

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES
MONTERREY, NUEVO LEÓN, MÉXICO



**ELECTROLITOS NOVEDOSOS PARA BATERÍAS RECARGABLES DE ION
MAGNESIO**

No. DE FOLIO

03-84850-QMT-17-013

POR

JESÚS GUZMÁN TORRES

DIRECTOR DE TESIS

DR. EDUARDO M. SÁNCHEZ CERVANTES

COASESOR DE TESIS

DR. EDGAR GONZÁLEZ JUÁREZ

**EN OBTENCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

LGAC: Materiales funcionales

Monterrey, N.L.

Septiembre de 2023

**ELECTROLITOS NOVEDOSOS PARA BATERÍAS RECARGABLES DE ION
MAGNESIO**

Aprobación de Tesis:

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Presidente

Dra. Nora Aleyda García Gómez
Secretaria

Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Posgrado

**ELECTROLITOS NOVEDOSOS PARA BATERÍAS RECARGABLES DE ION
MAGNESIO**

Revisión de Tesis:

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Asesor

Dr. Edgar González Juárez
Co-Asesor

Dra. Nora Aleyda García Gómez
Comité tutorial

Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Comité tutorial

Dra. Yolanda Peña Méndez
Comité tutorial

Dr. Marcelo Fernando Videa Vargas
Comité tutorial

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón
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, así como a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones y equipos prestados para realizar el presente trabajo.

DEDICATORIAS

Mi trabajo, salud y logros se los debo enteramente a Dios, a mis padres María Luisa y Raymundo, a mis hermanos Nora y Luis, así como a toda mi familia, porque sin ustedes jamás hubiera logrado cada una de mis metas.

Si de algo estoy muy seguro es que las personas que cambian tu vida para bien son enteramente una bendición de Dios y eso eres para mi Amelia. Te agradezco con toda el alma por la inspiración, el apoyo, la motivación, tu tiempo, paciencia y amor, ya que te has convertido en un pilar importante para mi vida ayudándome a consagrar muchos éxitos.

A mis amigos, que ell@s saben bien quienes son.

A mis profesores, de cada una de mis etapas estudiantiles.

Y no menos importante se lo dedico a ese pequeño Jesús, que desde que tiene uso de razón siempre tuvo la ilusión de convertirse en Doctor. A ti que lees esto te puedo decir que la vida a veces es muy difícil, hay altibajos, pero el chiste es no rendirse jamás y buscar la mejor versión de ti cada día. Dios tiene preparado muchas bendiciones para tu vida, así que se paciente, perseverante, no dejes de esforzarte y persigue cada uno de tus sueños. Dios los bendiga siempre.

*Dios es bueno todo el tiempo
Todo el tiempo Dios es bueno*

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
3. JUSTIFICACIÓN.....	7
4. HIPÓTESIS.....	7
5. OBJETIVOS.....	8
5.1 Objetivo general.....	8
5.2 Objetivos específicos.....	8
6. MATERIALES Y MÉTODOS.....	9
6.1 Síntesis del Mg(BOB) ₂	9
6.2 Caracterización estructural del Mg(BOB) ₂	10
6.3 Preparación de los OLEs.....	10
6.4 Mediciones electroquímicas de los OLEs.....	10
6.5 Preparación de los SPEs.....	11
6.6 Caracterización estructural de los SPEs.....	12
6.7 Síntesis del MgC ₂ O ₄	12
6.8 Caracterización estructural, morfológica y térmica del MgC ₂ O ₄	13
6.9 Preparación del electrolito híbrido y baterías con el catodo MgC ₂ O ₄	13
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
7.1 Caracterización estructural y morfológica del Mg(BOB) ₂	15
7.2 Propiedades electroquímicas de los electrolitos a base del Mg(BOB) ₂	18
7.3 Estudios de difracción de rayos X de los SPEs.....	22
7.4 Estudios FTIR.....	26
7.5 Estudios térmicos.....	27
7.6 Estudios de microscopía óptica.....	29
7.7 Conductividad iónica.....	30

7.8 Propiedades electroquímicas y número de transporte.....	31
7.9 Estudios de difracción de rayos X del MgC_2O_4	34
8.0 Estudios FTIR y DTA del MgC_2O_4	35
8.1 Rendimiento electroquímico del MgC_2O_4	36
9. CONCLUSIONES.....	39
10. REFERENCIAS.....	41

LISTA DE TABLAS

Capítulo	Página
Tabla 1. Materiales de partida del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$	9
Tabla 2. Disposición de residuos generados.....	14
Tabla 3. Resultados del cálculo del tamaño de los cristalitas por la ecuación de Scherrer en $\text{Mg}(\text{BOB})_2$	16
Tabla 4. Grupos funcionales y bandas de absorción del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ sintetizado.....	18
Tabla 5. Análisis de las principales señales de difracción de los materiales de partida y de las membranas preparadas mostrando el ángulo de Bragg 2θ , el espaciado interlaminar d , la anchura a media altura (FWHM), el tamaño del cristalito L y la intensidad máxima I	23
Tabla 6. Propiedades de los materiales de partida y de las membranas preparadas mostrando el porcentaje de cristalización.....	25
Tabla 7. Propiedades eléctricas de las membranas preparadas.....	31
Tabla 8. Resultados del cálculo del tamaño de cristalito por la ecuación de Scherrer en MgC_2O_4	35
Tabla 9. Bandas de absorción del MgC_2O_4	35

LISTA DE FIGURAS

Capítulo	Página
Figura 1. Patrón XRD del Mg(BOB) ₂ . Recuadro: Imagen SEM del sólido.....	16
Figura 2. Espectro FTIR del Mg(BOB) ₂ . Recuadro: Estructura de la molécula.....	17
Figura 3. CV que muestra la deposición/disolución de Mg sobre un electrodo de Pt utilizando un electrolito con una concentración 50 mM Mg(BOB) ₂ disuelto en diferentes solventes, recolectados a una velocidad de escaneo de 25 mV s ⁻¹ dentro del rango potencial de -1.0 a 3.0 V (frente a Mg ²⁺ /Mg). Recuadro: LSV del electrolito 50 mM Mg(BOB) ₂ /THF.....	19
Figura 4. CV que muestra la deposición/disolución de Mg en un electrodo de Pt utilizando un electrolito con una concentración de 250 mM Mg(BOB) ₂ /THF recolectada a una velocidad de escaneo de 25 mV s ⁻¹ dentro del rango potencial de -1.0 a 2.0 V (frente a Mg ²⁺ /Mg). Recuadro: a OCV del primer ciclo y b Voltaje de la deposición de Mg y densidad de corriente (J) a este potencial.....	20
Figura 5. LSV del electrolito a una concentración de 250 mM Mg(BOB) ₂ /THF en una celda de tres electrodos utilizando Cu (negro), Ag/Au (verde), Ag (azul), Pt (naranja), Carbón Vítreo (turquesa), SS304 (púrpura), SS316 (fucsia), Ni (amarillo) y Al (rojo) como electrodos de trabajo, medidos a una velocidad de escaneo de 25 mV s ⁻¹	21
Figura 6. Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica de las membranas de fibra de vidrio empapadas con varios electrolitos basado en la combinación Mg(BOB) ₂ /THF.....	21
Figura 7. Patrón XRD del a PEO, Mg(ClO ₄) ₂ , PVDF y b SPEs membranas.....	22
Figura 8. Espectro FTIR del a PVDF, PEO, Mg(ClO ₄) ₂ y b SPEs membranas.....	27
Figura 9. Curvas DTA para a 90PEO:10PVDF, PEO, PDVF y b SPEs membranas.....	28
Figura 10. Micrografías ópticas del PEO, membrana 90PEO:10PVDF,	

membrana SPE y las membranas SPEs.....	29
Figura 11. Conductividad iónica dependiente de la temperatura de las membranas. Las líneas son solo guías para el ojo.....	30
Figura 12. a Curva cronoamperométrica a un voltaje aplicado de 0.75 V y 20 mV en celdas simétricas; SS SPE:IL (60:40 % en peso) SS y b Mg SPE:IL (60:40 % en peso) Mg, respectivamente. Recuadro: Curva de impedancia para celda simétrica; Mg SPE:IL (60:40 % en peso) Mg. c Voltamogramas cíclicos de celdas simétricas; SS SPE:IL (60:40 % en peso) SS y Mg SPE:IL (60:40 % en peso) Mg. Todas las medidas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente (30 °C).....	33
Figura 13. Prueba de LSV para la configuración de celda SS SPE:IL (60:40 % en peso) Mg medido a una velocidad de exploración de 5 mV s ⁻¹	33
Figura 14. Patrón XRD del MgC ₂ O ₄ . Recuadro: Imagen SEM del sólido....	34
Figura 15. Espectro FTIR del MgC ₂ O ₄ . Recuadro: Estructura de la molécula.....	35
Figura 16. Curva DTA del MgC ₂ O ₄	36
Figura 17. Rendimientos electroquímicos de las baterías con configuración Mg 0.4 M APC/1.25 M LiCl MgC ₂ O ₄ en el rango de voltaje de 0.01-2.0 V; a Curvas de CV a diferentes velocidades de escaneo, b Perfiles de carga/descarga galvanostática a 10 mA g ⁻¹ , c Rendimiento de velocidad a densidades de corriente de 2 a 400 mA g ⁻¹ y d Rendimiento cíclico a 10 mA g ⁻¹	38
Figura 18. a Curvas CV de la celda MLIB de MgC ₂ O ₄ a diferentes velocidades de escaneo, b ajuste lineal de los gráficos Log (i) vs. Log (v), las velocidades de escaneo variaron de 0.5 a 10 mV s ⁻¹ , y c separación de lo capacitivo (sombra área) y datos de contribuciones de carga controladas por difusión a una velocidad de escaneo de 10 mV s ⁻¹ en la configuración de de la celda MLIB de MgC ₂ O ₄	39

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la atención a los problemas medio ambientales, así como el consumo de energía fósil y un veloz crecimiento de la producción de dispositivos electrónicos han promovido un aumento en la demanda de mejores dispositivos de almacenamiento y conversión de energía que sean seguros, así como eficientes. Las baterías recargables son un ejemplo claro del gran desarrollo tecnológico a lo largo de los últimos 200 años. En particular las baterías recargables de iones magnesio (MIBs) han atraído mucho la atención en diversos grupos de investigación debido a que en términos de economía y abundancia tienen un alto potencial para eventualmente equiparar la enorme necesidad que existe por la demanda de las baterías recargables de iones litio (LIBs). Además de ser dispositivos con nulos problemas de seguridad, en ese sentido las MIBs no presentan crecimiento dendrítico propio de los solventes utilizados en las LIBs, que generalmente son a base de ésteres. Por otra parte, los electrolitos poliméricos sólidos (SPEs) también utilizan materiales de bajo costo, mejor seguridad y mayor densidad de energía volumétrica que las LIBs, sin embargo al igual que en los electrolitos líquidos orgánicos (OLE) a base de sales de magnesio, el electrodo de Mg como ánodo puede llegar a pasivarse fácilmente durante los procesos de carga y descarga en las baterías, asumiendo el reto que representa encontrar mejores formulaciones de sistemas poliméricos/sales de magnesio que permita obtener buenas propiedades electroquímicas, estructurales y de mecanismo de migración de iones Mg^{2+} . Para este último tipo de sistemas los líquidos iónicos (ILs) pueden servir como disolventes no inflamables para disolver los cationes de las sales de magnesio, además de poder servir como fuente proveedora de iones. Sin embargo, se debe tener cuidado para asegurar que las especies líquidas iónicas posean suficiente estabilidad reductora contra el ánodo de metal de magnesio. En general se buscan SPEs con altas conductividades iónicas y bajos puntos de fusión. Aunado a esto es importante evaluar potenciales sales de magnesio como fuente alternativa de materiales catódicos para su aplicación en MIBs, por todas sus ventajas anteriormente mencionadas, sumando a una perspectiva diferente del gran uso de las sales a base a magnesio.

Con este enfoque, la presente tesis es un recopilado de tres investigaciones donde mostramos en un primer trabajo los resultados sobre un electrolito líquido orgánico (OLE) a base de una sal con nombre bis(oxalato)borato de magnesio, el segundo describe la evaluación de un electrolito polimérico sólido (SPE) a base de un sistema novedoso con configuración PEO/PVDF/Mg(ClO₄)₂-[EMIM][ESO₄] y el tercero evidencia la potencial aplicación de una sal de magnesio a base de oxalato evaluado como material catódico en baterías híbridas Mg²⁺/Li⁺.

2. ANTECEDENTES

Las necesidades asociadas con el desarrollo tecnológico como son la portabilidad y un alto desempeño de los dispositivos electrónicos han promovido la investigación, así como el desarrollo de nuevas formas de almacenamiento y suministro de energía [1]. La mejora 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 [2]. 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 [3]. 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 [4]. Por otra parte, el costo del sistema para extracción y manufactura del metal litio y sodio es más caro que el del magnesio (Mg) por lo que económicamente hablando utilizar Mg es una buena alternativa para detener este excesivo consumo del metal litio [5]. Otra de las ventajas del Mg con respecto al litio es que éste primero no cuenta con crecimiento de dendritas lo cual impacta positivamente en el desempeño de la batería, sin embargo, su mayor desventaja es que a corto plazo pierde su capacidad de almacenamiento una vez descargada parcialmente la batería [6]. Si bien ofrecen un gran potencial como dispositivos de almacenamiento de energía económicos y seguros, las baterías recargables de iones de magnesio (RMIB) aún se encuentran en la etapa de investigación [7]. Las RMIB actuales en términos de voltaje de salida y densidad de energía siguen lejos de ser comparables con las baterías de litio [8]. En general, los electrolitos de magnesio que son compatibles tanto con el ánodo como con los cátodos de voltaje suficientemente alto aún no proporcionan mejores eficiencias, por lo que el nuevo diseño electrolítico puede ofrecer la promesa de proporcionar una alta pureza promoviendo alta compatibilidad con los ánodos de Mg [9]. Además, un electrolito altamente conductor es importante para obtener una batería de alta velocidad. También, existe una necesidad por alejarse de los

electrolitos inestables e inflamables como los que dependen de disolventes a base de éter. El principal problema de las baterías tipo ion Mg es que no han alcanzado un mejor desempeño electroquímico que las baterías de ion litio ya que la ciclabilidad del Mg es difícil de lograr en la mayoría de los electrolitos [10-12].

Por otra parte, los electrolitos poliméricos sólidos (SPEs) basados en magnesio han sido ampliamente estudiados por su potencial aplicación en baterías de estado sólido de iones Mg [13]. Se han empleado una amplia variedad de sales de magnesio como el $MgCl_2$ [14], $Mg(NO_3)_2$ [15], $Mg(CH_3COO)_2$ [16], $MgSO_4$ [17], $Mg(ClO_4)_2$ [18], $Mg(CF_3SO_3)_2$ o $Mg(Tf)_2$ [19] y $Mg(N(CF_3SO_2)_2)_2$ o $Mg(TFSI)_2$ disueltos en diversos sistemas poliméricos como el óxido de polietileno (PEO), el acetato de polivinilo (PVA), la polivinil pirrolidona (PVP), el carbonato de polietileno (PEC), el polietilenglicol (PEG) y el poli(alil glicidil éter) (PAGE) [20]. Pocos SPEs basados en co-polímeros y/o mezclas de polímeros han sido investigados, para lo cual se pueden mencionar los copolímeros carbonato de poli(e-caprolactona-co-trimetileno) PCL-PTMC [21] y el poli(cloruro de vinilideno-co-acrilonitrilo-co-metilmacrilato) poli(VdCl-co-AN-co-MMA) [22] y las mezclas PEO-PVDF [23] y PEO-PVP [24]. En general, los SPEs tienen bajas conductividades y es necesario realizar diversas estrategias para incrementar la movilidad de los iones. Entre las más utilizadas se encuentra la gelificación con solventes, tales como las glimas (mono-, di-, tri- y tetra-) [25] y los ésteres de carbonato (etilen-, propilen- o dietilen-) [26]. Por otro lado, plastificantes como el succinonitrilo $((NCCH_2)_2)$ [27] y recientemente la urea $((NH_2)_2CO)$ [28] han sido estudiados como aditivos de desempeño a los sistemas polímero-sal de magnesio. Un enfoque diferente ha sido utilizar nanopartículas (MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 y B_2O_3 , entre otras) como agentes modificadores de la conductividad iónica en las membranas de los SPEs con resultados prometedores [29].

El PEO es el polímero más estudiado a la fecha. Sin embargo, sus propiedades mecánicas y térmicas son relativamente pobres, pero si se le incorpora un segundo polímero de mayor punto de fusión tal como el fluoruro de polivinilideno PVDF o la PVP, entre otros, estas propiedades mejoran. Particularmente se observa en la literatura [30] que la adición de un 10 % en peso de PVDF al PEO y combinado con una sal electrolítica ya sea de litio, sodio o magnesio provee una estructura sólida

polimérica adecuada para preparar membranas con una conductividad iónica aceptable.

Reciente los líquidos iónicos (LI) han sido utilizados como agentes plastificantes y/o gelificadores para incrementar la conductividad en los SPEs. Por ejemplo, Maheshwaran et al. [31] publicaron un estudio del efecto de la incorporación del tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil imidazolio [EMIM][BF₄] en el sistema PEO-Mg(CF₃SO₃)₂ reportando un marcado incremento de la conductividad iónica logrando un número de transporte de iones magnesio de 0.22. En general, los LIs tienen un costo relativamente alto, aunque se ha reportado [32] que la variante basada en el anión sulfato de etilo (SO₄CH₂CH₃⁻ o ES⁻) presenta una alternativa relativamente económica que muestra una ventana electroquímica de 5 V en electrodos de carbono vitreo.

Finalmente, las baterías de iones híbridos Mg²⁺/Li⁺ (MLIBs) tienen como objetivo mejorar el rendimiento electroquímico de ambas tecnologías por separado, al combinar las propiedades tanto de sus electrodos como de sus electrolitos. Este enfoque puede resultar en mecanismos de almacenamiento como el tipo Daniel, mecedora y co-intercalación [33-35]. Las MLIBs generalmente se componen de cátodos de intercalación de Li⁺ y Mg²⁺, junto con materiales de doble inserción que combinan la alta capacidad de los cátodos con ánodos libres de dendritas basados en Mg metálico [36]. Si bien los cátodos preparados con óxidos metálicos se han adaptado bien a los MLIBs, los métodos de síntesis informados se consideran poco económicos debido a sus requisitos de alta temperatura o materiales de partida costosos [37]. Hasta donde sabemos, ningún informe anterior ha utilizado oxalato de magnesio como material de cátodo en MLIB. Por lo tanto, el presente trabajo muestra los estudios en un electrolito líquido orgánico (OLE) basado en la sal bis(oxalato)borato de magnesio (Mg(B(C₂O₄)₂)₂, Mg(BOB)₂), obtenida mediante una síntesis por estado sólido, cuyo electrolito fue evaluado en diversos solventes encontrando que es más soluble en Tetrahidrofurano (THF), de tal modo que permitió la deposición/disolución de Mg sobre la superficie de un electrodo de trabajo de platino, ciclado en celdas electroquímicas de tres electrodos, encontrando que tiene características para una potencial aplicación en MIBs. Además, se muestran los

efectos de adicionar el líquido iónico [EMIM][ESO₄] en el electrolito polimérico sólido basado en el sistema PEO/PVDF/Mg(ClO₄)₂ caracterizado por diversas técnicas electroquímicas cuya membrana electrolítica polimérica solido con configuración SPE:IL (60:40 % peso) fue evaluada en MIBs. Concluyendo con una investigación preliminar del MgC₂O₄ sintetizado a partir de materiales de bajo costo a través de una ruta de disolución donde el producto resultante se probó como cátodo en MLIBs exhibiendo excelentes propiedades electroquímicas, como una alta capacidad específica experimental ($\approx 284 \text{ mAh g}^{-1}$), en comparación con la capacidad específica teórica ($\approx 239 \text{ mAh g}^{-1}$), y una eficiencia coulombica por encima del 99%.

3. JUSTIFICACIÓN

Preparación de novedosos electrolitos de magnesio basados en la sal bis(oxalato)borato de magnesio, el electrolito polimérico sólido PEO/PVDF/Mg(ClO₄)₂-[EMIM][ESO₄] así como la potencial aplicación de un oxalato de magnesio empleado como material catódico en baterías híbridas Mg²⁺/Li⁺.

4. HIPÓTESIS

Los novedosos electrolitos basados en sales de magnesio, así como la sal MgC₂O₄ tienen propiedades electroquímicas adecuadas para ser utilizadas en baterías recargables tipo ion magnesio.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo general

Preparar y caracterizar una serie de novedosos electrolitos basados en la sal de magnesio $\text{Mg}(\text{BOB})_2$, el sistema $\text{PEO/PVDF/Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{-[EMIM][ESO}_4\text{]}$, así como el cátodo MgC_2O_4 para determinar sus propiedades electroquímicas con potencial aplicación en baterías recargables tipo ion magnesio.

5.2 Objetivos específicos

- 1.- Realizar la síntesis y caracterización de la sal $\text{Mg}(\text{BOB})_2$, el sistema $\text{PEO/PVDF/Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{-[EMIM][ESO}_4\text{]}$, así como la sal MgC_2O_4 por difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- 3.- Estudiar el comportamiento electroquímico de la sal $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ como electrolito en baterías recargables de iones magnesio.
- 4.- Elucidar los fenómenos electroquímicos que determinan el desempeño de las baterías como transporte iónico y conductividad electrónica en el electrolito polimérico sólido con sistema $\text{PEO/PVDF/Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{-[EMIM][ESO}_4\text{]}$.
- 5.- Determinar el rendimiento electroquímico de la sal MgC_2O_4 empleándola como cátodo en baterías híbridas $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$.
6. Publicar al menos tres artículos en revistas indexadas.

6. MATERIALES Y METODOS

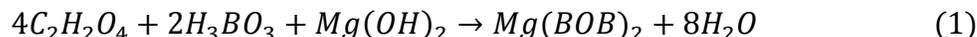
6.1 Síntesis del Mg(BOB)₂

Mg(BOB)₂ fue sintetizado utilizando hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂, grado reactivo ≥ 95%, Sigma-Aldrich), ácido bórico (H₃BO₃, grado reactivo ACS ≥ 99.5%, Sigma-Aldrich) y ácido oxálico (C₂H₂O₄, anhidro ≥ 99%, Sigma-Aldrich) como materiales de partida (Tabla 1).

Tabla 1. Materiales de partida del Mg(BOB)₂

Precusores	Peso molecular	Formula química	Pureza
Ácido oxálico	90.03 g/mol	C ₂ H ₂ O ₄	Anhidro ≥ 99.0%
Ácido bórico	61.83 g/mol	H ₃ BO ₃	ACS Reactivo ≥ 99.5%
Hidróxido de magnesio	58.32 g/mol	Mg(OH) ₂	Grado reactivo ≥ 95%

Se mezclaron cantidades estequiométricas en la ruta de reacción de la siguiente manera:



La reacción se llevó a cabo mediante el método cerámico (estado sólido) que consistió en secar previamente en un horno de vacío a 60 °C durante 1 h todos los precursores, para posteriormente mezclarlos durante 15 min dentro de un mortero de ágata y después preparar pastillas prensadas en seco a una presión de 2 MPa (presión manométrica). La mezcla uniforme se comprimió en muchas piezas con un área circular de 1 cm² y un espesor de 0.5 cm. Después, las piezas fueron llevadas a un tratamiento térmico de 110 °C por 3 h, para la eliminación del agua, y 150 °C por 12 h para la obtención del Mg(BOB)₂. El producto se transfirió, con poco tiempo de exposición a la atmósfera ambiental, adentro de una caja de guantes, para moler las pastillas y utilizar el polvo del Mg(BOB)₂ sin un proceso de purificación posterior a la síntesis. Los solventes Acetonitrilo (ACN), Propilen Carbonato (PC), Etilen Carbonato (EC), Dimetil Carbonato (DMC) y Tetrahidrofurano (THF) fueron comprados en grado batería Sigma-Aldrich y utilizados, así como se recibieron.

6.2 Caracterización estructural del Mg(BOB)₂

La estructura cristalina, así como la identificación de la fase del Mg(BOB)₂ fue obtenida con el software McMaille con la previa caracterización por XRD usando un D2-Phaser (Bruker) con fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La morfología de las partículas fue analizada utilizando un SEM Neoscope 6000 (JEOL). En el análisis por FTIR (Interspec 200-X), operado en un rango de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, se utilizó bromuro de potasio (KBr) como blanco para la preparación de pastillas.

6.3 Preparación de los OLEs

Todos los electrolitos a base de la sal Mg(BOB)₂ se prepararon en una caja de guantes, con las condiciones antes mencionadas, a una concentración de 50 mM en ACN, PC, EC:PC (1:1 % vol.), EC:PC:DMC (1:1:3 % vol.) y THF con el objetivo de evaluar su ciclabilidad y seleccionar el mejor solvente. Cada solución resultante se agitó durante 24 h previo a su caracterización electroquímica.

6.4 Mediciones electroquímicas de los OLEs

Voltamperometría cíclica (CV): Este estudio se realizó en celdas de tres electrodos utilizando un potenciostato/galvanostato Biologic Science Instruments VMP3 a temperatura ambiente empleando un electrodo de trabajo de platino y dos tiras de Mg (pureza de 99.9%, Sigma-Aldrich) como contraelectrodos y electrodos de referencia, respectivamente.

Voltamperometría de barrido lineal (LSV): También se utilizaron celdas de tres electrodos empleando diferentes electrodos de trabajo como cobre (Cu), plata con chapa de oro (Ag/Au), plata (Ag), carbón vitreo (GC), acero inoxidable 304 (SS304), níquel (Ni), acero inoxidable 316 (SS316), platino (Pt) y aluminio (Al) así como dos tiras de Mg como contraelectrodos y electrodos de referencia, respectivamente. El electrolito utilizado para esta prueba fue de 250 mM Mg(BOB)₂/THF.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS): La conductividad iónica de los

OLEs se estudió mediante pruebas de EIS. Membranas de fibra de vidrio se empaparon con 120 μL de los electrolitos con una concentración de $X \text{ Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ donde $X = 50 \text{ mM}, 100 \text{ mM}, 150 \text{ mM}, 200 \text{ mM}, 250 \text{ mM}, 300 \text{ mM}, 350 \text{ mM}$ y 400 mM , y luego se intercalaron entre un par de electrodos de bloqueo SS316 dentro de celdas tipo moneda. Después, se calentaron a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h para lograr un buen contacto entre los electrodos y los electrolitos, posteriormente las celdas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y reposaron durante 24 h más, antes de ser probadas en estaciones de trabajo electroquímicas. Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 30 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, en el que se permitió que la celda se equilibrara térmicamente durante al menos 3 h antes de la medición. Las pruebas EIS para los OLEs se registraron en el rango de frecuencia de 1000 Hz a 10 mHz aplicando una onda sinusoidal con una amplitud de 10 mV , una técnica previamente reportada por Zhang et al. [38]. La conductividad iónica se calculó a partir de la ecuación 2, donde σ representa la conductividad iónica en S/cm , l es el espesor de la membrana de fibra de vidrio empapada con los electrolitos de varias concentraciones en cm , S es el área de la membrana de fibra de vidrio en cm^2 y R representa la resistencia determinada por el diagrama de Nyquist en S^{-1} :

$$\sigma = \frac{l}{SR} \quad (2)$$

6.5 Preparación de los SPEs

Óxido de polietileno (PEO, Sigma Aldrich Mw $\sim 900\,000$), fluoruro de polivinilideno (PVDF, Sigma Aldrich Mw $\sim 534\,000$), etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][ESO₄], Sigma Aldrich, pureza $\geq 95 \%$) y perclorato de magnesio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, reactivo Sigma Aldrich ACS) se utilizaron para preparar SPEs. Se usaron acetona (ACE, reactivo Sigma Aldrich ACS, pureza $\geq 99,5 \%$) y dimetilacetamida (DMAc, Sigma Aldrich ReagentPlus, pureza $\geq 99 \%$) como disolventes en una mezcla de $70:30 \%$ vol., respectivamente. Se agregaron cantidades estequiométricas de PEO:PVDF ($90:10 \%$ peso), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ y [EMIM][ESO₄], a un vial de vidrio en 5 ml de la mezcla de solventes, esta mezcla se zonificó durante 12 h a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, la mezcla

viscosa se vertió sobre placas de teflón y los disolventes se evaporaron obteniéndose membranas electrolíticas poliméricas solidas con un espesor de 200 a 300 μm . Los SPEs se secaron a 50 $^{\circ}\text{C}$ en una plancha de calentamiento y luego en un horno de vacío para después ser almacenados en una caja de guantes.

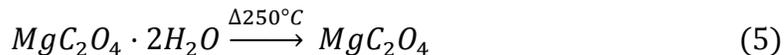
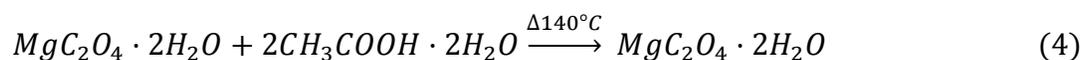
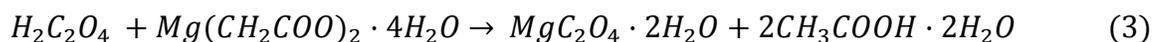
6.6 Caracterización estructural de los SPEs

La caracterización estructural de los materiales se analizó por XRD y FTIR. La estabilidad térmica se evaluó mediante análisis térmico diferencial (DTA-50, Shimadzu), y la naturaleza semicristalina de las membranas se evidenció con estudios de microscopía óptica (MV-439, National Instruments). Se ensamblaron celdas tipo moneda CR2032, fabricadas en SS316 por sus excelentes propiedades [39], con dos configuraciones: SS||SPE||SS y Mg||SPE||Mg, para determinar el número total de transporte de iones y el número de transporte de iones Mg^{2+} , respectivamente. La impedancia de la celda Mg||SPE||Mg se midió inmediatamente antes y después de la polarización.

Aquí la EIS se evaluó en el rango de frecuencia de 1 Hz a 1 MHz aplicando una señal de amplitud de 10 mV. Los CV y LSV se realizaron utilizando una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

6.7 Síntesis del MgC_2O_4

El MgC_2O_4 se sintetizó usando ácido oxálico, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, (anhídrido $\geq 99\%$; Sigma-Aldrich) y acetato de magnesio tetrahidratado, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (grado reactivo ACS $\geq 99\%$; Sigma-Aldrich) como materiales de partida. Una proporción de 1:1 % peso se pesó y se mezcló mediante las siguientes reacciones:



La reacción se llevó a cabo por el método de disolución, donde en el primer paso (ecuación 3), se preparó la mezcla disolviendo 3 g de ácido oxálico anhidro y acetato de magnesio tetrahidratado en 30 ml de agua destilada, después se añadieron 5 ml de etanol absoluto para reducir el tamaño de partícula con agitación continua durante 2 h. Posteriormente, la solución se calentó a 140 °C para eliminar el subproducto formado (ácido acético/ecuación 4) hasta la evaporación total de la parte líquida. El polvo blanco resultante se calentó en un horno de vacío a 250 °C durante 24 h adicionales para la eliminación total del agua (ecuación 5).

6.8 Caracterización estructural, morfológica y térmica del MgC_2O_4

El tamaño y la morfología de las partículas se analizaron mediante SEM, la estructura cristalina, así como la identificación de la fase del MgC_2O_4 se determinaron mediante XRD complementada por FTIR. Las curvas DTA del MgC_2O_4 se obtuvieron utilizando un analizador térmico diferencial Shimadzu (modelo DTA-50) en atmósfera de nitrógeno (10 ml min^{-1}) a una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} . El rango de temperatura fue de 30 a 800 °C. La masa de la muestra fue de $3.0 \pm 0.05 \text{ mg}$, y se usaron macro bandejas de platino para todas las mediciones.

6.9 Preparación del electrolito híbrido y baterías con el cátodo MgC_2O_4

El electrolito estándar de complejos de fenilo (APC) se preparó haciendo reaccionar cantidades estequiométricas de AlCl_3 (polvo anhidro, 99,99 %, Sigma-Aldrich) y cloruro de fenilmagnesio (2.0 M en THF, Sigma-Aldrich) en THF (anhidro, $\geq 99,9 \%$, Sigma-Aldrich). Se añadió una concentración de 1.25 M de LiCl (polvo, $\geq 99,98 \%$, Sigma-Aldrich) a esta solución como fuente de litio. Se utilizó un disco de Mg como ánodo y un filtro de microfibra de vidrio como separador. La concentración final del electrolito híbrido fue 0.4 M APC/1.25 M LiCl.

Se prepararon baterías usando el material activo catódico sintetizado MgC_2O_4 . Los cátodos fueron fabricados por la mezcla de 70 % peso de material activo, 20 % peso de carbón (Carbon Super P, TIMCAL) y 10 % en peso de politetrafluoroetileno (polvo

con tamaño de partícula de 35 μm , Sigma-Aldrich), respectivamente, cuya mezcla sólida se comprimió en una malla de acero inoxidable. Todas las celdas se ensamblaron en una caja de guantes llena de argón (O_2 y $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm).

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 estructural y morfológica del Mg(BOB)₂

En la Figura 1 se muestran los resultados por XRD del Mg(BOB)₂. Utilizando el software McMaille para la indexación del patrón de difracción de potencia [40], a través de Expo2014 [<https://www.ba.ic.cnr.it/softwareic/expo/>] fue como pudimos determinar la estructura cristalina del Mg(BOB)₂ como una estructura tipo monoclinica con un grupo espacial de $P2_1/c$ con $a = 11.63 \text{ \AA}$, $b = 10.16 \text{ \AA}$, $c = 8.80 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 94.02^\circ$ y un volumen de celda de 1039.29 \AA^3 con 2 moléculas por celda unitaria. El tamaño medio de los cristalitos se determinó a partir de las cinco intensidades más altas utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 6) donde D es el tamaño de grano del cristal, m es el FWHM, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de difracción y K es la constante de Scherrer, expresada en radianes cuando tomamos el valor de 0.89.

$$D = \frac{K\lambda}{m\cos\theta} \quad (6)$$

Por lo tanto, el valor del FWHM también debe expresarse en radianes para garantizar la consistencia de la unidad durante todo el proceso de cálculo [41]. Los tamaños de los cristalitos de cinco intensidades máximas se muestran en la Tabla 3. Con base en el valor de ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) obtenido del patrón de difracción de rayos X, se encontró que el tamaño medio de los cristalitos fue de 44.89 nm con una proximidad del tamaño máximo de 54.15 nm y el tamaño mínimo de 35.47 nm. La morfología de la sal de magnesio Mg(BOB)₂ obtenida por SEM se observa en el recuadro de la Figura 1. Está compuesta por micropartículas irregulares con tamaño en micrómetros, similar a sus análogos reportados en la literatura [42-49].

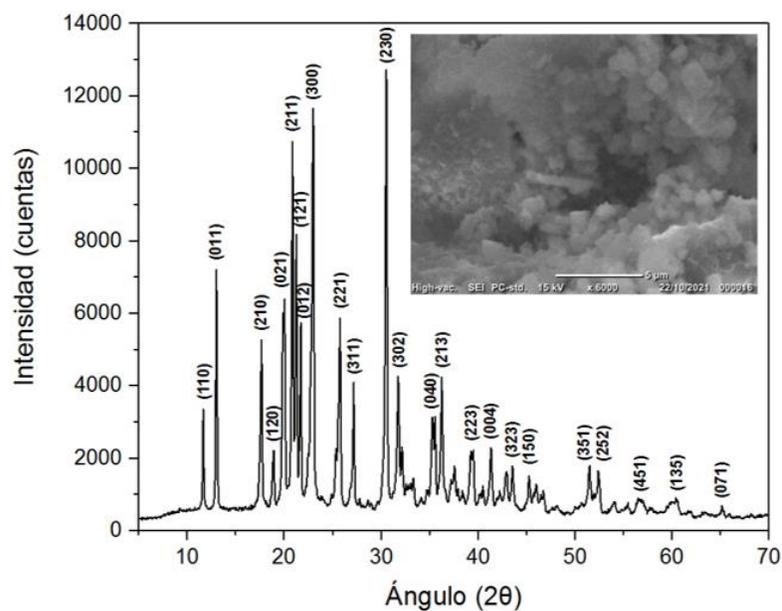


Figura 1. Patrón XRD del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$. **Recuadro:** Imagen SEM del sólido.

Tabla 3. Resultados del cálculo del tamaño de los cristalitas por la ecuación de Scherrer en $\text{Mg}(\text{BOB})_2$

Ángulo (2θ)	FWHM (radianes)	Tamaño del cristalito (nm)
12.97	0.146	54.155
20.81	0.168	47.544
21.22	0.168	47.575
22.95	0.226	35.470
30.49	0.205	39.720

También se realizó un análisis por FTIR del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ para identificar los grupos funcionales mediante la técnica de polvos [50]. Este estudio se puede observar en la Figura 2 y las principales bandas del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ así como sus grupos funcionales se muestran en la Tabla 4.

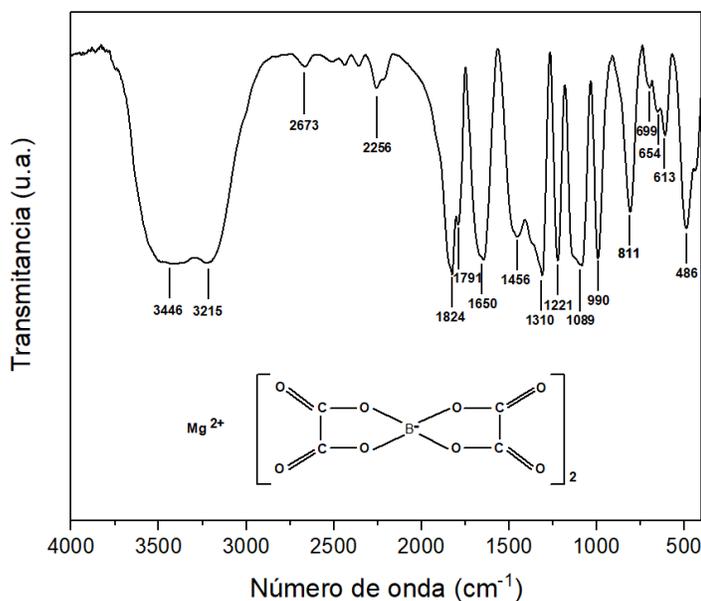


Figura 2. Espectro FTIR del Mg(BOB)₂. **Recuadro:** Estructura de la molécula.

Las bandas de vibración en el número de onda 3446 y 3215 cm⁻¹ de los enlaces O-H corresponden a impurezas del agua absorbida por las partículas [51]. A su vez las bandas que aparecen en los números de onda 2673 y 2256 cm⁻¹ podrían deberse a las vibraciones del estiramiento de los átomos en el enlace C–O [52] del CO₂ gaseoso absorbido por el polvo analizado. Los números de onda 1824 y 1791 cm⁻¹ indican la aparición de los grupos funcionales C=O con oscilaciones dentro y fuera de fase, del anión BOB⁻ [53], respectivamente, de igual forma los estiramientos asimétrico y simétrico COO corresponden a los números de onda en 1650 y 1456 cm⁻¹ [54]. La huella dactilar del compuesto Mg(BOB)₂ se mostró en los números de onda 1310, 1221, 1089 y 990 cm⁻¹, que representan el estiramiento C-O-B-O-C, estiramiento asimétrico C-O-C, estiramiento O-B-O y estiramiento C-O-C simétricos, correlativamente. De igual forma aparecieron otros posibles grupos funcionales del tipo estiramiento simétrico O-B-O a 811 cm⁻¹ y estiramiento asimétrico O-B-O a 699 cm⁻¹, así como un enlace tipo BO₄ a 486 cm⁻¹, similar al del espectro FTIR reportado por Shiyou et al. [55].

Tabla 4. Grupos funcionales y bandas de absorción del Mg(BOB)₂ sintetizado

Grupos funcionales	Número de onda (cm ⁻¹)
O-H	3446, 3215
C-O	2673, 2256
C=O oscilación en fase	1824
C=O oscilación fuera de fase	1791
COO ⁻ estiramiento asimétrico	1650
COO ⁻ estiramiento simétrico	1456
C-O-B-O-C estiramiento	1310
C-O-C estiramiento asimétrico	1221
O-B-O estiramiento simétrico	1089
C-O-C estiramiento simétrico	990
O-B-O simétrico	811
O-B-O estiramiento asimétrico	699
COO ⁻ deformación	654
B-O deformación	613
BO ₄	486

7.2 Propiedades electroquímicas de los electrolitos a base del Mg(BOB)₂

Los resultados por CV a una baja concentración de 50 mM del Mg(BOB)₂ en diferentes solventes se encuentran en la Figura 3, donde podemos observar que los únicos dos solventes que mostraron deposición de Mg sobre la superficie del electrodo de trabajo de Pt fueron el ACN y el THF, sin embargo este primero no fue capaz de mostrar la disolución de Mg al igual que el resto de los otros solventes por lo que concluimos que ese alto grado de insolubilidad con las sales de Mg [56-58] no podía mejorar aunque se aumentaran las cantidades de solvente. Por consiguiente, se seleccionó solo el THF como el mejor solvente, debido a su alta compatibilidad con el Mg(BOB)₂ similar a otras sales de este tipo [59-61]. La descomposición del electrolito con concentración de 50 mM Mg(BOB)₂/THF ocurrió por encima de los 2 V por lo que se decidió acortar la ventana de potencial hasta este voltaje para las siguientes pruebas electroquímicas a diferentes concentraciones del electrolito X Mg(BOB)₂/THF.

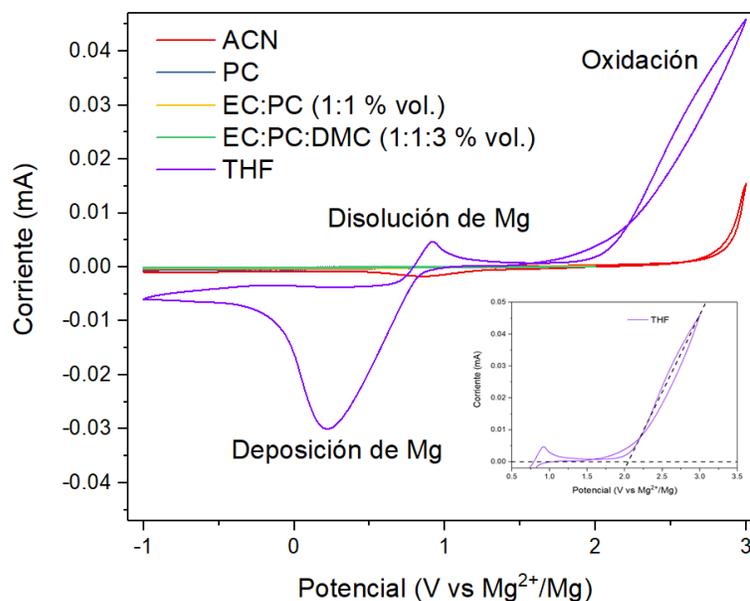


Figura 3. CV que muestra la deposición/disolución de Mg sobre un electrodo de Pt utilizando un electrolito con una concentración 50 mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ disuelto en diferentes solventes, recolectados a una velocidad de escaneo de 25 mV s^{-1} dentro del rango potencial de -1.0 a 3.0 V (frente a Mg^{2+}/Mg).

Recuadro: LSV del electrolito 50 mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$.

Por otra parte, se seleccionó la concentración de 250 mM porque con ella se obtuvo la mayor cantidad de densidad de corriente de carga catódica $J \approx -1.74 \text{ mA cm}^{-2}$ para el primer ciclo (recuadro b de la Figura 4) partiendo de un OCV de 1.10 V (recuadro a de la Figura 4) hacia la zona catódica. Esta misma celda, de tres electrodos, fue ciclada hasta 250 repeticiones demostrando una alta ciclabilidad en comparación con el resto de las otras concentraciones, siendo la única en mostrar la deposición y disolución de Mg con mayor J denotando una alta reversibilidad, cuya característica es fundamental en los electrolitos para baterías secundarias de Mg [62].

Los resultados de la LSV se encuentran en la Figura 5. Con un nuevo electrolito de la misma concentración molar (250 mM) se evaluaron diferentes electrodos de trabajo encontrando que el cobre y el aluminio generaron la menor y la mayor estabilidad electroquímica de 1.05 V y 3.5 V respectivamente, ambos materiales son los más utilizados como colectores de corriente para las baterías comerciales [63].

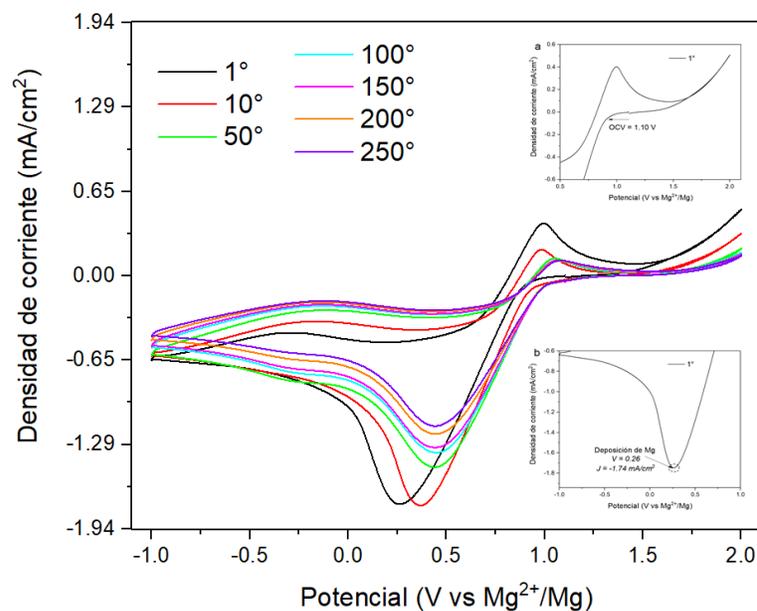


Figura 4. CV que muestra la deposición/disolución de Mg en un electrodo de Pt utilizando un electrolito con una concentración de 250 mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ recolectada a una velocidad de escaneo de 25 mV s^{-1} dentro del rango potencial de -1.0 a 2.0 V (frente a Mg^{2+}/Mg). **Recuadro: a** OCV del primer ciclo y **b** Voltaje de la deposición de Mg y densidad de corriente (J) a este potencial.

Para ver la diferencia entre los colectores de corriente de las MIBs prototipo se incluyó al acero inoxidable SS316 vs. SS304, donde se encontró que el SS316 tiene una mejor estabilidad electroquímica en el electrolito a una concentración de 250 mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ el cual además de soportar más la corrosión del acero [64] alcanzó un valor ligeramente mayor de $\approx 0.5 \text{ V}$ por encima del SS304, por lo que para las MIBs contribuye mucho ya que poder trabajar en una ventana de potencial más amplia es algo que en la actualidad se busca con la investigación de nuevos materiales [65].

En ese sentido, los electrolitos a base de $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ fueron evaluados con la técnica de los electrodos bloqueantes utilizando celdas tipo moneda SS316 para medir su conductividad, donde se observó que al igual que en las pruebas de ciclabilidad, el electrolito con la concentración de 250 mM volvió a ser el mejor, ya que a temperatura ambiente logró alcanzar una conductividad iónica de $4.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ superior a las demás concentraciones tal y como se observa en la Figura 6. El cambio en la pendiente de la curva en la Figura 6 se debió al punto de ebullición (bp) del THF.

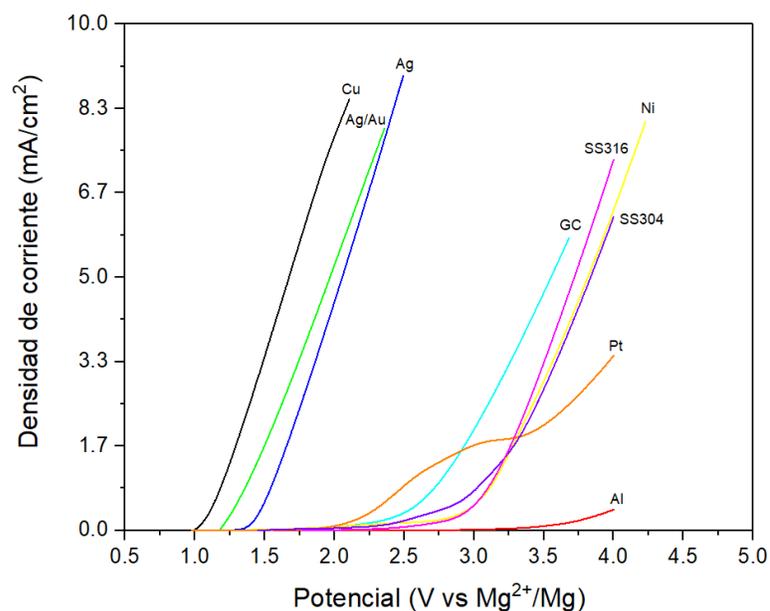


Figura 5. LSV del electrolito a una concentración de 250 mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ en una celda de tres electrodos utilizando Cu (negro), Ag/Au (verde), Ag (azul), Pt (naranja), Carbón Vítreo (turquesa), SS304 (púrpura), SS316 (fucsia), Ni (amarillo) y Al (rojo) como electrodos de trabajo, medidos a una velocidad de escaneo de 25 mV s^{-1} .

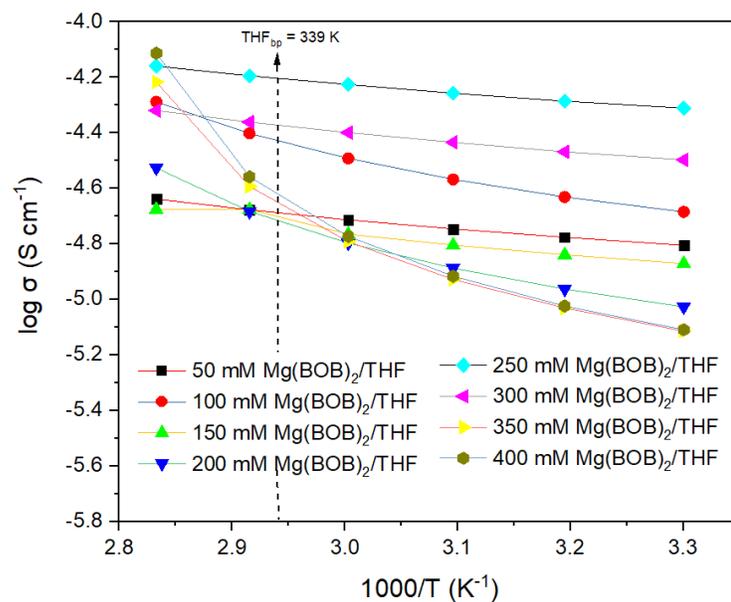


Figura 6. Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica de las membranas de fibra de vidrio empapadas con varios electrolitos basado en la combinación $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$.

7.3 Estudios de difracción de rayos X de los SPEs

Los espectros de rayos X de los materiales de partida se muestran en la Figura 7a y de la membrana base (16Mg(ClO₄)₂-84(90PEO:10PVDF) o SPE:IL (100:0 % peso)) junto a las membranas con liquido iónico adicionado se muestran en la Figura 7b.

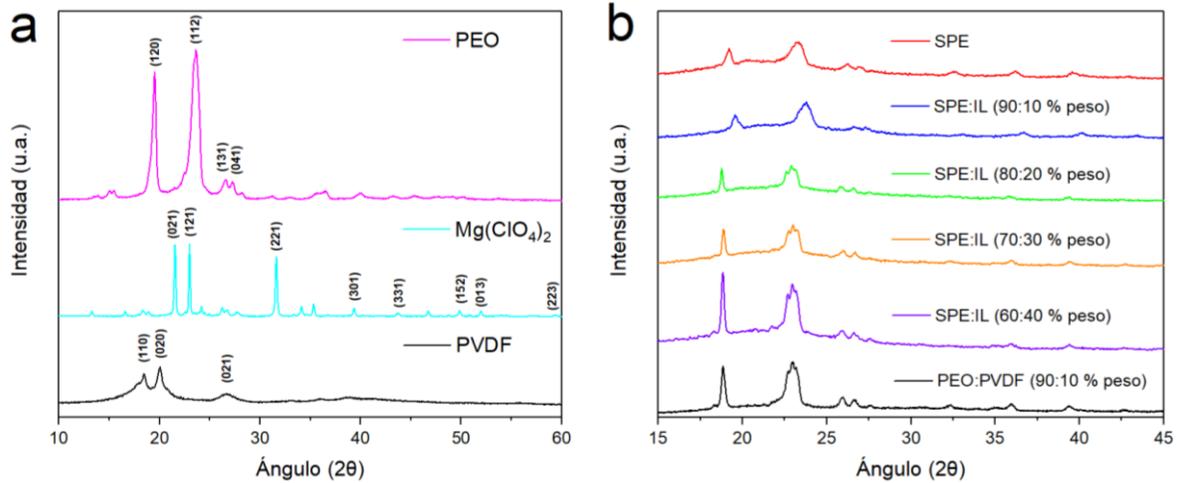


Figura 7. Patrón XRD del **a** PEO, Mg(ClO₄)₂, PVDF y **b** SPEs membranas.

El análisis de las principales señales de difracción de los materiales de partida y de las membranas preparadas mostrando el ángulo de Bragg 2θ , el espaciado interlaminar d , la anchura a media altura (FWHM), el tamaño del cristalito L y la intensidad máxima I se muestran en la Tabla 5. Los valores del espaciado interlaminar (d) y del tamaño del cristalito (L) fueron determinados utilizando las ecuaciones de Bragg y de Scherrer, expresadas de la siguiente manera:

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (7)$$

$$L = \frac{0.94\lambda}{\beta\text{cos}\theta} \quad (8)$$

Tabla 5. Análisis de las principales señales de difracción de los materiales de partida y de las membranas preparadas mostrando el ángulo de Bragg 2θ , el espaciado interlaminar d , la anchura a media altura (FWHM), el tamaño del cristalito L y la intensidad máxima I .

2θ (grados)	d (nm)	FWHM ($\times 10^{-3}$ rad)	L (nm)	I (cuentas)
PEO				
19.5	0.455	6.9	21.3	12700
23.6	0.377	12.5	11.8	15900
PVDF				
18.5	0.479	7.1	20.7	2650
20.0	0.444	9.1	16.2	3350
90PEO:10PVDF				
18.8	0.472	3.6	40.8	3000
23.0	0.386	11.6	12.7	3100
MgClO₄				
21.5	0.413	2.7	54.6	7100
23.0	0.386	2.3	64.3	7050
31.6	0.283	3.1	48.5	6000
16 MgClO₄ - 84(90PEO:10PVdF) = SPE				
19.2	0.462	4.8	30.6	1550
23.2	0.383	13.0	11.4	1920
90SPE:10IL				
19.6	0.453	6.4	23.0	1280
23.8	0.374	11.8	12.5	2000
80SPE:20IL				
18.8	0.473	2.1	69.9	1760
22.9	0.388	11.4	13.0	1880
70SPE:30IL				
18.9	0.469	2.6	56.5	2100
23.0	0.386	11.9	12.4	2320
60SPE:40IL				
18.8	0.472	2.8	52.4	4500
22.9	0.388	11.9	12.4	3700

El PEO mostró una señal de intensidad máxima a 23.6° junto a 19.5° y dos señales de difracción menos intensas a 26.6° y 27.2° los cuales son asignados a los planos (112), (120), (131) y (041), respectivamente, de acuerdo con la ficha cristalográfica ICDD 00-057-1528. El PVDF exhibió señales de difracción a 18.5° y 20.0° y otra menor a 26.7° correspondientes a los planos cristalográficos (110), (020) y (021), respectivamente, de acuerdo con su ficha cristalográfica JCPDS No. 44-0141 [66]. El difractograma de la membrana con composición PEO:PVDF (90:10 % peso) mostró una clara disminución de la intensidad de las cuentas (5 veces) de las principales señales de difracción (en relación con el PEO) localizadas a 23.0° y 18.8° . Asimismo, se observó la desaparición de las señales asociados al PVDF (18.5° y 20.0°) lo que indica que la cadena polimérica del PVDF tiene la capacidad de plastificar al PEO y disminuir considerablemente su grado de cristalinidad favoreciendo los procesos de conducción de los iones Mg^{2+} . Otras señales menores se encontraron en el difractograma de la membrana PEO:PVDF (90:10 % peso) localizadas a 26.2° , 27.0° , 33.3° , 36.1° y 39.6° que se pueden asociar de igual modo al PEO.

A su vez, el $Mg(ClO_4)_2$ presentó tres señales de difracción a 21.5 , 23.0 y 31.6 asociadas a los planos (021), (121) y (221), respectivamente, correspondientes a su ficha cristalográfica JCPDF No. 85-0609 [67]. En cambio, en la membrana base no se observaron señales de los planos (021) y (221) del $Mg(ClO_4)_2$ por lo cual se puede señalar que el $Mg(ClO_4)_2$ se incorporado eficientemente al sistema 90PEO-10PVDF, disminuyendo la cristalinidad (número de cuentas de 3000 a 1500) contribuyendo en la conductividad iónica de la membrana polimérica [68]. Con la incorporación del $Mg(ClO_4)_2$ y con la subsecuente incorporación del [EMIM][ESO₄] se observó un incremento de la "cresta" entre 10° y 40° indicando una disminución en la naturaleza cristalina del PEO que ya se había indicado (por número de cuentas) había disminuido considerablemente por la adición del 10% de PVDF.

Para cuantificar estas observaciones se procedió a realizar un análisis formal del porcentaje de cristalización ($\%X_C$) utilizando el área de las señales de difracción (A_p) de las fases cristalinas (sin “cresta”) y del área total del difractograma (A_T), ambos entre 10° y 40° :

$$\%X_C = \frac{100A_p}{A_T} \quad (9)$$

En la Tabla 6 se presentan los resultados (calculados en Origin Pro) del porcentaje de cristalización de los difractogramas mostrados en la Figura 7. Aquí se puede constatar una disminución considerable de un 53 a 23 % del grado de cristalización al añadir solo un 10% de PVDF a la red polimérica del PEO.

Tabla 6. Propiedades de los materiales de partida y de las membranas preparadas mostrando el porcentaje de cristalización.

Material	% Cristalización por XRD	Transición amoro- semicristalino del PEO $T_i/^\circ\text{C}$	ΔH_t (J/g)	% Relativo de cristalización del PEO por DTA
PEO	53.0	67.4	172.1	100
90PEO:10PVDF	23.3	65.1	85.8	49.8
SPE	20.8	58.6	20.7	12.0
90SPE:10IL	21.1	58.0	16.1	9.4
80SPE:20IL	15.5	59.2	19.5	11.3
70SPE:30IL	21.4	57.2	24.2	14.0
60SPE:40IL	21.9	56.4	60.2	35.0
PVDF	31.0	NA	NA	NA
MgClO₄	57.2	NA	NA	NA

La adición de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en la membrana SPE mostró ya una disminución gradual del porcentaje y con la incorporación del líquido iónico ya no se observó más disminuciones (a excepción de la membrana con 20% de $[\text{EMIM}][\text{ESO}_4]$ lo cual indica que el mayor efecto plastificante ha sido logrado con la mezcla del PVDF en pequeñas proporciones. También se pudo observar un desplazamiento hacia menores valores de ángulos de Bragg con la incorporación del LI a partir del 20% lo que podría indicar una unión efectiva del LI en las capas interlaminares semicristalinas del PEO incrementando el valor de espaciado interlaminar d . Asimismo, se observa un incremento del tamaño del cristalito a partir del 20% de incorporación del LI.

7.4 Estudios FTIR

En la Figura 8 se muestran los espectros FTIR tanto de los materiales de partida (Figura 7a) como de las membranas preparadas (Figura 7b). Los espectros del PEO y del PVDF coinciden con los reportados por Dhatarwal y Sengwa [69], el espectro del $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ coincide con el reportado por Reddy y Chu [70] y el espectro del líquido iónico $[\text{EMIM}][\text{ESO}_4]$ con lo reportado por Nkuna et al. [71]. La membrana formada por la incorporación de PVDF a la matriz de PEO (10PVDF-90PEO) muestra las bandas típicas del PEO como los estiramientos del enlace C-O a 833 cm^{-1} y la flexión asimétrica del enlace CH_2 a 952 cm^{-1} . Se observa un desdoblamiento del triplete conformado por los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace C-O-C en las bandas a 1055 , 1100 y 1150 cm^{-1} el cual pudiera deberse a la disminución de la cristalinidad del PEO por efecto de la adición del PVDF. También se muestran bandas vibracionales a 1240 y a 1280 cm^{-1} correspondientes a las torsiones simétricas y asimétricas del enlace CH_2 así como un estiramiento tipo doblete a 1345 y 1355 cm^{-1} , y la banda a 1471 cm^{-1} asignadas al enlace CH_2 . Dado al bajo porcentaje de PVDF en la membrana base (10 % peso) se observan muy pocas señales características a este compuesto, entre las que se pueden mencionar, a 875 cm^{-1} la cual corresponde al estiramiento del enlace CH_2 del PVDF y posiblemente la banda a 750 cm^{-1} con asignación al doblamiento del enlace CF_2 (ambas señales asignadas a la fase α del PVDF). La adición del $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ al sistema 10PVDF-90PEO en un 16 % en peso para formar una membrana, denominada SPE base, muestra algunas bandas débiles como

el doblado asimétrico del ClO_4^- a 624 cm^{-1} y también un estiramiento simétrico del ClO_4^- a 1405 cm^{-1} [72]. Por otro lado, la fuerte vibración del $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ a 1642 cm^{-1} desaparece completamente en todas las membranas poliméricas sólidas. Estas observaciones sugieren una coordinación casi completa del $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en la matriz de las membranas poliméricas preparadas [73]. La incorporación del $[\text{EMIM}][\text{ESO}_4]$ a las membranas es observada a medida que se incrementa la cantidad del líquido iónico a la membrana base (serie $\text{xIL}-(1-\text{x})\text{SPE}$).

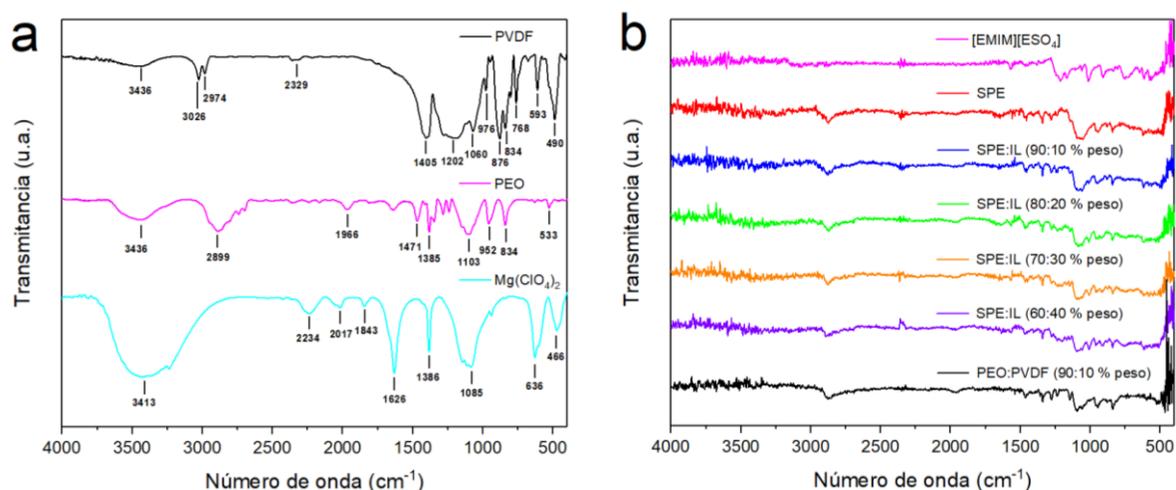


Figura 8. Espectro FTIR del **a** PVDF, PEO, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ y **b** SPEs membranas.

Particularmente se puede observar las bandas de absorción a 755 , 905 , 1015 , 1175 , 1210 y 1570 cm^{-1} asignadas al doblado del enlace C-O-S-O, al sistema C-O-SO₃, al estiramiento simétrico del enlace C-O-SO₃, a un estiramiento asimétrico en-plano del anillo del imidazolio, estiramiento asimétrico del enlace C-O-SO₃ y a los estiramientos del enlace C=N respectivamente [74]. Se observa que la banda a 1015 cm^{-1} se incrementa y la señal a 1150 cm^{-1} disminuye, esto a medida que se aumenta el contenido del líquido iónico en la matriz del electrolito base lo cual sugiere posibles interacciones del catión $[\text{EMIM}]^+$ con los oxígenos de la cadena polimérica del PEO [75].

7.5 Estudios térmicos

Se realizó un análisis por DTA en las membranas preparadas, los cuales se muestran

en la Figura 9, donde el PVDF presentó un punto de fusión (T_m) de 157 °C y el $Mg(ClO_4)_2$ de 150 °C. El termograma del PEO mostró su proceso típico de transformación semi-cristalina a cristalina a 67.4 °C. La adición del PVDF evidenció una ligera reducción (65.1°C) de la temperatura de transición en función de un mayor porcentaje de PEO (90% en peso). La adición de $Mg(ClO_4)_2$ al sistema 90PEO-10PVDF produjo un ligero aumento en la transición a 58.6 °C y la adición de un 10% de líquido iónico produjo una ligera variación con una temperatura de transición a 58.0 °C la cual incrementó con un 20% del [EMIM][ESO_4] hasta un valor de 59.2°C. A partir de aquí una mayor adición del líquido iónico produce reducciones a la temperatura de transición. Por otro lado, tanto la entalpía de transición como el porcentaje relativo de cristalización ($\%X_{C,rel} = 100(\Delta H_{t,membrana})/(\Delta H_{t,PEO})$) la cual muestra una disminución por efecto de la adición del. Con la adición de una pequeña cantidad (10 % en peso) de líquido iónico se obtuvo una reducción de la entalpía de cristalización y del porcentaje relativo de cristalización, los cuales se ven incrementados por la adición subsecuente del [EMIM][ESO_4]. Estos resultados muestran que la mayor reducción de cristalinidad es producida por la adición combinada del 10% de PVDF al PEO y del 16% del $Mg(ClO_4)_2$, logrando aumentos moderados del grado de cristalización a medida que se añadió cargas iónicas como el Mg^{2+} , $[ClO_4]^-$, $[EMIM]^+$ y $[ESO_4]^-$.

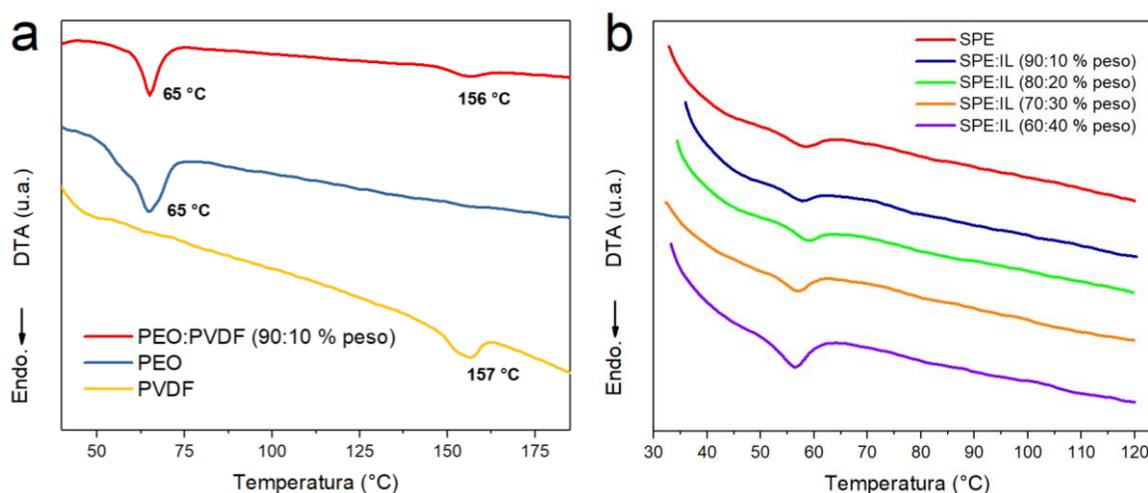


Figura 9. Curvas DTA para **a** 90PEO:10PVDF, PEO, PDVF y **b** SPEs membranas.

7.6 Estudios de microscopía óptica

En la Figura 10 se muestra las micrográficas ópticas de las membranas de PEO, 90PEO-10PVDF, del SPE y del sistema $x[\text{EMIM}][\text{ESO}_4]-(1-x)\text{SPE}$. Se observaron cambios notables en la morfología superficial de las membranas, especialmente cuando se añadió el $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ a la mezcla PEO-PVDF. En la membrana SPE se observó una superficie con una cierta cantidad de defectos superficiales en forma circular que podrían estar asociadas a la formación de las esferulitas del PEO semicristalino. Cuando se añadió el $[\text{EMIM}][\text{ESO}_4]$ se observó un cambio en la textura con una aparente separación de las esferulitas del PEO las cuales disminuyeron a medida que se incorporó una mayor cantidad de líquido iónico. Asimismo, se notó una buena homogenización de la superficie por efecto del $[\text{EMIM}][\text{ESO}_4]$. De acuerdo con lo discutido anteriormente, se especula que una cierta cantidad del líquido iónico se incorpora en las intercapas laminares del PEO y otra cantidad queda posiblemente segregado en las fronteras de las esferulitas del PEO otorgando una mayor flexibilidad a las cadenas poliméricas del PEO suavizando y dispersando la separación de estas aglomeraciones aportando canales extras de conducción iónica.

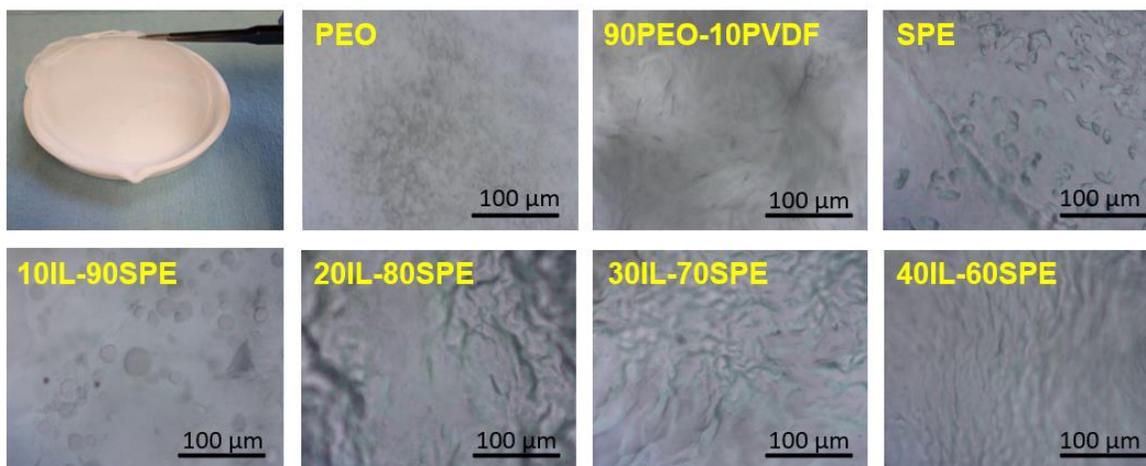


Figura 10. Micrográficas ópticas del PEO, membrana 90PEO:10PVDF, membrana SPE y las membranas SPEs.

7.7 Conductividad iónica

Las mediciones de conductividad se realizaron intercalando las membranas entre dos separadores de acero inoxidable (SS). La dependencia de la conductividad iónica respecto a la temperatura se registró en un rango de 30 a 100 °C. Se observó un comportamiento característico de la conductividad en las membranas SPEs de un cierto grado de amorfización, el cual podría ser fácilmente modelado por la ecuación VTF (Vogel-Tammann-Fulcher) [76]. Cuando se adicionó un 10 o 20 % en peso de [EMIM][ESO₄] se observó una discontinuidad alrededor de la zona de transición térmica o bien el cambio del estado semicristalino a amorfo en las membranas. Esta discontinuidad desapareció cuando se añadieron cantidades del líquido iónico superiores al rango 30-40 % en peso. Esto sin duda confirma el papel plastificante del [EMIM][ESO₄] en la membrana SPE, reduciendo el grado de cristalización cuyo efecto ha sido ampliamente reportado en la literatura [77].

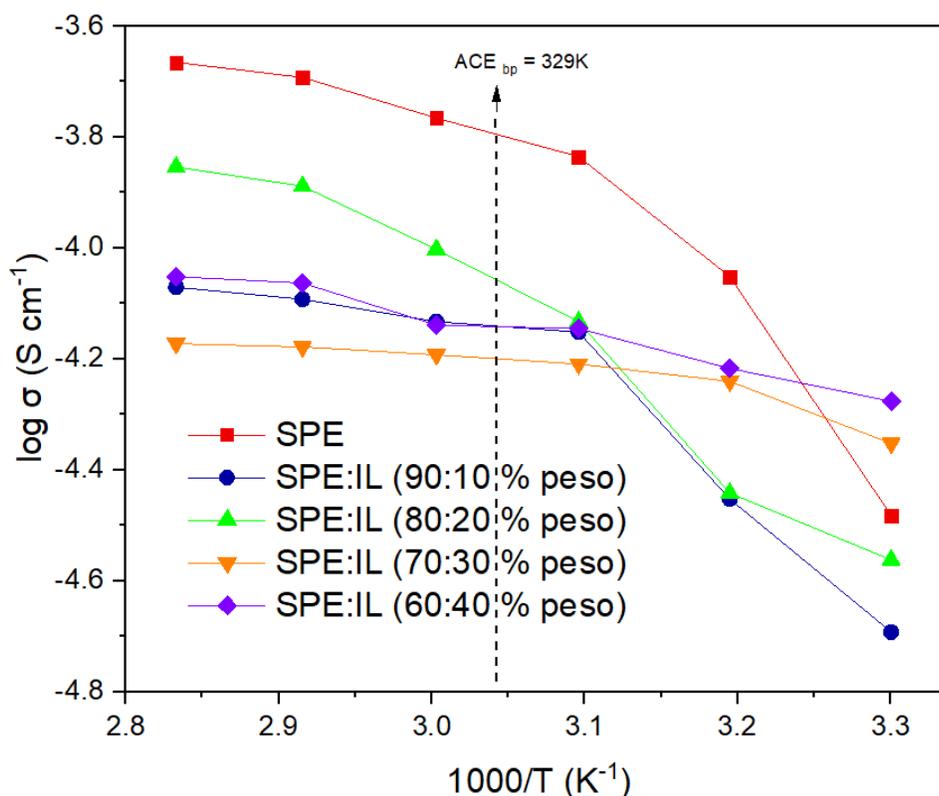


Figura 11. Conductividad iónica dependiente de la temperatura de las membranas. Las líneas son solo guías para el ojo.

Por otro lado, se pudo observar que a temperaturas inferiores o superiores a esta transición fué posible encontrar un comportamiento cuasi-lineal del logaritmo de la conductividad ($\log\sigma$) vs. el recíproco de la temperatura (T), lo cual denota un comportamiento típico de Arrhenius y puede ser modelado utilizando la siguiente ecuación:

$$\log\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

Donde E_a es la energía de activación del proceso de conducción, σ_0 es el factor pre-exponencial (frecuencia de colisiones) y R es la constante universal de los gases (8.6×10^{-5} eV/K) cuyos datos se muestran en la Tabla 7. A temperatura ambiente se observó una disminución constante a medida que se incrementó el contenido del líquido iónico. A una temperatura de 80 °C (la cual está por encima de la temperatura de transición semicristalino-amorfa) se observó una gran disminución de la energía de activación, lo que indica que la temperatura juega un rol más importante en este rango, así como los efectos de la adición del [EMIM][ESO₄] juegan un rol menor.

Tabla 7. Propiedades eléctricas de las membranas preparadas.

Membrana	$\text{Log}(s_{RT}/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}))$	E_a^{RT}/meV	$\text{Log}(s_{T=80^\circ\text{C}}/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}))$	$E_a^{T=80^\circ\text{C}}/\text{meV}$
SPE	-5.08	351.4	-4.43	51.1
90SPE:10IL	-4.69	195.7	-4.15	31.5
80SPE:20IL	-4.56	98.4	-4.13	36.7
70SPE:30IL	-4.35	91.5	-4.21	10.2
60SPE:40IL	-4.27	48.4	-4.15	12.0

7.8 Propiedades electroquímicas y número de transporte

El número total de transporte de iones (t_{ion}) se estimó mediante mediciones de cronoamperometría. En este método, la corriente de polarización se controló en

función del tiempo para la membrana SPE:IL (60:40 % en peso) intercalada entre dos electrodos de bloqueo de acero inoxidable, empleando una celda simétrica SS||SPE:IL (60:40 % en peso). %)||SS. Se aplicó un voltaje constante de 0.75 V a través de la muestra y se estimó el t_{ion} de la membrana utilizando el método de Wagner [78], con la siguiente ecuación:

$$t_{ion} = \frac{I_i - I_f}{I_i} \quad (11)$$

donde I_i (~26.78 μ A) es la corriente inicial e I_f (~0.43 μ A) es la corriente de estado estable final (Figura 12a). El valor de t_{ion} se obtuvo como 0.98, lo que sugiere una naturaleza puramente iónica del sistema electrolítico polimérico sólido. Para determinar el número de transporte ($t_{Mg^{2+}}$) se evaluó una celda simétrica (Mg||SPE:IL (60:40 wt. %)||Mg) utilizando una combinación de espectroscopia de impedancia y estudios de polarización, como se sugiere en la literatura [79-86], aplicando un pequeño voltaje constante de 20 mV durante 1 h. El valor de $t_{Mg^{2+}}$ se calculó a partir de la Ecuación (12):

$$t_{Mg^{2+}} = \frac{I_s(\Delta V - R_o I_o)}{I_o(\Delta V - R_s I_s)} \quad (12)$$

donde I_o (~8.29 μ A) e I_s (~2.90 μ A) son las corrientes de estado estable inicial y final, y R_o (~1123 Ω) y R_s (~3116 Ω) son la resistencia de la celda antes y después de aplicar el voltaje de polarización, respectivamente, como se ve en la Figura 12b. Utilizando la Ecuación 4, se determinó que el número de transporte de iones de magnesio es 0.34. Esto indica un número significativo de transporte de iones Mg^{2+} para el sistema SPE de este informe. Además, la Figura 12c muestra las pruebas de CV en celdas simétricas registradas a una velocidad de exploración de 5 mV s⁻¹. No se observaron picos redox en la celda SS||SPE:IL (60:40 % en peso)||SS, en contraste con la celda Mg||SPE:IL (60:40 % en peso)||Mg exhibió picos redox reversibles. Esto confirma la transferencia de iones Mg^{2+} en la interfaz electrolito/electrodo [87].

Finalmente, se empleó la medición de LSV usando SS como electrodo de trabajo y un ánodo de magnesio como contraelectrodo (Figura 13), obteniendo un valor alto de ~4.2 V.

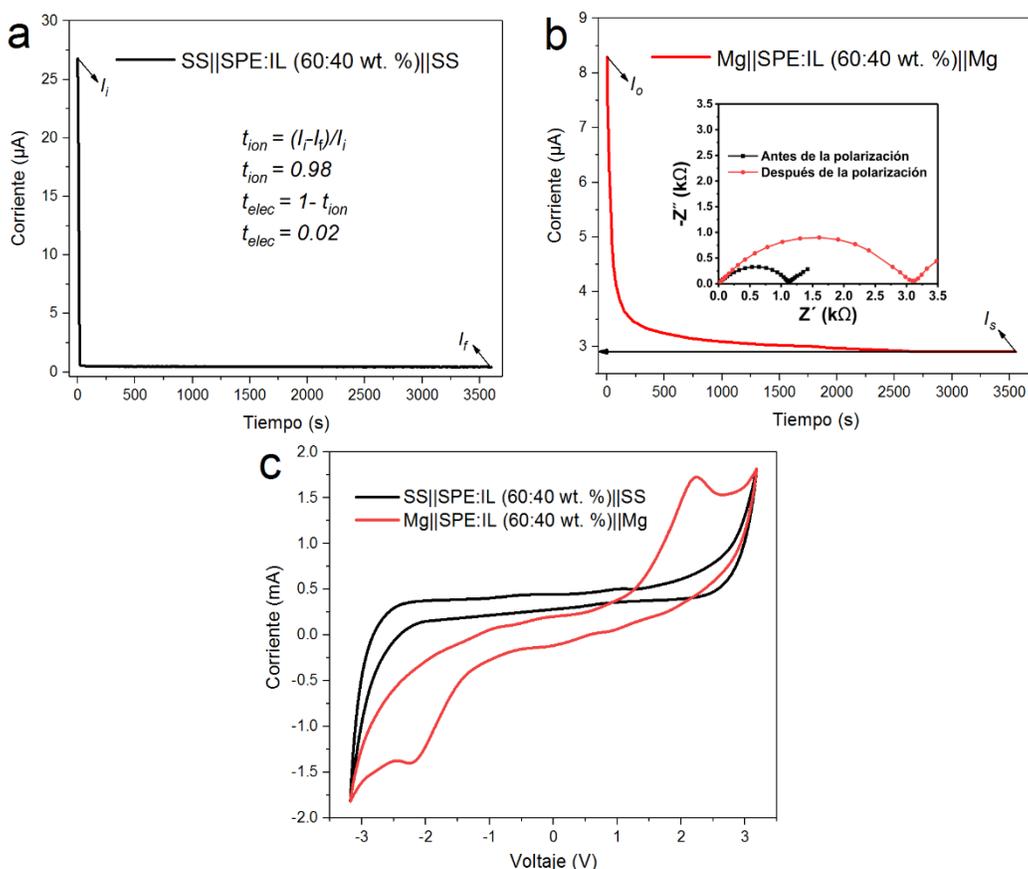


Figura 12. **a** Curva cronoamperométrica a un voltaje aplicado de 0.75 V y 20 mV en celdas simétricas; SS||SPE:IL (60:40 % en peso)||SS y **b** Mg||SPE:IL (60:40 % en peso)||Mg, respectivamente. **Recuadro:** Curva de impedancia para celda simétrica; Mg||SPE:IL (60:40 % en peso)||Mg. **c** Voltamogramas cíclicos de celdas simétricas; SS||SPE:IL (60:40 % en peso)||SS y Mg||SPE:IL (60:40 % en peso)||Mg. Todas las medidas electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente (30°C).

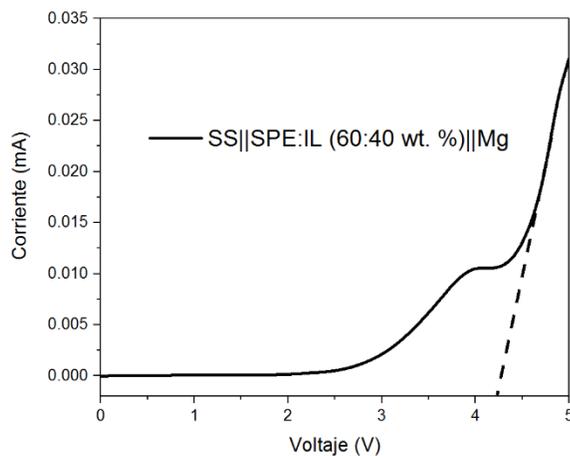


Figura 13. Prueba de LSV para la configuración de celda SS||SPE:IL (60:40 % en peso)||Mg medido a una velocidad de exploración de 5 mV s⁻¹.

7.9 Estudios de difracción de rayos X del MgC_2O_4

La Figura 14 muestra los resultados obtenidos por XRD del MgC_2O_4 . Las señales de difracción coinciden con la base de datos PDF ICDD 00-026-1222 correspondiente a un tipo de estructura monoclinica con un grupo espacial de C2/c. El nombre del compuesto es oxalato de magnesio, con longitudes laterales a , b y $c = 9,413 \text{ \AA}$, $6,229 \text{ \AA}$, $5,724 \text{ \AA}$, respectivamente, y ángulos $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96,47^\circ$. El volumen de la celda unitaria es 333.49 \AA^3 y $Z = 4$. La morfología de MgC_2O_4 , observada en el recuadro de la Figura 14, se obtuvo mediante SEM. Se puede ver claramente que el material sintetizado tiene una morfología de varilla cilíndrica con un tamaño de escala micrométrica [88].

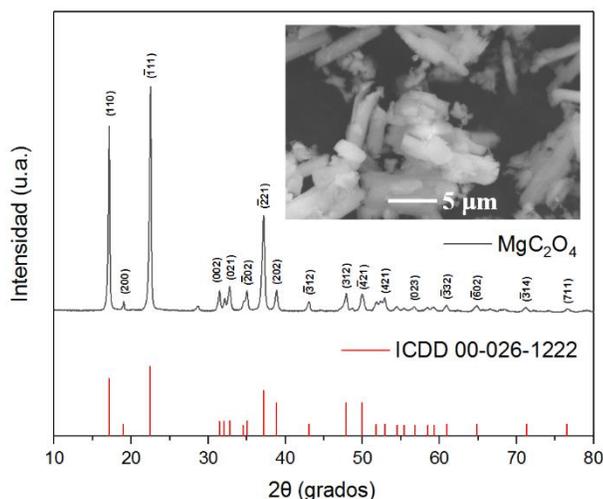


Figura 14. Patrón XRD del MgC_2O_4 . **Recuadro:** Imagen SEM del sólido.

El tamaño promedio de los cristalitas se determinó a partir de los tres picos de mayor intensidad, empleando la ecuación de Scherrer (Ecuación 6).

Los tamaños de cristalitas de las tres intensidades máximas se presentan en la Tabla 8. Con base en el valor FWHM obtenido del patrón XRD, se encontró que el tamaño promedio de los cristalitas fue de 26.88 nm, con un tamaño máximo de 32.69 nm y un tamaño mínimo de 19.54 nm.

Table 8. Resultados del cálculo del tamaño de cristalito por la ecuación de Scherrer en MgC_2O_4

2θ (grados)	FWHM (radianes)	Tamaño del cristalito (nm)
17.10	0.243	32.693
22.46	0.282	28.402
37.13	0.424	19.545

8.0 Estudios FTIR y DTA del MgC_2O_4

El espectro FTIR del MgC_2O_4 sintetizado se muestra en la Figura 15. Esta técnica permite la identificación de bandas de absorción [89].

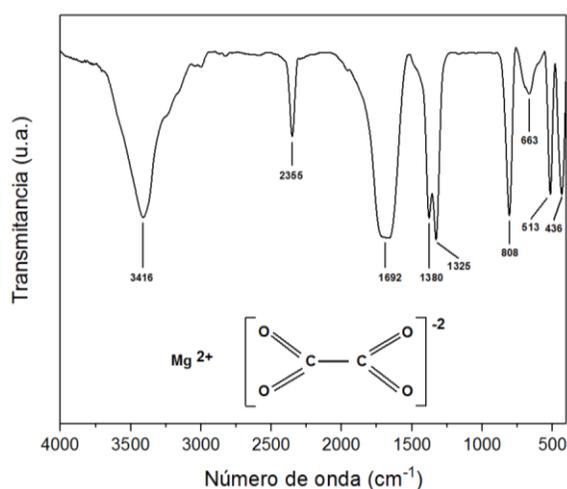


Figura 15. Espectro FTIR del MgC_2O_4 . **Recuadro:** Estructura de la molécula.

Las principales bandas de MgC_2O_4 y sus grupos funcionales se muestran en la Tabla 9.

Table 9. Bandas de absorción del MgC_2O_4

Grupos funcionales	Número de onda (cm^{-1})
O-H	3416
C-O	2355
C-O estiramiento asimétrico	1692
C-O estiramiento asimétrico	1380
O-C-O estiramiento de tijera	1325
C-O-C estiramiento de tensión	808
O=C=O estiramiento	663
Mg-O estiramiento	513,436

La banda de absorción en los números de onda 3416 cm^{-1} correspondientes al enlace O-H se atribuyen al agua absorbida por la muestra [90]. A su vez, la banda observada

a 2355 cm^{-1} puede estar asociada con vibraciones de estiramiento de los átomos en el enlace C–O [91] del CO_2 absorbido en el polvo analizado. El número de onda de 1692 cm^{-1} indicó la presencia de un tramo asimétrico de C-O en el complejo MgC_2O_4 . Los grupos funcionales en los números de onda 1380 y 1325 cm^{-1} se asignaron al estiramiento simétrico C-O y al estiramiento de tijera O-C-O, respectivamente [92]. La banda de absorción a 808 cm^{-1} se deriva del estiramiento de deformación de C-O-C [93]. Por lo tanto, las bandas de huellas dactilares de la sal de MgC_2O_4 aparecieron en 663 , 513 y 436 cm^{-1} , que se asociaron con la flexión por estiramiento de la libración de agua y el estiramiento de Mg-O, correspondientemente [94].

La curva DTA de MgC_2O_4 se muestra en la Figura 16. Como se puede observar en este termograma solo se exhibe un punto de fusión a 500°C , que corresponde al MgC_2O_4 , lo cual indica que no hay presencia de hidratos de agua [95,96].

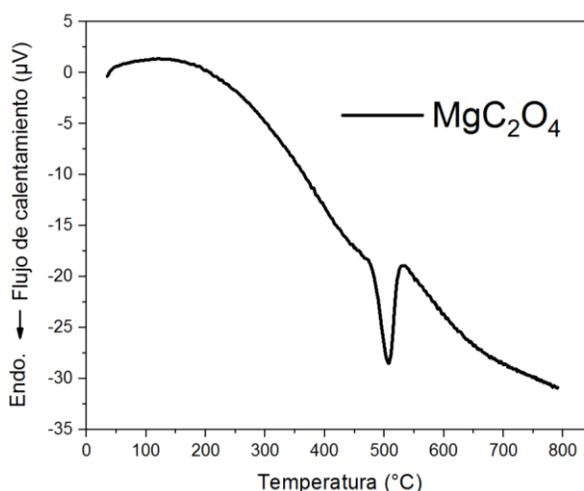
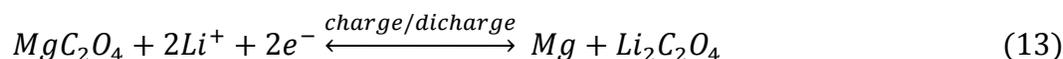


Figura 16. Curva DTA del MgC_2O_4 .

8.1 Rendimiento electroquímico del MgC_2O_4

Las curvas de voltametría cíclica están presentes en la Figura 17a. El mecanismo de reacción se puede describir mediante la ecuación 13:



Las curvas de CV revelan dos picos de carga y descarga entre 0.6–0.8 y 0.01–0.25 V, respectivamente, debido a la formación de la capa superficial en el primer ciclo (Recuadro de la Figura 17a) y la reacción de conversión en los ciclos posteriores a diferentes velocidades de exploración atribuidas al $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0$ acompañando con la descomposición de $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, similar a los análogos reportados en la literatura [97-99]. Para ilustrar mejor las propiedades electroquímicas, los perfiles de carga y descarga se obtuvieron a una densidad de corriente en una batería con configuración $\text{Mg} \parallel 0.4 \text{ M APC}/1.25 \text{ M LiCl} \parallel \text{MgC}_2\text{O}_4$ utilizando un electrolito de sal dual [100]. La celda sometida a una densidad de corriente continua de 10 mA g^{-1} , logró una alta capacidad de descarga de 284 mAh g^{-1} en el primer ciclo para luego alcanzar capacidades específicas de 232, 205, 193 y 167 mAh g^{-1} en el 10, 20, 50 y 100 ciclos (Figura 17b). La batería mostró capacidades de descarga a diferentes densidades de corriente que van desde los 2 hasta los 400 mA g^{-1} , como se observa en la Figura 17c. Las capacidades de descarga registradas durante los ciclos primero, vigésimo primero, trigésimo quinto, cuadragésimo segundo y cuadragésimo noveno fueron 292, 186, 99, 71 y 32 mAh g^{-1} , respectivamente. Así, cuando terminó el ciclo 65, la batería recuperó hasta el 83% de su capacidad inicial. Estos resultados sugieren una disminución progresiva en el rendimiento de la batería a medida que aumenta el número de ciclos ya que después de someterse a ciclos de descarga de alta velocidad, el cátodo de MgC_2O_4 mostró una notable estabilidad y reversibilidad. Esto demuestra que la batería puede mantener su funcionalidad durante un período prolongado, lo que la convierte en un dispositivo de almacenamiento de energía confiable. Sin embargo, al ser sometida a un mayor ciclado, se observó que solo después de 85 ciclos se mantuvo suficientemente estable, alcanzando una capacidad de descarga de 167 mAh g^{-1} al final del ciclo 100 con una eficiencia coulombica superior al 99% (Figura 17d).

En la Fig. 18 (a), las curvas CV para la celda de MgC_2O_4 se muestran a varias velocidades de escaneo. A medida que aumenta la velocidad de exploración, los picos redox cambian debido a la naturaleza controlada por difusión del proceso redox. A una velocidad de escaneo de 10 mV s^{-1} , el material exhibió un pico de reducción de alrededor de 0.6 V frente a Mg^{2+}/Mg y un pico de oxidación $\approx 1.3 \text{ V}$.

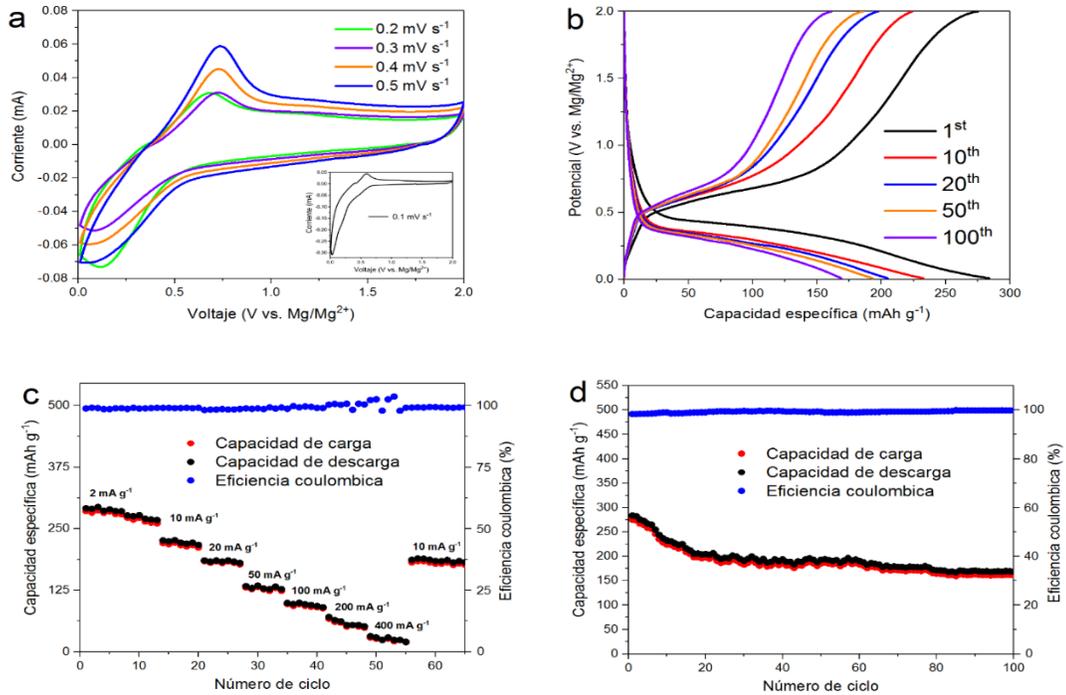


Figura 17. Rendimientos electroquímicos de las baterías con configuración Mg || 0.4 M APC/1.25 M LiCl || MgC₂O₄ en el rango de voltaje de 0.01-2.0 V; **a** Curvas de CV a diferentes velocidades de escaneo, **b** Perfiles de carga/descarga galvanostática a 10 mA g⁻¹, **c** Rendimiento de velocidad a densidades de corriente de 2 a 400 mA g⁻¹ y **d** Rendimiento cíclico a 10 mA g⁻¹.

Es bien sabido que la corriente máxima obedece a la relación de la ley de potencia con el escaneo. velocidad y puede determinarse mediante el método de Dunn (ecuación 14).

$$i = ab^v \quad (14)$$

Un valor b de 0.5 indica un comportamiento controlado por difusión, mientras que un valor b de 1.0 indica un proceso capacitivo. La pendiente de Log(i) versus Log(v) da el valor b, como se muestra en la Figura 18 (b), donde se exhiben los valores de b en la zona de reducción (0.91) y oxidación (0.74). La corriente total que contiene las contribuciones de los dos tipos de procesos se puede describir mediante las ecuaciones 15 y 16.

$$i(V) = k_1 v^{1/2} + k_2 v \quad (15)$$

$$\frac{i(V)}{v^{1/2}} = k_1 + k_2 v^{1/2} \quad (16)$$

Al dibujar las gráficas de $i/U^{1/2}$ vs $U^{1/2}$ en el estado de descarga y carga el valor de k_1 y k_2 a un voltaje fijo se puede calcular a través de la intersección y la pendiente de las curvas, respectivamente. En consecuencia, al determinar k_1 y k_2 , la fracción de la corriente debida a cada una de estas contribuciones se puede cuantificar en potenciales específicos. Según el resultado calculado, la Fig. 18 (c) muestra que aproximadamente el 25% de la capacidad total es pseudocapacitancia obtenida a una velocidad de escaneo de 10 mV s^{-1} . Finalmente, es importante comentar que, bajo la línea de investigación sobre desarrollo de nuevos materiales para almacenamiento de energía, los materiales para cátodos basados en oxalato tienen potenciales aplicaciones en baterías de iones multivalentes. Sin embargo, se necesita más investigación para investigar y optimizar el rendimiento de estos materiales.

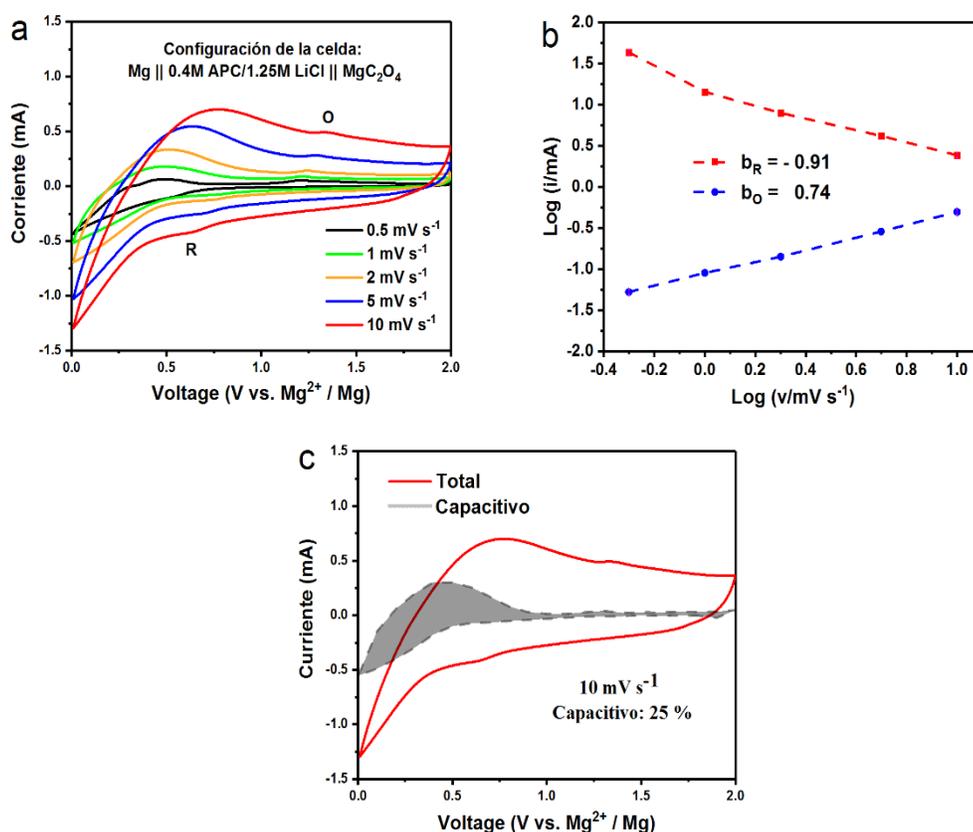


Figura 18. **a** Curvas CV de la celda MLIB de MgC₂O₄ a diferentes velocidades de escaneo, **b** ajuste lineal de los gráficos Log (i) vs. Log (v), las velocidades de escaneo variaron de 0.5 a 10 mV s⁻¹, y **c** separación de lo capacitivo (sombra área) y datos de contribuciones de carga controladas por difusión a una velocidad de escaneo de 10 mV s⁻¹ en la configuración de de la celda MLIB de MgC₂O₄.

9. CONCLUSIONES

- Se obtuvo una novedosa sal con nombre bis bis(oxalato)borato de magnesio utilizando oxálico ácido, ácido bórico e hidróxido de magnesio como materiales de partida de bajo costo, mediante la aplicación de una síntesis por estado sólido.
- Se preparó y caracterizó con éxito un electrolito con concentración de 250 mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ evaluado en celdas de tres electrodos obteniendo un comportamiento altamente reversible (> 250 ciclos), una amplia estabilidad anódica (2.8 V vs. Mg^{2+}/Mg), y una buena conductividad iónica a temperatura ambiente ($4.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$).
- El electrolito en cuestión mostró buenas propiedades electroquímicas, tales como baja toxicidad, baja volatilidad una vez ensamblados los dispositivos, así como una alta reversibilidad asumiendo los retos de las complejas interacciones del electrolito $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ con los diferentes solventes estudiados
- Los resultados preliminares de las medias celdas evidencio que se requiere más trabajo para demostrar todo su potencial como electrolito de alto rendimiento para las MIBs.
- Se caracterizaron con éxito las membranas electrolíticas de polímero sólido basadas en el sistema ternario $\text{PEO}/\text{PVDF}/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{-}[\text{EMIM}][\text{ESO}_4]$ mediante estudios estructurales y térmicos.
- El análisis XRD mostró que los SPE tenían una estructura semicristalina, lo que promovió una buena difusión de iones Mg^{2+} .
- El análisis FTIR mostró una coordinación entre los cationes EMIM^+ y Mg^{2+} con los oxígenos del polímero PEO, así como la formación de complejos dentro de la membrana con una concentración de 40 % peso de $[\text{EMIM}][\text{ESO}_4]$ en el sistema $\text{PEO}/\text{PVDF}/\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.
- El estudio DTA confirmó que el punto de fusión disminuyó a medida que aumentó la concentración de líquido iónico, lo que sugiere un aumento

en la flexibilidad de la cadena polimérica.

- Se obtuvo una conductividad iónica de $\sim 5.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ para la membrana SPE:IL (60:40 % en peso) a partir del diagrama de Arrhenius, la cual evidenció un número total de transporte de iones de ~ 0.98 . Estos resultados respaldan una mayor contribución de iones Mg^{2+} y una contribución insignificante de electrones (~ 0.02) dentro del sistema SPE, así como un alto número de transporte de iones Mg^{2+} (~ 0.34).
- Los estudios preliminares sobre baterías recargables con una configuración $\text{Mg}||\text{SPE:IL (60:40 \% peso)}||\text{MoS}_2$ mostraron una capacidad de descarga de 40 mA h g^{-1} .
- Seleccionando el ácido oxálico y acetato de magnesio tetrahidratado como materia prima de bajo costo aplicando el método de disolución se sintetizó con éxito el MgC_2O_4 .
- Los resultados XRD del MgC_2O_4 revelaron la naturaleza cristalina del material y, empleando la ecuación de Scherrer, fue posible encontrar el tamaño promedio de los cristalitas $\approx 26.88 \text{ nm}$.
- El análisis por SEM del MgC_2O_4 indicó una morfología de varilla cilíndrica, y los resultados obtenidos por DTA fueron complementarios a los obtenidos por FTIR.
- El rendimiento electroquímico del material MgC_2O_4 evaluado como cátodo entregó una alta capacidad de descarga inicial de 284 mAh g^{-1} con una eficiencia coulombica superior al 99 % para todos los ciclos. Por lo tanto, el MgC_2O_4 tiene un gran potencial como material de cátodo en baterías recargables de iones híbridos Mg^{2+}/Li .
- Finalmente se publicaron con éxito cuatro artículos científicos sobre esta investigación, citados a continuación; DOI: 10.1007/s11664-022-10073-3, 10.1007/s11581-023-04968-2, 10.1557/s43579-023-00438-y, y 10.29105/ingenierias26.95-796.

10. REFERENCIAS

1. Yeru Liang, Chen-Zi Zhao, Hong Yuan, Yuan Chen, Weicai Zhang, Jia-Qi Huang, Dingshan Yu, Yingliang Liu, Maria-Magdalena Titirici, Yu-Lun Chueh, Haijun Yu and Qiang Zhang, *InfoMat*, **1**, 6-32 (2019).
2. Dolf Gielen, Francisco Boshell, Deger Saygin, Morgan D. Bazilian, Nicholas Wagner and Ricardo Gorini, *Energy Strategy Rev.* **24**, 38-50 (2019).
3. John B. Goodenough, *Nat. Electron.* **1**, 204 (2018).
4. Alagar Ramar and Fu-Ming Wang, *J. Mater. Sci. Mater.* **31**, 21832-21855 (2020).
5. Aruto Watanabe, Kentaro Yamamoto, Yuki Orikasa, Titus Masese, Takuya Mori, Tomoki Uchiyama, Toshiyuki Matsunaga and Yoshiharu Uchimoto, *Solid State Ion.* **349**, 115311 (2020).
6. Xin Lei, Yongping Zheng, Fan Zhang, Yong Wang and Yongbing Tang, *Energy Stor. Mater.* **30**, 34-41 (2020).
7. Zhonghua Zhang, Shamu Dong, Zili Cui, Aobing Du, Guicun Li and Guanglei Cui, *Small Methods*, **2**, 1800020 (2018).
8. Tobias Placke, Richard Kloepsch, Simon Dühnen and Martin Winter, *Journal of Solid State Electrochem.* **21**, 1939-1964 (2017).
9. Ran Attias, Michael Salama, Baruch Hirsch, Yosef Goffer and Doron Aurbach, *Joule* **3**, 27-52 (2019).
10. Ramasubramonian Deivanayagam, Brian J. Ingram and Reza Shahbazian-Yassar, *Energy Stor. Mater.* **21**, 136-153 (2019).
11. Robert Dominko, Jan Bitenc, Romain Berthelot, Magali Gauthierf, Gioele Pagot and Vito Di Noto, *J. Power Sources*, **478**, 229027 (2020).
12. Muhammad Rashad, Muhammad Asif, Yuxin Wang, He Zhen and Iftikhar Ahmed, *Energy Stor. Mater.* **25**, 342-375 (2020).
13. Bumjun Park and Jennifer L. Schaefer, *J. Electrochem. Society*, **167**, 070545, (2020).
14. L. L. Yang, A. R. McGhie and G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1380, (1986).
15. Anji Reddy Polu and Ranveer Kumar, *Chinese J. Polym. Sci.* **31**, 641-648, (2013).

16. Anji Reddy Polu and Ranveer Kumar, *J. Korean Phys. Soc.* **59**, 114-118, (2011).
17. S. K. Shahenoor Basha, G. Sunita Sundari, K. Vijay Kumar and M. C. Rao, *Polym. Bull.* **75**, 925–945, (2018).
18. Azlini Ab Aziz and Yoichi Tominaga, *Ionics* **24**, 3475–3481, (2018).
19. Soo-Kyeong Jeong, Yun-Kyung Jo and Nam-Ju Jo, *Electrochimica Acta* **52**, 1549–1555, (2006).
20. Marco Viviani, Niels Laurens Meereboer, Ni Luh Putu Ananda Saraswati, Katja Loos and Giuseppe Portale, *Polym. Chem.* **11**, 2070–2079, (2020).
21. Bumjun Park, Rasmus Andersson, Sarah G. Pate, Jiacheng Liu , Casey P. O'Brien, Guiomar Hernández, Jonas Mindemark and Jennifer L. Schaefer, *Energy Mater.* **2021**, 9895403, (2021).
22. P. Adlin Helen, P. Christopher Selvin, D. Lakshmi and M. Infanta Diana, *Polym. Bull.* 1-30, (2022).
23. R. Rathika and S. Austin Suthanthiraraj, *Macromol. Res.* **24**, 422-428 (2016).
24. Anilkumar K M, Jinisha B, Manoj M and S Jayalekshmi, *Eur. Polym. J.* **89**, 249-262, (2017).
25. Pinakin J. Bhatt, Nimisha Pathak, Kuldeep Mishra, D. K. Kanchan and Deepak Kumar, *J. Electron. Mater.* **51**, 1371–1384 (2022).
26. Rupali Singh, S. Janakiraman, Ashutosh Agrawal, Sudipto Ghosh, A. Venimadhav and K. Biswas, *J. Electroanal. Chem.* **858**, 113788, (2020).
27. T. Ponraj, A. Ramalingam, S. Selvasekarapandian, S. R. Srikumar and R. Manjuladevi, *Polym. Bull.* **78**, 35–57, (2021).
28. Kuldeep Mishra, D. K. Kanchan, Khushbu Gohel, Poonam Sharma and Deepak Kumar, *Chem. Pap.* **76**, 827–839 (2022).
29. Vo Pham Hoang Huy, Seongjoon So and Jaehyun Hur, *Nanomaterials* **11**, 614, (2021).
30. R. Rathika, O. Padmaraj and S. Austin Suthanthiraraj, *Ionics* **24**, 243–255, (2018).
31. C. Maheshwaran, D.K. Kanchan, Khushbu Gohel, Kuldeep Mishra and Deepak Kumar, *J. Solid State Electrochem.* **24**, 655–665, (2020).
32. Ruma Gupta, Jayashree Gamare, Kavitha Jayachandran, Santosh K. Gupta, Kaiprath V. Lohithakshan and Jayashree V. Kamat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4396–

4401, (2015).

33. Peiyu W, Xingbin Y Recent advances in Mg-Li and Mg-Na hybrid batteries. *Energy Storage Mater* **45**,142–181, (2022).

34. Yajie L, Yongjian Z, Kai G, Jingtai Z, Chilin L Mg-Li Hybrid Batteries: The Combination of Fast Kinetics and Reduced Overpotential. *Energy Mater Adv* **2021**, 9840837, (2021).

35. Yan H, Gaofeng L, Zijun H, Feng W, Jun C, Liang H, Tingting S, Hui Z, Zhiping S High-performance Mg–organic batteries based on hybrid MgCl₂–LiCl/THF electrolytes. *Energy Storage Mater* **46**, 300–312, (2022).

36. Tao G, Fudong H, Yujie Z, Liumin S, Chao L, Kang X, Chunsheng W Hybrid Mg²⁺/Li⁺ Battery with Long Cycle Life and High Rate Capability. *Adv Energy Mater* **2014**, 1401507, (2015).

37. Nan L, Qing L, Xiaotian G, Meijuan Y, Huan P Controllable synthesis of oxalate and oxalate-derived nanomaterials for applications in electrochemistry. *Chem Eng J* **372**, 551–571, (2019).

38. Z. Zhang, Z. Cui, L. Qiao, J. Guan, Xu. Huimin, PuHu. Xiaogang Wang, Du. Huiping, S. Li, X. Zhou, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, and L. Chen, Novel design concepts of efficient Mg ion Electrolytes Toward High-Performance Magnesium-Selenium And Magnesium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* 7, 1602055 (2017).

39. Jesús GT, Dalmy LOG, Lorena LGT, Luis CTG, Salomé MPA, Edgar GJ, Idalia G, Eduardo MS, Magnesium Bis(Oxalate)Borate as a Potential Electrolyte for Rechargeable Magnesium Ion Batteries. *J Electron Mater* 52, 1250–1257 (2023).

40. A. Le Bail, Monte carlo indexing with McMaille. *Powder Difr.* 19, 249 (2004).

41. K. He, N. Chen, C. Wang, L. Wei, and J. Chen, Method for determining crystal grain size by X-Ray diffraction. *Cryst. Res. Technol.* 53, 1700157 (2018).

42. E.M. Wigayati, C.R. Ratri, I. Purawiardi, F. Rohman, T. Lestariningsih, Microstructure analysis of synthesized LiBOB. *Indones. J. Chem.* 15, 242 (2015).

43. C. Ge, L. Wang, L. Xue, Wu. Zhong-Shuai, H. Li, Z. Gong, and X.-D. Zhang, Synthesis of novel organic-ligand-doped sodium bis(oxalate)-borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries. *J. Power Sour.* 248, 77 (2014).

44. L. Wang, W. Han, C. Ge, R. Zhang, Y. Bai, and X. Zhang, Functionalized carboxyl

carbon/NaBOB composite as highly conductive electrolyte for sodium ion batteries. *ChemistrySelect* 3, 9293 (2018).

45. T. Lestariningsih, Christin Rina Ratri, Ety Marty Wigayati, and Qolby Sabrina, Characterization of pore and crystal structure of synthesized LiBOB with varying quality of raw materials as electrolyte for lithium-ion battery. *AIP Conf. Proc.* 1711, 060005– 060011 (2016).

46. Ety Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Achmad Subhan, Christin Rina Ratri, and Ibrahim Purawiardi, Synthesis and characterization of LiBOB as electrolyte for lithium-ion battery. *Ionics* 22, 43 (2016).

47. Ety Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Christin Rina Ratri, Ibrahim Purawiardi, and Bambang Prihandoko, Synthesis of LiBOB fine powder to increase solubility. *Makara J. Technol.* 21, 26 (2017).

48. C. Zor, Yaprak Subası, Durata Hacıu, Mehmet Somer, and Semih Afyon, guide to water free lithium Bis(oxalate) borate (LiBOB). *J. Phys. Chem. C.* 125, 11310 (2021).

49. F. Cheng, X. Zhang, Y. Qiu, J. Zhang, Yi. Liu, P. Wei, Ou. Mingyang, S. Sun, Xu. Yue, Q. Li, C. Fang, J. Han, and Y. Huang, Tailoring electrolyte to enable high-rate and super-stable Ni-rich NCM cathode materials for Li-ion batteries. *Nano Energy* 88, 106301 (2021).

50. A.A. Kamnev, A.V. Tugarova, Y.A. Dyatlova, P.A. Tarantilis, O.P. Grigoryeva, A.M. Fainleib, and S. De Luca, Methodological effects in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy: Implications for structural analyses of biomacromolecular samples. *Spectrochim Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 193, 558 (2018).

51. E.F. Medvedev and ASh. Komarevskaya, IR Spectroscopic study of the phase composition of boric acid as a component of glass batch. *Glass Ceram.* 64, 42 (2007).

52. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, 5th ed., (New York: Wiley, 1997).

53. A. Tsurumaki, M. Branchi, A. Rigano, R. Poiana, and S. Panero, and Maria Assunta Navarra, Bis(oxalato)borate and difluoro(oxalato)borate-based ionic liquids as electrolyte additives to improve the capacity retention in high voltage lithium batteries. *Electrochim. Acta* 315, 17 (2019).

54. T. Lestariningsih, Q. Sabrina, I. Nuroniah, B. Prihandoko, E. Marti Wigayati, and C. Rina Ratri, Study the synthesis of LiBOB compounds using lithium sources from

- sea water. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1282, 012044 (2019).
55. L. Shiyou, L. Wenbo, C. Xiaoling, L. Chunlei, H. Yamin, Y. Li, W. Peng, W. Jie, W. Yuan. Patent number: CN 110305151 A (2019)
56. J. Shi, J. Zhang, J. Guo, and Lu. Jun, Interfaces in rechargeable magnesium batteries. *Nanoscale Horiz.* 5, 1467 (2020).
57. Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, and A. Yamada, Advances and issues in developing saltconcentrated battery electrolytes. *Nat. Energy* 4, 269 (2019).
58. T. Ichitsubo, T. Adachi, S. Yagi, and T. Doi, Potential positive electrodes for high-voltage magnesium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 21, 11764 (2011).
59. T.T. Tran, W.M. Lamanna, and M.N. Obrovac, Evaluation of $\text{Mg}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2/\text{acetonitrile}$ electrolyte for use in Mg-Ion cells. *J. Electrochem. Soc.* 159, A2005 (2012).
60. J. Muldoon, C.B. Bucur, A.G. Oliver, T. Sugimoto, M. Matsui, H.S. Kim, G.D. Allred, J. Zajicek, and Y. Kotani, Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery. *Energy Environ. Sci.* 5, 5941 (2012).
61. P. Saha, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Alman, and P.N. Kumta, Rechargeable magnesium battery: current status and key challenges for the future. *Prog. Mater. Sci.* 66, 1 (2014).
62. R. Mohtadi and F. Mizuno, Magnesium batteries: current state of the art, issues and future perspectives. *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 1291 (2014).
63. K. S. Han, N. T. Hahn, K. R. Zavadil, N. R. Jaegers, Y. Chen, J. Z. Hu, V. Murugesan, and K. T. Mueller (2021). Factors influencing preferential anion interactions during solvation of multivalent cations in ethereal solvents. *J. Phys. Chem. C.* 125 6005
64. Z. Ma, D.R. MacFarlane, and M. Kar, Mg cathode materials and electrolytes for rechargeable Mg batteries: a review. *Batter. Supercaps* 2, 1 (2019).
65. Z. Zhao-Karger and M. Fichtner, Beyond intercalation chemistry for rechargeable Mg batteries: a short review and perspective. *Front. Chem.* 6, 656 (2019).
66. Yan Zhang, Qizhen Xiao, Gangtie Lei and Zhaohui Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18699-18704, (2015).
67. Sandeep T. Atkore, Giribala M. Bondle, Vinod T. Kamble, Ravi Varala, Syed Farooq Adil, Mohammad Rafe Hatshan and Baji Shaik, *J. Saudi Chem. Soc.* **25**,

101359, (2021).

68. S. Ponmani and M. Ramesh Prabhu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **29**, 15086–15096, (2018).

69. Priyanka Dhatarwal and Ram Jeewan Sengwa, *Macromol. Res.* **27**, 1009–1023, (2019).

70. M. Jaipal Reddy and Peter P. Chu, *J. Power Sources* **109**, 340–346, (2002).

71. Anitah A. Nkuna, Ekemini D. Akpan, I.B. Obot, Chandrahan Verma, Eno E. Ebenso and Lutendo C. Murulana, *J. Mol. Liq.* **314**, 113609, (2020).

72. A. Arulsankar, K. Kulasekarapandian, S. Jeya, S. Jayanthi and B. Sundaresan, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* **2**, 4883-4890, (2013).

73. C. Maheshwaran, D.K. Kanchan, Khushbu Gohel, Kuldeep Mishra and Deepak Kumar, *J. Solid State Electrochem.* **24**, 655–665, (2020).

74. Johannes Kiefer, Juergen Fries and Alfred Leipertz, *Appl. Spectrosc.* **61**, 1306-11, (2007).

75. Yogesh Kumar, S.A. Hashmi and G.P. Pandey, *Electrochim. Acta* **56**, 3864–3873, (2011).

76. Ramasubramonian Deivanayagam, Meng Cheng, Mingchao Wang, Vallabh Vasudevan, Tara Foroozan, Nikhil V. Medhekar and Reza Shahbazian-Yassar, *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 7980–7990, (2019).

77. Daniela Maria Correia, Liliana Correia Fernandes, Pedro Manuel Martins, Clara García-Astrain, Carlos Miguel Costa, Javier Reguera and Senentxu Lanceros-Méndez, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1909736, (2020).

78. Shenbagavalli S, Muthuvinayagam M, Revathy MS, Sasikumar P, *Bull Mater Sci* **45**,125, (2022).

79. Evans J, Vincent CA, Bruce PG, *Polymer* **28**, 2324–2328, (1987).

80. Maheshwaran C, Mishra K, Kanchan DK, Deepak Kumar, *Ionics* **26**, 2969–2980, (2020).

81. Maheshwaran C, Kanchan DK, Mishra K, Kumar D, Gohel K, *Nano-Struct Nano-Objects* **24**, 100587, (2020).

82. Maheshwaran C, Kanchan DK, Mishra K, Kumar D, Gohe K, *J Mater Sci Mater Electron* **31**, 15013–15027, (2020).

83. Singh R, Maheshwaran C, Kanchan DK, Mishra K, Singh PK, Kumar D, *J Mol Liq*

336, 116594, (2021).

84. Sarangika HNM, Dissanayake MAKL, Senadeera GKR, Rathnayake RRDV, Pitawala HMJC, *Ionics* **23**, 2829–2835, (2017).

85. Guanghai C, Ying B, Yongsheng G, Zhaohua W, Kun Z, Qiao N, Feng W, Huajie X, Chuan W, *ACS Appl Mater Interfaces* **11**, 43252–43260, (2019).

86. Shishir KS, Himani G, Liton B, Shalu, Varun KS, Alok KT, Yogendra LV, Rajendra KS, *Ionics* **24**, 1895–1906, (2018).

87. Buvaneshwari P, Mathavan T, Selvasekarapandian S, Krishna MV, Meera N, *Ionics* **28**, 3843–3854, (2022).

88. S.L. Reddy, T.R. Reddy, G.S. Reddy, T. Endo, R.L. Frost, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 123, 25 (2014).

89. M.A. Friese, S. Banerjee, P.J. Mangin, *Surface analysis of paper*, 119 (2020).

90. V. Aikaterini, V. Anastasia, T. Ioannis, M.K. Pagona, G. Evangelos, *J. Hazard Mater.*, 336, 93 (2017).

91. K. Nakamoto, *Wiley-Interscience Publication*, (1997).

92. I.W. Sutapa, A.W. Wahab, P. Taba, N.L. Nafie, *J. Orient. Chem.*, 34, 1016 (2018).

93. I. W. Sutapa, A. W. Wahab, P. Taba, N. La Nafie, *Indones J. Fundamental Appl. Chem.*, 4, 82 (2019).

94. K. Ashok, K. Jitendra, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2764 (2008).

95. R.G. Rupard, P.K. Gallagher, *Thermochim. Acta* 272, 11 (1996).

96. J. Yu, C. Hukui, M. Xiaxia, H. Zhijun, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 1653, 012057 (2020).

97. Y.N. Zhang, S.S. Li, H.X. Kuai, Y.F. Long, X.Y. Lv, J. Su, Y.X. Wen, *RSC Adv.*, 11, 23259 (2021).

98. Z. Huang, Z. Jin, J. Lu, Y. Wang, S. Shi, W. Yin, *J. Alloys Compd.*, 940, 168808 (2021).

99. Q. Zhiqiang, W. Yuandong, L. Xiaofang, Q. Yi, Y. Yongying, M. Dajiang, *Ionics* 26, 33 (2020).

100. M. Sebastian, J. Oleg, H.A. Abraham, G.G.M. Ignacio, B. Ronny, F. Johanna, S. Anatoliy, M. Alexander, E. Martin, M. Daria, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13, 6309 (2021).

101. A. Meidiana, P.H. Anjas, A. Enni, N.I. Muhammad, S.Y. Cornelius, *Energy Storage Technol. Appl.*, 1, 12 (2021)

102. S. Shaojun, H. Xiaoyan, G. Hongtao, *Ceram. Int.*, 44, 13495 (2018).
103. S. Fancheng, C. Tingting, L. Qing, P. Huan, *J. Colloid Interface Sci.*, 627, 483 (2022).
104. Z. Chi, Z. Binfeng, S. Zhi, S. Shaojun, M. Han, *Ceram. Int.*, 46, 1018 (2020).
105. L.Y. Xue, F.F. Xing, Y. Zhou, J. Su, Y.F. Long, Y.X. Lv, Y.X. Wen, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 33, 8193 (2022).
106. Z. Zhiming, L. Peirong, Z. Shiqiang, J. Huile, Q. Yudan, A.C. Xi, T. Xinyue, Z. Qingcheng, G. Daying, W. Shun, *Small* 18, 2205887 (2022).
107. Y. Li, G. Gao, Q. Wang, K. Zhang, Y. Yao, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 692, 022073 (2021).
108. G. Geng, Z. Keyu, W. Qianwen, Z. Libo, C. Dingfang, Y. Yaochun, *Prog. Chem.*, 34, 434 (2022).