporciona en términos de valores máximos de capacidad específica es el HMMO seguido de MgMn_2O_4 , Ca-400 y Mg_2MnO_4 . El material que presenta mejor retención de la capacidad es el Ca-400 seguido de HMMO y de MgMn_2O_4 . La retención de la capacidad la calculamos utilizando como referencia el valor de capacidad máxima. La retención de Ca-400 es cercana al 100% desde el ciclo 12 al ciclo 50 (figura 7.1.a). En el caso del material Mg_2MnO_4 , no se puede sacar una conclusión clara con respecto a su retención de la capacidad debido a que en el ciclo 50 el material aún no ha finalizado su proceso de activación (capítulo 5). En la figura 7.1.b se ha representado la capacidad específica frente al número de ciclos para el material Ca-400 y HMMO durante 100 ciclos con el objetivo de estudiar la evolución de estos materiales con mayor profundidad porque son los materiales que presentan mejor respuesta en términos de retención de capacidad y capacidad específica. Como se puede observar, el material Ca-400 sigue presentando mayor retención de capacidad que el material HMMO en el ciclo 100. La retención en el ciclo 100 para Ca-400 es del 84% y para HMMO del 57%.

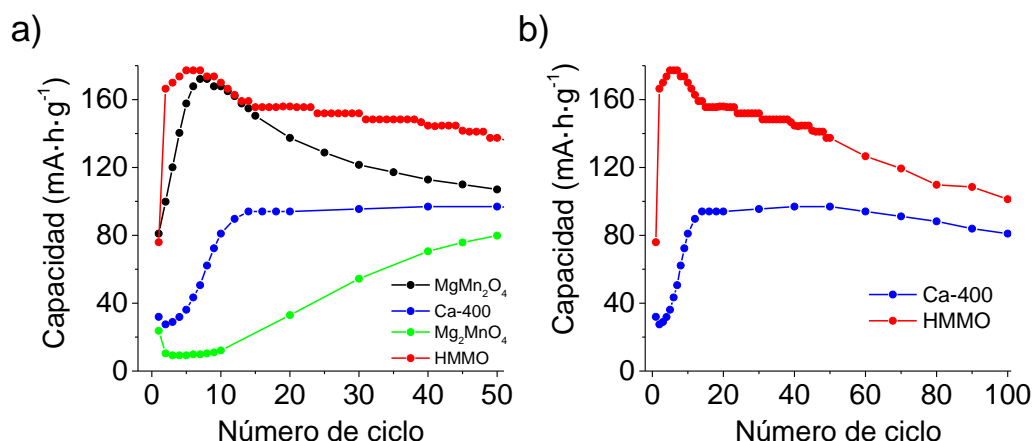


Figura 7.1. Representación de la capacidad de descarga frente al número de ciclo en el electrolito 1.0 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para los distintos materiales basados en óxidos de manganeso estudiados. a) 50 ciclos. b) 100 ciclos. Los materiales están depositados sobre un sustrato de titanio en proporción 80:10:10 (material activo: carbón súper P: PVDF). La masa de material activo en todos los casos se sitúa entre 1.9 ± 0.1 mg. Los valores de capacidad se han calculado utilizando la masa de material activo.

En vista de estos resultados, podemos decir que los materiales que contienen cationes extraíbles de mayor tamaño ($\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$) que el catión a introducir (Mg) y aquellos materiales en los que se intercambia el catión a insertar por protón mediante un tratamiento químico (HMMO), presentan mejor comportamiento en términos de retención de la capacidad que aquellos materiales que contienen en su estructura el catión a insertar (MgMn_2O_4). Una posible explicación de la mejora de la respuesta electroquímica de Ca-400 y HMMO es que los huecos disponibles para la inserción del magnesio son de mayor tamaño. Por lo tanto, los materiales sufren menos tensión estructural al oxidarse o reducirse. El resultado de esta menor tensión estructural es que las estructuras son más estables y reversibles al someterlas a ciclos de carga-descarga. La especial configuración de los átomos de calcio en la estructura $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$ en la que los cationes calcio no se alojan en las posiciones tetraédricas, sino en sitios prismáticos trigonales, podría facilitar la inserción de Mg. Además, los materiales Ca-400 y HMMO son estructuralmente más flexibles que el resto de los materiales sintetizados debido a sus bajos grados de cristalización.

7.3.1. Comparación con los resultados publicados en bibliografía

En esta sección hemos realizado una comparación de la respuesta electroquímica entre los distintos materiales sintetizados en esta tesis doctoral y los materiales más comunes estudiados en bibliografía en el contexto de las baterías de magnesio en medio acuoso y en medio orgánico. La comparación se ha realizado centrándonos en la capacidad de descarga proporcionada por los distintos materiales a una determinada velocidad y ciclo de carga-descarga. Los materiales más prometedores son aquellos que proporcionan capacidades de carga-descarga elevadas a altas velocidades. De esta forma, el material podría proporcionar valores de energía y potencia específica elevados. No obstante, estos valores dependen del voltaje de la celda.

7.3.1.1. Medio acuoso

En la tabla 7.1 están recogidos los resultados de la respuesta electroquímica de los distintos materiales basados en óxidos de manganeso medidos en una celda de tres electrodos en medio acuoso. Por ello, el voltaje de la celda es un parámetro que no tenemos en cuenta a la hora de realizar las comparaciones. Además, el potencial al cual ocurren los procesos de carga-descarga de los materiales presentados en la tabla no pueden distar entre sí porque todos ellos están formados por óxidos de manganeso. Como hemos comentado con anterioridad, debido a las distintas condiciones experimentales utilizadas en los artículos a la hora de realizar los experimentos, no se puede hacer una comparación cuantitativa, pero sí cualitativa. Con el objetivo de unificar lo máximo posible los resultados para que éstos sean más comparables entre sí, en la tabla se incluye el valor de masa total del electrodo junto con la proporción de los distintos componentes en el siguiente orden: material activo, aditivo conductor y aglomerante. Las capacidades específicas se representan utilizando los gramos totales del electrodo y los gramos de material activo. Los estudios que no aportan los datos necesarios para calcular la capacidad en base a la masa total del electrodo o en base a la masa de material activo se muestran de color rojo en la tabla. Los materiales que se han estudiado en esta tesis doctoral se muestran en la tabla sombreados de verde.

Como se puede observar en la tabla 7.1, las respuestas electroquímicas proporcionadas por los materiales MgMn_2O_4 , Ca-400 y, especialmente por HMMO, sintetizados en esta tesis doctoral muestran valores de capacidad que están en línea con los resultados de capacidad obtenidos por otros investigadores para materiales basados en óxidos de manganeso en medio acuoso. Los materiales T- MgMn_2O_4 y $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ presentan las capacidades más elevadas por masa total de electrodo de los materiales presentados en la tabla. No obstante, las velocidades de carga-descarga empleadas en los experimentos difieren de un material a otro. Por ello, la comparación entre los distintos materiales no se puede realizar de forma cuantitativa. La velocidad de carga-descarga es un parámetro esencial para poder comparar las respuestas de los materiales, ya que de ella va a depender la potencia y la energía específica de las celdas.

Además, la respuesta de los materiales varía en función de la velocidad de carga-descarga empleada, que es, por tanto, uno de los parámetros clave para estandarizar los experimentos. Los materiales $\text{MgMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ y $\delta\text{-MnO}_2@\text{CMS}$ no se han tenido en cuenta a la hora de comparar los resultados debido a la falta de información acerca de la masa de material activo y la masa total del electrodo empleadas.

Tabla 7.1. Comparación entre los distintos resultados reportados en bibliografía y los resultados obtenidos en esta tesis doctoral para las baterías de magnesio en medio acuoso.

Material	Electrolito	Masa total (mg·cm ⁻²)	Comportamiento electroquímico	Ref.
MgMn_2O_4	3 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.1-3.7 (80:10:10)	68 mA·h·g_t⁻¹ / 60 μA / ciclo 20 85 mA·h·g ⁻¹ / 60 μA / ciclo 20	[3]
T- MgMn_2O_4	1 M MgSO_4	~2.75 (80:10:10)	162 mA·h·g_t⁻¹ / 80 mA·g_t⁻¹ / ciclo 50 202 mA·h·g ⁻¹ / 100 mA·g ⁻¹ / ciclo 50	[4]
Mg-OMS	0.5 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	~8.75 (80:10:10)	84 mA·h·g_t⁻¹ / 80 mA·g_t⁻¹ / ciclo 50 105 mA·h·g ⁻¹ / 100 mA·g ⁻¹ / ciclo 50	[5]
$\text{MgMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$	0.5 M MgCl_2	~6.9	140 mA·h·g ⁻¹ / 1000 mA·g ⁻¹ / ciclo 50	[6]
$\delta\text{-MnO}_2@\text{CMS}$	1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	-	200 mA·h·g ⁻¹ / 50 mA·g ⁻¹ / ciclo 50	[7]
$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.5 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	2.5 (60:20:20)	101 mA·h·g_t⁻¹ / 400 mA·g_t⁻¹ / ciclo 50 168 mA·h·g ⁻¹ / 500 mA·g ⁻¹ / ciclo 50	[8]
$\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_{4\pm\delta}$	1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.4±0.1 (80:10:10)	86 mA·h·g_t⁻¹ / 200 mA·g_t⁻¹ / ciclo 50 107 mA·h·g ⁻¹ / 250 mA·g ⁻¹ / ciclo 50 77 mA·h·g_t⁻¹ / 42 mA·g_t⁻¹ / ciclo 45 96 mA·h·g ⁻¹ / 53 mA·g ⁻¹ / ciclo 45	Tesis
$\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$	1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.4±0.1 (80:10:10)	74 mA·h·g_t⁻¹ / 210 mA·g_t⁻¹ / ciclo 50 93 mA·h·g ⁻¹ / 263 mA·g ⁻¹ / ciclo 50 27 mA·h·g_t⁻¹ / 42 mA·g_t⁻¹ / ciclo 50 33.6 mA·h·g ⁻¹ / 53 mA·g ⁻¹ / ciclo 50	
HMMO	1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.4±0.1 (80:10:10)	110 mA·h·g_t⁻¹ / 210 mA·g_t⁻¹ / ciclo 50 137 mA·h·g ⁻¹ / 263 mA·g ⁻¹ / ciclo 50 96 mA·h·g_t⁻¹ / 40 mA·g_t⁻¹ / ciclo 40 120 mA·h·g ⁻¹ / 50 mA·g ⁻¹ / ciclo 40	

*El subíndice (t) en los gramos (g_t) se corresponde con las medidas de capacidad calculadas a partir de la masa total, es decir, la suma de la masa de material activo, del aditivo conductor y del aglomerante. Los gramos g (sin subíndice) se corresponden con las medidas de capacidad calculadas a partir de la masa de material activo.

En vista de los resultados obtenidos y la comparación realizada con otros materiales basados en óxidos de manganeso podemos decir que los materiales MgMn_2O_4 , Ca-400 y, especialmente HMMO, son materiales prometedores para las baterías de magnesio en medio acuoso. Además, hay que tener en cuenta que en esta tesis doctoral no nos hemos centrado en optimizar la respuesta de capacidad de los distintos materiales. La espinela de magnesio y manganeso ha sido el único material al que se le ha llevado a cabo una optimización parcial. En

concreto, se ha modificado la estructura con cobalto o níquel, o bien, se ha sustituido el sustrato metálico por uno carbonoso. En los cátodos reportados en bibliografía, se puede observar que algunos materiales se han sometido a procesos de optimización completos y tienen composiciones más complejas (tabla 7.1). En los materiales $\text{MgMn}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ y $\delta\text{-MnO}_2@\text{CMS}$, el material activo se mezcla con compuestos carbonosos como el rGO (óxido de grafeno reducido) y el CMS (“carbon molecular sieves”) con el objetivo de incrementar sus capacidades. La mezcla íntima entre el material activo y un material carbonoso mejora la respuesta de capacidad de estos materiales debido a que los óxidos de manganeso no son buenos conductores eléctricos. Además, los compuestos carbonosos sirven de soporte estructural, ayudando así a mejorar las propiedades mecánicas de los electrodos porque aportan buena flexibilidad. En el caso del material $\text{T-MgMn}_2\text{O}_4$, las partículas de MgMn_2O_4 se han sintetizado con morfología esférica y presentan la peculiaridad de que las partículas están huecas. El tamaño de las partículas se sitúa en la escala micro/nano, ya que el diámetro de partícula está en torno a 1 micra y el espesor de la pared de la esfera es nanométrico. El tamaño, la morfología y la porosidad de las partículas son factores que influyen en gran medida en la estabilidad y en la capacidad de los materiales.^{[9],[10]}

7.3.1.2. Medio orgánico

En la tabla 7.2 se muestran los diferentes materiales catódicos encontrados en bibliografía para las baterías de magnesio en medio orgánico y en mezclas orgánico/agua, ellos son: materiales basados en óxidos de manganeso, materiales de estructura laminar y la fase de Chevrel. En la tabla se muestran los experimentos que se han realizado en una celda de tres electrodos. El código de color empleado en la tabla 7.2 es el mismo que el utilizado en la tabla 7.1. Como se puede observar, el tipo de electrolito, las masas totales del electrodo, la velocidad de carga-descarga y el número de ciclo varían en función del material. Además, a diferencia del medio acuoso, el medio orgánico presenta una variable más entre un experimento y otro: la concentración de agua en el medio. La concentración de agua es un dato muy importante para la interpretación de los resultados, ya que el comportamiento electroquímico de los materiales en medio orgánico está muy influenciado por su concentración. En muchos estudios bibliográficos se ha observado que la introducción de ciertas cantidades de agua en un electrolito orgánico mejora la respuesta de capacidad de algunos materiales.^{[11],[12]} En varios de los estudios mostrados en la tabla 7.2 no se especifica el contenido de agua de los electrolitos. Por lo tanto, la comparación entre un material y otro se hace más difícil.

Dada la dificultad existente en la comparación de los distintos materiales, no se puede sacar una conclusión clara de cómo de bueno o de malo es el material HMMO con respecto a los materiales mostrados en la tabla 7.2. Las capacidades de los distintos materiales se mueven en un rango entre $41\text{-}141 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ y las velocidades de carga-descarga entre $23\text{-}580 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Sin embargo, las condiciones experimentales del material $\text{MnO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ son parecidas a las condiciones del HMMO, ya que ambos presentan velocidades de carga-descarga por masa total

del electrodo similares y la capacidad de los materiales se muestra en el mismo ciclo. No obstante, en el caso de $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ la concentración de agua en el electrolito es superior a la concentración del electrolito $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ en el que hemos realizado las medidas del HMMO. La capacidad proporcionada por el material HMMO es inferior a la capacidad obtenida en $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 69 y $110 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. En vista de estos resultados podemos decir que la respuesta de capacidad del material HMMO está en línea con la respuesta del $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 7.2. Comparación entre los distintos resultados reportados en bibliografía y los resultados obtenidos en esta tesis doctoral para las baterías de magnesio en medio orgánico y orgánico/acuoso.

Material	Electrolito	Masa total (mg·cm ⁻²)	Comportamiento electroquímico	Ref.
MgMn_2O_4	0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}:\text{DPGM}/3 \text{ M H}_2\text{O}$	3.9 (85:10:5)	134 mA·h·g⁻¹ / 23 mA·g⁻¹ / ciclo 40 158 mA·h·g ⁻¹ / 27 mA·g ⁻¹ / ciclo 40	[13]
MgMn_2O_4	0.5 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{EC}:\text{DEC} (50:50)$	2.1-3.7 (80:10:10)	96 mA·h·g⁻¹ / 10 μA / ciclo 24 120 mA·h·g ⁻¹ / 10 μA / ciclo 24	[3]
$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0.5 M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ en 10 M agua	2.5 (60:20:20)	110 mA·h·g⁻¹ / 60 mA·g⁻¹ / ciclo 30 183.2 mA·h·g ⁻¹ / 100 mA·g ⁻¹ / ciclo 30	[8]
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{rGO}$	0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$	~1.0 (60:30:10)	56 mA·h·g⁻¹ / 580 mA·g⁻¹ / ciclo 200 97 mA·h·g ⁻¹ / 1000 mA·g ⁻¹ / ciclo 200	[14]
PA-VOPO ₄	0.25 M APC	1.3-1.8 (60:30:10)	141 mA·h·g⁻¹ / 60 mA·g⁻¹ / ciclo 100 235 mA·h·g ⁻¹ / 100 mA·g ⁻¹ / ciclo 100	[15]
Mo ₆ S ₈	0.4 M APC/THF	~1.2 (80:10:10)	56 mA·h·g⁻¹ / 0.2 C / ciclo 200 70 mA·h·g ⁻¹ / 0.2 C / ciclo 200	[16]
TiS ₂	0.25 M APC + 0.2 M PY ₁₄ Cl/THF	0.7-1.4 (70:20:10)	101 mA·h·g⁻¹ / 168 mA·g⁻¹ / ciclo 100 145 mA·h·g ⁻¹ / 240 mA·g ⁻¹ / ciclo 100	[17]
HMMO	0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{DME}$ (~4400 ppm H ₂ O)	2.4±0.1 (80:10:10)	41 mA·h·g⁻¹ / 210 mA·g⁻¹ / ciclo 45 51 mA·h·g ⁻¹ / 263 mA·g ⁻¹ / ciclo 45 69 mA·h·g⁻¹ / 42 mA·g⁻¹ / ciclo 30 86 mA·h·g ⁻¹ / 53 mA·g ⁻¹ / ciclo 30	Tesis

7.4. Comparación entre la respuesta de capacidad de los distintos materiales sintetizados para la inserción-desinserción de Ca

La inserción-desinserción de calcio ha sido demostrada en los materiales MgMn_2O_4 , $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$ (Ca-400) y HMMO. Para Mg_2MnO_4 no se estudió la inserción-desinserción de calcio mediante XPS debido a su baja ciclabilidad. En la figura 7.2 se muestran las representaciones de la capacidad frente al número de ciclos para los distintos materiales sintetizados. Las ventanas de potencial (frente a Ag/AgCl) escogidas para cada material son las siguientes: (-0.4/1.0 V) MgMn_2O_4 , (-0.4/1.2 V) Ca-400, (-0.5/1.09 V) Mg_2MnO_4 , y (-0.5/1.2 V) HMMO. El material que presenta el valor de capacidad de descarga máxima es el HMMO. No obstante, la capacidad de este material decae rápidamente con el número de ciclos. En el material HMMO no se observa proceso de activación como tal, a partir del segundo ciclo la capacidad de la descarga comienza a disminuir. Por el contrario, en el caso de los materiales MgMn_2O_4 , Mg_2MnO_4 y Ca-400 se aprecia un proceso de activación. En cuanto a la retención de la capacidad, el material que presenta peor retención es el HMMO seguido de Mg_2MnO_4 . El material Ca-400, al igual que en el caso de las baterías de Mg, es el que muestra mejor retención de la capacidad. En el ciclo 30, la retención es del 67% para Ca-400 y para el material MgMn_2O_4 la retención es del 45%.

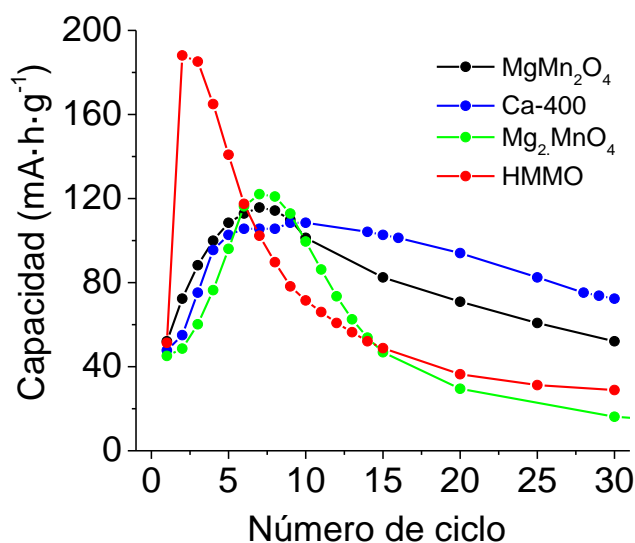


Figura 7.2. Representación de la capacidad de descarga frente al número de ciclo en el electrolito 1.0 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para los distintos materiales sintetizados basados en óxidos de manganeso. La velocidad seleccionada es de 250-263 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ excepto para el material Mg_2MnO_4 cuya velocidad es de 55 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$. La celda empleada es de tres electrodos. Los materiales están depositados sobre un sustrato de titanio en proporción 80:10:10 (material activo: carbón súper P: PVDF). La masa de material activo se sitúa entre 1.9 ± 0.1 mg. Los valores de capacidad se han calculado utilizando la masa de material activo.

7.4.1. Comparación con los resultados publicados en bibliografía

Como hemos comentado a lo largo de la tesis doctoral, los estudios realizados sobre baterías de calcio en medio acuoso son escasos. En la tabla 7.3 se muestran los materiales más comunes que se han estudiado para las baterías de calcio en medio acuoso. El código de color utilizado en la tabla 7.3 es el mismo que en la tabla 7.1 y 7.2. Como se puede observar, al igual que ocurre en las tablas 7.1 y 7.2, las condiciones experimentales utilizadas difieren de un material a otro. En el caso del material CuHCF no se especifica la cantidad de masa total por unidad de superficie en el electrodo. Las capacidades proporcionadas por los materiales tabulados, sin incluir al CuHCF, se sitúan entre 23-109 mA·h·g⁻¹ y las velocidades de carga-descarga entre 21-210 mA·g⁻¹. Los valores de capacidad proporcionados por MgMn₂O₄, Ca-400 y HMMO son menores que el valor de capacidad proporcionado por CaV₆O₁₆·7H₂O. Los materiales Ca-400 y K_{0.31}MnO₂·0.25H₂O proporcionan la misma capacidad en el ciclo 30. El HMMO es el que presenta el valor de capacidad más bajo de los materiales tabulados. No obstante, la velocidad de carga-descarga utilizada en los materiales MgMn₂O₄, Ca-400 y HMMO es aproximadamente el doble y un orden de magnitud superior a las velocidades empleadas en los materiales CaV₆O₁₆·7H₂O y K_{0.31}MnO₂·0.25H₂O, respectivamente. Por lo tanto, podemos decir que las respuestas electroquímicas de los materiales sintetizados en esta tesis doctoral están en línea con las respuestas de los materiales más comunes utilizados en las baterías de calcio en medio acuoso.

Tabla 7.3. Comparación entre los distintos resultados reportados en bibliografía y los resultados obtenidos en esta tesis doctoral para las baterías de calcio en medio acuoso.

Material	Electrolito	Masa total (mg·cm ⁻²)	Comportamiento electroquímico	Ref.
K _{0.31} MnO ₂ ·0.25 H ₂ O	1 M Ca(NO ₃) ₂	~1.9 (80:10:10)	58 mA·h·g⁻¹ / 21 mA·g⁻¹ / ciclo 30 72 mA·h·g ⁻¹ / 26 mA·g ⁻¹ / ciclo 30	[18]
CaV ₆ O ₁₆ ·7H ₂ O	4.5 M Ca(NO ₃) ₂ + Ca(OH) ₂	2.8-5.7 (70:20:10)	109 mA·h·g⁻¹ / 105 mA·g⁻¹ / ciclo 30 156 mA·h·g ⁻¹ / 150 mA·g ⁻¹ / ciclo 30	[19]
CuHCF	4.6 M Ca(NO₃)₂	-	65 mA·h·g⁻¹ / ~650 mA·g⁻¹ / ciclo 30	[20]
Mg _{0.85} Mn ₂ O _{4±δ}	1 M Ca(NO ₃) ₂	2.4±0.1 (80:10:10)	42 mA·h·g⁻¹ / 210 mA·g⁻¹ / ciclo 30 52 mA·h·g ⁻¹ / 263 mA·g ⁻¹ / ciclo 30	Tesis
CaMn _{1.65} O _{4±δ}	1 M Ca(NO ₃) ₂	2.4±0.1 (80:10:10)	58 mA·h·g⁻¹ / 210 mA·g⁻¹ / ciclo 30 72 mA·h·g ⁻¹ / 263 mA·g ⁻¹ / ciclo 30	
HMMO	1 M Ca(NO ₃) ₂	2.4±0.1 (80:10:10)	23 mA·h·g⁻¹ / 210 mA·g⁻¹ / ciclo 30 29 mA·h·g ⁻¹ / 263 mA·g ⁻¹ / ciclo 30	

7.5. Cálculo de un nuevo parámetro para analizar la respuesta de capacidad con el ciclado

En este apartado proponemos un nuevo parámetro de medida para completar la información que se puede tabular a partir de los valores de retención de capacidad. Este parámetro, al que denominamos velocidad de pérdida de capacidad, es la pendiente de la recta tangente a la curva capacidad-número de ciclo una vez pasado el valor de máxima capacidad alcanzado por el material. El parámetro de velocidad de pérdida de capacidad resume información de la tendencia en un solo valor, es decir, información de lo que le sucede al material con el número de ciclos, mientras que, los valores de retención de la capacidad a un determinado ciclo proporcionan información descontextualizada. Por lo tanto, el valor de la velocidad de pérdida de capacidad proporciona información complementaria y de distinto tipo a la información de los valores de retención de capacidad. Este parámetro tiene especial utilidad cuando aparece junto con los valores de retención de capacidad a un determinado número de ciclo.

El parámetro de la velocidad de pérdida de capacidad (V_p) se define como la pendiente en un gráfico de capacidad frente al número de ciclos:

$$V_p = \left| \frac{\Delta C}{\Delta N} \right| \quad (\text{ec. 7.1})$$

donde ΔC es el incremento de la capacidad y ΔN el incremento del número de ciclo. Las unidades de la pendiente son (mA·h·g⁻¹/ciclo). Una forma de calcular la velocidad de pérdida a un determinado número de ciclo es la siguiente:

$$V_p(N) = \left| \frac{C_{N+m} - C_{N-m}}{(N+m) - (N-m)} \right| = \left| \frac{C_{N+m} - C_{N-m}}{2m} \right| \cong \left| \frac{C_{N+1} - C_{N-1}}{2} \right| \quad (\text{ec. 7.2})$$

donde N es el número de ciclo en el que queremos calcular el parámetro de la velocidad de pérdida de capacidad, m es el número de ciclos por encima y debajo de N , C_{N+m} es la capacidad en el ciclo $N + m$ y C_{N-m} es la capacidad en el ciclo $N - m$. A la hora de calcular la velocidad de pérdida de capacidad se puede escoger el ciclo anterior y posterior al ciclo de interés (N) (ec.7.2). El valor de m podría ser mayor siempre y cuando no incluya un ciclo anterior al ciclo de máxima capacidad. Aumentando el valor del parámetro m se consigue tener una visión más general de la tendencia a la pérdida de capacidad del material, pero con menor especificidad. En el caso de que la disminución de la capacidad tenga una tendencia lineal con el número de ciclos, el valor de la velocidad de pérdida se puede calcular realizando un ajuste lineal.

La velocidad de pérdida se ha calculado para los materiales Ca-400, MgMn₂O₄ y HMMO para las baterías acuosas de magnesio a un determinado número de ciclo. En la tabla 7.4 se muestran los valores de retención de la capacidad y las velocidades de pérdida en el ciclo 49 y

99. Los valores de retención de la capacidad y las velocidades de pérdida se calculan a partir de las curvas de carga-descarga mostradas en la figura 7.1. En el material MgMn_2O_4 se realizan 50 ciclos de carga-descarga, mientras que en los materiales HMMO y Ca-400 se realizan 100 ciclos.

Como se puede observar en la tabla 7.4, el material que presenta mayor retención de la capacidad en las baterías de magnesio en medio acuoso en el ciclo 49 y en el ciclo 99 es Ca-400 seguido de HMMO y MgMn_2O_4 . En el material Ca-400 no se produce pérdida de la capacidad en el ciclo 49, ya que la velocidad de pérdida es 0 y la retención de la capacidad es del 100%. En el material HMMO, la velocidad de pérdida de capacidad en el ciclo 49 es mayor que en MgMn_2O_4 . No obstante, en HMMO, el valor de la retención de la capacidad es mayor que en MgMn_2O_4 . Este hecho indica que la velocidad de pérdida de capacidad en el material MgMn_2O_4 en los ciclos anteriores al ciclo 49 es mayor en algún intervalo de ciclos y/o la pérdida de capacidad a una velocidad moderada se prolonga durante un mayor número de ciclos. En la figura 7.1.a se observa como la velocidad de pérdida de los materiales MgMn_2O_4 y HMMO es muy parecida entre los ciclos 7-13. Por encima del ciclo 13, la pérdida de capacidad en el material MgMn_2O_4 se extiende un mayor número de ciclos con una pendiente más pronunciada, es decir, con una velocidad de pérdida mayor que en el caso de HMMO. Por ello, la retención de la capacidad en MgMn_2O_4 es menor en el ciclo 49 que en el caso de HMMO. Al aumentar a 99 el número de ciclos, en los materiales Ca-400 y HMMO, la retención de la capacidad disminuye. En el caso del material HMMO, la velocidad de pérdida de capacidad disminuye al aumentar el número de ciclos. En el caso del material Ca-400, la variación de la velocidad de pérdida entre el ciclo 49 y 99 es muy pequeña y la retención de la capacidad es alta en comparación con HMMO. Por lo tanto, la pérdida de capacidad en el material Ca-400 se produce más lentamente que en HMMO. En vista de estos resultados, podemos decir que el material que presenta mejor retención de la capacidad en las baterías de magnesio en medio acuoso es el Ca-400.

Tabla 7.4. Valores de retención de la capacidad (RC) y velocidad de pérdida (V_p) obtenidos en las baterías de magnesio en el ciclo 49 y en el ciclo 99.

Material	RC (%) ciclo 49	V_p (mA·h·g ⁻¹ /ciclo) ciclo 49	RC (%) ciclo 99	V_p (mA·h·g ⁻¹ /ciclo) ciclo 99
MgMn_2O_4	64	0.72	-	-
HMMO	80	1.81	59	1.30
Ca-400	100	0	85	0.06

Los valores de retención de la capacidad y velocidad de pérdida en las baterías de calcio en medio acuoso para los materiales MgMn_2O_4 , HMMO, Ca-400 y Mn_2MnO_4 en el ciclo 15 y 29 se muestran en la tabla 7.5. Los valores de retención de la capacidad y las velocidades de pérdida se calculan a partir de las curvas de carga-descarga mostradas en la figura 7.2. El material que

presenta mayor retención de la capacidad y una pérdida de capacidad más lenta en el ciclo 15 es el Ca-400 porque su valor de velocidad de pérdida es el más pequeño. El material Mg_2MnO_4 sufre una rápida pérdida de capacidad, ya que el valor de la velocidad de pérdida es muy elevado en el ciclo 15. En el caso de los materiales $MgMn_2O_4$, HMMO y Mg_2MnO_4 se produce una disminución de la velocidad de pérdida de capacidad en el ciclo 29 con respecto al ciclo 15. Sin embargo, en el material Ca-400 la velocidad de pérdida es la misma que en el ciclo 15. Los valores de la velocidad de pérdida junto con los valores de retención de la capacidad demuestran que la pérdida de capacidad en el material Ca-400 se produce de forma más progresiva que en el resto de los materiales estudiados. El orden de mayor a menor retención de la capacidad de los materiales sintetizados para las baterías acuosas de calcio en el ciclo 15 es el siguiente: Ca-400 > $MgMn_2O_4$ > Mg_2MnO_4 > HMMO y en el ciclo 29: Ca-400 > $MgMn_2O_4$ > HMMO > Mg_2MnO_4 (tabla 7.5). Por lo tanto, al igual que ocurre en las baterías acuosas de magnesio, el material que presenta mejor retención de la capacidad en las baterías acuosas de calcio es el Ca-400.

Tabla 7.5. Valores de retención de la capacidad (RC) y velocidad de pérdida (V_p) obtenidos en las baterías de calcio en el ciclo 15 y en el ciclo 29.

Material	RC (%) ciclo 15	V_p (mA·h·g ⁻¹ /ciclo) ciclo 15	RC (%) ciclo 29	V_p (mA·h·g ⁻¹ /ciclo) ciclo 29
$MgMn_2O_4$	71	3.62	46	1.45
HMMO	26	2.90	15	0.06
Ca-400	95	1.45	68	1.45
Mg_2MnO_4	38	6.10	14	4.13

En las tablas 7.6 y 7.7 se muestra una comparativa entre la respuesta de los materiales $MgMn_2O_4$ y HMMO en las baterías de magnesio y en las de calcio en el ciclo 15 (tabla 7.6) y en el ciclo 29 (tabla 7.7). Los materiales Mg_2MnO_4 y Ca-400 no se han incluido en la comparación porque en el ciclo 29 no han finalizado su proceso de activación en el electrolito de Mg (figura 7.1.a). Las retenciones de capacidad proporcionadas por los materiales en el electrolito de Mg son superiores a las retenciones de capacidad proporcionadas en el electrolito de Ca. En el caso de HMMO, la diferencia en la retención de la capacidad entre el electrolito de Mg y el de Ca en el mismo ciclo es muy acusada. La velocidad de pérdida es mayor en el electrolito de calcio en el ciclo 15 que en el de Mg. Sin embargo, en el ciclo 29 las velocidades son similares. La razón de que presenten un valor similar es distinta debido a que las retenciones de la capacidad son diferentes. En el electrolito de magnesio, la velocidad de pérdida es 0 en el ciclo 29 porque el material mantiene su capacidad constante en ese intervalo de ciclos con una retención del 86%. En el electrolito de calcio, la velocidad de pérdida es cercana a 0 en el ciclo 29 porque el material ha perdido su actividad electroquímica y la variación de la capacidad entre el ciclo anterior y posterior es muy baja. La pérdida de actividad se refleja en su bajo valor de retención de

capacidad, 15% (tabla 7.7). En el caso del material MgMn_2O_4 , las retenciones de capacidad en el electrolito de Mg y de Ca no difieren tanto entre sí como en el caso de HMMO para un mismo ciclo. Las velocidades de pérdida de capacidad en los electrolitos de magnesio y de calcio en los ciclos 15 y 29 son similares. Al aumentar el número de ciclos, se observa que la velocidad de pérdida disminuye con respecto a su valor en el ciclo 15 en ambos electrolitos. En vista de los resultados obtenidos en las retenciones de capacidad y en las velocidades de pérdida de capacidad podemos decir que la pérdida de capacidad en los materiales MgMn_2O_4 y HMMO es más lenta en el electrolito de Mg que en el de Ca.

Tabla 7.6. Valores de retención de la capacidad (RC) y velocidad de pérdida (V_p) obtenidos en las baterías de magnesio y calcio en el ciclo 15.

Material	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
	RC (%)	V_p (mA·h·g ⁻¹ /ciclo)	RC (%)	V_p (mA·h·g ⁻¹ /ciclo)
MgMn_2O_4	87	3.61	71	3.62
HMMO	88	1.80	30	2.90

Tabla 7.7. Valores de retención de la capacidad (RC) y velocidad de pérdida (V_p) obtenidos en las baterías de magnesio y calcio en el ciclo 29.

Material	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
	RC (%)	V_p (mA·h·g ⁻¹ /ciclo)	RC (%)	V_p (mA·h·g ⁻¹ /ciclo)
MgMn_2O_4	71	1.44	46	1.45
HMMO	86	0	15	0.06

Como hemos podido comprobar, el parámetro de la velocidad de pérdida de capacidad aporta información directa acerca de cómo de rápida o de lenta es la pérdida de capacidad en un material, es decir, cuantifica la tendencia de la pérdida de capacidad en un ciclo determinado. Creemos que este parámetro juega un papel clarificador y complementario al valor de la retención de la capacidad. Además, se puede tabular fácilmente.

7.6. Conclusiones

Las conclusiones que se extraen de las comparaciones realizadas en este capítulo son:

- El material que presenta mejores valores de capacidad específica para las baterías de magnesio de los materiales sintetizados en esta tesis doctoral es el HMMO.
- El material $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$ es el que presenta la mejor respuesta de capacidad para las baterías acuosas de calcio. Además, presenta los mejores valores de retención de la capacidad, tanto para las baterías de magnesio como para las de calcio en medio acuoso.
- Los materiales sintetizados en esta tesis doctoral basados en óxidos de manganeso son mejores candidatos para las baterías de magnesio que para las baterías de calcio en medio acuoso, ya que la retención de la capacidad en el electrolito de magnesio es superior a la retención en el electrolito de calcio.
- Las capacidades específicas y las retenciones de capacidad proporcionadas por los materiales MgMn_2O_4 , Ca-400, Mg_2MnO_4 y HMMO se pueden mejorar realizando estudios de optimización. En las baterías de magnesio pensamos que el margen de mejora es amplio, especialmente en el caso del material HMMO.
- La comparación de la respuesta de capacidad entre los materiales sintetizados y los materiales estudiados en bibliografía es una tarea difícil debido a que no hay una estandarización de las condiciones experimentales. Por lo tanto, las comparaciones que se pueden realizar son cualitativas y de carácter general. Para poder comparar los distintos resultados se necesita una estandarización de las condiciones experimentales, entre ellas destacamos: definir una velocidad de carga-descarga, especificar la masa por unidad de área con la que se preparan los electrodos, explicitar a qué valor de masa (total o de material activo) se refieren los valores de capacidad y dar la concentración de H_2O en los electrolitos orgánicos.
- Los resultados proporcionados por los materiales sintetizados en esta tesis doctoral están en línea o incluso son superiores respecto a los encontrados en la bibliografía para baterías de Mg y de Ca en medio acuoso. Los procedimientos de síntesis son simples, por lo que su escalado sería factible tras la correspondiente optimización.
- La velocidad de pérdida de capacidad es un parámetro útil para describir y cuantificar la tendencia de la pérdida de capacidad de un material en un ciclo determinado. Aporta información adicional y complementaria a la información proporcionada por los valores de retención de la capacidad.

7.7. Bibliografía

- [1] K. Edström, R. Dominko, M. Fichtner, S. Perraud, J. M. Tarascon, *Inventing the Batteries of the Future - Research Needs and Future Actions*, **2019**.
- [2] J. Li, C. Arbizzani, S. Kjelstrup, J. Xiao, Y. Xia, Y. Yu, Y. Yang, I. Belharouak, T. Zawodzinski, S. T. Myung, R. Raccichini, S. Passerini, *J. Power Sources* **2020**, *452*, 227824.
- [3] M. Cabello, R. Alcántara, F. Nacimiento, G. Ortiz, P. Lavela, J. L. Tirado, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8728.
- [4] S. Tao, W. Huang, Y. Liu, S. Chen, B. Qian, L. Song, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8210.
- [5] H. Zhang, K. Ye, S. Shao, X. Wang, K. Cheng, X. Xiao, G. Wang, D. Cao, *Electrochim. Acta* **2017**, *229*, 371.
- [6] G. Liu, Q. Chi, Y. Zhang, Q. Chen, C. Zhang, K. Zhu, D. Cao, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9474.
- [7] H. Zhang, D. Cao, X. Bai, *J. Power Sources* **2019**, *444*, 227299.
- [8] K. W. Nam, S. Kim, S. Lee, M. Salama, I. Shterenberg, Y. Gofer, J. S. Kim, E. Yang, C. S. Park, J. S. Kim, S. S. Lee, W. S. Chang, S. G. Doo, Y. N. Jo, Y. Jung, D. Aurbach, J. W. Choi, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4071.
- [9] S. T. Taleghani, B. Marcos, K. Zaghib, G. Lantagne, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, E3179.
- [10] T. Gao, G. Yang, B. Yang, Y. Dai, *J. Alloys Compd.* **2016**, *680*, 694.
- [11] S. C. Lim, J. Lee, H. H. Kwak, J. W. Heo, M. S. Chae, D. Ahn, Y. H. Jang, H. Lee, S. T. Hong, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7668.
- [12] R. Wang, S. Boyd, P. V. Bonnesen, V. Augustyn, *J. Power Sources* **2020**, *477*, 229015.
- [13] J. Yin, A. B. Brady, E. S. Takeuchi, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3665.
- [14] Q. An, Y. Li, H. D. Yoo, S. Chen, Q. Ru, L. Mai, Y. Yao, *Nano Energy* **2015**, *18*, 265.
- [15] L. Zhou, Q. Liu, Z. Zhang, K. Zhang, F. Xiong, S. Tan, Q. An, Y. M. Kang, Z. Zhou, L. Mai, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801984.
- [16] D. Muthuraj, S. Mitra, *Mater. Res. Bull.* **2018**, *101*, 167.
- [17] H. D. Yoo, Y. Liang, H. Dong, J. Lin, H. Wang, Y. Liu, L. Ma, T. Wu, Y. Li, Q. Ru, Y. Jing, Q. An, W. Zhou, J. Guo, J. Lu, S. T. Pantelides, X. Qian, Y. Yao, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 339.
- [18] J. Hyung, J. W. Heo, S. T. Hong, *J. Power Sources* **2018**, *390*, 127.
- [19] L. Liu, Y. C. Wu, P. Rozier, P. L. Taberna, P. Simon, *Research* **2019**, *1*, 1.
- [20] C. Lee, S. K. Jeong, *Electrochim. Acta* **2018**, *265*, 430.

Conclusiones

Las conclusiones generales extraídas de esta tesis doctoral son las siguientes:

- El método Pechini es un método eficaz para sintetizar materiales basados en óxidos de manganeso en el contexto de las baterías de magnesio y las de calcio, obteniéndose, en función de la temperatura del tratamiento térmico, partículas nanométricas o micrométricas.
- La utilización de técnicas acopladas como la espectroelectroquímica UV-vis y la espectroelectroquímica Raman nos permiten obtener información de distinta naturaleza de manera simultánea. La espectroelectroquímica UV-vis permite seguir y estudiar, para los materiales que son electrocromicos, sus estados redox y sus propiedades electroquímicas como, por ejemplo, la ventana de estabilidad. La espectroelectroquímica Raman es una técnica eficaz para observar la evolución estructural de un material con el potencial en función del número de ciclos de carga-descarga.
- La técnica XPS proporciona información acerca del entorno químico y del estado de oxidación de los diferentes elementos que componen un material. La realización de un decapado mediante bombardeo con iones Ar^+ permite verificar la incorporación de los iones metálicos y obtener información acerca del tipo de mecanismo que prevalece. Para los materiales estudiados, la transición Mn 2p permite estudiar la evolución del estado de oxidación del Mn y la transición O 1s, la coinserción de agua. La deconvolución de estas señales permite obtener información cuantitativa sobre las diferentes especies de manganeso y de oxígeno presentes en el material cuando éste se carga o se descarga.
- En contacto con una disolución acuosa de $Mg(NO_3)_2$, la coinserción de agua en los materiales $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$, $CaMn_{1.65}O_{4\pm\delta}$ y $H_{3.96}Mg_{0.017}MnO_{4\pm\delta}\cdot nH_2O$ (HMMO) es bastante reversible, mientras que parece ser irreversible en el caso de Mg_2MnO_4 . El resultado de la coinserción de H_2O es la hidroxilación de la estructura. En presencia del electrolito de calcio no se observan indicios claros de la coinserción de agua en los materiales $Mg_{0.85}Mn_2O_{4\pm\delta}$ y $CaMn_{1.65}O_{4\pm\delta}$.
- La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica útil para observar la evolución de un sistema con los ciclos sucesivos y para comparar parámetros característicos como, por ejemplo, la resistencia a la transferencia de carga en distintos medios. El HMMO presenta, para la inserción-desinserción de magnesio, valores mucho más bajos de resistencia a la transferencia de carga en medio acuoso que en medio orgánico. Valores bajos de resistencia a la transferencia de carga se traducen en mejores características en cuanto a capacidad específica, reversibilidad y cinética de reacción.

- El ciclado electroquímico en medio acuoso de los óxidos de manganeso estudiados provoca un cambio de las partículas hacia una morfología laminar, que depende ligeramente del electrolito empleado. Sin embargo, en el medio orgánico húmedo no se produce este cambio morfológico de manera apreciable.
- Una característica de los materiales estudiados es que presentan, por lo general, procesos de activación en medio acuoso, cuya duración depende de la velocidad de carga-descarga empleada. Estos procesos se producen como consecuencia de la evolución morfológica y estructural de los materiales cuando se someten a ciclos de carga-descarga. En concreto, se ha observado que los materiales $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$ y $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$ evolucionan a una estructura tipo birnesita en el estado oxidado y que la estructura original de estos materiales no parece recuperarse en el transcurso del ciclado.
- Los resultados XPS muestran que, en medio acuoso, tiene lugar la inserción-desinserción de magnesio y calcio en los materiales sintetizados. Se ha comprobado que la inserción de Mg en $\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$, $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$ y $\text{H}_{3.96}\text{Mg}_{0.017}\text{MnO}_{4\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ se produce en mayor medida que la inserción de Ca.
- La inserción de un catión de mayor radio iónico (Ca) que el catión inicial de la estructura huésped ($\text{Mg}_{0.85}\text{Mn}_2\text{O}_{4\pm\delta}$) parece perjudicar a su estabilidad, al contrario de lo que ocurre cuando se inserta un catión más pequeño (Mg) que el catión inicial de la estructura huésped ($\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$).
- Los óxidos de manganeso estudiados tienen mejores características como materiales catódicos para las baterías acuosas de magnesio que para las de calcio. El material $\text{H}_{3.96}\text{Mg}_{0.017}\text{MnO}_{4\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ es el que ha proporcionado mayores valores de capacidad específica a 0.1 mA para las baterías acuosas de magnesio y de calcio, 212 y 251 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. El material para el que se han obtenido mejores retenciones de capacidad como cátodo para las baterías acuosas de magnesio y para las de calcio es el $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$.
- Los procedimientos de síntesis empleados en la tesis son simples, por lo que su escalado es factible tras la correspondiente optimización. En las baterías de magnesio se espera que el margen de mejora tras la optimización sea amplio, especialmente en el caso del $\text{H}_{3.96}\text{Mg}_{0.017}\text{MnO}_{4\pm\delta}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- Los resultados proporcionados por los materiales estudiados en esta tesis doctoral en términos de capacidad específica, retención de la capacidad y cinética de carga-

descarga, son similares o incluso superiores a los encontrados en la bibliografía para baterías de Mg y para baterías de Ca en medio acuoso.

- La velocidad de pérdida de capacidad es un parámetro útil para describir y cuantificar la tendencia del valor de capacidad de un material en un ciclo determinado. Aporta información adicional y complementaria a la información proporcionada por los valores de retención de la capacidad. Además, se puede tabular fácilmente.

Las conclusiones específicas extraídas de esta tesis doctoral son las siguientes:

Capítulo 3

- La optimización de la espinela MgMn_2O_4 se ha realizado modificando la estructura con Co o Ni y utilizando sustratos carbonosos de distinto tipo. La modificación con cobalto ($\text{MgCo}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$) o con níquel ($\text{MgNi}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_4$) produce una mejora en la reversibilidad y una mayor retención de la capacidad, aunque la capacidad obtenida es inferior a la del MgMn_2O_4 . En general, los sustratos carbonosos mejoran la reversibilidad, la capacidad específica y la retención de la capacidad en comparación con el titanio.

Capítulo 4

- De los óxidos basados en calcio y manganeso (Ca-400, Ca-500 y Ca-800), el que proporciona mejor comportamiento electroquímico para las baterías acuosas de magnesio en términos de activación y retención de la capacidad es el Ca-400, que posee una estructura marokita de muy baja cristalinidad y una estequiometría $\text{CaMn}_{1.65}\text{O}_{4\pm\delta}$. Para las baterías acuosas de calcio, el material que proporciona mejor retención de la capacidad es el Ca-500 ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ de baja cristalinidad).
- La capacidad máxima proporcionada por la marokita de muy baja cristalinidad es de $140 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el electrolito de calcio y de $100 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ en el de magnesio a 0.1 mA .

Capítulo 5

- El tratamiento del Mg_2MnO_4 (MMO) en ácido clorhídrico induce un intercambio de los iones magnesio por protones, llegando a una estequiometría $\text{H}_{3.96}\text{Mg}_{0.017}\text{MnO}_{4\pm\delta}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (HMMO) tras 96 horas de tratamiento.

- El HMMO es mejor candidato que el MMO para las baterías acuosas de magnesio debido a que la cinética del proceso de inserción-desinserción de Mg es más rápida y las capacidades específicas son mayores. Las capacidades máximas proporcionadas por el HMMO son de $212 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.1 mA y de $177 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.5 mA .
- La respuesta del HMMO como cátodo para las baterías de magnesio es mejor en medio acuoso que en medio orgánico húmedo. En este último, no hay evidencia de una inserción eficiente del magnesio.

Capítulo 6

- El Mn_2O_3 cristaliza en forma de microcubos porosos compactos mediante el método de depósito en baño químico sobre las superficies del acero inoxidable o del vidrio conductor (FTO).
- La inserción-desinserción de los iones magnesio y calcio en Mn_2O_3 se produce en medio acuoso independientemente del anión presente en el electrolito.
- El Mn_2O_3 presenta un comportamiento menos reversible frente a la inserción-desinserción de magnesio en el electrolito orgánico estudiado ($0.5 \text{ M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$) que en los electrolitos acuosos.

Lista de abreviaturas y símbolos

A	Área geométrica del electrodo (cm ² ; m ²)
A	Absorbancia
a_i	Actividad de la especie i
aq	Acuoso
Al/C	Aluminio recubierto con carbono
AN	Acetonitrilo
APC	AlCl ₃ +PhMgCl
BMPMC	Cloruro de 2-terc-butil-4-metilfenolatomagnesio
C	Capacidad (C; A·s)
Ca-400	CaMn _{1.65} O _{4±δ}
Ca-500	CaMn _{1.6} O _{4±δ}
Ca-800	CaMn _{1.6} O _{4±δ}
C rate	Velocidad C de carga/descarga
c_i	Concentración de la especie i (mol·m ⁻³ ; mol·dm ⁻³)
C _{dc}	Capacidad de la doble capa (F)
CE	Contraelectrodo
Col.	Colaboradores
CPE	Elemento de fase constante
C ₄ mpyr	1-butil-1-metilpirrolidinio
CV	Voltagrama cíclico
d_{hkl}	Distancia interlaminar (m; nm)
D_i	Coeficiente de difusión de la especie i (m ² ·s ⁻¹ ; cm ² ·s ⁻¹)
DBPMC	Cloruro de 2,6-di-terc-butil-fenolatomagnesio
DC	Corriente continua
DEC	Carbonato de dietilo
DEGDME	Dimetiléter de dietilenglicol (<i>diglyme</i>)
2G	<i>Diglyme</i>
3G	<i>Triglyme</i>
4G	<i>Tetraglyme</i>
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DMBQ	2,5-dimetoxi-1,4-benzoquinona
DMC	Carbonato de dimetilo
DME	Dimetoxietano
DMM	Dimetiléter de dipropilenglicol
DoD	Profundidad de descarga
DRX	Difracción de rayos X
E	Potencial (V)
E°	Potencial estándar (V)

E_b	Energía de ligadura (J, eV)
E_c	Energía cinética (J, eV)
E_{anodo}	Potencial del ánodo (V)
E_{catodo}	Potencial del cátodo (V)
E_{eq}	Potencial de equilibrio (V)
$E_{j \neq 0}$	Potencial cuando circula corriente (V)
EC	Eficiencia culómbica
en	Etilendiamina
EC	Carbonato de etileno
EDS/EDX	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
EMC	Carbonato de etilo y metilo
EMIMCl	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
EMF	Fuerza electromotriz
EPFL	<i>École Polytechnique Fédérale de Lausanne</i>
F	Constante de Faraday (96485 C·mol ⁻¹)
FE-SEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FRA	Analizador de respuesta en frecuencia (<i>Frequency Response Analyzer</i>)
FTIRS	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
Gen	Generación
HAADF	Obtención de imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo
HE-NMC	Material NMC de alta energía
HMDS	Hexametildisilazida
HMMO	H _{3.96} Mg _{0.017} MnO _{4±δ} ·xH ₂ O
HFP	Hexafluoropropileno
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
HVS	Nanotorre hexagonal VS ₂
I	Corriente (A, mA)
I_0	Intensidad de la radiación incidente (W·m ⁻²)
I_t	Intensidad de la radiación transmitida (W·m ⁻²)
Im	Imidazol
IR	Infrarrojo
j	Densidad de corriente (mA·cm ⁻² ; A·m ⁻²)
j_a	Densidad de corriente anódica (mA·cm ⁻² ; A·m ⁻²)
j_c	Densidad de corriente catódica (mA·cm ⁻² ; A·m ⁻²)
j_0	Densidad de corriente de intercambio (mA·cm ⁻² ; A·m ⁻²)
$j_{lim,i}$	Densidad de corriente límite de la especie i (mA·cm ⁻² ; A·m ⁻²)
J_i	Flujo de masa de la especie i (mol·m ⁻² ·s ⁻¹)
J_F	Densidad de corriente Farádica (mA·cm ⁻² ; A·m ⁻²)
k^0	Constante de velocidad en condiciones estándar (cm·s ⁻¹ ; m·s ⁻¹)
k_A	Constante de velocidad para el proceso catódico (cm·s ⁻¹ ; m·s ⁻¹)
k_B	Constante de velocidad para el proceso anódico (cm·s ⁻¹ ; m·s ⁻¹)

LIBs	Baterías de ion litio
Li(BETI)	bis[(pentafluoroetil)sulfonil]imida de litio
LIPON	Oxinitruro de fósforo y litio
LFP	LiFePO ₄
MACC	MgCl ₂ +AlCl ₃
MAS NMR	Resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico
Mes ₃ B	Tris(3,5-dimetilfenil)borano
MMO	Mg _{2.02} MnO ₄
NCA	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂
NMC	Li-Ni-Mn-Co-O ₂
NMC 111	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂
NMC 622	LiNi _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} O ₂
NMC 811	LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂
NMR	Resonancia magnética nuclear
NMP	N-metil-2-pirrolidona
PAQ	Poliantraquinona
PC	Carbonato de propileno
PITT	Técnica de valoración intermitente potenciodinámica
PMC	Cloruro de fenilmagnesio
PNDIE	Poli[N,N'-(etano-1,2-diil)-1,4,5,8-naftalenotetracarboxiimida]
PPMDA	Polidianhídrido piromelítico
PVDF	Fluoruro de polivinilideno
Q_{des}	Carga intercambiada en la descarga (C)
Q_{car}	Carga intercambiada en la carga (C)
R	Constante de los gases (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
R	Resistencia eléctrica (Ω)
R _e	Resistencia del electrolito (Ω)
R _{tc}	Resistencia a la transferencia de carga (Ω)
RE	Electrodo de referencia
rGO	Óxido de grafeno reducido
rpm	Revoluciones por minuto
SAE	Sistema de almacenamiento de energía
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno
SS	Acero inoxidable
SSTTI	Servicios Técnicos de Investigación
STEM	Microscopía electrónica de transmisión de barrido
T	Temperatura (°C)
t	Tiempo (s)
T.A.	Temperatura Ambiente (°C)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

TFSI	Bis(trifluorometilsulfonil)imida
TG	Termogravimetría
THF	Tetrahidrofurano
TMSB	tris(trimetilsilil)borato
UV-vis	Ultravioleta visible
W	Energía (J, W·h)
W	Impedancia de Warburg (Ω)
XANES	Espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
z_i	Número de carga de la especie i
Z	Impedancia
Z'	Parte real de la impedancia (Ω)
Z''	Parte imaginaria de la impedancia (Ω)
ZEBRA	<i>Zero Emission Battery Research Activity</i>
ΔE	Perturbación del potencial (V)
ΔI	Perturbación de la corriente (A)
ΔG_r	Energía de Gibbs molar de reacción ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\phi(x)$	Potencial de Galvani en la posición (x) (V)
ϕ_S	Potencial de Galvani en el seno de la disolución (V)
μ_i	Potencial químico de la especie i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
μ_i°	Potencial químico estándar de la especie i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
n_e	Número de electrones intercambiados
v	Velocidad de reacción por unidad de área ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
v_i	Coefficiente estequiométrico de la especie i
v	Módulo de la velocidad ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
δ	Espesor de la capa de difusión (m)
η	Sobrepotencial (V)
η_{an}	Sobrepotencial anódico (V)
η_{cat}	Sobrepotencial catódico (V)
V_{car}	Voltaje de carga (V)
V_{des}	Voltaje de descarga (V)
V_{eq}	Voltaje de equilibrio (V)
β	Factor de simetría
ϵ_r	Constante dieléctrica
ϵ_0	Permitividad en el vacío ($8.854\cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$)
d	Distancia de Helmholtz (m)
k	Conductividad específica ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
u_i	Movilidad de la especie i ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}$)
Λ	Conductividad molar ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
Λ^∞	Conductividad molar a dilución infinita ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
λ_+	Conductividad iónica molar del catión ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)

λ_-	Conductividad iónica molar del anión ($\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
λ	Longitud de onda (m; nm)
t_i	Número de transporte de la especie i

Contribuciones científicas

Los resultados mostrados en esta tesis doctoral han dado lugar, por el momento, a 4 manuscritos publicados o en fase de preparación:

- C. Miralles, R. Gómez, *Proving insertion of Mg in Mn₂O₃ electrodes through a spectroelectrochemical study*, *Electrochem. Commun.*, 2019, 106, 106512.
- C. Miralles, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, *Unraveling the phase transition behavior of MgMn₂O₄ electrodes for their use in rechargeable magnesium batteries*. En preparación.
- C. Miralles, T. Lana-Villareal, R. Gómez, *Comparison between the insertion of Mg and Ca in amorphous marokite for their use in rechargeable aqueous magnesium and calcium batteries*. En preparación.
- C. Miralles, R. Gómez, R. Alcántara, *Cathodes based on acid-treated Mg₂MnO₄ for aqueous magnesium batteries*. En preparación.

Contribuciones a congresos:

- Asistencia y participación en las “XIV Jornadas Científicas del instituto Universitario de Materiales (IUMA)” organizadas por dicho instituto los días 18 y 19 de enero de 2018. La participación se realizó con la presentación de un póster titulado “*Proving insertion of Mg in Mn₂O₃ electrodes through a spectroelectrochemical study*”. Autores: C. Miralles, R. Gómez.
- Asistencia y participación en las “XV Jornadas Científicas del instituto Universitario de Materiales (IUMA)” organizadas por dicho instituto los días 23, 24 y 25 de enero de 2019. La participación se realizó con la presentación de un póster titulado “Estudio de la evolución estructural y morfológica de MgMn₂O₄ inducida por la inserción de iones Mg²⁺”. Autores: C. Miralles, R. Gómez.
- Asistencia y participación online en las “XVII Jornadas Científicas del instituto Universitario de Materiales (IUMA)” organizadas por dicho instituto los días 3 y 4 de junio de 2021. La participación se realizó con la presentación de un póster titulado “Manganese based cathode materials for magnesium batteries”. Autores: C. Miralles, R. Gómez.

