

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DESARROLLO DE NUEVOS ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS PARA
BATERÍAS RECARGABLES TIPO ION SODIO Y SU USO POTENCIAL EN EL
ALMACENAMIENTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

POR

JESÚS GUZMÁN TORRES

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

2020

**DESARROLLO DE NUEVOS ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS PARA
BATERÍAS RECARGABLES TIPO ION—SODIO Y SU USO POTENCIAL EN
EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

Aprobación de la Tesis:



DR. EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES

Presidente



DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ

Secretario



DR. THELMA SERRANO QUEZADA

Vocal



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Posgrado

**DESARROLLO DE NUEVOS ELECTRÓLITOS POLIMÉRICOS PARA
BATERÍAS RECARGABLES TIPO ION—SODIO Y SU USO POTENCIAL EN
EL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

Revisión de la Tesis:



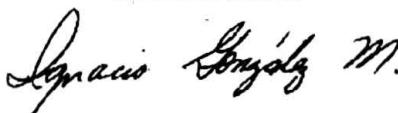
DR. EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES

Asesor



DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ

Co-Asesor interno



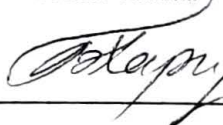
DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

Co-Asesor externo



DRA. THELMA SERRANO QUEZADA

Comité Tutorial



DR. BORIS I. KHARISOV

Comité Tutorial



DR. LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ

Comité Tutorial



DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada, número de becario 888794, a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones y equipos prestadas para realizar ésta tesis, así como a la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa por permitirme realizar una estancia de investigación por un lapso de tres meses.

DEDICATORIAS

Primero que nada y que todo a Dios por la bendición de poder vivir. Segundo a mis padres por darme la vida, su mayor regalo, así como todas sus enseñanzas muchas gracias papá Raymundo Guzmán Del Ángel, muchas gracias mamá María Luisa Torres Gutiérrez y se los digo sin ustedes no sería absolutamente nada posible. También a mis hermanos, mis ejemplos a seguir después de mis padres, a ti hermanita Nora Angelica Guzmán Torres, a ti hermano Luis Raymundo Guzmán Torres mejor familia no pude tener sin sus consejos, sin su enseñanza, su ayuda y por supuesto su amor que por siempre nos acompañara. Dios bendiga a la familia Guzmán Torres.

A la que es la pieza clave del hombre que soy y quiero seguir siendo, a ti tesoro Eliana Jemima Rangel Heredia muchas gracias por tu paciencia, por tu amor, por todo lo que me has enseñado, tu valor en mi vida es infinito.

A los hermanos y hermanas que Dios me dio, aquella familia que me fue posible elegir, a mis amigos y amigas (ustedes saben bien quienes son) de verdad muchísimas gracias a cada uno de los participantes directa e indirectamente son parte importante en mi vida personal y profesional, se los dedico a todos y todas ustedes. Dios los bendiga siempre.

Y no se me pueden olvidar los guías de estudio, a los que no siempre les dan las gracias, hablo de todos los maestros y maestras que me han ayudado a formarme profesionalmente sería egoísta solo mencionar algunos porque a todos les aprendí sus mejores conocimientos y por absolutamente todo les doy muchísimas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Baterías recargables.....	2
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1 Batería tipo ion litio.....	4
2.2 Batería tipo ion sodio.....	6
2.3 Ánodo.....	7
2.4 Cátodo.....	8
2.4.1 Eldfelita.....	9
2.5 Electrólito.....	9
2.6 Sistemas binarios.....	10
2.7 Interacción entre polímeros y sales.....	11
2.8 Interacción entre polímeros y ILs.....	12
2.9 Sistemas ternarios.....	13
2.9.1 Electrolito polimérico en gel.....	14
3. JUSTIFICACIÓN.....	16
4. HIPOTESIS.....	16
5. OBJETIVOS.....	17
5.1 Objetivo general.....	17
5.2 Objetivos específicos.....	17
6. MATERIALES Y METODOS.....	18
6.1 Síntesis del líquido iónico M₃STFSI.....	18

6.2 Preparación de las membranas electrolíticas poliméricas con sistema ternario $M_3STFSI/NaClO_4/PEO$	18
6.3 Síntesis del cátodo Eldfelita $NaFe(SO_4)_2$	19
6.4 Preparación del cátodo y ensamble de las celdas	20
6.5 Técnicas de caracterización.....	20
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
7.1 Caracterización del IL M_3STFSI	22
7.2 Caracterización de las PEM.....	23
7.3 Caracterización del cátodo Eldfelita $NaFe(SO_4)_2$	38
7.4 Número de transferencia.....	40
7.5 Estabilidad electroquímica.....	41
7.6 Desempeño electroquímico.....	43
8. CONCLUSIONES	45
9. REFERENCIAS.....	47

LISTA DE TABLAS

Título	Página
Tabla 1. Comparación entre las tecnologías actuales de las baterías.....	9
Tabla 2. Disposición de los residuos generados.....	21
Tabla 3. Relación molar y en % en peso de las PEM.....	23
Tabla 4. Resultados de la caracterización por DSC y EIS.....	32
Tabla 5. Comparación de las conductividades reportadas a 25°C vs el trabajo actual.....	33

LISTA DE FIGURAS

Título	Página
Figura 1. Gráfico de Ragone (potencia específica versus energía específica) para varios dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica.....	5
Figura 2. Distribución global de reservas de material crítico de batería de iones de litio.....	7
Figura 3. a) Coordinación de iones Li^+ , b) polímeros activos (por ejemplo, PEO) c) mecanismos de transporte en electrólitos de polímeros binarios basados en PEO. La coordinación de iones Li^+ en electrólitos de polímeros ternarios que contienen d) polímeros inactivos.....	12
Figura 4. Prueba de flexión de la membrana CP-2 antes y después de la hinchazón.....	15
Figura 5. Metodología usada para la preparación de las PEM.....	19
Figura 6. Metodología usada para la preparación del cátodo Eldfelita $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$	20
Figura 7. XRD de M_3SI , LiTFSI y M_3STFSI	22
Figura 8. Espectro RAMAN de M_3SI , LiTFSI y M_3STFSI	23
Figura 9. Diagrama ternario en % Peso de las PEM.....	23
Figura 10. A) Espectro FTIR de los precursores de las PEM, B) Espectro FTIR de $\text{M}_1\text{-M}_3$ (alto contenido polimérico), C) Espectro FTIR de $\text{M}_4\text{-M}_6$ (medio contenido polimérico) y D) Espectro FTIR de $\text{M}_7\text{-M}_9$ (bajo contenido polimérico).....	25
Figura 11. A) XRD de precursores de las PEM, B) XRD de $\text{M}_1\text{-M}_3$ (alto contenido polimérico), C) XRD de $\text{M}_4\text{-M}_6$ (medio contenido polimérico) y D) XRD de $\text{M}_7\text{-M}_9$ (bajo contenido polimérico).....	27

Figura 12. A) Espectro RAMAN de los precursores de las PEMs, B) Espectro RAMAN de M ₁ -M ₃ (alto contenido polimérico), C) Espectro RAMAN de M ₄ -M ₆ (medio contenido polimérico) y D) Espectro RAMAN de M ₇ -M ₉ (bajo contenido polimérico).....	29
Figura 13. DSC de las 9 mezclas (M ₁ ,M ₂ ,M ₃ ...M ₉) de las PEMs.....	30
Figura 14. Ejemplo de un gráfico tipo Nyquist obtenido de la M3 a 99°C.....	31
Figura 15. Conductividad iónica dependiente de la temperatura de las PEM.....	34
Figura 16. Microscopías ópticas de precursores y membranas electrolíticas poliméricas tal es el caso de A) PEO, B) NaClO ₄ , C) M ₃ STFSI, D) PEM1, E) PEM2, F) PEM3, G) PEM4, H) PEM5, I) PEM6, J) PEM7, K) PEM8 y L) PEM9.....	36
Figura 17. SEM de barrido de precursores y de las PEM tal es el caso de A) PEO, B) NaClO ₄ , C) M ₃ STFSI, D) PEM1, E) PEM2, F) PEM3, G) PEM4, H) PEM5, I) PEM6, J) PEM7, K) PEM8 y L) PEM9.....	37
Figura 18. XRD de NaFe(SO ₄) ₂	38
Figura 19. Imágenes SEM a),b),c) y d) de la Eldfelita.....	39
Figura 20. A) Curva cronoamperométrica a un voltaje aplicado de 0.1V para una celda con la configuración SS PEM 3 SS, B) Curva cronoamperométrica a un voltaje aplicado de 0.1V para una celda con la configuración Na PEM 3 Na y C) Grafico tipo Nyquist antes y después de la polarización.....	41
Figura 21. A) Voltamperometría cíclica de la celda con configuración SS PEM 3 SS a una velocidad de 5 mV/s y B) Voltamograma de barrido lineal obtenido a una velocidad de 10 mV/s en una celda con configuración Na PEM 3 SS.....	42
Figura 22. Voltamograma cíclico de a) 3-0.5 Volts y b) 0.5-3 Volts.....	43
Figura 23. Perfiles de carga y descarga de baterías de sodio, Na/PEM/NaFe(SO ₄) ₂ a diferentes velocidades de C.....	44

Figura 24. A) Capacidad específica a diferentes velocidades de C y B) Ciclado profundo a C/10.....44

1. INTRODUCCIÓN

Las necesidades vinculadas con el desarrollo tecnológico como son la portabilidad y alto desempeño de los dispositivos electrónicos han promovido la investigación y el desarrollo de nuevas formas de almacenamiento y suministro de energía. La mejora o perfeccionamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía permitirá abordar uno de los retos más importantes a los que nos enfrentamos en la actualidad, como es el disminuir nuestra dependencia a los combustibles fósiles, mediante el uso de materiales avanzados que permitan almacenar la electricidad producida a partir de energías renovables. Muchos grupos de investigación han intensificado la búsqueda de fuentes alternas de energía, tales como la energía solar, la energía eólica, la energía hidráulica, la nuclear o la química. En este último tipo de energía es en el que se fundamentan las baterías recargables.

En cuanto a las baterías de iones de Na, los problemas de seguridad pueden estar relacionados con la alta reactividad de los electrolitos líquidos orgánicos. Como los electrolitos líquidos orgánicos son volátiles, inflamables y altamente reactivos con el metal de sodio (Na), se produce la formación de dendrita de Na incluso más estricta que la formación de dendrita de litio (Li) ^[1-3].

Por lo tanto, el uso de electrolitos líquidos orgánicos no es adecuado para la aplicación en baterías secundarias de sodio a gran escala. Para mejoras adicionales en términos de confiabilidad y seguridad, se considera la investigación dirigida a reducir los riesgos de seguridad en las baterías de Na con el fin de desarrollar membranas electrolíticas poliméricas (PEM), con un buen rendimiento electroquímico, relativamente más seguras en comparación con los electrolitos líquidos orgánicos. Actualmente, se identifican varios tipos de polímeros en los cuales el óxido de polietileno (PEO) es el candidato más adecuado debido a las ventajas como la alta solubilidad de las sales inorgánicas, la excelente estabilidad química, la alta afinidad, las buenas propiedades mecánicas y la capacidad de disociación y formación de complejos. En estas

propiedades exóticas del polímero, los electrolitos de polímero sólido (SPE) a base de PEO los convierten en uno de los electrolitos más adecuados para baterías recargables (RB) [4]. La conductividad iónica de SPE a base de PEO a temperatura ambiente es muy baja. La baja conductividad iónica puede mejorarse agregando cargas inorgánicas o líquidos iónicos (ILs), que es un enfoque más reciente) [5,6].

1.1 Baterías recargables

El término “batería” se refiere a la disposición de varias celdas electroquímicas conectadas en serie o en paralelo con el objetivo de obtener el voltaje o la capacidad requeridos. Una celda electroquímica es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica por medio de reacciones redox. En el caso de las baterías recargables, las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo son eléctricamente reversibles.

Hasta la década de los 90's, las baterías recargables utilizadas principalmente en la industria electrónica eran las de Níquel-Cadmio (Ni-Cd). Las preocupaciones ambientales sobre el uso del cadmio promovieron la generación de alternativas, tales como las baterías Níquel-Hidruro Metálico (Ni-MH) y ion litio. Las baterías ion litio tienen claras ventajas sobre sus competidoras basadas en níquel: mayor capacidad y voltaje nominal que junto al menor peso de la batería da lugar a valores mayores de densidad de energía y de potencia [7].

2. ANTECEDENTES

La tecnología de almacenamiento de litio se ha convertido en una tecnología bien establecida para el sistema de almacenamiento de energía debido a su alta densidad de energía, su potencial redox y su rendimiento cíclico largo y muy eficiente [8,9]. Pero su alto costo, la baja abundancia de salmueras de litio y algunos problemas relacionados con la disponibilidad futura motivan a encontrar una alternativa al litio [10-12]. Las baterías de iones de sodio están ganando un mayor reconocimiento como dispositivos de almacenamiento de energía de bajo costo de próxima generación, porque el sodio ha atraído mucha atención debido a sus grandes ventajas como la gran abundancia de recursos geográficos, un costo menor (aproximadamente siete veces más bajo que el litio), suavidad y algunas propiedades químicas similares como alto potencial redox (- 2.7 V, es decir, 0.3 V por encima de la de Li), ionicidad y reactividad electroquímica entre los elementos Li y Na [13-16]. El tamaño del átomo de Na es un 55% mayor que el del átomo de Li; por lo tanto, solo unos pocos materiales hospedadores son adecuados para permitir la intercalación/desintercalación de Na. Es una tarea difícil encontrar materiales de electrodos adecuados con un espacio intersticial suficientemente grande para acomodar los iones Na y permitir la sodiación/desodiación rápidamente [17].

Recientemente, Jian-Fang Wu et al. [18] diseñaron electrolitos sólidos compuestos (CSE), es decir, PEO con partículas dispersas de Galio (Ga) dopado con $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ (NZTO) y un cátodo nanoestructurado de $\text{Na}_2\text{V}_3(\text{PO}_4)_3$ para ensamblar baterías debido a la alta conductividad del dopado NZTO y la cristalización suprimida de PEO, además de que los CSE poseen excelente estabilidad térmica y electroquímica, y son más resistentes a la penetración de las dendritas de sodio. Otro enfoque viable para mejorar la conductividad iónica es utilizar un plastificante líquido, como un líquido iónico (IL). Dado que ningún informe se centró en el uso del sistema SPE (PEO + Trifluorometanosulfonimida de sodio (NaTFSI)) basado en un IL en células de sodio completo que emplea

Na metálico como ánodo y $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ como cátodo está disponible, por lo tanto, se eligió un sistema ternario para el estudio. El IL cumple con todos los requisitos para ser proveedor de portadores de carga adicionales, además de actuar como plastificante y ofrecer una ventana de alto potencial electroquímico ^[19]. Por lo tanto, se espera que la incorporación de los ILs en la matriz del polímero (PEO) y el sistema de sal de polímero (PEO + NaTFSI) proporcione más flexibilidad a la cadena polimérica. Además, mejora las propiedades de transporte y electroquímicas (como el transporte de iones y la estabilidad electroquímica).

En vista de lo anterior, el presente trabajo informa sobre la preparación de SPEs iónicas (iones de sodio mediada por el IL) (PEO + 10% en peso de NaTFSI + x% en peso de IL 1-butil-3-metilimidazolio bis (trifluorometanosulfonil) imida (BMIMTFSI) donde $x = 0-40$.) Y óxido de cobalto de sodio ($\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$), material para el cátodo mediante el uso de la técnica de colado en solución y el método de reacción en estado sólido respectivamente. El SPE se basa en el polímero PEO, la sal NaTFSI y el IL BMIMTFSI. Estas mezclas IL-SPE preparadas se optimizaron mediante la realización de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), cronoamperometría (CA) y voltamperometría de barrido lineal (LSV) y voltamperometría cíclica (CV) para conocer su comportamiento térmico y electroquímico. La técnica CA se ha utilizado para conocer el rendimiento electroquímico de la celda $\text{Na}/\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ a temperatura ambiente utilizando la mezcla IL-SPE optimizadas para la aplicación de baterías de sodio.

2.1 Batería tipo ion litio

En 1993 la empresa Sony desarrolló la primera patente de baterías de ión litio y las comercializó. Las baterías de ión litio trabajan con un voltaje del orden de 4V con energías específicas en el intervalo entre 100 Whkg^{-1} y 150 Whkg^{-1} . Tienen en promedio un tiempo de vida útil entre 300 y 1000 ciclos de carga/descarga. En estas baterías, el litio aparece en su forma iónica moviéndose desde el ánodo al cátodo a través del electrolito durante la descarga y en sentido inverso, desde el cátodo al ánodo, durante el proceso de carga. Sus propiedades como la

ligereza de sus componentes, su elevada capacidad energética (Figura 1) y resistencia a la descarga, junto con el bajo efecto de memoria que sufren o su capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración, han originado que éste dispositivo predomine en aplicaciones de la industria electrónica de gran consumo de baja potencia: teléfonos móviles, agendas electrónicas, ordenadores portátiles y lectores de música [20,21].

La investigación en el campo de las baterías recargables está focalizada en el desarrollo de sistemas con densidad de potencia y energía cada vez mayores y vidas más largas; el objetivo de la investigación es el uso de baterías ion litio como fuente de energía para vehículos híbridos (HEV) o totalmente eléctricos (EV) [22].

Con este propósito se ha invertido un gran esfuerzo en los últimos años para desarrollar nuevos materiales para electrodos positivos (óxidos, fosfatos), electrodos negativos (diferentes tipos de carbones, aleaciones, etc.), separadores y electrolitos (ILs, electrolitos poliméricos, sólidos inorgánicos).

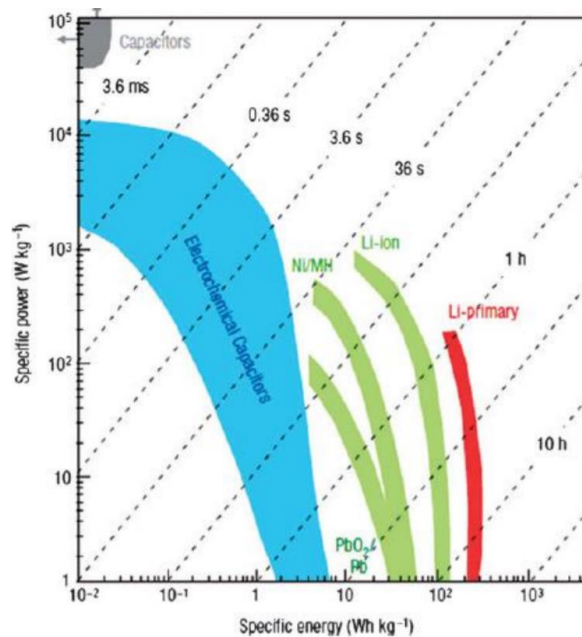


Figura 1. Gráfico de Ragone (potencia específica versus energía específica) para varios dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica [23].

2.2 Batería tipo ion sodio

En los últimos años, las baterías de iones de sodio han ganado en todo el mundo interés como una de las alternativas más prometedoras para baterías de iones de litio debido a sus méritos únicos ^[24], incluyendo abundantes recursos, bajo costo de los materiales que contienen sodio y un principio de funcionamiento idéntico a las baterías de ion litio ^[25,26] que están en todas partes, pero que tienen abundancia limitada, sin duda, las baterías recargables de ion sodio serán la solución próxima a éste problema. Sin embargo, están lejos de tener un desempeño óptimo, por lo cual se requiere mejores electrodos y electrolitos ^[27]. Dado que actualmente la energía eléctrica es producida primordialmente por la industria termoeléctrica es más que necesario visualizar la producción de energía renovable. Para lo cual, el gobierno de la República Mexicana ha emanado el Plan Nacional de Desarrollo ^[28] donde se hace mención que las tecnologías de generación que utilicen fuentes renovables de energía deberán contribuir para enfrentar los retos en materia de diversificación y seguridad energética. Existen diversos tipos de energías renovables, en México se ha encontrado con un mayor potencial en la biomasa, la geotérmica, la eólica y la fotovoltaica, siendo estas dos últimas del tipo intermitente, esto es que funcionan cuando la fuente de energía primaria (aire o sol) aparecen solo a ciertas horas del día. Es por esto que surge la necesidad de crear sistemas más eficientes de almacenamiento de energía las 24 horas. Las baterías recargables de ion litio son actualmente los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica más capaces que existen. Sin embargo, el metal litio es de abundancia limitada y segregada en pocos países tal y como se ve en la Figura 2 por lo cual es necesario explorar nuevos sistemas, como el de las baterías de ion sodio.

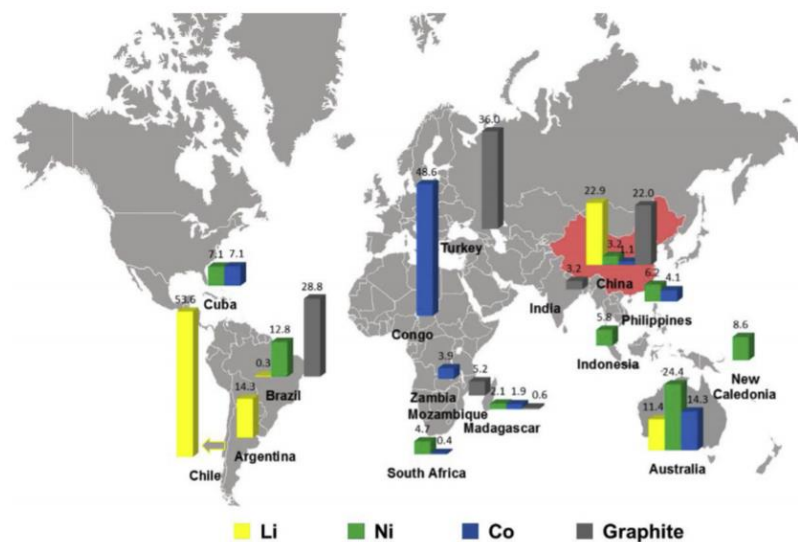


Figura 2. Distribución global de reservas de material crítico de batería de iones de litio. Nota: la longitud de la barra indica la fracción relativa de las reservas totales [29].

2.3 Ánodo

El ánodo es un electrodo en el que se produce una reacción de oxidación, mediante la cual un material, al perder electrones, incrementa su estado de oxidación. Faraday utilizó por primera vez el término, con el significado de “camino ascendente” pero referido exclusivamente al electrolito de una celda electroquímica.

El material anódico más ampliamente utilizado en las baterías recargables de ion sodio es el metal sodio, sin embargo, un trabajo en conjunto del Centro para la Nanociencia y Nanotecnología del Departamento de Química Aplicada de la Universidad Hebrea en Casali, la Universidad Tecnológica de Nanyang en Singapur y la Academia de Ciencia Rusa en Moscú están buscando una empresa interesada en la comercialización de un nuevo ánodo. Este ánodo está compuesto de grafeno y nanopartículas de estibina (SbH_3), llega a dar una capacidad de 730 mAh/g (duplicando la del grafito en las baterías de ion litio) y admite ciclos de carga de hasta 6C (recargas en tan solo 10 minutos) con una buena recuperación gracias a la gran movilidad que tienen los átomos de sodio

entre las nanopartículas de SbH_3 . El grafeno, como en anteriores ocasiones, asegura una buena conductividad y proporciona una estructura de sujeción para las nanopartículas.

Por el momento estas baterías de ion sodio son solo un prototipo que alcanzan una energía específica de 80 Wh/kg y una retención de aproximadamente 95% después de 50 ciclos. Aún queda mucho por mejorar, pero por la capacidad del ánodo esperan que con una optimización adecuada puedan superar en capacidad a las actuales baterías de ion litio, permitiendo cargas de tan solo 10 minutos y no depender del litio. Esos son los puntos fuertes de esta tecnología, poder triplicar la capacidad del ánodo y el uso de sodio en vez de litio. Por otra parte las cargas a 6C ya están al alcance de algunas baterías de ion litio (como son las de titanato de litio) la clave de ésta tecnología son uso de SbH_3 , por su bajo costo, pese a su toxicidad. En cualquier caso, es interesante disponer de alternativas ^[30].

2.4 Cátodo

Un cátodo es un electrodo que sufre una reacción de reducción ^[31], mediante la cual un material reduce su estado de oxidación al recibir electrones. Dentro de los grupos de investigación que existen actualmente, uno de ellos, el equipo de la Universidad de Stanford utiliza un cátodo de sal de sodio en el que los iones de sodio cargados positivamente están unidos a iones de mio-inositol cargados negativamente y un ánodo de fósforo, todos los materiales están en la naturaleza y de manera muy abundante. Los investigadores dicen que estudiaron las fuerzas a nivel atómico durante el trabajo y en cómo los iones de sodio se unen y se separan del cátodo, con el fin de mejorar el ciclo de carga-recarga. Al final, el cátodo de la batería de ion sodio tiene una capacidad reversible de 484 mAhg^{-1} , y una densidad de energía de 726 Whkg^{-1} . La eficiencia energética de las nuevas baterías, dicen, superar el 87% , y en cuanto al factor de costo, que también es muy importante, los investigadores afirman que estaría por debajo del 80% de lo que cuesta una batería de iones de litio con capacidad de almacenamiento equivalente. Es decir, a mismos términos de rendimiento entre una batería de

iones de sodio y una de ion litio la diferencia en precio sería descomunal. Esto se puede entender de mejor manera en la Tabla 1 [32].

2.4.1 Eldfelita

Se necesitan compuestos de inserción de Na económicos y benignos para el cátodo de una batería recargable de ion sodio. Muchos están disponibles para una batería de ion litio y pocos para una batería de ion sodio. La estructura estratificada de $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ contiene iones octaédricos de Na^+ y Fe^{3+} en los planos a y b que están unidos por polianiones de SO_4^- . Se ha demostrado que proporciona una reacción monofásica reversible a una tensión de aproximadamente 3.2 V en comparación con el sodio con una capacidad de 80 mAhg^{-1} a una velocidad de 0.1 C con una eficiencia coulombica cercana al 100%. La inserción de litio reversible en $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ es más rápida, pero la capacidad está limitada a 60 mAhg^{-1} . Las interacciones $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ normalmente dan un voltaje de inserción de dos fases en un material en capas. La presencia de un puente polianión entre las capas puede inhibir las interacciones $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ [33].

Tabla 1. Comparación entre las tecnologías actuales de las baterías

	Pb-ácido	Ion Litio	Ion Sodio
Costo del sistema (€/kWh)	145-430	430-860	<180
Energía específica (Wh/Kg)	75	75-200	120-140
Densidad energética (Wh/L)	50-80	200-33	210-260

2.5 Electrolito

Las baterías de tipo ion de sodio representan una alternativa a las de ion de litio. Varios grupos de investigación están desarrollando electrodos positivos [34] y negativos [35-37] y electrolitos a base de Na para baterías que funcionan a

temperatura ambiente o cerca de ella ^[38]. En cuanto a las baterías de ión litio, los problemas de seguridad pueden estar relacionados con la alta reactividad de los electrolitos líquidos, por lo que es preferible la elección de un electrolito sólido. Entre los electrolitos poliméricos, el PEO es el polímero huésped más estudiado debido a su buena conductividad iónica cuando se agrega con una sal ya sea de litio o sodio ^[39]. Hoy en día, se abre la discusión sobre el papel de los rellenos cerámicos (es decir, sílice, alúmina) en los complejos de sal de PEO. Algunos autores aseguran que tanto la conductividad iónica como el número de transferencia de muestras de sal de PEO aumentan con su adicción. El aumento de la conductividad está relacionado con las reacciones de la base ácida de Lewis entre el catión de la sal (es decir, Li o Na) y la superficie de la carga cerámica. Se espera que la trayectoria de alta conducción iónica ocurra cerca de la superficie cerámica ^[40-42]. Sin embargo, otros investigadores afirman que la adición de relleno cerámico a las membranas de PEO-sal solo tiene un efecto modesto sobre la conductividad ^[43], pero mejora las propiedades mecánicas de la muestra, por lo que es altamente deseable un aumento de la fracción actual debido al catión.

2.6 Sistemas binarios

Los polímeros pueden interactuar con sales, o con IL, o con ambos. Los IL interactúan a su vez con las sales de sodio. Explicar las interacciones binarias entre polímeros, sales de sodio y ILs es la base de una comprensión más profunda de los sistemas de electrolitos ternarios y más complejos. La incorporación del IL es un enfoque prometedor reciente adoptado para mejorar las propiedades mecánicas y electroquímicas. Básicamente, son sales fundidas con aniones grandes a temperatura ambiente y el anión voluminoso también apoya la disociación de la sal en una matriz polimérica que afecta las propiedades electroquímicas. Sobre la base de su composición, existen tres tipos de IL apróticos, próticos y de ion híbrido, y se utilizan para baterías de ion litio y sodio, para celdas de combustible y membranas a base de IL, respectivamente ^[44,45]. Otra ventaja interesante del IL es que el cambio en la estructura tanto del catión

como del anión de una manera muy extensa y moderna nos permite adaptar las propiedades de los ILs según las aplicaciones previstas ^[46]. La adición de ILs en el sistema de sales poliméricas también mejora el contacto interfacial de los electrodos con el electrolito y aumenta las propiedades del sistema.

2.7 Interacción entre polímeros y sales

Las interacciones entre polímeros puros y sales se han investigado y discutido desde el desarrollo de electrolitos poliméricos, principalmente con PEO como el polímero ^[47]. Se pueden distinguir dos casos: 1) la sal conductora se disuelve en el polímero (por ejemplo, PEO), y 2) la sal no se disuelve en el polímero. La solvatación iónica se produce, como en los sistemas líquidos, cuando la energía de la red de la sal conductora (A) y la energía cohesiva del polímero (B) se pueden compensar en exceso con la energía de solvatación del complejo polímero-ion resultante (C). Está claro que una sal conductora de baja energía reticular es favorable para que se produzca la complejación de iones. En el caso del litio, se trata de sales con grandes aniones "blandos" que deslocalizan la carga eléctrica. Cuando se pasa un cierto umbral para un polímero dado, la sal se disocia y el complejo se forma. Sin embargo, para comprender las interacciones es necesario que el electrolito de Olymer, una interacción demasiado fuerte es perjudicial ya que los cationes podrían verse obstaculizados para moverse, es decir, conducir la carga. En las mezclas de sal de PEO, las cadenas de polímero se enrollan helicoidalmente alrededor del catión de litio, que está coordinado por un número específico de átomos de oxígeno (4 a 5) que actúan como bases de Lewis ^[48]. Dependiendo de la composición, los aniones también se coordinan con Li^+ , especialmente con contenidos más altos de sal de litio ^[49]. La conducción de iones se produce cuando se rompe la coordinación con uno de los átomos de oxígeno y se lleva a cabo la coordinación con el siguiente sitio (Figura 3).

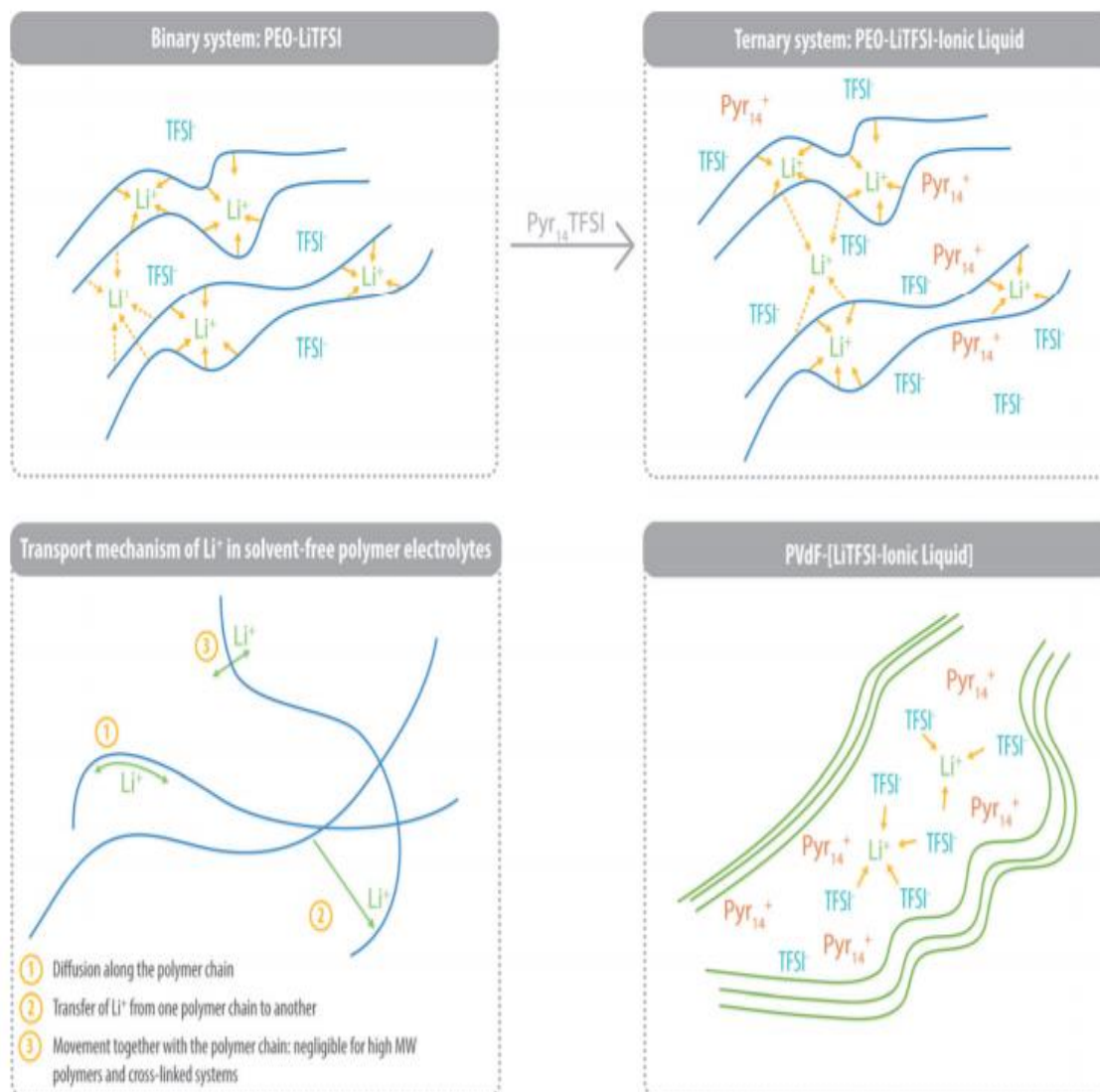


Figura 3. a) Coordinación de iones Li^+ , b) polímeros activos (por ejemplo, PEO) c) mecanismos de transporte en electrolitos de polímeros binarios basados en PEO. La coordinación de iones Li^+ en electrolitos de polímeros ternarios que contienen d) polímeros inactivos [50].

2.8 Interacción entre polímeros y ILs

Términos como "plastificación" o "plastificado" se encuentran con frecuencia en la literatura de electrolitos de polímeros. En química de polímeros, el término "plastificante" se usa para describir un compuesto que altera las propiedades, como la rigidez, la flexibilidad o la resistencia a los golpes, de un polímero [51].

En el campo de los electrolitos poliméricos, el término "plastificante" se usa a menudo para aditivos que disminuyen la temperatura de transición vítrea del polímero huésped y, por lo tanto, mejoran la conductividad iónica. Además de este efecto, el término "plastificante" se usa si el aditivo reduce la fragilidad o aumenta la flexibilidad y la capacidad de procesamiento del electrolito polimérico. En el caso de los disolventes orgánicos, esto suele ir acompañado de la gelificación del electrolito. Las interacciones de PEO con diferentes ILs se han caracterizado en base a la teoría de ácidos y bases (HSAB) dura y blanda.

El átomo de oxígeno del éter PEO es una base dura. Se ha encontrado que el efecto más pronunciado sobre la interacción depende de la dureza del catión. Los IL con cationes duros, como las de la familia imidazolium, muestran una buena miscibilidad con el PEO, mientras que los cationes blandos, como las de la familia del pirrolidinio, muestran poca miscibilidad. En el primer caso, se encuentra una dependencia de la conductividad iónica en el contenido de IL, mientras que esto no ocurre en el segundo caso.

De hecho, PEO y un exceso de N-butil-N-metilpirrolidinio bis (trifluorometanosulfonil) imida (Pyr14TFSI) forman una mezcla turbia a 258°C después del calentamiento. Se cree que la conductividad iónica en mezclas de PEO-IL tiene lugar principalmente en regiones que se dice que están separadas por una micro fase ^[52]. Las simulaciones predicen la presencia de pares de iones restantes en las mezclas ^[53].

2.9 Sistemas ternarios

Queda claro que el principal inconveniente de los sistemas de polímeros y sales es su baja conductividad iónica a temperatura ambiente. Se demostró que los polímeros muestran diferentes interacciones con las sales de litio y los plastificantes, por lo que los ILs son los únicos plastificantes que no comprometen importantes problemas de seguridad. Aquí, discutimos las interacciones de los ILs y las sales conductoras con diferentes materiales hospedadores de polímeros. Esta visión general, que se extiende a lo largo de los 20 años del desarrollo de electrolitos de polímeros ternarios, muestra el progreso ya logrado

para los electrolitos poliméricos en aplicaciones de batería. Los dos enfoques más prometedores para mejorar los sistemas existentes, la reticulación del polímero hospedador y la adición de cargas inorgánicas, se tratarán con más detalle.

El grupo de Kohji Ohno logró controlar las estructuras separadas por fases de mezclas inmiscibles de poliestireno (PS) y dos ILs, N, N-dietil-N- (2-metoxietil) - N-metilamonio bis (trifluorometilsulfonil) imida (DEME-TFSI) y Pyr₁₄TFSI, mediante la adición de nanopartículas de sílice de polímero concentrado (CPB-SiP) diseñado con precisión y preparadas mediante polimerización por radicales de transferencia de átomos iniciada en la superficie [54].

En 2019, Victor Gregorio et al. presentó un estudio sobre electrolitos sólidos que están compuestos de fluoruro hexafluoropropileno de polivinilideno (PVDF-HFP) con N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Pry₁₃TFSI) solo o con una concentración variable de Trifluorometanosulfonimida de litio (LiTFSI) [55]. Estos electrolitos demostraron tener una morfología separada por microfase y una conductividad iónica dependiente de su composición. Por otra parte Marco Balabajew diseñó una celda ejemplar de doble ion que utiliza una mezcla Pyr₁₄TFSI / LiTFSI como electrolito la cual muestra diferencias en las movilidades de los tres tipos de iones juegan un papel decisivo para la evolución temporal de los gradientes de concentración de iones [56].

2.9.1 Electrolito polimérico en gel

Un electrolito polimérico en gel (GPE) combina las ventajas de los electrolitos líquidos y sólidos, los GPE han atraído cada vez más atención, ya que pueden funcionar no solo como electrolitos sino también como separadores. Además, debido a la trabajabilidad de los polímeros, los GPE pueden hacer que los dispositivos de almacenamiento de energía tengan formas ajustables y alta flexibilidad, lo cual es prometedor para la floreciente electrónica portátil. Además, la flexibilidad y elasticidad de los GPE también son propensos a tolerar el cambio de volumen de materiales de electrodos y dendritas de litio metálico durante los procesos de carga y descarga. Como consecuencia, los GPE se han convertido

en una de las alternativas más deseables entre los diversos electrolitos para los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, y se han logrado avances significativos en baterías de iones de litio (LIB), supercondensadores (SC), baterías de litio-oxígeno (Li-O₂), así como otros tipos de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, como baterías de iones de Na, baterías de litio-azufre, celdas de combustible y baterías de zinc-aire. Dentro del marco, las sales en los GPE sirven como las fuentes de los portadores de carga, que generalmente deben tener aniones grandes y baja energía de disociación para facilitar los iones libres móviles inducidos por disociación. Para disolver tanto los hospedadores poliméricos como las sales electrolíticas, se introducen los disolventes orgánicos/acuosos para proporcionar el medio para la conducción iónica [57]. En la Figura 4 se muestra un típico electrolito polímero en gel de membranas compuestas preparadas con celulosa y polietilenglicol (PEG). Se puede observar claramente que la membrana CP-2 puede doblarse después de hincharse completamente en electrolito líquido.

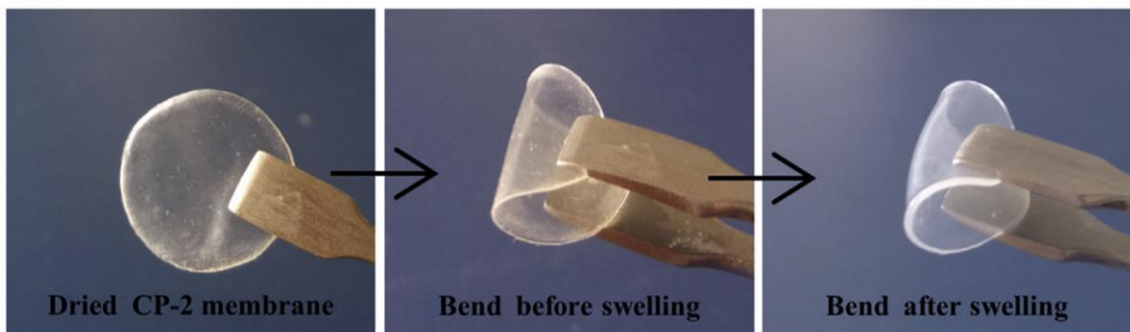


Figura 4. Prueba de flexión de la membrana CP-2 antes y después de la hinchazón [58].

3. JUSTIFICACIÓN

Preparación de un nuevo electrolito basado en un sistema ternario Trimetilsulfonio bis (trifluorometilsulfonil) imida (M_3STFSI) - PEO - Perclorato de sodio ($NaClO_4$) y determinar su desempeño electroquímico en baterías recargables tipo ion sodio, así como la síntesis de la Eldfelita $NaFe(SO_4)_2$ la cual está formada por materiales no contaminantes, cuenta con una capacidad específica experimental de 99 mAh/g y retiene 88% de su carga después de 80 ciclos, la que la convierte en un excelente cátodo de prueba.

4. HIPÓTESIS

Las nuevas PEM y el IL (M_3STFSI) propuestos tienen las características fisicoquímicas adecuadas para ser utilizadas en baterías recargables tipo ion sodio.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Preparar y caracterizar una serie de nuevos electrolitos ternarios basados en sistemas conformados por un polímero más una sal más un IL, así como determinar su desempeño electroquímico en baterías recargables tipo ion sodio simétricas y asimétricas.

5.2 Objetivos específicos

- 1.- Realizar la síntesis y caracterización del M₃STFSI por Difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia RAMAN.
- 2.- Preparar y caracterizar las nuevas PEM por DSC, EIS, Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia RAMAN, Espectroscopia de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y XRD.
- 3.- Estudiar el comportamiento de los materiales como electrolitos en baterías de ion sodio simétricas (Na/electrolito/Na) y asimétricas utilizando un separador de acero inoxidable (SS) como contraelectrodo (Na/electrolito/SS).
- 4.- Elucidar los fenómenos electroquímicos que determinan el desempeño de las baterías (transporte iónico y conductividad electrónica, reacciones en la interface electrodo/electrolito) por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica.
- 5.- Determinar el efecto de la temperatura en la conductividad de las membranas electrolíticas y en las propiedades electroquímicas de baterías de sodio.

6. MATERIALES Y METODOS

6.1 Síntesis del IL M₃STFSI

Para sintetizar el IL se utilizaron dos precursores, es decir yoduro de trimetilsulfonio (M₃SI, Sigma Aldrich pureza \geq 98%) y LiTFSI (Sigma Aldrich pureza \geq 99%) en una relación molar 1:1.3 respectivamente. La reacción se llevó a cabo utilizando un vial de vidrio al cual se le adiciono 5 ml de agua desionizada como solvente, después la mezcla se sintetizó por ultrasonido (BRANSON modelo 1800) durante 24 horas a una temperatura constante de 40°C. Posteriormente se llevó a cabo la separación de la parte orgánica y acuosa, esta última tiene afinidad con el yoduro de litio que es el subproducto de la reacción.

6.2 Preparación de las membranas electrolíticas poliméricas con sistema ternario M₃STFSI/NaClO₄/PEO

La preparación de las PEM se llevó a cabo utilizando una mezcla ternaria de un polímero (PEO, Sigma Aldrich Mv 900,000), más una sal de sodio (NaClO₄, Sigma Aldrich anhidro pureza \geq 99%) más un IL (M₃STFSI). El solvente utilizado es acetonitrilo (C₂H₃N, Sigma Aldrich pureza \geq 99%) aproximadamente 5 ml para todas las PEM. La mezcla se realizó dentro de un vial de vidrio sellado con Parafilm (Heathrow Scientific, modelo HS234526C) el cual posteriormente se sometió a ultrasonido por 24 horas a una temperatura constante de 50°C. Después la mezcla se colocó sobre separadores de SS de baterías 2032 (TOBMACHINE) dentro de placas de teflón (THOMAS SCIENTIFIC) para ponerlas sobre una plancha de calentamiento (CORNING PC-420D) a una temperatura constante de 50°C por 24 horas para evaporar el C₂H₃N restante, y para tratar de eliminar la mayor cantidad de humedad presente, más tarde se metieron en un horno de vacío (THERMO ELECTRON CORPORATION) por 24 horas a una temperatura constante de 60°C (Figura 5). La fabricación de las baterías se llevó a cabo en una caja seca (VAC OMNI LAB) con atmosfera de Argón y H₂O<5 partes por millón (ppm).

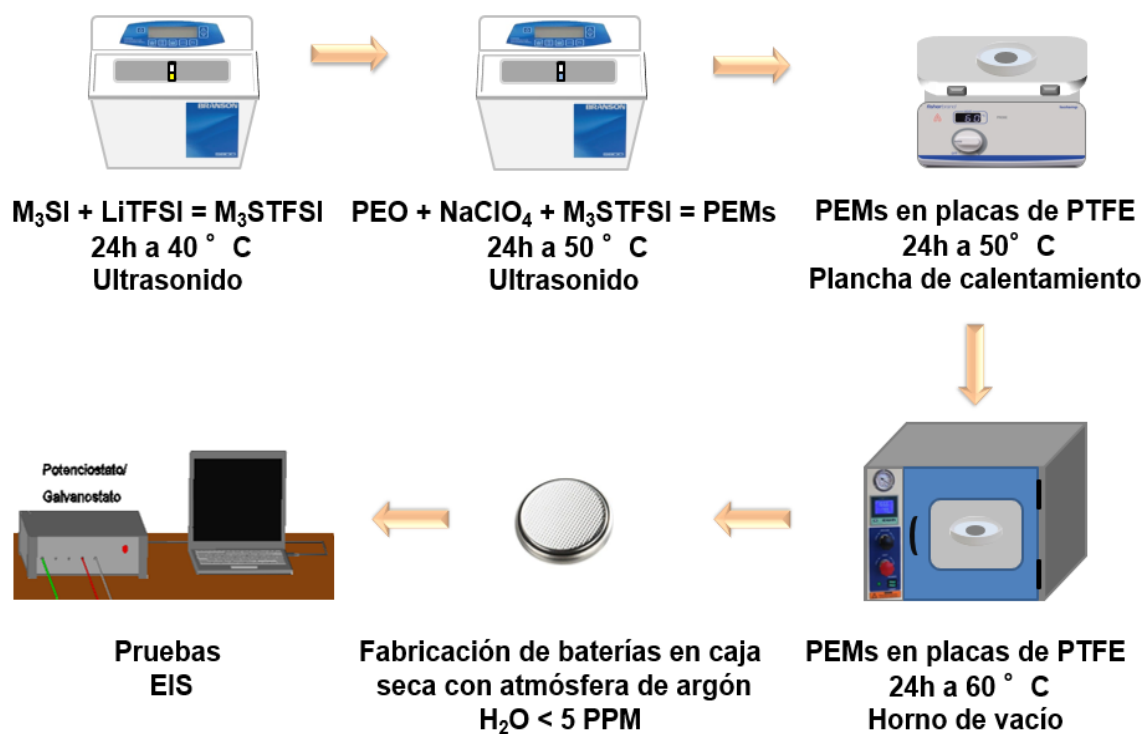


Figura 5. Metodología usada para la preparación de las PEM.

6.3 Síntesis del cátodo Eldfelita $NaFe(SO_4)_2$.

Para sintetizar el cátodo conocido como Eldfelita con fórmula $NaFe(SO_4)_2$ se utilizaron dos precursores $FeSO_4$ (Sigma Aldrich pureza $\geq 99\%$ y $NaSO_4$ (Sigma Aldrich pureza $\geq 99\%$) en una relación molar 1:1. La reacción se llevó a cabo utilizando un vaso de precipitado (PIREX Vol. Max. = 250 ml) donde se le adiciono 100 ml de agua desionizada como solvente sometida a un proceso de agitación durante 24 horas a una temperatura constante de $80^\circ C$. Posteriormente se llevó a cabo evaporación del agua dejando como residuo un polvo de color blanco amarillento que con la ayuda de un mortero de ágata (Sigma Aldrich O.D. 50 mm) se homogenizó para después proceder a la calcinación de la mezcla en un crisol de porcelana (HALDENWANGER) dentro de un horno (ARSA-340) durante 12 horas a $200^\circ C$ y finalmente por 24 horas a $350^\circ C$ quedando un polvo de color rojizo (Figura 6).

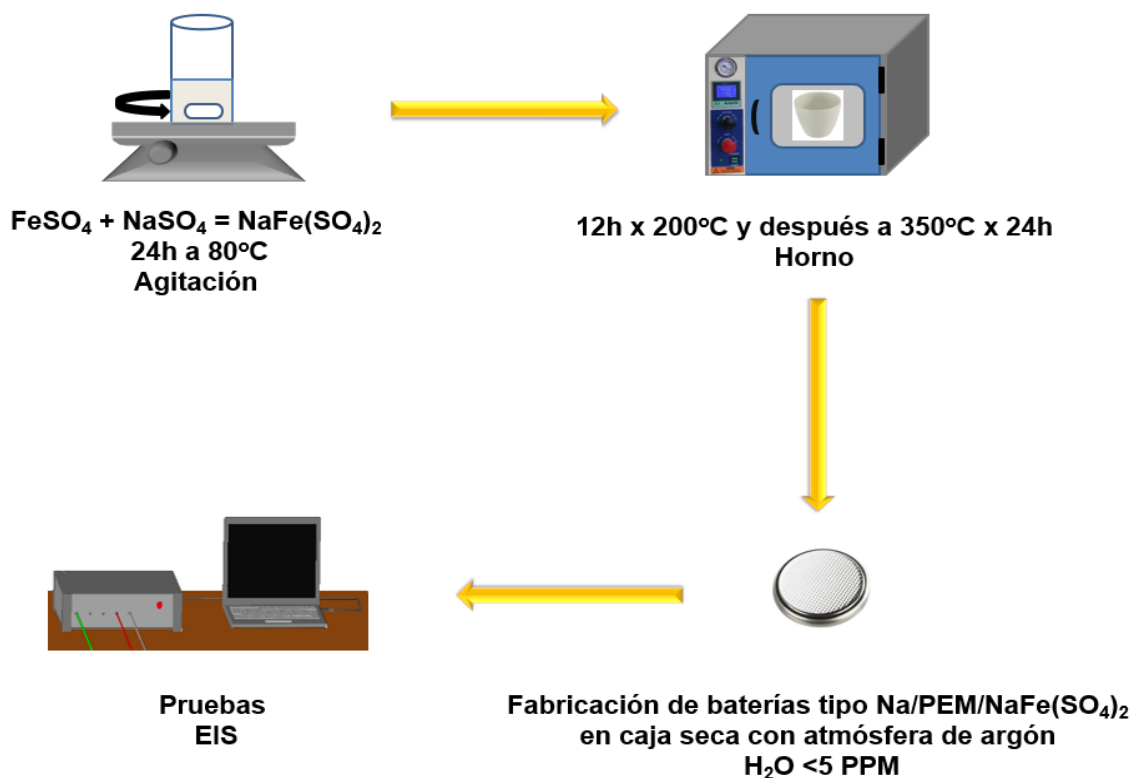


Figura 6. Metodología usada para la preparación del cátodo EIdfelita $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$.

6.4 Preparación del cátodo y ensamble de las celdas

El rendimiento electroquímico de las muestras se evaluó en celdas tipo moneda CR2032-C-304SS, el equipo utilizado para las pruebas fue el multipotenciostato de la marca Biologic Science Instrument con el software EC-Lab. Las celdas para para todas las pruebas fueron armadas en una caja seca llena de Argón con $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ ppm}$ marca VAC OMNI-LAB serie 0210. Las propiedades electroquímicas de las baterías se determinaron usando cátodos preparados mediante una mezcla que contenía 70:20:10 en %w/w del material catódico sintetizado ($\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$), negro de humo (Carbon Super P, TIMCAL) y teflón (PTFE, Sigma Aldrich tamaño de partícula del polvo 35 μm), respectivamente, y pegando la mezcla sobre una malla de acero inoxidable. Como ánodo se usó una lámina de metal de sodio puro y en sustitución a un electrolito líquido convencional se utilizó la M3 (PEM3).

6.5 Técnicas de caracterización

La caracterización del IL y de las PEM se llevó a cabo mediante diversas técnicas tal es el caso de XRD (D2 PHASER BRUKER) donde el rango utilizado para el IL fue de 5-40° en 2θ y para las PEM de 5-60° en 2θ, ambos usando portamuestras de SiO₂ con un tiempo efectivo de 901 segundos sin hacer una preparación exhaustiva de las muestras ya que se mantuvieron dentro de la caja seca, espectroscopía RAMAN (THERMO SCIENTIFIC™ DXR™ 2) usando un láser de 780 nm de longitud de onda con una preparación de muestras similar a la anterior técnica, DSC (SHIMADZU-50) donde la atmosfera utilizada para estos análisis fue nitrógeno con una rampa de calentamiento de 10°/min en un rango de -100°C a 200°C. La cantidad de muestra analizada fue de 3 mg en portamuestras de aluminio sellados ocupando el mismo peso de alúmina como referencia, EIS (BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS VMP3) usando celdas de SS tipo botón 2032-304, SEM (JEOL NESCOPE 6000) utilizando cinta doble de carbón por ser buena conductora de electrones así como su no reactividad con las muestras y FTIR (INTERSPEC 200-X) preparando pastillas de las muestras mediante la adición de 1-5 mg del material en 300 mg de KBr para el caso de M₃SI, LiTFSI y IL así como la colocación de las membranas sobre una pastilla de 300 mg de KBr para el caso de las PEM concluyendo con el procesamiento de los datos con el software ORIGIN PRO-2017. Todos los equipos anteriormente mencionados se encuentran ubicados en el Laboratorio de Materiales II (División de Estudios de Posgrado UANL). La disposición de los residuos generados se llevó a cabo bajo la normatividad de la Facultad de Ciencias Químicas tal y como se aprecia en la Tabla 2.

Tabla 2. Disposición de residuos generados

Tipo de residuo generado	Contenedor
Soluciones de sales inorgánicas	A
Sales inorgánicas solidas	B
Solventes orgánicos no halogenados	C
Electrolitos preparados	G

7.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Caracterización del IL M₃STFSI

En cuanto a los resultados por XRD de la Figura 7 podemos observar la naturaleza cristalina del IL indicada por mayores intensidades en el difractograma, para el M₃SI (yoduro de trimetilsulfonio) aparecen señales de difracción a los 19.2° y 22.2°, por otra parte, el LiTFSI (bistrifluorometanosulfonil imida de litio) muestra señales de difracción a los 13.6°, 15.9°, 18.6°, 18.9° y 21.4° que en comparación con las primeras dos es más amorfa lo cual es bueno para su aplicación en PEM. Cabe resaltar que la técnica nos proporcionó lo que se esperaba, nuevas señales de difracción para un IL no reportado de los cuales podemos observar que hay diferencia comparándolas con la de los precursores lo cual es bueno porque es un indicativo de que se llevó a cabo la síntesis.

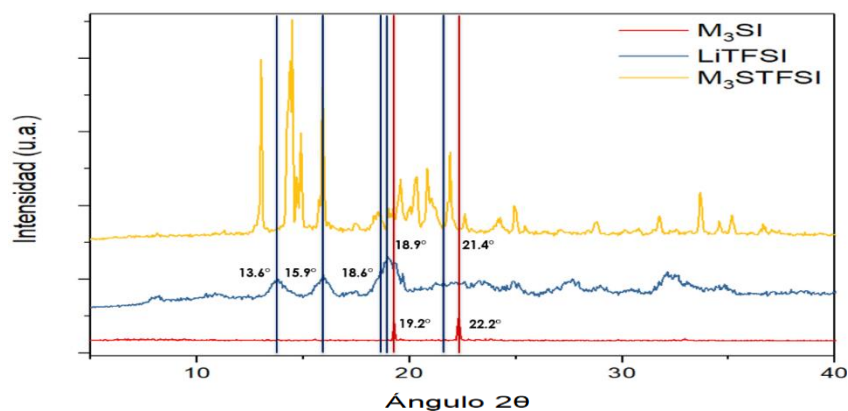


Figura 7. XRD de M₃SI, LiTFSI y M₃STFSI.

En la Figura 8 podemos observar tres bandas que sobresalen del M₃SI ubicadas a 310, 648 y 726 cm⁻¹, esta última le corresponde al enlace azufre-yodo. Por otra parte, en el caso del LiTFSI solo aparece una banda ubicada a los 750 cm⁻¹ que le pertenece al tipo de enlace litio-oxígeno. Ésta última banda no aparece en el IL debido a la separación de la parte acuosa de la orgánica, ya que el yoduro de litio que es afín al agua, posterior a la síntesis [53]. Al igual que el difractograma, actualmente no se encuentra algún reporte publicado o en bases de datos que esclarezca las señales de naturaleza cristalina de este nuevo IL. Con los

resultados obtenidos por XRD y Espectroscopía RAMAN se tiene un nuevo aporte científico de caracterizaciones que no se tenían donde se corrobora la síntesis del IL.

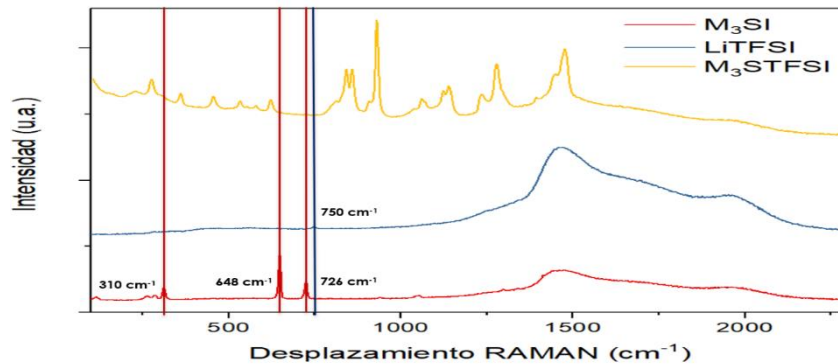


Figura 8. Espectro RAMAN de M₃SI, LiTFSI y M₃STFSI.

7.2 Caracterización de las PEM

En la Figura 9 podemos observar un diagrama ternario en % Peso de las mezclas utilizadas en la preparación de las 9 PEM, estando encerradas por su bajo, medio y alto contenido polimerico de izquierda a derecha respectivamente (BCP, MCP, ACP) dónde la composición de 75% PEO, 18.75% NaClO₄ y 6.25% del IL (ver Tabla 3) mostró buenos resultados en la caracterización por DSC (T_m = 328K) y EIS (conductividad ~ x10⁻³ S/cm⁻¹) por lo que se convirtió en el seleccionado para su aplicación en baterías tipo ion sodio.

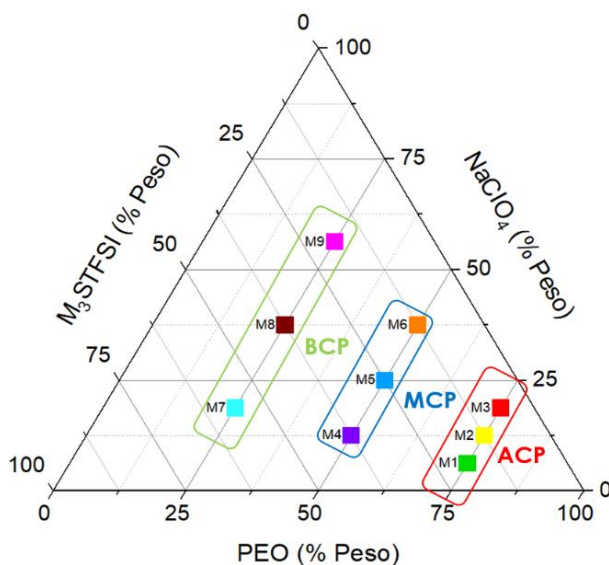


Figura 9. Diagrama ternario en % Peso de las PEM.

Tabla 3. Relación molar y en % en peso de las PEM

PEO-NaClO ₄ -M ₃ STFSI Relación molar	PEO-NaClO ₄ -M ₃ STFSI Relación en % en peso
M1(12:1:3)	M1(75 + 6.25 + 18.75)
M2(12:2:2)	M2(75 + 12.5 + 12.5)
M3(12:3:1)	M3(75 + 18.75 + 6.25)
M4(8:2:6)	M4(50 + 12.5 + 37.5)
M5(8:4:4)	M5(50 + 25 + 25)
M6(8:6:2)	M6(50 + 37.5 + 12.5)
M7(4:3:9)	M7(25 + 18.75 + 56.25)
M8(4:6:6)	M8(25 + 37.5 + 37.5)
M9(4:9:3)	M9(25 + 56.25 + 18.75)

En la Figura 10 A) tenemos los resultados obtenidos por FTIR de los precursores de las PEM: NaClO₄, PEO y M₃STFSI. Las corridas se realizaron en un rango de 400 a 4000 cm⁻¹. De los 3 materiales pudimos observar que para el M₃STFSI hay dos bandas diferentes en el intervalo de frecuencia de 3050-2800 cm⁻¹ que corresponden a un enlace C-H y su tipo de vibración es por tensión. La banda que aparece a 1347 cm⁻¹ tiene un enlace C-N y su tipo de vibración es por flexión, para el PEO observamos una única señal característica del enlace C-H del estireno a 1465 cm⁻¹. En cuanto al NaClO₄ los resultados arrojaron dos señales características del grupo funcional ClO₄⁻ ubicadas entre los intervalos de frecuencia 610-640 cm⁻¹ y 1060-1000 cm⁻¹ los cuales son del tipo fuerte [48].

En el espectro B) observamos los resultados obtenidos en las tres primeras PEM donde ambas tienen ACP (75% peso, ver Figura 9). Se pudo observar que a medida que el contenido del IL disminuye la señal característica de la banda en el intervalo de frecuencia de 3050-2800 cm⁻¹ que corresponden a un enlace tipo C-H deja de ser más notable

En el espectro C) se observan los resultados obtenidos en las segundas tres PEM donde ambas tienen MCP (50% peso, ver Figura 9). Al igual que en el espectro B) hay una señal muy notable en la M4 la cual le corresponde a un alto contenido de IL localizada en el intervalo de frecuencia de 1250-1000 cm⁻¹ y a 3050-2800 cm⁻¹ la cual también aparece en el espectro D) que justamente posee la misma concentración de 37.5% en peso del M₃STFSI para la M8 (ver Figura 9).

En el espectro D) podemos observar los resultados obtenidos en las terceras tres PEM donde ambas tienen BCP (25% en peso, ver Figura 9). Hay señales más notables que los espectros B) y C) ubicadas por debajo de los 1000 cm⁻¹ donde es la zona de la huella dactilar. Por ejemplo, la M9 que cuenta con la mayor concentración de NaClO₄ presenta una mayor notoriedad del grupo funcional ClO₄⁻ ubicado entre el intervalo de frecuencia 1060-1000 cm⁻¹ en comparación con las demás muestras, así como sucede con la M8, que es de las muestras con mayor concentración en peso de IL, donde aparece la banda en el intervalo de frecuencia de 3050-2800 cm⁻¹ que corresponden a un tipo de enlace C-H.

Cabe mencionar que todos los grupos funcionales presentes son los esperados observándose diferencias por las composiciones, es decir debido a su ACP, MCP o BCP.

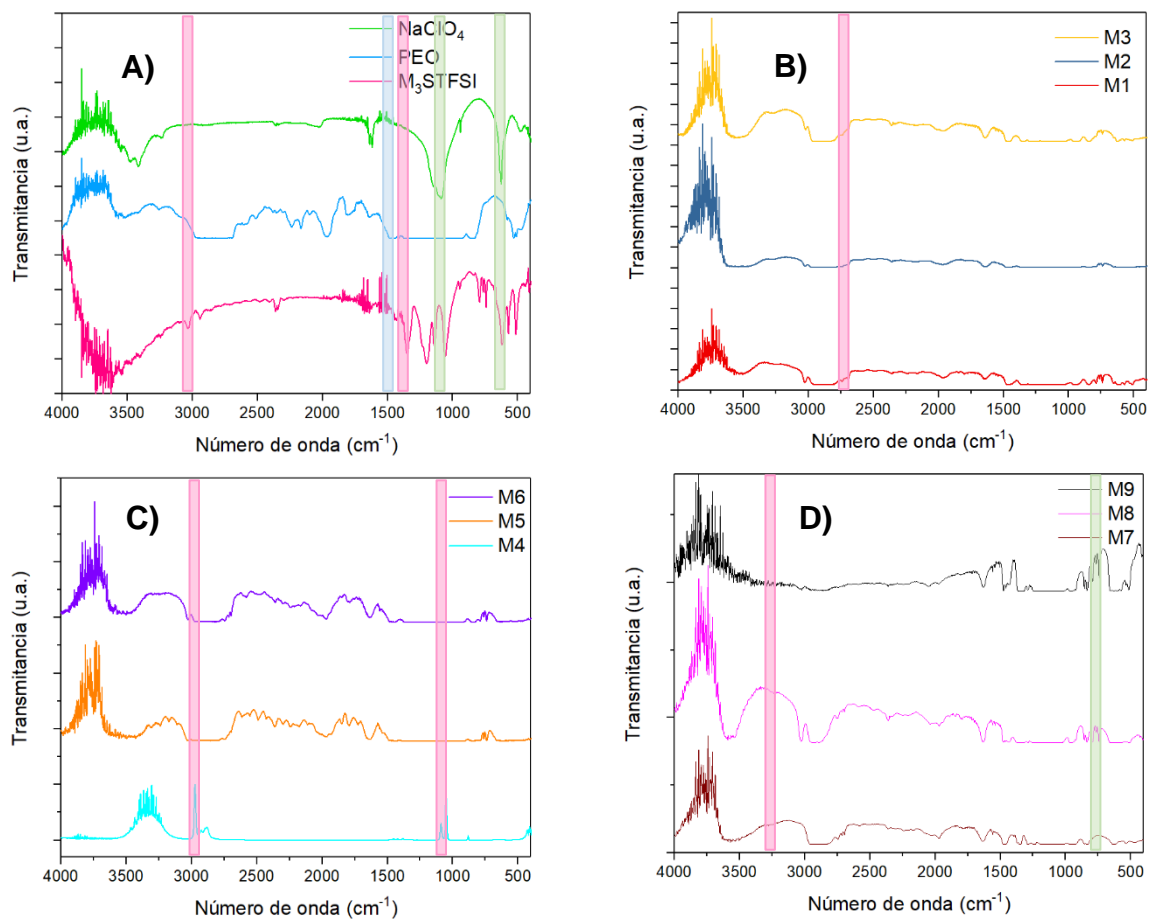


Figura 10. A) Espectro FTIR de los precursores de las PEM, B) Espectro FTIR de M₁-M₃ (alto contenido polimérico), C) Espectro FTIR de M₄-M₆ (medio contenido polimérico) y D) Espectro FTIR de M₇-M₉ (bajo contenido polimérico).

En la Figura 11 A) tenemos los resultados obtenidos por XRD de los precursores de las PEM: NaClO_4 , PEO y M_3STFSI . Las corridas se realizaron en un rango de 5 a 60° en 2θ . De los 3 materiales pudimos observar que el PEO presentó una mayor cristalinidad en comparación con el NaClO_4 y el M_3STFSI , ésta característica posiblemente está influenciada por que como reactivo tiene tamaños de partícula más pequeños [42].

En el difractograma B) observamos los resultados obtenidos en las tres primeras PEM donde ambas tienen ACP (75% en peso, ver Figura 9) pero a medida que el contenido de la sal de sodio aumenta la cristalinidad también lo hace por lo que son directamente proporcionales, por ejemplo, la M_1 es más amorfa que la M_3 (dicho de otra manera, la M_3 es más cristalina que la M_1).

En el difractograma C) podemos observar los resultados obtenidos en las segundas tres PEM donde ambas tienen MCP (50% en peso, ver Figura 9). Hay una señal de difracción a 24° en 2θ (M_4) a medida que el contenido de la sal de sodio aumenta también lo hace la intensidad de ésta señal de difracción teniendo un crecimiento preferencial en el plano cristalográfico (041), en comparación con la M_5 y M_6 la cual también aparece en los precursores del difractograma (A). Por lo tanto, a menor cantidad de IL y mayor contenido de sal de sodio se obtienen membranas mecánicamente más rígidas lo cual no contribuye para tener una buena conductividad iónica, por ejemplo, la M_6 tiene una mayor cristalinidad que la M_4 .

En el difractograma D) se observan los resultados obtenidos en las terceras tres PEM donde ambas tienen BCP (25% en peso, ver Figura 9). Hay una señal de difracción en la M_7 que es muy notable comparándolas contra las demás de su propio gráfico, ésta señal es la misma que aparece en la M_5 y M_6 teniendo un crecimiento preferencial en el plano cristalográfico (011) con la diferencia que es la única en contener la mayor cantidad de IL de todas por lo que la señal sería más notable y por ende se la podemos atribuir al M_3STFSI cuya señal ligeramente aparece en los precursores (difractograma A)) aproximadamente a los 13° en 2θ con un crecimiento preferencial al plano cristalográfico (110). Al igual que en los

difractogramas B) y C) en D) a mayor contenido de sal de sodio y de IL mayor es la cristalinidad y se promueve una estructura amorfa, respectivamente, por lo que esperaríamos una mejor conductividad iónica, aunque sus defectos termomecánicos (membranas frágiles) no las hacen elegibles para pruebas electroquímicas en celdas simétricas y asimétricas.

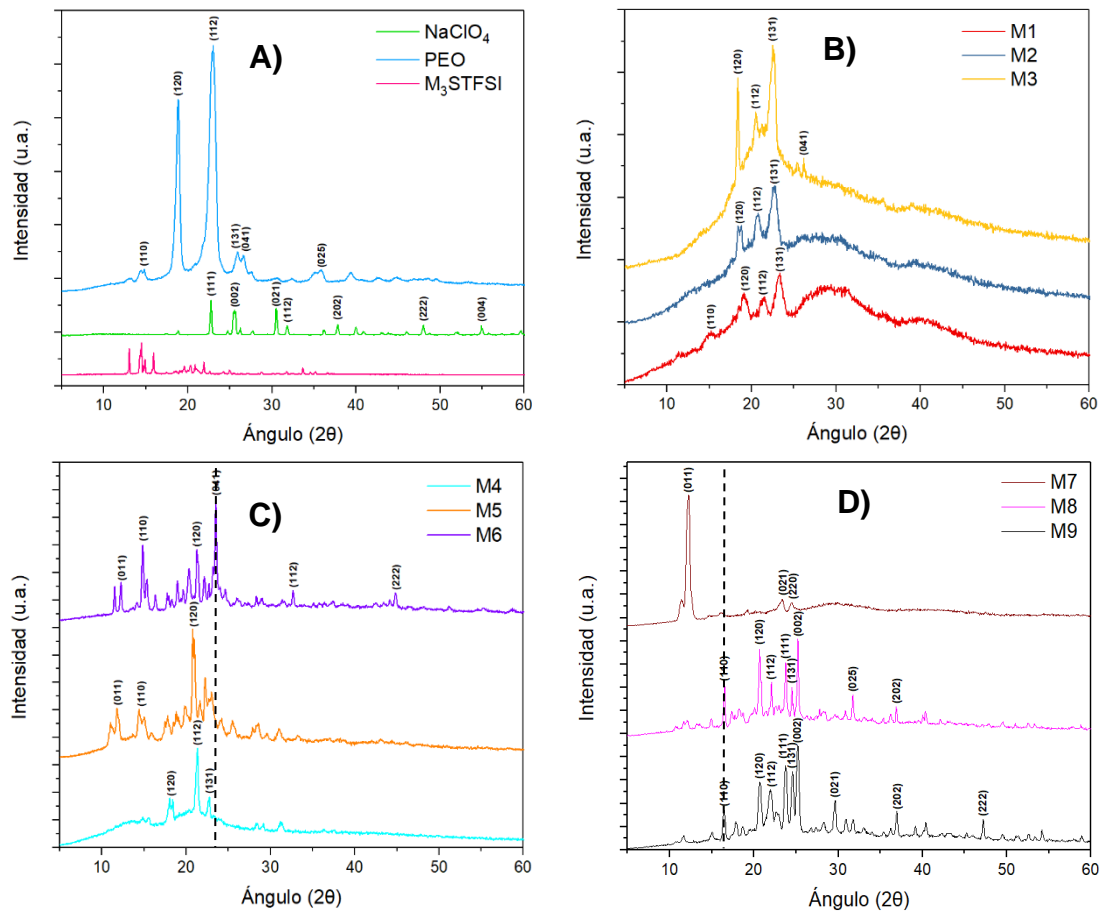


Figura 11. A) XRD de precursores de las PEM, B) XRD de M₁-M₃ (alto contenido polimérico), C) XRD de M₄-M₆ (medio contenido polimérico) y D) XRD de M₇-M₉ (bajo contenido polimérico).

En la Figura 12 A) tenemos los resultados obtenidos por Espectroscopía RAMAN de los precursores de las PEM: NaClO₄, PEO y M₃STFSI. Las corridas se realizaron en un rango de 200 a 2000 cm⁻¹. De los 3 materiales podemos observar

que el PEO presenta 5 señales características de su naturaleza, por ejemplo, la banda más fuerte parece ser del modo de vibración de estiramiento C – O – C a 1277 y 1058 cm^{-1} . El grupo funcional CH_2 muestra su tipo de vibración por flexión a 1478 cm^{-1} , y el enlace de tipo C – O a 1240 y 838 cm^{-1} . Para la sal de sodio se muestra su señal más característica del grupo funcional ClO_4^- a 950 cm^{-1} cuyo modo de vibración de estiramiento es simétrico. Respecto al IL no se tiene reporte alguno de un análisis por espectroscopía RAMAN, pero es de llamar la atención que aparecen muchas señales que se le pueden atribuir a varios tipos de enlace como por ejemplo a 1138 cm^{-1} donde podríamos tener una vibración asimétrica del enlace C-O-C.

En el espectro B) observamos los resultados obtenidos en las tres primeras PEM donde ambas tienen ACP (75% en peso, ver Figura 9). Podemos observar que a medida que el contenido de la sal de sodio aumenta se va haciendo más notable la señal característica del grupo funcional clorato a 950 cm^{-1} y a su vez es inversamente proporcional la señal característica ejemplificada con anterioridad a 1138 cm^{-1} que se va haciéndose menos intensa debido a una menor concentración del IL, por ejemplo, en la M3 que en la M1.

En el espectro C) podemos observar los resultados obtenidos en las segundas tres PEM donde ambas tienen MCP (50% en peso, ver Figura 9). Aquí se notó que también existe una tendencia en aumentar la intensidad de la señal característica del ClO_4^- (por ejemplo, la señal es más notable en la M6 que en la M4 por su 37.5% en peso contra el 12.5% en peso respectivamente, ver Figura 9) pero a su vez la M5 tiene un comportamiento diferente, esto es debido a que en su composición hay un equilibrio 50/50 % en peso entre la cantidad adicionada de la sal de sodio y el IL.

En el espectro D) podemos observar los resultados obtenidos en las terceras tres PEM donde ambas tienen BCP (25% en peso, ver Figura 9). Es notable el parecido que tienen los resultados obtenidos en la M9 con el espectro RAMAN del NaClO_4 debido a que la concentración en % en peso está constituido en su mayoría por la sal de sodio (56.25%, ver Figura 9) cuyo caso parecido ocurre con

la M7 y M8 que son de las membranas con el mayor contenido del IL parecido al espectro RAMAN del M₃STFSI concluyendo que las bandas aproximadamente entre 900-800 cm⁻¹ aún se conservan.

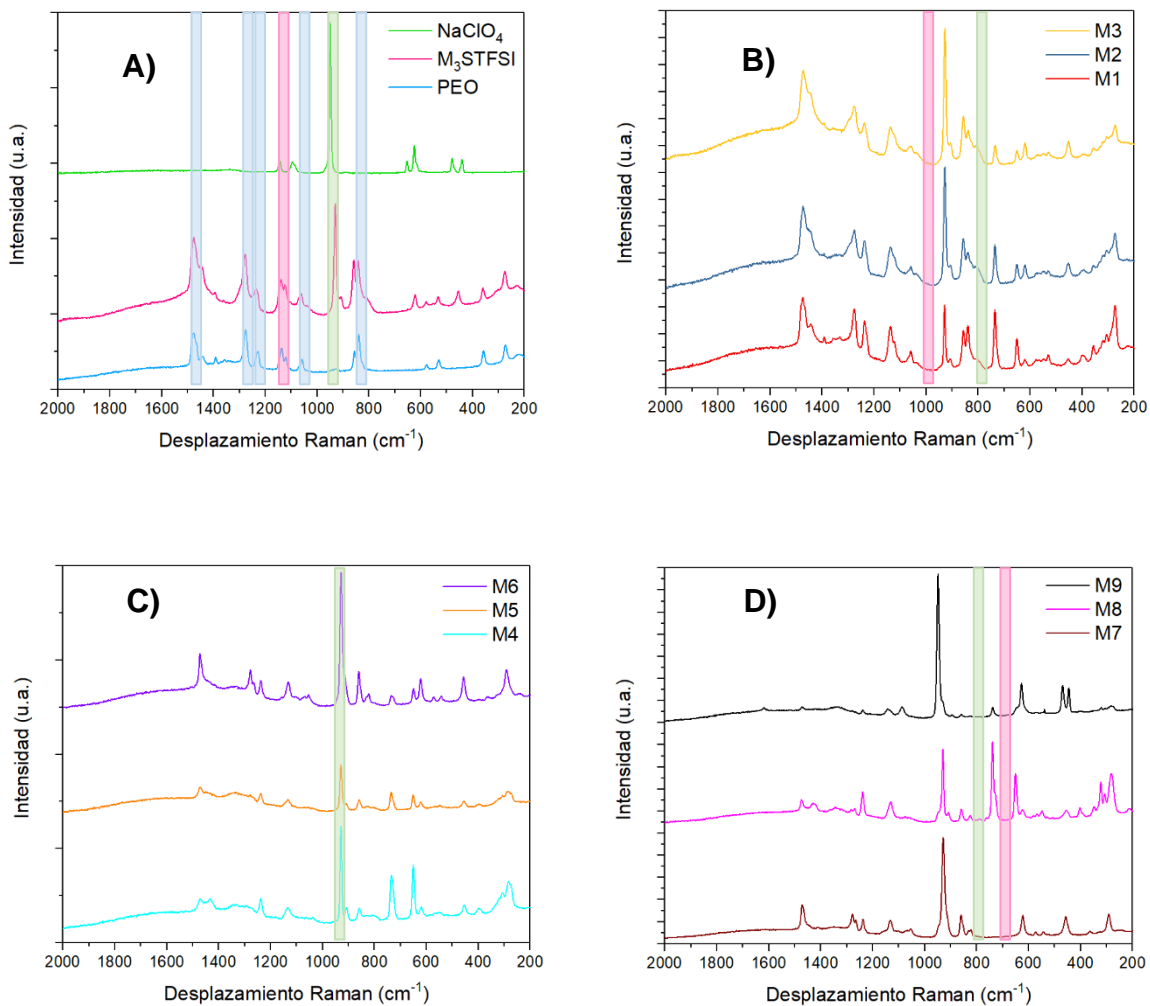


Figura 12. A) Espectro RAMAN de los precursores de las PEM, B) Espectro RAMAN de M₁-M₃ (alto contenido polimérico), C) Espectro RAMAN de M₄-M₆ (medio contenido polimérico) y D) Espectro RAMAN de M₇-M₉ (bajo contenido polimérico).

En la Figura 13 podemos ver los resultados obtenidos por DSC de cada una de las 9 mezclas. Los círculos y cuadrados simbolizan los puntos de fusión (T_m) y la mayoría de las temperaturas de transición vítrea (T_g), que están encerradas con las líneas punteadas, se encontraron a los -32°C aproximadamente. Los resultados del NaClO_4 no muestra una T_m visible ya que se encuentra por encima de los 200°C más sin embargo la T_m del PEO aparece a los 62°C y la T_m del IL a los 45°C por lo que es natural que las PEM de ACP mostraran sus T_m muy similares a la del PEO y a medida que aumenta el contenido del IL en las PEM su T_m se vuelve muy similar a la del IL, tal es el caso de todas las PEM de MCP, ver Tabla 3. Se puede observar que la única mezcla que no presenta fenómenos endotérmicos en el rango de análisis es la M4, lo cual es bueno pero su MCP no la hace ser la mejor opción descartando todas ellas para las pruebas electroquímicas ya que fueron demasiado viscosas para la manipulación de las PEM. Por otra parte, no se encontraron fenómenos exotérmicos en las corridas siendo positivo para todas ellas por su tolerancia a las altas temperaturas. Las muestras de BCP, por ejemplo la M8, presentaban dos puntos de fusión debido a la separación de fases descartándolas por completo para las pruebas EIS por ser muy quebradizas causa de la baja difusión del NaClO_4 dentro de las PEM.

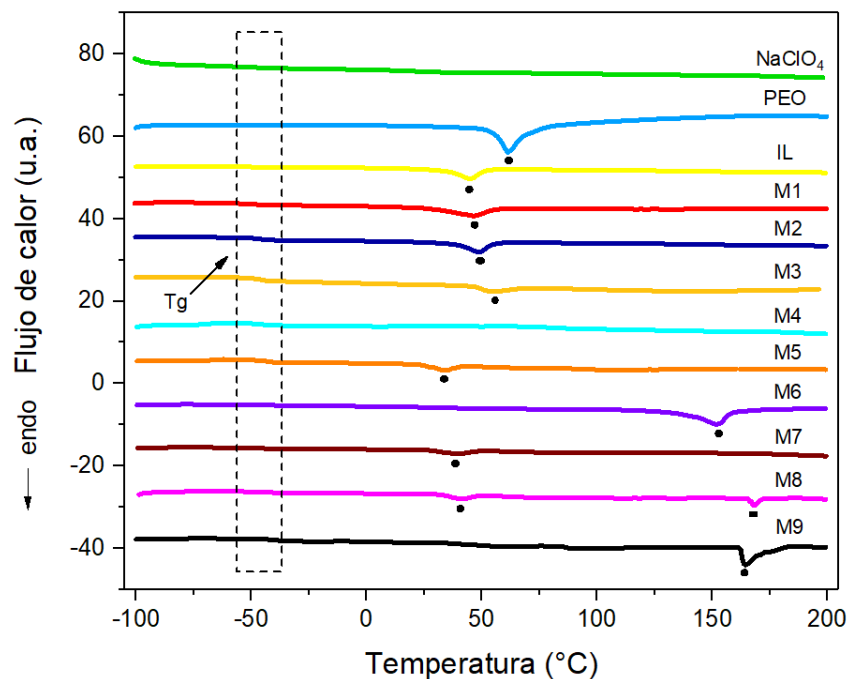


Figura 13. DSC de las 9 mezclas (M₁,M₂,M₃...M₉) de las PEM.

Idealmente, la resistencia de cualquier elemento en un circuito se puede definir como su capacidad para oponerse al flujo de una corriente eléctrica (I) bajo cierto voltaje (V), la relación entre estos tres valores se describe por la ley de Ohm establecida por la Ecuación 1. Aplicando el principio anteriormente mencionado a las PEM, el gráfico de Nyquist da como resultado una pendiente que permite calcular la resistencia de corriente continua (RCD) de la muestra medida [54]. En el diagrama de Nyquist, el RCD es igual a la intersección de la impedancia real cuando la impedancia imaginaria tiende a ser cero. Una vez que se obtiene el valor de la resistencia de la muestra, la conductividad se calcula utilizando la Ecuación 1 donde σ es la conductividad en Scm^{-1} , ℓ es el grosor de las PEM en cm, R_b es la resistencia del material al paso de la corriente eléctrica en S^{-1} y A es el área de la sección transversal en cm^2 . En la Figura 14 se muestra un ejemplo de la obtención del valor de R_b de la M3 mediante una prueba EIS.

$$\sigma = \frac{\ell}{(R_b)(A)} \text{----- Ecuación 1}$$

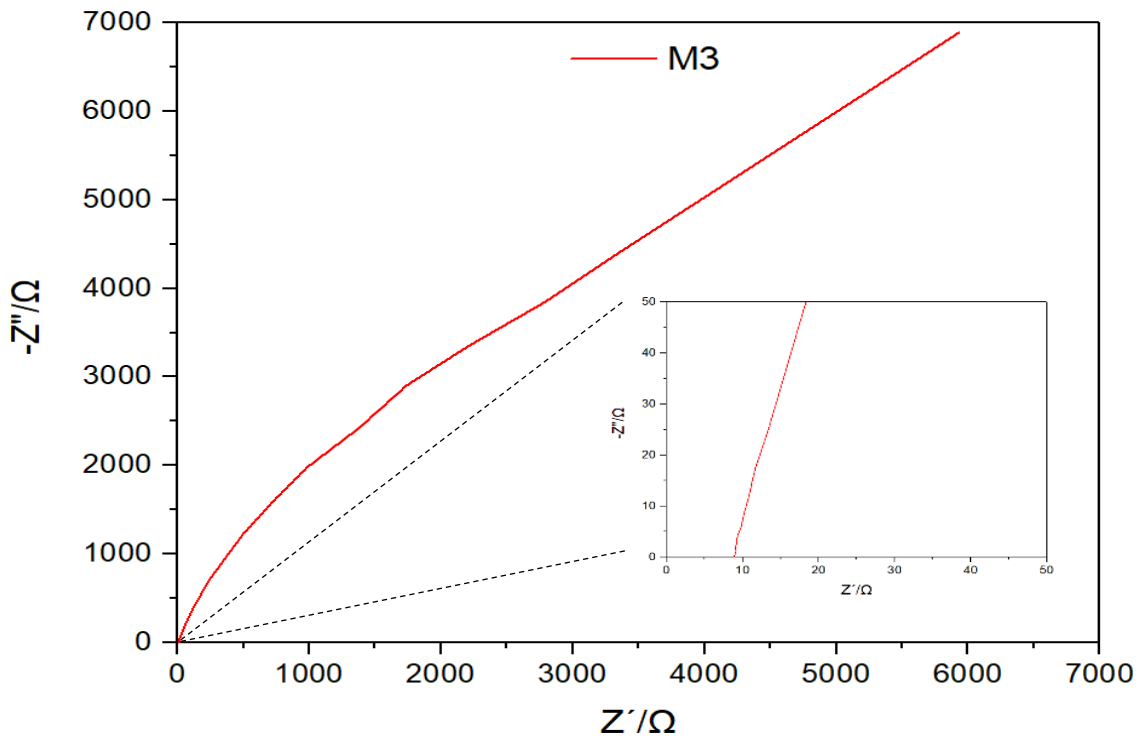


Figura 14. Ejemplo de un gráfico tipo Nyquist obtenido de la M3 a 99°C.

La Tabla 4 recopila todos los resultados obtenidos en la caracterización por DSC y EIS a 25°C (298K) y a 100°C (373K) de los cuales podemos observar que la M3 (12:3:1), ubicada en la sección de ACP de la Figura 9, presenta la mejor conductividad a temperatura ambiente con un buen valor de 20.6×10^{-3} S/cm altamente comparable a los ya reportados en la literatura (ver Tabla 5) por lo que se seleccionó como la mejor opción para las pruebas electroquímicas no solo por su buena conductividad, también por su fácil manipulación para el armado de las celdas. El grosor de las PEM oscilaba entre 100 y 200 micras.

Tabla 4. Resultados de la caracterización por DSC y EIS

PEO-NaClO₄-M₃STFSI	Tg/K	Tm/K	$\sigma_{T298K/Scm^{-1}}$	$\sigma_{T373K/Scm^{-1}}$
M1	229	319	13.79×10^{-5}	12.58×10^{-3}
M2	230	322	3.70×10^{-5}	24.57×10^{-3}
M3	230	328	20.24×10^{-5}	20.60×10^{-3}
M4	230	-	60.4×10^{-5}	27.92×10^{-3}
M5	231	307	1.92×10^{-5}	44.70×10^{-4}
M6	232	425	2.88×10^{-5}	66.80×10^{-4}
M7	235	312	4.23×10^{-6}	58.23×10^{-5}
M8	235	314 441	1.98×10^{-6}	22.98×10^{-5}
M9	236	437	1.30×10^{-7}	92.13×10^{-6}

Tabla 5. Comparación de las conductividades reportadas a 25°C vs el trabajo actual

Líquido iónico/sal de sodio	Fórmula química	Peso molecular	log σ @ 25°C (S/cm)	Fuente
M₃STFSI	C ₅ H ₉ F ₆ NO ₄ S ₃	357.32	-3.7	Trabajo actual
BMIMTFSI	C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	419.36	-3.4	Varun Kumar Singh et al./ J Solid State Electrochem (2018) 22: 1909-1919
NaTFSI	NaC ₂ F ₆ NO ₄ S ₂	303.20	-4.0	J. Serra Moreno et al./ Journal of Power Sources (2014) 248: 695-702
			-5.5	Qiang et al./ Acta Phys. - Chim. Sin. (2018) 34: 213–218
			-4.7	Yatim et al./ Journal of Power Sources (2015) 278: 375-381

En la Figura 15 podemos observar el gráfico de la conductividad iónica dependiente de la temperatura de las PEM (también conocido como Diagrama de conductividad de Arrhenius) obteniéndose comportamientos esperados de las PEM con buena conductividad a 298K ($\sim 10^{-3}$ a $\sim 10^{-6}$ S/cm⁻¹) y muy buena a 373K ($\sim 10^{-2}$ a $\sim 10^{-4}$ S/cm⁻¹). El PEO se eligió debido a las ventajas que otorga como la alta solubilidad de sales tal es el caso del NaClO₄ que es capaz de comportarse por si sola como electrolito carente de un medio para la movilidad ionic pero que al incorporar el IL forman una estructura regular con iones inmóviles debido a su estado final sólido (y móviles en compañía del PEO) que en contrario con los electrolitos líquidos convencionales no son volatiles, fllamables ni caros. Las mejores conductividades las obtuvieron las PEM de ACP siendo éstas mismas las más adecuadas para utilizar en dispositivos, debido a que las PEM de BCP y MCP presentaron mucha fragilidad y viscosidad por lo que quedaron totalmente descartadas reiterando la buena elección de la M3 para las pruebas electroquímicas en baterías.

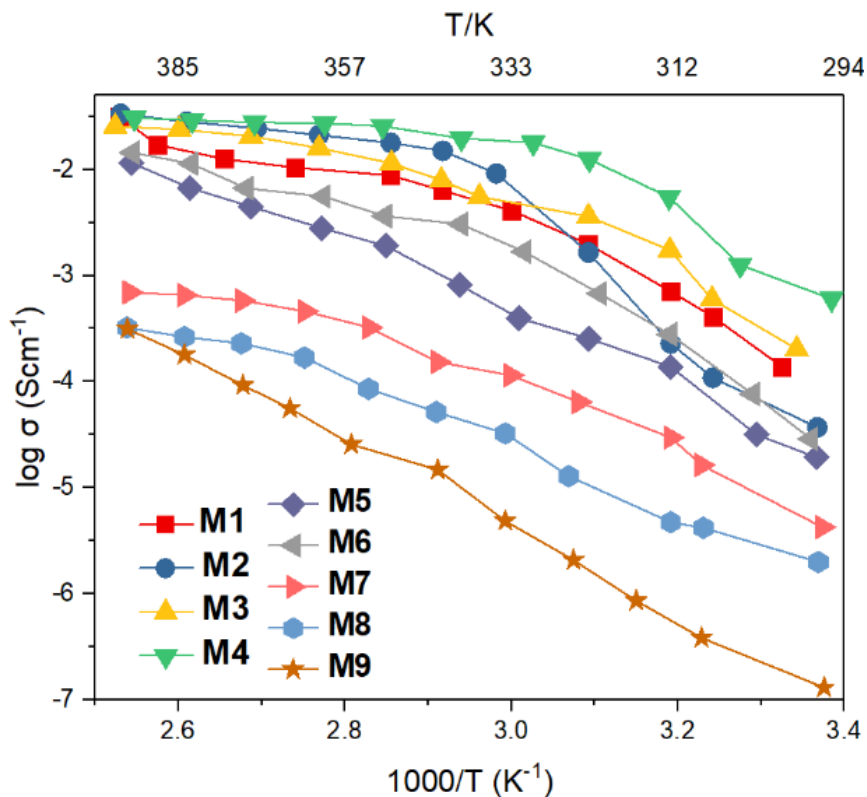


Figura 15. Conductividad iónica dependiente de la temperatura de las PEM.

En la Figura 16 podemos observar los resultados obtenidos utilizando el microscopio óptico OLYMPUS U-TLU. De la A) a la C) tenemos las micrografías ópticas (MO) de los precursores de las PEM donde se aprecian sus tamaños ($300\mu\text{m}$ PEO < $500\mu\text{m}$ NaClO₄ < $1000\mu\text{m}$ IL aprox.). De la D) a la F) tenemos las MO de las tres primeras PEM que contienen ACP. Es de resaltar que presentan una superficie rugosa, la PEM3 es la única que no presenta marcas de burbujas de aire reventadas por el calor. De la G) a la I) tenemos las MO de las tres segundas PEM de las cuales la PEM4 presenta las mismas marcas que la PEM1 y PEM2. La PEM5 y PEM6 muestran una superficie semiflexible influenciada por el equilibrio de sus componentes (ver Figura 9). De la J) a la L) tenemos las MO de las tres terceras PEM. Poseen alta fragilidad (causa del BCP), en las PEM7 y PEM8 se ejemplifica que con el haz de luz visible es posible llegar a fracturar y quemar las membranas, en el caso de la PEM9 se logró tomar la MO antes de estos fenómenos y pese a ello se denotan agrietamientos.

En la Figura 17 podemos observar los resultados obtenidos mediante el SEM JEOL JCM-6000. De la A) a la C) tenemos las micrografías de los precursores de las PEM donde se diferencia la morfología de cada uno de ellos, por ejemplo los cristales de mayor tamaño (1mm) fundidos en el IL (comportamiento similar en la MO del IL). De la D) a la F) tenemos las micrografías de las tres primeras PEM que contienen ACP, en ellas podemos observar que la PEM1 y PEM2 cuentan con una superficie plana tipo película con gránulos encima de ella, que no están del todo combinados cosa que no sucede en la PEM3 la cual muestra una superficie rugosa irregular. De la G) a la I) tenemos las micrografías de las tres segundas PEM donde a diferencia de las anteriores presenta una superficie irregular por lo que pareciera que al contar con un MCP y un alto contenido de NaClO₄ logró encapsular éste último material de modo que formo membranas cristalinas (ver Figura 11). De la J) a la L) tenemos las últimas micrografías de las tres terceras PEM que cuentan con un BCP y un alto contenido de IL lo que las hace ser quebradizas, así como presentar separación de sus componentes. Las imágenes SEM nos muestran demasiados agrietamientos causados por lo

anteriormente dicho a tal grado que la PEM9 en comparación con la PEM7 y PEM8 denota una película particulada por el exceso de agrietamientos.

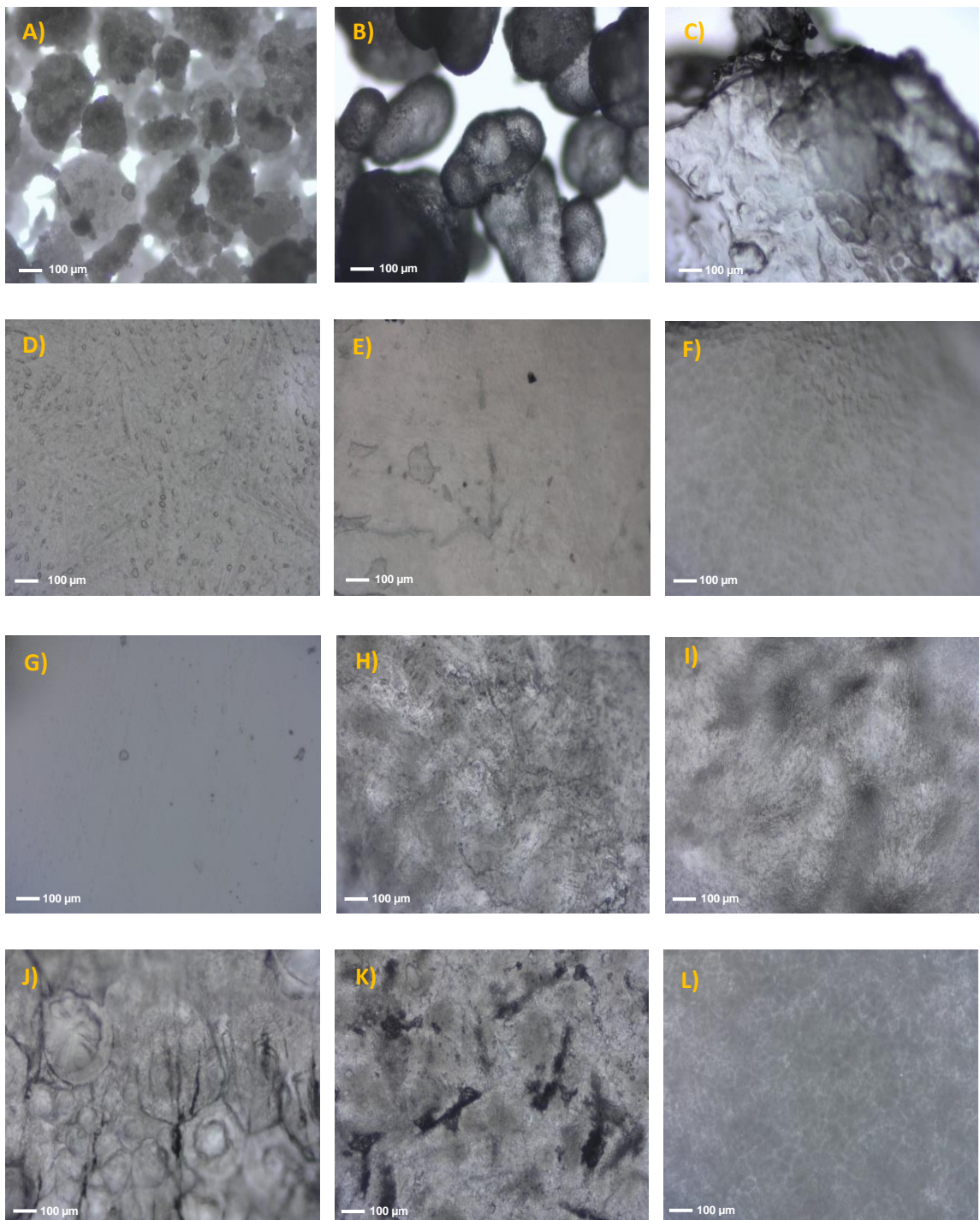


Figura 16. Microscopías ópticas (MO) de precursores y de las PEM tal es el caso de A) PEO, B) NaClO₄, C) M₃STFSI, D) PEM1, E) PEM2, F) PEM3, G) PEM4, H) PEM5, I) PEM6, J) PEM7, K) PEM8 y L) PEM9.

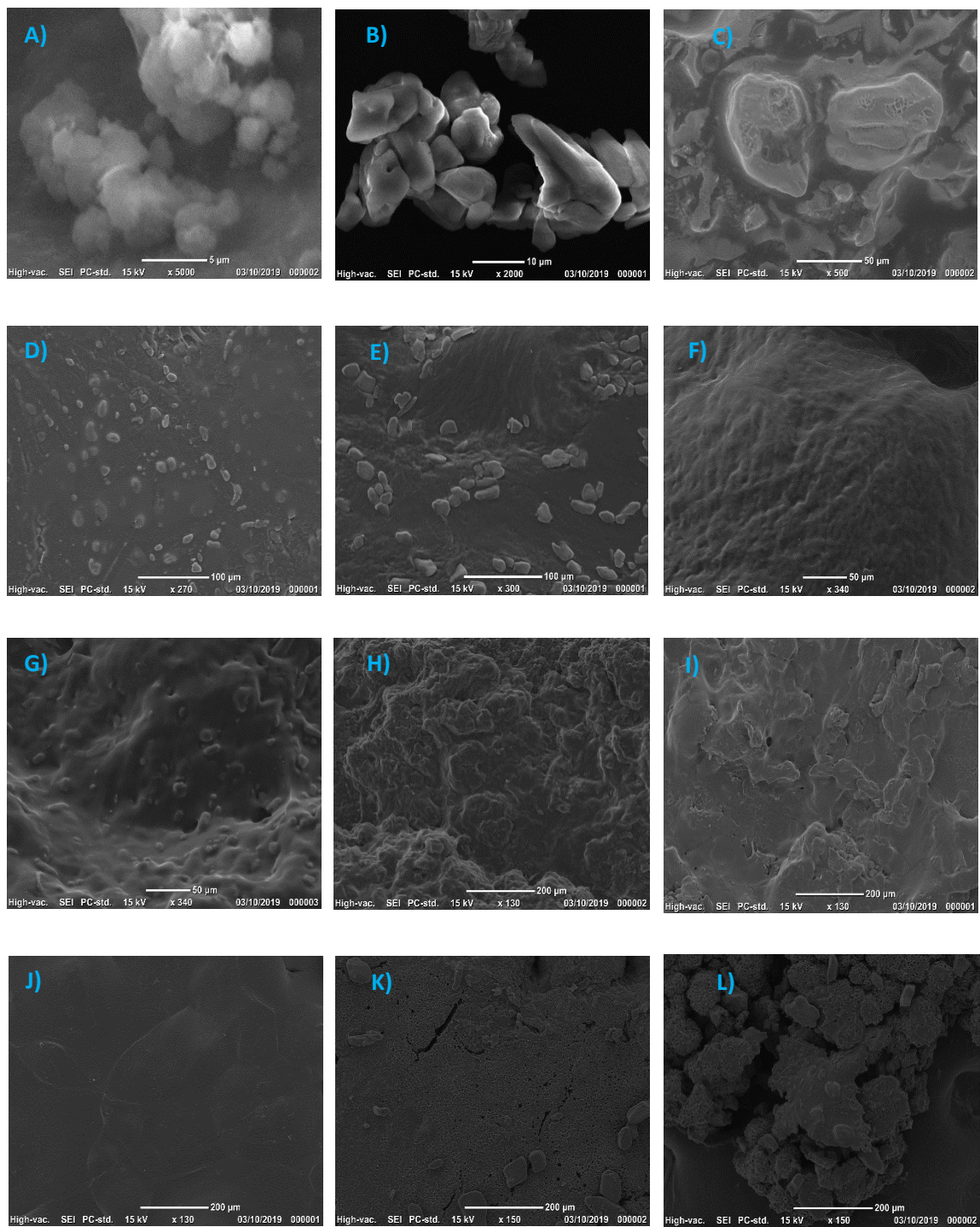


Figura 17. SEM de precursores y de las PEM tal es el caso de A) PEO, B) NaClO_4 , C) M_3STFSI , D) PEM1, E) PEM2, F) PEM3, G) PEM4, H) PEM5, I) PEM6, J) PEM7, K) PEM8 y L) PEM9.

7.3 Caracterización del cátodo Eldfelita $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$

En la Figura 18 tenemos el difractograma del $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ con algunos de sus respectivos planos cristalográficos. Las señales de difracción coinciden con la base de datos PDF 00-022-1382 la cual nos dice que tiene un tipo de estructura monoclinica, su nombre mineral es Eldfelita, sus lados a, b y c miden 8.022, 5.149, 7.181 Angstroms respectivamente. Sus angulos alfa, beta y gama son de 90, 92.2 y 90 grados respectivamente. Dentro de su celda unitaria están localizados dos tetraedros que en su interior contienen 1 átomo de azufre enlazados a 4 átomos de oxígeno que a su vez ambos representan los dos aniones SO_4^{2-} en la estructura de la Eldfelita. El análisis fue llevado a cabo en el difractómetro de mesa D2 Phaser entre 10-50 grados en 2θ con un total de tiempo efectivo de 901 seg. (tipo de escaneo $2\theta/\theta$) utilizando porta muestras de cristal de silicio habiendo previamente preparado la muestra para su correcto uso en el equipo.

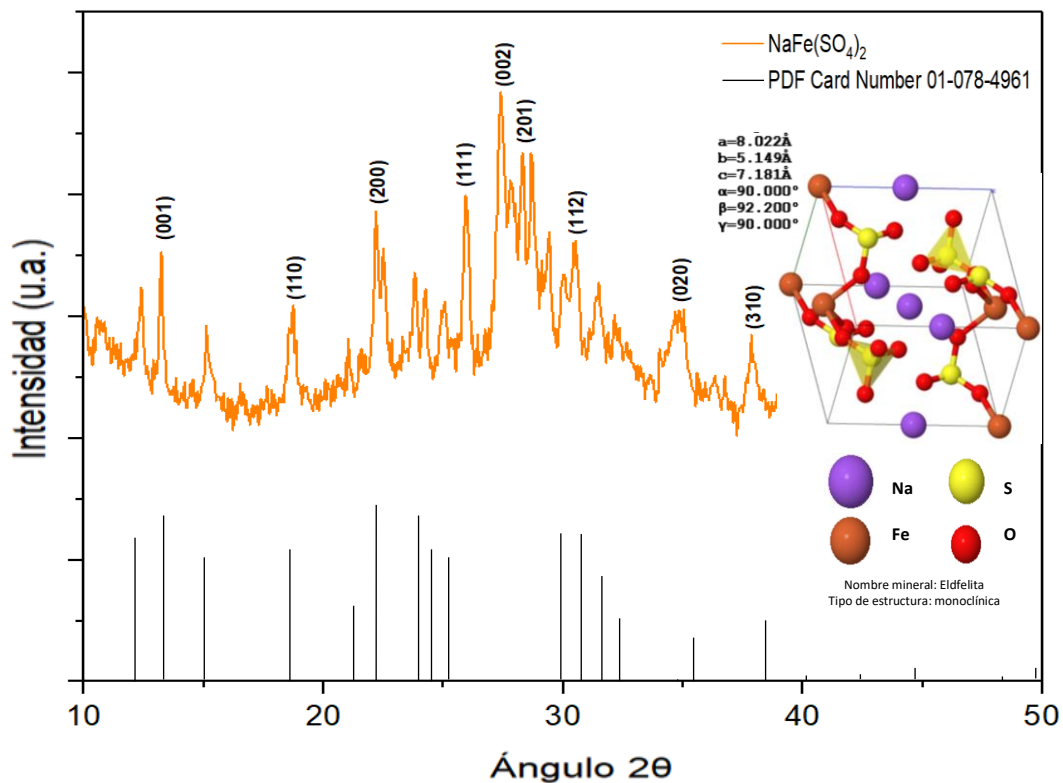


Figura 18. XRD de $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$.

En la Figura 19 se muestra una misma micrografía ampliada en a, b y c de la Edlfelita donde se logra apreciar la morfología de ella misma denotando granos de forma poligonales con fronteras rectilíneas, en la micrografía d) se refleja la estructura en capas planas; las partículas se aglomeran en capa sobre capa en forma de plaquetas ^[33].

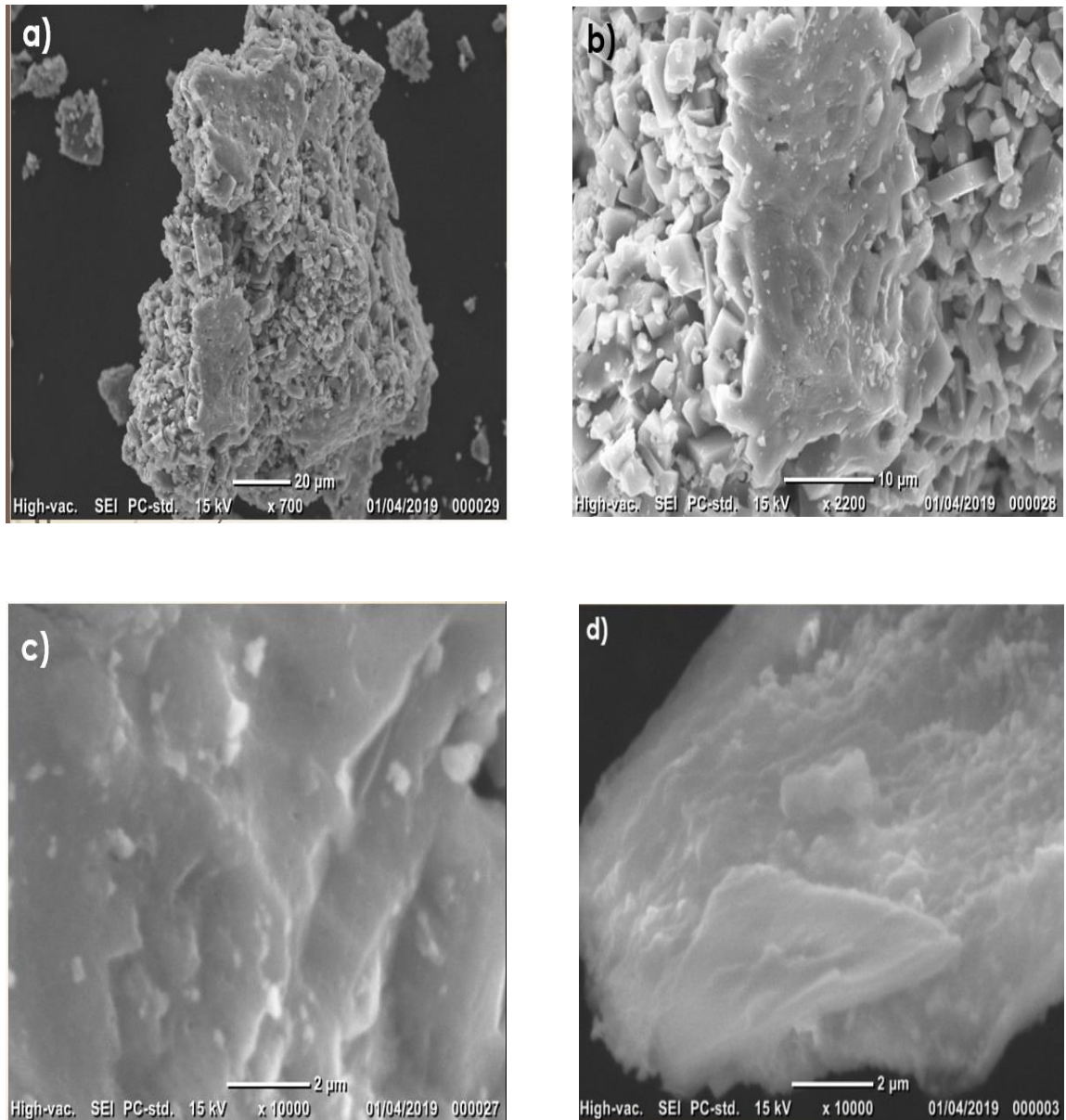


Figura 19. Imágenes SEM a),b),c) y d) de la Eldfelita.

7.4 Número de transferencia

En la Figura 20 A) los resultados obtenidos por CA a un potencial aplicado de 0.1V en una celda con configuración SS | PEM3 | SS y en B) tenemos una curva cronoamperométrica al mismo potencial, pero con configuración del tipo Na | PEM3 | Na alcanzando su estado estacionario a los 3600 segundos aproximadamente (ambas son celdas simétricas). En el gráfico C) tipo Nyquist de la celda Na | PEM3 | Na se nos muestra que antes de la polarización se tenía una impedancia de 225 Ω y después de la polarización cambió a 893 Ω dando como resultado un muy buen número de transferencia catiónica de 0.25 [52]. Los resultados de la Figura 20 A), B) y C) se analizan mediante un enfoque de tipo Bruce-Vincent donde se utiliza una relación entre el producto de la intensidad en estado estacionario multiplicada por la diferencia entre el potencial aplicado y el producto de su respectiva resistencia e intensidad antes de la polarización, entre estos mismos parámetros después de la polarización [59,60].

El número de transferencia catiónica se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$t_{Na^+} = \frac{I_{ss}(\Delta V - R_0 I_0)}{I_0(\Delta V - R_{ss} I_{ss})} \text{----- Ecuación 2}$$

Donde:

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

I_{ss} = Intensidad en estado estacionario (mA)

I_0 = Intensidad en estado inicial (mA)

ΔV = Potencial aplicado a través de la batería (V)

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

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

$$t_{Na^+} = \frac{(0.0025 \text{ mA})(0.1V - 225 \times 0.0099 \text{ mA})}{(0.0099 \text{ mA})(0.1V - 893 \times 0.0025 \text{ mA})}$$

$$t_{Na^+} = 0.25$$

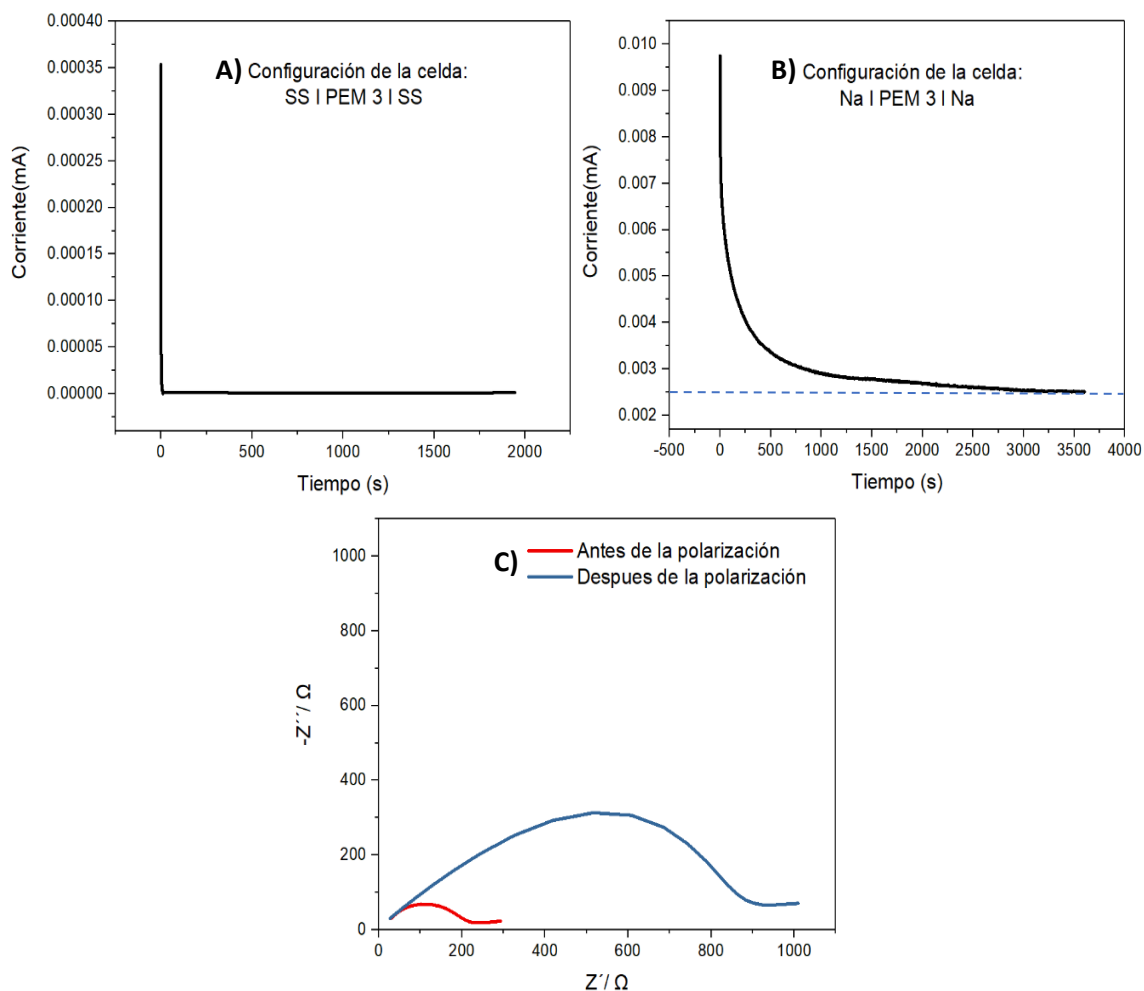


Figura 20. A) Curva cronoamperométrica a un voltaje aplicado de 0.1V para una celda con la configuración SS | PEM3 | SS, B) Curva cronoamperométrica a un voltaje aplicado de 0.1V para una celda con la configuración Na | PEM3 | Na y C) Gráfico tipo Nyquist antes y después de la polarización.

7.5 Estabilidad electroquímica

En la Figura 21 se realizó una corrida por CV en A) con una velocidad de barrido de 5mV/s en un potencial entre -3 y 3 Volts a una celda de tipo SS | PEM3 | SS. Para confirmar la conducción de iones de sodio en la membrana electrolítica polimérica se utilizó la misma técnica CV obteniendo fenómenos óxido reductivos a ± 1 V aprox. que se atribuyen a un recubrimiento/separación de sodio altamente reversible en la interfaz Na/PEM3, esto sugiere que la oxidación y reducción de sodio son fáciles en la interfaz de electrolito/ánodo y, por lo tanto, es indicativo del transporte de iones de Na^+ en la PEM3.

En el gráfico B) de la Figura 21 tenemos los resultados obtenidos en un voltamograma de barrido lineal a una velocidad de barrido de 10 mV/s en un potencial de 2 a 6 Volts en una celda de tipo Na | PEM3 | SS. El fundamento fue evaluar la estabilidad electroquímica de la PEM3 obteniendo un resultado de 4.6V (inicio de la descomposición de la PEM3, cambio de la recta) aproximadamente superando el estándar que es de 4.2V para baterías tipo ion sodio.

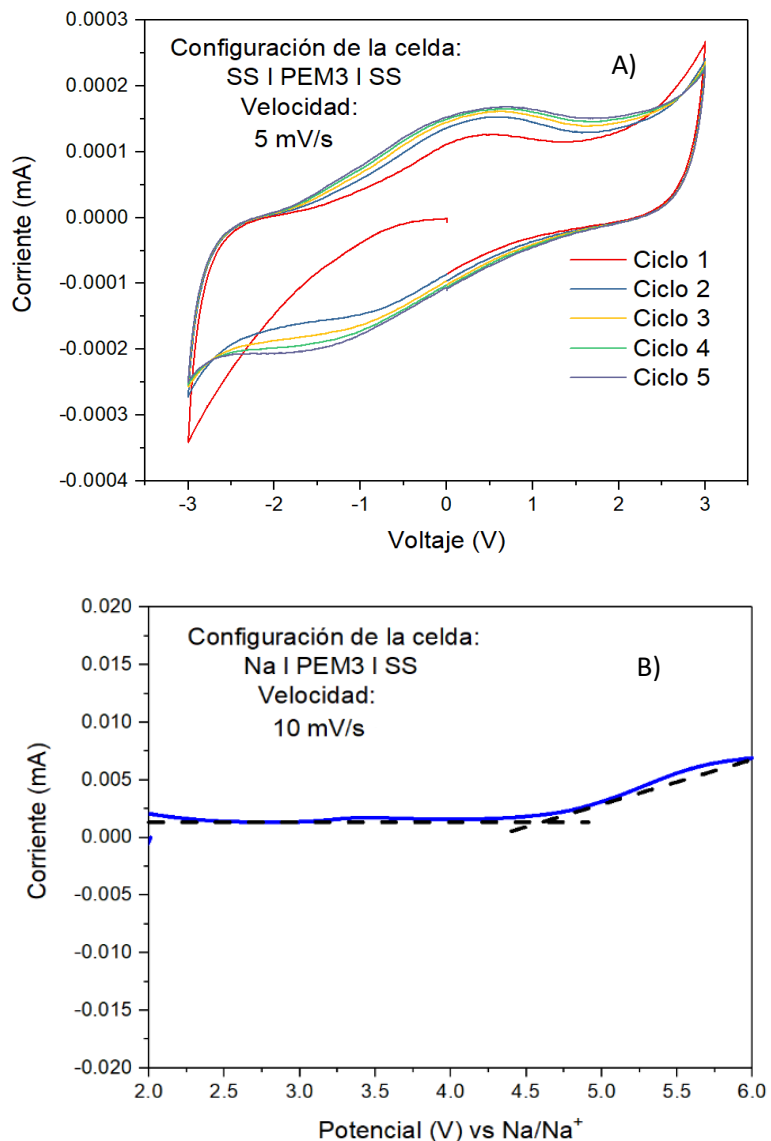


Figura 21. A) Voltamperometría cíclica de la celda con configuración SS | PEM3 | SS a una velocidad de 5 mV/s y B) Voltamograma de barrido lineal obtenido a una velocidad de 10 mV/s en una celda con configuración Na | PEM3 | SS.

En la Figura 22 podemos observar el voltamograma cíclico utilizando un rango de voltaje de 3 a 0.5 volts para el caso A) y de 0.5 a 3 V para el caso B), ambos a una velocidad de escaneo de 0.25 mV/s donde podemos observar los fenómenos de óxido reducción del hierro en 2.43V y 1.40V del cátodo Eldfelita obteniendo una mejor estabilidad en el caso b [60].

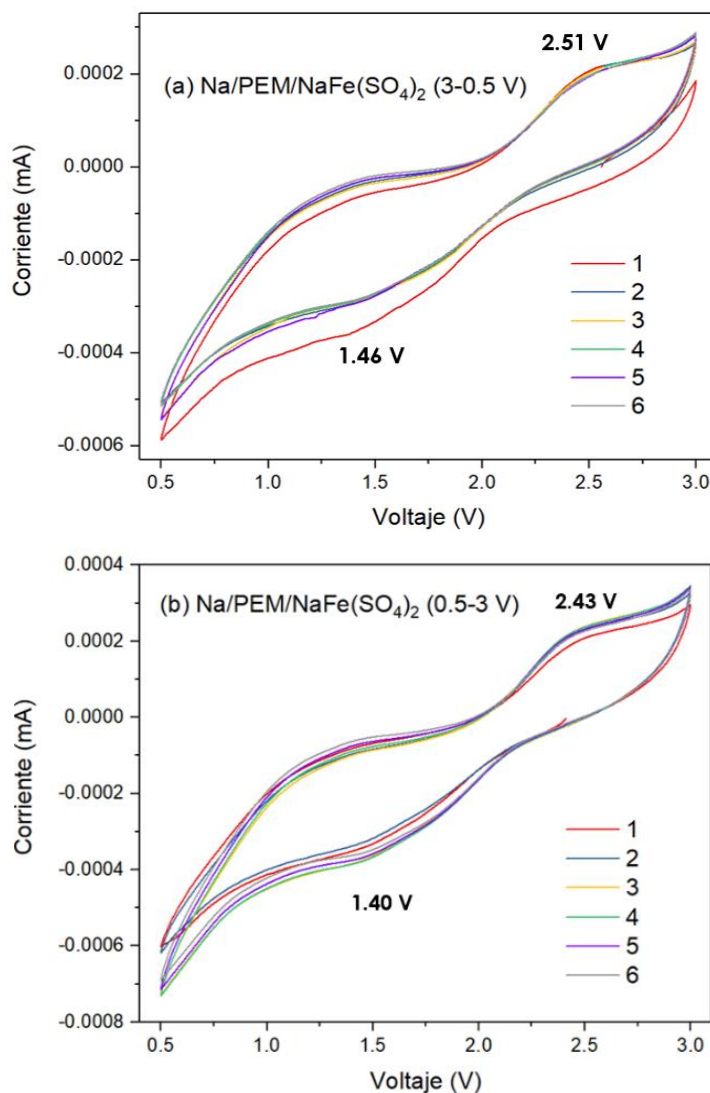


Figura 22. Voltamograma cíclico de a) 3-0.5 Volts y b) 0.5-3 Volts.

7.6 Desempeño electroquímico

La Figura 23 muestra los perfiles de voltaje para la carga y descarga del Na a diferentes velocidades. Los datos muestran reacciones de inserción reversibles. La capacidad teórica del $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ es de 99 mAh/g. En la Figura 24 A)

podemos observar que después de 60 ciclos, la capacidad de inserción de los iones Na^+ a una velocidad de C/10 fue de 79 mAh/g con la configuración Na | M3 | $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$, cabe mencionar que a una mayor resistencia hay una menor capacidad específica influenciada por el aumento de las velocidades de C [61,62], por otra parte sometiendo la celda a un ciclado profundo, tal y como se observa en la Figura 24 B), se logra obtener una eficiencia coulombica $\sim 96\%$ siendo un resultado importante para el campo de los electrolitos en estado sólido para baterías tipo ion Na comparadas contra los electrolitos líquidos convencionales[33,63].

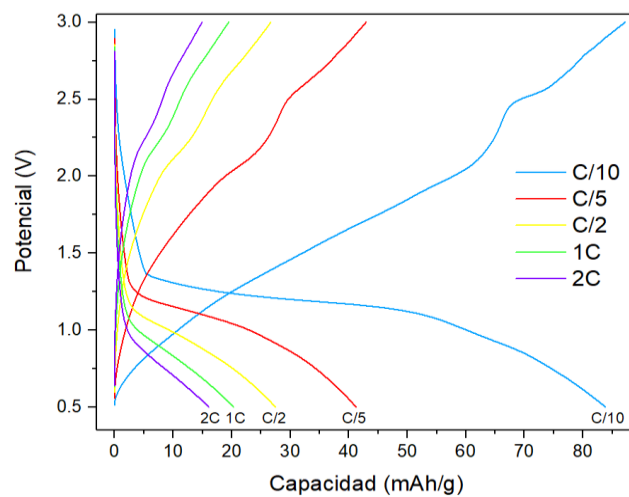


Figura 23. Perfiles de carga y descarga de baterías de sodio, $\text{Na}/\text{PEM}/\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$, a diferentes velocidades de C.

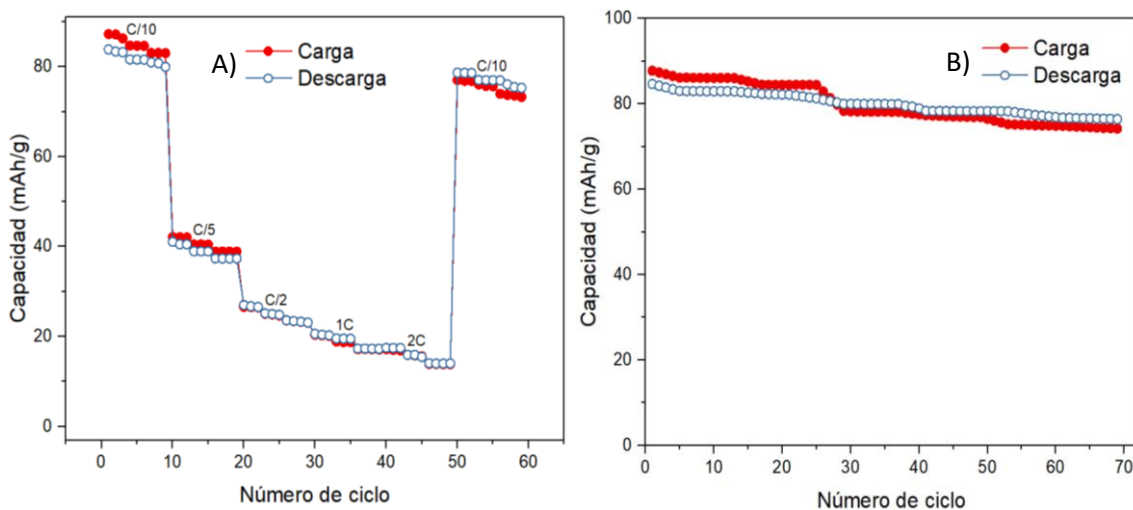


Figura 24. A) Capacidad específica a diferentes velocidades de C y B) Ciclado profundo a C/10.

8. CONCLUSIONES

- Es posible sintetizar y caracterizar el IL Bis(trifluorometanosulfonil)imida de trimetil sulfonio (M_3STFSI).
- Se demostró mediante XRD y espectroscopía RAMAN que el IL cuenta con señales de difracción más intensas siendo un material más cristalino que sus precursores M_3SI y $LiTFSI$ así como un nuevo espectro RAMAN no reportado.
- Se preparó y caracterizó con éxito un electrolito tipo ternario (M_3STFSI -PEO- $NaClO_4$) obteniendo resultados prometedores, tal es el caso de la mezcla molar 12:3:1.
- Se descubrió que a mayor contenido de $NaClO_4$ y menor contenido de PEO los electrolitos tipo ternarios son menos homogéneos por lo que en el análisis por DSC aparece más de un punto de fusión para las PEM de ACP.
- Se comprobó que a mayor contenido de IL los T_m de las PEM son más parecidas a los resultados obtenidos del mismo IL, así como encontrar las T_g a los $-32^\circ C$ aprox.
- Se obtuvieron resultados positivos a temperatura ambiente en las pruebas de conductividad ($\times 10^{-3} Scm^{-1}$), lo cual es prioridad para el uso de las PEM como aplicación en baterías tipo ion sodio altamente comparable con lo ya reportado en la literatura (ver Tabla 5).
- Se explicaron las diferencias entre las bandas características de las PEM por FTIR y RAMAN tal es el caso del nuevo IL que en el intervalo de frecuencia de $3050-2800 cm^{-1}$ muestra una señal que corresponde al enlace C-H del M_3STFSI ($C_5H_9F_6NO_4S_3$).
- Se obtuvieron los difractogramas de los precursores de las PEM así como de las 9 mezclas donde las de ACP resultaron ser las más amorfas

contribuyendo así con una mejor difusión de los iones dentro de su estructura lo cual es bueno para la conductividad iónica.

- Mediante SEM se pudo conocer la morfología de las PEM donde en las de MCP y BCP hubo una superficie menos homogénea, granulada o particulada influenciada por las composiciones siendo las de ACP las de mayor homogeneidad en la superficie con alta adherencia tal es el caso de las PEM1 y PEM2 que se les adhirió partículas inorgánicas del ambiente.
- Se refutó la síntesis del material catódico $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ caracterizándola mediante XRD y SEM obteniéndose la fase buscada (Eldfelita) así como su morfología (capas planas) [33].
- Se construyeron baterías prototipo del tipo SS/PEM/SS confirmandose la conducción de iones de sodio en la M3 [44].
- Se construyeron baterías prototipo de tipo ion sodio asimétricas ($\text{Na}/\text{PEM}/\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$) dando como resultado una capacidad específica de 85 mAh/g.
- Se construyeron baterías prototipo de tipo ion sodio asimétricas ($\text{Na}/\text{PEM}/\text{SS}$) dando como resultado una estabilidad electroquímica de hasta 4.6 V superando el estándar que es de 4.2V para baterías tipo ion sodio [64].
- Se construyeron baterías prototipo de tipo ion sodio simétricas ($\text{Na}/\text{PEM}/\text{Na}$) dando como resultado un número de transferencia catiónica de 0.25, que se encuentra dentro del estándar para baterías tipo ión sodio ($t_{\text{Na}^+} > 0.15$) [65,66].

9. REFERENCIAS

1. Guopeng Wang, He Yang, Jian Guan, Daoming Huan, Yu Liu, Honglei Cai, Ranran Peng, Yalin Lu (2018) Accelerating oxygen evolution reaction via sodium extraction of $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$. *Electrochimica Acta* (268): 316 – 322.
2. Gianluca Longoni, Ji Eun Wang, Young Hwa Jung, Do Kyung Kim, Claudio M. Mari, Riccardo Ruffo (2016) The $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ -carbon nanotubes composite as high rate cathode material for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources* (302): 61 – 69.
3. Claude Delmas (2018) Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research. *Advanced Energy Materials* (8): 17031371 – 9.
4. Singh V.K., Shalu B.L., Gupta H., Singh S.K., Singh R.K., (2017) Solid polymer electrolytes based on Li^+ /ionic liquid for lithium secondary batteries. *J. Solid State Electrochem* (6): 1713 – 1723.
5. Dr. Yuzo Kitazawa Dr. Kazuhide Ueno Prof. Masayoshi Watanabe (2017) *Advanced Materials Based on Polymers and Ionic Liquids. The Chemical Record* (17): 1 – 20.
6. Liping Wang, Zhenrui Wu, Jian Zou, Peng Gao, Xiaobin Niu, Hong Li, Lique Chen (2019) Li-free Cathode Materials for High Energy Density Lithium Batteries. *Joule Cell Press Reviews* (3): 2086 – 2102.
7. Kirby W. Beard (2019) *Linden's Handbook of Batteries Fifth edition. USA: McGraw-Hill.*
8. Forsyth M, Yoon H, Chen F, Zhu H, DR MF, Armand M, Howlett PC (2016) Novel Na^+ ion diffusion mechanism in mixed organic– inorganic ionic liquid electrolyte leading to high Na^+ transference number and stable, high rate electrochemical cycling of sodium cells. *J. Phys. Chem. C.* (120): 4276 – 4286.
9. Jun-Yu Piao, Lin Gu, Zengxi Wei, Jianmin Ma, Jinpeng Wu, Wanli Yang, Yue Gong, Yong-Gang Sun, Shu-Yi Duan, Xian-Sen Tao, De-Shan Bin, An-Min Cao, Li-Jun Wan (2019) Phase Control on Surface for the Stabilization of High Energy

Cathode Materials of Lithium Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* (141): 4900 – 4907.

10. Jianjun Zhang, Jianghui Zhao, Liping Yue, Qingfu Wang, Jingchao Chai, Zhihong Liu, Xinhong Zhou, Hong Li, Yuguo Guo, Guanglei Cui, Liquan Chen (2015) Safety-Reinforced Poly(Propylene Carbonate)-Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials* (5): 15010821 – 10.

11. Yatim Lailun Ni'mah, Ming-Yao Cheng, Ju Hsiang Cheng, John Rick, Bing-Joe Hwang (2015) Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO₂/PEO/NaClO₄ for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources* 278: 375–381.

12. Xie Y, Zhang W, Gu S, Yan Y, Ma Z-F (2016) Process engineering in electrochemical energy devices innovation. *Chin J Chem Eng* (1): 39 – 47.

13. P.Arjunan, R.Subadevi, M.Sivakumar (2017) Synthesis and characterization of P2-Nax[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ iron and manganese based electrode material for sodium ion rechargeable batteries. *International Research Journal of Engineering and Technology* (4): 58 – 61.

14. Luo W, Zhou L, Fu K, Yang Z, Wan J, Manno M, Yao Y, Zhu H, Yang B, Hu L (2015) A thermally conductive separator for stable Li metal anodes. *Nano Lett* (9): 6149 – 6154.

15. Singh VK, Shalu CSK, Singh RK (2016) Development of ionic liquid mediated novel polymer electrolyte membranes for application in Na-ion batteries. *RSC Adv* (46): 40199 – 40210.

16. Yang Sun, Shaohua Guo, Haoshen Zhou (2018) Exploration of Advanced Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* (9): 18002121 – 18

17. Hua-Bin Sun, Jin-Zhi Guo, Yi Zhang, Tao Wei, Ying-Xian Zhou, Lu-Lu Zhang, Xing-Long Wu, Yunhui Huang, Wei Luo (2019) High-Voltage All-Solid-State Na-

Ion-Based Full Cells Enabled by All NASICON-Structured Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (11): 24192 – 24197.

18. Jian-Fang Wu, Zhu-Ying Yu, Qi Wang, Xin Guo (2020) High performance all-solid-state sodium batteries actualized by polyethylene oxide/ $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{TeO}_6$ composite solid electrolytes. *Energy Storage Materials* (24): 467 – 471.

19. Kateryna Yavir, Łukasz Marcinkowski, Renata Marcinkowska, Jacek Namieśnik, Adam Kloskowski (2019) Analytical applications and physicochemical properties of ionic liquid-based hybrid materials: A review. *Analytica Chimica Acta* (1054): 1 – 16.

20. Masaki Yoshio, R.J.B., Akiya Kozawa (2015) *Lithium-Ion Batteries Science and Technologies*. USA: Springer New York (7): 9 – 48.

21. Walter A. van Schalkwijk, B.S. (2016) *Advances in Lithium-Ion Batteries*. *Journal American Chemical Society* (12): 3670 – 3671.

22. Florin Ciortea, Marian Nemes, Sorin Hintea (2018) Graphical Interpretation of the Extended Kalman Filter: Estimating the State-of-Charge of a Lithium Iron Phosphate Cell. *Advances in Electrical and Computer Engineering* (18): 29 – 36.

23. Peng Gao (2018) Defective Manganese and Vanadium Oxide Nanosheets for Electrochemical Supercapacitors. *Materials Science and Engineering* 1: 1 – 205.

24. Qiwei Yang, Zhaoqiang Zhang, Xiao-Guang Sun, Yong-Sheng Hu, Huabin Xing and Sheng Dai (2018) Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries. *Chemical Society Rev.*, (47): 2020 – 2064.

25. Ye Yao, Lu Zhang, Yu Gao, Gang Chen, Chunzhong Wang and Fei Du (2018) Assembly of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{C}$ nanoparticles in reduced graphene oxide enabling superior Na^+ storage for symmetric sodium batteries. *RSC Advances* (8): 2958 – 2962.

26. Ilyasse Izanar, Mouad Dahbi, Manami Kiso, Siham Doubaji, Shinichi Komaba, Ismael Saadoun (2018) Hard carbons issued from date palm as efficient anode materials for sodium-ion batteries. *Carbon* (137): 165 – 173.

27. Karina B. Hueso, Verónica Palomares, Michel Armand and Teófilo Rojo (2017) Challenges and perspectives on high and intermediate-temperature sodium batteries. *Nano Research* (10): 4082 – 4114.
28. Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018 Gobierno de la Republica de los Estados Unidos Mexicanos.
29. Jiali Song, Wenyi Yan, Hongbin Cao, Qingbin Song, He Ding, Zheng Lv, Yi Zhang, Zhi Sun (2019) Material flow analysis on critical raw materials of lithium-ion batteries in China. *Journal of Cleaner Production* (215): 570-581
30. Hailong Fei, Zhiwei Feng, Xin Liu (2015) Novel sodium bismuth sulfide nanostructures: a promising anode materials for sodium-ion batteries with high capacity. *Ionics* (21): 1967 – 1972.
31. Minah Lee ,Jihyun Hong ,Jeffrey Lopez ,Yongming Sun ,Dawei Feng ,Kipil Lim ,William C. Chueh ,Michael F. Toney ,Yi Cui, Zhenan Bao (2017) High-performance sodium–organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate. *Nature Energy* (1): 1 – 8.
32. Montserrat Galceran Mestres (2016) Baterías de Na-Ion, una opción de futuro para el almacenamiento de energía en Smart Grid de bajo coste. *Smart Grids* (1): 1 – 7.
33. Preetam Singh, Konda Shiva, Hugo Celio, John B. Goodenough (2015) Eldfellite, $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$: an intercalation cathode host for low-cost Na-ion batteries. *The Royal Society of Chemistry* (8): 3000 – 3005.
34. Ya You, Arumugam Manthiram (2017) Progress in High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater* (1): 17017851 – 11.
35. Yue Pan, Yuzi Zhanga, Bharathy S. Parimalam, Cao Cuong Nguyen, Guiling Wang, Brett L. Lucht (2017) Investigation of the solid electrolyte interphase on hard carbon electrode forsodium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (799): 181 – 186.

36. Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Atsushi Fukunaga, Shoichiro Sakai, Koji Nitta (2016) Charge–discharge behavior of Sn–Ni alloy film electrodes in an intermediate temperature ionic liquid for the electrolyte of a sodium secondary battery. *Electrochimica Acta* (193): 275 – 283.
37. Chao Ma, Liang Wu, Zhao Jin, Xin-Yang Zhao, Yu-Si Liu, Yu-Lin Bai, Huai Sun, Kai-Xue Wang, Jie-Sheng Chen (2018) Thiophene Derivative as a High Electrochemical Active Anode Material for Sodium-Ion Batteries: The Effect of Backbone Sulfur. *Chem. Mater.* (23): 8426 – 8430.
38. Yun-Xiao Wang, Binwei Zhang, Weihong Lai, Yanfei Xu, Shu-Lei Chou, Hua-Kun Liu, Shi-Xue Dou (2017) Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review on Research Progress and Cell Chemistry. *Advanced Energy Materials* (7): 16028291 – 17.
39. Dr. Yutao Li, Dr. Biyi Xu, Dr. Henghui Xu, Dr. Huanan Duan, Dr. Xujie Lü, Dr. Sen Xin, Dr. Weidong Zhou, Dr. Leigang Xue, Dr. Gengtao Fu, Prof. Arumugam Manthiram, Prof. John B. Goodenough (2016) Hybrid Polymer/Garnet Electrolyte with a Small Interfacial Resistance for Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* (56): 753 – 756
40. M.Ya. Sushko, A.K. Semenov (2019) A mesoscopic model for the effective electrical conductivity of composite polymeric electrolytes. *Journal of molecular liquids* (279): 677 – 686.
41. Angesh Chandra (2016) Solid state polymeric battery fabrication of hot-pressed nanocomposite polymer electrolyte. *Indian Journal of Pure & Applied Physics* (54): 676 – 678.
42. B. Jinisha, K. M. Anilkumar, M. Manoj, A. Abhilash, V. S. Pradeep, S. Jayalekshmi (2018) Poly (ethylene oxide) (PEO)-based, sodium ion-conducting, solid polymer electrolyte films, dispersed with Al₂O₃ filler, for applications in sodium ion cells. *Ionics* (24): 1675 – 1683.

43. M.K. Ben Salem, M.A. Almessiere, A.L. Al-Otaibi, M. Ben Salem, F. Ben Azzouz (2016) Effect of SiO₂ nano-particles and nano-wires on microstructure and pinning properties of YBa₂Cu₃O_{7-d}. *Journal of Alloys and Compounds* (657): 286 – 295.
44. Hiroyuki Ohno (2019) Ionic Liquids. *Functional Organic Liquids* (12): 235 – 250.
45. David Mecerreyes (2015) *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*. USA: Springer.
46. Leones R., Sabadini R. C., Esperança J. M., Pawlicka A. Silva M., (2017) Playing with ionic liquids to uncover novel polymer electrolytes. *Solid State Ionics* (300): 46 – 52.
47. Venkatesh Desappan, M. Priyadarshini, K. Kiran Preethi, K. Thileep Kumar, Kumaran VEDIAPPAN, Raghu Subash Chandrabose, Jaisankar Viswanathan (2019) Thermal and Electrochemical Investigation of Neem Oil based Novel Polyurethane/Polyvinylpyrrolidone Solid Polymer Electrolytes. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* (11): 851 – 876.
48. Xuelian Fu, Yuchao Li, Chengzhu Liao, Weiping Gong, Mingyang Yang, Robert Kwok Yiu, Sie Chin Tjong, Zhouguang Lu (2019) Enhanced electrochemical performance of solid PEO/LiClO₄ electrolytes with a 3D porous Li_{6.28}La₃Zr₂Al_{0.24}O₁₂ network. *Composites Science and Technology* (184): 1078631 – 8.
49. Bing Sun, Jonas Mindemark, Kristina Edström, Daniel Brandell (2015) Realization of high performance polycarbonate-based Li polymer batteries. *Electrochemistry Communications* (52): 71 – 74.
50. Irene Osada, Henrik de Vries, Bruno Scrosati, Stefano Passerini (2016) Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angewandte International Edition* (55) 500 – 513.

51. I. P. Ivanova, T. E. Subbotina, I. O. Gorodnev, A. E. Golubev (2019) Kinetics of Plasticization of Cellulose Nitrate. *Russian Journal of General Chemistry* (89): 1310 – 1315.
52. Yusuke Tsuchida, Masahiko Matsumiya, Katsuhiko Tsunashima (2019) Preparation of polymer electrolytes using ionic liquids and evaluation of physicochemical properties. *Journal of Molecular Liquids* (274): 204 – 208.
53. Costa L. T., Sun B., Jeschull F., Brandell D., (2015) Polymer-ionic liquid ternary systems for Li-battery electrolytes: Molecular dynamics studies of LiTFSI in a EMIm-TFSI and PEO blend. *J. Chemical Physics* (143): 0249041 – 9.
54. Yoshikazu Yahata, Keiji Kimura, Yohei Nakanishi, Shoko Marukane, Takaya Sato, Yoshinobu Tsujii, Kohji Ohno (2019) Control of Phase Separation in Polystyrene/Ionic Liquid-Blended Films by Polymer Brush-Grafted Particles. *American Chemical Society* (35): 3733 – 3747.
55. Víctor Gregorio, Nuria Garcí, Pilar Tiemblo (2019) Solvent-Free and Scalable Procedure to Prepare $\text{PYR}_{13}\text{TFSI/LiTFSI/PVDF-HFP}$ Thermoplastic Electrolytes with Controlled Phase Separation and Enhanced Li Ion Diffusion. *Membranes* (9): 1 – 15.
56. Marco Balabajew, Tobias Kranz, Prof. Dr. Bernhard Roling (2015) Ion-Transport Processes in Dual-Ion Cells Utilizing a $\text{Pyr}_{1,4}\text{TFSI/LiTFSI}$ Mixture as the Electrolyte. *ChemElectroChem* (2): 1991 – 2000.
57. Xunliang Cheng, Jian Pan, Yang Zhao, Meng Liao, Huisheng Peng (2018) Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. *Advanced Energy Materials* (8): 1702184 – 16.
58. Lingzhu Zhao, Jingchuan Fu, Zhi Du, Xiaobo Jia, Yanyu Qu, Feng Yu, Jie Du, Yong Chen (2020) High-strength and flexible cellulose/PEG based gel polymer electrolyte with high performance for lithium ion batteries. *Journal of Membrane Science* (593): 1174281 – 12.

59. S. Brutti, M.A. Navarra, G. Maresca, S. Panero, J. Manzi, E. Simonetti, G.B. Appetecchi (2019) Ionic liquid electrolytes for room temperature sodium battery systems. *Electrochimica Acta* 306: 317 – 326.
60. Asier Fdz De Anastro, Nerea Lago, Carlos Berlanga, Montse Galcerán, Matthias Hilder, Maria Forsyth, David Mecerreyes (2019) Poly(ionic liquid) iongel membranes for all solid-state rechargeable sodium battery. *Journal of Membrane Science* 582: 435 – 441.
61. Kaikai Li, Jun Zhang, Dongmei Lin, Da-Wei Wang, Baohua Li, Wei Lv, Sheng Sun, Yan-Bing He, Feiyu Kang, Quan-Hong Yang, Limin Zhou, Tong-Yi Zhang (2019) Evolution of the electrochemical interface in sodium ion batteries with ether electrolytes. *Nature Communications* 10: 725 p1–p10.
62. Xiao-Hang Ma, Wei Jia, Jiao Wang, Jia-Hao Zhou, Yao-Dong Wu, Yi-Yong Wei, Zhen-Fa Zi, Jian- Ming Dai (2019) Synthesis of copper hexacyanoferrate nanoflake as a cathode for sodium-ion batteries. *Ceramics International* 45: 740–746.
63. Shishir Kumar Singh, Himani Gupta, Liton Balo, Shalu, Varun Kumar Singh, Alok Kumar Tripathi, Yogendra Lal Verma, Rajendra Kumar Singh (2018) Electrochemical characterization of ionic liquid based gel polymer electrolyte for lithium battery application. *Ionics* 24:1895–1906.
64. Hasa I, Passerini S, Hassoun J (2016) Characteristics of an ionic liquid electrolyte for sodium-ion batteries. *J Power Sources* 303: 203–207.
65. Xingguo Qi, Qiang, Lili Liu, Yong-Sheng Hu, Hong Li, Zhibin Zhou, Xuejie Huang, Liquan Chen (2016) Sodium Bis(fluorosulfonyl)imide/Poly(ethylene oxide) Polymer Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem* 3: 1741–1745.
66. Varun Kumar Singh, Shishir Kumar Singh, Himani Gupta, Shalu, Liton Balo, Alok Kumar Tripathi, Yogendra Lal Verma, Rajendra Kumar Singh (2018) Electrochemical investigations of $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ cathode with PEO-NaTFSI-BMIMTFSI electrolyte as promising material for Na-rechargeable battery. *Journal of Solid State Electrochemistry* 22: 1909–1919.