

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Diseño de baterías de aluminio: estudio de electrodos y compatibilidad con los electrolitos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

David Agustín Giraldo García

DIRECTORAS

María Luisa López García
Paloma Almodóvar Losada

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Diseño de Baterías de Aluminio: Estudio de Electrodo y
Compatibilidad con los Electrolitos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

DAVID AGUSTÍN GIRALDO GARCÍA

DIRECTORAS

PROF. MARÍA LUISA LÓPEZ GARCÍA

DRA. PALOMA ALMODÓVAR LOSADA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas



TESIS DOCTORAL

**Diseño de Baterías de Aluminio: Estudio de Electrodo y
Compatibilidad con los Electrolitos**

PROGRAMA EN QUÍMICA AVANZADA

MEMORIA PARA OPTAR A
DOCTOR CON MENCIÓN INDUSTRIAL

PRESENTADA POR

David Agustín Giraldo García

DIRECTORAS:

Prof. María Luisa López García
Dra. Paloma Almodóvar Losada

Madrid, 2023

N i h i l n o v u m s u b s o l e

«[...] Había muchas sendas que subían internándose en aquellas montañas, y sobre ellas muchos desfiladeros. Pero la mayoría de estas sendas eran engañosas y decepcionantes, o no llevaban a ningún lado, o acababan mal; y la mayoría de estos desfiladeros estaba infestada de criaturas malvadas y de peligros horribos. Los enanos y el hobbit, ayudados por el sabio consejo de Elrond y los conocimientos y la memoria de Gandalf, tomaron el camino que llegaba al desfiladero apropiado. [...]»

J. R. R. Tolkien. *El Hobbit* (1937)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer el desarrollo de esta memoria a la intensa tesis colaboración del departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas, concretamente el grupo de investigación Estudio y Reactividad de Sólidos Inorgánicos (ERSI) cuya directora es la Dra. Maria Luisa López; y al departamento de Investigación y Desarrollo de Albufera Energy Storage liderado por Dra. Paloma Almodóvar Losada. El apoyo que me habéis dado durante estos años no tiene precio.

A la Dra. Maria Luisa López, catedrática y directora del Dpto. Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas (UCM), por ofrecerme su tiempo y paciencia para poder enseñarme las técnicas y herramientas necesarias para poder terminar los estudios de máster y de doctorado. También por su incansable energía para discutir los resultados, recomendar y asistir en todo, sobre todo después de recargar las pilas en su tierra (Cádiz) y por animar a los compañeros de laboratorio y a mí a apuntarnos a cuanto curso, charla o congreso se pudiese.

A la Dra. Paloma L. Almodóvar Losada, directora de I+D de Albufera Energy Storage S.L., por su ayuda y presencia desde el máster como una aliada en el laboratorio, y como pinche musical oficial del ERSI en todas las mañanas del año, además de integrante de las variopintas discusiones sobre todas las películas y series habidas y por haber, incluyendo los programas del corazón. Desde el curso de espectroscopía de Málaga hasta el «campamento Albufera» de Cadalso, las historias y las aventuras quedarán en el álbum de una etapa más alegre que fructífera.

A la Dra. Inmaculada Álvarez-Serrano, profesora titular en el grupo ERSI del Dpto. Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas (UCM), por todas las dudas resueltas y apoyo mental a altas horas de la tarde, tras salir de las sesiones de TEM en las cuales uno acaba más confuso que Confucio, fuese la estación que fuese. Por el apoyo que me han ofrecido desde que entré a formar parte del grupo ERSI, aquel junio de 2019.

A Joaquín Chacón y al resto del equipo de Albufera Energy Storage por su apoyo y confianza para el desarrollo de la tesis, de la planta piloto y las innumerables celdas montadas y medidas.

A los diferentes técnicos de los centros de apoyo a la investigación (CAI) que han aportado a la obtención de datos, y especialmente al Dr. Julián Velázquez Cano (XRD Químicas) que me ha enseñado todo lo que sé sobre manipulación y obtención de difractogramas, al Dr. Fernando Conde López (XRD Farmacia) por su velocidad y humildad a la hora de medir bancos de muestras en poquísimo tiempo, y al Dr. Esteban Urones Garrote (CNME-TEM) por el consejo, apoyo y tiempo a la hora de medir las muestras *ex situ* que tanto dolor de cabeza nos han dado.

Entre los numerosos apoyos cabe destacar la labor y la colaboración del profesor Carlos Díaz-Guerra Viejo, el cual sin él no hubiésemos podido avanzar el estudio *ex situ* de los

electrodos, además de facilitarnos acceso a sus equipos espectroscópicos en la Facultad de Ciencias Físicas (UCM). Toda discusión de los resultados y experimentos es bienvenida hacia una mayor comprensión del todo.

A Joaquín Calbet, el más juvenil del laboratorio y futuro heredero de la facultad, ya que su potencial aún no ha tocado techo. Compañero de laboratorio y dudoso aliado frente a la dictadura musical de Paloma.

A Andrés Chiquero Ovejero por aguantarme desde el segundo año del grado y desde el equipo de rugby, pasando por las habituales penas y angustias del grado y máster, pero siempre presente en los innumerables cafés y charlas compartidos por toda la zona de ciencias de la UCM, siendo muchos de ellos necesarios para resolver dudas sobre estado sólido, sobre todo sobre refinamientos y todo lo que conlleva.

A «los de arriba», que resume en tres palabras a Marta, Víctor Durán, Víctor Oliver, «Juanan» y Elena García, además de los que tomaron vuelo, para bien, durante el desarrollo de esta tesis como Elena Sánchez, Marina y Raúl, pero nunca olvidando a Soheila, siempre añadiendo humor persa a las innumerables sobremesas. Sin el apoyo social y científico de vosotros hubiese sido más pesado seguir el desarrollo de la investigación, pero manteniendo una sana rivalidad por las baterías preparadas entre el ERSI y el PCPSNM.

A los grandes profesores del instituto que sembraron la semilla de la ciencia en mí, Carlos García Rubio y Raquel Álvarez Yunta por transmitirme la pasión sobre los principales pilares de la filosofía y de la química, respectivamente.

Y por último, pero no menos importante, a mis padres, mis hermanos, a mi querida Laura y al resto de la familia Giraldo por el apoyo incondicional desde el primer minuto que decidí meterme en una ciencia pura, además de soportarme y tenerme paciencia. Sin semejantes padres, dudo mucho que el mundo de la ciencia, y menos el de la inorgánica, me hubiese llamado la atención desde un comienzo.

RESUMEN

En la presente memoria de tesis doctoral, se exponen y analizan los resultados más destacados de la investigación llevada a cabo en uno de los componentes fundamentales de una batería de aluminio: el material activo del cátodo. Este estudio abarca desde el ámbito de laboratorio hasta la evaluación de la viabilidad y el análisis del económico necesario para la fabricación de este dispositivo. Las baterías de aluminio son una tecnología novedosa, y considerada como destacable por el uso del aluminio metálico como ánodo, asimismo, el almacenamiento de energía basado en Al resulta prometedor debido a sus altas capacidades teóricas tanto gravimétrica (2980 mAh g^{-1}) como volumétrica (8046 mAh cm^{-3}). Estos valores teóricos, junto a la accesibilidad, y por tanto bajo coste, del aluminio, convierten este tipo de almacenamiento de energía en una prometedora alternativa respecto a las tecnologías convencionales (Li-ion, Ni-Cd, etc.).

Para avanzar en el desarrollo de esta tecnología, es necesario identificar y emplear materiales que sean electroquímicamente compatibles. Por ello, en el contexto específico de las baterías de aluminio, se enfoca la investigación en dos componentes clave: el material activo del cátodo y el electrolito. En lo que se refiere al electrolito, se ha utilizado un líquido iónico formado por cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIC) y cloruro de aluminio anhidro (AlCl_3), el cual es el más estudiado y utilizado para estos sistemas en la bibliografía.

Para el desarrollo de materiales activos del cátodo se buscaron materiales con características químicas y estructurales de interés, que pudiesen presentar una compatibilidad electroquímica con el sistema. En concreto, se seleccionó el dióxido de manganeso (MnO_2). Este óxido es conocido por presentar una amplia variedad estructural con similar estequiometría, pudiendo modular la estructura desde una fase tipo laminar hasta fases con túneles de diámetro controlable.

Entre las diferentes fases sintetizadas en este trabajo destaca la obtención de la fase α - MnO_2 , característica por presentar una estructura tipo túnel, formada por octaedros MnO_6 y canales con dimensiones 2×2 y 1×1 , y de la fase δ - MnO_2 , característica por presentar una estructura laminar, con láminas formadas por octaedros MnO_6 . Por ello, se agrupó el estudio según la naturaleza estructural: materiales bidimensionales y materiales tridimensionales. Estos materiales fueron comparados con muestras de grafito expandido (sintetizadas también en esta memoria), el cual es, junto a otros materiales carbonosos, el material activo catódico más ampliamente utilizado hasta la fecha.

Cabe destacar que, debido al interés futuro para una aplicación en dispositivos, se tuvieron en cuenta procedimientos de síntesis eficientes y asequibles, reducción el número de etapas y reactivos, además de buscar procesos económicos y no contaminantes. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante una amplia gama de técnicas de caracterización: difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), microscopía de

barrido (SEM) y de transmisión (TEM), espectroscopía infrarroja (FTIR), Raman, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (XEDS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Entre los materiales bidimensionales, el material grafitico se obtuvo mediante un método Hummers modificado, dando resultados coherentes con la literatura. Las fases de MnO₂ se obtuvieron mediante diversos métodos de síntesis: descomposición térmica, hidrotermal y sol-gel. Mediante una rigurosa caracterización estructural se determinaron las condiciones óptimas para obtener una fase u otra, e incluso controlar su morfología, el tamaño de celda o la cantidad de especies intercaladas en la estructura.

Todos los materiales fueron caracterizados electroquímicamente. Para ello se utilizaron celdas tipo *swagelok* y se prepararon diferentes composites (formados por un material conductor, un aglomerante y el material activo) con los materiales sintetizados para poder utilizarlo como cátodo. En estas celdas, se incorporó un separador empapado en el electrolito seleccionado, y el aluminio metálico (ánodo).

Tras realizar medidas potenciostáticas y galvanostáticas, se observaron claras diferencias en los comportamientos de los diferentes materiales, lo que permitió seleccionar los materiales con características electroquímicas más prometedoras y relacionarlo con su caracterización fisicoquímica. Además, se realizó un estudio *ex situ* al electrodo con mejor comportamiento electroquímico para ahondar en el mecanismo real, mediante las técnicas de caracterización ya mencionadas. Este estudio permitió determinar que el mecanismo de almacenamiento de energía tiene lugar principalmente en la superficie de las partículas del material estudiado, dando lugar a propuesta de dos posibles mecanismos para las reacciones de los procesos de carga y de descarga de este material en baterías de aluminio ion.

Finalmente, se comprobó la viabilidad de los materiales sintetizados en una batería de aluminio tipo *pouch* de dimensiones 50x50 mm, mediante el escalado de los componentes. A través de la adaptación y dimensionamiento de los componentes mediante métodos de fabricación semi-industriales, se logró verificar su funcionamiento práctico. Este proceso finalizó con éxito al encender un LED, lo que constituye una prueba concluyente de que estos materiales son aptos para su ampliación y escalabilidad en aplicaciones más amplias y demandantes.

ABSTRACT

In this doctoral thesis, the most outstanding results of the research carried out on one of the fundamental components of an aluminium-ion battery are presented and analysed: the active cathode material. This study encompasses the laboratory environment to the evaluation of the viability and economic analysis necessary for the manufacture of this design. Aluminium batteries are a novel technology and are considered to be remarkable for the use of metallic aluminium as the anode. In addition, energy storage based on Al is promising due to its high theoretical gravimetric (2980 mAh g^{-1}) and volumetric (8046 mAh cm^{-3}) capacities. These theoretical values, together with the accessibility and, therefore, low cost of aluminium, make this type of energy storage a promising alternative to conventional technologies (such as Li-ion, Ni-Cd, etc.).

To advance in the development of this technology, it is necessary to identify and use materials that are electrochemically compatible. Therefore, in the specific context of aluminium batteries, research is focused on two key components: the active cathode material and the electrolyte. Regarding the electrolyte, a liquid ionic formed by 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride (EMIC) and anhydrous aluminium chloride (AlCl_3) has been used, which is the most studied and used for these systems in the literature.

For the development of active cathode materials, materials with interesting chemical and structural characteristics were sought, which could present electrochemical compatibility with the system. In particular, manganese dioxide (MnO_2) was selected. This oxide is known to present a wide structural variety with similar stoichiometry, being able to modulate the structure from a lamellar phase to phases with controllable diameter tunnels.

Among the different phases synthesized in this work, the obtained α - MnO_2 phase stands out, which is characterized by having a tunnel-type structure, formed by MnO_6 octahedra stacking and tunnels with 2×2 and 1×1 dimensions; and the δ - MnO_2 phase, which is characterized by having a lamellar structure, with sheets formed by MnO_2 octahedra. Therefore, the study was grouped according to the structural nature: two-dimensional materials and three-dimensional materials. These materials were compared with expanded graphite samples (also synthesized in this thesis), which is, together with other carbonaceous materials, the most widely used active material cathode to date.

It is worth noting that, due to the future interest for an application, efficient and affordable synthesis procedures were considered, reducing the number of stages and reagents, as well as seeking economic and non-polluting processes. The obtained materials were characterized by a wide range of characterization techniques: X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (ATG), scanning microscopy (SEM) and transmission (TEM), infrared spectroscopy (FTIR), Raman, X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Among the two-dimensional materials, the graphitic material was obtained by a modified Hummers method, giving results consistent with the literature. The MnO₂ phases were obtained by various synthesis methods: thermal decomposition, hydrothermal and sol-gel. Through rigorous structural characterization, the optimal conditions for obtaining one phase or another were determined, and even its morphology, cell size or the number of intercalated species in the structure could be controlled.

All materials were electrochemically characterized. For this, swagelok-type cells were used and different composites (formed by a conductive material, a binder, and the active material) were prepared with the synthesized materials to be used as the cathode. In these cells, a separator soaked in the selected electrolyte and metallic aluminium (anode) were incorporated.

After performing potentiostatic and galvanostatic measurements, clear differences were observed in the behaviour of the different materials, which allowed the selection of the materials with the most promising electrochemical characteristics and related them to their physicochemical characterization. In addition, an *ex situ* study was carried out on the electrode with the best electrochemical behaviour to delve into the real mechanism, using the aforementioned characterization techniques. This study allowed to determine that the energy storage mechanism takes place mainly on the surface of the particles of the material studied, leading to the proposal of two possible mechanisms for the reactions of the charging and discharging processes of this material in aluminium-ion batteries.

Finally, the viability of the synthesized materials was verified in a 50x50 mm aluminium-ion pouch-type battery, by scaling the components. Through the adaptation and dimensioning of the components by semi-industrial manufacturing methods, it was possible to verify their practical operation. This process ended successfully by turning on a LED, which constitutes a conclusive proof that these materials are suitable for their expansion and scalability in broader and more demanding applications.

ÍNDICE

RESUMEN / ABSTRACT	iii / v
Capítulo I - INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1 Introducción general	2
1.1. Contexto energético	2
1.2. Contexto histórico	4
2 Actualidad y desafíos	5
2.1. Actualidad de las baterías	5
2.2. Baterías de Aluminio	8
2.2.2. Cátodo	13
2.3. Materiales Laminares y Tridimensionales de MnO ₂	18
2.4. Contribución y Relevancia	21
3 Objetivos y Organización de la memoria	24
3.1. Objetivos	24
3.2. Organización de la memoria	26
4 Bibliografía	28
Capítulo II - TÉCNICAS EXPERIMENTALES	33
1 Análisis Estructural	34
1.1. Difracción de Rayos X de Polvo (DRX)	34
1.1.1. Refinamiento Estructural: método Rietveld	35
1.1.2. DRX en cámara de Alta Temperatura	37
1.2. Análisis Termogravimétrico (ATG)	37
1.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	37
1.4. Espectroscopía Raman	39
1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	39
1.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM)	41
1.7. Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (XEDS)	42
1.8. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	43
2 Análisis Electroquímico	45
2.1. Equipos y Software	45
2.2. Preparación de los electrodos y ensamblaje de la celda electroquímica	45
2.2.1. Preparación del electrolito	45

2.2.2. Preparación del ánodo	46
2.2.3. Preparación del cátodo	46
2.3. Técnicas electroquímicas	51
2.3.1. Cronopotenciometría	51
2.3.2. Potenciometría	55
3 Bibliografía	58
Capítulo III – SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	59
I Materiales bidimensionales basados en grafito	60
1.1. Procedimiento experimental	60
1.1.1. Método Hummers modificado: grafito expandido	60
1.2. Caracterización estructural	60
1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	60
1.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	62
1.2.3. Análisis Termogravimétrico (ATG)	63
2 Materiales bidimensionales basados en MnO₂	65
2.1. Procedimiento experimental	65
2.1.1. Método Sol-Gel	65
2.1.2. Reducción Térmica	65
2.1.3. Síntesis Hidrotermal	66
2.2. Caracterización estructural	67
2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	67
2.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	75
2.2.3. Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (XEDS)	78
2.2.4. Análisis Termogravimétrico (ATG) y Termodifracción	79
2.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	81
2.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	86
2.2.7. Espectroscopía de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	90
3 Materiales tridimensionales basados en MnO₂	92
3.1. Procedimiento experimental	92
3.1.1. Método Sol-Gel	92
3.1.2. Síntesis Hidrotermal	93
3.2. Caracterización estructural	93
3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	93
3.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	101

3.2.3. Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (XEDS)	102
3.2.4. Análisis Termogravimétrico (ATG) y Termofracción	103
3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	107
3.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	108
3.2.7. Espectroscopía de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	110
4 Bibliografía	113
Capítulo IV – ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	117
1 Materiales bidimensionales: grafítico y δ-MnO₂	118
1.1. Estudio potencioestático: voltamperometría cíclica (CV)	118
1.2. Estudio galvanostático: ciclos carga-descarga	122
2 Materiales tridimensionales: α-MnO₂	128
2.1. Estudio potencioestático: voltamperometría cíclica (CV)	128
2.2. Estudio galvanostático: ciclos carga-descarga	129
3 Estudio cinético: contribución capacitiva-difusiva	133
4 Análisis <i>Ex Situ</i>	137
4.1. Caracterización de los electrodos	139
5 Viabilidad del escalado	161
5.1. Estudio electroquímico	161
5.2. Descripción del proceso de fabricación	162
6 Bibliografía	164
Capítulo V – ESTUDIO ECONÓMICO	166
1 Análisis del producto	167
2 Estudio económico	167
2.1. Metodología del análisis de costes	167
2.1.1. Separación de los costes	168
2.2. Evaluación de los costes	169
2.2.1. Costes de los componentes	169
2.2.1. Coste de la celda	170
3 Bibliografía	173

Capítulo VI – CONCLUSIONES Y RETOS A FUTURO	174
1 Conclusiones	175
2 Retos a futuro	184

I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I Introducción general

1.1. Contexto energético

En el panorama energético actual las baterías han emergido como dispositivos fundamentales que impulsan la transformación de la manera en que generamos, almacenamos y utilizamos la energía. En un mundo progresivamente evolucionando hacia la descarbonización, eficiencia energética y digitalización, las baterías se han asentado como los pilares de esta transición. Desde un punto de vista histórico, las baterías desempeñaron un papel crucial en la portabilidad de la energía, permitiendo la operación de dispositivos electrónicos y vehículos en lugares remotos o sin acceso a fuentes de energía convencionales. No obstante, en los últimos años, su papel se ha ampliado exponencialmente, apoyado también por proyectos y objetivos internacionales destinados a fomentar esta transición. Como se presenta en la **Figura I - 1**, las energías limpias y renovables han incrementado a nivel global respecto a otras fuentes menos favorables desde el inicio del s.XXI (Energy Institute, 2023). Sin embargo, muchas de ellas requieren de un soporte de baterías para resolver la intermitencia y la variabilidad de estas fuentes. En el caso de España, como se presenta en la **Figura I - 2**, desde el año 2018 hasta el 2022, se ha observado una reducción de electricidad proveniente de fuentes contaminantes como el carbón, y han aumentado la presencia de fuentes verdes tales como la nuclear, hidráulica, eólica o solar. (Sistema Eléctrico Nacional, 2022)

Almacenar el exceso de energía producida durante los momentos de máxima generación y liberarla en momentos de baja producción se ha vuelto esencial para asegurar un suministro constante y reforzar la red. Debido a esta expansión, incluso se ha extendido el

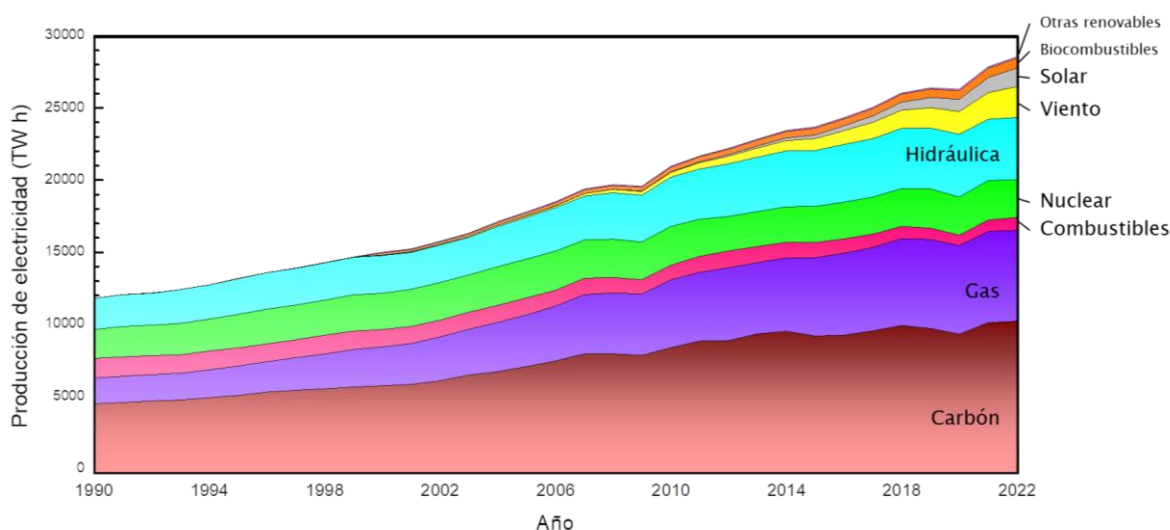


Figura I - 1. Curvas de generación mundial de energía eléctrica según su origen desde 1990 hasta 2022. (Energy Institute, 2023)

uso de baterías fuera del campo industrial convencional hasta llegar a las propias casas de los consumidores en sistemas de autoconsumo, favoreciendo la eficiencia energética.

En una progresiva digitalización de una sociedad ya globalizada, la tecnología de las baterías permite una transición hacia una sociedad dependiente energéticamente, limpia y sostenible. Con el aumento de la demanda de energía y la necesidad de reducir la contaminación medioambiental, las baterías se han asentado como un componente crucial para el almacenamiento y la distribución eficiente de energía renovable. La investigación en esta área conduce a baterías de mayor eficiencia, pudiendo almacenar energía eléctrica durante los momentos de exceso de producción y liberarla cuando la demanda lo requiera. Esto no solo contribuye a una mayor estabilidad de la red eléctrica, sino que también acelera la adopción de fuentes de energía más limpias y reduce la dependencia de los combustibles fósiles.

En el ámbito de la movilidad, el desarrollo de las baterías ha sido vital para la revolución de los vehículos eléctricos, reduciendo así la dependencia de combustibles fósiles y disminuyendo la emisión de gases a la atmósfera. Sin embargo, en este proceso de investigación y optimización, aún quedan desafíos por afrontar. Entre ellos se encuentra la limitada autonomía y largos tiempos de carga. Por lo que podríamos decir que aún no se ha dado por finalizada la búsqueda del dispositivo de almacenamiento óptimo.

No obstante, el camino hacia baterías más avanzadas y eficientes requiere de desafíos como la limitada capacidad según la tecnología, la degradación de los componentes, el reciclaje y la sostenibilidad con el medioambiente. Esta búsqueda progresiva es vital para el desarrollo y la aplicación en dispositivos con diferentes usos en la industria e individuales.

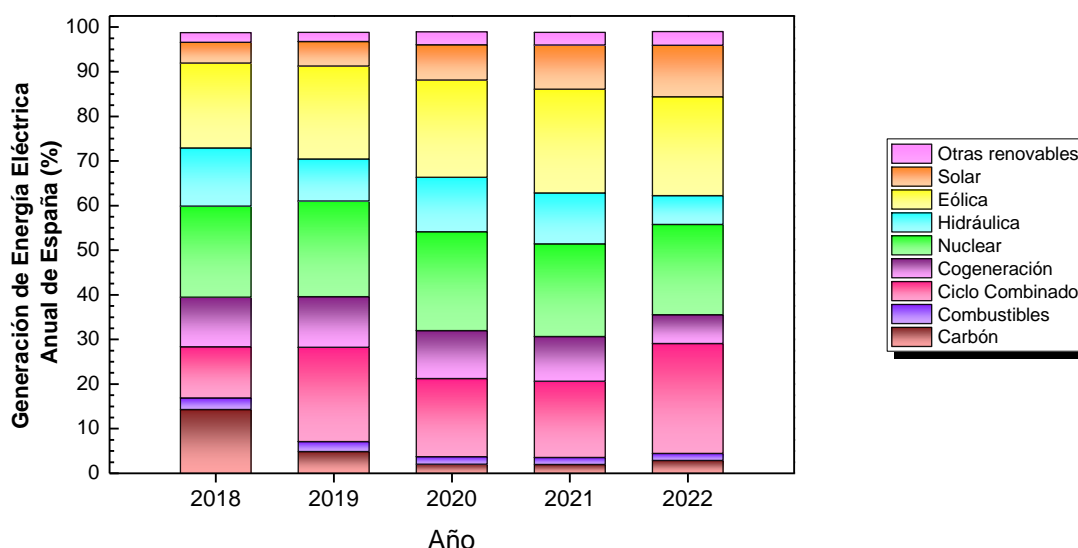


Figura I - 2. Generación de energía eléctrica anual peninsular en España según su origen desde 2018 hasta 2022. (Sistema Eléctrico Nacional, 2022)

1.2. Contexto histórico

El primer indicio de la capacidad de generar electricidad se atribuye al experimento de la «pila voltaica» en 1800, desarrollado por el científico italiano Alessandro Volta, compuesto por discos de plata, de zinc y capas de tela empapada en una solución salina. Aunque rudimentario, este experimento marcó el inicio de la tecnología de baterías y proporcionó la base para futuros desarrollos tecnológicos. (Whittingham, 2012)

Las baterías actuales son descendientes de numerosos desarrollos científicos y tecnológicos. Entre ellas se pueden encontrar las baterías o pilas «alcalinas» donde el electrolito básico oxida Zn (ánodo) y reduce MnO_2 (cátodo). En estas baterías la reacción es irreversible (batería primaria), generando un flujo de electrones hasta que los componentes son consumidos. De manera similar, otros sistemas poseen reacciones reversibles (batería secundaria) que permiten el flujo de electrones de forma espontánea (descarga) y con la aplicación de corriente externa (carga) con un flujo inverso de electrones. Ejemplos comerciales conocidos de estas baterías son las baterías de ion litio (Ion Li), plomo-ácido (Pb-ácido), níquel-cadmio (NiCd) y níquel-hidruro metálico (Ni-MH). (Whittingham, 2012)

En la segunda mitad del s.XX, John B. Goodenough (Goodenough et al., 1980) y su equipo expandieron los conocimientos de las baterías Ion Li permitiendo mayores densidades de energía y su aplicaciones en dispositivos. Como un indicador de los progresos que supuso el descubrimiento de las baterías de Ion Li, mencionar que en 2019 se le concedió el premio Nobel de Química a Stanley Whittingham, John B. Goodenough y Akira Yoshino por el descubrimiento, desarrollo y comercialización. En las últimas décadas, estas baterías han evolucionado tecnológicamente para adaptarse a una variedad de aplicaciones, desde equipos médicos hasta sistemas de respaldo de energía, siempre destacando por su bajo coste. En 1991, Sony Corp. (Osaka et al., 2000) impulsó y comercializó la primera batería de ion Li. Más recientemente, se han adaptado a vehículos híbridos y eléctricos (Knowles et al., 2012). Estos nuevos mercados ofrecen diferentes desafíos en el diseño de baterías, que buscan una mayor potencia y densidad, mejorando también su influencia en la conductividad.

Con el tiempo, los avances en la nanotecnología, la química y la ingeniería han permitido la creación de baterías más eficientes y especializadas, además de estar basadas en diferentes tecnologías. Baterías de estado sólido, baterías de flujo y otras tecnologías emergentes han demostrado un gran potencial para superar las limitaciones y mejorar aspectos como la vida útil, la densidad de energía y la seguridad. Todos los desarrollos apoyados por una constante colaboración e investigación entre instituciones científicas.

2 Actualidad y desafíos

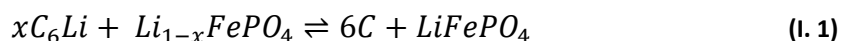
2.1. Actualidad de las baterías

Durante las últimas décadas, las baterías de Ion Li se han llevado el protagonismo por su gran capacidad reversible y alto voltaje. Gracias a eso han revolucionado las tecnologías portátiles permitiendo dispositivos cada vez más pequeños y compactos por su alta densidad energética, larga vida útil y eficiencia. Estas baterías se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, desde dispositivos electrónicos portátiles hasta vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía a gran escala.

Estas baterías están compuestas por:

- i. **Ánodo.** Siendo la capacidad teórica del Li alta (3861 mAh g^{-1}), el uso de Li metálico conlleva problemas de seguridad, contaminación y toxicidad, por lo que es habitual que se intercambie por Li_xMoO_2 , Li_xWO_2 , Li-carbón (Li_xC_6) o Li-grafito (Li_xC_6). (Middlemiss et al., 2018)
- ii. **Cátodo.** El material debe poder permitir la oxidación y la reducción para albergar los cationes Li^+ por lo que se suelen usar óxidos de metales de transición u otros sólidos, como: LiNiO_2 (Broussely et al., 1995), LiMn_2O_4 (Yoshio et al., 1999), $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (Spahr, 1998), $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) (Yabuuchi et al., 2003), o LiFePO_4 (LFP). (Goodenough et al., 1997; W. J. Zhang, 2011)
- iii. **Electrolito.** Es un conductor iónico y, combinado con el circuito externo, permite cerrar el sistema electroquímico. Debido a que el sistema depende de la difusión iónica de electrodo a electrodo, es imprescindible controlar la superficie de contacto y su resistencia.
- iv. **Separador.** Permite evitar cortocircuitos por el contacto directo entre electrodos, además, en función de su química, puede reducir la formación de dendritas y favorecer el flujo selectivo de iones.

El mecanismo electroquímico de ion Li en un sistema $C(\text{grafito}) \parallel \text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC} \parallel \text{LiFePO}_4$ durante la descarga, corresponde a:



Donde se produce la difusión del ion Li^+ del ánodo (oxidación) al cátodo (reducción). Cuando la celda es cargada, es decir, cuando se aplica una corriente, los iones seguirán la ruta inversa almacenándose en el ánodo. De esta manera la celda irá haciendo ciclos de carga (inserción de Li^+ en el ánodo) y de descarga (desinserción de Li^+ en el ánodo). Debido a la capacidad de los diferentes materiales de los electrodos, este tipo de celdas poseen una alta

densidad energética, indicando que posee una alta relación de energía respecto a su peso y tamaño.

Otro aspecto a tener en cuenta en los sistemas de almacenamiento de energía reversibles es su vida útil, es decir, por el número de ciclos de carga y de descarga que pueden realizar antes de degradarse significativamente. Esta degradación depende de numerosos factores, y se refleja en una disminución de la capacidad y de la potencia del dispositivo. Además, la densidad de corriente aplicada puede variar en función del material empleado como electrodos, así en función de los componentes pueden existir cargas rápidas como las que se pueden aplicar a dispositivos móviles o vehículos eléctricos que requieran bajos tiempos de carga. (Ouyang et al., 2019)

Respecto a la seguridad, las baterías de Ion Li son sensibles y se ven favorecidas a altas temperaturas. En determinadas condiciones pueden llegar a degradarse en determinadas condiciones que tienen lugar una serie de fenómenos en cadena en el interior de la batería que produce la autodescarga, la reducción de la capacidad real, la descomposición de la interfase sólido-electrolito (80-120 °C). De forma no deseada, un disolvente orgánico durante la descomposición del electrolito puede producir la liberación de grandes cantidades de gas, seguido de la combustión. Los factores que pueden afectar a la temperatura de la celda pueden ser la sobrecarga de la celda, cortocircuitos internos, alta temperatura externa y factores internos como la disposición del ensamblado y la calidad de los componentes. (Guo et al., 2018)

Además de su seguridad, otro problema importante en las baterías de Ion Li es que el Li es un metal escaso, a igual que el Co que forma parte del cátodo. Debido a este obstáculo, se han ido desarrollando diferentes alternativas tecnológicas con potencial interés basados en la capacidad almacenar energía, además de su accesibilidad y abundancia en nuestro planeta. En cuanto a la abundancia y accesibilidad de los recursos, así, otras baterías secundarias están siendo objeto de numerosas investigaciones y son tecnologías basadas en Al, Na, K, Mg, Ca y Zn (Matsumoto et al., 2019).

En la **Figura I - 3a**, se muestra de forma condensada las diferentes tecnologías de almacenamiento de energía basadas en metales, donde se indica su abundancia en la corteza terrestre y en los océanos, además de sus capacidades teóricas en función del peso (gravimétrica) y su volumen (volumétricas). En la **Figura I - 3b** se presenta el diagrama de Ragone comparando diferentes tecnologías de almacenamiento electroquímico. Las tecnologías basadas en Al podrían llegar a ser competitivas debido a que el Al es el metal más abundante en la corteza terrestre y su industria está bien desarrollada y esto favorece su bajo coste, y, al ser un metal muy utilizado, los procedimientos de reciclado están bien establecidos. Además, desde el punto de vista electroquímico, su química redox de tres electrones les otorga gran densidad de energía. A pesar de ser más pesado que el Li, presenta una capacidad gravimétrica bastante similar. Por otro lado, posee una capacidad volumétrica

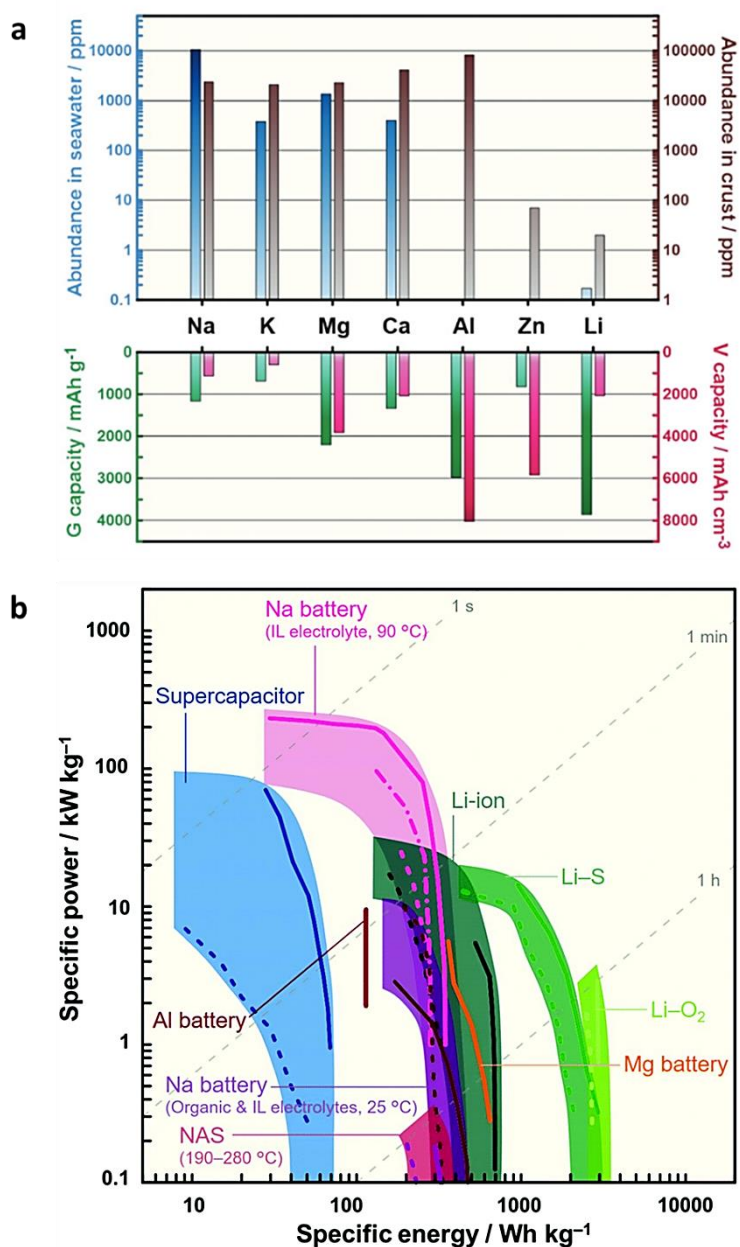


Figura I - 3. (a) Abundancia de metales con potencial como baterías secundarias en el agua de mar y en la corteza terrestre, y sus capacidades teóricas gravimétrica y volumétrica. (b) Diagrama de Ragone que muestra diferentes tecnologías potenciales de baterías. A menos que se indique lo contrario, su temperatura de funcionamiento es la temperatura ambiente. La energía específica se calculó en base al peso del material del electrodo positivo. (Matsumoto et al., 2019)

teórica muy elevada, permitiendo así que la batería de Al sea de menor tamaño. Otra ventaja de estas baterías es que el Al es capaz de trabajar en presencia de electrolitos acuosos y orgánicos. (Elia et al., 2016; Wang et al., 2017; Leisegang et al., 2019; Long et al., 2022)

Hoy en día, las baterías se suelen localizar como suministros eléctricos en sistemas móviles, como fuentes de alimentación estacionarias en ubicaciones remotas o como suministros de apoyo en hospitales o en telecomunicaciones. Teóricamente, hay casi un

número infinito de posibles combinaciones de electrodos que pueden funcionar como una batería. (C. H. Hamann, 1998)

Las características más destacadas para que un sistema se pueda utilizar como batería son:

- i. Las reacciones de los electrodos deben ser rápidas para evitar la pérdida de voltaje de la celda cuando pasa la corriente.
- ii. El equilibrio de dos electrodos debe tener semi potenciales suficientemente distanciados, de modo que se obtenga un voltaje de circuito abierto útil (mínimo 1 V).
- iii. No se deben producir fenómenos de autodescarga, es decir, las especies activas solo reaccionarán cuando el circuito está cerrado.

Para poder cumplir con los diferentes objetivos energéticos de las baterías es necesario investigar en el desarrollo de los diferentes componentes que las conforman. El cátodo constituye el componente más importante de las baterías, y por ello es el más ampliamente investigado en todas las tecnologías. Los cátodos son los que determinan en gran medida la capacidad de almacenamiento, la vida útil, la densidad de energía y la eficiencia final de la celda.

2.2. Baterías de Aluminio

Como ya hemos comentado anteriormente, las baterías de aluminio han surgido como alternativa prometedora dentro del campo del almacenamiento de energía por su alta capacidad volumétrica (8046 mAh cm^{-3}) y gravimétrica (2980 mAh g^{-1}). Otra ventaja es el uso directo de aluminio metálico como material del ánodo.

Como indicador de la importancia que presentan las baterías basadas en Al en la actualidad, en la **Figura I - 4** se presenta el número de publicaciones desde el 2008 hasta el año 2022, a partir de las palabras claves que se indican en la leyenda, en donde se puede observar el aumento casi exponencial en el número de dichas publicaciones. A pesar del gran número de publicaciones, todavía existen muchos aspectos en estos sistemas que son necesarios estudios profundos antes de que la tecnología se pueda comercializar. Estos temas están relacionados con la química y los mecanismos involucrados en el proceso de almacenamiento de energía.

La batería de Al es una excelente alternativa para aplicaciones estacionarias debido a que los estudios realizados indican que presentan una alta densidad de energía. Además, desde el punto de vista ambiental son más ecológicas y requieren menor coste. Realmente, para el almacenamiento estacionario de electricidad ya existe en el mercado diferentes tipos de baterías. La tecnología más madura y la más utilizada en la actualidad son las baterías de

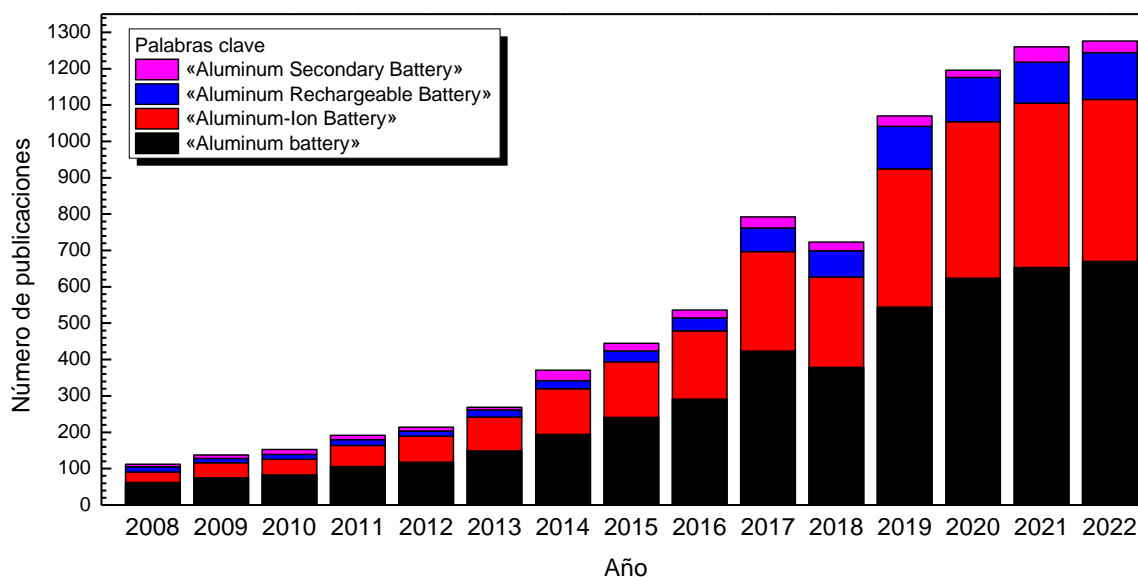


Figura I - 4. Estadística de publicaciones según las palabras claves indicadas en la leyenda, mediante la base de datos Web of Science.

Pb-ácido, junto a las de Ion Li. Por otro lado, las baterías más económicas son las de Pb-ácido, pero son las que presentan una mayor limitación de densidad energética y de potencia específica. Estas dos últimas características son superadas por la tecnología de Li, que además presenta una alta eficiencia y una larga vida útil. Tanto la potencia específica como la vida de la batería son ampliamente superadas por la tecnología de Al. Sin embargo, el coste de las baterías de Ion Al es muy alto, por lo que se necesitan que abaraten su precio. (Luthander et al., 2015)

En la **Figura I - 5** se presenta una comparación de estas tecnologías en las que se tiene en cuenta 5 parámetros clave como la densidad de energía, la potencia específica, el coste, el ciclo de vida y la seguridad. En la **Tabla I - 1** se presenta una comparación cuantitativa.

Tabla I - 1. Comparación de las características de las baterías de ion Al, ion Li y plomo-ácido. Datos adaptados de Muñoz-Torrero et al. (2019).

Características	Ion Al	Ion Li	Plomo-Ácido
Densidad de Energía (W h kg ⁻¹)	65	180	40
Ciclos de vida	20000	3600	500
Potencia Específica	4,36	1,05	0,25
Seguridad	Alta	Media-Baja	Media-Alta
Coste de la batería (USD kWh ⁻¹)	900	270	150

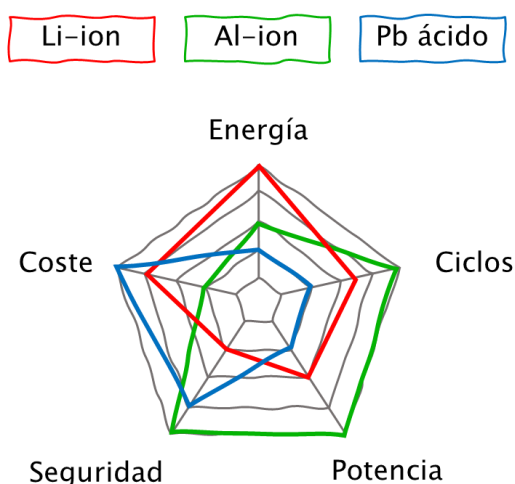


Figura I - 5. Esquema comparativo del desempeño de tecnologías de almacenamiento de energía. Figura adaptada de Muñoz-Torrero et al. (2019).

Las baterías de Ion Al destacan por su potencia específica (4 kW kg^{-1}), el elevado número de ciclos que pueden llegar a realizar (20000 ciclos) y por su elevada seguridad (electrolito de líquido iónico, y ánodo metálico de Al). Por otro lado, los valores modestos de la densidad de energía demostrados hasta ahora (65 Wh kg^{-1}) son comparables a las baterías de Pb-ácido. Se necesitarán importantes avances científicos en el desarrollo de electrolitos avanzados y materiales de cátodo para acercar la densidad de energía de las baterías de Ion Al a los valores de las baterías de Ion Li. (Muñoz-Torrero et al., 2019)

De forma general, las baterías acuosas de Al presentan como electrolito una disolución de diferentes especies solubles en el medio acuoso que favorezcan la estabilidad del aluminio frente a la corrosión. Debido al uso de un medio acuoso, estas celdas destacan por ser ignífugas y de bajo coste. Sin embargo, la electroquímica está limitada al medio y, en este caso, a los límites de potencial del agua en función del pH descritos en el diagrama de Pourbaix. Los principales inconvenientes de estos sistemas es la electrólisis del H_2O . Al sobrepasar los límites de potencial se favorecerá la degradación del electrolito liberando H_2 y O_2 , además de una corrosión irregular y la formación de una capa de óxido pasivante que reducirá el voltaje de la celda y consumirá el electrolito. (Hu et al., 2019)

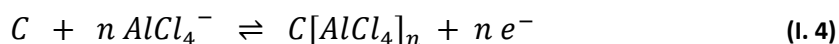
En 1972, quedó registrado por primera vez el uso de un electrolito no acuoso basado en un líquido iónico ($\text{AlCl}_3 - \text{KCl} - \text{NaCl}$) en una celda con ánodo metálico de aluminio y cátodo de carbono vítreo, destinado a la generación de Cl_2 (Holleck, 1972). Este electrolito corresponde a una sal líquida eutéctica estable a una temperatura media ($90\text{-}150 \text{ }^\circ\text{C}$) con carácter básico debido a la presencia de aniones Cl^- y AlCl_4^- , y a la baja concentración de AlCl_3 imposibilitando la formación de Al metálico. A mayor concentración de AlCl_3 aumentaría la acidez del medio, favoreciendo el equilibrio entre las especies aniónicas AlCl_4^- y Al_2Cl_7^- , tal que:



De esta manera, la presencia de ambas especies permitirá la formación de aluminio metálico que se deposita en la superficie del electrodo, tal que:



Más tarde, Fouletier et al. (1979) reportaron la intercalación de $AlCl_4^-$ en grafito, pudiendo observar variaciones en el potencial de reducción y oxidación en función del tipo de material carbonoso. Con el paso de las diferentes investigaciones se llegó a la conclusión que se podía evitar la formación de dendritas anódicas de Al, además de disminuir la temperatura de formación del líquido iónicos, mediante la incorporación de amidas orgánicas cloradas como el cloruro de tetrametilamonio (Matiašovský et al., 1980) y el cloruro de 1-butil-piridinio (Koura et al., 1989). En la literatura, los autores asumen que el mecanismo involucrado en las baterías de Al con electrodo grafito es la electrodeposición reversible de Al sobre el ánodo, y la inserción de Al^{3+} en la estructura del cátodo. Sin embargo, Lin et al. (2015) demostraron que la electrodeposición del Al es correcta, mientras que la intercalación de Al^{3+} en el grafito no lo era. En sus investigaciones observaron la intercalación reversible del anión $AlCl_4^-$ en la estructura durante las etapas de carga, tal que:



De esta manera, se ha estandarizado el uso de líquidos iónicos (LI) basados en $AlCl_3$ como el principal electrolito en las baterías de aluminio. A diferencia de las sales líquidas, los LIs se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente y en un amplio rango de temperaturas. Además, poseen propiedades prometedoras, para su aplicación en baterías de aluminio, en comparación con otros electrolitos, tales como su baja presión de vapor, alta conductividad iónica y amplia ventana de potencial (Jiang et al., 2006a, 2006b; J. Zhang et al., 2019).

Asimismo, es posible modular el carácter ácido de Lewis del electrolito mediante la relación molar entre $AlCl_3$ y la amida clorada (MCl), en donde si la relación MCl: $AlCl_3$ es inferior a 1 (base de Lewis) predominan las especies aniónicas $AlCl_4^-$ que no favorecen la electrodeposición de Al; y si la relación es superior a 1 (ácido de Lewis), predomina $Al_2Cl_7^-$ que sí es electroquímicamente activa en la electrodeposición anódica (**Reacción I.3**). Debido a estas características, estos LIs se han usado de forma extensiva en la literatura relacionados con las baterías de aluminio, también llamadas Ion Al. En la **Figura I - 6** se presentan las moléculas aniónicas de $AlCl_4^-$ y $Al_2Cl_7^-$, en donde la distancia de enlace Al-Cl es de 2.16 Å, es decir, la especie tetraédrica se puede inscribir en una esfera de diámetro 4.32 Å, siendo una especie de gran tamaño y con una carga negativa.

Sin embargo, las especies que forman estos electrolitos presentan algunos inconvenientes como el gran carácter higroscópico, el cual permite su reacción con la humedad ambiental de manera violenta formando hidróxido de aluminio y vapores de cloruro de hidrógeno. Por otro lado, son compuestos muy caros y los convierte en el componente más

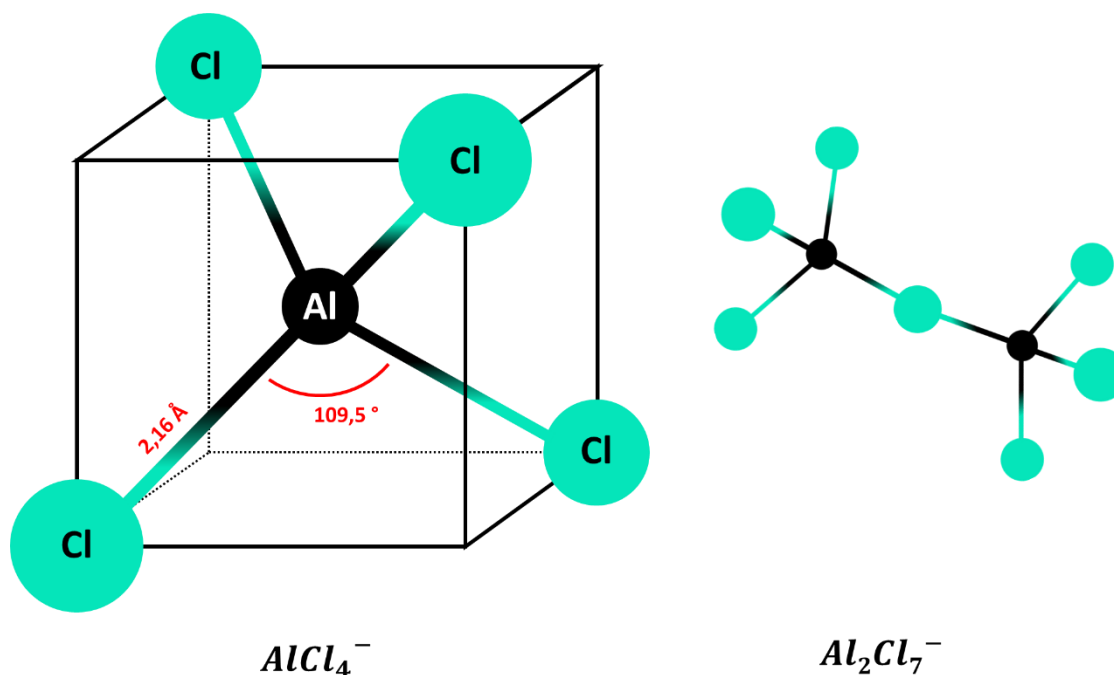


Figura I - 6. Esquema de la distribución espacial de las especies aniónicas cloradas de aluminio $AlCl_4^-$ y $Al_2Cl_7^-$, en donde representan átomos de aluminio (**negro**) y cloro (**cian**), además de la distancia de enlace Al-Cl y el ángulo Cl-Al-Cl en coordinación tetraédrica.

costoso de las baterías de Al (Muñoz-Torrero et al., 2019a). Finalmente, los cloroaluminatos tienen gran carácter corrosivo (ácido de Lewis, $MCl:AlCl_3 > 1$) que requiere ser usado en presencia de colectores de corriente formados por carbono vitreo, molibdeno (Mo), tántalo (Ta) o wolframio (W). Aunque, Muñoz-Torrero et al. (2019b) han propuesto que el uso de colectores de corriente basados en carbono, son una excelente opción que reduce significativamente el precio de la batería, además de ser materiales resistentes a la corrosión de líquidos iónicos de cloroaluminatos.

Las desventajas de estos LIs han motivado la investigación en búsqueda de electrolitos alternativos basados en amidas, éteres, o bistrifluorosulfonil que mejoren sus características. Algunas investigaciones van dirigidas hacia el uso de los siguientes compuestos:

a) LI no clorado.

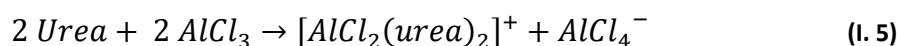
Estos LIs se encuentran formados por iones y en fase líquida en condiciones de temperatura ambiente ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$). Debido a los aniones presentes $TFSI^-$, FSI^- o BF_4^- , estos electrolitos son menos sensibles a la humedad, a diferencia de los LI clorados. Sin embargo, cuando se prepara el electrolito, la adición de $AlCl_3$ produce una solidificación del electrolito, requiriendo un proceso de separación o la aplicación de temperatura. Además, estos electrolitos pueden llegar a ser más caros que los ya mencionados LIs clorados. (Endres et al., 2005)

b) Electrolito con base orgánica.

Desde un punto de vista teórico, algunos disolventes orgánicos son capaces de electrodepositar Al en función de la concentración de $AlCl_3$ presente. Por eso mismo, este tipo de electrolitos presenta interesantes ventajas aplicados en baterías de aluminio, como su menor coste, menor reactividad y mayor seguridad en su manipulación. El más representativo es la mezcla de un líquido iónico asequible ($AlCl_3:Et_3NHCl$) y una poliamida polimerizada, el cual aporta resistencia a la humedad ya que la cadena polimérica evita la interacción con la humedad del aire. (Z. Liu et al., 2021)

c) Disolventes eutécticos profundos (DES, *deep eutectic solvent*).

Estos electrolitos se conforman por la mezcla de dos o más componentes capaces de formar mezclas eutécticas mediante interacciones por enlaces de hidrógeno. Concretamente, en el caso de $AlCl_3$ en presencia de amidas, tales como urea (Almodovar et al., 2021) o acetamida (Nann et al., 2018), se han demostrado resultados prometedores en la electrodeposición de Al. En este caso, las especies formadas en el seno del electrolito son los aniones cloroaluminato ya mencionados en la **Reacción I. 2**, además del complejo catiónico formado según la reacción:



Debido a las características prometedoras para la electrodeposición del Al, los electrolitos compuestos por mezcla Urea: $AlCl_3$ y acetamida: $AlCl_3$ han sido reportados en la literatura como electrolitos en baterías de aluminio a escala de laboratorio. (Jach et al., 2021)

2.2.2. Cátodo

El electrodo positivo es un componente crucial en las baterías recargables de aluminio y en la **Figura I - 7** se presentan todos los materiales que se han utilizado como cátodos en estas baterías, así como el mecanismo que tiene lugar en la reacción electroquímica. En estas baterías el principio fundamental se basa en el recubrimiento y disolución de una lámina de aluminio en una mezcla electrolítica ácida de EMIC: $AlCl_3$, y el mecanismo o las especies que intervienen en estos procesos son dependientes de los materiales que se utilizan como cátodos.

A continuación, se presentan algunos de los mecanismos de almacenamiento electroquímico y según en donde se indican los materiales activos implicados que se han publicado en la literatura. (Long et al., 2022). En estos mecanismos se ponen claramente de manifiesto las especies implicadas en función del material activo que forma parte del cátodo.

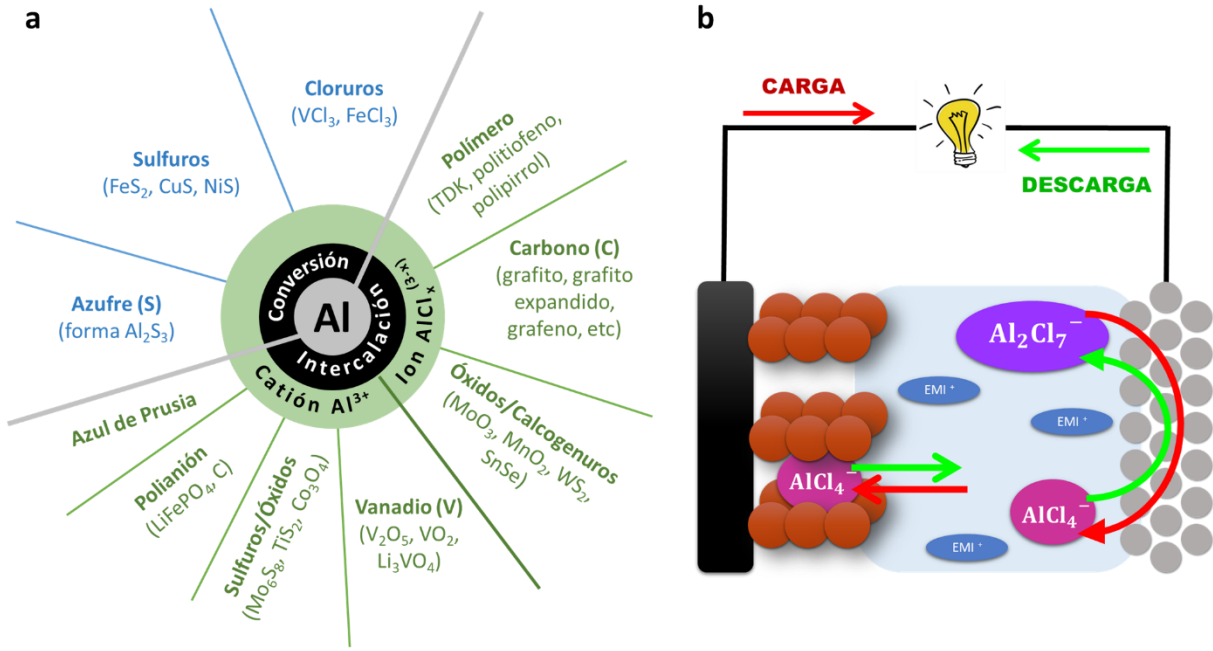
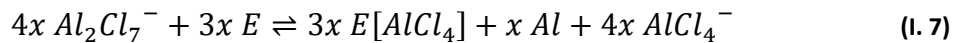
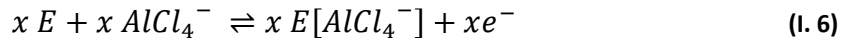


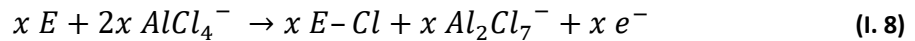
Figura I - 7. (a) Esquema de los materiales catódicos usados que aparecen en la literatura según el mecanismo y (b) representación de una batería de Al por intercalación de $AlCl_4^-$.

a) Intercalación del anión $AlCl_4^-$

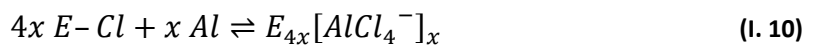
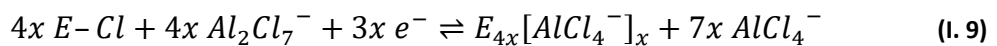
El primer mecanismo propuesto con electrolitos basados en LIs consiste en la intercalación reversible de $AlCl_4^-$. A su vez, Long et al.(2022) diferencian dos posibles mecanismos de intercalación. El mecanismo tipo 1 corresponde a:



Como se muestra en las reacciones, la intercalación tipo 1 requiere de un material con unas características estructurales que permita incorporar la especie $AlCl_4^-$, es decir, materiales laminares o con canales. De manera similar, la intercalación tipo 2 incorpora la especie $AlCl_4^-$, pero requiere de una etapa de carga previa de preparación y cloración del material tal que:



Después tiene lugar durante la descarga la intercalación en el material activo (E), siendo la reacción del cátodo y la reacción global en la celda:

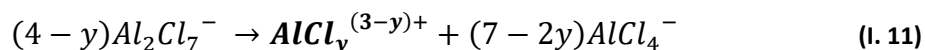


A diferencia de las **Reacciones I.6** y **I.7**, en la intercalación tipo 2 la especie $AlCl_4^-$ se introduce en el cátodo mediante la disociación del dímero aniónico $Al_2Cl_7^-$. Este mecanismo

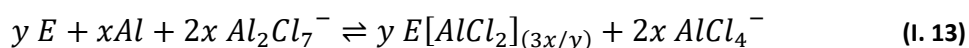
ha sido reportado por Pan et al. (2020) en un nitruro de carbono grafítico, donde se observaron las especies aniónicas $AlCl_4^-$ y $Al_2Cl_7^-$ en el cátodo tras la etapa de descarga.

b) Intercalación de especies catiónicas $AlCl_y^{(3-y)+}$

Debido a la estructura y propiedades de cátodos orgánicos, estos son capaces de almacenar energía mediante la coordinación de las especies catiónicas cloradas $AlCl_y^{(3-y)+}$ ($y=1,2$) (Long et al., 2022). Sin embargo, estas especies no son termodinámicamente estables en el seno del electrolito, por lo que se cree que estas especies se forman por la aproximación del anión $Al_2Cl_7^-$ al cátodo durante la etapa de carga, tal que:



Cuando la especie formada es $AlCl_2^+$ ($y=2$), durante la carga, la semirreacción catódica y la reacción global son:

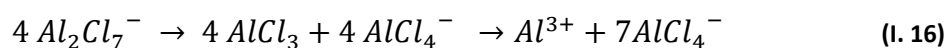


Por otro lado, cuando la especie formada es $AlCl^{2+}$ ($y=1$), durante la carga, la semirreacción catódica y la reacción global será:

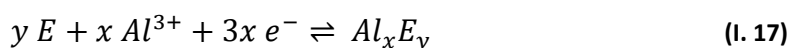


c) Intercalación de Al^{3+}

Los mecanismos descritos anteriormente solo tienen en cuenta el intercambio electrónico de menos de tres electrones por átomo de aluminio. Sin embargo, esto se aleja del valor teórico de la capacidad volumétrica de 8046 mAh cm^{-3} , y gravimétrica de 2980 mAh g^{-1} , los cuales tienen en cuenta el intercambio de 3 electrones por cada aluminio. Dentro de las diferentes alternativas, existen materiales que forman parte del cátodo y en las que los autores afirman intercalar la especie Al^{3+} (Geng et al., 2018; Bitenc et al., 2019; J. Liu et al., 2019). De manera similar a las especies $AlCl_y^{(3-y)+}$, se produce la disociación de $Al_2Cl_7^-$ al aproximarse al cátodo, tal que:



Debido a alto coste energético para la formación de las especies $AlCl_3$ y $AlCl_4^-$ ($\Delta E=0.934 \text{ eV}$) la cinética del proceso no está favorecida, siendo esta reacción el factor limitante en la electroquímica del material a estudiar (Long et al., 2022). Una vez formado el catión Al^{3+} , se producen la reacción catódica y global durante la etapa de carga:





d) Conversión del aluminio

El mecanismo de conversión del aluminio consiste en la interacción de las especies aniónicas ($Al_2Cl_7^-$ y $AlCl_4^-$) o no clorada (Al^{3+}) con componentes del cátodo. De esta manera, se pueden clasificar en tipo 1 y tipo 2. Por un lado, el mecanismo de conversión tipo 1 tiene en cuenta las interacciones catódicas de Al^{3+} . En este caso, la especie de aluminio se forma en las proximidades del cátodo mediante la disociación de $Al_2Cl_7^-$, de igual manera que en la **Reacción I.16**. En el otro lado, el mecanismo de conversión tipo 2 no requiere de la disociación de la especie $Al_2Cl_7^-$, sino que la especie $AlCl_4^-$ interactúa directamente incorporándose en el cátodo como Al^{3+} o parcialmente clorada. (Long et al., 2022)

2.2.2.2. Materiales utilizados como cátodos

a) Materiales poliméricos

Los polímeros conductores redox como cátodo en baterías de aluminio son unos de los materiales menos usados como cátodos, y pueden ser prometedores en baterías de Al. Dentro de este grupo destacan los polímeros formados por polipirrol y politiofeno (Hudak, 2014), poli(nitropireno-co-pireno) (Walter et al., 2018), 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (H_2TPP) (Han et al., 2021), macrociclos de tetradicetonas (TDK) (Yoo et al., 2021), y macrociclos triangulares basados en fenantrenoquinonas con grafito (Kim et al., 2019). El reducido carácter conductor de las especies poliméricas, como otros muchos materiales catódicos, son mezclados con material conductor carbonoso y un aglomerante para mejorar la conductividad eléctrica y la estabilidad estructural del material. El mecanismo real del cátodo dependerá del polímero, pero de forma genérica sucede una reacción de coordinación entre el polímero y las especies acomplejadas de Al en el electrolito.

Sin embargo, en la diferente literatura se mencionan distintos mecanismos que suceden en los electrodos poliméricos, pero las especies implicadas en el proceso redox son $AlCl_y^{(3-y)+}$ y M^+ (siendo M^+ el catión orgánico del líquido iónico). Entre los distintos materiales poliméricos se puede observar que las mesetas de potencial de carga y de descarga suceden a 1.6-2.2 V y 1.5-2.0 V, respectivamente, y varían notablemente en función de los grupos funciones del polímero. Con una eficiencia próxima al 90-95 %, estos materiales catódicos son capaces de almacenar entre 75 y 115 mAh g^{-1} , y son capaces de ciclar hasta 5000 veces. El valor de la capacidad después de los 5000 ciclos es de 65 mAh g^{-1} , a una densidad de corriente de 200 mA g^{-1} . (Han et al., 2021)

b) Materiales grafiticos

En las baterías formadas por un cátodo grafitico se produce la intercalación reversible de la especie aniónica $AlCl_4^-$, la cual se inserta en el espacio interlaminar de la estructura grafitica. En la literatura, la capacidad específica del grafito con un electrolito BMIC: $AlCl_3$ es capaz de almacenar $86,39 \text{ mAh g}^{-1}$ después de 100 ciclos (50 mA g^{-1}) (Z. Yu et al., 2019) y 75 mAh g^{-1} después de 250 ciclos (100 mA g^{-1}). (Huan et al., 2018)

Por otro lado, cuando el cátodo se compone de escamas grafiticas naturales en presencia de EMIC: $AlCl_3$ puede superar la capacidad registrada en un grafito pirolítico (60 mAh g^{-1}) con una ciclabilidad sobresaliente y una capacidad de carga de 110 mAh g^{-1} (Wang et al., 2017), demostrando la importancia de la morfología en el mecanismo reversible de intercalación. Además, se ha observado que las nanocintas de carbono y grafeno con plantilla de zeolita pueden alcanzar hasta 123 mAh g^{-1} , con una baja pérdida de capacidad después de más de 100 ciclos, pero con un voltaje inferior debido a mecanismos no farádicos de almacenamiento de carga (Stadie et al., 2017). A mayores densidades de corriente (de 100 a 5000 mA g^{-1}), la estabilización de la capacidad puede aguantar de 7000 a 10000 ciclos de carga y de descarga, sin pérdidas notables y con una densidad energética similar a la de los supercondensadores ($\sim 3000 \text{ W kg}^{-1}$). (Lin et al., 2015; Yu et al., 2017)

Por lo tanto, se puede concluir con que se puede lograr un excelente desempeño en las baterías de Al mediante el uso de cátodos grafiticos, permitiendo la intercalación y la desintercalación de $AlCl_4^-$ en la estructura. Para alcanzar mayores densidades de corriente es necesario un cátodo de grafeno que favorezca el comportamiento faradaico en su almacenamiento de carga (Jung et al., 2016; Das, 2018). También, el grafito expandido en un electrolito de cloruro de $Et_3N:AlCl_3$ que es capaz de alcanzar 80 mAh g^{-1} (1000 mA g^{-1}), con una retención del 95% y una estabilidad tras más de 11000 ciclos, siendo una buena elección. (Dong et al., 2019)

Sin embargo, estos materiales grafiticos poseen diversas desventajas que los hacen menos interesantes, como la delaminación progresiva del grafito con el número de ciclos y la capacidad mejorable. También debemos tener en cuenta que los resultados publicados son discrepantes. Además, la preparación de los materiales basados en grafito requiere de procedimientos de síntesis complicados y costosos para un escalado de la batería.

c) Óxidos y calcogenuros metálicos

Otros materiales prometedores como cátodos en baterías de Al son los óxidos de metales de transición y los calcogenuros metálicos. Debido a que la mayoría de estos materiales no presentan conducción eléctrica, los materiales a estudiar se mezclaron con material carbonoso conductor y un aglomerante para mejorar la conductividad y estabilidad estructural.

La intercalación de $AlCl_4^-$ en calcogenuros se ha observado en monocristales porosos de $CoSe_2$ en una matriz carbonosa con una capacidad de 123 mAh g^{-1} (2 A g^{-1}) tras 1000 ciclos (Hong et al., 2019). También se han observado en otros materiales como $SnSe$ (Y. Zhang et al., 2021), WS_2 (Zhao et al., 2020), $NiTe$ (Z. Yu et al., 2020), y en MXenos soportados TiO_2 (Huo et al., 2020) y en Ag (Huo et al., 2021). Cabe destacar el SnS preparado por Liang et al. (2019) destinado para baterías flexibles y con una capacidad 210 mAh g^{-1} (100 mA g^{-1}) tras 1000 ciclos. Por último, se han reportado mecanismos reversibles en óxidos de metales de transición presentando capacidades de 100 mAh g^{-1} (100 mA g^{-1} , 100 ciclos) en MoO_3 hexagonal con nanotubos de carbono (Almodovar et al., 2021); 37 mAh g^{-1} (100 mA g^{-1} , 140 ciclos) (Almodovar et al., 2020) y 95 mAh g^{-1} (100 mA g^{-1} , 80 ciclos) (Giraldo et al., 2022) en $\delta\text{-MnO}_2$ utilizando como electrolito Urea: $AlCl_3$ y EMIC: $AlCl_3$, respectivamente; y 110 mAh g^{-1} (100 mA g^{-1} , 100 ciclos) en $\alpha\text{-MnO}_2$.

Por otro lado existen autores que proponen la incorporación de Al^{3+} en la estructura de calcogenuros de metales de transición, en general, obteniéndose menor capacidad y menor eficiencia coulombica (Bitenc et al., 2019). Geng et al. (2018) publicó un electrodo formado por la fase de Chevrel Mo_6S_8 que presenta una buena eficiencia coulombica y ciclabilidad, pero la meseta de potencial al descargar se sitúa próximo al límite inferior de la ventana de potencial. Jian Liu et al. (2019) reportaron esferas nanométricas de Co_3O_4 con estructura espinela y con una capacidad de 122 mAh g^{-1} (200 mA g^{-1}) tras más de 100 ciclos, pero con degradación gradual. Por último, Yang et al. (2019), con el objetivo de mejorar la conductividad del cátodo, estudió MoS_2 sobre fibras nanométricas de carbono obteniendo 132 mAh g^{-1} (100 mA g^{-1}) tras 200 ciclos.

Podemos concluir afirmando que, en función de los resultados que existen en la bibliografía, que el material y el electrolito serán los responsables del mecanismo electroquímico y de la naturaleza de las especies que se insertan. Sin embargo, hasta la fecha, es complicado establecer cuál es la principal especie implicada en las reacciones que tienen lugar en el cátodo ya que, por un lado, en la bibliografía existe una gran variedad de especies capaces de insertar o de intercambiar carga. Por otro lado, sistemas muy similares, o con pequeñas variaciones en sus componentes, parecen provocar la aparición de un gran número de estas especies.

2.3. Materiales Laminares y Tridimensionales de MnO_2

En las secciones anteriores se ha puesto de manifiesto los diferentes compuestos utilizados como cátodos en las baterías de Al . En esta tesis hemos seleccionado los óxidos de manganeso ya que este es un elemento que es capaz de presentar una gran variedad de estados de oxidación, es abundante y de baja toxicidad. Entre ellos, los dióxidos de manganeso (MnO_2) son materiales con gran interés en aplicaciones sostenibles con el medioambiente, debido a sus posibles aplicaciones. Los MnO_2 corresponden a una extensa familia de óxidos

de metales de transición que presenta una gran variedad estructural (α , β , γ , δ , ϵ , κ , λ y R). En la **Figura I - 8** se presentan las diferentes estructuras cristalinas. La unidad mínima que forman la estructura cristalina de estas fases son los octaedros $Mn^{IV}O_6$ compartiendo aristas o vértices con otros octaedros para formar estructuras laminares o con canales. Los canales tienen dimensiones $m \times n$, relativas a los octaedros, son por ejemplo la birnesita (δ) con canales $1 \times \infty$; pirolusita (β), 1×1 ; tipo espinela (λ), 1×1 ; ramsdelita (R), 1×2 ; holandita (α), 1×1 y 2×2 ; y todoroquita, 1×1 y 3×3 . (Feng et al., 1999)

Sin embargo, el manganeso (IV) no es la única especie de manganeso presente, sino también hay manganeso (III) en diferente medida según la estructura y las condiciones de formación de la red cristalina. La presencia de Mn^{III} ($[Ar] 3d^4$) añade carga electrónica que desestabiliza y rompe los niveles degenerados, favoreciendo un efecto Jahn-Teller en el

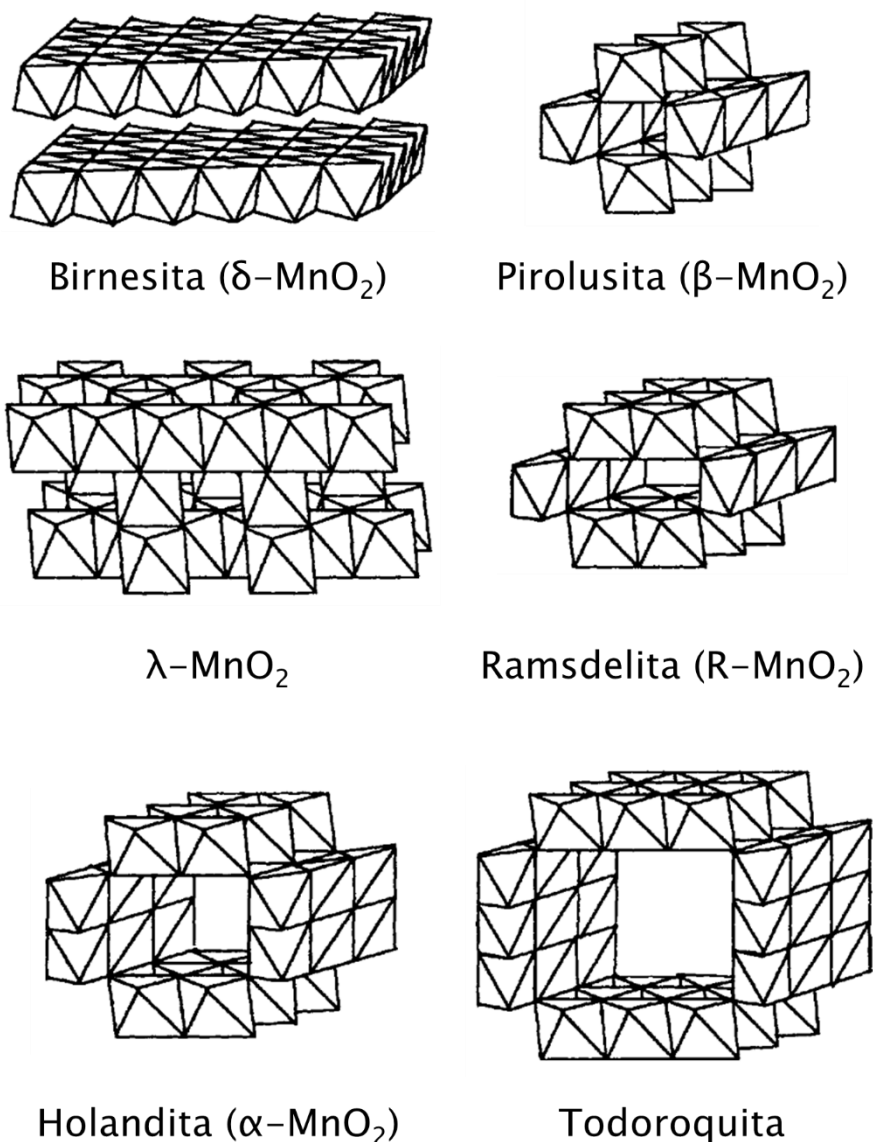


Figura I - 8. Esquemas estructurales de algunas fases de MnO_2 con carácter laminar o con canales estructurales.

entorno octaédrico. A su vez, la red tendrá exceso de carga negativa, requiriendo tantos cationes mono o divalentes como Mn^{III} haya en la red. De esta manera, las fases holandita (α), birnesita (δ), ramsdelita (R) y todoroquita presentan una red tipo A_xMnO_2 , además de estos cationes voluminosos en el espacio interlaminar o en los túneles también hay un contenido en H_2O estructural. En el caso de la fase $\alpha\text{-MnO}_2$ su estructura puede insertar Ba^{2+} (holandita), K^+ (criptomelano), Na^+ (manjiroita) y Pb^{2+} (coronodita). (R. Yang et al., 2021)

Estos materiales son de interés como aplicación en electrodos por su capacidad de insertar especies iónicas en su estructura. Además, la fase $\delta\text{-MnO}_2$ corresponde a la única fase laminar de la familia de dióxidos de manganesos, ofreciendo la posibilidad de insertar especies de mayor volumen entre sus láminas, mediante mecanismos posiblemente similares a los de los materiales gráficos. Estos óxidos ya han sido ampliamente utilizados en baterías de Li y Mg (Ogata et al., 2008; Nam et al., 2015) y en baterías de Zn. (López et al., 2022)

Otras estructuras de interés son las que poseen túneles o canales en su estructura, tales como $\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-MnO}_2$, ramsdelita y todoroquita. Debido a los diferentes tamaños de los canales, estos materiales pueden insertar especies con tamaños muy distintos. Entre ellas, cabe destacar las fases $\alpha\text{-MnO}_2$, ramsdelita y todoroquita donde sus túneles se encuentran estabilizados por especies catiónicas mono y divalentes de diferentes tamaños, además de moléculas de H_2O estructural.

La fase $\alpha\text{-MnO}_2$ destaca por su mayor estabilidad y por presentar canales de $\sim 6.5 \text{ \AA}$, lo que hace una estructura muy apropiada para insertar y desinsertar especies iónicas (Johnson et al., 1998). Esta fase con túneles 2×2 ha sido ampliamente estudiada en baterías de Li, Na, Mg y K, entre otros (Housel et al., 2018). En baterías de Li, utilizando Li metálico como ánodo y el composite de $\alpha\text{-MnO}_2$ como cátodo, se han obtenido capacidades de $\sim 160 \text{ mAh g}^{-1}$ a una densidad de corriente de 0.1 mA g^{-1} (Johnson et al., 1997). También, se ha utilizado la fase $\alpha\text{-MnO}_2$ como electrodos en baterías de Zn acuosas, por ejemplo Sada et al. (2019) observaron eficiencias coulombicas de 99% y capacidades específicas de $\sim 300 \text{ mAh g}^{-1}$ a C/10, tras 30 ciclos. De manera similar, en sistemas acuosos de Al se ha publicado valores de 67 mAh g^{-1} a una densidad de corriente de 20 mA g^{-1} tras 60 ciclos.

En general, en la mayoría de las tecnologías de almacenamiento de energía (Ion Li, Na, Zn, Mg, etc) la fase $\alpha\text{-MnO}_2$ se ha considerado como potencial material catódico debido al tamaño de sus túneles, altos valores de capacidad, reducido impacto medioambiental y bajo coste de síntesis. La investigación realizada por Alfaruqi et al. (2019) mediante cálculos de densidad funcional (DFT) indican la posibilidad de un mecanismo de intercalación y conversión de Al^{3+} en $\alpha\text{-MnO}_2$, en el que se tiene en cuenta la presencia de Al^{3+} , MnO_2 y K^+ (propio del material). Este estudio soporta la posibilidad del $\alpha\text{-MnO}_2$ como cátodo en baterías de Al.

2.4. Contribución y Relevancia

Como ya hemos comentado lo largo de la introducción, las celdas de aluminio simbolizan una prometedora alternativa a las baterías secundarias convencionales, como las de iones de litio, por su disponibilidad para ofrecer mayor densidad de energía, larga vida (estabilidad con el número de ciclos), alta potencia específica, alta estabilidad y menor huella ambiental. La suma de estas características hace de esta prometedora tecnología como la mejor solución tecnológica en el almacenamiento de energía. No obstante, a pesar de sus ventajas, todavía existen algunos aspectos que son necesarios mejorar como son la densidad de energía y el coste de la batería. Para ello, es necesario buscar nuevos materiales que se puedan usar como cátodos. La mejor elección requiere de los conocimientos básicos relacionados con los mecanismos electroquímicos que tienen lugar en los cátodos de estas baterías.

Los cátodos en estas baterías desempeñan un papel crucial en las reacciones electroquímicas que intervienen en el almacenamiento y liberación de energía. A medida que las especies iónicas de aluminio interactúan con la estructura del cátodo durante los ciclos de carga y descarga, se producen reacciones redox que permiten el flujo de corriente eléctrica. Sin embargo, la complejidad de estos mecanismos radica en la falta de información detallada sobre cómo se llevan a cabo estas interacciones a nivel atómico y molecular.

Para el estudio del mecanismo electroquímico en la interfase cátodo-electrolito, es esencial utilizar una combinación de técnicas experimentales y simulaciones computacionales avanzadas. De manera experimental, es posible emplear técnicas de caracterización como la espectroscopía de rayos X, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear y la microscopía electrónica que nos permita analizar la estructura y composición de los cátodos a nivel nanométrico antes y después del proceso electroquímico. Estos enfoques permiten observar los cambios en la estructura cristalina y la distribución de especies químicas durante los procesos de carga y descarga. Las técnicas se pueden aplicar en la batería a estudiar mediante adaptaciones que permitan estudios *in situ*, *in operando* y *ex situ*. Mediante estudios *in situ* y *ex situ* se analiza el sistema en fase estacionaria, pudiendo desmontar el sistema, tras las etapas deseadas, permiten observar el estado del sistema en un punto fijo.

Por otro lado, las simulaciones computacionales desempeñan un papel crucial en la elucidación de los mecanismos electroquímicos en los cátodos de aluminio. Mediante el uso de métodos de dinámica molecular y cálculos de primeros principios, los investigadores pueden modelar cómo los iones de aluminio interactúan con los sitios activos del cátodo y cómo se propagan las reacciones redox localmente. Estas simulaciones permiten explorar una amplia gama de condiciones y factores que son difíciles de controlar en experimentos de laboratorio, lo que proporciona una comprensión más completa de los procesos subyacentes, pero que están fuera del objetivo de esta tesis y se analizarán en el futuro.

El estudio de las propiedades y características de los cátodos en baterías recargables de aluminio ha ido aumentando con el paso de los años, indicando la gran importancia de este tipo de estudios para desarrollar esta tecnología. Shen et al. (2022) proponen unas series de puntos lógicos a tener en cuenta para el desarrollo de un cátodo de alta densidad y sostenible:

- Alto potencial del electrodo, que asegure una mayor densidad energética.
- Alta capacidad específica, donde una reducida masa molecular y variedad en estados de oxidación favorecen la alta capacidad teórica según la ley de Faraday.
- Alta estabilidad, tanto estructural como química, siendo inerte frente a otros componentes ajenos al electrolito y estable a modificaciones volumétricas y electrostáticas.
- Reducido coste de fabricación, siendo preferible materia prima barata y procesos con bajo coste energético.
- Reducido impacto medioambiental, permitiendo trabajar sin componentes tóxicos, siendo posible su reciclado, además de tener un proceso de fabricación respetuosa con el medioambiente.

Para finalizar, cabe destacar la importancia de la investigación en la ciencia de materiales y la tecnología de las baterías, ya que desempeñan un papel vital en el progreso y la innovación de múltiples sectores de la sociedad moderna. En un mundo impulsado por avances tecnológicos constantes y una creciente demanda de soluciones energéticas sostenibles, la investigación en estos campos se convierte en un motor fundamental que impulsa el cambio y la mejora continua. De esta manera, la ciencia de materiales se convierte en el pilar fundamental para el desarrollo de tecnologías de vanguardia, permitiendo investigar y comprender las propiedades, estructuras y comportamientos de los materiales en sus niveles más fundamentales, incentivando la creación de nuevos materiales con propiedades excepcionales. En el contexto de las baterías, esto se traduce en la búsqueda de compuestos que ofrezcan una mayor densidad de energía, tiempos de carga más rápidos, mayor estabilidad y una vida útil prolongada. La investigación en ciencia de materiales es la base sobre la cual se construyen las baterías del futuro, con capacidades revolucionarias y beneficios medioambientales significativos.

A su vez, el desarrollo conjunto de la ciencia de materiales y tecnología de baterías está directamente relacionada con la creación de una economía más competitiva y sostenible. Los países y las empresas que lideran la investigación y el desarrollo en estos campos están posicionados para ser líderes en la próxima generación de tecnologías, además de fomentar la creación de empleos altamente cualificados y contribuye al crecimiento económico a largo plazo. Las empresas que desarrollan y aplican innovaciones en baterías pueden ofrecer

productos más atractivos y competitivos en el mercado global, lo que a su vez fortalece la posición industrial y comercial de un país.

Podemos concluir afirmando que la ciencia de materiales y tecnología de baterías son un motor de cambio y progreso en la sociedad actual, desde buscar nuevos materiales y diseños de baterías hasta contribuir en la transición energética sostenible y en una competitividad industrial. No solo define la dirección futura de la tecnología, sino que también impacta en la vida cotidiana de las personas al ofrecer soluciones más eficientes, limpias y adaptadas al dispositivo.

3 Objetivos y Organización de la memoria

3.1. Objetivos

El objetivo global de esta tesis es desarrollar un nuevo cátodo y analizar la viabilidad de la batería de Ion Al. Para ello esta tesis se centrará en la síntesis y caracterización de diferentes materiales catódicos formados por MnO_2 , además de comparar las características electroquímicas de un material gráfico de referencia, el cual es uno de los cátodos más estudiados en la bibliografía de esta tecnología.

Para el desarrollo de esta tesis se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis del material catódico de grafito, para formar un grafito expandido.

Se propuso la síntesis de un material carbonoso partiendo de grafito como electrodo positivo que sirva como referencia y con la que comparar el comportamiento electroquímico de las muestras de MnO_2 sintetizadas. Debido al alto interés de los materiales carbonosos como materiales anódicos en Ion Li, existe una extensa literatura sobre su caracterización y diferentes propiedades, por lo que resultan ser materiales familiares para su aplicación en otras tecnologías como las baterías de Ion Al. Teniendo en cuenta que en ellos se observa un mecanismo de inserción, se decidió seguir una ruta de síntesis sencilla y bien documentada para obtener un grafito expandido que facilitan los procesos de inserción en la batería de Al.

Este proceso se puede justificar si tenemos en cuenta que la especie que se va a intercalar entre las láminas de grafito es el AlCl_4^- , el cual presenta una geometría tetraédrica descrita en la **Figura I - 6**, cuya distancia Al-Cl es de 2.16 Å. Si consideramos la molécula inscrita en una esfera, el diámetro de esta sería de 4.32 Å. Ya que la separación de las láminas de grafito es de 3.35 Å, la especie aniónica a inserta es mayor, por lo que su inserción se favorece al utilizar un grafito expandido.

- Síntesis de las fases de dióxido de manganeso (MnO_2).

La elección del MnO_2 como cátodo en las baterías de ion Al viene motivada por la gran variedad de estructuras posibles, por ser un elemento con versatilidad redox y por no ser un elemento crítico. Además, como hemos indicado en este capítulo, este compuesto puede cristalizar en una fase laminar (**Figura I - 8**), en donde la distancia entre láminas es ~ 7 Å, por lo que la especie aniónica AlCl_4^- puede intercalarse con mayor facilidad que en el grafito, sin necesidad de modificar o expandir el espaciado. Por otro lado, también existen fases

tridimensionales (**Figura I - 8**) con grandes túneles capaces de alojar la especie $AlCl_4^-$. Entre las estructuras posibles, se ha seleccionado la fase α - MnO_2 .

- Caracterización estructural del material gráfitico y de las fases obtenidas de MnO_2 .

Para conocer las propiedades composicionales y estructurales se realizó una caracterización rigurosa de las muestras sintetizadas, aplicando técnicas de difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja (FTIR), además de la composición química mediante análisis por dispersión de energía de rayos x (EDS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y análisis termogravimétrico (ATG).

- Estudio electroquímico de los materiales como composites y determinación de los parámetros característicos de la batería.

Se investigó la viabilidad de los composites formados por las muestras laminares y tridimensionales de MnO_2 previamente sintetizadas y caracterizadas como cátodos en celdas de aluminio. Para ello se estudiarán como electrodos en celdas tipo *swagelok* y se estudiaron sus propiedades mediante técnicas galvanostáticas y potenciostáticas.

- Análisis del mecanismo electroquímico en los electrodos de MnO_2 .

Mediante las medidas galvanostáticas se pueden observar y determinar el carácter de los procesos electroquímicos del electrodo. De esta manera se pueden aplicar cálculos numéricos a datos y determinar las mesetas a potencial constante a las que trabaja la batería y se determina su capacidad específica, es decir, la cantidad de electricidad involucrada en la reacción electroquímica. También se realiza a partir de medidas potenciostáticas, un estudio cinético en el que se determinarán los mecanismos predominantes en el proceso electroquímico que está teniendo lugar en el electrodo.

- Estudio *ex situ* de las especies formadas en el proceso electroquímico.

Tras los diferentes ensayos electroquímicos seleccionados, se prepararon los electrodos para una posterior caracterización. Se aplicarán las técnicas de caracterización por difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja (FTIR), además de la composición química mediante análisis por dispersión de energía

de rayos x (EDS), espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) para determinar las especies presentes en el cátodo resultante, permitiendo conocer el mecanismo real que está teniendo lugar.

- Determinación de la viabilidad (electroquímica y económica) de un material de MnO₂ laminar y tridimensional en celdas tipo *pouch*.

Se seleccionaran lo materiales más representativos de las fases laminares y tridimensionales obtenidas para analizar su eficiencia y viabilidad en un celda tipo *pouch* de Ion Al y se realizará un análisis de los costes de producción en función de los componentes y de los costes energéticos según la síntesis de cada material.

3.2. Organización de la memoria

El análisis y la discusión de los resultados obtenidos en la memoria se han estructurado en los siguientes capítulos:

- **Capítulo I.** En este primer capítulo se ha realizado una revisión bibliográfica de los sistemas de almacenamiento de energía, concretamente los sistemas electroquímicos y la importancia del cátodo. Se han mencionado las baterías de litio ion (Ion Li) y tecnologías alternativas, puntualizando en las baterías de aluminio (Ion Al) y sus electrolitos y cátodos. Se hizo hincapié en los mecanismos reportados y en los materiales de interés, destacando el dióxido de manganeso (MnO₂).
- **Capítulo II.** En este capítulo se detallan las técnicas de caracterización empleadas, además de una concisa explicación de sus fundamentos científicos. También se ha incluido el procedimiento de fabricación de los electrodos y el montaje de las celdas, además de las técnicas y condiciones electroquímicas empleadas.
- **Capítulo III.** En este capítulo se exponen las rutas de síntesis empleadas para la obtención de los diferentes materiales MnO₂ laminares y tridimensionales por vías húmedas (sol-gel, hidrotermal) además de vías secas (reducción térmica). Seguidamente se realizó la caracterización estructural, composicional y morfológica de los productos obtenidos.
- **Capítulo IV.** En este capítulo se presenta los resultados más relevantes del estudio electroquímico de los diferentes materiales sintetizados mediante técnicas galvanostáticas y potenciostáticas para determinar su viabilidad como cátodo en una batería aluminio. También se realizaron cálculos y medidas *ex situ*, para comprender en mayor profundidad los mecanismos electroquímicos

de estos materiales, además de un estudio de viabilidad de los electrodos en celdas tipo *pouch*.

- **Capítulo V.** En este capítulo, se realizó un breve estudio económico de los diferentes costes, según los componentes de la batería, a tener en cuenta en la posible producción de una batería de Ion Al.
- **Capítulo VI.** En el último capítulo se exponen las principales conclusiones derivadas de los estudios de caracterización estructural y electroquímico obtenidos a lo largo de la memoria, además de retos que se podrían abordar en futuros estudios.

4 Bibliografía

- Alfaruqi, M. H., Islam, S., Lee, J., Jo, J., Mathew, V., & Kim, J. (2019). First principles calculations study of α -MnO₂ as a potential cathode for Al-ion battery application. *J. Mater. Chem. A* **7**, 26966–26974.
- Almodovar, P., Giraldo, D. A., Chacón, J., Álvarez-Serrano, I., & López, M. L. (2020). d-MnO₂ nanofibers: Promising cathode material for new aluminum-ion batteries. *ChemElectroChem* **7**, 2102–2106.
- Almodovar, P., Giraldo, D., Díaz-Guerra, C., Ramírez-Castellanos, J., Calbet, J. M. G., Chacón, J., & López, M. L. (2021). h-MoO₃ / AlCl₃ -Urea / Al : High performance and low-cost rechargeable Al-ion battery. *J. Power Sources* **516**, 230656.
- Bitenc, J., Lindahl, N., Vizintin, A., Abdelhamid, M. E., Dominko, R., & Johansson, P. (2019). Concept and electrochemical mechanism of an Al metal anode – organic cathode battery. *Energy Storage Mater.* **24**, 379–383.
- Broussely, M., Pertion, F., Biensan, P., Bodet, J. M., Labat, J., Lecerf, A., Delmas, C., Rougier, A., & Pérès, J. P. (1995). Li_xNiO₂, a promising cathode for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **54**, 109–114.
- Das, S. K. (2018). Graphene: A Cathode Material of Choice for Aluminum-Ion Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 16606–16617.
- Dong, X., Xu, H., Chen, H., Wang, L., Wang, J., Fang, W., Chen, C., Salman, M., Xu, Z., & Gao, C. (2019). Commercial expanded graphite as high-performance cathode for low- cost aluminum-ion battery. *Carbon N. Y.* **148**, 134–140.
- Elia, G. A., Marquardt, K., Hoepfner, K., Fantini, S., Lin, R., Knipping, E., Peters, W., Drillet, J. F., Passerini, S., & Hahn, R. (2016). An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Adv. Mater.* **28**, 7564–7579.
- Endres, F., El Abedin, S. Z., Moustafa, E. M., Hempelmann, R., & Natter, H. (2005). Additive free electrodeposition of nanocrystalline aluminium in a water and air stable ionic liquid. *Electrochem. commun.* **7**, 1111–1116.
- EnergyInstitute. (2023). Energy Institute Statistical Review of World Energy: World Electricity Production by Source.
- Feng, Q., Kanoh, H., & Ooi, K. (1999). Manganese oxide porous crystals. *J. Mater. Chem.* **9**, 319–333.
- Fouletier, M., & Armand, M. (1979). Electrochemical method for characterization of graphite-aluminium chloride intercalation compounds. *Carbon N. Y.* **17**, 427–429.
- Geng, L., Scheifers, J. P., Zhang, J., Bozhilov, K. N., Fokwa, B. P. T., & Guo, J. (2018). Crystal Structure Transformation in Chevrel Phase Mo₆S₈ Induced by Aluminum Intercalation. *Chem. Mater.* **30**, 8420–8425.
- Giraldo, D. A., Almodovar, P., Álvarez-Serrano, I., Chacón, J., & López, M. L. (2022). Electrochemical Performance of Tunnelled and Layered MnO₂ Electrodes in Aluminium-Ion Batteries : A Matter of Dimensionality. *J. Electrochem. Soc.* **169**.
- Goodenough, J. B., Mizushima, K., Jones, P. C., & Wiseman, P. J. (1980). Li_xCoO₂ (0<x<1): A New Cathode Material For Batteries Of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* **15**, 783–789.
- Goodenough, J. B., Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., Okada, S., & Goodenough, J. B. (1997). Effect of Structure on the Fe^{[3+]/Fe^[2+] Redox Couple in Iron Phosphates. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1609–1613.}
- Guo, D., Sun, L., Zhang, X., Xiao, P., Liu, Y., & Tao, F. (2018). The Causes of Fire and Explosion

- of Lithium Ion Battery for Energy Storage. *IEEE* 1–5.
- Han, X., Li, S., Song, W. L., Chen, N., Chen, H., Huang, S., & Jiao, S. (2021). Stable High-Capacity Organic Aluminum–Porphyrin Batteries. *Adv. Energy Mater.* **11**, 1–11.
- Holleck, G. L. (1972). The Reduction of Chlorine on Carbon in $\text{AlCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ Melts. *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1158.
- Hong, H., Liu, J., Huang, H., Atangana Etogo, C., Yang, X., Guan, B., & Zhang, L. (2019). Ordered Macro-Microporous Metal-Organic Framework Single Crystals and Their Derivatives for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 14764–14771.
- Housel, L. M., Wang, L., Abraham, A., Huang, J., Renderos, G. D., Quilty, C. D., Brady, A. B., Marschilok, A. C., Takeuchi, K. J., & Takeuchi, E. S. (2018). Investigation of $\alpha\text{-MnO}_2$ Tunneled Structures as Model Cation Hosts for Energy Storage. *Acc. Chem. Res.* **51**, 575–582.
- Hu, Y., Sun, D., Luo, B., & Wang, L. (2019). Recent Progress and Future Trends of Aluminum Batteries. *Energy Technol.* **7**, 86–106.
- Huan, M.-C., Yang, C.-H., Chiang, C.-C., Chiu, S.-C., Chen, Y.-F., Lin, C.-Y., Wang, L.-Y., Li, Y.-L., Yang, C.-C., & Chang, W.-S. (2018). Influence of High Loading on the Performance of Natural Graphite-Based Al Secondary Batteries. *Energies* **11**, 1–12.
- Hudak, N. S. (2014). Chloroaluminates-Doped Conducting Polymers as Positive Electrodes in Rechargeable Aluminum Batteries. *J. Phys. Chem. C* **118**, 5203–5215.
- Huo, X., Wang, X., Li, Z., Liu, J., & Li, J. (2020). Two-dimensional composite of D-Ti₃C₂T_x:X@S@TiO₂ (MXene) as the cathode material for aluminum-ion batteries. *Nanoscale* **12**, 3387–3399.
- Huo, X., Zhang, B., Li, J., Wang, X., Qin, T., Zhang, Y., & Kang, F. (2021). Two-Dimensional F-Ti₃C₂T_x@Ag Composite for an Extraordinary Long Cycle Lifetime with High Specific Capacity in an Aluminum Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 11822–11832.
- Jach, F., Wassner, M., Bamberg, M., Brendler, E., Frisch, G., Wunderwald, U., & Friedrich, J. (2021). A Low-Cost Al-Graphite Battery with Urea and Acetamide-Based Electrolytes. *ChemElectroChem* **8**, 1988–1992.
- Jiang, T., Chollier Brym, M. J., Dubé, G., Lasia, A., & Brisard, G. M. (2006a). Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I-electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl_3)-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 1–9.
- Jiang, T., Chollier Brym, M. J., Dubé, G., Lasia, A., & Brisard, G. M. (2006b). Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part II - studies on the electrodeposition of aluminum from aluminum chloride (AlCl_3) - trimethylphenylammonium chloride (TMPAC) ionic liquids. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 10–18.
- Johnson, C. S., Dees, D. W., Mansuetto, M. F., Thackeray, M. M., Vissers, D. R., Argyriou, D., Loong, C.-K., & Christensen, L. (1997). Structural and electrochemical studies of α -manganese dioxide ($\alpha\text{-MnO}_2$). *J. Power Sources* **68**, 570–577.
- Johnson, C. S., Shao-Horn, Y., Hackney, S. A., & Thackeray, M. M. (1998). Microstructural Features of $\alpha\text{-MnO}_2$ Electrodes for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 582.
- Jung, S. C., Kang, Y. J., Yoo, D. J., Choi, J. W., & Han, Y. K. (2016). Flexible Few-Layered Graphene for the Ultrafast Rechargeable Aluminum-Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* **120**, 13384–13389.
- Kim, D. J., Yoo, D. J., Otley, M. T., Prokofjevs, A., Pezzato, C., Owczarek, M., Lee, S. J., Choi, J. W., & Stoddart, J. F. (2019). Rechargeable aluminium organic batteries. *Nat. Energy* **4**, 51–59.

- Knowles, M., Scott, H., & Baglee, D. (2012). The effect of driving style on electric vehicle performance, economy and perception. *Int. J. Electr. Hybrid Veh.* **4**, 228–247.
- Koura, N., & Takami, N. (1989). Al / FeS₂ Secondary Cells Using Molten AlCl₃ - MCl - I - Butylpyridinium Chloride Electrolytes Operated Around 100°C. *J. Electrochem. Soc.* **136**, 730–731.
- Leisegang, T., Meutzner, F., Zschornak, M., Münchgesang, W., Schmid, R., Nestler, T., Eremin, R. A., Kabanov, A. A., Blatov, V. A., & Meyer, D. C. (2019). The aluminum-ion battery: A sustainable and seminal concept? *Front. Chem.* **7**, 1–21.
- Liang, K., Ju, L., Koul, S., Kushima, A., & Yang, Y. (2019). Self-Supported Tin Sulfide Porous Films for Flexible Aluminum-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–7.
- Lin, M.-C., Gong, M., Lu, B., Wu, Y., Wang, D.-Y., Guan, M., Angell, M., Chen, C., Yang, J., Hwang, B. J., & Dai, H. (2015). An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature* **520**, 325.
- Liu, J., Li, Z., Huo, X., & Li, J. (2019). Nanosphere-rod-like Co₃O₄ as high performance cathode material for aluminium ion batteries. *J. Power Sources* **422**, 49–56.
- Liu, Z., Wang, X., Liu, Z., Zhang, S., Lv, Z., Cui, Y., Du, L., Li, K., Zhang, G., Lin, M. C., & Du, H. (2021). Low-Cost Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Aluminum-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 28164–28170.
- Long, K., Amrithraj, B., & Azimi, G. (2022). Nonaqueous rechargeable aluminum batteries. *Joule* **6**, 134–170.
- López, M. L., Álvarez-Serrano, I., Almodóvar, P., Giraldo, D. A., Llopis, F., Solsona, B., & López, M. L. (2022). Stable Manganese-Oxide Composites as Cathodes for Zn-Ion Batteries : Interface Activation from In Situ Layer Electrochemical Deposition under 2 V. *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 2101924.
- Luthander, R., Widén, J., Nilsson, D., & Palm, J. (2015). Photovoltaic self-consumption in buildings: A review. *Appl. Energy* **142**, 80–94.
- Matiašovský, K., & Grjotheim, K. (1980). Some Problems Concerning Aluminium Electroplating in Molten Salts. *Acta Chem. Scand. A* **34**, 666–670.
- Matsumoto, K., Hwang, J., Kaushik, S., Chen, C. Y., & Hagiwara, R. (2019). Advances in sodium secondary batteries utilizing ionic liquid electrolytes. *Energy Environ. Sci.*
- Middlemiss, L., & Holland, A. (2018). A Review of Post-Lithium-Ion Batteries Lithium-Ion 1–15.
- Muñoz-Torrero, D., Anderson, M., Palma, J., Marcilla, R., & Ventosa, E. (2019). Unexpected Contribution of Current Collector to the Cost of Rechargeable Al-Ion Batteries. *ChemElectroChem* **6**, 2766–2770.
- Muñoz-Torrero, D., Palma, J., Marcilla, R., & Ventosa, E. (2019). A critical perspective on rechargeable Al-ion battery technology. *Dalt. Trans.* **48**, 9906–9911.
- Nam, K. W., Kim, S., Lee, S., Salama, M., Shterenberg, I., Gofer, Y., Kim, J. S., Yang, E., Park, C. S., Kim, J. S., Lee, S. S., Chang, W. S., Doo, S. G., Jo, Y. N., Jung, Y., Aurbach, D., & Choi, J. W. (2015). The High Performance of Crystal Water Containing Manganese Birnessite Cathodes for Magnesium Batteries. *Nano Lett.* **15**, 4071–4079.
- Nann, T., Canever, N., & Bertrand, N. (2018). Acetamide: A low-cost alternative to alkyl imidazolium chlorides for aluminium-ion batteries. *Chem. Commun.* **54**, 11725–11728.
- Ogata, A., Komaba, S., Baddour-Hadjean, R., Pereira-Ramos, J. P., & Kumagai, N. (2008). Doping effects on structure and electrode performance of K-birnessite-type manganese dioxides for rechargeable lithium battery. *Electrochim. Acta* **53**, 3084–3093.
- Osaka, T., & Datta, M. (2000). Energy Storage Systems for Electronics. New Trends in Electrochemical Technology. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 782–782.
- Ouyang, M., Han, X., Lu, L., Zheng, Y., Feng, X., Li, Z., & Li, J. (2019). A review on the key issues

- of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle. *eTransportation* **1**, 100005.
- Pan, C., Shin, M., Liu, D., Kottwitz, M., Zhang, R., Nuzzo, R. G., & Gewirth, A. A. (2020). Energy Storage Mechanisms in High-Capacity Graphitic C₃N₄ Cathodes for Al-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **124**, 10288–10297.
- Sada, K., Senthilkumar, B., & Barpanda, P. (2019). Cryptomelane K_{1.33}Mn₈O₁₆ as a cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **7**, 23981–23988.
- Shen, L., Du, X., Ma, M., Wang, S., Huang, S., & Xiong, L. (2022). Progress and Trends in Nonaqueous Rechargeable Aluminum Batteries. *Adv. Sustain. Syst.* 2100418.
- SistemaEléctricoNacional. (2022). Informe del sistema Eléctrico 2022: Evolución Anual de la Generación de Energía Eléctrica.
- Spahr, M. E. (1998). Characterization of Layered Lithium Nickel Manganese Oxides Synthesized by a Novel Oxidative Coprecipitation Method and Their Electrochemical Performance as Lithium Insertion Electrode Materials. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1113.
- Stadie, N. P., Wang, S., Kravchyk, K. V., & Kovalenko, M. V. (2017). Zeolite-Templated Carbon as an Ordered Microporous Electrode for Aluminum Batteries. *ACS Nano* **11**, 1911–1919.
- Walter, M., Kravchyk, K. V., Böfer, C., Widmer, R., & Kovalenko, M. V. (2018). Polypyrenes as High-Performance Cathode Materials for Aluminum Batteries. *Adv. Mater.* **30**, 1–6.
- Wang, D. Y., Wei, C. Y., Lin, M. C., Pan, C. J., Chou, H. L., Chen, H. A., Gong, M., Wu, Y., Yuan, C., Angell, M., Hsieh, Y. J., Chen, Y. H., Wen, C. Y., Chen, C. W., Hwang, B. J., Chen, C. C., & Dai, H. (2017). Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode. *Nat. Commun.* **8**.
- Whittingham, M. S. (2012). History, evolution, and future status of energy storage. *Proc. IEEE* **100**, 1518–1534.
- Yabuuchi, N., & Ohzuku, T. (2003). Novel lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **119–121**, 171–174.
- Yang, R., Fan, Y., Ye, R., Tang, Y., Cao, X., Yin, Z., & Zeng, Z. (2021). MnO₂-Based Materials for Environmental Applications. *Adv. Mater.* **33**, 1–53.
- Yang, W., Lu, H., Cao, Y., Xu, B., Deng, Y., & Cai, W. (2019). Flexible Free-Standing MoS₂/Carbon Nanofibers Composite Cathode for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 4861–4867.
- Yoo, D. J., Heeney, M., Glöcklhofer, F., & Choi, J. W. (2021). Tetradiketone macrocycle for divalent aluminium ion batteries. *Nat. Commun.* **12**, 1–9.
- Yoshio, M., Nakamura, H., & Xia, Y. (1999). Lithiated manganese dioxide, Li_{0.33}MnO₂, as a 3 V cathode for lithium batteries. *Electrochim. Acta* **45**, 273–283.
- Yu, X., Wang, B., Gong, D., Xu, Z., & Lu, B. (2017). Graphene Nanoribbons on Highly Porous 3D Graphene for High-Capacity and Ultrastable Al-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **29**.
- Yu, Z., Jiao, S., Tu, J., Luo, Y., Song, W. L., Jiao, H., Wang, M., Chen, H., & Fang, D. (2020). Rechargeable Nickel Telluride/Aluminum Batteries with High Capacity and Enhanced Cycling Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*.
- Yu, Z., Tu, J., Wang, C., & Jiao, S. (2019). A Rechargeable Al/Graphite Battery Based on AlCl₃/1-butyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid Electrolyte. *ChemistrySelect* **4**, 3018–3024.
- Zhang, J., Xu, C., Zhao, S., Du, Y., Zhang, W., Li, P., Jin, H., Zhang, Y., & Wang, Z. (2019). A High Capacity Aluminum-Ion Battery Based on Imidazole Hydrochloride Electrolyte. *ChemElectroChem* **6**, 3350–3354.
- Zhang, W. J. (2011). Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *J.*

Power Sources **196**, 2962–2970.

Zhang, Y., Zhang, B., Li, J., Liu, J., Huo, X., & Kang, F. (2021). SnSe nano-particles as advanced positive electrode materials for rechargeable aluminum-ion batteries. *Chem. Eng. J.* **403**.

Zhao, Z., Hu, Z., Li, Q., Li, H., Zhang, X., Zhuang, Y., Wang, F., & Yu, G. (2020). Designing two-dimensional WS₂ layered cathode for high-performance aluminum-ion batteries: From micro-assemblies to insertion mechanism. *Nano Today* **32**, 100870.

II

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

I Análisis Estructural

1.1. Difracción de Rayos X de Polvo (DRX)

La Difracción por Rayos X (DRX) permite el estudio estructural y de la periodicidad de los sólidos cristalinos. Esta técnica se basa en la ley de Bragg donde se obtienen distancias interplanares (d_{hkl}) según el ángulo de incidencia del haz (θ), como se representa en la **Figura II - 1**. (Bragg, 1913)

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad [\text{II. 1}]$$

Todas las medidas de DRX se han realizado en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Técnicas Químicas, en la unidad de Difracción de rayos X. Las medidas de rutina se realizaron empleando un difractómetro PHILIPS X'pert-MPD provisto de un goniómetro 3051/00, equipado con ánodo de cobre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.5418 \text{ \AA}$) y un monocromador curvado de cobre. La tensión y corriente del filamento generador fueron de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La obtención de los datos de intensidades relativas de los máximos de difracción se llevó a cabo mediante un barrido de 0.05° y un tiempo de medida de 1 segundo. Los datos se recogieron y analizaron mediante el software comercial PC-APD (*Analytical Power Diffraction Software, versión 4.0.e*).

Las muestras se prepararon en polvo y se adhirieron sobre un portamuestras de vidrio mediante una suspensión en acetona. El análisis individual de los máximos de difracción obtenidos se evaluó con la base de datos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) del instituto *FIZ Karlsruhe-Leibniz* (Leibniz, 2020), y con los softwares *X'Pert HighScore Plus* (Degen et al., 2023) disponibles en el centro CAI, y el software *Match! v3* (CrystalimpactGbR, 2023).

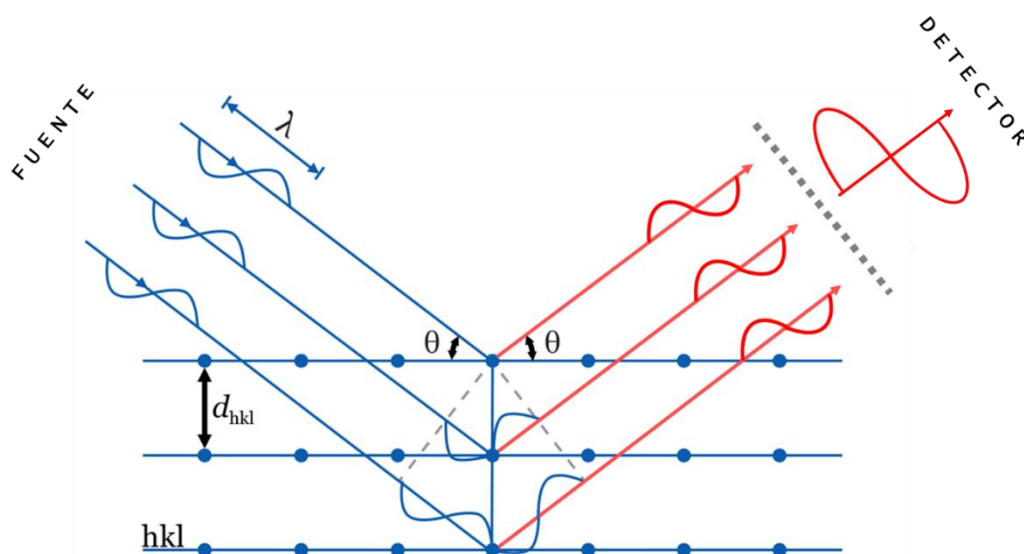


Figura II - 1. Esquema de la configuración Bragg-Brentano para la difracción por rayos X de estructuras cristalinas.

1.1.1. Refinamiento Estructural: método de Rietveld

En la segunda mitad del s.XX, Hugo M. Rietveld (1969) elaboró un método para refinar las estructuras cristalinas de materiales policristalinos, a partir de los datos de difracción de neutrones. Posteriormente, este método se extendió a datos de difracción y, actualmente, es posible el refinamiento a partir del perfil completo de DRX. Más tarde, Le Bail et al. (1988) optimizó la técnica de ajuste de perfil solo teniendo en cuenta los parámetros instrumentales, sin la necesidad de usar factores de estructura, es decir, los átomos que forman el cristal y las coordenadas atómicas. Simplificando así el cálculo numérico y pudiendo obtener información más eficiente de las dimensiones de la celda unidad y simetría cristalina.

El método de refinamiento Rietveld es un método extremadamente valioso para los detalles estructurales de una muestra en polvo. En el refinamiento Rietveld se compara un perfil de difracción de rayos X experimental de una muestra policristalina con un perfil calculado a partir de los datos de una estructura cristalina, cuyos datos son ajustados por refinamientos iterativos. El cálculo del perfil de DRX para una muestra cristalina se realiza mediante el refinamiento de:

- Parámetros estructurales: posiciones atómicas, factores de ocupación y factores de temperatura.
- Parámetros instrumentales: en los que se incluyen la microestructura de la muestra, así como parámetros derivados del aparato. Entre los parámetros que se pueden ajustar están el desplazamiento del cero del difractómetro, la forma de los máximos, los valores de la anchura a media altura, parámetros de celda, factor de escala, parámetros de fondo, etc.

El método se basa en observaciones directas y emplea directamente las intensidades individuales Y_i para cada valor de $2\theta_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$) obtenidas desde una medida por etapas (*step-scanning*) del modelo de difracción de rayos X. (Young, 1995)

El ajuste de los parámetros de perfil y estructurales utiliza como factores de acuerdo las siguientes ecuaciones:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i [Y_i(o) - Y_i(c)]}{\sum_i [Y_i(o)]} \quad [\text{II. 2}]$$

$Y_i(o)$: número de cuentas observadas en cada punto del barrido $2\theta_i$.

$Y_i(c)$: número de cuentas calculadas en cada punto del barrido $2\theta_i$.

El valor de la ordenada del perfil de difracción, para cada punto $2\theta_i$, se calcula mediante la suma de las contribuciones de las k reflexiones de Bragg y el fondo correspondiente:

$$Y_i(c) = c \sum_k [I_k \Omega_{1,k} + B_i(c)] \quad [\text{II. 3}]$$

c : factor de escala.

$\Omega_{1,k}$: función que describe el perfil de la línea.

I_k : intensidad integrada.

B_i : término relativo al fondo.

$$R_{WP} = 100 \frac{\sum_i [W_i Y_i(o) - Y_i(c)]^2}{\sum_i [W_i Y_i^2(o)]^{1/2}} \quad [\text{II. 4}]$$

W_i : inversa de la variación asociada a la observación i -ésima.

$$R_B = 100 \frac{\sum_k [l_k(o) - l_k(c)]}{\sum_k [l_k(o)]} \quad [\text{II. 5}]$$

El orden de magnitud de los diferentes índices de acuerdo entre el modelo estructural propuesto y los datos experimentales, para las funciones de perfil que dan mejor resultado son los siguientes: $R_p \leq 20$, $R_{WP} \leq 25$, $R_B \leq 12$.

No obstante, el índice de bondad del ajuste (χ^2) debe ser próximo a la unidad y está sujeto a otros condicionantes, tales como los errores sistemáticos, y entre estos la representación deficiente de la función de perfil.

$$\chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_e} \quad [\text{II. 6}]$$

La forma de dar los resultados globales del ajuste se refiere a la presentación completa del perfil del difractograma observado, del calculado, de la diferencia $[Y_i(o) - Y_i(c)]$ en cada punto del difractograma y la señalización de las posiciones de las reflexiones de Bragg. Esta representación añade información que no está contenida en los valores de los índices, de acuerdo con los definidos anteriormente.

Las medidas se realizaron en *Malvern PANalytical* modelo *Empyrean Alpha1* provisto de ánodo de Cu ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.544426 \text{ \AA}$; relación 0.50), detector *PIXcel3D*. Se aplicó una tensión y una corriente en el filamento generador de 40.0 kV y 40 mA, respectivamente. La obtención de las intensidades relativas de los máximos de difracción se llevó a cabo con un barrido lento de paso 0.0263° , y un tiempo de 10 segundos.

El análisis individual, y el ajuste de perfil (le Bail) y estructural (Rietveld) de los difractogramas obtenidos se realizaron mediante el software desarrollado y actualizado por J.R. Rodríguez-Carvajal, *Fullprof Suite*. (FullProf-Team, 2023; Rodríguez-Carvajal et al., 2001)

1.1.2. DRX en cámara de Alta Temperatura

Las medidas de difractogramas DRX a distintas temperaturas se realizaron en un equipo *X'Pert PRO MPD* en configuración *th-th* con cámara de Alta Temperatura *Anton Paar HTK1200*, detector *X'Celerator RTMS* y monocromador integrado, ubicado en la sede de Farmacia del CAI de Rayos X (UCM). El equipo estuvo provisto de un ánodo de Cu ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.544426 \text{ \AA}$; relación 0.50), y se le aplicó una tensión y una corriente de 45 kV y 40 mA, respectivamente.

La muestra se cargó en un portamuestras circular plano de alúmina de 18 mm de diámetro. Pudiéndose llegar a ver picos procedentes del portamuestras (ICDD 42-1468). La obtención de las intensidades relativas de los máximos de difracción se llevó a cabo con un barrido lento de paso 0.0334° , y un tiempo de 0.61 segundos (~30 minutos). La muestra se mantuvo en condiciones isotérmicas a las temperaturas seleccionadas, donde se realizaron dos medidas DRX.

1.2. Análisis Termogravimétrico (ATG)

El Análisis Termogravimétrico (ATG) permite registrar las variaciones de la masa de la muestra en función del tiempo y de la temperatura, bajo una atmósfera controlada. La información permite dar a conocer la cantidad de humedad, de compuestos volátiles y de cambios de fase.

Las medidas se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico *Perkin Elmer*[®], y se registraron los datos con el software *Pyrus 1 ATG*. Las muestras se calentaron, en un crisol de platino, desde 50 hasta 600 °C con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Las medidas se realizaron bajo una purga de nitrógeno de 20 mL min^{-1} .

1.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de caracterización estructural adecuada para la caracterización de polímeros y compuestos orgánicos, así como la posible presencia de agua en el material y diferentes grupos funcionales. Las señales observadas son debido a la absorción de niveles discretos de energía de los modos normales vibracionales de los distintos enlaces: flexión, rotación y vibración. En la **Figura II - 2** se presentan a qué valores de números de onda aparecen en el espectro infrarrojo las vibraciones más frecuentes. Las frecuencias resonantes determinadas dependen de la molécula, la masa de los átomos involucrados y el acoplamiento vibrónico asociado. Para poder observar dicha vibración, ésta debe variar en su momento dipolar permanente. Según

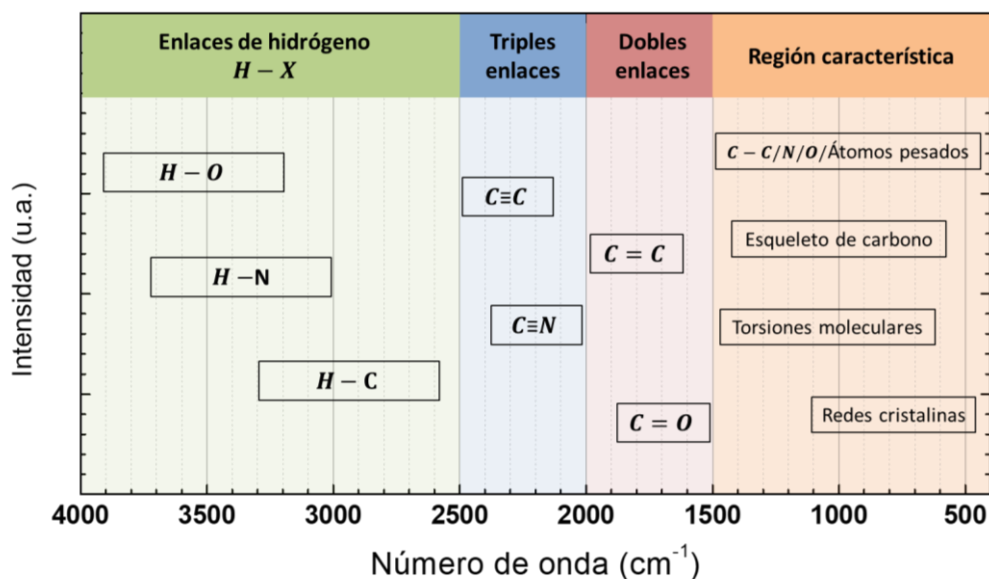


Figura II - 2. Diagrama de los modos de vibración habituales encontrados en un espectro FTIR.

el rango espectral, se observan distintas vibraciones fundamentales de distintos grupos funcionales, o de tipos de enlaces. Tras la respectiva excitación de la muestra, la señal recogida se le aplica la transformada de Fourier, obteniéndose un espectro de transmitancia.

Las medidas de infrarrojo en un equipo por reflexión total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflection*) FTIR *Perkin Elmer Spectrum Two* (8300 – 350 cm⁻¹) con ventana de diamante y detector de LiTaO₃. Las muestras se colocaron directamente sobre la ventana, bajo presión del brazo del equipo. A diferencia de un equipo por transmisión directa, la configuración ATR permite que el haz incidente sufra múltiples reflexiones en un cristal en contacto con la muestra a analizar. La incidencia genera disipación energética por fonones superficiales con una penetración de ~1 μm, como se observa en la **Figura II - 3**.

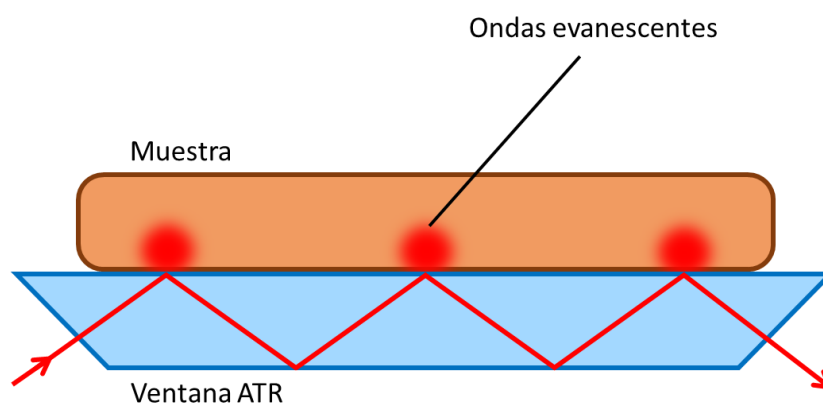


Figura II - 3. Diagrama del haz incidente en un equipo ATR FTIR, donde se generan fonones superficiales debido a las múltiples reflexiones.

1.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que proporciona información estructural a través del estudio de la luz dispersada inelásticamente por la muestra. (Wartewig, 2003)

La interacción entre un material y el haz de luz genera diversos procesos electrónicos, representados en la **Figura II - 4**. La mayoría de los fotones son dispersados elásticamente (dispersión Rayleigh), pero otros son dispersados inelásticamente de absorción (Stokes) y de emisión (anti-Stokes). En la espectroscopía Raman se miden las longitudes de onda debidas a la dispersión anti-Stokes, provenientes de interacciones fonones red, vibraciones moleculares y de cualquier vibración asociada a iones y electrones que permita un cambio en la polaridad. El desplazamiento observado es característico de la naturaleza química y estructural del sistema. Analizando las intensidades y desplazamientos obtenidos se puede obtener información sobre el tamaño de partícula, orden cristalino, orientación y defectos en el sistema.

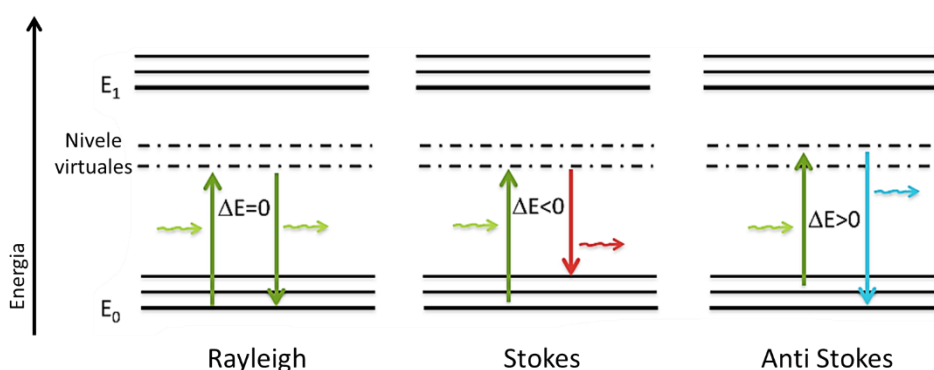


Figura II - 4. Diagrama de los distintos tipos de dispersión en una interacción del haz con la muestra: Rayleigh, Stoke y anti-Stokes.

Para realizar estas medidas, se empleó un equipo de micro Raman *Jobin Yvon labRam HR UV800* con detector CCD, acoplado a microscopio confocal *Olympus BXFM-ILHS*. Como fuente de excitación se usó un láser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite obtener información sobre la morfología y composición a partir del análisis de las señales generadas por la interacción de un haz de electrones con estas. (Abdullah et al., 2019)

Los electrones que interaccionan con la muestra se dispersan elástica e inelásticamente, produciendo distintos tipos de señales: electrones secundarios (SE), electrones Auger, electrones retrodispersados (BSE) y rayos X. Como se observa en **Figura II - 5a**, en función del

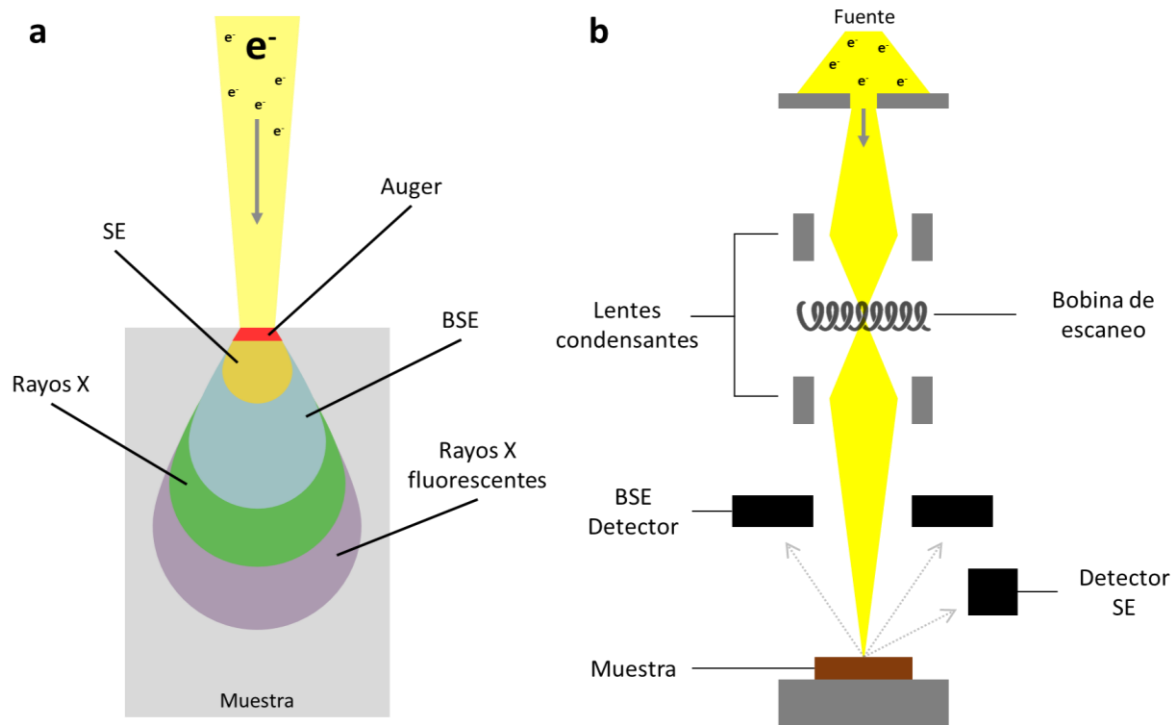


Figura II - 5. (a) Esquema de las diferentes señales y las zonas producidas tras una interacción entre el haz de electrones con la muestra. (b) Diagrama de una columna SEM con sus componentes principales.

grado de penetración donde haya ocurrido la interacción haz-muestra, la señal a analizar aporta información distinta y complementaria de sus características.

La principal señal que usan los equipos SEM es la radiación procedente de SE, además de BSE. Estos electrones se producen mediante interacción inelástica de los electrones del haz con la superficie de la muestra. El haz incidente interactúa con la superficie hasta $1 \mu\text{m}$ de profundidad, permitiendo obtener resolución espacial superior a los 100 nm . Mediante un procesamiento de la señal recogida, se pueden obtener imágenes con información de la topología y morfología de la muestra.

La **Figura II - 5b** muestra un esquema del equipo SEM donde un cañón de electrones genera un haz de electrones acelerados ($0.1 - 30 \text{ keV}$). El haz es focalizado a través de lentes condensantes magnéticas reduciendo su diámetro y aumentando la resolución. El haz final es desviado mediante unas bobinas deflectoras que permitirán el barrido sobre la muestra. La interacción del haz con la muestra genera la emisión de SE y BSE. Al llegar a la cámara e interactuar con la muestra se produce la emisión de SE y BSE, las cuales son recogidas por los respectivos detectores. Para reducir pérdida de señal, la cámara y la columna se encuentran en condiciones de alto vacío.

Durante este trabajo, las medidas SEM se realizaron en el equipo *JEOL JSM 6335F* ($1-15 \text{ KV}$) adjunto al Centro Nacional de Microscopía de España (CNME). El equipo tiene acoplado una unidad XEDS para análisis elemental cualitativo.

1.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (Spence, 2003) (TEM: *Transmission Electron Microscopy*) es una técnica no destructiva que permite obtener información de la morfología, estructura cristalina y de los defectos cristalinos de la muestra. Se estudia el haz electrónico que atraviesa la muestra, formado por el haz transmitido y el haz difractado (ver **Figura II - 6**). Según las dimensiones de las partículas, será conveniente usar un haz paralelo (TEM convencional, CTEM) o un haz convergente (TEM de barrido, STEM). El haz difractado corresponde a las difracciones de Bragg de los planos hkl tangentes a la esfera de Ewald, reduciendo la intensidad del haz transmitido. Debido al patrón de difracción del área seleccionada, se puede conocer información cristalográfica de la estructura cristalina y su orientación según el haz de estudio, se puede trabajar en distintos modos de CTEM. Para trabajar en campo claro o *bright field* (BF) se usa el haz electrónico transmitido para obtener información de defectos a largo alcance. En el caso de campo oscuro o *dark field* (DF) se usa el haz difractado para obtener información de la estructura cristalina local, con relativa mayor resolución. El contraste de cada modo dependerá de la reflexión seleccionada, el defecto y su orientación, llegando a alcanzar una resolución espacial en el rango nanométrico.

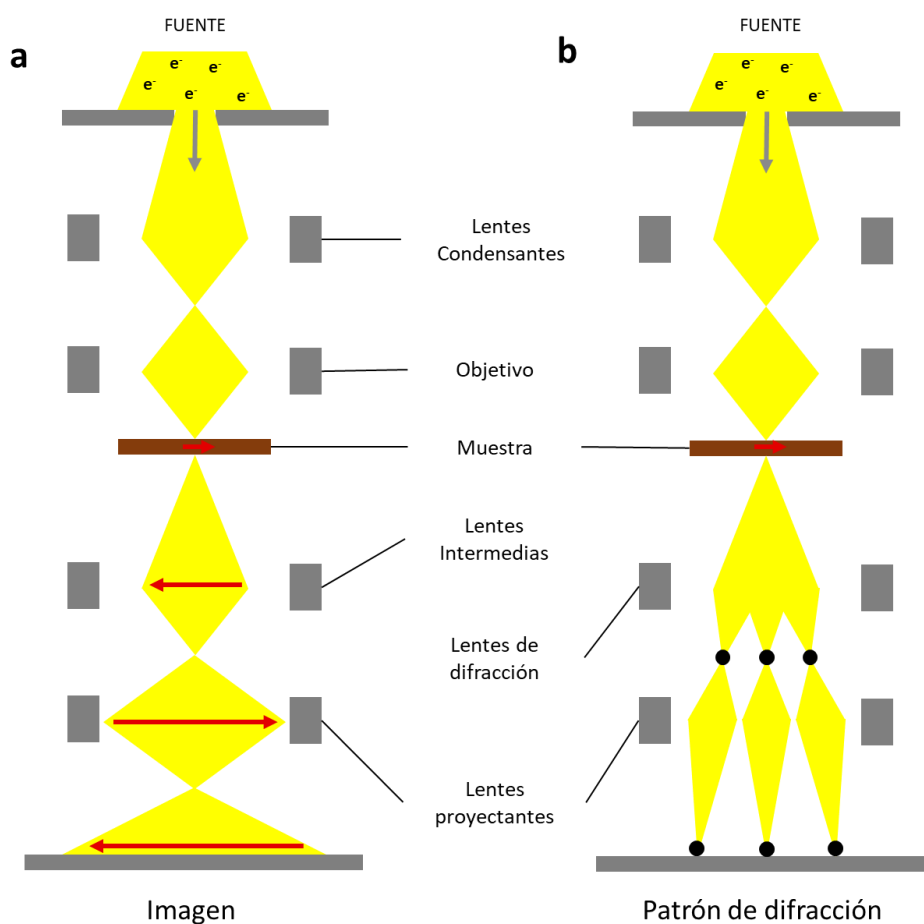


Figura II - 6. Esquema para las distintas imágenes que se pueden obtener en la columna de un equipo de HRTEM para obtener (a) imágenes de transmisión y (b) patrones de difracción en su espacio recíproco.

En el modo de contraste de fase, se hace interferir los haces de transmisión y de difracción, alcanzando una mayor resolución: TEM de alta resolución (HRTEM: *High Resolution TEM*). En este modo es posible obtener información sobre planos cristalinos y posiciones atómicas. En las condiciones adecuadas es posible localizar átomos ligeros, debido a una resolución espacial inferior al angstrom (Å). Los equipos destinados a esta técnica trabajan en un entorno de 100 keV a 1 MeV debido a que el haz de estudio corresponde al que atraviesa la muestra.

Durante el trabajo se utilizó el equipo *JEOL JEM 3000F* (300 kV) instalado en el CNME. El equipo posee resolución de 0.17 nm y giro de $\pm 25^\circ$, además de tener acoplado a una unidad STEM con detectores de campo oscuro e intermedio. El equipo está provisto de XEDS y espectrómetro ENFINA.

1.7. Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (XEDS)

La Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (D. Shindo, 2002) (XEDS ó EDS) consiste en el análisis de la radiación de rayos X de una muestra mediante la incidencia de un haz electrónico. Esta técnica permite el análisis elemental y composicional de la muestra.

El mecanismo de emisión de los rayos X se produce por la incidencia de un haz electrónico penetrante. Este haz excita y arranca los electrones de las capas internas de los átomos. El descenso de densidad electrónico en las capas internas fuerza a los electrones superiores a ocupar los huecos generados. Al descender a esos niveles se genera una emisión característica de fotones de rayos X, de los que se obtiene información elemental y semicuantitativa, como se muestra esquematizado en la **Figura II - 7**.

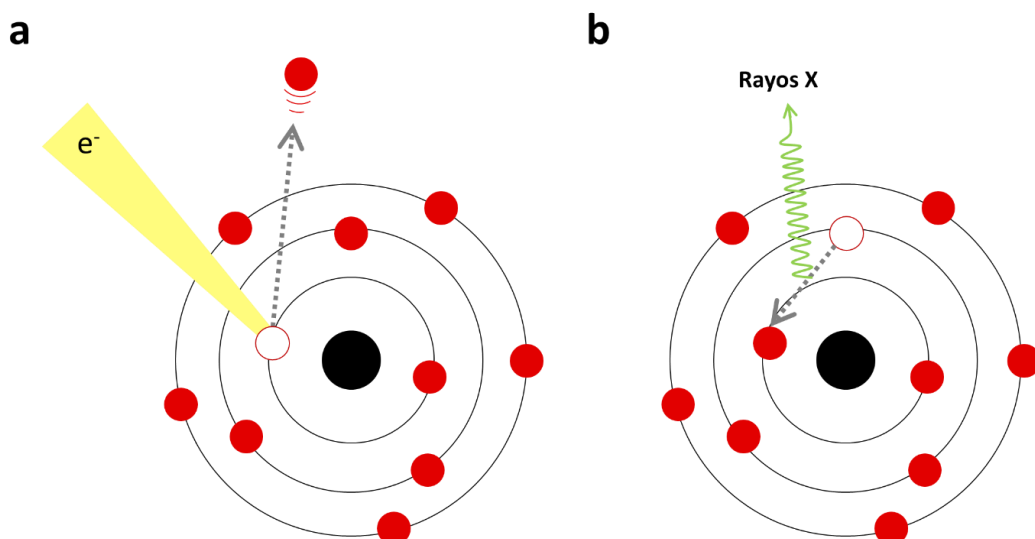


Figura II - 7. Esquema del proceso XEDS de emisión de rayos X. **(a)** La radiación del equipo incide en los átomos del material excitando y liberando un electrón interno y **(b)** un electrón de capas superiores libera energía para ocupar esa vacante electrónica.

Realizando un EDS de barrido, es posible seleccionar la señal de emisión de un elemento específico en una distribución bidimensional, obteniendo una imagen de la distribución de dicho elemento.

Durante este trabajo se usó la unidad adjunta al equipo de HRTEM usado para la realización del análisis composicional de las muestras.

1.8. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización superficial que proporciona información sobre la composición química y de la estructura electrónica de la muestra. (Wagner et al., 1979)

El XPS se basa en el fenómeno fotoeléctrico, como se esquematiza en la **Figura II - 8**, donde la muestra es irradiada con un haz de rayos X blandos (próximos a la región UV) y genera interacciones inelásticas. Parte de estos electrones escaparán de la superficie transitando desde un estado inicial ocupado hasta un estado en el vacío. En este proceso de fotoemisión, la muestra es ionizada y se cumple la siguiente ley de conservación de la energía:

$$h\nu = E_{Enlace} + E_{Cinética} + \phi_S \quad [II. 7]$$

$h\nu$: energía del fotón incidente

$E_{Cinética}$: energía cinética del electrón

E_{Enlace} : energía del nivel electrónico

ϕ_S : función de trabajo del espectrómetro

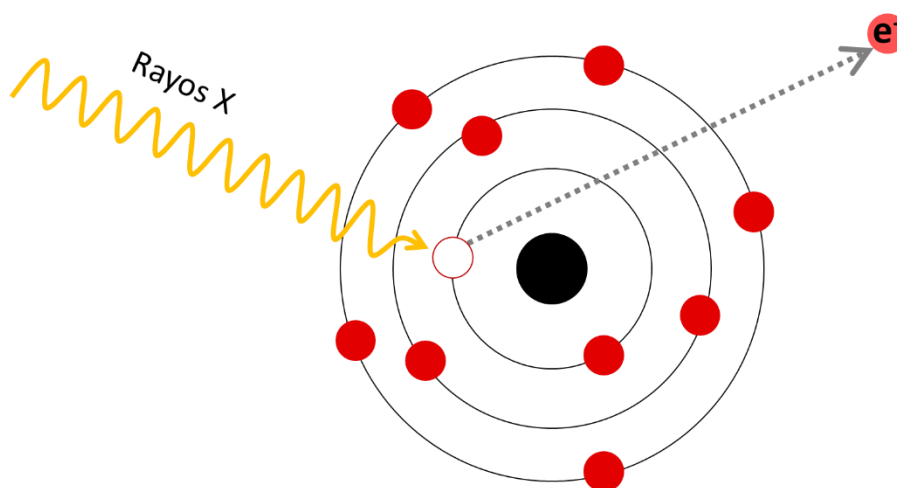


Figura II - 8. Esquema del proceso XPS donde la radiación incidente excita y libera un electrón de una capa interna del material.

Esta técnica es sensible a la estructura electrónica y a la composición superficial ya que tiene un grado de penetración de 1-10 μm . Se toma como referencia zero el nivel de Fermi desde donde se tienen en cuenta los desplazamientos relativos de los niveles energéticos de los iones tras la emisión. Debido a la ionización producida, se produce un desdoblamiento de los niveles p , d y f en $p_{1/2}$ y $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ y $d_{5/2}$; y $f_{5/2}$ y $f_{7/2}$.

El fenómeno de emisión es sensible a la naturaleza química de los átomos, moléculas y red cristalina. Además de la energía de enlace, esta técnica aporta información sobre los estados de oxidación, tipos de enlace o la posible presencia de átomos adsorbidos en la superficie. Para obtener esta información se estudian los niveles profundos de la corteza electrónica y la banda de valencia de las muestras.

Durante este trabajo, las medidas XPS se realizaron en el espectrómetro *PHI Versa Probe II* (*Physical Electronics, Minneapolis, MN, USA*) con radiación de rayos X monocromática de $\text{Al}(K_{\alpha})$ (100 μm , 100 W, 20 kV, 1486.6 eV). La función de trabajo del equipo fue calibrada con las señales fotoelectrónicas $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (932.7 eV), $\text{Ag } 3d_{5/2}$ (368.2 eV) and $\text{Au } 4f_{7/2}$ (84.0 eV). Los espectros obtenidos fueron analizados mediante el software *PHI SmartSoft* (v.9.6.0, *PHI, Minneapolis, MN, USA*) y procesado con *MultiPak*.

2 Análisis Electroquímico

La caracterización electroquímica llevada a cabo en el trabajo hace referencia a la aplicación de los distintos materiales como electrodos positivos en baterías de aluminio.

2.1. Equipos y Software

La caracterización electroquímica se ha realizado en potenciostatos instalados en el laboratorio del grupo de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM, y que presentan las siguientes características:

- Equipo *Arbin® BT-2143 Battery Tester* de 8 canales con corrientes de ± 0.1 mA, ± 10 y ± 500 mA (control de $10 \mu\text{A}$, precisión de $<0.02\%$), y voltaje de -10 a 10 V (precisión de $<0.02\%$). Los datos se recogieron mediante el software del fabricante: *MITS Pro®*.
- Equipo *Biologic® BCS-815 Battery Tester* de 8 canales con corrientes máximas de ± 15 , ± 30 , ± 60 y ± 120 A (control de 80 nA, precisión de $<0.05\%$), y voltaje de 0 a 9 V (control de $150 \mu\text{V}$, precisión de $<0.01\%$). Los datos se recogieron con el software del fabricante: *EC-Lab®/BT-Lab® v1.74*.

2.2. Preparación de los electrodos y ensamblaje de la celda electroquímica

2.2.1. Preparación del electrolito

El electrolito usado fue un líquido iónico basado en una sal de imidazolio. Este electrolito existe de manera comercial el líquido iónico compuesto por la mezcla de cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIC) y cloruro de aluminio (AlCl_3) en relación 1:1.5 molar (1:1.3, w/w), respectivamente, de la casa comercial *Sigma Aldrich®*. Debido a la naturaleza reactiva del líquido iónico con el agua y la humedad ambiental, este líquido se almacena y manipula en una caja de guantes o caja seca bajo atmósfera controlada de argón (presencia de $\text{H}_2\text{O} \leq 1$ ppm, y de $\text{O}_2 \leq 1$ ppm). El equipo usado se presenta en la **Figura II - 9**.

Los líquidos iónicos poseen características ventajosas para su utilización como electrolitos, entre ellas está su aislamiento electrónico y elevada conductividad iónica, así como la estabilidad térmica y electrónica. Estas características hacen de EMIC: AlCl_3 (producto ya comercial) un buen candidato para las baterías de aluminio. (Leung et al., 2021)



Figura II - 9. Equipo caja de guantes con atmósfera controlada de argón ($1 < \text{ppm de O}_2$ y $1 < \text{ppm de H}_2\text{O}$).

2.2.2. Preparación del ánodo

En los ensayos electroquímicos en celdas tipo *swagelok* y tipo *pouch* se usó Al 4N (99.99 %, 1 mm). Las etapas previas a la utilización de las láminas de aluminio como ánodo fueron lijar y lavar con objeto de eliminar la suciedad y las impurezas, además de homogeneizar la superficie. Las láminas se lijaron con un gramaje de 2000 y posteriormente se lavaron con etanol. De esta manera se retiraron las irregularidades superficiales del material y se aseguró que no hubiese exceso de óxido superficial que pueda interferir en la estabilización de la celda durante el ciclado.

2.2.3. Preparación del cátodo

Las celdas se ensamblaron en un montaje tipo *Swagelok*[®] de teflón en una conformación de dos electrodos soportados sobre colectores de corriente de molibdeno (Mo), como se muestra en la **Figura II - 10**. Como electrodo de referencia y contraelectrodo se usó una lámina de aluminio al 99,99% soportada sobre papel de grafito conductor. Como electrodo de trabajo, se elaboró un composite sobre el colector de corriente, el cual tiene incluido el material activo que formará parte del cátodo.

El composite se preparó mediante una mezcla de nuestro material sintetizado o material activo (MA) con un conductor eléctrico (*carbon black*, CB) y un aglomerante o *binder* (alginato de sodio, AlgNa), en relación de peso 7:2:1 respectivamente. En nuestro caso se utilizó un carbono amorfo Super P de *Imerys*[®]. El AlgNa es un aglomerante frecuente en la industria alimenticia (aditivo en panes, control de gluten, espesante en líquidos), farmacéutica

(molde, ungüentos) y textil (transporte de colorantes). Se compone de un co-polímero lineal de enlace 1,4 de β -D-manurato y α -L-guluronato, capaz de ser extraído de diferentes algas. Se seleccionó este aglomerante debido a su capacidad aglomerante, su inactividad electroquímica y su fácil procesabilidad debido al uso de H_2O como disolvente. (Arbizzani et al., 2017)

En el caso de la muestra con material grafitico (**GExp**) no se usó CB debido a la naturaleza conductora del material. En este caso se preparó el composite en relación 9:1 de MA y binder, respectivamente.

El composite como electrodo se preparó por molienda de los distintos componentes, hasta obtener un polvo homogéneo. Para favorecer la aglomeración del *binder*, se fue añadiendo agua destilada gota a gota. Tras obtener una textura líquida y espesa (*slurry*), se dejó secar a temperatura ambiente. Una vez seco, se prepararon pastillas ($\varnothing 12.84$ mm) con una carga de ~ 10 mg del composite (7.72 mg cm^{-2}) y se compactó bajo prensa hidráulica hasta 5 toneladas. La pastilla obtenida se llevó a la celda sobre papel de grafito ($\varnothing 12$ mm, 0.18 mm).

Debido a la naturaleza corrosiva del electrolito, se decidió usar papel de grafito (0.18 mm de grosor) como colector de corriente, usado previamente en las celdas *swagelok*, para el electrodo positivo. Este material resulta ventajoso debido a su estabilidad térmica y electrónica, su flexibilidad, su uniformidad y su fácil manipulación (capaz de ser cortado con tijeras convencionales), además de su conductividad electrónica ($\sim 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) y térmica ($\sim 500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). (Ahmed et al., 2022)

Se utilizó un separador tipo *Whatman*[®] ($\varnothing 12$ mm, 1.3 mm) de microfibra de vidrio empapado en electrolito. Seguidamente se colocó un disco de Al 4N ($\varnothing 12$ mm, y grosor de 0.54 mm), y una lámina de papel de grafito ($\varnothing 12$ mm, 0.18 mm).

De algunos materiales seleccionados también se prepararon celdas tipo *pouch* de dimensiones 50 x 50 mm, con la configuración, como se muestra más adelante en la **Figura II - 15**. En este caso la preparación del cátodo es de la siguiente forma.

Se pesó el MA, el CB y el binder en proporciones en peso de 7:2:1, respectivamente, para una masa de ~ 2 g de MA. Los sólidos pesados se mezclaron y homogeneizaron manualmente. Se le añadió 10 mL de H_2O destilada, y se dejó agitando con agitador magnético durante 20 minutos. Pasado el tiempo, se trasvasó al tanque del mezclador. Tras asegurar el encaje óptimo del tanque con las cuchillas mezcladoras, se colocó el tanque en el equipo (**Figura II - 11**) y se dejó agitando a 600 rpm durante 1 hora, bajo presión reducida para evitar la formación de burbujas en el mezclado que impidiesen la correcta formación del *slurry*.

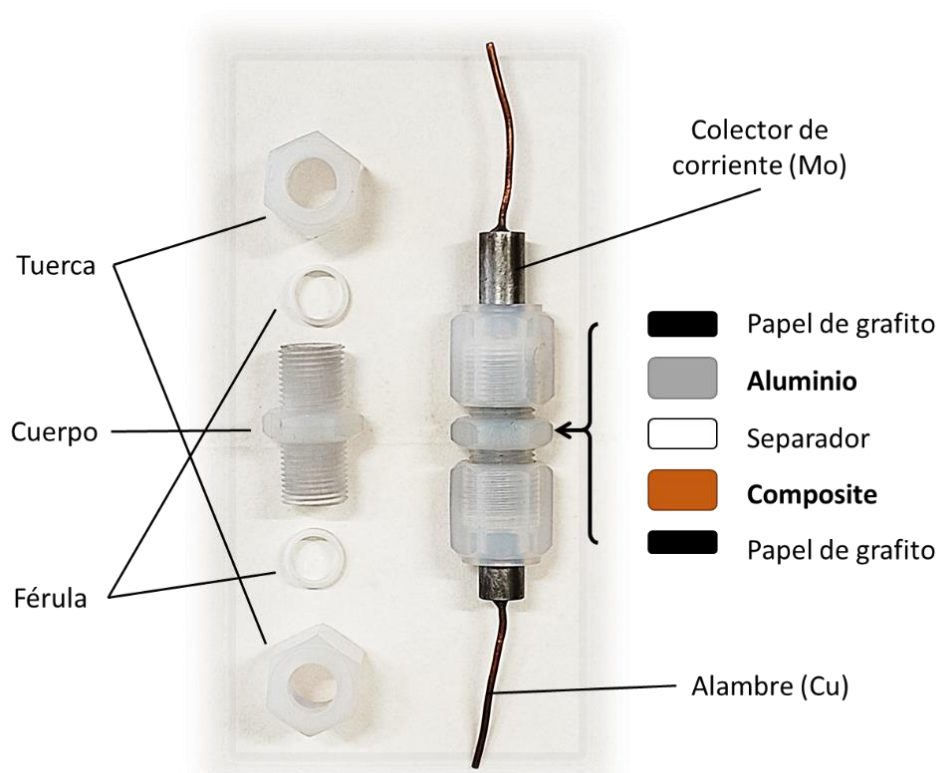


Figura II - 10. Esquema y partes de una celda tipo *Swagelok*. Además del montaje de los distintos componentes del sistema a estudiar.

Se ajustó el papel de grafito con las dimensiones de la cama del equipo *doctor Blade*, que se muestra en la **Figura II - 12**. Se activó el vacío de la cama para evitar desplazamientos de la lámina de grafito durante el recubrimiento. Tras limpiar con acetona la superficie, se incorporó parte del *slurry* y se activó el paso de la cuchilla. La altura de la cuchilla se aseguró previamente a 0.25 mm de altura a una velocidad de 10 mm s^{-1} . Una vez depositado y sin irregularidades superficiales, se dejó reposar 30 minutos y se secó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, resultando en una película homogénea del composite preparado.

Para mejorar el contacto entre el colector de corriente (papel de grafito) y el material depositado, y aumentar el contacto entre las partículas del material, una vez que se ha secado la película del material se hace pasar por una calandra, con objeto de quitar irregularidades y asegurar el buen contacto del *slurry* con el colector de corriente y entre las partículas del material. El equipo usado se muestra en la **Figura II - 13**, en donde se fijan las separaciones de los rodillos a 0.20, 0.15 y 0.1 mm, de forma progresiva.

Posteriormente, se recortaron los electrodos positivos, y se adaptaron a las dimensiones deseadas de 50 x 50 mm con una pestaña de 10 mm de ancho, como se indica en la **Figura II - 14a-b**. En la **Figura II - 14c** se muestra el electrodo de aluminio, y en la **Figura II - 14d** los componentes finales de la celda: ánodo, separador y cátodo.



Figura II - 11. Equipo de mezclador del *slurry* para la homogeneización del composite previo a su laminación sobre el colector de corriente.

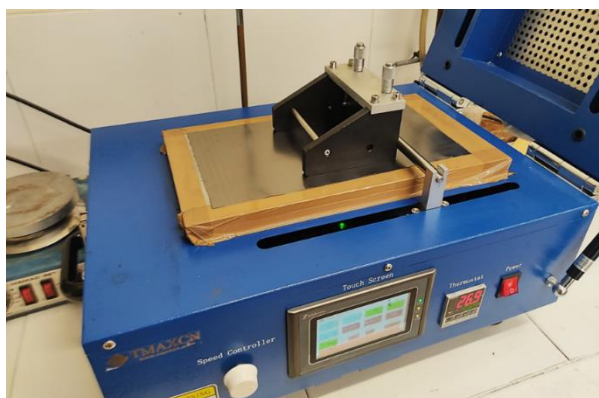


Figura II - 12. Equipo *doctor blade* para la deposición del *slurry* sobre el colector de corriente.



Figura II - 13. Equipo destinado para el calandrado de las láminas depositadas sobre el colector de corriente.

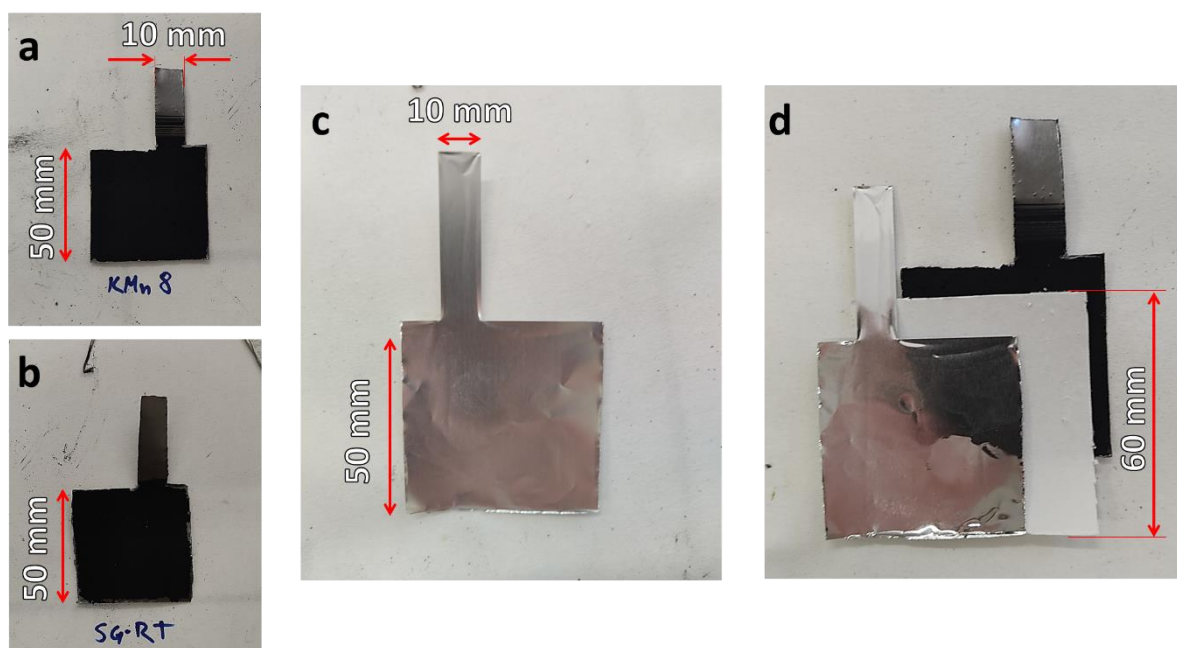


Figura II - 14. Ejemplos troquelados y dimensionados de los electrodos (a-b) positivos **KMn8** y **SG-RT-4**, (c) negativo y (d) componentes internos de la celda previos a la adición del electrolito (cátodo, ánodo y separador).

Finalmente, el separador de fibra de vidrio se recortó con dimensiones 60 x 60 mm (**Figura II - 14d**), con dimensiones superiores a los electrodos. De esta manera se asegura la separación entre ambos electrodos y evitamos cortocircuitos por contacto de ánodo y cátodo, además de tener más superficie con electrolito disponible para favorecer la difusión iónica. A diferencia de la celda *swagelok*, se dispuso el cátodo en ambas caras del ánodo como se muestra en la **Figura II - 15**.

Los componentes se introdujeron en una bolsa aluminizada y se introduce en la caja seca para la incorporación del electrolito. Se añadió ~0.5 mL del electrolito EMIC:AlCl₃ (1:1.5, mol) por cada recorte de separador, asegurando de repartir de forma homogénea por todo el separador en contacto con el electrodo.

La última etapa consiste en el sellado de la envoltura aluminizada, y el resultado final es la celda tipo *pouch* que se presentan en la **Figura II - 16**.



Figura II - 15. Disposición y configuración de los componentes internos (cátodo, separador, ánodo) de la batería en un formato *pouch*.



Figura II - 16. Celdas finales con electrodos positivos compuestos de las muestras con estructura tridimensional (α - MnO_2) y laminar (δ - MnO_2)

2.3. Técnicas electroquímicas

2.3.1. Cronopotenciometría

Una de las variables más importantes en una batería es conocer el número de ciclos de carga-descarga que es capaz de soportar la batería sin deteriorarse. La técnica empleada para ello es la cronopotenciometría en su modo galvanostático, ya que trabajamos a intensidad de corriente constante. En un experimento típico se fija un valor de corriente (I), y los límites de potencial (E_{max} y E_{min}). Se representa la variación del potencial de la celda respecto al tiempo del experimento. La curva de potencial descrita respecto al tiempo describirá valores de potencial a los que suceden las reacciones del sistema. Estas reacciones podrán aparecer como regiones con poca variación del potencial (meseta de potencial). Los límites de potencial impuestos (máximo y mínimo) serán considerados en función de la naturaleza del electrolito

y del material a estudiar, definiendo así la ventana de potencial del sistema como se presenta en la **Figura II - 17**.

En este caso, para todas las medidas electroquímicas se trabajó en la ventana de potencial 0.5 – 2.4 V, donde se evita la degradación del electrolito a potenciales altos ($E > 2.4$ V) (Lin et al., 2015) y la reducción irreversible de los dióxidos de manganeso a estudiar a bajos potenciales ($E < 0.5$ V) (Eckert et al. 2018).

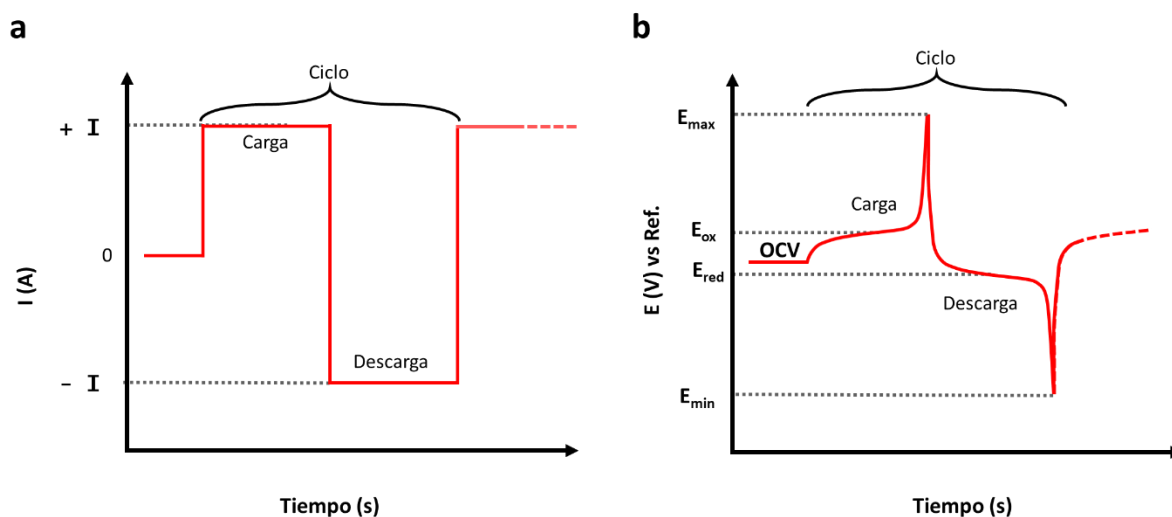
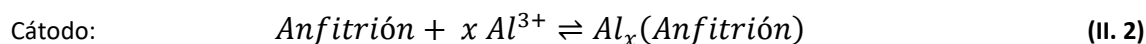
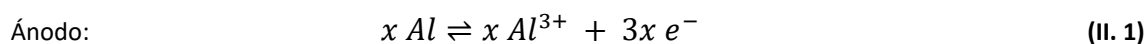
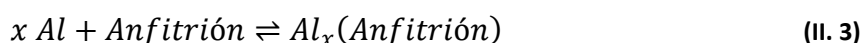


Figura II - 17. Perfil ejemplo de la corriente establecida **(a)** y del potencial observado **(b)** en una técnica galvanostática sencilla. Siendo OCV el voltaje a circuito abierto o sin aplicar corriente.

En estos sistemas, para la liberación de energía eléctrica es necesaria la presencia de reacciones espontáneas en ambos electrodos, donde el ánodo se oxida y el cátodo se reduce. En nuestro caso, en el ánodo se oxida el aluminio, mientras que durante la etapa de carga es necesaria una fuente externa de electrones para favorecer la reacción inversa. Para un sistema genérico de almacenamiento de energía con ánodo de aluminio, tienen lugar las siguientes reacciones durante la descarga:



Siendo la reacción global:



$$\Delta G < 0$$

De esta manera, durante el proceso de carga tendrían lugar las reacciones inversas a las ya descritas.

Entre los múltiples parámetros a considerar, la capacidad de la batería corresponde a la cantidad de electricidad involucrada en la reacción electroquímica, se simboliza con C y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$C (A h) = x n F (A h mol^{-1}) \quad [II. 8]$$

x : número de moles de la reacción
 F : constante de Faraday

n : número de electrones transferidos por mol de reacción

Por otro lado, se define la capacidad teórica (C^{th}) como el valor teórico máximo de capacidad que puede suministrar el sistema en función del material usado, traduciéndose a su vez en el tiempo que una batería podrá alimentar un dispositivo.

Por otra parte, la capacidad real corresponde a la variable de medida y se obtiene mediante la descarga de la batería a corriente constante hasta E_{min} , delimitado en el software previo al ensayo. Asimismo, la capacidad específica (Q) de carga y de descarga es la capacidad por unidad de masa del material. Ambas capacidades se calculan a partir de las siguientes expresiones:

$$C^{th} (A h g^{-1}) = \frac{n F (A h mol^{-1})}{Pm_{MA} (g mol^{-1})} \quad [II. 9]$$

Pm_{MA} : masa molecular del MA
 F : constante de Faraday

n : número de electrones transferidos por mol de reacción

$$Q (A h g^{-1}) = \frac{I(A) t(h)}{m_{MA}(g)} \quad [II. 10]$$

I : intensidad de corriente aplicada
 t : tiempo de medida

m_{MA} : masa del MA en el electrodo.

La velocidad de corriente o de ciclado se define como C/n y es el valor correspondiente de la corriente aplicada al sistema según las n horas que puede tardar en cargar o en descargar la batería. Así la I que vamos a aplicar en el experimento lo calculamos del valor teórico C^{th}

$$C/n (A g^{-1}) = \frac{C^{th}}{n} \quad [II. 11]$$

$$I (A) = (C/n) m(g) \quad [II. 12]$$

Sin embargo, estas ecuaciones corresponden a valores de capacidad de los materiales a estudiar como cátodo o ánodo, y por lo tanto no son valores directos de una celda electroquímica real. De esta manera se define la capacidad total (Q_{total}) de la celda como la suma de las capacidades anódica (Q_a), catódica (Q_c) y de componentes no electroquímicamente activos (Q_m), tal que:

$$Q_{total} = \frac{1}{\left(\frac{1}{Q_a}\right) + \left(\frac{1}{Q_c}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right)} \quad [II. 13]$$

Ya que Q_m depende en gran medida de multitud de factores, se puede simplificar la expresión, pudiéndose definir como la Q_{MA} alcanzable según el MA usado, tal que:

$$Q_{total} = \frac{Q_a Q_c}{Q_a + Q_c} \approx Q_{MA} \quad [II. 14]$$

Sin embargo, las medidas experimentales no presentan las mismas capacidades reales en la carga y en la descarga de las celdas electroquímica, indicando que el mecanismo de almacenamiento varía según el sistema, pudiendo haber reacciones irreversibles no deseadas. Para determinar la presencia de reacciones irreversibles, se realiza el cociente entre la capacidad observada en la descarga y la capacidad observada en la carga de un mismo ciclo (i). Se obtiene así el valor de la eficiencia culómbica (%), que se define como:

$$Eficiencia_i (\%) = \left(\frac{Q_{descarga}}{Q_{carga}} \right)_i 100 \quad [II. 15]$$

Otros parámetros a tener en cuenta están relacionados con la energía del sistema, donde la energía (E) se define como la medida o la capacidad de realizar un trabajo. De manera similar a Q , la energía específica (E_E) es la energía por unidad de masa, y, a su vez, la densidad de energía específica corresponde a la cantidad de energía que un dispositivo puede almacenar por unidad de volumen. De manera general, altos valores de densidad de energía implican la posibilidad de obtener dispositivos pequeños y compactos.

$$E(W h kg^{-1}) = Q V_m \quad [II. 16]$$

V_m : voltaje medio de trabajo de la celda

Finalmente, la potencia específica ($W kg^{-1}$) del sistema corresponde a la densidad de potencia gravimétrica, e indica cuánta energía puede dar una batería bajo demanda. Cuanto mayor es la potencia, más rápida será la velocidad a la que una batería pueda funcionar.

Con la distinta información obtenida del comportamiento electroquímico del sistema, se pueden dibujar gráficas donde se muestra la eficiencia (%), capacidad carga (Q_c) y de descarga (Q_d) en función del ciclo realizado, además del perfil del potencial de carga/descarga respecto a la capacidad a un ciclo fijo. Estas gráficas permiten condensar la información y facilitar el análisis del comportamiento de los materiales. (ver **Figura II - 18**)

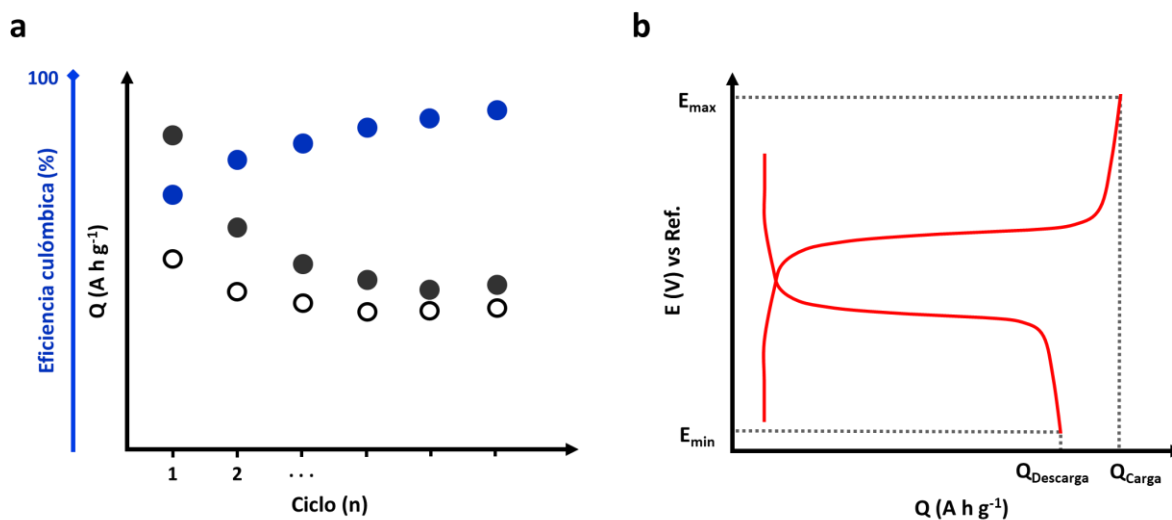


Figura II - 18. Gráficas ejemplo de la capacidad y eficiencia según el valor del ciclo galvanostático (a), y perfil de potencial observado en función de la capacidad de almacenamiento electroquímica del sistema (b).

2.3.2. Potenciometría

La caracterización potenciostática permite el control del potencial del sistema para observar los cambios de corriente que requieran los procesos internos. La técnica más extendida en celdas electroquímicas reversibles consiste en la voltamperometría cíclica (CV). Esta técnica aporta información de los procesos redox, reacciones heterogéneas con transferencia de electrones y procesos de adsorción. En el caso de procesos redox, esta señal se localiza con rapidez. (Kim et al., 2020)

El proceso consiste en realizar un barrido lineal de potencial a una velocidad (dE/dt) controlada sobre el electrodo de trabajo. A lo largo de la medida, el equipo recogerá la información referente a los cambios de corriente debidos a los procesos electroquímicos (directamente relacionados con el potencial aplicado). (ver **Figura II - 19**)

Realizando barridos consecutivos con variación en la velocidad de potencial aplicada, se pueden observar cambios en la respuesta del material. Estos cambios están relacionados con el proceso o mecanismo electroquímico más favorable a esa velocidad. Los dos principales mecanismos con intercambio electrónico son los difusivos y los capacitivos. Estos mecanismos terminan definiendo si el sistema se comporta como una batería convencional (reacciones redox faradáicas), un condensador (interacción electrostática superficial) o pseudocondensador (redox superficial o con intercalación). Existen dos principales métodos para

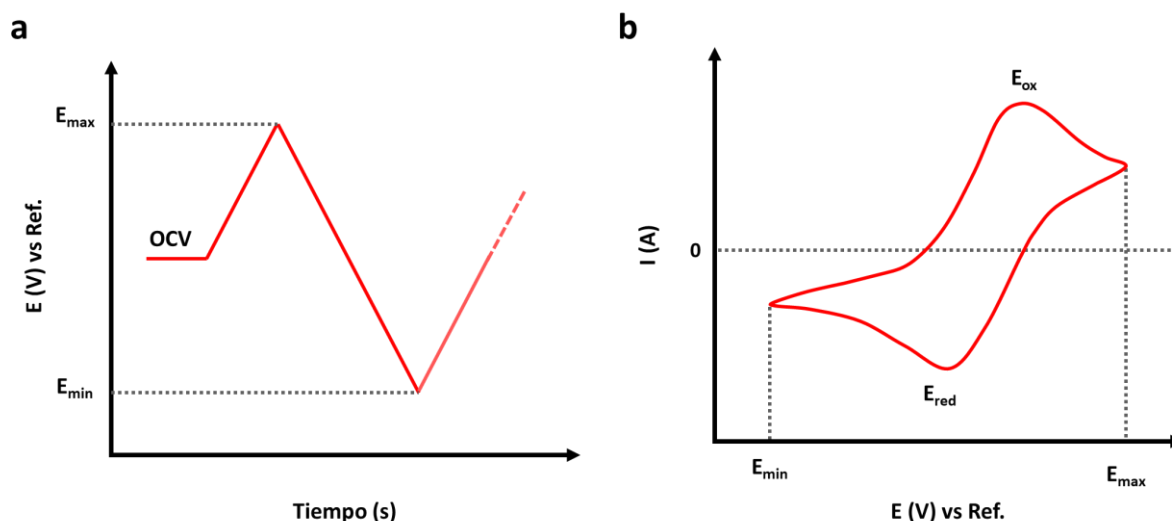


Figura II - 19. Perfil ejemplo de la velocidad de potencial establecida **(a)** y de la corriente observada **(b)** en una técnica potenciostática por voltamperometría cíclica (CV). Donde OCV corresponde al voltaje a circuito abierto, es decir, conectado a un circuito y sin aplicación de corriente.

poder diferenciar las distintas contribuciones: método Trasatti o por regresión capacitiva (Trasatti et al. 1990) y el método Dunn o por regresión a potencial fijo (Dunn et al., 2007).

2.3.2.1. Método Trasatti: regresión capacitiva

El método desarrollado por Trasatti et al. (1990) se basa en la separación de los mecanismos en función de la capacidad observada en el CV, tal que:

$$C_{total} = C_{interna} + C_{externa} \quad [II. 17]$$

Los mecanismos internos hacen referencia principalmente a aquellos que requieren intercambio electrónico (faradáico y pseudocapacitivo), y los externos a los estrictamente superficiales (bicapa eléctrica, EDL).

Para ello se ha de realiza medidas CV a distintas velocidades ($1-10 \text{ mV s}^{-1}$), de las cuales se obtendrá el valor del área superficial relacionada con la capacidad (C_i) tal que:

$$C_i = \frac{S_i}{2v_i \Delta E} \quad [II. 18]$$

v_i (V s^{-1}): velocidad del barrido de potencial

S_i (A V^{-1}): área interna del CV

C_i (A s^{-1}): capacidad del CV

ΔE (V): ventana de potencial aplicada

Basándose en la ecuación de Cottrell (1903), se pueden deducir los valores de capacidad por mecanismos superficiales ($C_{externo}$) y la capacidad total (C_{total}). Deduciendo la capacidad relacionada con mecanismos internos ($C_{interno}$) mediante la **Ecuación II. 15**.

2.3.2.2. Método Dunn: regresión a potencial fijo

El método Dunn se basa en separar las contribuciones de la corriente observada en función de la corriente capacitiva y de la corriente controlada por mecanismos de difusión.

$$i(v)_{Capacitivo} = k v \tag{II. 19}$$

$$i(v)_{Difusivo} = k' v^{1/2} \tag{II. 20}$$

$$i(v)_{Observado} = i(v)_{Cap} + i(v)_{Dif} = k_{Cap}v + k_{Dif} v^{1/2} \tag{II. 21}$$

Deduciéndose la relación lineal:

$$\frac{i(v)}{v^{1/2}} = k_{Cap}v^{1/2} + k_{Dif} \tag{II. 22}$$

De manera similar al método Trasatti, se han de recoger las curvas a distintos barridos de potencial y seleccionar los valores de corriente a un potencial fijo. Mediante la regresión lineal se obtienen los valores k para cada potencial (ver **Figura II - 20**).

A su vez se puede deducir el valor de la contribución del carácter capacitivo y difusivo según el área correspondiente a cada curva obtenida, tal que:

$$Contribución_i (\%) = 100 \frac{\text{Área}_i}{\text{Área}_{Total}} \tag{II. 23}$$

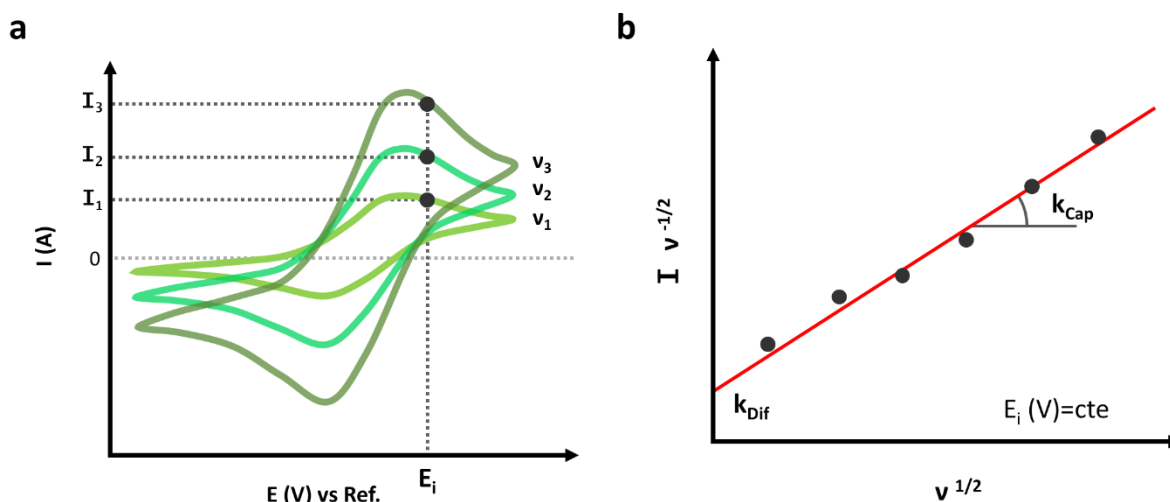


Figura II - 20. Esquema de (a) varios CV obtenidos a distintas velocidades (v_1 , v_2 y v_3) y de los valores de corriente a un $E(V)$ fijo. (b) Regresión lineal de los datos tratados de los CV anteriores aplicando la **Ecuación II. 22**.

3 Bibliografía

- Abdullah, A., & Mohammed, A. (2019). Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX* 77–85.
- Ahmed, B., El-Ghazaly, A., Halim, J., & Rosen, J. (2022). Electrochemical activation of commercial graphite sheets for supercapacitive applications. *Electrochim. Acta* **431**, 140882.
- Arbizzani, C., Bigoni, F., De Giorgio, F., & Soavi, F. (2017). Sodium Alginate: A Water-Processable Binder in High-Voltage Cathode Formulations. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A6171–A6177.
- Bragg, W. L. (1913). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Cambridge Philos. Soc.* **17**, 4.
- Cottrell, F. G. (1903). Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 385–431.
- CrystalimpactGbR. (n.d.). Match! 3.15 (July 2023).
- D. Shindo, T. O. (2002). Analytical Electron Microscopy for Material Science. (Springer, Ed.).
- Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U., & Nénert, G. (n.d.). The HighScore Suite (December 2023). *Powder Diffr. Suppl. S2* **29**, s13–s18.
- Dunn, B., Wang, J., Polleux, J., & Lim, J. (2007). Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14925–14931.
- Eckert, M., Peters, W., & Drillet, J. F. (2018). Fast microwave-assisted hydrothermal synthesis of pure layered δ -MnO₂ for multivalent ion intercalation. *Materials (Basel)*. **11**, 2399.
- FullProf-Team. (n.d.). FullProf Suite (September 2023).
- Kim, T., Choi, W., Shin, H.-C., Choi, J.-Y., Kim, J. M., Park, M.-S., & Yoon, W.-S. (2020). Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **11**, 14–25.
- LeBail, A., Duroy, H., & Fourquet, J. L. (1988). Ab-Initio Structure Determination of LiSbWO₆ by X-ray Powder Diffraction. *Mat. Res. Bull.* **23**, 447–452.
- Leibniz, F. K.-. (2020). ICSD - Inorganic Crystal Structure Database.
- Leung, O. M., Schoetz, T., Prodromakis, T., & Ponce de Leon, C. (2021). Review—Progress in Electrolytes for Rechargeable Aluminium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **168**, 056509.
- Lin, M.-C., Gong, M., Lu, B., Wu, Y., Wang, D.-Y., Guan, M., Angell, M., Chen, C., Yang, J., Hwang, B. J., & Dai, H. (2015). An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature* **520**, 325.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71.
- Rodríguez-Carvajal, J., & Roisnel, T. (2001). WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis. *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 118–123.
- Spence, J. C. H. (2003). High-Resolution Electron Microscopy. (R. J. Brook, A. Cheetham, A. Heuer, S. P. Hirsch, T. j. Marks, D. G. Pettifor, M. Ruhle, J. Silcox, A. P. Sutton, Ma. V. Tirrel, & V. Vitek, Eds.). Third. Oxford Science Publications.
- Trasatti, S., Ardizzone, S., & Fregonara, G. (1990). “Inner” and “Outer” Active Surface of RuO₂ Electrodes. *Electrochim. Acta* **35**, 263–267.
- Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., & Muilenberg, G. E. (1979). Handbook Of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer Cororation.
- Wartewig, S. (2003). Ir and Raman Spectroscopy. Fundamental Processing. Wiley-VCH.
- Young, R. A. (1995). The Rietveld Method. *IUCRr Monogr. Crystallogr.* Oxford University Press.

III

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
ESTRUCTURAL**

I Materiales bidimensionales basados en grafito

1.1 - Procedimiento experimental

1.1.1. Método Hummers modificado: grafito expandido

Los reactivos usados fueron suministrados por *Sigma-Aldrich*[®] con grado analítico, y se usaron sin purificación previa. La síntesis fue llevada a cabo mediante un método Hummers modificado (Hummers et al. 1958). Para ello se pesaron 1.06 g de grafito comercial (88.23 mmol) y se dispersaron por agitación magnética en 100mL de H₂SO₄ (98 %). Se pesaron 3.03 g de KMnO₄ (19.15 mmol, 158.03 g/mol) y se añadieron a la disolución. La mezcla se dejó con agitación magnética a temperatura ambiente durante 12 horas. El compuesto fue filtrado y progresivamente lavado con agua destilada hasta alcanzar pH≈7, con papel indicador. Finalmente, se secó 12 horas a 80°C en estufa. (Sun et al. 2013)

El sólido seco obtenido fue llevado a 400°C durante 4 horas para la respectiva expansión térmica, con el objetivo de retirar grupos funcionales oxigenados que se hayan quedado entre capas; evitando altas temperaturas y minimizando su grafitización (proceso en el cual se favorece un orden a largo alcance de las láminas de carbono sp²). (Jiao et al., 2017)

El producto obtenido fue llamado grafito expandido (**GExp**) y fue identificado con la ficha ICSD 76767.

1.2 - Caracterización estructural

1.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

En la **Figura III-1** se muestra los difractogramas del producto **GExp**, junto a la muestra de grafito comercial de referencia (previo al tratamiento químico).

Se puede observar como la muestra **GExp**, a pesar de ser un grafito tratado químicamente, conserva la señal a 26,3° relativa al plano (002). En comparación con la muestra de grafito de referencia se puede observar cómo esta señal posee una mayor anchura a media altura, además de presentar un claro máximo a menores ángulos. Esta señal, situada a 25,2°, se ha asignado al plano (002)' como consecuencia del tratamiento químico y térmico aplicado. También se puede observar que ambas muestras poseen una señal a 54,3° correspondiente al plano (004). La presencia de este máximo indica que la estructura se encuentra altamente ordenada y con pocos defectos, siendo indicativo de una mayor cristalinidad de la red. (Popova, 2017)

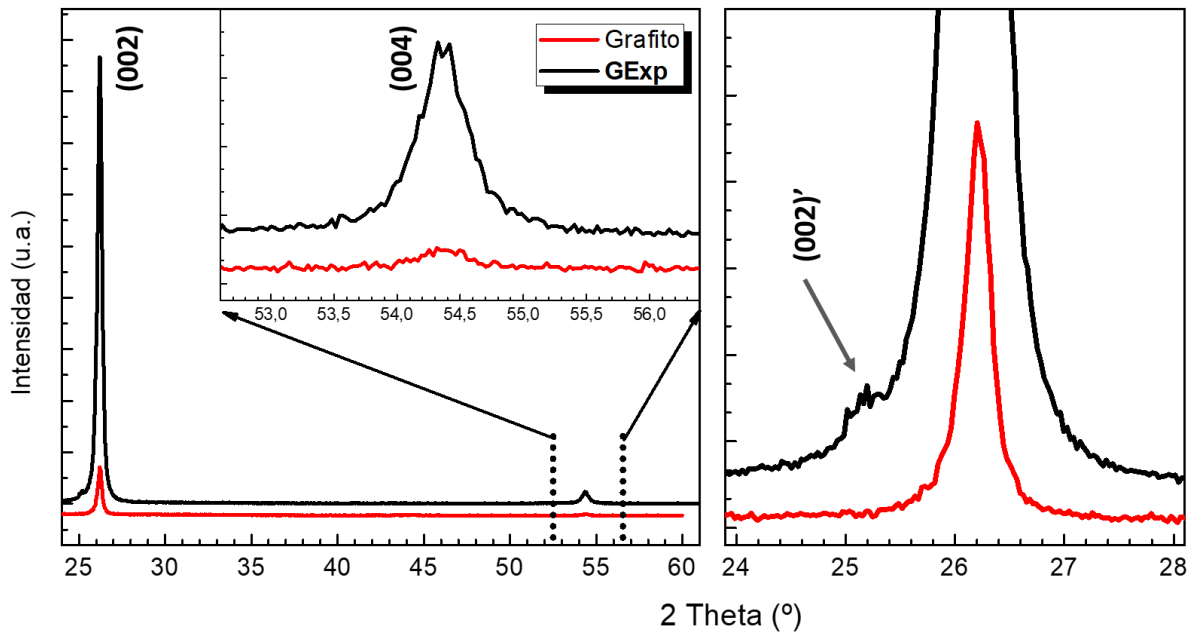


Figura III - 1. Difractograma (a) de 24 a 60° y (b) de 24 a 28°, de la muestra de referencia de grafito (**rojo**) y GExp (**negro**).

Tomando como referencia el máximo (002) como representativo de la separación entre láminas de carbonos sp^2 , se aplicó la ecuación de Scherrer (Patterson, 1939) para estimar el tamaño de partícula, tal que:

$$D (\text{Å}) = \frac{K \lambda}{\omega_{1/2} \cos(\theta)} \quad \text{[III. 1]}$$

D : tamaño de partícula.

θ : ángulo de Bragg.

K : factor de forma (0.9).

$\omega_{1/2}$: anchura del máximo a media altura.

λ : longitud de onda incidente ($K\alpha_{Cu}=1,54 \text{ Å}$).

En la **Tabla III-1** se muestran los valores obtenidos tras un ajuste de perfil de las reflexiones (002). Dicho ajuste nos proporciona valores precisos de 2θ , distancia en láminas (d_{hkl}) y anchura a media altura ($\omega_{1/2}$). A partir de ellos se puede calcular, utilizando la **Ecuación III.1**, el espesor y el número de láminas (N) que lo conforman a partir de la expresión:

$$N = \frac{D (\text{Å})}{d_{(00l)}} + 1 \quad \text{[III. 2]}$$

Tabla III - 1. Valores de $\omega_{1/2}$, 2θ y D obtenidos por un ajuste de perfil del máximo (002); valor D obtenido según la ecuación de Scherrer; y N.

	h	k	l	$\omega_{1/2}$ (°)	$2\theta_{(002)}$ (°)	$d_{(002)}$ (Å)	D (Å)	N (u.a.)
GExp	0	0	2	0'310 [5,661 10^{-3} rad]	26,198	3,399	251,4	73,95 ~ 74
	0	0	2'	-	25,195	3,532	-	-
Grafito	0	0	2	0'274 [4,782 10^{-3} rad]	26,209	3,397	297,6	87,59 ~ 88

Podemos concluir que el tratamiento químico ha permitido reducir el tamaño de partícula y, por lo tanto, el número de láminas calculadas mediante un ajuste al máximo de difracción. Aunque la distancia entre láminas de grafeno es muy similar, $d_{002}(\text{Grafito}) \approx d_{002}(\text{GExp})$, el espesor y número de láminas que forman el grafito después de los tratamientos térmicos es menor. Y esto puede tener una gran influencia en las reacciones de inserción-desinserción que tienen lugar en los procesos de carga-descarga de la batería. (Dong et al., 2022)

1.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un estudio mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar los diferentes grupos funcionales presentes en las muestras. En la **Figura III - 2** se observan los espectros normalizados recogidos para las muestras de grafito de referencia y **GExp**. Se puede observar que ambas muestras presentan espectros similares. Al ser muestras de grafitos bastante cristalinas, es de esperar que no posean señales intensas

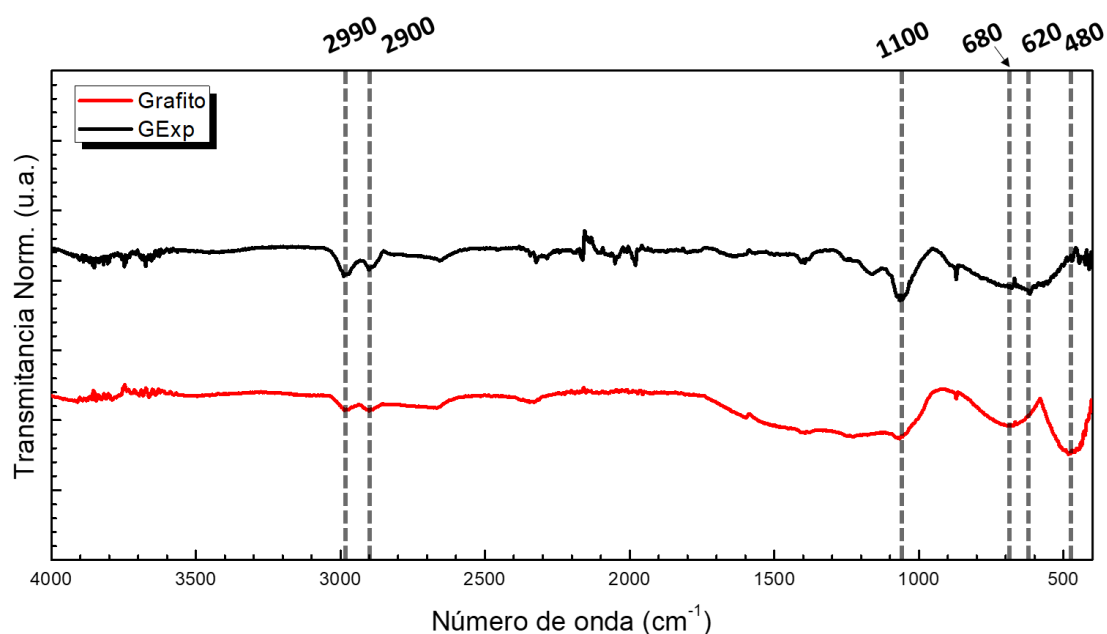


Figura III - 2. Espectros ATR FTIR de la muestra de referencia de grafito (**rojo**) y **GExp** (**negro**).

relativas a grupos funcionales específicos. Sin embargo, se observan bandas de baja intensidad hacia 3000 cm^{-1} principalmente atribuidas a presencia de agua en las muestras (Țucureanu et al., 2016). En la muestra de grafito la banda ancha entre $1500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ y las bandas a 680 y 480 cm^{-1} se asocian con presencia de enlaces C-O y C(sp²) aromático, respectivamente (Stuart, 2005). En el caso del **GExp**, se pueden atribuir las señales a 1060 y 620 cm^{-1} como vibraciones de SO_4^{2-} residual. (Shengtao et al., 2011; Țucureanu et al., 2016)

1.2.3. Análisis termogravimétrico (ATG)

Se realizó el análisis termogravimétrico (ATG), en el cual las muestras fueron sometidas a una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 600°C . La temperatura límite es de 600°C ya que a temperaturas superiores se favorece el proceso de reordenamiento estructural (Dimovski et al., 2004). La pérdida de masa relativa a los grupos que funcionalizan el material carbonoso ocurre por debajo de 600°C .

En la **Figura III-3** se compara la pérdida de peso entre ambas muestras, además de organizarse los valores de pérdida de masa respectivos en la **Tabla III - 2**. Se observa que la pérdida de masa en ambas es muy pequeña. En la muestra de grafito se observa una pérdida próxima de $0,4\%$ que se sitúa dentro del error de la medida del equipo, indicando que no hay grupos funcionales entre las láminas de grafito. En FTIR hemos podido ver la presencia de H_2O en el material. En el caso de la muestra **GExp** se observa una pérdida ligeramente mayor correspondiente a agua, grupos SO_4^{2-} .

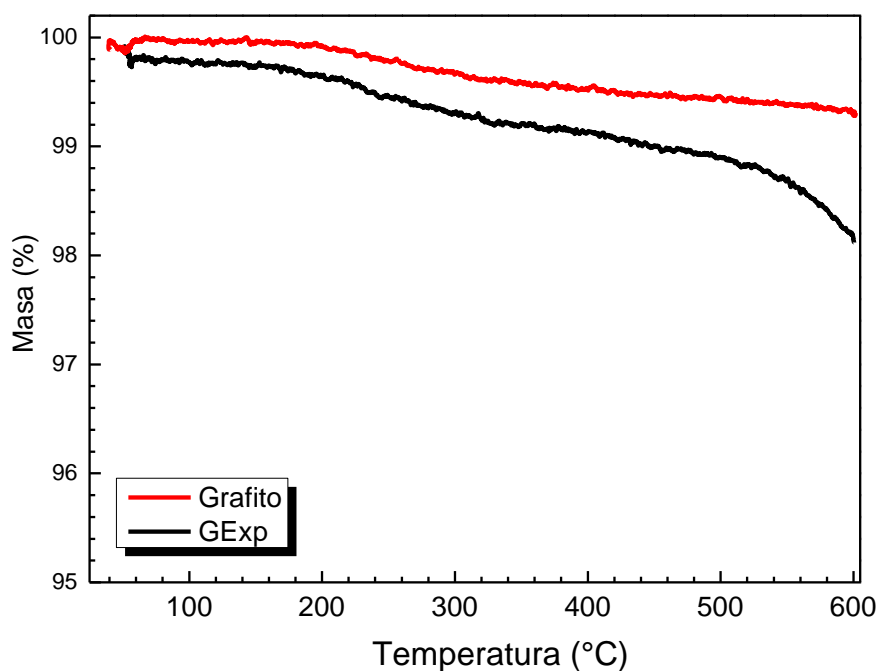


Figura III - 3. Perfiles ATG de la muestra de referencia de grafito (**rojo**) y **GExp** (**negro**), para una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, de 50 a 600°C .

Por tanto, la variación de masa se debe a que el calentamiento produce la eliminación de SO_4^{2-} que estaba dentro de las láminas.

Tabla III - 2. Valores ATG de pérdida de masa para los rangos de temperatura establecidos.

% Masa		Grafito	GExp
T (°C)	50-100	0,04	0,23
	100-600	0,63	1,65

2 Materiales bidimensionales basados en MnO_2

2.1 - Procedimiento experimental

Con el objetivo de obtener las diferentes fases cristalinas de MnO_2 y con diferente morfología, la síntesis se ha realizado aplicando diferentes métodos que se detallan a continuación. Todos los métodos ensayados y los reactivos de partida son económicos y se realizan en condiciones fácilmente escalables.

2.1.1. Método Sol-Gel

Mediante síntesis sol-gel, se obtuvo la fase laminar δ - MnO_2 por adición gota a gota de 50mL (0.45 M) de etilenglicol (EG) sobre una disolución de $KMnO_4$ (50 mL, 0.29 M) (Almodóvar et al. 2020). Se mantuvo en agitación magnética durante todo el proceso de mezclado de las disoluciones. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, se observa un aumento de la temperatura además de un cambio de color de violeta a marrón. Este cambio es indicativo de que se está produciendo la reducción del manganeso. Durante este proceso, el EG promueve la formación de un gel por reducción del anión MnO_4^- . La matriz del gel se encuentra formada por una matriz de MnO_x interconectados, además de restos de EG. (Witzemann, 1915)

La mezcla se dejó en agitación y a 60 °C durante 12 horas. Durante ese periodo, el

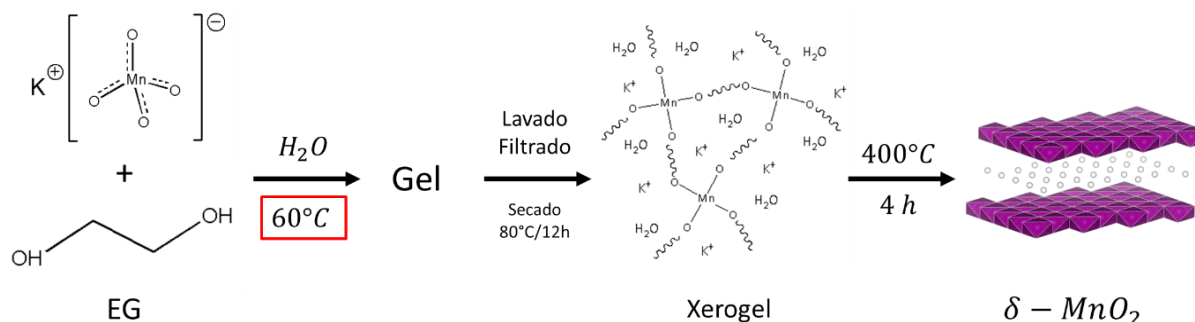


Figura III - 4. Esquema del proceso de síntesis mediante sol-gel para la obtención de un MnO_2 laminar.

disolvente se evaporó y quedó un sólido fangoso (xerogel). El sólido se filtró y lavó con abundante agua hasta $pH=7$. Se dejó secando a 80 °C en estufa durante 12 horas. El producto obtenido fue llamado **SG60**.(Ching et al. 1995; Ching et al. 1997)

El sólido, limpio de restos orgánicos y seco, fue llevado a un horno para un tratamiento al aire a 400 °C durante 4 horas. El producto obtenido fue llamado **SG60-4**, con un rendimiento del 67 %.

2.1.2. Reducción Térmica

Mediante tratamiento térmico al aire de $KMnO_4$ se obtuvo la fase laminar δ - MnO_2 . Para ello se introdujo 0.5 g (79.02 mol) $KMnO_4$ molido en un crisol de porcelana y se llevó a las

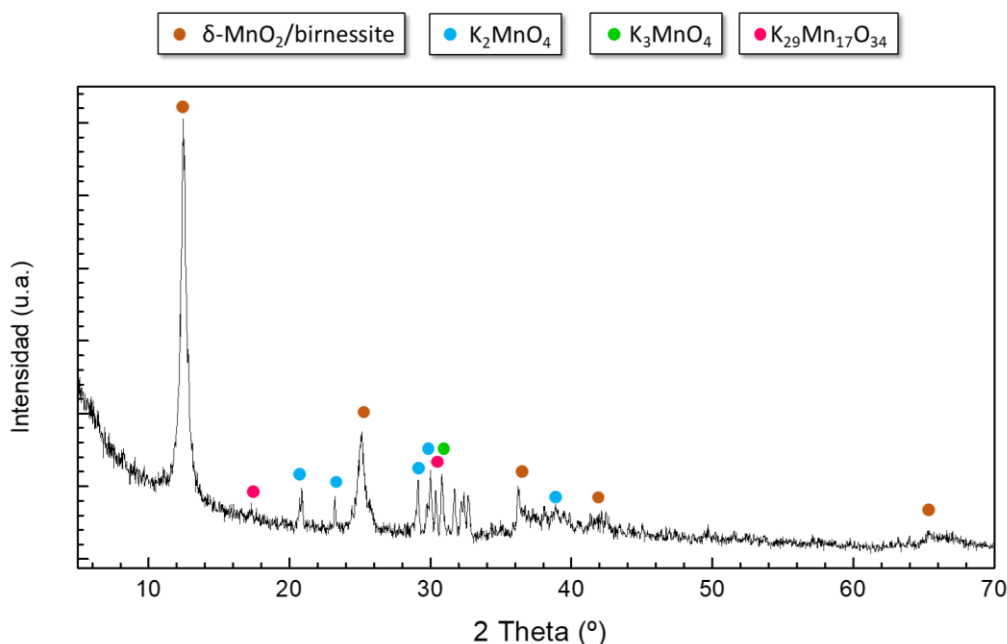


Figura III - 5. Diffractograma del producto directo de KMnO_4 tratado a 400°C , sin lavado y filtrado.

temperaturas de 400 , 600 y 800°C durante 6 horas con una rampa de calentamiento y enfriamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. El producto obtenido se caracterizó mediante DRX (**Figura III - 5**) y se observaron los máximos característicos de las fases K_2MnO_4 , K_3MnO_4 y $\delta\text{-MnO}_2$ (Herbstein et al. 1971). Como las dos fases de manganato de potasio son solubles en H_2O , para eliminarlas se lavaron las muestras con abundante agua. El producto obtenido se filtró hasta $\text{pH}=7$ de las aguas de lavado. Se pudo observar en las aguas madres coloraciones azuladas y rojizas debidas a la presencia de K_2MnO_4 y K_3MnO_4 , respectivamente. (Gaillot et al., 2004)

El producto lavado se llevó a 80°C en estufa durante 12 horas. Los productos fueron llamados **KMn4**, **KMn6** y **KMn8** para las muestras tratadas a 400 , 600 y 800°C , respectivamente. (Giraldo et al., 2022) Se obtuvieron rendimientos de 57 , 64 y 72% , respectivamente.

2.1.3. Síntesis Hidrotermal

Se introdujo en un reactor de teflón una disolución de $0,3\text{ M}$ de KMnO_4 , volumen limitado a 30 mL por el tamaño del reactor. El reactor se introdujo en una camisa de acero para favorecer el aumento de presión en el sistema y se calienta a diferentes temperaturas durante 24 horas en estufa.

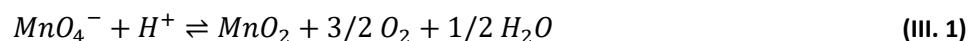
Las temperaturas seleccionadas son 120 , 140 , 180 , 200 y 220°C . Los productos obtenidos después de filtrar y calentar el sólido a 80°C los identificaremos a lo largo de toda la memoria como **HKMn12**, **HKMn14**, **HKMn18**, **HKMn20** y **HKMn22**, respectivamente. Cabe destacar, que se observó que el incremento de la temperatura favorece la precipitación y cristalización de la fase laminar, la reacción que tiene lugar se presenta en la **Reacción III.1**. Se

pudo observar que, al incrementar la temperatura en las mismas condiciones de síntesis, se obtuvo de forma gradual mayor cantidad de sólido. En general, el rendimiento del proceso es bajo y tan solo cuando aumentamos la temperatura hasta 220 °C, el rendimiento es del 33 %.

Con objeto de analizar la influencia de una elevada concentración de iones K^+ en el medio de reacción, se ha realizado la síntesis en presencia de un exceso de K^+ , a una temperatura de 200 °C. Para ello en un reactor de teflón de 30 mL se llenó con una mezcla de disoluciones de $KMnO_4$ (0.4 M) y KNO_3 (0.2 M). Basándonos en el trabajo de Duan et al. (2012), el objetivo de la síntesis es favorecer la cristalización de la fase laminar en presencia de un exceso de potasio en el medio. En ese trabajo se comparan los productos de reducciones hidrotermales a diferentes concentraciones y temperaturas, dejando clara la importancia de la presencia de K^+ en el medio para favorecer la cristalización de las fases α , β y δ de MnO_2 .

El reactor de teflón con la disolución se llevó a 200 °C durante 24 horas, y el producto se identificó como **HN-K**. El rendimiento de la síntesis fue mejorado, y se alcanzó un valor de 71 %.

En ambos casos la reacción que tuvo lugar fue:



Como en el medio hay iones K^+ , y el MnO_2 , como se comentará después, es un compuesto laminar. Al aumentar la presión en el reactor del autoclave, existe mayor facilidad a que los iones K^+ se intercalen entre las láminas y por ello se favorezca la formación de K_xMnO_2 .

2.2 - Caracterización estructural

2.2.1. Difracción de Rayos X de Polvo (DRX)

La identificación de los productos obtenidos se llevó a cabo mediante la difracción de rayos X (DRX), aplicando las condiciones experimentales que se describen en el **Capítulo II** de la presente memoria.

En la **Figura III - 6** se presentan los difractogramas obtenidos de los productos obtenidos por vía sol-gel antes (**SG60**) y después (**SG60-4**) de calentar a 400 °C. Se observa que el producto previo a la calcinación presenta máximos anchos de baja intensidad centrados en ~ 37 y ~ 66 °. La presencia de estos máximos indica la presencia de orden a corto alcance dentro del gel. Posiblemente debido a la reducción parcial del manganeso junto a otros residuos.

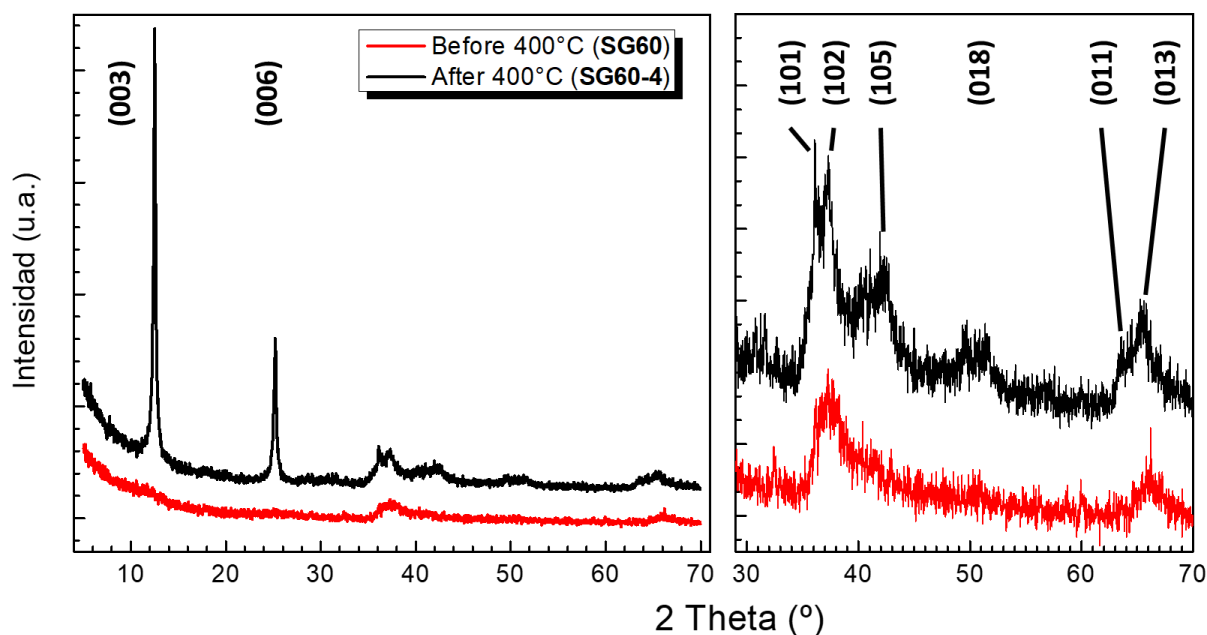


Figura III - 6. Difractograma de las muestras obtenidas vía sol-gel **SG60** (rojo) y **SG60-4** (negro) correspondientes a antes y después de calcinar a 400°C, respectivamente.

Tras la calcinación a 400 °C (**SG60-4**), los máximos anchos se resuelven y se pueden observar dos máximos más estrechos e intensos, característicos de la fase laminar δ - K_xMnO_2 . En la región a altos ángulos ($30 < 2\theta < 70$) se puede identificar cuatro máximos localizados a 36, 37, 42, 50 y 65 °, los cuales se relacionan con una mayor presencia de la fase con simetría romboédrica (ICSD 81367). Se puede observar cómo estos máximos se presentan con anchura y poca definición, lo cual puede ser indicativo de una mezcla de fases laminares, además de muestras con bajo orden cristalino o de tamaño nanométrico. (Whittingham, 1996; Almodóvar et al., 2020)

En la **Figura III - 7** se han recogido los difractogramas de las muestras obtenidas por el método de reducción térmica del $KMnO_4$ al aire, que hemos identificado como **KMn4**, **KMn6** y **KMn8**. En todas las muestras se ha podido observar los máximos característicos de la fase laminar δ - MnO_2 . Como en el sólido anterior aparecen los máximos centrados en 12,38° (7.14 Å) y 24,91° (3.57 Å). La muestra **KMn4** se identificó como una fase laminar turbostrática en el cual se identificaron los planos (001) y (002). A ángulos más altos, ~36 ° (2.4 Å) aparece otro máximo de menor intensidad y bastante anchos indicativos de que en la fase turbostrática laminar hay un mayor grado de desorden estructural o de un carácter nanométrico. (Villalobos et al., 2006)

En el diagrama de la muestra **KMn6**, los máximos (00 l) están mejor resueltos y son más estrechos, indicando un mayor grado de orden y de cristalinidad del compuesto. Por otro lado, **KMn6** presenta una mezcla de fases, hay máximos que se corresponden a una fase K_xMnO_2 con simetría monoclinica (ICSD 68918) (Lanson et al. 2005) y otros con una fase con simetría

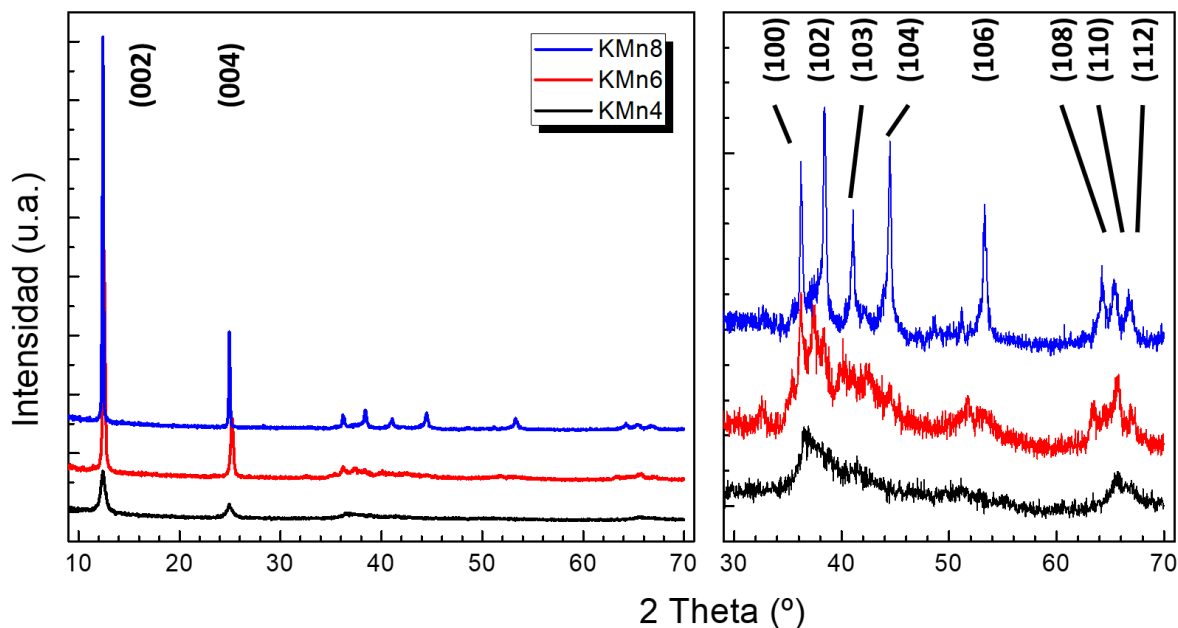


Figura III - 7. Difractograma de las muestras obtenidas por reducción térmica: **KMn4 (negro)**, **KMn6 (rojo)** y **KMn8 (azul)**, para las temperaturas de 400, 600 y 800°C, respectivamente.

hexagonal (ICSD 55411) (Gaillot et al., 2003). La muestra **KMn8** posee una mayor cristalinidad, el cual se ve reflejado en una mayor definición de todos los máximos. Dichos máximos los identificamos como perteneciente a la fase con simetría hexagonal δ - K_x MnO₂ (ICSD 55411) (Gaillot et al., 2003). Esta evolución con la temperatura es consistente con lo descrito en la literatura (Gaillot et al., 2004) y nos ha permitido obtener fases laminares con distinto grado de cristalinidad y estructura. (Lanson et al. 2007)

En la **Figura III - 8** se muestran los difractogramas de los productos obtenidos mediante síntesis hidrotermal por reducción de KMnO₄. Se puede observar cómo existe una tendencia a favorecer la cristalización de la fase laminar a medida que aumenta la temperatura del reactor. En las muestras tratadas a 120 y 140 °C, **HKMn12** y **HKMn14** respectivamente, se observan máximos anchos localizados a ~12 ° (7.37 Å) y ~25 ° (2.43 Å). Al aumentar la temperatura por encima de 180 °C, se observa un aumento en las intensidades y una disminución de la anchura a media altura de los máximos (00*l*), indicando un mayor carácter cristalino de la muestra.

Por otro lado, en todas las muestras tratadas a temperaturas superiores a 180°C se pueden apreciar los máximos de baja intensidad en la región de altos ángulos, desde 35 hasta 70° de 2θ, y que son característicos de las diferentes simetrías cristalinas que pueden presentar las fases MnO₂. En el perfil de **HKMn22** se identificó como una fase laminar con simetría romboédrica K_x MnO₂ (ICSD 81367). (Bruno; Lanson, Drits, & Gaillot, 2007; Leibniz, 2020)

En la **Figura III - 9** se muestra el difractograma obtenido mediante la síntesis hidrotermal con exceso de K⁺ en el medio (**HN-K**). El perfil de difracción obtenido presenta máximos de

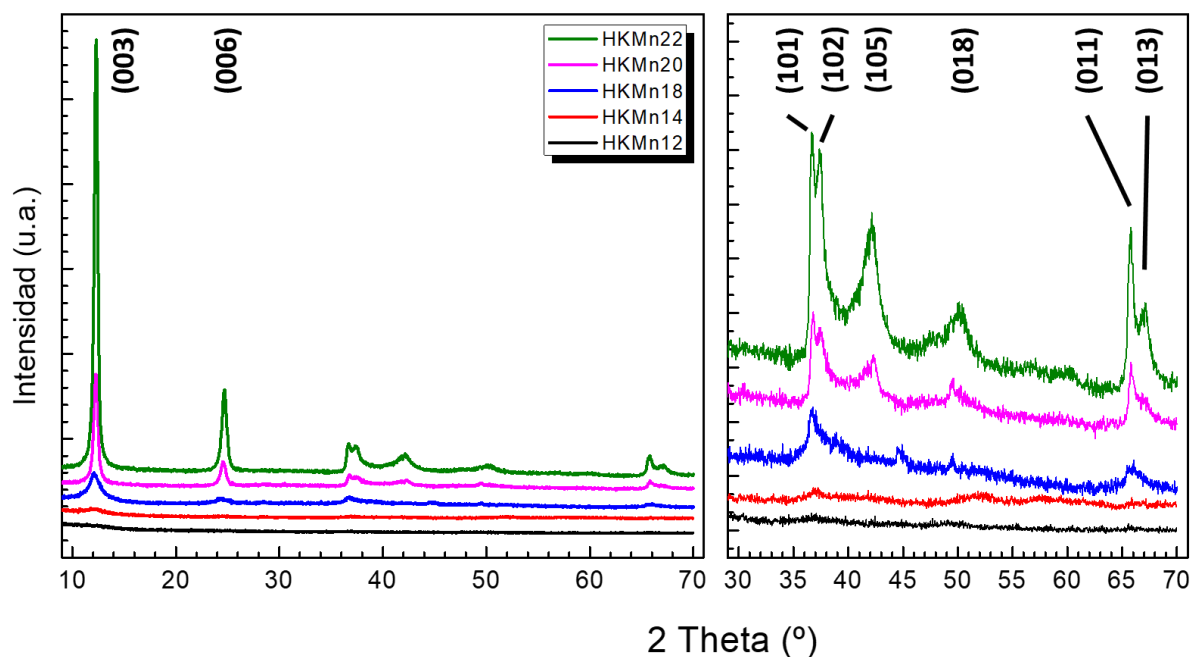


Figura III - 8. Difractograma de las muestras obtenidas por reducción en condiciones hidrotermales: **HKMn12** (negro), **HKMn14** (rojo), **HKMn18** (azul), **HKMn20** (magenta) y **HKMn22** (verde), para las temperaturas de 120, 140, 180, 200 y 220°C, respectivamente.

difracción similares a las observados en el derivado **HKMn22**. Cabe destacar que el producto sintetizado con exceso de K^+ (**HN-K**) ha necesitado una menor temperatura que el producto sin exceso (**HKMn22**), indicando una fuerte influencia del contenido de K^+ en el medio de reacción. En la birnesita, el K^+ se encuentra situado en el espacio interlamilar, por lo que un aumento de este catión favorece la estabilización y cristalización de la fase a menor temperatura.

En la **Figura III - 10** se muestran los difractogramas de las muestras más representativas y se observa que en todos ellos aparecen las reflexiones a 2θ de $\sim 12.4^\circ$ (7.1 \AA) y $\sim 24.9^\circ$ (3.6 \AA), que se corresponden a las reflexiones $(00l)$, características de las estructuras laminares birnesita. Sin embargo, para los valores de 2θ entre 30° y 70° el número de reflexiones, la posición, la anchura y la intensidad relativa es muy diferente para cada fase obtenida. Para la muestra **KMn4** aparecen los picos anchos con perfil asimétrico y característicos de una dispersión difusiva y que se relaciona directamente con un desorden turbostrático. Es decir, existe interestratificación de diferentes tipos de simetrías laminares y defectos de apilamiento. Así en el modelo de difracción para este compuesto aparecen las bandas de difracción 20,11 y 31,02 a valores de 2θ próximos a $\sim 36.5^\circ$ (2.5 \AA) y $\sim 65.5^\circ$ (1.4 \AA). (Lanson et al. 2007)

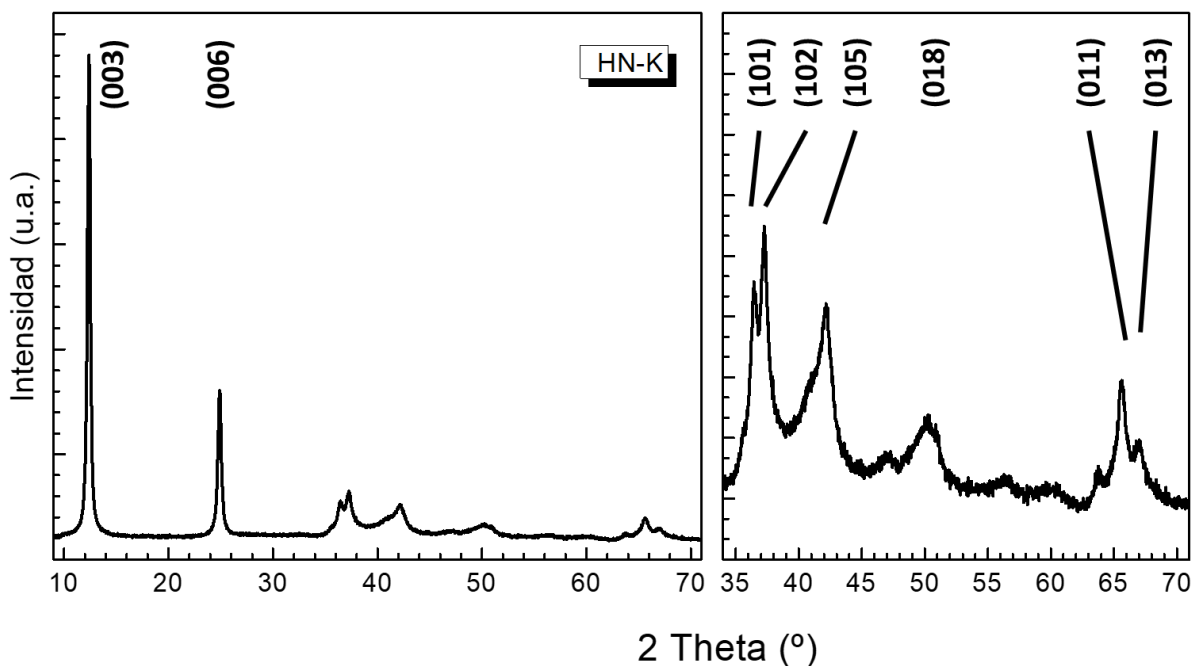


Figura III - 9. Difractograma de la muestra obtenida en condiciones hidrotermales **HN-K** a 200°C, con exceso de K^+ en el medio.

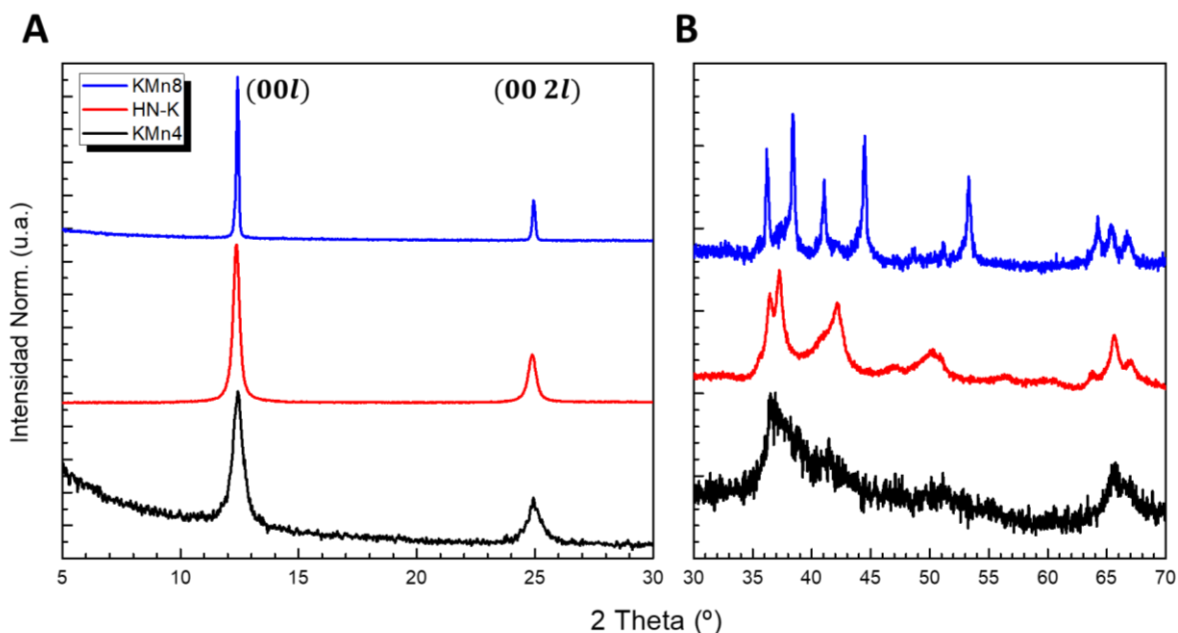


Figura III - 10. Difractogramas de las muestras características: **KMn4**, **HN-K** y **KMn8**. Para los rangos 2θ de **(A)** 5 a 35 ° normalizados respecto a (001) , y **(B)** de 30 a 70 ° normalizados según la reflexión más intensa.

Con objeto de estudiar y analizar los parámetros cristalográficos propios de las distintas muestras obtenidas por los distintos métodos de síntesis, se realizó un ajuste y un refinamiento de los difractogramas (LeBail et al. 1988; Rietveld 1969). En la **Figura III - 11** se presentan los perfiles de difracción observados y calculados, así como la diferencia entre ambos además de las posiciones de las reflexiones permitidas en el grupo espacial (barras verdes). En la **Tabla III - 3** se indican los datos cristalográficos, así como los índices de acuerdo obtenidos en los refinamientos de dos muestras: la fase **KMn8** con simetría hexagonal, y la fase **HKMn22** con simetría romboédrica. La fase **SG60-4** presenta un perfil de DRX muy similar a **HKMn22**. No obstante, debido a la menor cristalinidad de la muestra, los resultados obtenidos en el refinamiento no fueron concluyentes. Sin embargo, sí se pudo apreciar un mayor acuerdo en el refinamiento cuando se tomó como modelo de partida el propuesto por Post et al.(1990). En este caso, la simetría del compuesto es monoclinica, cristaliza en el grupo de simetría $C 2/m$ y los parámetros son: $a (\text{Å}) = 5.032(6)$, $b (\text{Å}) = 2.86(1)$, $c (\text{Å}) = 7.219(1)$, $\beta (^{\circ}) = 101.4$.

Según los valores obtenidos en los ajustes podemos concluir que hemos obtenidos fases puras de $\delta\text{-K}_x\text{MnO}_2$, todas ellas son politipos laminares y presentan diferentes simetrías

Tabla III - 3. Datos cristalográficos de los distintos refinamientos DRX realizados a las muestras.

Muestra	KMn8	HKMn22
Grupo espacial	$P 6_3/m m c (194)$	$R -3 m (166)$
Sistema Cristalino	Hexagonal	Romboédrico
a (Å)	2,866	2,856
b (Å)	2,866	2,856
c (Å)	14,304	21,62
$\alpha (^{\circ})$	90,00	90,00
$\beta (^{\circ})$	90,00	90,00
$\gamma (^{\circ})$	120,00	120,00
V (Å³)	101,7	152,8
R_p (%)	23,9	18,8
R_{wp} (%)	25,4	20,5
R_{Bragg} (%)	7,01	4,8

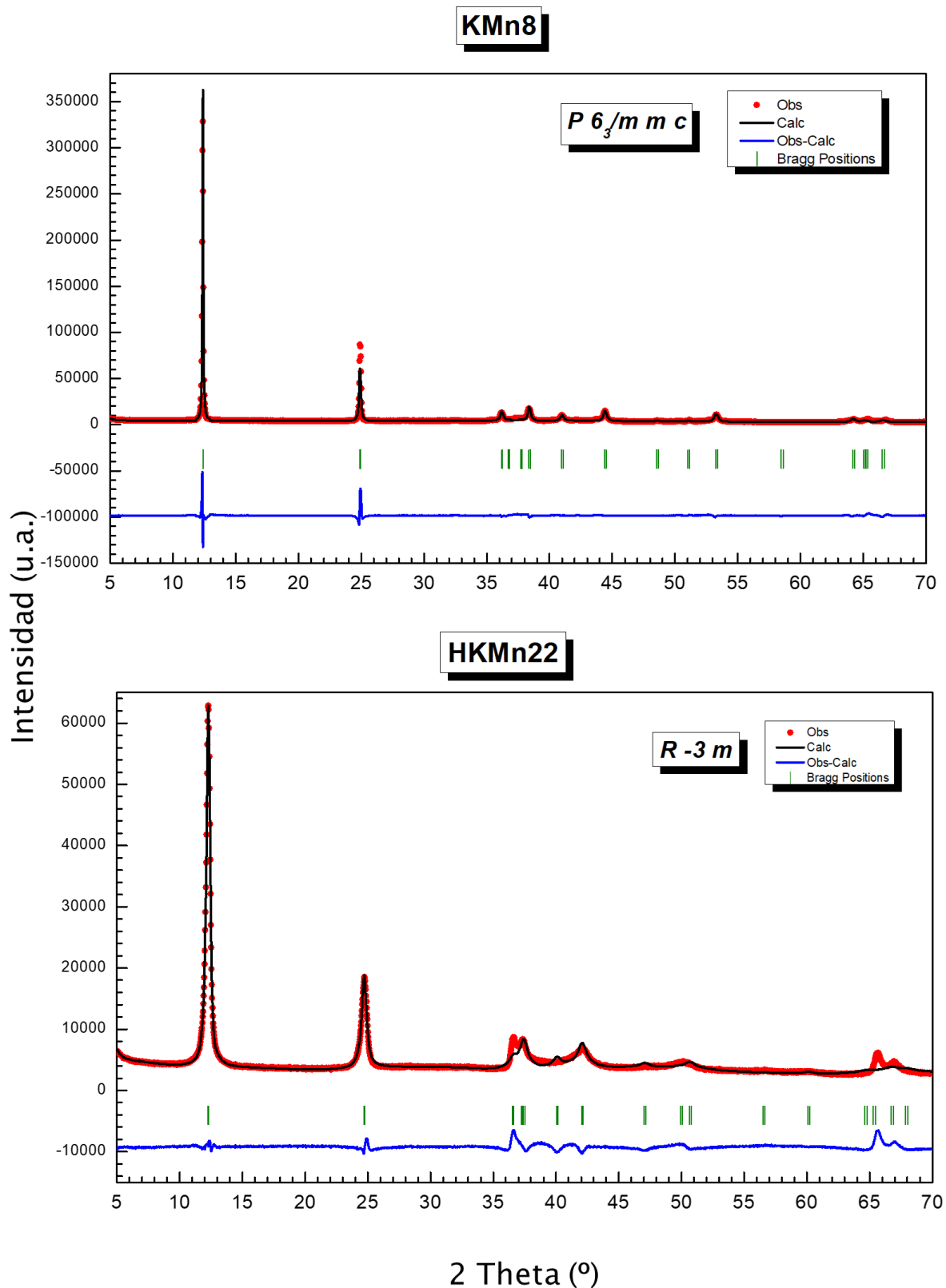


Figura III - 11. Difractogramas ajustados de las muestras laminares δ - K_x MnO₂ con simetría hexagonal (KMn8) y romboédrica (HKMn22).

cristalinas. Las muestras **KMn8** y **HKMn22** fueron refinadas estructuralmente se pudieron identificar con los sistemas cristalinos hexagonal y romboédrico (con ejes hexagonales), respectivamente. Estas muestras constituyen un ejemplo representativo de los diferentes tipos de empaquetamientos de 2 (**KMn8**) y 3 (**HKMn22**) láminas de octaedros MnO_6 compartiendo aristas.

Estas diferencias estructurales son debidas a las diferencias en el número de vacantes catiónicas de las posiciones octaédricas y a la presencia de Mn^{III} y Mn^{IV} , el efecto Jahn-Teller debido a la heterovalencia del Mn que permite la estabilización de octaedros MnO_6 en el espacio interlaminar compartiendo 3 O^{2-} con la vacante adyacente y coordinados con 3 H_2O intersticiales (Zhu et al., 2022). Se esta manera se favorecen los distintos apilamientos entre las láminas facilitando coordinaciones octaédricas o de prisma trigonal de los cationes K^+ interlaminares.

Teniendo en cuenta los aspectos a considerar, Drits et al. (2007) desarrollaron modelos que se ajustan a las distintas birnesitas encontradas en la naturaleza y a las fases de MnO_2 sintetizadas por diferentes vías. Teniendo en cuenta la nomenclatura de los diferentes modelos, las posiciones no equivalentes de O^{2-} se asignan a las letras mayúsculas (A, B y C), las posiciones catiónicas de Mn con letras minúsculas (a, b y c). De esa manera, la muestra **SG60-4** puede corresponder al politipo $1H$ con secuencia $AbC AbC$, correspondiente a un empaquetamiento de una lámina por celda. La muestra hexagonal **KMn8** corresponde al politipo $2H_1$ con secuencia $AbC CbA AbC$, correspondiente a un empaquetamiento de dos láminas por celda. Finalmente, la muestra romboédrica **HKMn22** corresponde al politipo $3R_1$ con secuencia $AbC CaB BcA AbC$, empaquetando tres láminas por celda. Los empaquetamientos se han representado en la **Figura III - 12**.

Podemos concluir, que se han obtenido diferentes simetrías de la fase laminar δ - K_xMnO_2 mediante diferentes rutas de síntesis. Cabe destacar que las muestras obtenidas por métodos húmedos (**SG60-4**, **HKMn22** y **HN-K**) presentan fase laminar con simetría romboédrica, la cual está formada por el empaquetamiento de 3 láminas de octaedros MnO_6 . Por otro lado, se ha podido observar que los derivados obtenidos mediante métodos hidrotermales presentan una cristalinidad que se favorece al someter el reactor a temperaturas más elevadas. Otro factor que también afecta tanto al rendimiento como a la cristalinidad del compuesto obtenido es el contenido de K^+ . Así, el exceso de este catión y la temperatura de trabajo permite obtener un sólido cristalino con un aumento en el rendimiento del proceso de síntesis. En el caso de **SG60-4** se pudo observar la presencia de máximos coherentes con una simetría monoclinica, que se caracteriza por presentar una lámina de octaedros, característica de estructuras muy desordenadas. De manera similar, en el caso de las muestras obtenidas por reducción térmica (**KMn4**, **KMn6** y **KMn8**) se ha observado una evolución desde una simetría turbostrática a una hexagonal, la cual está formada por el empaquetamiento de 2 láminas de octaedros MnO_6 , al aumentar la temperatura de trabajo.

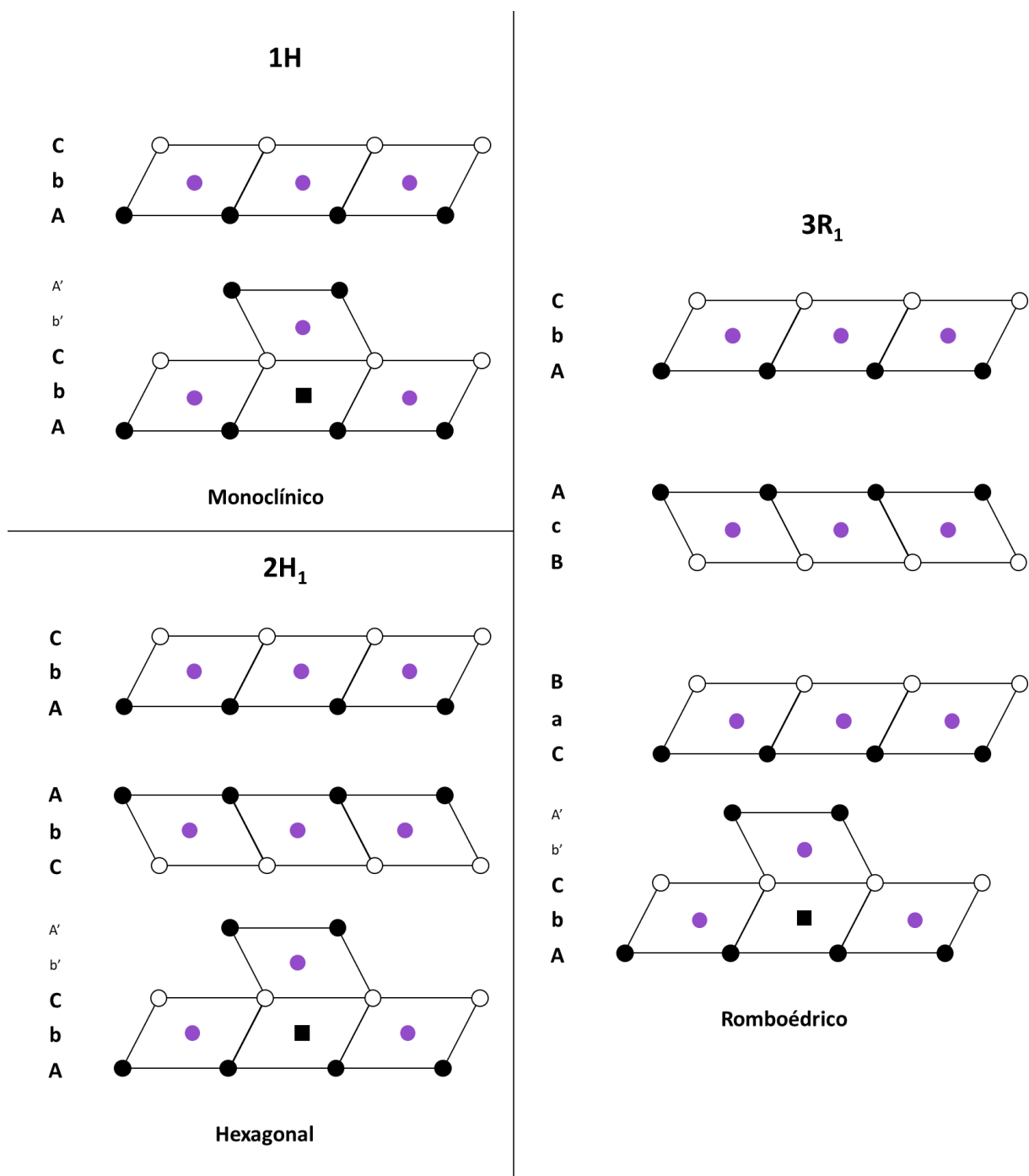


Figura III - 12. Esquemas de los modelos estructurales a lo largo del eje **b** para los politipos de binesta según su apilamiento y simulación de vacantes: **1H**, **2H₂** y **3R₁**. Simbología: círculos blancos y negros indican posiciones de O²⁻, círculos morados indican posiciones de Mn^{III/IV}, y los cuadrados indican posibles vacantes por la presencia de Mn^{III}.

2.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se realizaron los espectros de las muestras laminares con el objetivo de determinar la presencia de grupos funcionales, residuos orgánicos y diferencias en las vibraciones Mn-O. En la **Figura III - 13** se presentan los espectros de las muestras **SG60** y **SG60-4** y en los que se aprecia que

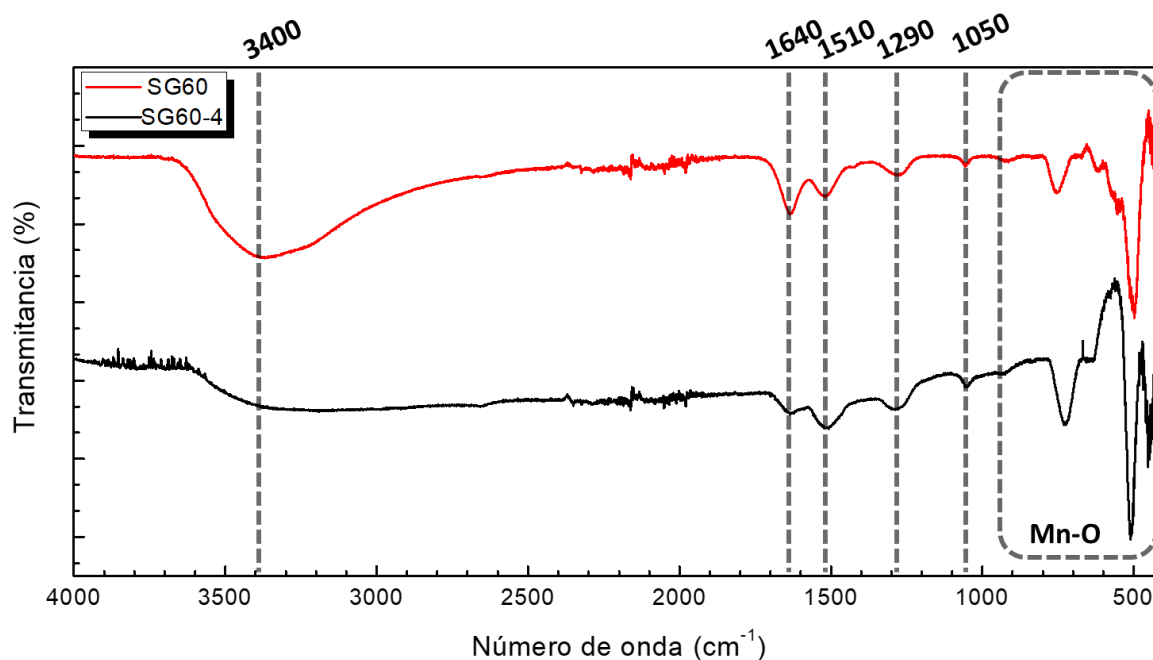


Figura III - 13. Espectro FTIR (4000-400 cm^{-1}) de los productos sol-gel **SG60** (rojo) y **SG60-4** (negro) correspondientes a antes y después de calcinar a 400°C, respectivamente.

la diferencia más significativa está relacionada con las bandas debidas a flexiones y tensiones de grupos OH y moléculas de H_2O a ~ 3400 , 1640, 1510 y 1290 cm^{-1} (Ling et al., 2017; Liu et al., 2019), además de vibraciones OH superficiales a 1050 cm^{-1} (Feng et al., 1998). Estas señales son coherentes con la formación de un gel hidratado en el cual los grupos OH y las moléculas de H_2O se encuentran en gran cantidad y en diferentes entornos. En la muestra **SG60-4** se observan las mismas señales, pero con menor intensidad, coherente con el menor contenido de H_2O , después del proceso de calcinación. (Potter et al., 1979).

Las vibraciones relacionadas con los enlaces Mn-O se encuentran en la región 1000-400 cm^{-1} que en ambos derivados presentan características similares. En la muestra **SG60-4**, se observa como las señales centradas a 720 y 510 cm^{-1} , se resuelven con menor anchura. Este cambio es indicativo de que el entorno de los octaedros MO_6 es similar en toda la muestra, y es coherente con un mayor orden a corto alcance en la red. (Ling et al., 2017) Dichas bandas más estrechas e intensas son indicativas de un mayor ordenamiento de los octaedros MO_6 en la estructura.

En la **Figura III - 14** se pueden observar los espectros FTIR de las muestras más significativas: **SG60-4**, **KMn4**, **KMn8**, **HKMn22** y **HN-K**. En la zona 4000-2000 cm^{-1} , se observan las vibraciones correspondientes a las flexiones y estiramientos de los enlaces OH/ H_2O , además de H_2O absorbida (Potter et al. 1979). Entre las diferentes muestras, tan solo se aprecian sutiles diferencias, en la literatura (Ling et al., 2017) se indica que la aparición de bandas estrechas en esta zona se relaciona con que las moléculas de H_2O estén relativamente ordenadas en la estructura. Sin embargo, en todas las muestras se observan bandas anchas

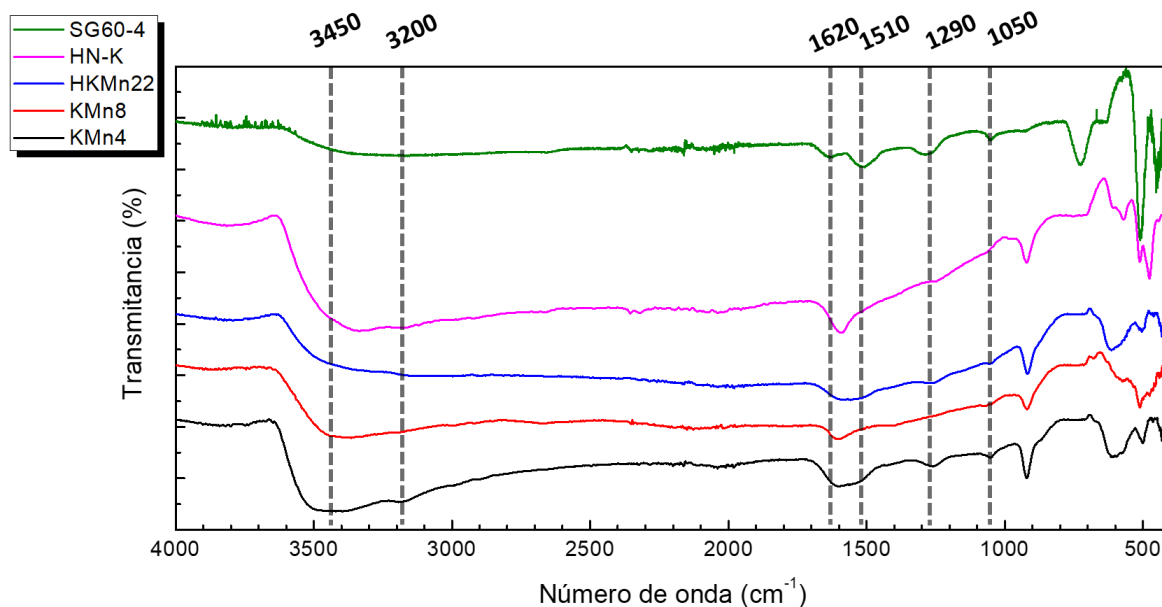


Figura III - 14. Espectro FTIR (4000-400 cm^{-1}) de las muestras **SG60-4** (verde), **KMn4** (negro), **KMn8** (rojo), **HKMn22** (azul) y **HN-K** (magenta).

(3600-3100 cm^{-1}), y en los derivados **KMn4** y **HN-K** se aprecia un pequeño hombro (3200 cm^{-1}) que se podría asociar con algún tipo de orden. En la región 2000-1000 cm^{-1} , se muestran las absorciones a ~ 1620 , ~ 1510 y ~ 1290 cm^{-1} asociadas a flexiones OH/ H_2O . También tenemos que considerar que las vibraciones de las moléculas de H_2O en el espacio interlaminar será diferente en función de si dichas moléculas se encuentran libres o interactuando con cationes Mn^{III} , que han generado una posición vacante en las láminas de octaedros MnO_6 (ver **Figura III - 12**). Según los cálculos teóricos realizados por Ling et al. (2017), en los espectros IR simulados, cuando en las láminas de los octaedros de Mn aparecen posiciones vacantes deberían aparecer 4 bandas distinguibles en la región de 1660 a 1500 cm^{-1} . Sin embargo, cuando no hay posiciones vacantes solo deberían aparecer 2 bandas, es decir, no hay moléculas de H_2O enlazadas a Mn^{III} . En la **Figura III - 14**, para las muestras **SG60-4**, **HKMn22** y **KMn4** se observan solo 2 bandas a ~ 1650 y ~ 1510 cm^{-1} , y para los derivados **HN-K** y **KMn8** solo se aprecia una banda a ~ 1600 cm^{-1} . Así podemos considerar que el número de vacantes octaédricas en las láminas es despreciable.

En la **Figura III - 15** se representa la región de 1000-400 cm^{-1} relacionada con las vibraciones relativas a los enlaces Mn-O. Teniendo en cuenta los cálculos vibracionales de Ling et al. (2017), en el espectro se pueden observar dos zonas: 910-760 cm^{-1} y 760-410 cm^{-1} . La zona más energética situada a 910-760 cm^{-1} presenta las vibraciones esperadas para vibraciones Mn-O adyacentes a grupos OH situados en la superficie de las partículas. En el caso de nuestras muestras, dichas vibraciones se atribuyen a la señal ~ 920 cm^{-1} , indicando una existencia de grupos OH superficiales en todas las muestras. Probablemente estas características también se puedan relacionar con las diferencias morfológicas que presentan

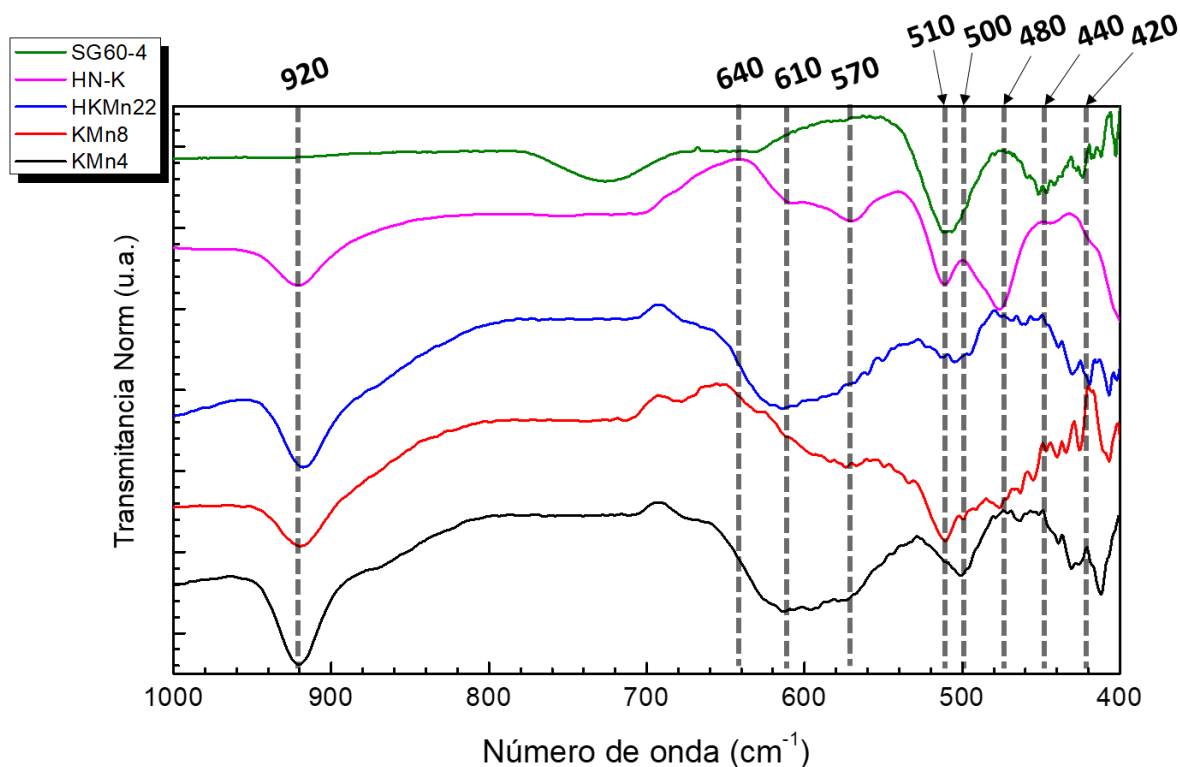


Figura III - 15. Espectro normalizado FTIR ($1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de las muestras **SG60-4** (verde), **KMn4** (negro), **KMn8** (rojo), **HKMn22** (azul) y **HN-K** (magenta).

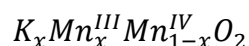
los compuestos y cómo se verá más adelante al discutir los datos obtenidos mediante microscopía electrónica (**Figura III - 20** y **Figura III - 21**).

En la zona $760\text{-}380\text{ cm}^{-1}$ se localizan las vibraciones asociadas a enlaces Mn-O internos (Julien et al. 2004; Ling et al. 2017). Como ya hemos indicado, la birnesita se produce en una gran variedad de estructuras, todas basadas en una red de láminas de octaedros MnO_6 pero que difieren en el orden del apilamiento y en el estado de oxidación del manganeso. Por lo tanto, podemos concluir que la variedad estructural también se pone de manifiesto en los espectros FTIR.

2.2.3. Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (XEDS)

Se realizaron medidas de espectroscopía de dispersión de rayos X (XEDS) a las muestras laminares $\delta\text{-K}_x\text{MnO}_2$ (**SG60-4**, **KMn4**, **KMn8** y **HKMn22**) con objeto de determinar de forma semicuantitativa las relaciones K/Mn en cada uno de los derivados. Los valores obtenidos se promediaron y se agruparon en la **Tabla III - 4**. Se puede apreciar que en todos los compuestos la cantidad de K interlaminar es muy próximo, y se sitúa en 0.2-0.3 por fórmula unidad. Los derivados que presentan un mayor contenido son los obtenidos mediante tratamiento térmico. Cabe recordar que estas fases se obtuvieron a temperaturas en las que el estado de oxidación Mn^{III} es más estable, y por ello parece retener mayor cantidad de K en el espacio interlaminar.

Teniendo en cuenta la cantidad de K por cada Mn, se ha calculado la cantidad de Mn^{III} y Mn^{IV} que las muestras deberían tener para la estequiometría:



Los valores obtenidos se indican en la **Tabla III - 4**. Se puede observar que los valores calculados de K=Mn^{III} varían dentro de los rangos 0.2-0.3, Mn^{IV} en 0.7-0.8, y el estado de oxidación (EO) promedio estimado está en el rango de 3.7 a 3.8. Se puede observar que los derivados con menor contenido de Mn^{III} corresponden a los obtenidos por vías húmedas.

Tabla III - 4. Medidas promediadas XEDS del porcentaje atómico, y del cálculo de los valores empíricos para K, Mn^{III} y Mn^{IV} y EO promedio.

Muestra	K	Mn	Total	K/Mn	K=Mn ^{III}	Mn ^{IV}	O ²⁻	EO _{Calc} (Mn)
SG60-4	16,89	83,11	100	0,20	0,20	0,80	2	3,80
KMn4	23,36	76,64	100	0,30	0,30	0,70	2	3,70
KMn8	24,92	75,08	100	0,33	0,33	0,67	2	3,67
HKMn22	18,29	81,71	100	0,22	0,22	0,78	2	3,78
HN-K	20,64	79,36	100	0,26	0,26	0,74	2	3,74

2.2.4. Análisis Termogravimétrico (ATG) y Termodifracción

Con objeto de analizar la cantidad de H₂O presente en las muestras preparadas, se realizó un estudio mediante análisis termogravimétrico (ATG). En la **Figura III - 16**, se observa el termograma obtenido de la muestra **KMn8** para el rango de temperatura 50-900 °C, así como el proceso de enfriamiento, bajo atmósfera de oxígeno. En una primera etapa hasta 100 °C, la pérdida se atribuye al H₂O de humedad y que está débilmente enlazada a la muestra. La segunda etapa finaliza a 200 °C (7.9 %). Finalmente, desde 200 hasta 600 °C se observa una tercera etapa con una pérdida de 1.5 %.

Debido a que la aparición de diferentes mesetas nos indica la formación de fases estables, y con objeto de identificar los productos sólidos formados, después del tratamiento térmico se realizó un estudio mediante termodifracción (T-DRX). En la **Figura III - 17**, se observan los difractogramas a distintas temperaturas, así como el perfil de calentamiento aplicado a la muestra.

A temperatura ambiente (25 °C) se observó la fase laminar hexagonal de partida, pero al aumentar la temperatura a 250 °C (7.9 %) se observa el desplazamiento de los máximos de difracción, indicativos de una reducción de los parámetros de red como consecuencia de la pérdida de H₂O interlaminar. El ajuste del perfil del máximo a más bajo ángulo dio un valor de 13.66 °. Este máximo es el que nos indica la distancia entre las láminas de octaedros MnO₆

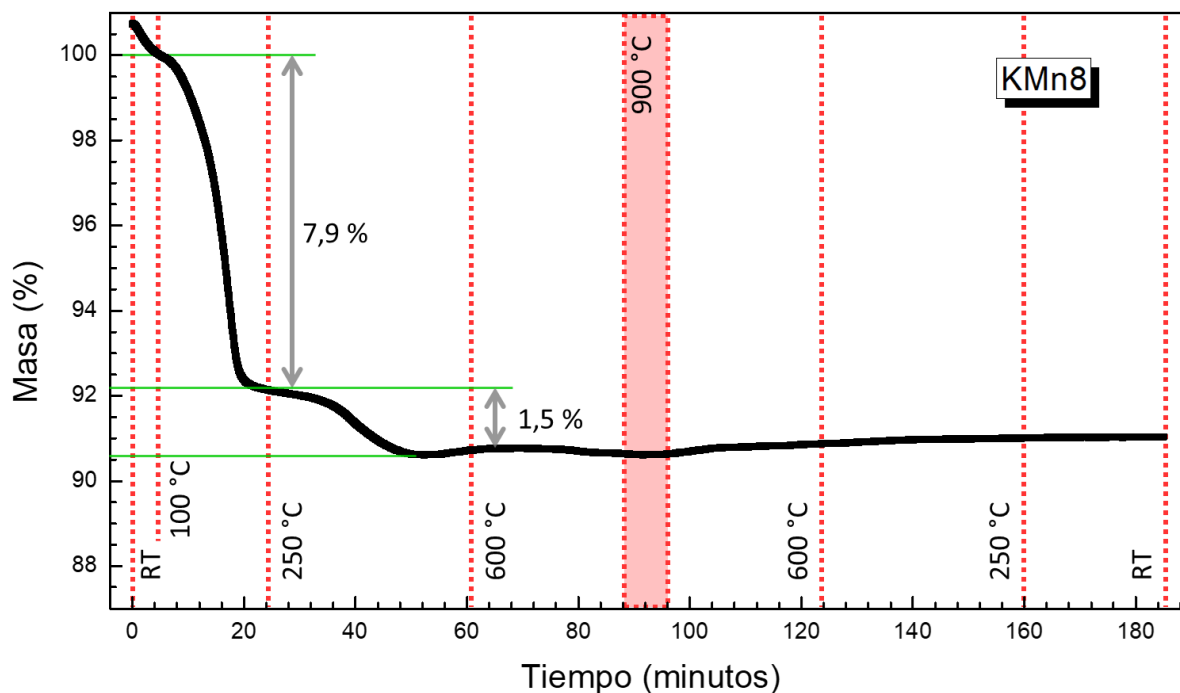


Figura III - 16. Perfil ATG de la muestra laminar **KMn8** respecto al tiempo, con las temperaturas indicadas.

que resulta ser de 6.47 Å. Al alcanzar 600 °C (1.5 %), se observa una mezcla de fases α y δ - MnO_2 y que está en buen acuerdo la literatura (Kim et al., 1999). La pérdida de peso se atribuye a la pérdida parcial de oxígeno y reducción del estado de oxidación (EO) del manganeso presente. Al aumentar a 900 °C (<1 %), se forma la fase Mn_3O_4 que coexiste con la fase α - K_xMnO_2 . En el proceso de enfriamiento no se observan pérdidas o ganancias significativas. No obstante, sí se observan cambios en la intensidad relativa de los máximos y esto parece indicar que la fase δ - K_xMnO_2 se ha transformado en la fase α - K_xMnO_2 . Finalmente, desde 600 °C hasta alcanzar temperatura ambiente, no se aprecian variaciones significativas en las intensidades de los máximos indicativo de que la relación de masas entre ambas fases se mantiene. Finalmente, al alcanzar la temperatura ambiente se produce el desplazamiento de los máximos que de nuevo aparecen a 12.5 y 25.5 °. La desaparición de los máximos En la **Figura III - 18** se representa un esquema de las transformaciones que tienen lugar.

A partir de este estudio podemos concluir que la pérdida de H_2O intralaminar tiene lugar entre 100 y 250 °C, y que este escalón es el que utilizaremos para calcular el contenido de H_2O en el espacio interlaminar. Los perfiles ATG de los distintos materiales se representaron en la **Figura III - 19**, bajo flujo de atmósfera de oxígeno.

En la **Tabla III - 5** se indican los valores de pérdida de peso obtenidos en los distintos márgenes de temperaturas, además de los valores calculados de H_2O estructural en función de la cantidad de K^+ observada en XEDS de cada muestra.

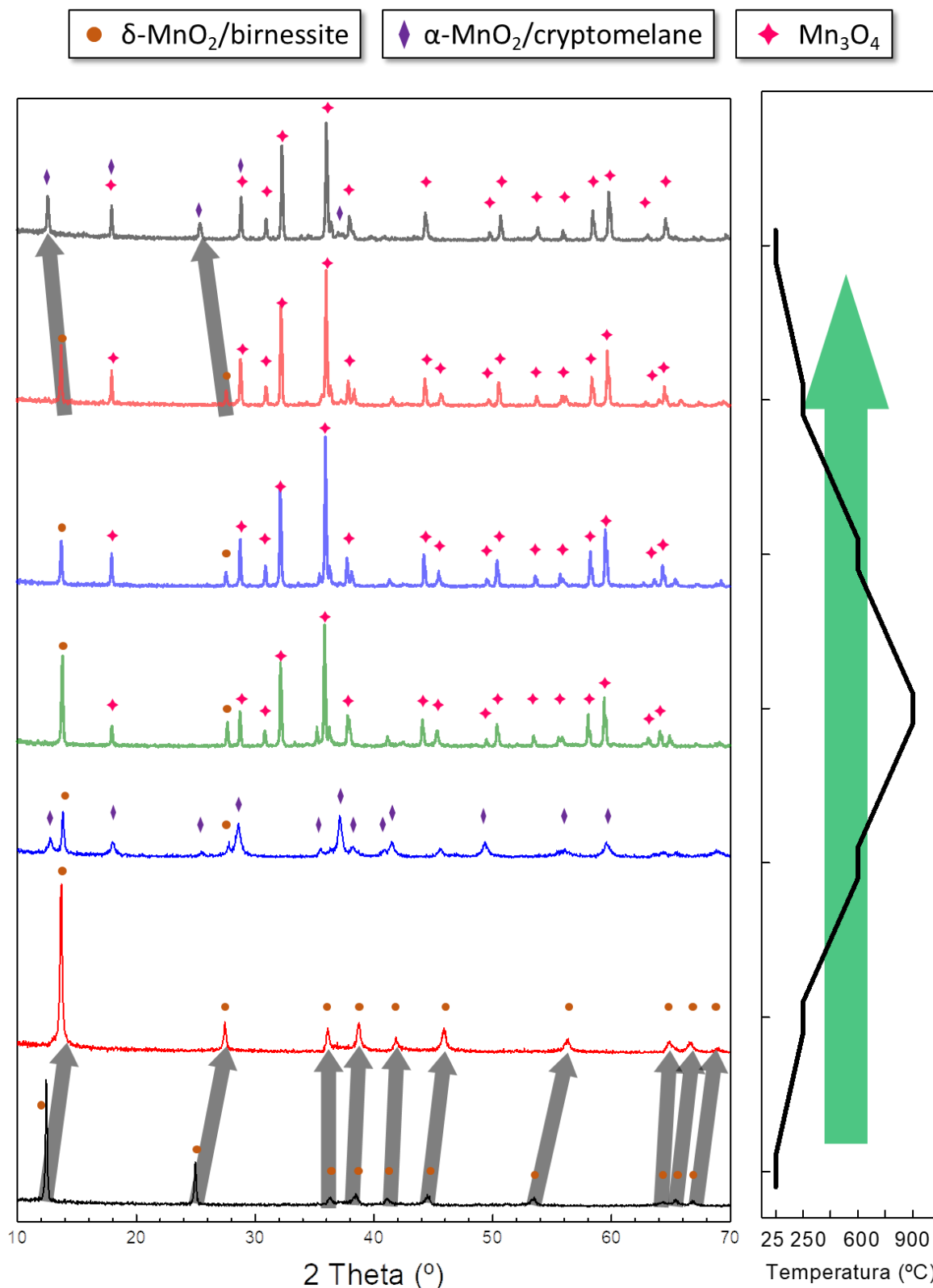


Figura III - 17. Difractogramas DRX para la muestra **KMn8** tomadas a 25, 250, 600 y 900°C según la rampa de temperatura indicada (derecha). Se han identificado las fases birnesita (**circulo**), criptomelano (**rombo**) y Mn₃O₄ (**estrella**).

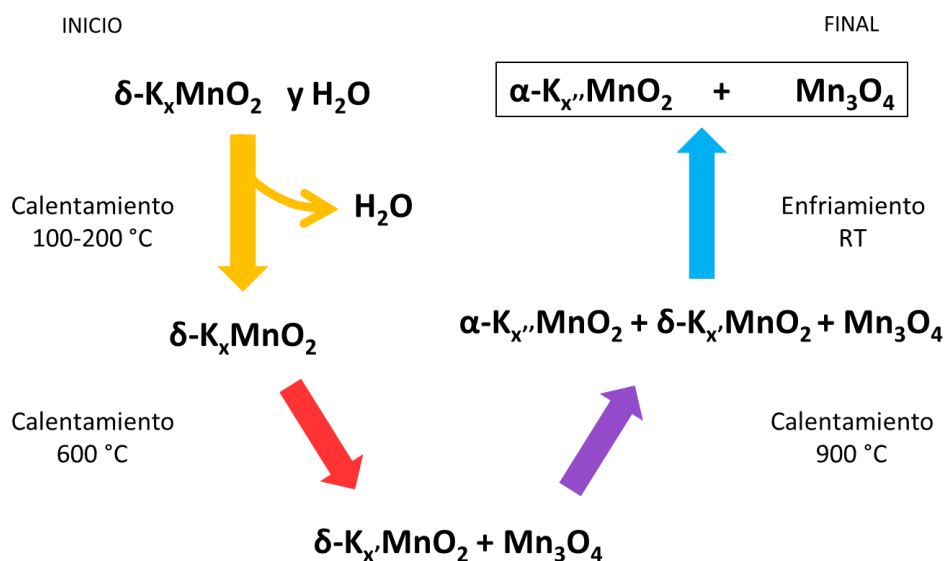


Figura III - 18. Esquema de las transformaciones observadas en la rampa de calentamiento y de enfriamiento, en el rango RT-900 °C, de la muestra **KMn8**.

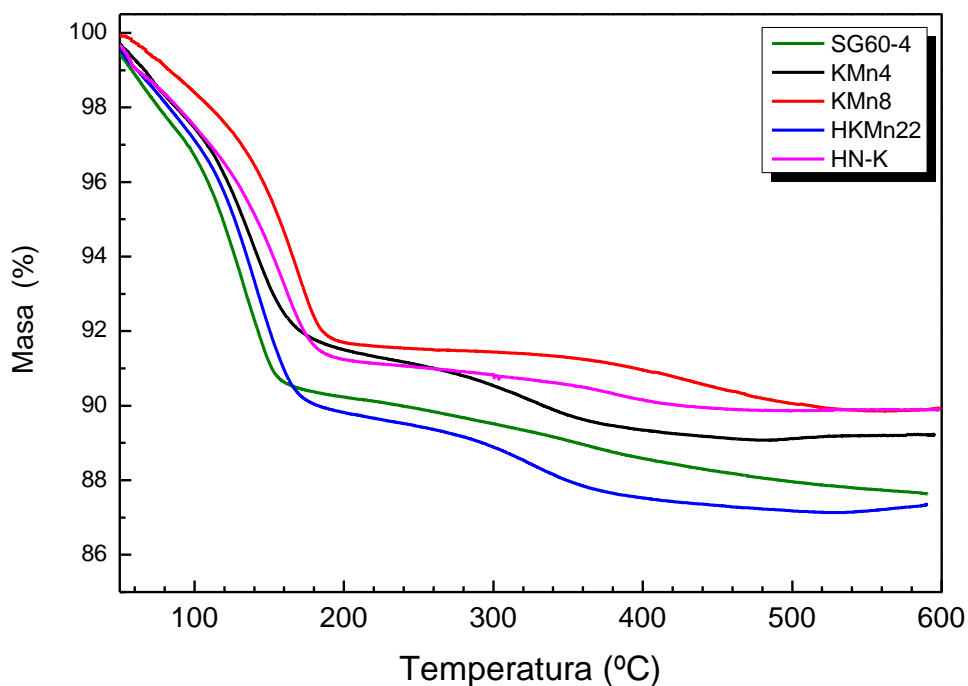


Figura III - 19. Curvas ATG de pérdida de masa de las muestras **SG60-4** (verde), **KMn4** (negro), **KMn8** (rojo), **HKMn22** (azul) y **HN-K** (magenta).

Tabla III - 5. Valores ATG de pérdida de masa de las muestras **SG60-4**, **KMn4**, **KMn8**, **HKMn22** y **HN-K**.

Muestra	SG60-4	KMn4	KMn8	HKMn22	HN-K
50-100	3,3	2,6	1,6	2,9	2,5
Rango de temperatura (°C)					
100-200	6,5	5,9	6,7	7,3	6,3
200-600	2,6	2,4	1,8	2,7	1,3
K_xMnO_2 (XEDS)	0,20	0,30	0,33	0,22	0,26
n H_2O Calc.	0,37	0,34	0,40	0,42	0,36

Como ya se ha indicado anteriormente, en la primera etapa hasta 100 °C todas las muestras pierden el H_2O relativo a la humedad. El valor obtenido se puede relacionar con el tamaño de grano y con la superficie de la muestra. Podemos deducir que la muestra **KMn8** posee mayor tamaño de partícula debido a su menor contenido de humedad, en buen acuerdo con la mayor cristalinidad observada en DRX. En el caso de la muestra **SG60-4**, el mayor contenido de humedad observado puede ser indicativo de un menor tamaño de partícula y, por consiguiente, de una mayor área superficial.

En el rango 100-200 °C, se observa la pérdida correspondiente al H_2O estructural (Liu et al., 2019), siendo en todas las muestras muy similares y se encuentran en el margen 6-7 %. Para las temperaturas superiores a 300°C, la pérdida de masa en las muestras se debe principalmente a pérdida de oxígeno de la red y se atribuye a la formación de la fase Mn_3O_4 (Wang et al., 2014), como se ha indicado anteriormente.

Se puede concluir que las muestras laminares de K_xMnO_2 poseen cantidades similares de H_2O interlaminares, coherente con lo observado previamente en sus espectros FTIR, necesarias para la estabilización de la red junto a los cationes K^+ . (Lanson et al., 2007; Chen et al., 2018)

2.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó un estudio de la morfológica de las muestras sintetizadas. En la **Figura III - 20** se observan las imágenes obtenidas para las muestras **KMn4**, **KMn8**, **HKMn22** y **HN-K**, a diferentes aumentos.

Se puede observar con claridad diferencias significativas en la morfología de las muestras en función del método de síntesis utilizado. La muestra **KMn4** posee una morfología granular embebida en una matriz que da lugar a grandes aglomerados. El tamaño de los aglomerados está entre 175 y 260 nm, y las partículas esféricas que forman los aglomerados están próximas a 20 nm (**Figura III - 20A-B**). Sin embargo, en la muestra **KMn8** (**Figura III - 20C-D**) se observa la formación de cristales hexagonales o prismáticos con aristas bien definidas y con tamaño superior a 1 μm y que presentan caras cristalográficas bien definidas. En la **Figura**

III - 20E-F, se presenta la muestra **HKMn22** formando un agregado cristalino compuesto por dominios laminares, morfología similar con el que se encuentran minerales de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o «rosa del desierto» (London, 2008). Las láminas de ~ 20 nm se han intercalado formando partículas esféricas de ~ 1 μm , que deja huecos en la superficie de aproximadamente 100 nm. En la **Figura III - 20G-H**, la muestra **HN-K** presenta morfología similar a **HKMn22**, pero con mayor tamaño de partícula superior a 5 μm . Aun habiéndose obtenido en condiciones hidrotermales similares a **HKMn22**, la fase laminar de **HN-K** presenta partículas similares, pero con mayor densidad y con partículas esféricas de ~ 1 μm .

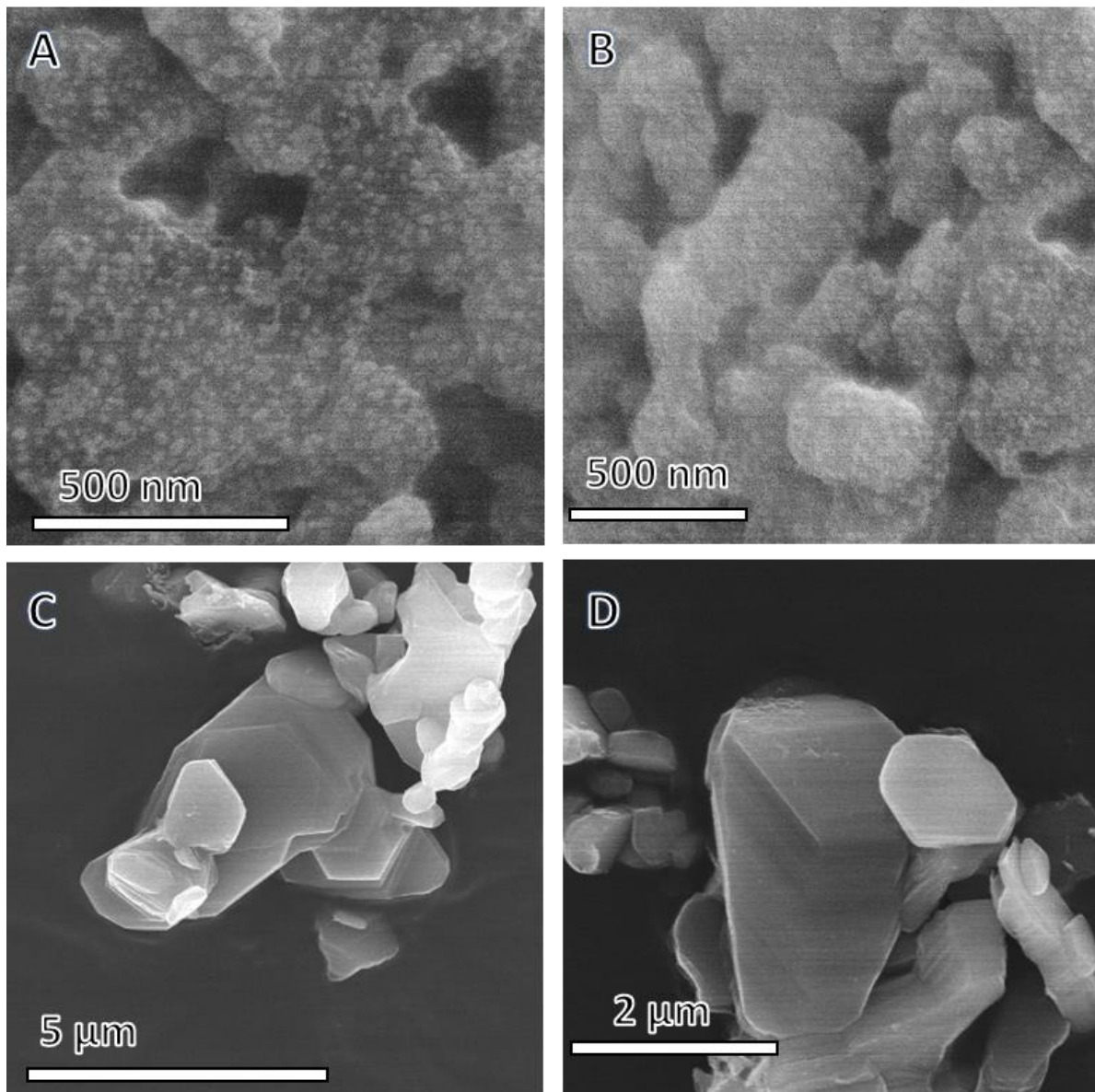


Figura III - 20. Imágenes SEM de las muestras laminares MnO_2 : **KMn4** (A, B), **KMn8** (C, D), **HKMn22** (E, F), **HN-K** (G, H).

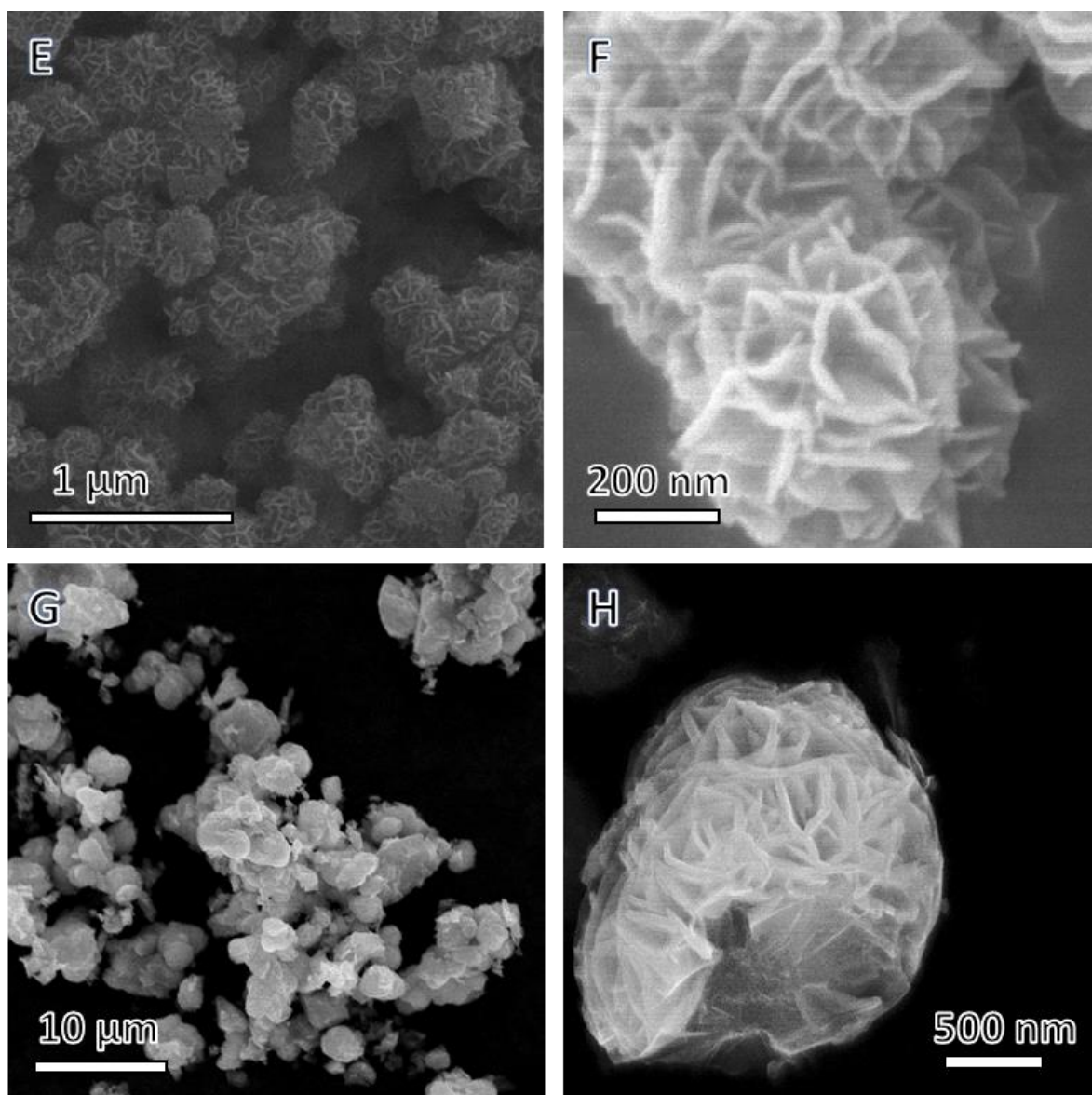


Figura III – 20. CONTINUACIÓN. Imágenes SEM de las muestras laminares MnO₂: **KMn4** (A, B), **KMn8** (C, D), **HKMn22** (E, F), **HN-K** (G, H).

2.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Con objeto de analizar en profundidad las características microestructurales de algunos de los derivados preparados, hemos realizado un estudio mediante microestructura electrónica de alta resolución (HRTEM).

En la **Figura III - 21** se muestran las imágenes obtenidas por HRTEM para las muestras **SG60-4** y **KMn4**. En la **Figura III - 21A-B**, se puede observar las micrográficas correspondientes a la muestra **SG60-4**, cuyas partículas corresponden a filamentos de un grosor aproximado de 35 Å. Estos filamentos se entrelazan, y dan lugar a la formación de las partículas que se aprecian en la figura. En estas fibras se pueden medir distancias de 7.1 Å que se corresponde con la separación entre las láminas formadas por los octaedros MnO_6 .

En la **Figura III - 21C-D**, se observan las imágenes HRTEM de la muestra **KMn4** cuya morfología de partícula a bajos aumentos es granular y aglomerada, coherente con lo observado previamente en SEM. En el patrón de difracción se observan los anillos concéntricos correspondiente al solapamiento de zonas cristalinas, debido al reducido tamaño

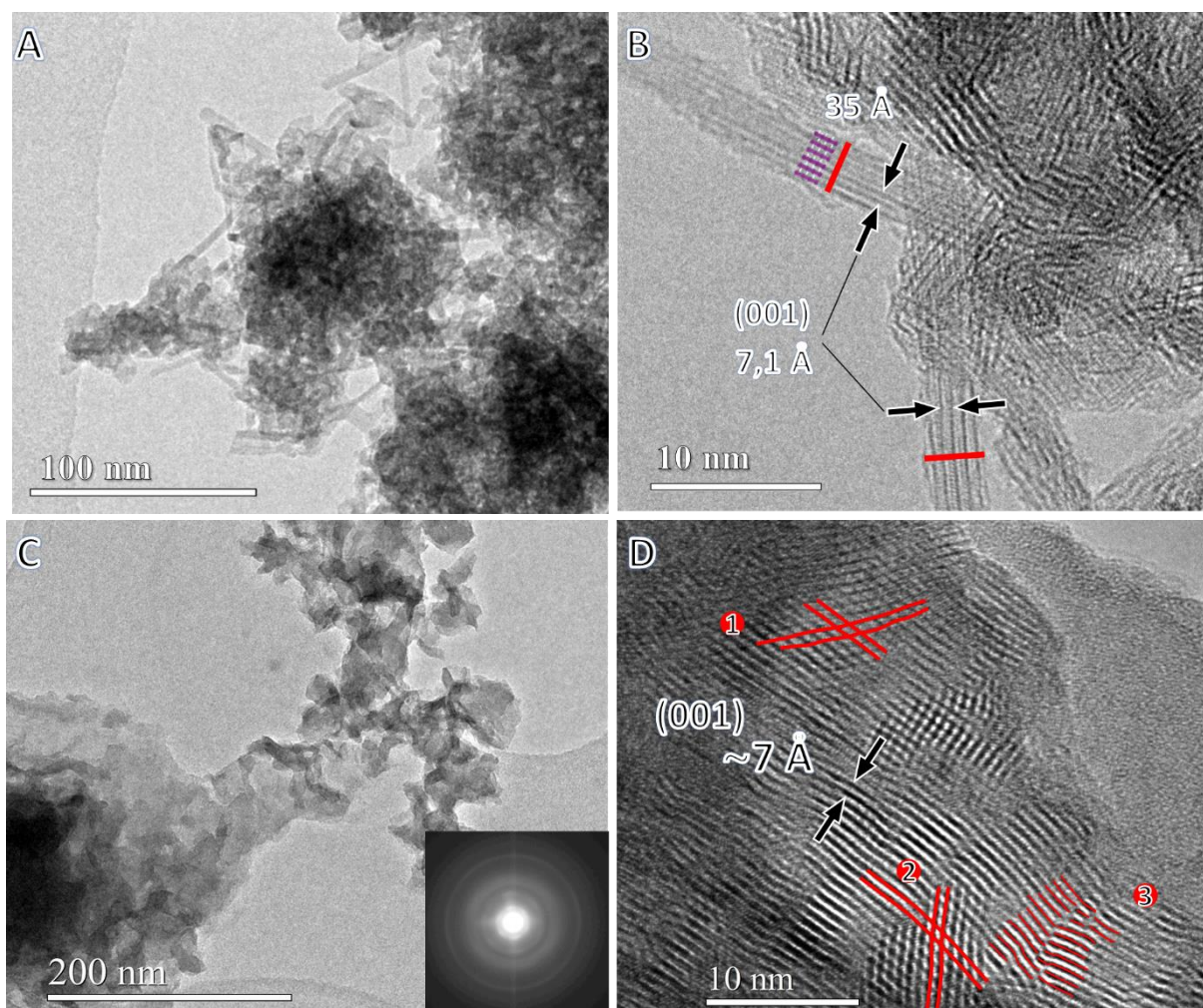


Figura III - 21. Imágenes HRTEM de las muestras **SG60-4** (A-B), y **KMn4** (C-D).

de los dominios cristalinos e indicando que la muestra es policristalina. A mayores aumentos, se identificaron distancias de $\sim 7 \text{ \AA}$ correspondientes a la distancia interlaminar.

En la **Figura III - 22**, se muestran las imágenes obtenidas de la muestra **KMn8**, así como los diagramas de difracción a lo largo de los ejes de zona $[001]$ (**Figura III - 22C**) y $[010]$ (**Figura III - 22D**). En las imágenes a bajos aumentos se observan las formas características de los cristales en los que se aprecian partículas rectangulares con espesores próximos a 100 nm. En la imagen correspondiente al eje de zona $[001]$ se aprecian las distancias características de la celda hexagonal. Por otro lado, en la **Figura III - 22D** se presentan las micrografías a lo largo del eje de zona $[010]$, en donde se aprecia claramente la distancia interlaminar.

En la **Figura III - 23**, se muestran las imágenes obtenidas de la muestra **HKMn22** donde se observa el agregado cristalino formado por láminas, que son las conocidas como los pétalos de una «rosa del desierto» (**Figura III - 23A-B**). De manera similar a la muestra **KMn4**, en la **Figura III - 23C** se observan las distancias entre planos. Por otro lado, en la **Figura III - 23C** también se observan zonas en las que las diferencias de contraste entre las láminas son

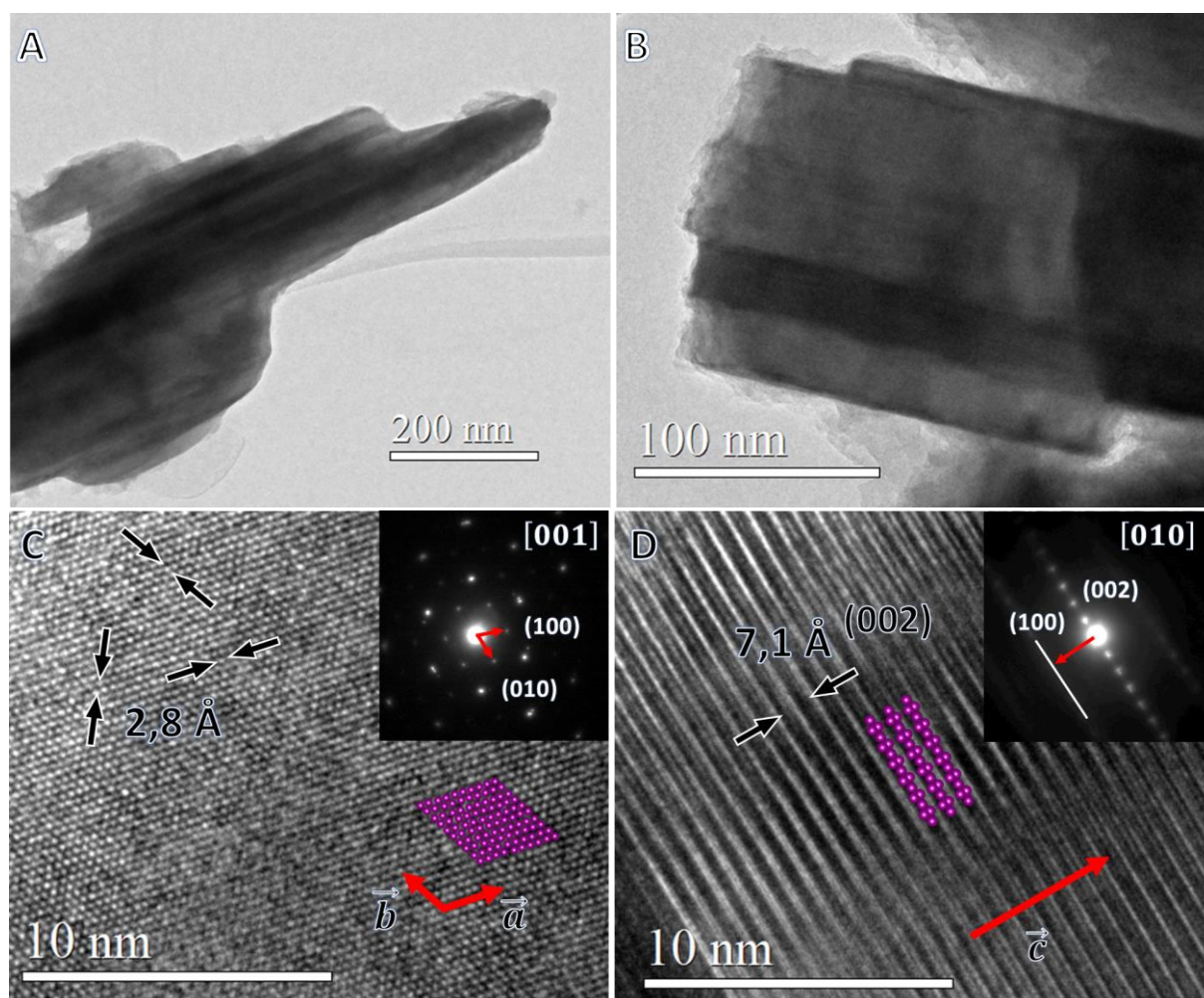


Figura III - 22. Imágenes HRTEM de la muestra **KMn8**.

pequeñas, indicativas del desorden estructural. Se pudo identificar d_{hkl} correspondientes a los planos (100) y (104).

En la **Figura III - 24** se muestran las imágenes obtenidas para la muestra HN-K, cuya morfología es similar a HKMn22 debido a las condiciones similares de síntesis. De manera similar, los agregados cristalinos están formados por dominios laminares solapados entre sí. A mayores aumentos, se puede observar una mezcla de dominios en diferentes direcciones. Al realizar difracción sobre los agregados se obtuvo un patrón formado por anillos concéntricos coherente con una muestra policristalina. En la **Figura III - 24C-D**, se identificaron distancias correspondientes a la distancia interlaminar.

La diferente cristalinidad y morfología observadas en las diferentes muestras van a determinar decisivamente las características electroquímicas, como se comenta en el **Capítulo IV** de esta memoria.

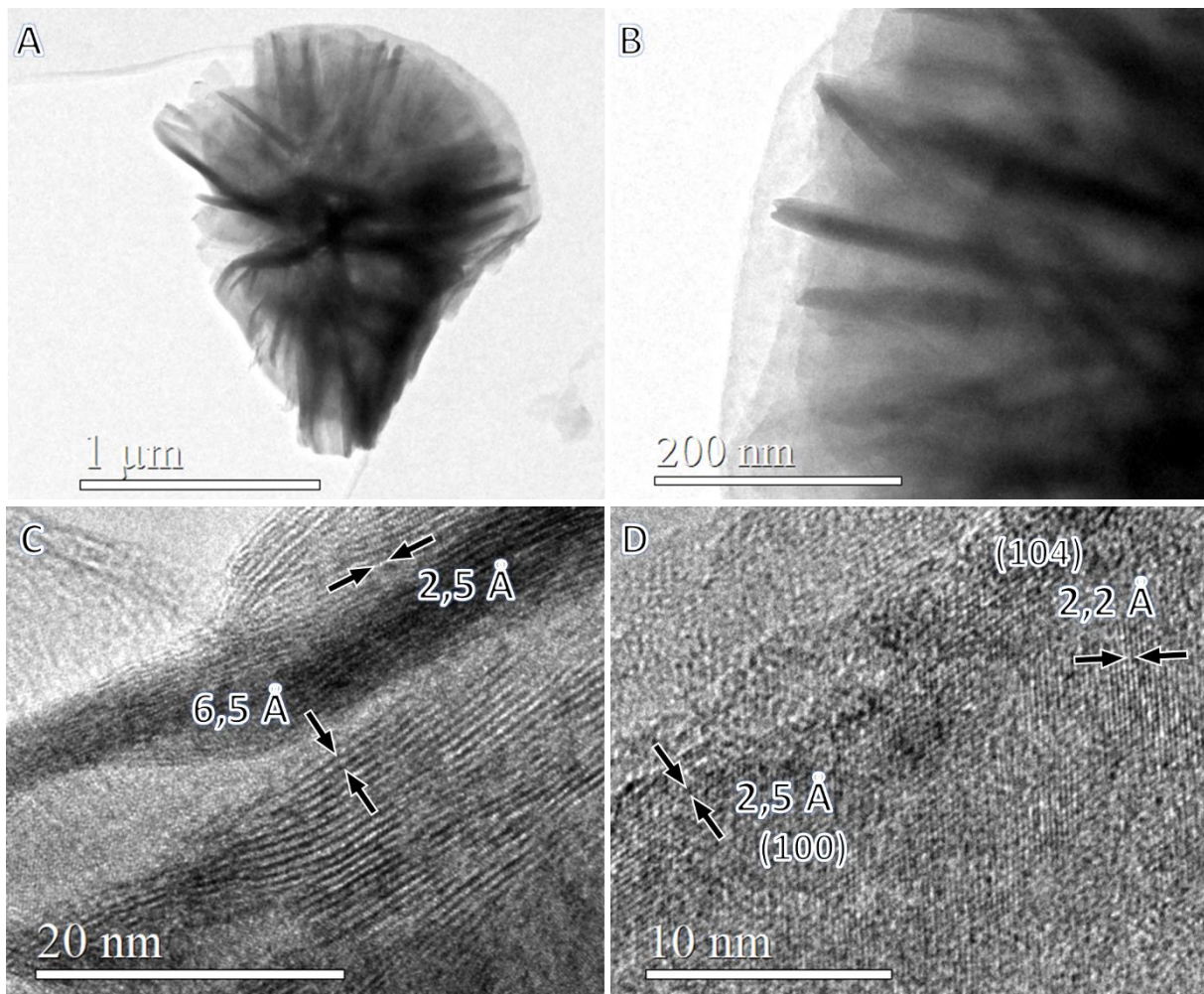


Figura III - 23. Imágenes HRTEM de la muestra HKMn22.

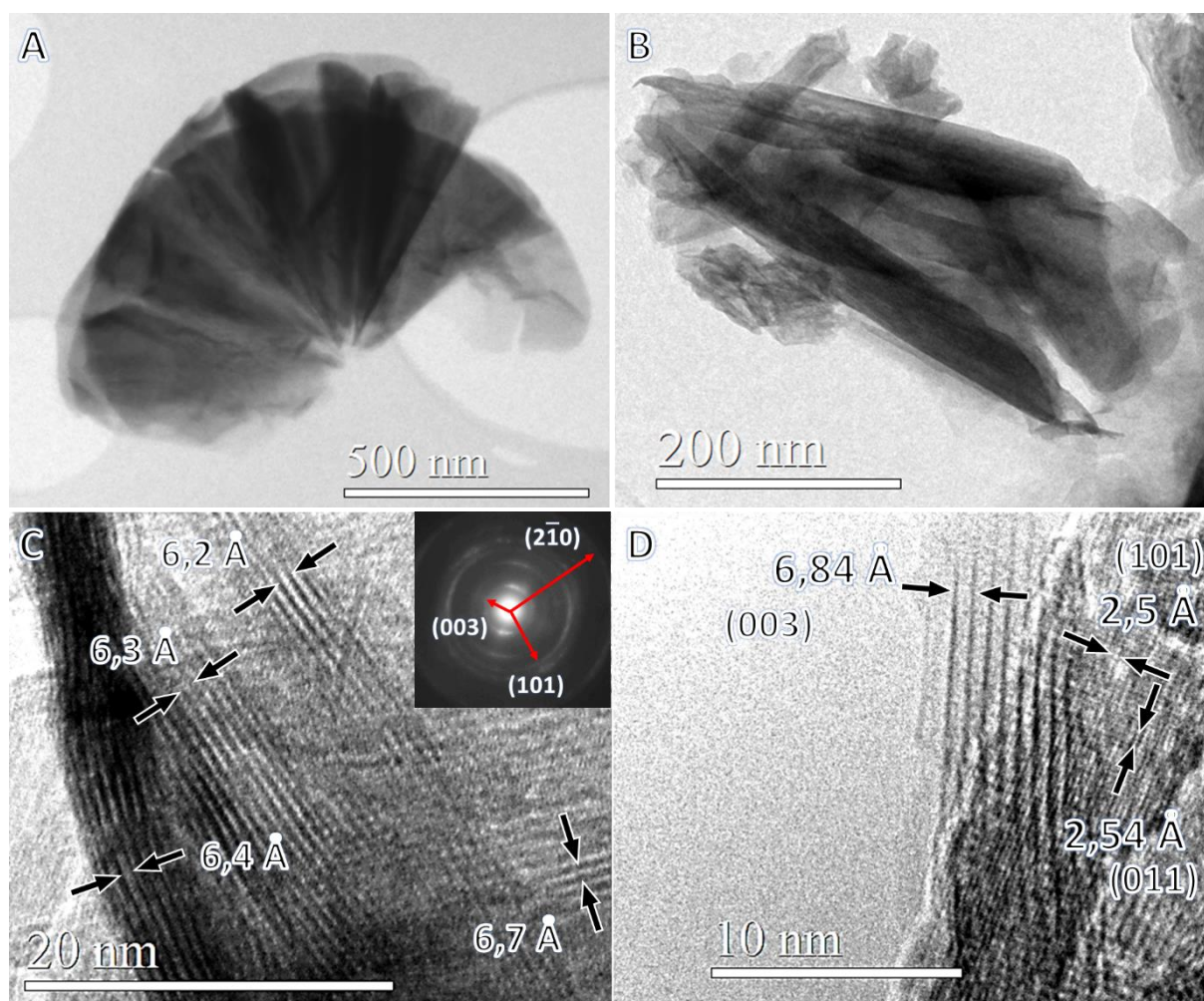


Figura III - 24. Imágenes HRTEM de la muestra HN-K.

2.2.7. Espectroscopía de Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Con objeto de analizar el estado de oxidación (EO) del manganeso, hemos realizado estudios mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) en las muestras. En la **Figura III - 25** se presenta el espectro del Mn en el rango de 660 a 630 eV, que corresponde a la zona en donde aparecen los picos correspondientes a Mn (Huynh et al. 2015; Majumdar et al. 2013; Young et al. 1984). En todas las muestras se identifican los dobletes a 654 y 642 eV que se corresponden con Mn $2p_{1/2}$ y Mn $2p_{3/2}$, respectivamente. La señal Mn $2p_{1/2}$ es claramente simétrica y es posible ajustarla a una sola curva, las señales de Mn $2p_{3/2}$ presentan una clara asimetría que es diferente para cada muestra. Esta asimetría es directamente proporcional a la presencia de Mn en distintos estados de oxidación (Biesinger et al., 2011; Ilton et al., 2016). Los dos EO presentes son Mn^{III} y Mn^{IV}, como ya hemos indicado anteriormente y que se confirma mediante esta técnica.

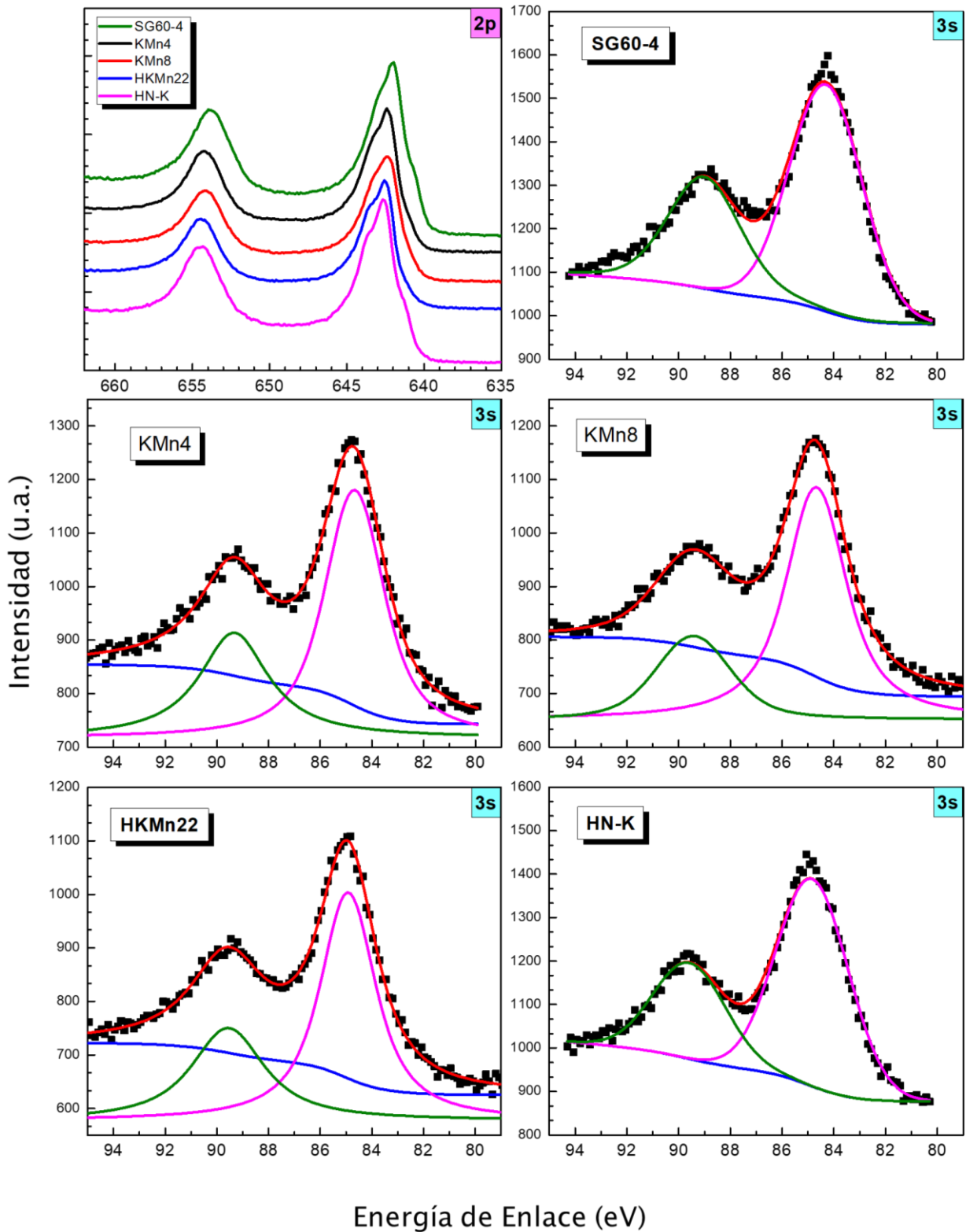


Figura III - 25. Espectros XPS de las muestras laminares, para as regiones Mn(2p) y Mn(3s). Los espectros Mn 3s se han deconvolucionado: datos (**negro**), ajuste total (**rojo**), línea base (**azul**), ajuste 1 (**magenta**), ajuste 2 (**verde**).

Para determinar el EO promedio en las muestras obtenidas se utiliza la ecuación de Beyreuther et al. (2006),

$$v_{Mn} = 9,67 - 1,27\Delta E_{3s} \quad \text{[III. 3]}$$

v_{Mn} : EO promedio

ΔE_{3s} : Separación del doblete Mn 3s (eV)

que utiliza la separación en el doblete Mn 3s en la región 80-95 eV, ya que la señal concuerda con un intercambio electrónico con los orbitales 3d (Huynh et al., 2015). Los valores de esta ecuación fueron obtenidos mediante regresión lineal, de los resultados XPS, de numerosos derivados de manganeso con estados de oxidación conocidos y comprendidos en el rango 2+ a 4+. (Beyreuther et al., 2006)

Los valores de separación de los picos, así como los valores de los EO promedio, se presentan en la **Tabla III - 6**. La muestra con mayor cantidad de Mn^{III} corresponde a la tratada a 800°C (**KMn8**), seguido de **SG60-4** y **HN-K**. Sin embargo, la muestra **HKMn22** posee un mayor de EO, coherente con una menor cantidad de K interlaminar.

Tabla III - 6. Valores de separación de los dobletes Mn 3s, EO calculados según la **Ecuación IV-2** y valores de K, Mn^{III} y Mn^{IV}.

Muestra	ΔBE (eV) / 3s	E.O.	K=Mn ^{III}	Mn ^{IV}	O ²⁻
SG60-4	4,75	3,64	0,36	0,64	2
KMn-4	4,66	3,76	0,24	0,76	2
KMn-8	4,76	3,62	0,38	0,62	2
HKMn22	4,65	3,77	0,23	0,77	2
HN-K	4,75	3,64	0,36	0,64	2

Se puede observar que los valores de EO obtenidos por EDS (**Tabla III - 4**) y XPS (**Tabla III - 6**) difieren ligeramente. Estas diferencias no son sorprendentes si tenemos en cuenta la diferente naturaleza de ambas técnicas. La medida XPS tiene un rango de penetración de 1-10nm, dando información principalmente superficial. Mientras que la técnica EDS penetra en función de la densidad de la muestra. Para el caso de las muestras de MnO₂ con una estructura tipo birnesita (3.0 g cm⁻³) la penetración es aproximadamente de 2 μ m, y por ello el valor de EO promedio se relaciona con el *bulk* del material.

En general, los valores de los EO promedio obtenidos mediante EDS son mayores a los obtenidos mediante XPS. Esto parece indicar que en la superficie del material es donde se localiza el mayor contenido en Mn^{III}. No obstante, dichas diferencias no son demasiado significativas.

3 Materiales tridimensionales basados en MnO_2

3.1 - Procedimiento experimental

3.1.1. Método Sol-Gel

Mediante síntesis sol-gel, se obtuvo fase tridimensional α - MnO_2 por adición gota a gota de 50mL de etilenglicol (EG) de distintas concentraciones, sobre una disolución de $KMnO_4$ (50mL, 0.29M) (Giraldo et al., 2022). Se mantuvo en agitación magnética durante todo el proceso de mezclado de las disoluciones. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, se observó un aumento de la temperatura seguido de un cambio de color de violeta a marrón. Durante este proceso, el EG se oxida y favorece a la formación de un gel por reducción del anión MnO_4^- . La matriz del gel hidratado se encuentra formada por uniones de MnO_x interconectados con cationes K^+ y residuos de EG. (Witzemann, 1915)

El matraz se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Tras el periodo de maduración, se obtuvo un gel coloidal. Seguidamente fue filtrado y lavado con abundante agua hasta $pH=7$. El producto obtenido se dejó secando a $80^\circ C$ en estufa durante 12 horas. (Ching, Roark, et al., 1997)

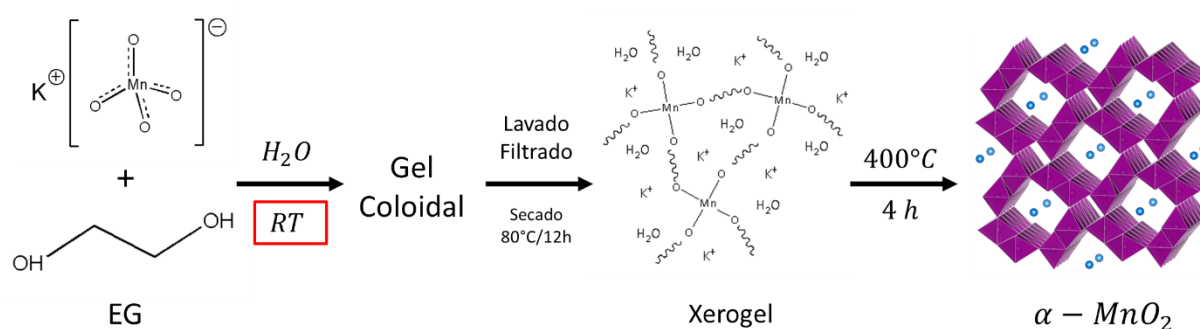


Figura III - 26. Esquema del proceso de síntesis mediante sol-gel para la obtención de un MnO_2 laminar.

Con objeto de analizar la influencia de la concentración de etilenglicol en el producto obtenido, se realizó la síntesis manteniendo constante la concentración de $KMnO_4$ y variando la relación $KMnO_4:EG$ en 1:12, 1:6 y 1:3. Las concentraciones usadas de EG fueron 3.58, 1.79 y 0.89 M.

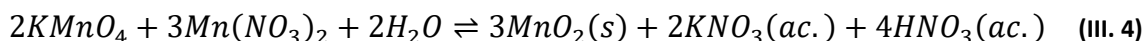
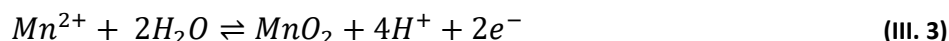
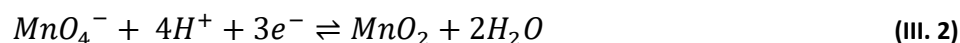
Finalmente, los sólidos obtenidos fueron tratados a $400^\circ C$ durante 4 horas, al aire. El producto obtenido se identifica como **SGRT-4**, con relación 1:12 (3,58 M), a lo largo de la memoria. El rendimiento obtenido fue de 67 %.

Al comparar este procedimiento de síntesis con el descrito en la sección 2.1.1. del presente capítulo para la fase K_xMnO_2 con estructura birnesita, la única diferencia corresponde a la etapa de evaporación del disolvente previo al lavado del gel formado. En la síntesis actual, se pone de manifiesto que la etapa crítica corresponde a la presencia del disolvente en la formación del gel. En la literatura (Ching et al., 1995; 1997) se ha descrito que

retirar el disolvente con temperatura favorece la fase laminar K_xMnO_2 y H_2O , mientras que si el disolvente permanece a temperatura ambiente (RT) se favorece la formación de la fase tridimensionales $K_xMnO_2 \cdot zH_2O$. En el caso de la muestra **SG60-4**, la evaporación del disolvente favoreció la incorporación de H_2O estructural y de cationes K^+ en el gel formado. En el caso de **SGRT-4**, los cationes K^+ se encontraban en equilibrio entre el disolvente y el gel floculante formado, siendo más susceptibles de ser arrastrados cuando se lavó y filtró el sólido. En ambos casos, la cantidad de K^+ presente en el xerogel (antes de calentar a 400 °C) es distinta y favorecerá la estabilización de una fase u otra.

3.1.2. Síntesis hidrotermal

Mediante síntesis en condiciones hidrotermales, se obtuvo una fase tridimensional de K_xMnO_2 . Se introdujo en un reactor de teflón 30 mL de una disolución de $KMnO_4$ y de $Mn(NO_3)_2$, el cual se mantuvo a 200 °C durante 24 horas. La introducción de Mn^{2+} actúa como reductor, favoreciendo la reducción de Mn^{VII} y oxidación de Mn^{II} hasta Mn^{IV} :



Finalmente, el producto fue filtrado y lavado con abundante agua hasta pH=7, y se secó en estufa 12 horas a 80°C.

Con objeto de analizar la influencia de la relación molar en el producto, se realizó la síntesis con relaciones molares 2:1 (0.4 y 0.2 M) y 1:2 (0.2 y 0.4 M) de $KMnO_4$ y $Mn(NO_3)_2$. El nombre utilizado para los productos obtenidos es **HNMn-2-1** y **HNMn-1-2**. Los rendimientos obtenidos en el procedimiento son 76 y 64 %, respectivamente.

3.2 - Caracterización estructural

3.2.1. Difracción de Rayos X de Polvo (DRX)

En la **Figura III - 27** se observa el difractograma para los productos obtenidos por vía sol-gel, con 3.58 M de EG, antes (**SGRT**) y después (**SGRT-4**) de la calcinación a 400 °C. Se observa que **SGRT** presenta máximos anchos de baja intensidad centrados en ~37 y ~66 °. La presencia de estos máximos indica la presencia de orden a corto alcance dentro del gel. Posiblemente debido a la reducción parcial del manganeso junto a otros residuos.

En la **Figura III - 28** se muestran los difractogramas de los productos obtenidos con concentraciones variables de EG (3.58, 1.79 y 0.90 M), después de tratarse a 400 °C. Se puede observar que a distintas cantidades de EG se favorece siempre la fase tridimensional K_xMnO_2 (criptomelano). A su vez, aumentando la concentración de EG, aumentan las intensidades de

los máximos y se reducen las anchuras a media altura. Este resultado nos indica un aumento de la cristalinidad de los productos obtenidos a medida que aumenta la concentración de EG empleada.

En el caso de **SGRT-4** los máximos anchos se resuelven y se pueden observar los máximos característicos de una fase pura tridimensional α - MnO_2 con simetría tetragonal. El difractograma presenta los máximos intensos y característicos de esta fase. A 12.62° (6.99 \AA) se observa el máximo indexado a (110) correspondiente al diámetro de canales estructurales. (ICSD 059159) (Vicat et al., 1986; Leibniz, 2020)

En la **Figura III - 29** se muestra el difractograma DRX de la muestra **HN Mn-2-1** que presenta los mismos máximos que en la muestra anterior. Si comparamos con el difractograma de **SGRT-4**, se observa que los máximos son menos intensos y presentan una mayor anchura a media altura indicando un tamaño de partícula más pequeño. También se observa una relación de intensidades distinta respecto a la muestra **SGRT-4**, indicando un posible crecimiento preferencial cristalográfico, o un cambio en el contenido de H_2O en los canales, como ha sugerido recientemente por Post et al. (2022).

En la **Figura III - 31** se muestra el difractograma DRX de la muestra **HN Mn-1-2**. El difractograma presenta los máximos característicos de la fase tridimensional β - MnO_2 o pirolusita (ICSD 112710) (Leibniz, 2020; Curetti et al., 2021). La fase obtenida se describe como estructura tipo rutilo y se describe como octaedros MnO_6 que comparten aristas opuestas y forman cadenas que se unen a otras giradas 90° por compartición de vértices. De esta manera, la estructura muestra túneles, cuyas dimensiones se definen como la unión de los octaedros

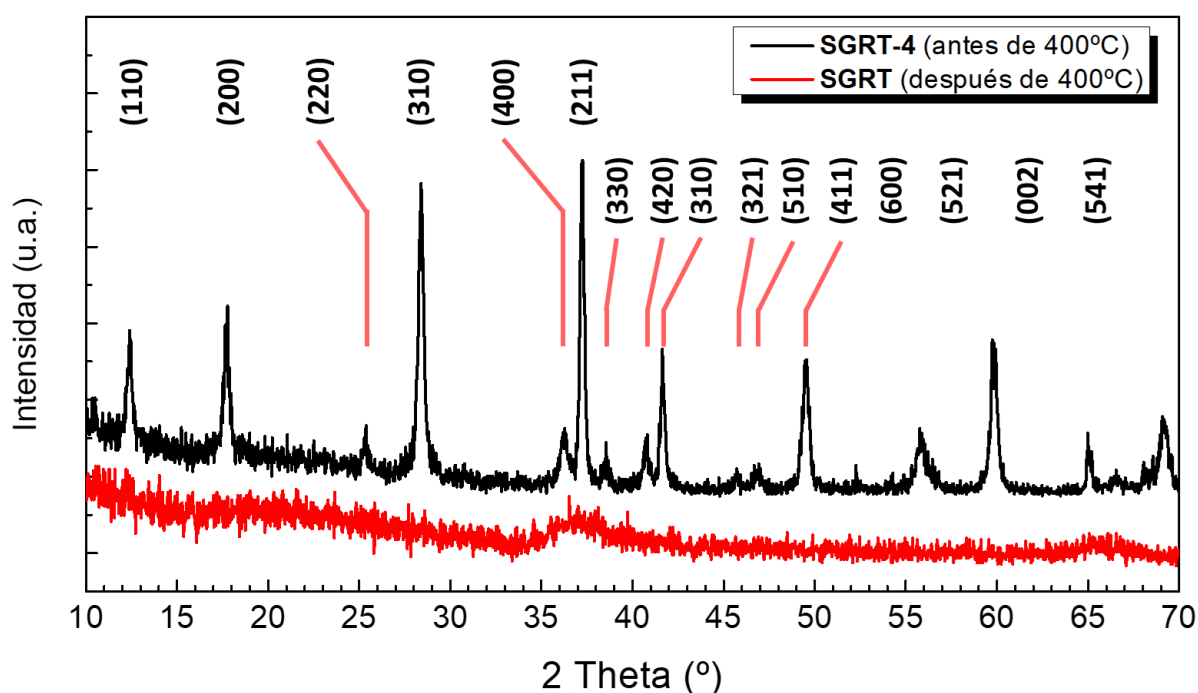


Figura III - 27. DRX de la muestra SG-RT obtenida vía sol-gel con 3.58 M de EG antes (**SGRT**) y después (**SGRT-4**) de calentar a 400°C .

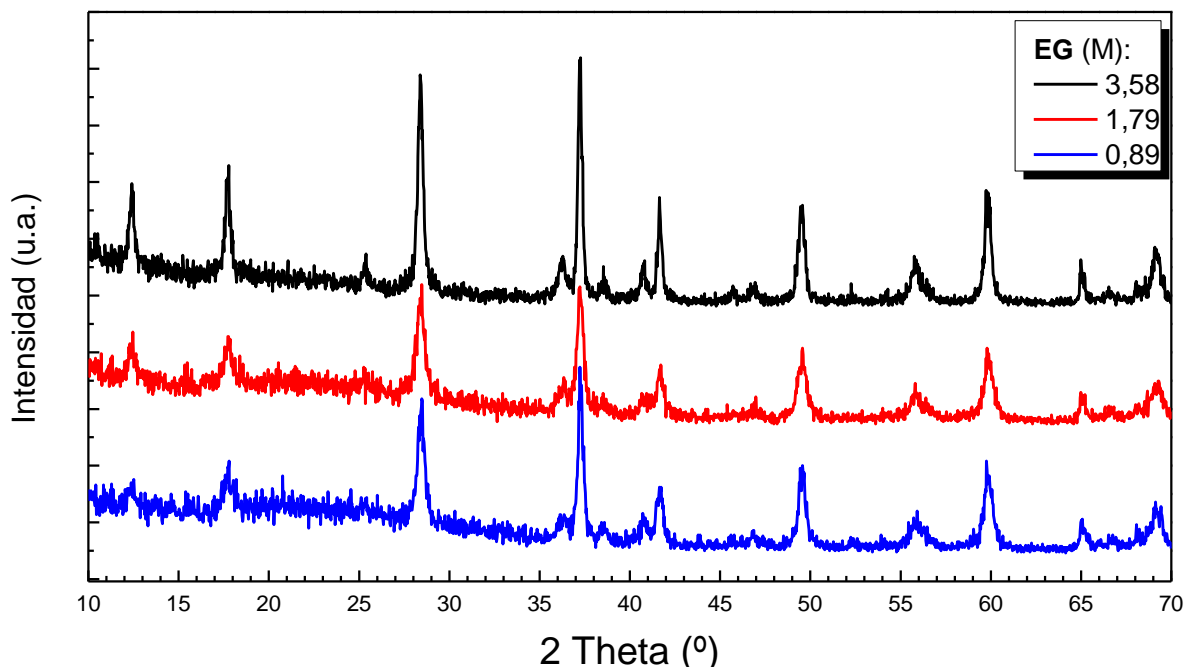


Figura III - 28. Difractogramas DRX de las muestras obtenidas vía sol-gel con distintas concentraciones de etilenglicol (EG): 0.89, 1.79 y 3.58 M.

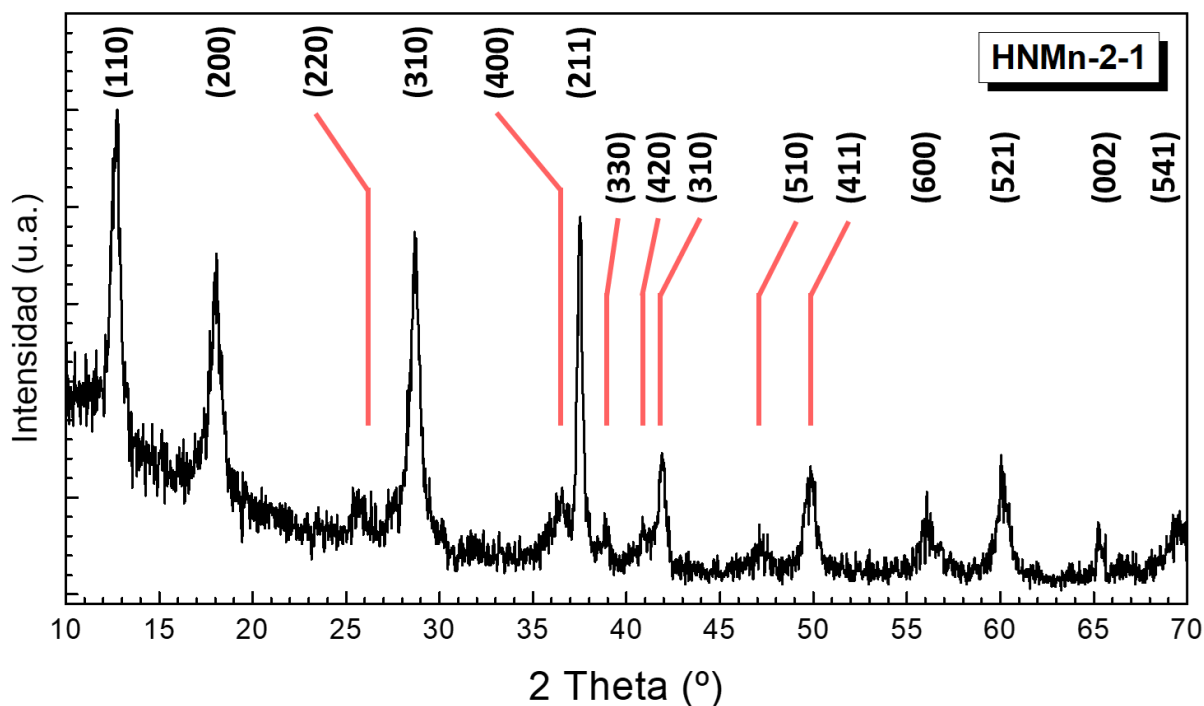


Figura III - 29. Difractograma DRX de la muestra HNMn-2-1 obtenida mediante condiciones hidrotermales, que ha cristalizado en la fase tridimensional α -MnO₂.

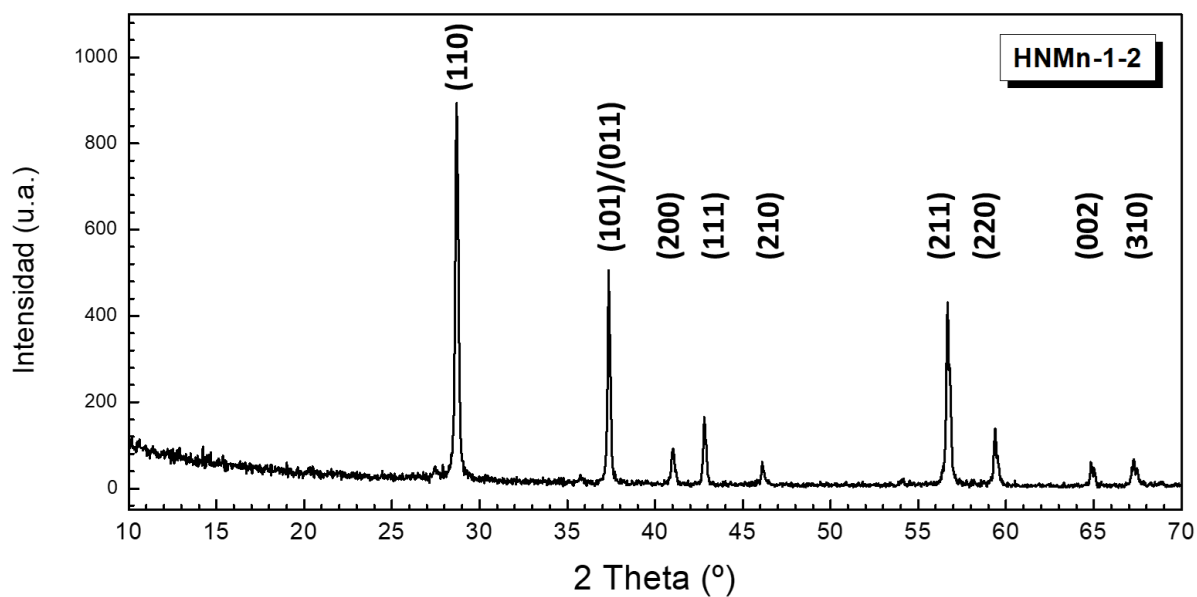


Figura III - 31. Difractograma DRX de la muestra **HNMn-1-2** obtenida mediante condiciones hidrotermales, el cual ha cristalizado en la fase tridimensional $\beta\text{-MnO}_2$ (ICSD 112710).

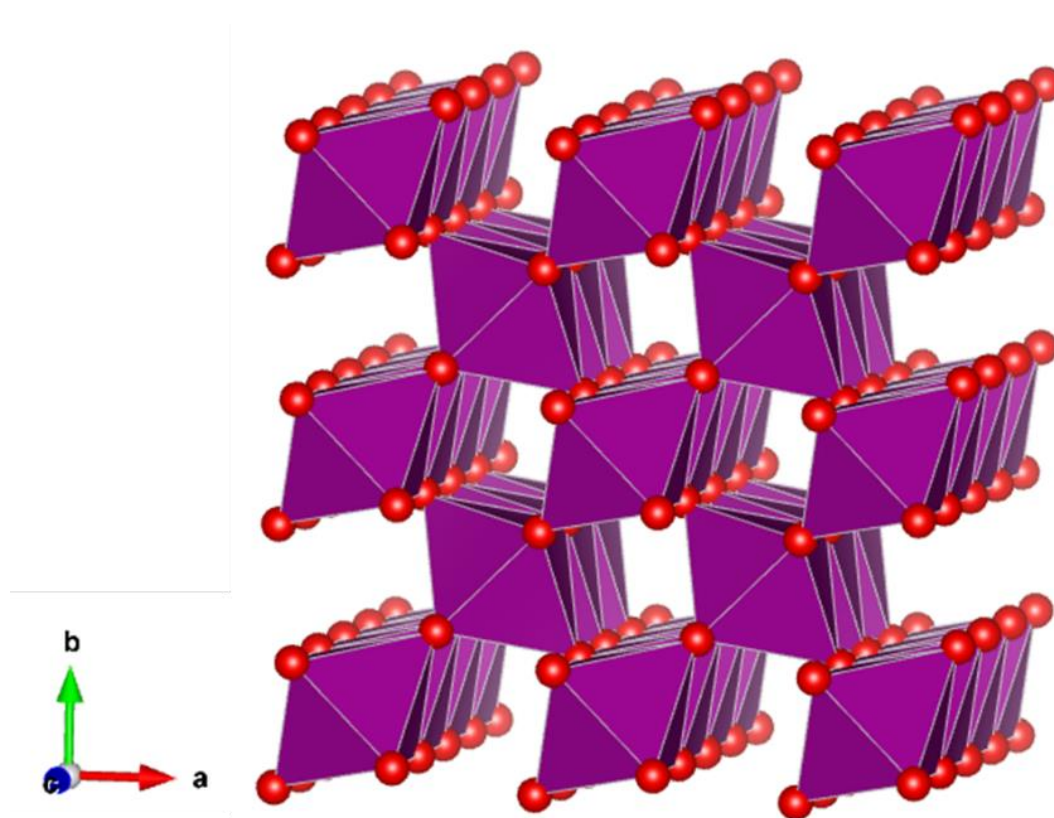


Figura III - 30. Esquema de la estructura tipo rutilo obtenida en la muestra **HNMn-1-2**, formado por octaedros MnO_6 compartiendo vértices. Simbología: oxígenos O^{2-} (rojo), octaedros de coordinación del MnO_6 (morado).

como 1x1, con sección transversal cuadrada a lo largo del eje [001]. En la **Figura III - 30** se presenta un esquema de la estructura tipo rutilo.

En la literatura, la fase tipo rutilo de MnO_2 se ha obtenido en condiciones hidrotermales mediante: intercambio iónico de una fase laminar (Feng et al., 1998), oxidación de sal Mn^{2+} con $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio ácido (Li et al., 2006). En esta memoria se describe la síntesis de la fase obtenida mediante condiciones hidrotermales, procedimiento con 3 etapas (síntesis, lavado y secado) y reducido número de reactivos.

Con objeto de realizar un estudio estructural riguroso de las distintas muestras obtenidas por métodos de síntesis distintos, se realizó el refinamiento de los perfiles de difracción (Rietveld, 1969; LeBail et al., 1988). Para realizar el refinamiento hemos utilizado como modelo estructural propuesto por Vicat et al. (1986) para la holandita $K_{1.33}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ y en la **Figura III - 32** se presentan los perfiles de difracción observados y calculados para las muestras **SGRT-4** (3.58M de EG) y **HNMn-2-1**, además para indicar las posiciones de Bragg hkl permitidos. La estructura de estos compuestos presenta una simetría tetragonal, siendo el grupo espacial $I 4/m$. Sin embargo, se observó que el ajuste del perfil de **HNMn-2-1** no es adecuado. Todas las reflexiones están permitidas en el modelo estructural, pero las intensidades del modelo experimental y el calculado difieren.

En la **Figura III - 33** se presentan los perfiles de difracción observados y calculados, y posiciones de Bragg de los planos hkl permitidos, para la **HNMn-2-1** con el grupo espacial monoclinico $I 2/m$. Este modelo estructural presenta un mejor ajuste del perfil de difracción. Este cambio estructural es atribuido por Post et al. (2022) a un mayor contenido de H_2O en los canales por formación de enlaces de hidrógeno con el esqueleto del MnO_2 . El refinamiento constituye una configuración promedio de la estructura del material, y los cálculos energéticos de la distribución de los átomos Mn^{III} y Mn^{IV} nos ayudan a conocer sus posiciones en los túneles. (Post et al. 1986)

En la **Tabla III - 7** se presentan los datos cristalográficos, así como los índices de acuerdo obtenidos en los refinamientos. Se puede observar que los valores reticulares obtenidos con las diferentes simetrías son próximos entre sí, lo que nos indica que son estructuras muy similares. Estas redes se diferencian ligeramente en la distribución de las especies en los túneles. Sin embargo, los índices de acuerdo a los obtenidos en el refinamiento de **HNMn-2-1** son menores para la simetría monoclinica, indicando que se ha estabilizado una fase con mayor contenido de H_2O en la estructura.

Como resumen de los resultados obtenidos mediante la caracterización estructural realizada podemos decir que ambos procedimientos de síntesis, tanto el sol-gel (**SGRT-4**) como el hidrotermal (**HNMn-2-1**), nos permiten obtener fases puras con estructuras tipo holandita o criptomelano. Estos óxidos presentan una estructura formada por dobles cadenas de octaedros MnO_6 . Estos octaedros se unen por los vértices formando túneles o canales de

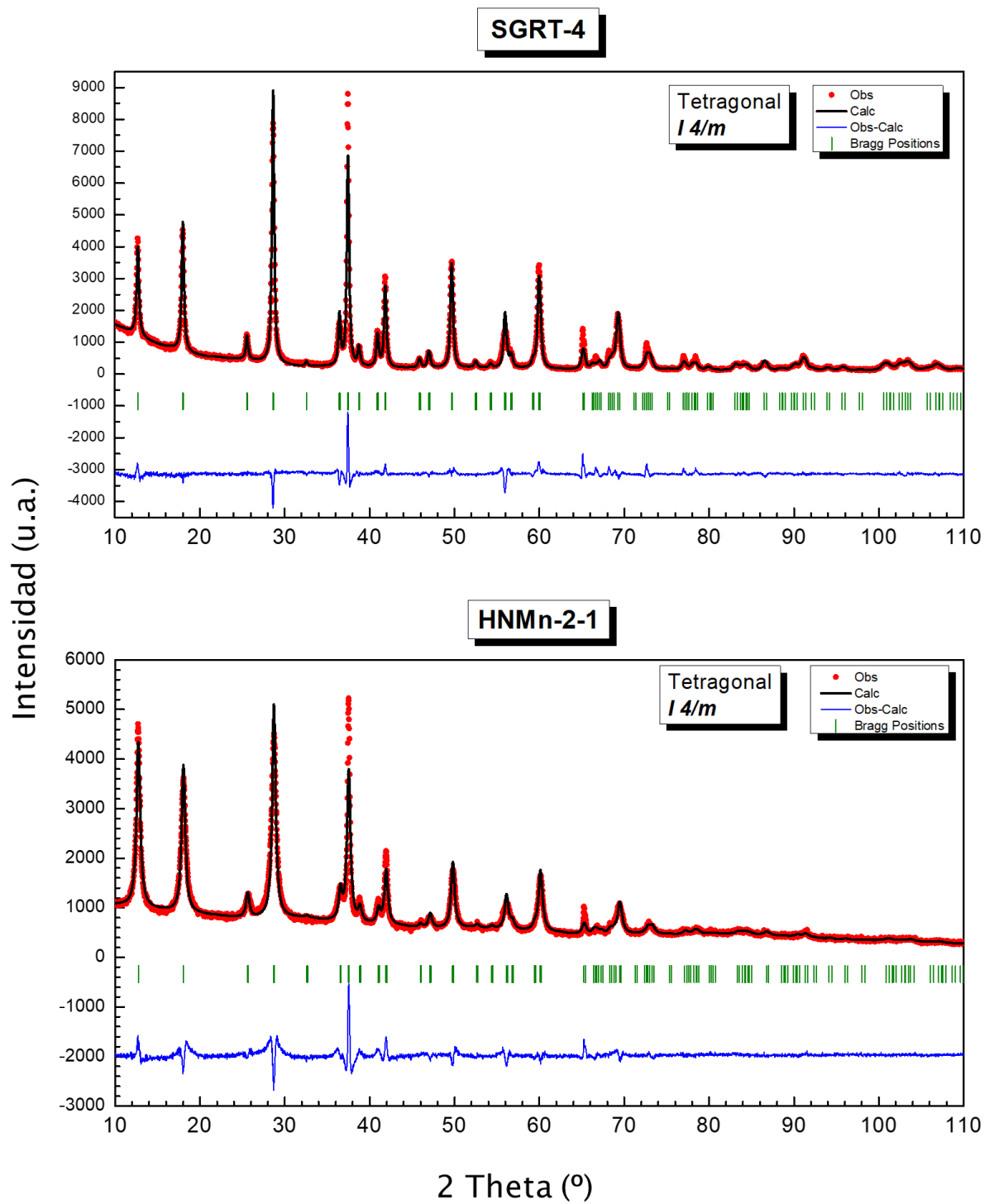


Figura III - 32. Difractogramas ajustados de las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1**, con una simetría tetragonal ($I4/m$).

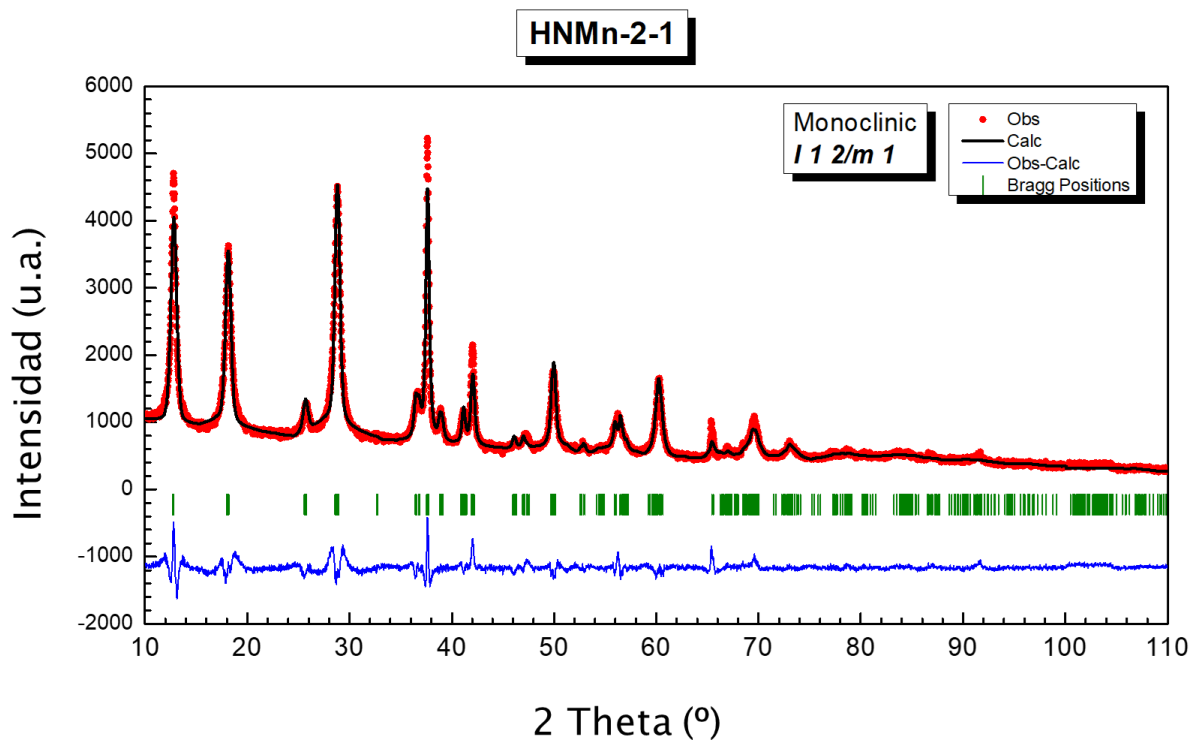


Figura III - 33. Difractogramas ajustados de la muestra **HNMn-2-1**, con una simetría monoclínica ($I 2/m$).

Tabla III - 7. Datos cristalográficos de los ajustes estructurales realizados a las muestras.

Sample	SGRT-4	HNMn-2-1	
Grupo Espacial	$I 4/m$ (87)	$I 4/m$ (87)	$I 1 2/m 1$
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Monoclínico
a (Å)	9,859	9,832	9,857
b (Å)	9,859	9,832	2,851
c (Å)	2,863	2,858	9,857
α, γ (°)	90,00	90,00	90,00
β (°)	90,00	90,00	90,33
V (Å³)	277,5	276,3	274,5
R_p (%)	7,33	23,7	20,4
R_{wp} (%)	10,1	21,2	18,6
R_{Bragg} (%)	4,95	5,90	4,66

2x2 octaedros, es decir, de dimensiones 4.6x4.6 Å, como se puede observar en la **Figura III - 34**.

Las posiciones dentro de los túneles se encuentran parcialmente ocupadas por cationes K^+ y por moléculas de H_2O . El análisis estructural ha puesto de manifiesto que ambas muestras no presentan la misma simetría, y que esto, según los datos bibliográficos, puede asociarse con el contenido de H_2O en la estructura.

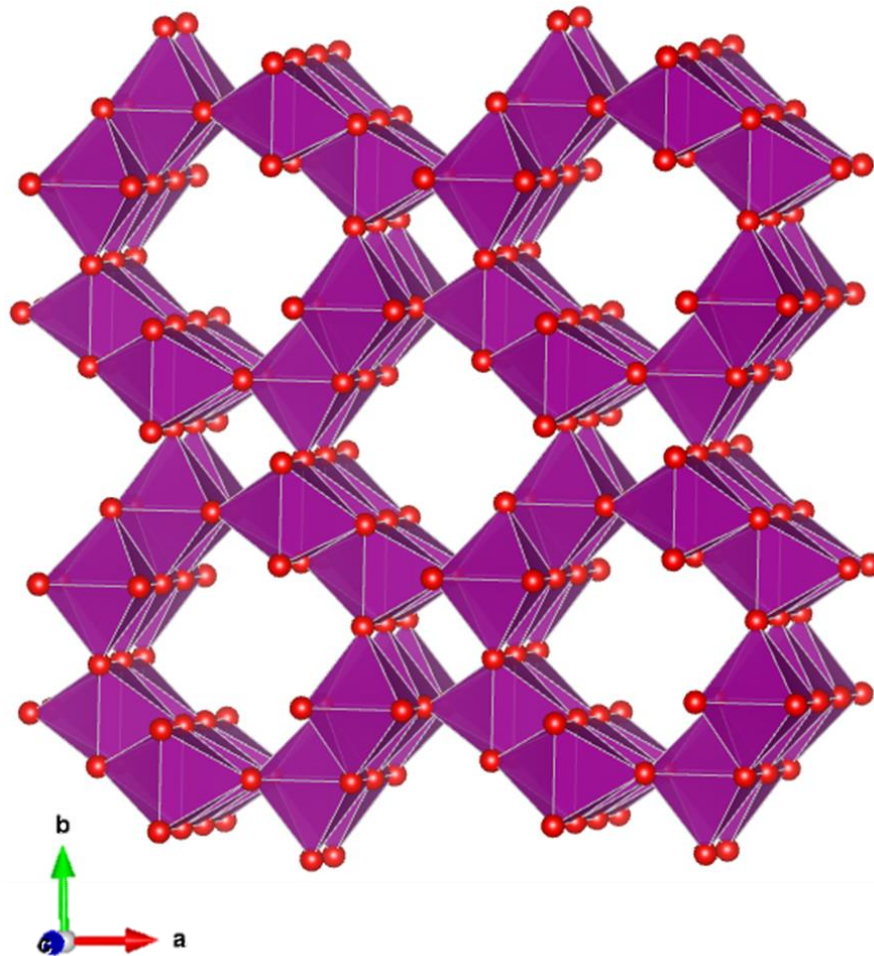


Figura III - 34. Esquema de la estructura tipo holandita o criptomelano obtenida en la muestra **SGRT-4**, formado por octaedros MnO_6 compartiendo vértices. Simbología: oxígenos O^{2-} (**rojo**), octaedros de coordinación del MnO_6 (**morado**).

3.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se realizaron los espectros de las muestras tridimensionales con objeto de determinar la presencia de grupos funcionales, residuos orgánicos y diferencias en las vibraciones Mn-O. Realizando un análisis mediante la teoría de grupos para el grupo espacial $I 4/m$, se obtienen 7 modos vibracionales activos en FTIR: $2A_u$ y $5E_u$. (Gao et al., 2008)

En la **Figura III - 35** se presentan los espectros de las muestras **SGRT**, **SGRT-4** y **HNMn-2-1**. Se puede observar que los espectros obtenidos son similares a los obtenidos para las muestras laminares (ver **Figura III - 14**). En la muestra **SGRT** se observan las bandas relacionadas con las flexiones y tensiones de OH y H₂O a ~ 3400 , 1650 y 1500 cm⁻¹ (Ling et al., 2017; Liu et al., 2019), además de vibraciones OH superficiales a ~ 1060 cm⁻¹ (Feng et al., 1998). Estas señales indican la formación de un gel hidratado con presencia de grupos OH y H₂O en diferentes entornos, característico de su estructura amorfa. En el caso de las muestras cristalinas **SGRT-4** y **HNMn-2-1** no se aprecia presencia significativa de grupos OH/H₂O (Sannasi et al., 2020).

No obstante, como se comenta posteriormente en el apartado de análisis termogravimétrico (ATG), en ambas muestras existe una cantidad de H₂O estructural (retenida en los canales de la estructura). Así, en el derivado **HNMn-2-1** se observa hacia 3500 cm⁻¹ un ligero cambio de pendiente, y para ambas muestras hacia 1600 cm⁻¹ aparece un pequeño pico característico de los grupos OH.

En la región 1000 - 400 cm⁻¹ se localizan las vibraciones relacionadas con los enlaces Mn-O directamente relacionadas con su entorno y deformaciones del poliedro de coordinación

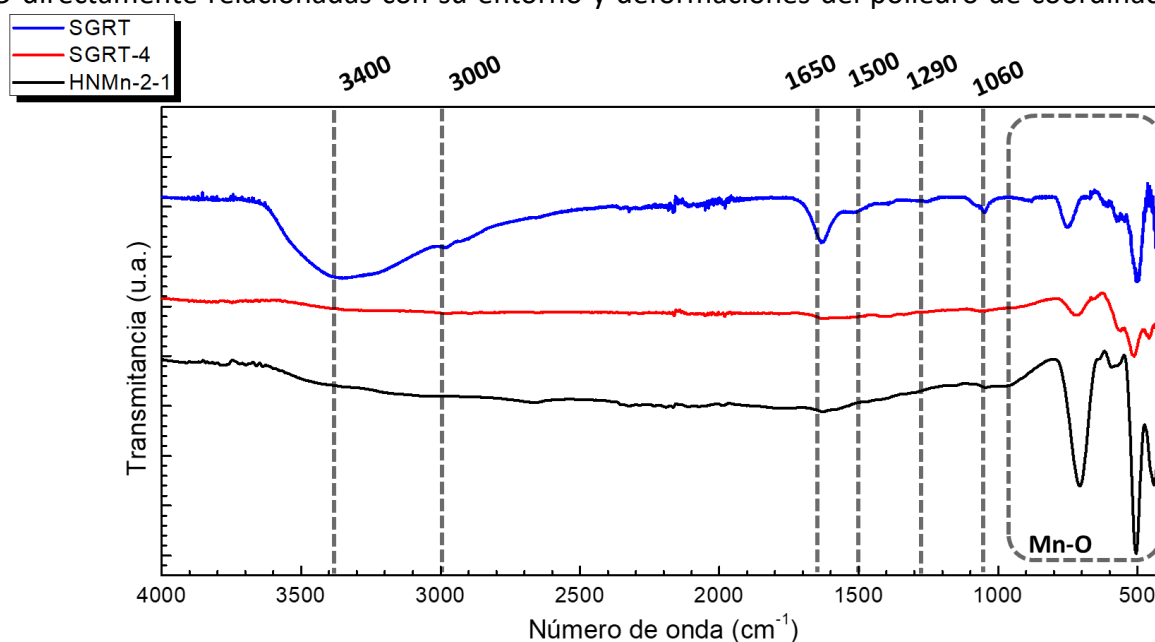


Figura III - 35. Espectros FTIR (4000 - 400 cm⁻¹) de los productos obtenidos para la síntesis sol-gel antes (**SGRT**) y después de la calcinación a 400°C (**SGRT-4**) y síntesis hidrotermal (**HNMn-2-1**).

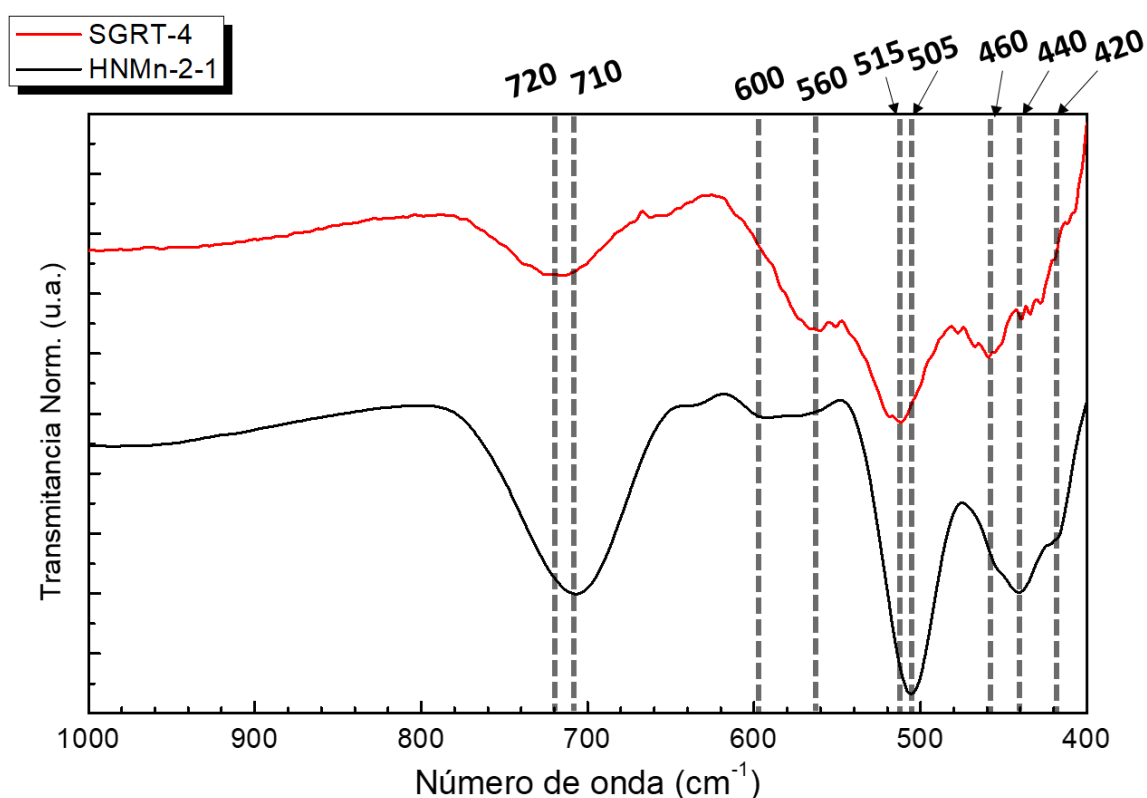


Figura III - 36. Espectros FTIR (4000-400 cm^{-1}) de los productos **SGRT-4** (rojo) y **HNMn-2-1** (negro).

(Pang et al., 2014). La muestra **SGRT** presenta absorciones a 750, 500 y 415 cm^{-1} , similares a las observadas en **SG60** (ver Figura III - 13). En el caso de las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1** presentan mismas bandas de absorción, indicativas de que ambas muestras presentan la misma estructura tipo $\alpha\text{-MnO}_2$ (Sannasi et al., 2020). En la Figura III - 36, la señal situada 515 (**SGRT-4**) y 505 cm^{-1} (**HNMn-2-1**) se atribuye a vibraciones Mn-O correspondiente a los octaedros MnO_6 compartiendo aristas, común en otras fases de MnO_2 . La señal observada a $\sim 715 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a las tensiones MnO_6 a lo largo de las cadenas dobles, que corresponde a las paredes de los canales estructurales 2×2 . (Potter et al. , 1979; Julien et al. , 2004; Sannasi et al. , 2020)

3.2.3. Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (XEDS)

Mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (**XEDS**) de las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1** obtenemos las cantidades atómicas de K y Mn. Teniendo en cuenta que la cantidad de K está directamente relacionada con la presencia de Mn^{III} en el sólido, también estudiamos las cantidades de Mn^{III} y Mn^{IV} , y el estado oxidación (EO) promedio. Lo valores obtenidos se muestran en la Tabla III - 8, donde se puede observar que la relación K/Mn de ambas las muestras es prácticamente la misma, pero esta cantidad es inferior a la observada

Tabla III - 8. Medidas promediadas XEDS (% atómico), y cálculo de los valores empíricos para K, Mn^{III} y Mn^{IV} y EO promedio para las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1**.

Muestra	K	Mn	Total	K/Mn	K=Mn ^{III}	Mn ^{IV}	O ²⁻	EO _{Calc} (Mn)
SGRT-4	16,04	83,96	100	0,19	0,19	0,81	2	3,81
HNMn-2-1	14,19	85,81	100	0,17	0,17	0,83	2	3,83

en las muestras laminares. Además, es comparable a los valores obtenidos para las muestras laminares (ver **Tabla III - 4**) obtenidas por procedimientos similares.

Por lo tanto, podemos concluir que en los métodos de síntesis por vía húmeda conducen, con algunas modificaciones, a muestras laminares o tridimensionales. No obstante, el contenido de los cationes K⁺ en el espacio interlaminar o en los túneles es muy similar. Así, si consideramos muestras estequiométricas en oxígeno, podemos concluir que los estados de oxidación medios de estas muestras (bidimensionales y tridimensionales) son prácticamente el mismo. Por ello, el EO de la muestra no será una variable de peso a discutir en el comportamiento electroquímico.

3.2.4. Análisis Termogravimétrico (ATG) y Termodifracción

Con objeto de analizar la cantidad de H₂O presente en las muestras preparadas, se realizó un estudio mediante análisis termogravimétrico (ATG). En la **Figura III - 37**, se observa

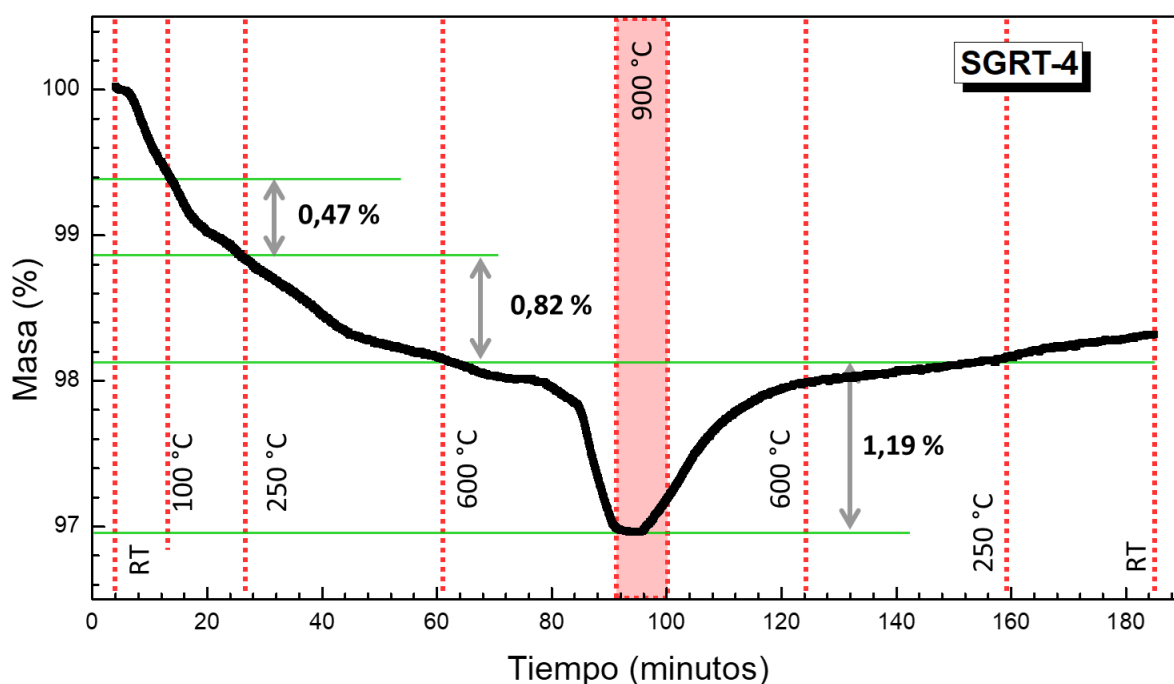


Figura III - 37. Perfil ATG de la muestra tridimensional **SGRT-4** respecto al tiempo, con las temperaturas indicadas.

el termograma obtenido de la muestra **SGRT-4** en el rango de temperatura de 50 a 900 °C, así como el proceso de enfriamiento, bajo atmósfera de oxígeno. En una primera etapa hasta 100 °C, la pérdida se atribuye al H₂O de humedad absorbida en la superficie y que está débilmente enlazada a la muestra. Aproximadamente, hacia 250 °C se observa un cambio de pendiente en la curva que nos indica la variación del porcentaje de masa. Cabe recordar que, a esta temperatura, los derivados laminares previos pierden el agua interlaminar. En el caso de esta muestra α -K_xMnO₂, la pérdida de agua se produce hasta 600 °C, donde se observa una clara meseta. La pérdida en el rango de 100 hasta 600 °C de 1.29 %.

Entre 600 y 900 °C (1.19 %), la pérdida observada se puede atribuir a la pérdida de oxígeno debido a la reducción parcial del manganeso de la muestra, como se indica a continuación. Finalmente, durante el proceso de enfriamiento la muestra aumenta su masa hasta el valor previo observado a 600 °C, indicando que este proceso es reversible.

Con objeto de identificar los productos sólidos formados se realizó un estudio mediante termodifracción (T-DRX). En la **Figura III - 38**, se presentan los difractogramas a distintas temperaturas, así como el perfil de calentamiento aplicado a la muestra.

A temperatura ambiente (25 °C) se observó la fase α -K_xMnO₂ de partida, la cual se mantuvo a 250 y a 600 °C, donde no se observaron variaciones en las posiciones de los máximos indicando que la masa perdida corresponde a las moléculas de H₂O en los túneles. Al aumentar la temperatura hasta 900 °C (**Figura III - 37**), se puede observar una pérdida de 1.19 %, y en la **Figura III - 38** se aprecia claramente la aparición de nuevos máximos de difracción que hemos asignado a la formación de Mn₃O₄. Además de asignarse también a los desplazamientos de máximos a bajos ángulos, hasta un valor de 13.7 ° de 2 θ , similar a lo observado para la fase δ -K_xMnO₂ (**Figura III - 17**). Es decir, se forma la fase Mn₃O₄ que coexiste con la fase laminar K_xMnO₂ rica en K. Por ello la etapa entre 600 y 900 °C se atribuye a la pérdida parcial de oxígeno y reducción del estado de oxidación (EO) del manganeso presente (Kim et al., 1999). En el proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente, se observa una ganancia de peso total similar a la perdida en el rango 900-600 °C, indicativo de la oxidación del manganeso y recuperación de la fase α - K_xMnO₂ a temperatura ambiente. En la **Figura III - 39** representa un esquema de las transformaciones que tienen lugar en este sistema

A partir de este estudio podemos concluir que la pérdida de H₂O estructural tiene lugar entre 100 y 600 °C, y que este escalón es el que utilizaremos para calcular el contenido de H₂O retenida. Los perfiles ATG de los materiales se representaron en la **Figura III - 40**, bajo flujo de oxígeno.

En la **Tabla III - 9** se indican los valores de pérdida de peso obtenidos en los distintos márgenes de temperaturas, además de los valores calculados de H₂O estructural en función de la cantidad de K⁺ observada en XEDS de cada muestra.

Como ya se ha indicado anteriormente, en la primera etapa hasta 100 °C todas las muestras pierden el H₂O relativo a la humedad retenida, relacionado con el tamaño de grano

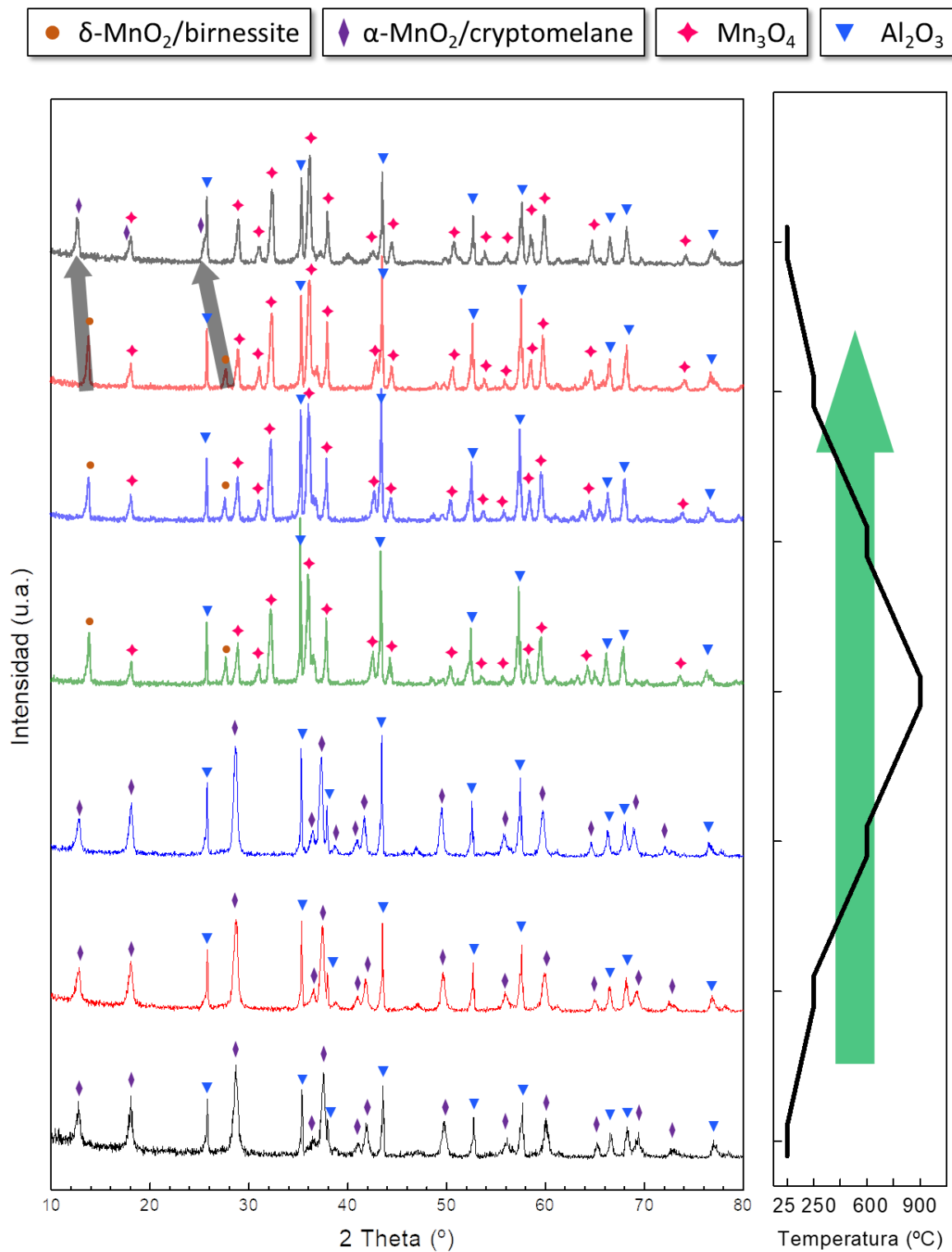


Figura III - 38. Difractogramas DRX para la muestra **SGRT-4** tomadas a 25, 250, 600 y 900°C según (der.) el perfil de calentamiento indicado. Se han identificado las fases criptomelano (rombo), Mn₃O₄ (estrella), Al₂O₃ (triángulo) y birnesita (círculo).

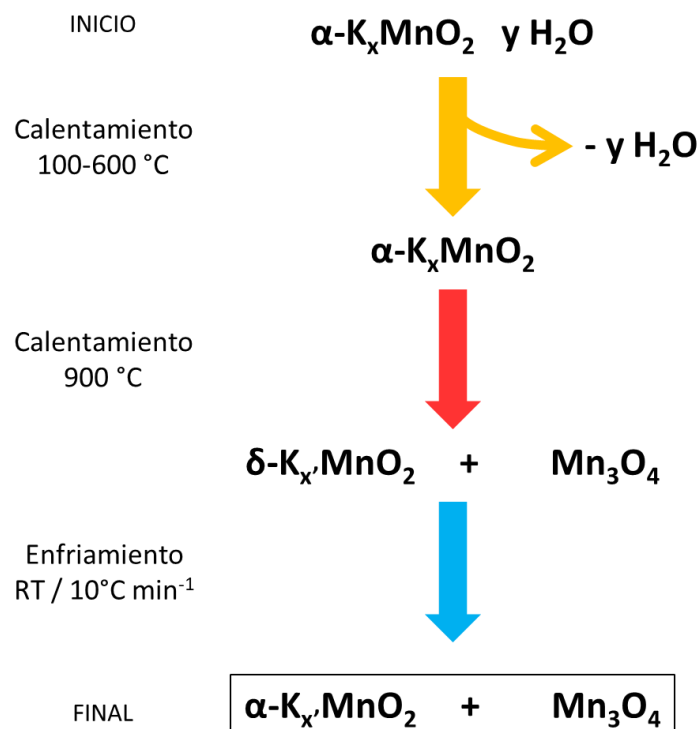


Figura III - 39. Esquema de las transformaciones observadas en la rampa de calentamiento y de enfriamiento, en el rango RT-900 °C, de la muestra **SGRT-4**.

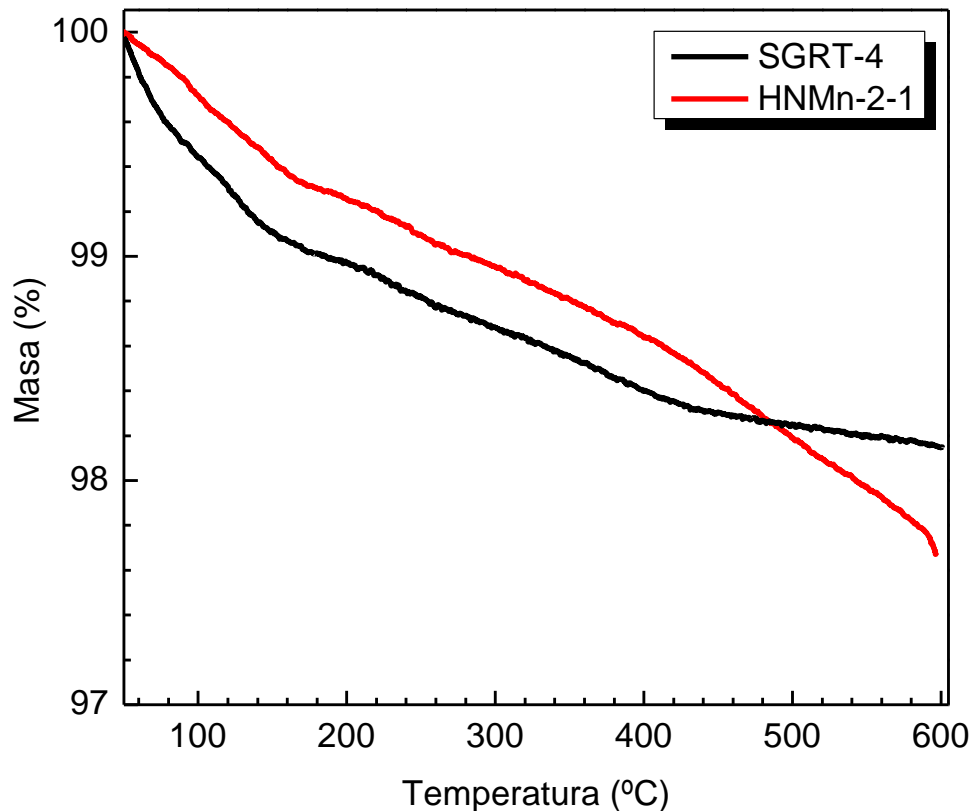


Figura III - 40. Curvas ATG de pérdida de masa de los productos obtenidos para la síntesis sol-gel (**SGRT-4**), síntesis hidrotérmal (**HNMn-2-1**).

y con la superficie de la muestra. En el rango 100-600 °C, se observa la pérdida correspondiente al H₂O estructural (Liu et al., 2019). Y como se puede observar, la cantidad de H₂O para la muestra HNMn-2-1 es superior (próximo al doble) que en el derivado SGRT-4, en buen acuerdo con el método de preparación (síntesis hidrotermal).

Como ya se ha indicado anteriormente, en la primera etapa hasta 100 °C todas las muestras pierden el H₂O relativo a la humedad retenida, relacionado con el tamaño de grano y con la superficie de la muestra. En el rango 100-600 °C, se observa la pérdida correspondiente al H₂O estructural (Liu et al., 2019). Y como se puede observar, la cantidad de H₂O para la muestra HNMn-2-1 es superior (próximo al doble) que en el derivado SGRT-4, en buen acuerdo con el método de preparación (síntesis hidrotermal). Finalmente, el contenido en H₂O en los túneles de las muestras α -K_xMnO₂ es inferior a los obtenidos en los sólidos de K_xMnO₂ con estructura laminar.

Tabla III - 9. Valores de pérdida de peso obtenidos para las muestras tridimensionales α -MnO₂ para rangos de temperatura, y H₂O calculada.

Muestra		SGRT-4	HNMn-2-1
Rango de temperatura (°C)	50-100	0,56	0,25
	100-600	1,29	1,95
K _x MnO ₂ (XEDS)		0,19	0,17
H ₂ O _{Calc.}		0,07	0,10

3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se analizó la morfología de las muestras obtenidas. En la **Figura III - 41** se observan las imágenes obtenidas de las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1**. En la muestra **SGRT-4** se puede observar un crecimiento en fibras aglomeradas, característica de la fase α -MnO₂. Estas fibras poseen longitudes próximas a 100 nm, y anchuras variables.

En la muestra **HNMn-2-1** se puede observar unas fibras o agujas de la fase α -MnO₂ que se aglomeran y forman ovillos de entre 70-100 μ m de diámetro y longitudes en torno a 500 nm.

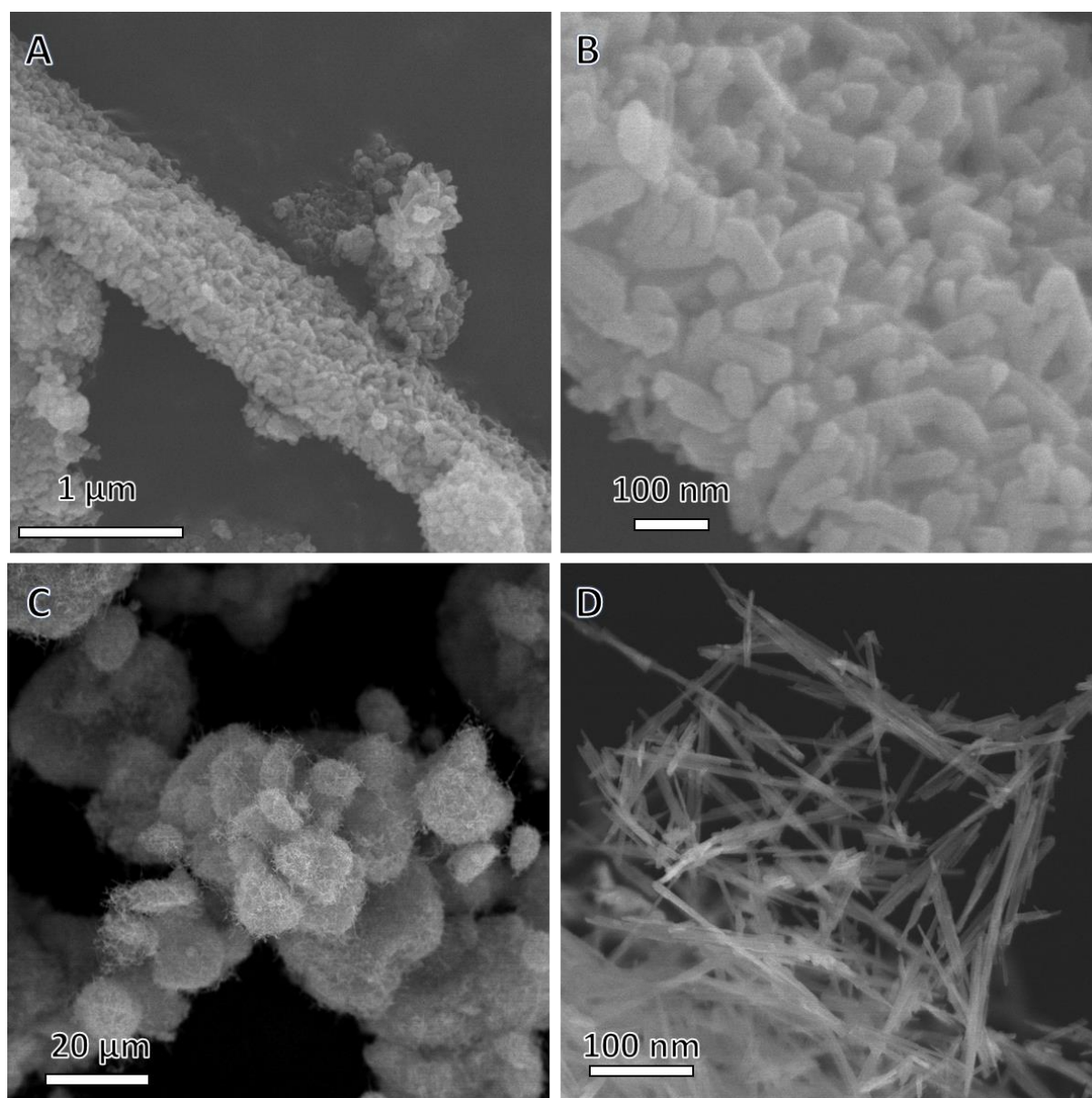


Figura III - 41. Imágenes SEM de las muestras con estructura tipo criptomelano **SG-RT** (A, B) y **HN-Mn** (C, D).

3.2.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Un estudio mediante HRTEM de las muestras α - K_xMnO_2 **SGRT-4** y **HNMn-2-1**, nos permite analizar en profundidad las características morfológicas y estructurales. En la **Figura III - 42** se muestran las micrografías obtenidas de la muestra **SGRT-4** donde se puede observar a bajos aumentos una morfología en forma de barras de longitud variable entre 120 y 200 nm, y cuyos diámetros están entre 16 y 50 nm. En la **Figura III - 42B** podemos observar a mayores aumentos el contraste de los planos cristalinos correspondientes a (200). En la **Figura III - 42C** se pueden observar las distancias correspondientes a los planos (110) que es donde se

visualizan los canales. Por otro lado, en la **Figura III - 42D**, se presenta la micrografía correspondiente a lo largo del eje de zona $[\bar{1}01]$, en donde se aprecian las distancias correspondientes a los planos (020) y (101).

En la **Figura III - 43A** se muestran las micrografías obtenidas de la muestra **HNMn-2-1** donde se puede observar a bajos aumentos una morfología fibrosa similar a la muestra **SGRT-4**. Sin embargo, la principal diferencia es que las fibras obtenidas mediante síntesis hidrotérmal poseen una mayor longitud y que se aglomeran para formar cristales más anchos. En la **Figura III - 43B** se observa un cristal de anchura 100 nm y de longitud próxima a 1 μm . En la **Figura III - 43C-D** se observan micrografías a mayores aumentos donde se pueden identificar distancias correspondientes a los planos (200) y (101).

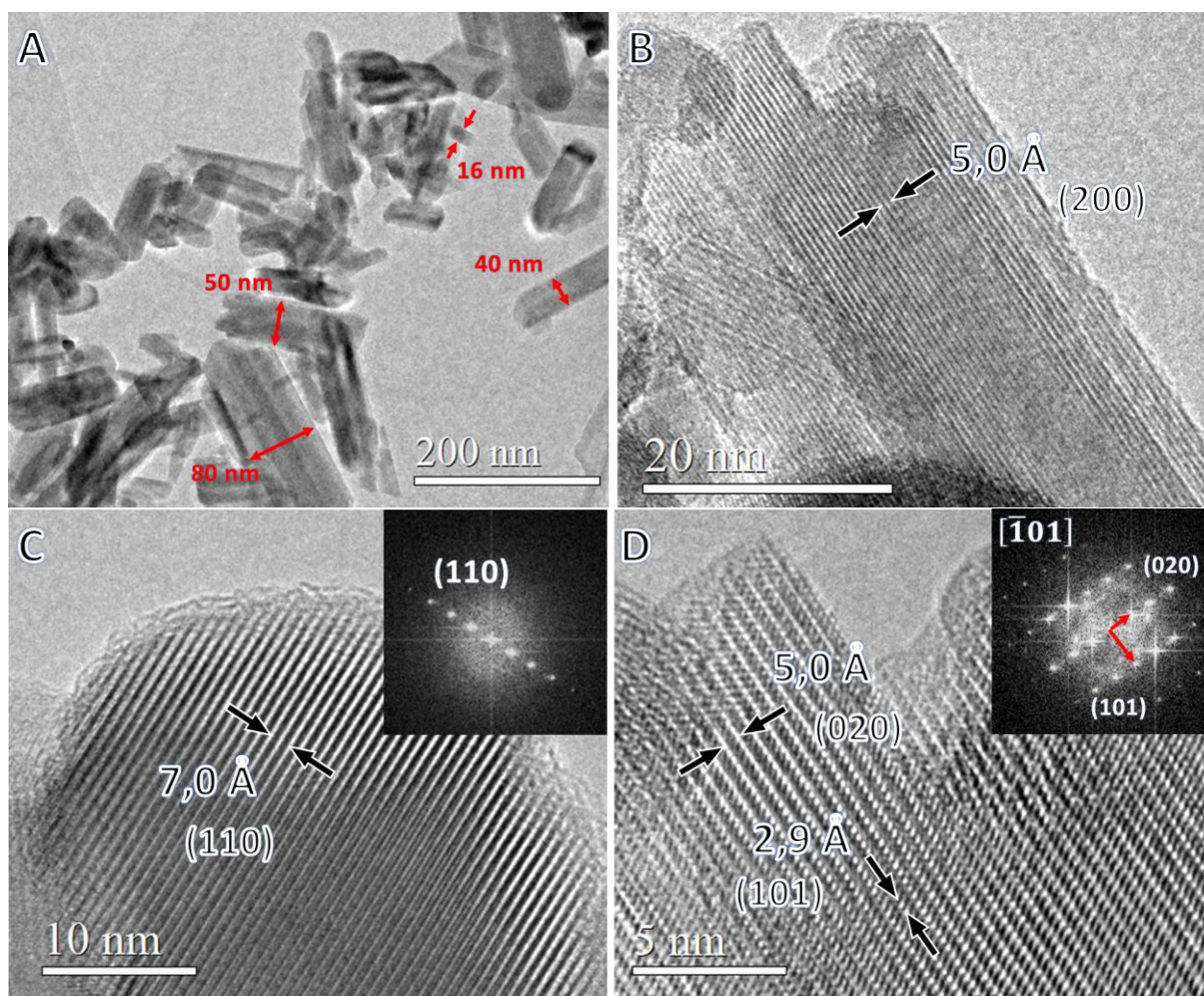


Figura III - 42. Imágenes HRTEM de la muestra **SGRT-4**.

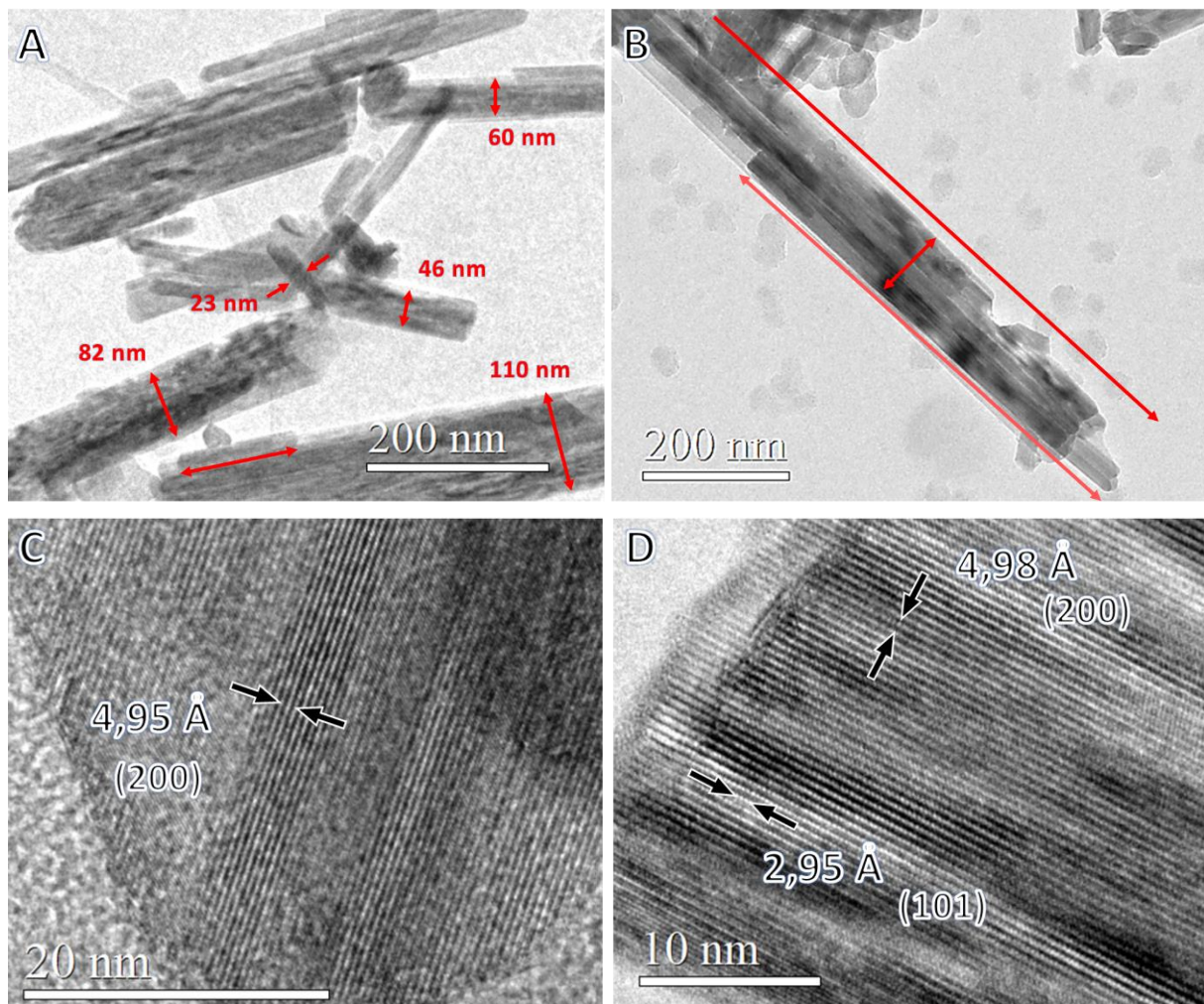


Figura III - 43. Imágenes HRTEM de la muestra HNMn-2-1.

3.2.7. Espectroscopía de Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

Se realizaron medidas XPS centradas en las zonas del manganeso: Mn 2p y Mn 3s. En la **Figura III - 44** se observan los espectros Mn 2p y Mn 3s. En todas las muestras se identificaron los dobletes a 654 y 642 eV que se corresponden con Mn 2p_{1/2} y Mn 2p_{3/2}, respectivamente. El perfil es similar a los previamente observados en las muestras laminares (**Figura III - 25**) y en fases de α -MnO₂ (Tang et al., 2007; Atribak et al., 2010; Cui et al., 2018). La aparición de un perfil asimétrico en la señal Mn 2p_{3/2} es indicativo de una clara presencia de Mn^{III} y Mn^{IV}.

Para profundizar en el EO, se centró el análisis en la región 80-95 eV relativa a Mn(3s), ya que el intercambio electrónico con los orbitales 3d proporciona información del EO del Mn (Huynh et al., 2015). Mediante la ecuación propuesta por Beyreuther et al. (2006) (**Ecuación IV-3**), se calculó el EO promedio del manganeso presente en las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1**.

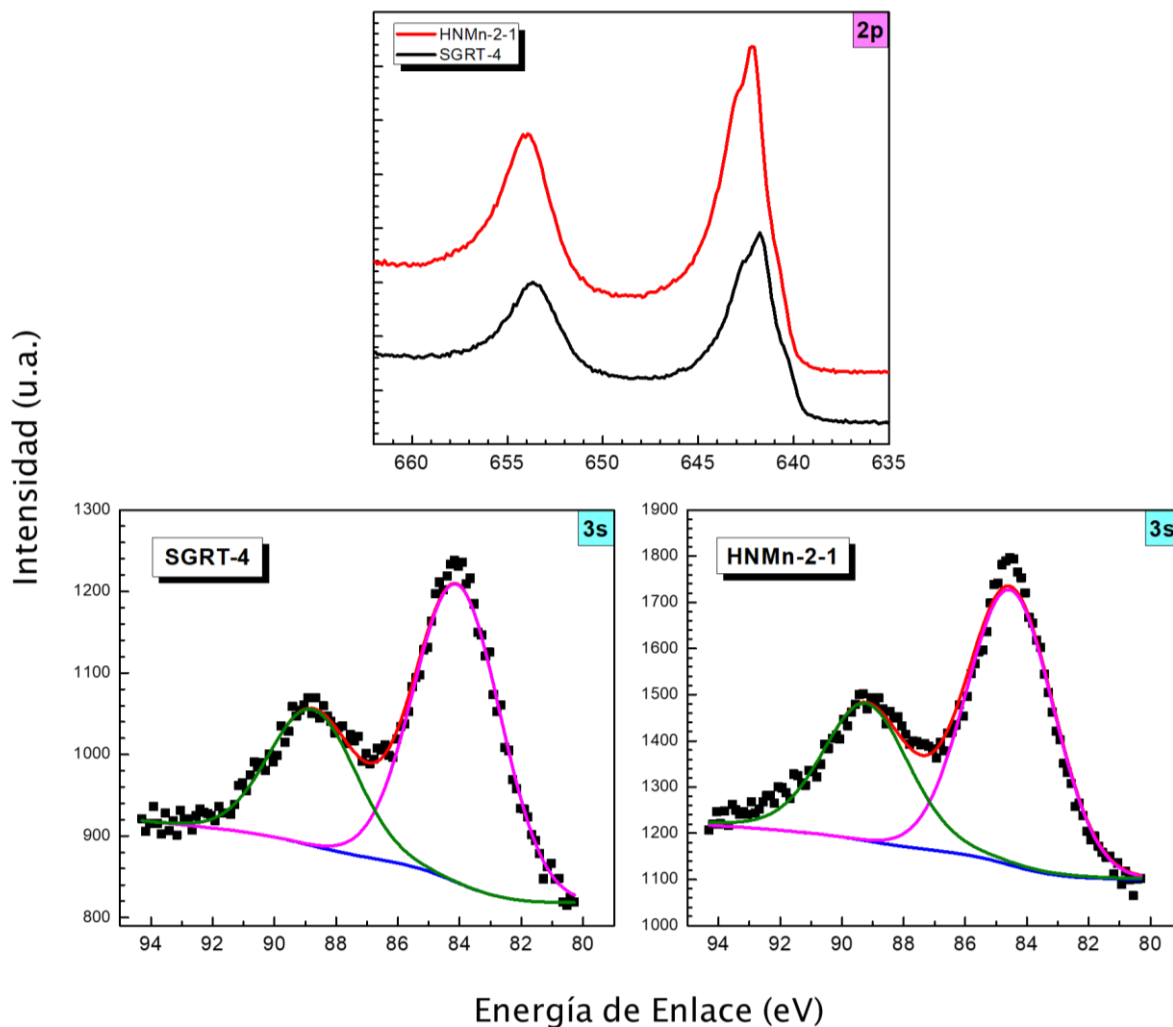


Figura III - 44. Espectros XPS de las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1**, para as regiones Mn(2p) y Mn(3s). Los espectros Mn 3s se han deconvolucionado: datos experimentales (**negro**), ajuste total (**rojo**), línea base (**azul**), ajuste 1 (**magenta**), ajuste 2 (**verde**).

El EO calculado es similar entre ambas muestras, además de ser similar con las muestras laminares estudiadas previamente. (ver **Tabla III - 10**)

Si comparamos los valores de los EO calculados a partir del contenido de K mediante EDS, y los valores obtenidos mediante XPS, podemos observar diferencias significativas. Al igual que comentamos en los derivados laminares, el EO medio obtenido mediante EDS es ligeramente superior al obtenido mediante XPS. Como se ha mencionado anteriormente, la técnica XPS penetra en menor medida en el material y por lo tanto nos proporciona información de la superficie de la muestra.

Tabla III - 10. Valores de separación de los dobletes Mn 3s, EO calculados según la **Ecuación IV-2** y valores de K, Mn^{III} y Mn^{IV}.

Muestra	ΔBE (eV) / 3s	E.O.	K=Mn ^{III}	Mn ^{IV}	O ²⁻
SGRT-4	4,72	3,68	0,32	0,68	2
HNMn-2-1	4,75	3,64	0,36	0,64	2

4 Bibliografía

- Almodovar, P., Giraldo, D. A., Chacón, J., Álvarez-Serrano, I., & López, M. L. (2020). d-MnO₂ nanofibers: Promising cathode material for new aluminum-ion batteries. *ChemElectroChem* **7**, 2102–2106.
- Almodóvar, P., Giraldo, D. A., Chancón, J., Álvarez-Serrano, I., & López, M. L. (2020). δ-MnO₂ Nanofibers: A Promising Cathode Material for New Aluminum-Ion Batteries. *ChemElectroChem* **7**, 2102–2106.
- Atribak, I., Bueno-López, A., García-García, A., Navarro, P., Frías, D., & Montes, M. (2010). Catalytic activity for soot combustion of birnessite and cryptomelane. *Appl. Catal. B Environ.* **93**, 267–273.
- Beyreuther, E., Grafström, S., Eng, L. M., Thiele, C., & Dörr, K. (2006). XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–9.
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730.
- Chen, B. R., Sun, W., Kitchaev, D. A., Mangum, J. S., Thampy, V., Garten, L. M., Ginley, D. S., Gorman, B. P., Stone, K. H., Ceder, G., Toney, M. F., & Schelhas, L. T. (2018). Understanding crystallization pathways leading to manganese oxide polymorph formation. *Nat. Commun.* **9**.
- Ching, S., Landrigan, J. A., Jorgensen, M. L., Duan, N., Suib, S. L., & O'Young, C. L. (1995). Sol-Gel Synthesis of Birnessite from KMnO₄ and Simple Sugars. *Chem. Mater.* **7**, 1604–1606.
- Ching, S., Petrovay, D. J., Jorgensen, M. L., & Suib, S. L. (1997). Sol-Gel Synthesis of Layered Birnessite-Type Manganese Oxides. *Inorg. Chem.* **36**, 883–890.
- Ching, S., Roark, J. L., Duan, N., & Suib, S. L. (1997). Sol-Gel Route to the Tunneled Manganese Oxide Cryptomelane. *Chem. Mater.* **9**, 750–754.
- Cui, J., Wu, X., Yang, S., Li, C., Tang, F., Chen, J., Chen, Y., Xiang, Y., Wu, X., & He, Z. (2018). Cryptomelane-type KMn₈O₁₆ as potential cathode material - For aqueous zinc ion battery. *Front. Chem.* **6**, 4–11.
- Curetti, N., Bernasconi, D., Benna, P., Fiore, G., & Pavese, A. (2021). High - temperature ramsdellite – pyrolusite transformation kinetics. *Phys. Chem. Miner.* **48**, 1–11.
- Dimovski, S., Nikitin, A., Ye, H., & Gogotsi, Y. (2004). Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures. *J. Mater. Chem.* **14**, 238–243.
- Dong, X., Chen, H., Lai, H., Wang, L., Wang, J., Fang, W., & Gao, C. (2022). A graphitized expanded graphite cathode for aluminum-ion battery with excellent rate capability. *J. Energy Chem.* **66**, 38–44.
- Duan, X., Yang, J., Gao, H., Ma, J., Jiao, L., & Zheng, W. (2012). Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures: Shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties. *CrystEngComm* **14**, 4196–4204.
- Feng, Q., Yanagisawa, K., & Yamasaki, N. (1998). Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures. *J. Porous Mater.* **5**, 153–162.
- Gaillot, A. C., Drits, V. A., Plançon, A., & Lanson, B. (2004). Structure of synthetic K-Rich birnessites obtained by high-temperature decomposition of KMnO₄. 2. Phase and structural heterogeneities. *Chem. Mater.* **16**, 1890–1905.
- Gaillot, A. C., Flot, D., Drits, V. A., Manceau, A., Burghammer, M., & Lanson, B. (2003). Structure of Synthetic K-rich Birnessite Obtained by High-Temperature Decomposition of

- KMnO₄. I. Two-Layer Polytype from 800 °C Experiment. *Chem. Mater.* **15**, 4666–4678.
- Gao, T., Glerup, M., Krumeich, F., Nesper, R., Fjellvåg, H., & Norby, P. (2008). Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* 13134–13140.
- Giraldo, D. A., Almodovar, P., Álvarez-Serrano, I., Chacón, J., & López, M. L. (2022). Electrochemical Performance of Tunnelled and Layered MnO₂ Electrodes in Aluminium-Ion Batteries : A Matter of Dimensionality. *J. Electrochem. Soc.* **169**.
- Herbstein, F. H., Ron, G., & Weissman, A. (1971). The Thermal Decomposition of Potassium Permanganate and Related Substances. Part I. Chemical Aspects. *J. Chem. Soc.* **566**, 1821–1826.
- Hummers, William S.; Offerman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide **208**, 1339.
- Huynh, M., Shi, C., Billinge, S. J. L., & Nocera, D. G. (2015). Nature of Activated Manganese Oxide for Oxygen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14887–14904.
- Ilton, E. S., Post, J. E., Heaney, P. J., Ling, F. T., & Kerisit, S. N. (2016). XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides. *Appl. Surf. Sci.* **366**, 475–485.
- Jiao, X., Qiu, Y., Zhang, L., & Zhang, X. (2017). Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees. *RSC Adv.* **7**, 52337–52344.
- Julien, C. M., Massot, M., & Poinignon, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **60**, 689–700.
- Kim, S. H., Kim, S. J., & Oh, S. M. (1999). Preparation of layered MnO₂ via thermal decomposition of KMnO₄ and its electrochemical characterizations. *Chem. Mater.* **11**, 557–563.
- Lanson, Bruno; Driets, V. A. ., & Gaillot, A. C. ; (2007). Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *Am. Mineral.* **92**, 771–788.
- Lanson, Bruno, Gaillot, A.-C., & Driets, V. A. . (2005). Structure of birnessite obtained from decomposition of permanganate under soft hydrothermal conditions. 1. Chemical and structural evolution as a function of temperature. *Chem. Mater.* **17**, 2959–2975.
- LeBail, A., Duroy, H., & Fourquet, J. L. (1988). Ab-Initio Structure Determination of LiSbWO₆ by X-ray Powder Diffraction. *Mat. Res. Bull.* **23**, 447–452.
- Leibniz, F. K.-. (2020). ICSD - Inorganic Crystal Structure Database.
- Li, W. N., Yuan, J., Shen, X. F., Gomez-Mower, S., Xu, L. P., Sithambaram, S., Aindow, M., & Suib, S. L. (2006). Hydrothermal synthesis of structure- And shape-controlled manganese oxide octahedral molecular sieve nanomaterials. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1247–1253.
- Ling, F. T., Post, J. E., Heaney, P. J., Kubicki, J. D., & Santelli, C. M. (2017). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis of triclinic and hexagonal birnessites. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **178**, 32–46.
- Liu, F., Wang, L., Yang, W., Liu, E., & Huang, C. (2019). A sandwich-type catalytic composite reassembled with a birnessite layer and metalloporphyrin as a water oxidation catalyst. *RSC Adv.* **9**, 7440–7446.
- London, D. (2008). The Barite Roses of Oklahoma. *Mineral. Rec.* Norman, Oklahoma.
- Majumdar, S., Elovaara, T., Huhtinen, H., Granroth, S., & Paturi, P. (2013). Crystal asymmetry and low-angle grain boundary governed persistent photoinduced magnetization in small bandwidth manganites. *J. Appl. Phys.* **113**, 0–9.
- Pang, W. K., Peterson, V. K., Sharma, N., Zhang, C., & Guo, Z. (2014). Evidence of solid-solution reaction upon lithium insertion into cryptomelane K_{0.25}Mn₂O₄ material. *J. Phys. Chem. C* **118**, 3976–3983.

- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **56**, 978–982.
- Popova, A. N. (2017). Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction. *Coke Chem.* **60**, 361–365.
- Post, J. E. , & Burnham, C. W. (1986). Modeling tunnel-cation displacements in Hollandites using structure-energy calculations. *Am. Mineral.* **71**, 1178–1185.
- Post, J.E, & Veblen, D. R. (1990). Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method. *Am. Mineral.* **75**, 477–489.
- Post, Jeffrey E., Heaney, P. J., Fischer, T. B., & Ilton, E. S. (2022). Manjiroite or hydrous hollandite? *Am. Mineral.* **107**, 564–571.
- Potter, R. M., & Rossman, G. R. (1979). The tetravalent manganese oxides : identification , hydration , and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* **64**, 1199–1218.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71.
- Sannasi, V., & Subbian, K. (2020). Influence of Moringa oleifera gum on two polymorphs synthesis of MnO₂ and evaluation of the pseudo- capacitance activity. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 17120–17132.
- Shengtao, Z., Anyan, G., Huanfang, G., & Xiangqian, C. (2011). Characterization of Exfoliated Graphite Prepared with the Method of Secondary Intervening. *Int. J. Ind. Chem.* **2**, 123–130.
- Stuart, B. H. (2005). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. *Infrared Spectrosc. Fundam. Appl.*
- Sun, L., & Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.* **109**, 207–210.
- Tang, X., Li, Y., Chen, J., Xu, Y., & Shen, W. (2007). Synthesis, characterization, and catalytic application of titanium-cryptomelane nanorods/fibers. *Microporous Mesoporous Mater.* **103**, 250–256.
- Țucureanu, V., Matei, A., Avram, A. M., Țucureanu, V., Matei, A., Marius, A., Ftir, A., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46**, 502–520.
- Vicat, J., Fanchon, E., Strobel, P., & Tran Qui, D. (1986). The structure of K_{1.33}Mn₈O₁₆ and cation ordering in hollandite-type structures. *Acta Crystallogr. Sect. B* **42**, 162–167.
- Villalobos, M., Lanson, B., Sposito, G., Manceau, A., & Toner, B. (2006). Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *Am. Mineral.* **91**, 489–502.
- Wang, J., Zhang, G., Ren, L., Kang, L., Hao, Z., Lei, Z., & Liu, Z. H. (2014). Topochemical oxidation preparation of regular hexagonal manganese oxide nanoplates with birnessite-type layered structure. *Cryst. Growth Des.* **14**, 5626–5633.
- Whittingham, R. C. P. Z. M. S. (1996). Hydrothermal Synthesis and Characterization of K_x MnO₂ · yH₂O. *Chem. Mater.* **8**, 1275–1280.
- Witzemann, E. J. (1915). A new method of preparation and some interesting transformations of colloidal manganese dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 1079–1091.
- Young, V., & Zhong Zhao, L. (1984). XPS studies of carbon supported films formed by the resistive deposition of manganese. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **34**, 45–54.
- Zhu, S., Wang, Y., Zhang, J., Sheng, J., Yang, F., Wang, M., Ni, J., Jiang, H., & Li, Y. (2022). Jahn-Teller Effect Directed Bandgap Tuning of Birnessite for Pseudocapacitive Application.

Energy Environ. Mater. 1–7.

IV

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

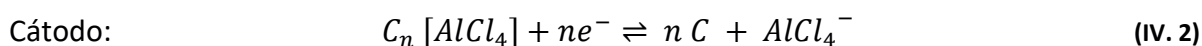
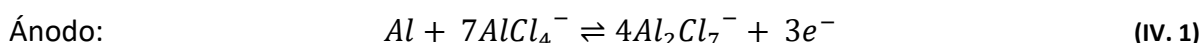
I Materiales bidimensionales: gráfico y δ -MnO₂

1.1 - Estudio potenciostático: voltamperometría cíclica (CV)

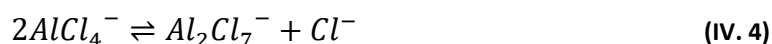
Con el objetivo de conocer el comportamiento electroquímico de los diferentes materiales laminares obtenidos mediante los diferentes métodos de síntesis (**GExp**, **SG60-4**, **KMn4**, **KMn8**, **HKMn22** y **HN-K**), como electrodos positivos en celdas Al-ion, se realizó un estudio potenciostático mediante voltamperometría cíclica (CV). Para ello los electrodos y configuración de celda se prepararon como se ha indicado en el **Capítulo II**. Para este estudio, se aplicaron rampas de potencial a distintas velocidades (1, 2, 5 10 y 20 mV s⁻¹) en la ventana de potencial comprendida entre de 0.5 a 2.4 V (vs Al³⁺/Al).

En la **Figura IV - 1** se presentan los CVs de todas las muestras a 1 mV s⁻¹, donde se puede observar que todas las muestras presentan perfiles similares. Esta similitud en la respuesta electroquímica indica que los materiales exhiben propiedades y reacciones químicas comparables. No obstante, cada una de las muestras presenta picos de oxidación y de reducción con la suficiente resolución como para apreciar ligeras diferencias. En la muestra **GExp** se pueden apreciar 2 picos de oxidación (proceso de carga e inserción) a 2.0 y 2.2 V, y otros 2 picos en el proceso de reducción (proceso de descarga y desinserción) a 1.8 y 2.0 V, y que coinciden con lo observado en la bibliografía para sistemas similares (Dong et al., 2019; Lee et al., 2021). Estos picos redox están asociados con la intercalación y desintercalación de la especie $AlCl_4^-$ en el grafito. (Lin et al., 2015; Wang et al., 2017; Huan et al., 2018; C. Li et al., 2020)

De esta manera, las reacciones redox que tienen lugar en el sistema $Al(s) / EMIC: AlCl_3 / Grafito(s)$, son:



En donde n es la razón de átomos de C y aniones cloroaluminatos intercalados en el cátodo. Por ello, para estudiar el comportamiento electroquímico, la etapa previa es la formación del electrolito y de las especies activas en él, tal que:



De esta manera, la especie $Al_2Cl_7^-$ favorecerá la deposición de Al (**Reacción IV. 1**) y la intercalación de $AlCl_4^-$ en el cátodo de grafito (**Reacción IV. 2**).

En el caso de las muestras laminares δ -K_xMnO₂ se observa un comportamiento similar. En la **Figura IV - 1** se presentan los diagramas CV obtenidos a una velocidad de 1mV s⁻¹. Además, en la **Figura IV - 2** se presentan los diagramas CV obtenidos a 1, 2, 5, 10 y 20 mV s⁻¹

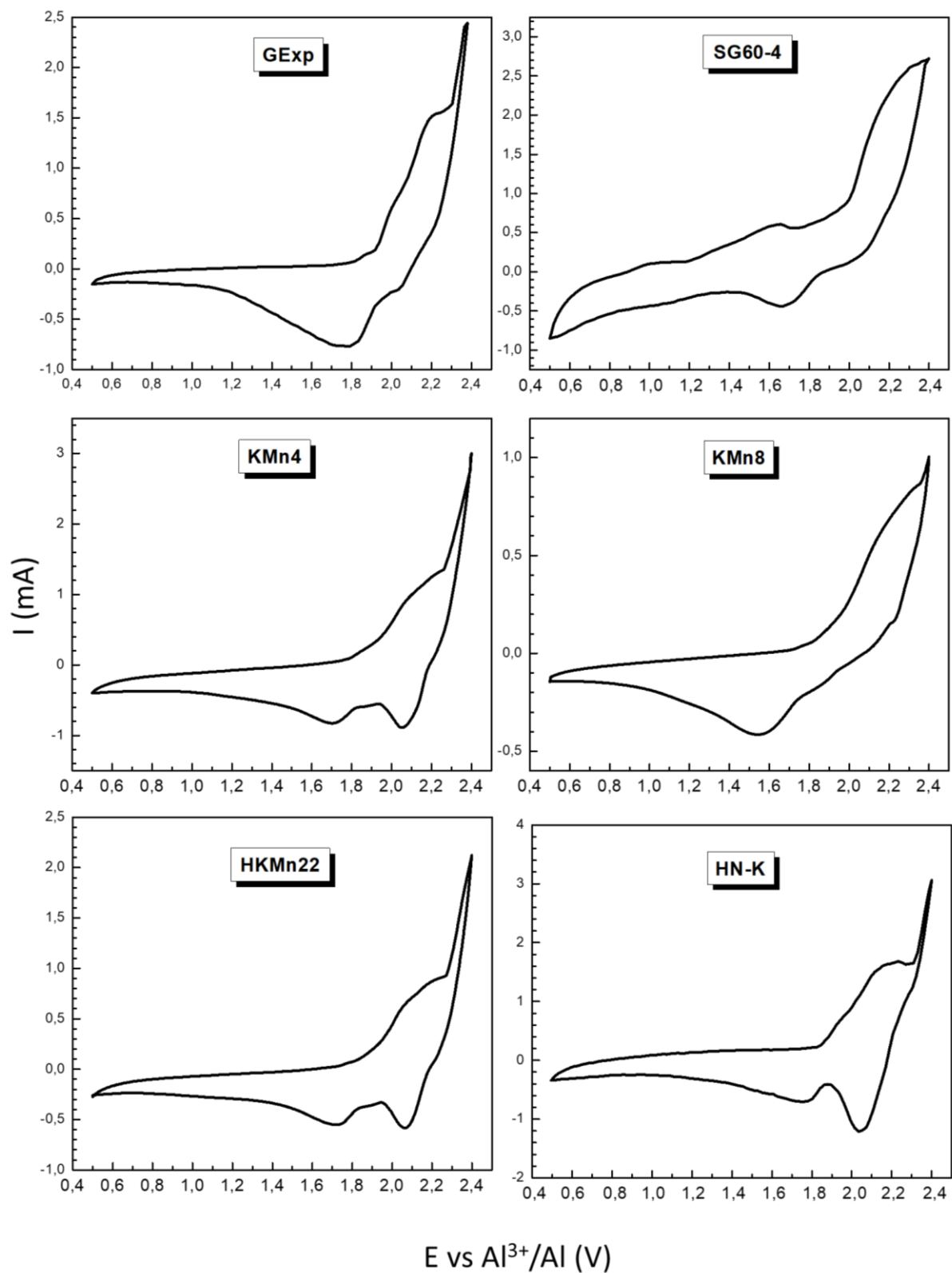


Figura IV - 1. Voltamogramas cíclicos (CV) 1 mV s^{-1} , de los composites formados por las muestras laminares GExp, SG60-4, KMn4, KMn8, HKMn22 y HN-K.

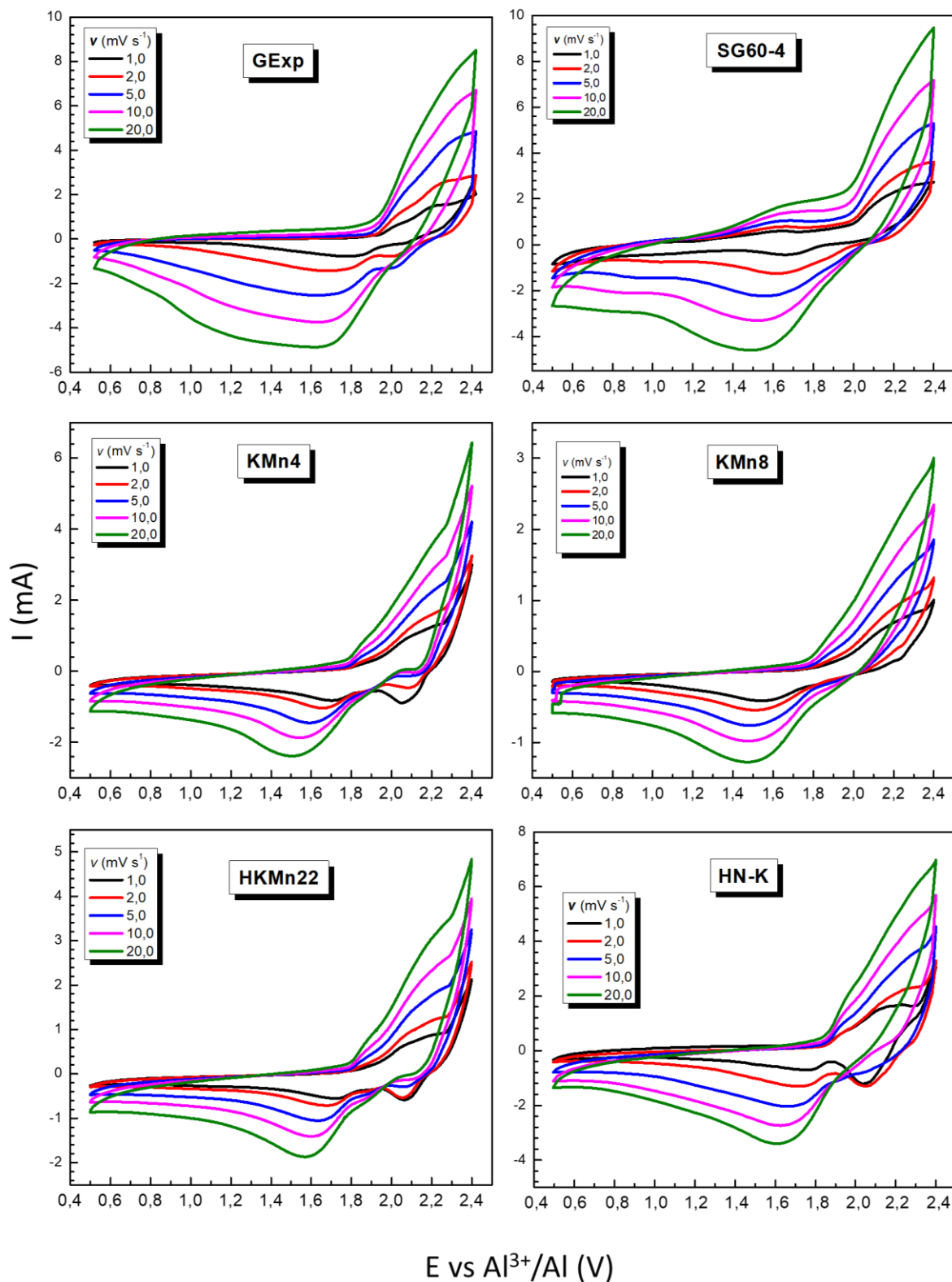


Figura IV - 2. CVs a distintas velocidades, de los composites formados por las muestras laminaras GExp, SG60-4, KMn4, KMn8, HKMn22 y HN-K.

de los electrodos formados por las muestras laminares. Los valores de los picos de oxidación y reducción de los electrodos se han organizado en la **Tabla IV - 1**. Se puede observar cómo en todos los casos obtenemos al menos un pico de oxidación centrado entre 2.1 y 2.2 V, y al menos un pico de reducción centrado entre 1.6 y 1.8 IV. (Almodovar et al., 2020; Giraldo et al., 2022)

Tabla IV - 1. Valores de los picos de potencial (V) observadas durante la oxidación y reducción en los perfiles CV de las muestras laminares **GExp**, **SG60-4**, **KMn4**, **KMn8**, **HKMn22** y **HN-K**.

Muestra	Oxidación		Reducción	
GExp	2,0	2,2	1,8	2,0
SG60-4	1,6	2,2	1,6	-
KMn4	1,9	2,1	1,7	2,1
KMn8		2,1	1,6	-
HKMn22	1,9	2,2	1,7	2,1
HN-K	1,9	2,1	1,7	2,0

En el caso de la muestra **KMn8**, que es la más cristalina, se puede observar que tenemos solo una señal para el proceso de oxidación y otra para el proceso de reducción. Sin embargo, para las demás muestras, que presentan morfologías muy diferentes y poseen un mayor número de defectos, los picos de oxidación y de reducción se aprecian con mayor claridad. En general, parece que el número de picos y la forma de los voltamogramas están relacionados con la microestructura de los compuestos obtenidos. En aquellos derivados en los que existe, o una matriz en las que se encuentran las nanopartículas de K_xMnO_2 (ver **Figura III – 20**), o un mayor número de huecos a los que la especie $AlCl_4^-$ puede introducirse (como en las porosidades de **HKMn22**, **Figura III – 20F**), presentan perfiles prácticamente idénticos en los que se aprecia con bastante claridad los dos picos del proceso de reducción.

Como veremos a continuación, esto lo podemos relacionar con los mayores valores de capacidad específica, y con la aparición de mesetas en las curvas galvanostáticas de carga y descarga.

En el sistema electroquímico estudiado, se puede concluir que los materiales laminares estudiados exhiben un comportamiento similar, aunque presentan distinciones debido a las diferencias estructurales de las fases resultantes, según los métodos de síntesis utilizados.

1.2 - Estudio galvanostático: ciclos carga-descarga

Con el objetivo de estudiar la capacidad de los materiales sintetizados en celdas Al-ion, se realizaron ciclos de carga y descarga a 100 mA g^{-1} en la ventana de potencial de 0.5 a 2.4 V.

En la **Figura IV - 3** se presentan la capacidad de carga y descarga, así como la eficiencia en función del número de ciclos, además de los perfiles de carga-descarga. En la **Figura IV - 3a-b** se muestran las capacidades y perfiles de carga-descarga del electrodo formado por **GExp**. En el perfil de carga-descarga se observan mesetas de oxidación y reducción a ~ 2.0 y ~ 1.9 V, respectivamente, en buen acuerdo con lo observado en el CV. En los ciclos iniciales, la capacidad de carga es aproximadamente de $\sim 55 \text{ mAh g}^{-1}$, y la de descarga de $\sim 52 \text{ mAh g}^{-1}$. Durante estos primeros ciclos la eficiencia es muy baja, probablemente relacionado con las proporciones de las especies Al_2Cl_7^- y AlCl_4^- , pero al tercer ciclo la eficiencia es superior al 99 % y el valor alcanzado de capacidad específica es de 60 mAh g^{-1} (Nann et al. 2020), manteniéndose durante 30 ciclos. A partir de aquí se observa una disminución del ~ 30 % de la capacidad específica, hasta un valor de $\sim 40 \text{ mAh g}^{-1}$, manteniéndose hasta después de transcurridos 220 ciclos.

Se puede observar que la forma de los perfiles de carga-descarga son similares durante los diferentes ciclos, indicando la ausencia de reacciones secundarias que degraden directamente el material. Sin embargo, las mesetas de potencial son más suaves según se aumenta el número de ciclos, indicando la degradación progresiva de la estructura del material durante los procesos de inserción-desinserción.

En la **Figura IV - 3c-d** se presentan las capacidades específicas de carga y descarga, así como los perfiles de carga-descarga respecto al número de ciclos del electrodo formado con el sólido **SG60-4**. El material exhibe una capacidad superior a 30 mAh g^{-1} durante los primeros 80 ciclos, seguido de una disminución gradual. En el perfil de carga-descarga se observan mesetas de oxidación y reducción a 2.0 y 1.5 V, respectivamente, coherente con lo observado en el CV. En los perfiles carga-descarga se pueden apreciar procesos a 2.0 y 2.3 V en el proceso de carga. Al aumentar el número de ciclos, ya no se distinguen ambos procesos y tan solo se aprecia una línea con una ligera pendiente hasta alcanzar el voltaje límite. Por otro lado, en el proceso de descarga, en los primeros ciclos aparece una meseta a 1.5 V con una ligera pendiente.

Durante el ciclado, las mesetas se suavizan progresivamente indicando una degradación del sistema, el cual reduce la capacidad y la eficiencia coulombica del material estudiado. El deterioro de los parámetros del sistema está relacionado a numerosos mecanismos aun desconocidos en las baterías de ion aluminio. Sin embargo, al igual que ocurre en las baterías de Ion Li, la disminución de la capacidad y de la eficiencia coulombica se puede asociar a modificaciones mecánicas, a la expansión volumétrica, la fragmentación del *binder* y del electrodo, y la reactividad de las especies del electrolito, entre otras. (Pender et al., 2020)

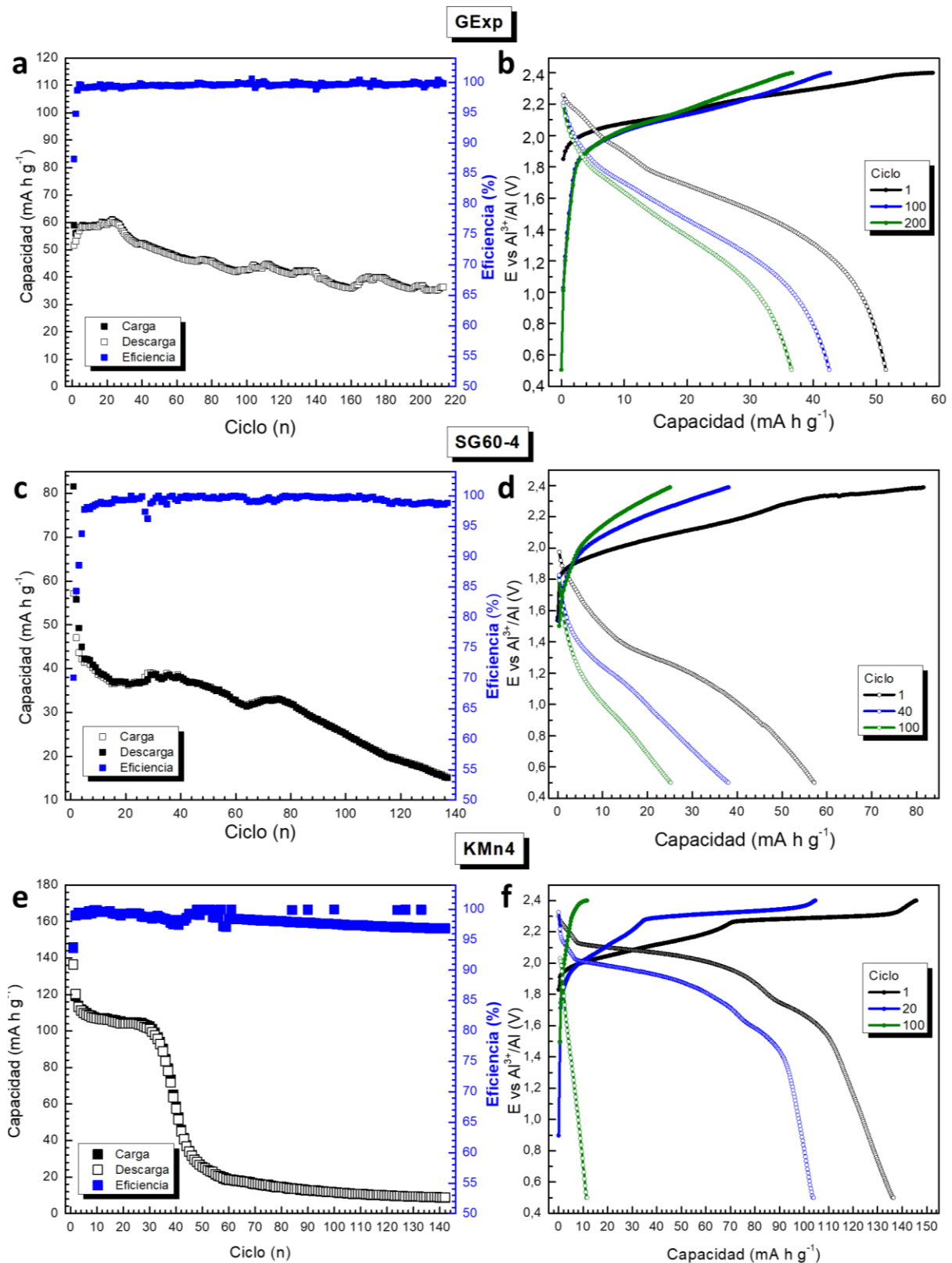


Figura IV - 3. Capacidades y eficiencias respecto a número de ciclos (100 mA g⁻¹), y potenciales (vs Al³⁺/Al) respecto a la capacidad en ciclos fijos, de las muestras: **GExp** (a, b), **SG60-4** (c, d), **KMn4** (e, f).

En el caso de la muestra **KMn4**, en la **Figura IV - 3e-f** se presentan las capacidades y los perfiles de carga-descarga observadas durante el ciclado galvanostático. El electrodo proporciona una capacidad específica superior a 100 mAh g^{-1} durante los primeros 30 ciclos, siendo esta la más alta encontrada para los electrodos objeto de estudio. A partir del ciclo 30 la capacidad disminuye hasta valores de $\sim 10 \text{ mAh g}^{-1}$. En los perfiles de carga-descarga se observan mesetas de oxidación muy diferenciadas a 2.0 y 2.3 V, de reducción a 2.0 y 1.6 V, en buen acuerdo con lo observado en voltamperometría cíclica. Sin embargo, a partir del ciclo 35, la capacidad específica cae bruscamente y las mesetas dejan de apreciarse. Todo ello parece indicar que se ha producido la degradación del material que se ha utilizado como electrodo. Además, los XRD de la muestra después de 40 ciclos indica la naturaleza amorfa del composite.

En las **Figura IV - 4a-b** se presentan la capacidad específica de los procesos de carga-descarga y la eficiencia frente al número de ciclos, además de los perfiles de carga-descarga en distintos ciclos del electrodo **HKMn22**. De nuevo, en los perfiles carga-descarga se observan dos mesetas en la oxidación (2.0 y 2.3 V) y en la reducción (2.0 y 1.7 V), en buen acuerdo con lo observado en su voltamperograma. En los primeros ciclos la eficiencia es baja relacionado con las reacciones electroquímicas que implican al electrolito y a la formación de la interfase solido-electrolito (SEI) (Nann et al. 2020). Si comparamos **Figura IV - 4** con la comentada anteriormente (**Figura IV - 3**), aunque la capacidad inicial no es tan alta, se obtienen valores de $\sim 70 \text{ mAh g}^{-1}$, este valor se mantiene estable durante un número mayor de ciclos (60). Pero cuando incrementa el número de ciclos se produce una progresiva degradación hasta valores de $\sim 10 \text{ mAh g}^{-1}$ en el ciclo 120.

En las **Figura IV - 4c-d** se presentan las curvas de caracterización electroquímica del electrodo compuesto con **HN-K**. El material presenta un primer ciclo muy similar al observado para el compuesto **KMn4**, y en el perfil de carga-descarga, presentó las mismas mesetas de oxidación (2.1 y 2.3 V) y de reducción (1.6 y 2.0 V). Aunque en este primer ciclo se observaron valores superiores a 100 mAh g^{-1} , la eficiencia en los primeros ciclos es del $\sim 90 \%$, y disminuye rápidamente al igual que ocurre con los valores de capacidad en los procesos de carga y de descarga. Esto parece indicar la presencia de mecanismos irreversibles que afectan a la integridad del electrodo. En el ciclo 30 la eficiencia había caído hasta 80% y la capacidad se situaba por debajo de 20 mAh g^{-1} . Este material no es un buen candidato para su uso como electrodo en las baterías de ion Al.

Este resultado pone de manifiesto la importancia de los reactivos y métodos de síntesis en la obtención de los diferentes compuestos que van a formar parte de los electrodos. En este caso, al comparar los resultados electroquímicos de las muestras **HKMn22** y **HN-K**, la primera presenta valores de 70 mAh g^{-1} durante 60 ciclos, mientras que la segunda no es capaz de mantener estable el valor de la capacidad específica (incluso en el segundo ciclo). Ambos

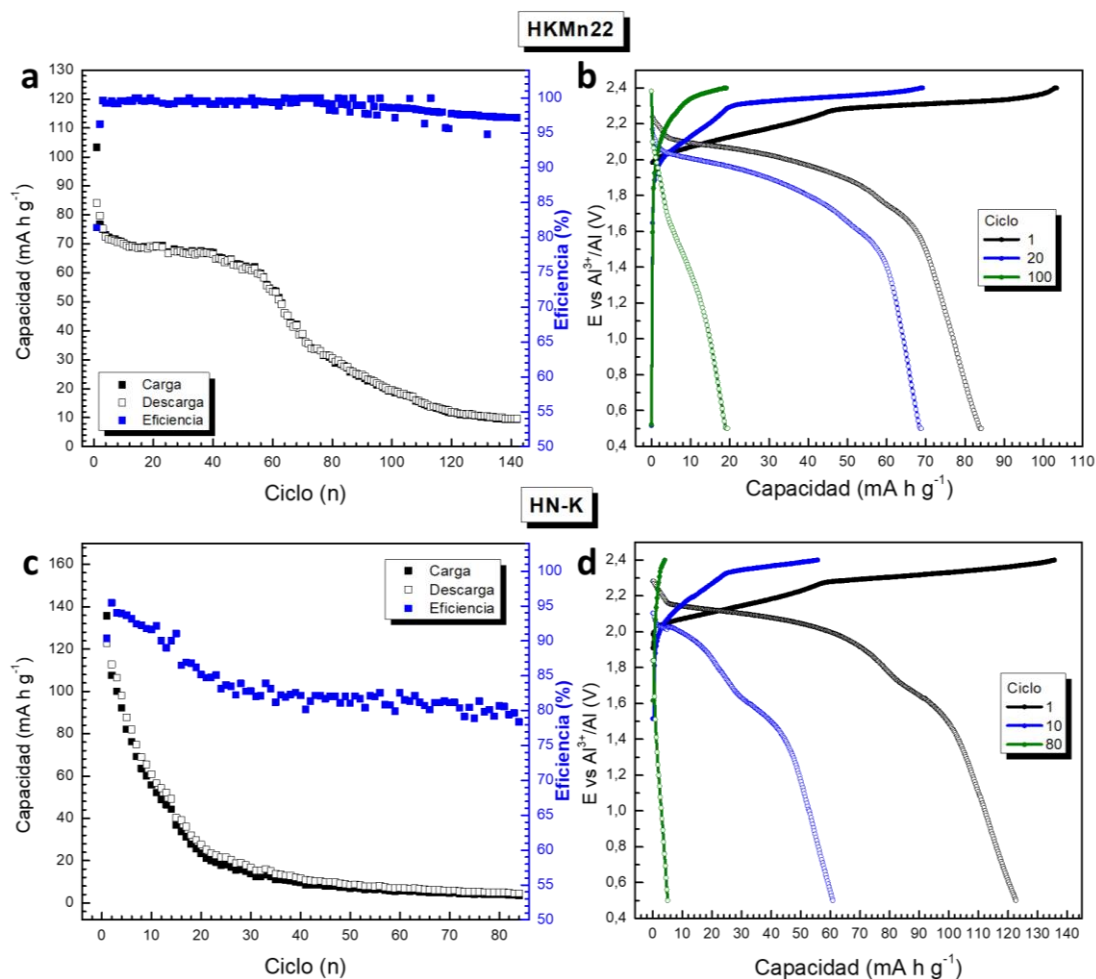


Figura IV - 4. Capacidades y eficiencias respecto a número de ciclos (100 mA g⁻¹), y potenciales (vs Al³⁺/Al) respecto a la capacidad en ciclos fijos, de las muestras: **HKMn22** (a, b) y **HN-K** (c, d)

derivados se han preparado siguiendo el mismo método de síntesis en condiciones hidrotermales, así presentan la misma microestructura con morfología de «rosa del desierto», misma simetría y un contenido de H₂O estructural similar en el espacio interlamilar. La diferencia más significativa entre ambas es el contenido de K⁺ y, por tanto, del estado de oxidación (EO) medio del manganeso estructural. Así, **HN-K** tiene un contenido de K⁺ interlamilar mayor y su EO medio del Mn es menor, siendo un factor decisivo para que el compuesto presente unas buenas características electroquímicas.

Finalmente, en el electrodo formado por el compuesto **KMn8** (Figura IV - 5a-b), la capacidad específica es superior 87 mAh g⁻¹ y, de nuevo, en el perfil de carga-descarga podemos observar mesetas de oxidación centradas a ~2.0 y 2.3 V, y de reducción a ~2.0 y 1.6 V, en buen acuerdo con lo observado en su CV. Hasta el ciclo 80, el valor de la capacidad específica se mantiene constante, y en los sucesivos ciclos se aprecia un descenso de la eficiencia coulombica indicando la presencia de reacciones secundarias irreversibles y la degradación del electrodo

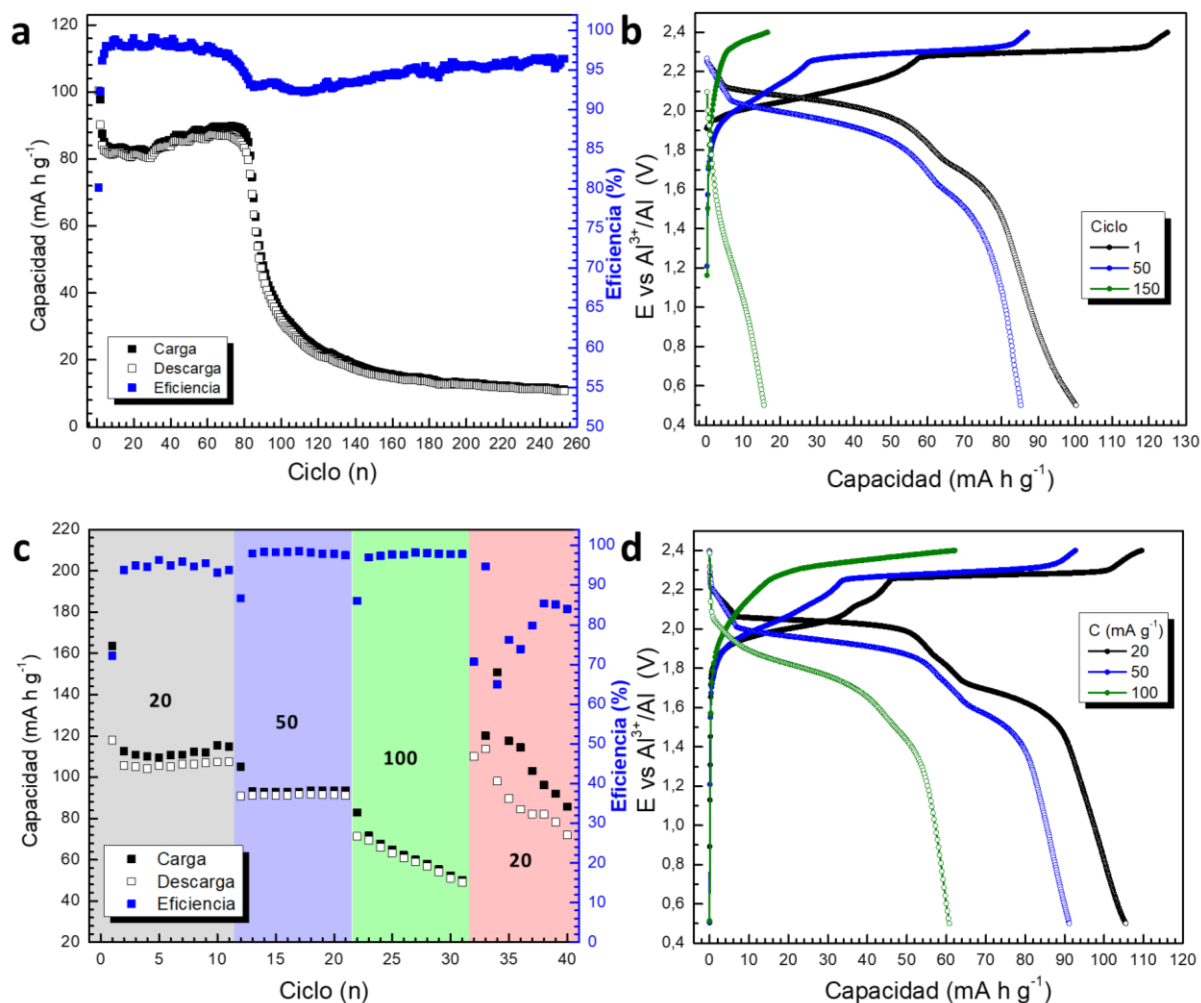


Figura IV - 5. Medidas galvanostáticas de la muestra **KMn8** de (a) las capacidades y eficiencias calculadas (100 mA g^{-1}), y (b) sus perfiles de potencial a determinados ciclos. Medidas galvanostáticas de (c) las capacidades y eficiencias calculadas a 20 , 50 y 100 mA g^{-1} , y (d) sus perfiles de potencial a determinados ciclos

Con objeto de analizar la velocidad de ciclado en estos dispositivos, hemos realizado un estudio galvanostático a distintas velocidades del material **KMn8**. En las **Figura IV - 5c-d** se presentan la capacidad y los perfiles de carga-descarga, del electrodo **KMn8**, tras realizar diferentes ciclos de carga y descarga a distintas densidades de corriente: 20 , 50 y 100 mA g^{-1} . Se puede observar como a menores densidades de corriente se obtiene un mayor valor de capacidades, más estable y con valores de eficiencia muy próximos al 100% . Cuando la densidad de corriente alcanza 100 mA g^{-1} , el material presenta valores de capacidad y eficiencia similares a los ya observados previamente, pero con una gradual pérdida. Se determina así que el material es sensible a densidades de corrientes superiores a 100 mA g^{-1} . Además, cuando se aplica de nuevo una densidad de corriente de 20 mA g^{-1} , el electrodo de **KMn8** presenta baja eficiencia seguido de una gran caída de la capacidad, indicativo de la degradación del material.

En la **Tabla IV - 2** se presenta un resumen de los parámetros electroquímicos obtenidos de las muestras laminares a 100 mA g^{-1} , donde la mayor capacidad específica corresponde a **KMn4**, pero se degrada rápidamente. Sin embargo, las muestras **KMn8** y **SG60-4** poseen menor capacidad y mayor tiempo de vida galvanostática.

Teniendo en cuenta la meseta de descarga (V_m) y la capacidad específica de descarga alcanzada por cada muestra, se calculó la densidad de energía (E) de las diferentes celdas según la expresión:

$$E(\text{W h kg}^{-1}) = Q V_m \quad [\text{IV. 1}]$$

Por lo tanto, podemos concluir que estos materiales si se utilizan como electrodos en celdas ion Al, tendrían una vida limitada en las condiciones de trabajo indicadas, debido a que en todos los casos se observa la degradación del material relacionada con la pérdida de cristalinidad del material. No obstante, cabe mencionar que los electrodos preparados son capaces de mantener la capacidad estable durante un mayor número de ciclos, y con valores mayores de capacidad que los observados en el material gráfico **GExp** de la presente memoria.

Tabla IV - 2. Características galvanostáticas obtenidas según las diferentes muestras **GExp**, **SG60-4**, **KMn4**, **KMn8** y **HKMn22**. Los valores de capacidad (Q), eficiencia culómbica, potencial (E) y energía durante la descarga de los ciclos indicados.

Muestra	Ciclos	Q_{Descarga} (mA h g^{-1})	Eficiencia (%)	E_{Descarga} (V)	E (W h kg^{-1})
GExp	1 - 23	61,1	98 – 100	1,9	116,1
SG60-4	1 - 80	39,8	98 - 100	1,5	59,7
KMn4	1 - 30	104,4	96 - 99	2,0	208,8
KMn8	1 - 80	88,2	92 - 99	2,0	176,4
HKMn22	1 - 60	62,0	95 - 99	2,0	124,0

2 Materiales tridimensionales: α -MnO₂

2.1 - Estudio potencioestático: voltamperometría cíclica (CV)

Con objeto de conocer el comportamiento electroquímico de los diferentes materiales tridimensionales obtenidos mediante diferentes métodos de síntesis (**SGRT-4** y **HNMn-2-1**), como electrodos positivos en celdas de aluminio, se prepararon los electrodos según se ha indicado en el **Capítulo III**.

Inicialmente se realizaron distintos CVs a diferentes velocidades comprendidas entre 1 y 20 mV s^{-1} , en los mismos límites de potencial ya mencionados (0.5 - 2.4 V). En la **Figura IV - 6** se recogen los CVs de las muestras tridimensionales α -MnO₂ a 1 mV s^{-1} (superior) y a distintas velocidades (inferior). Se puede observar que los perfiles presentan características muy similares, indicando que ambos materiales parecen presentar una respuesta electroquímica similar. Además, estos resultados son muy similares a los discutidos en el apartado anterior

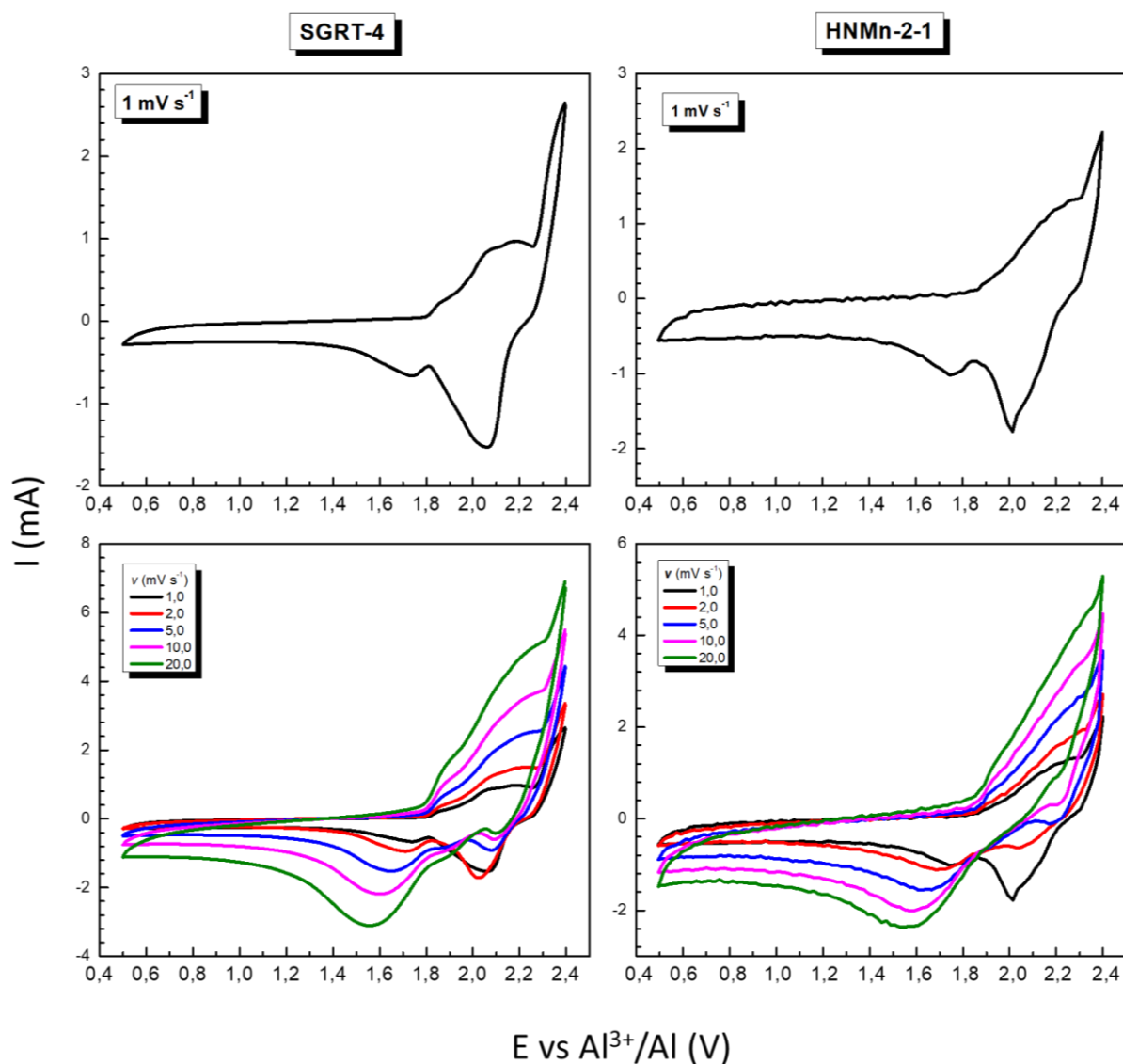


Figura IV - 6. Voltamogramas cíclicos (CV) a velocidades 1 a 20 mV s^{-1} y 1 mV s^{-1} , de los composites formados por las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1**.

para las muestras laminares, donde se observa un pico ancho en la oxidación y dos picos en la reducción cuya contribución varía en función de la velocidad. En la **Tabla IV - 3** se indican los valores de los picos de oxidación y de reducción para ambas muestras, para una velocidad de 1 mV s^{-1} . En la muestra **SGRT-4**, las señales están más definidas que en **HNMn-2-1**. De nuevo, las diferencias morfológicas o en el tamaño de partícula podrían ser las responsables de las diferencias observadas. Estas diferencias no difieren en gran medida ya que la morfología que presentan estos compuestos es muy similar (**Figura III. 41**).

Tabla IV - 3. Valores de las mesetas de potencial (V) observadas durante la oxidación y reducción en los perfiles CV de las muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1**.

Muestra	Oxidación			Reducción	
SGRT-4	1,9	2,1	2,2	1,8	2,1
HNMn-2-1	2,1			1,8	2,0

2.2 - Estudio galvanostático: ciclos carga-descarga

Para estimar el tiempo de vida de los materiales tridimensionales, se realizaron experimentos de carga y descarga a una intensidad constante de 100 mA g^{-1} , dentro de la ventana de potencial establecida (0.5-2.4 V).

En la **Figura IV - 7** se presentan la capacidad específica calculada frente al número de ciclos, y las curvas galvanostáticas de carga-descarga frente al número de ciclos de la muestra **HNMn-2-1** en este sistema electroquímico. El material describe una capacidad de 100 mAh g^{-1} durante los primeros 20 ciclos con una eficiencia $\sim 99\%$. Sin embargo, a partir de estos ciclos,

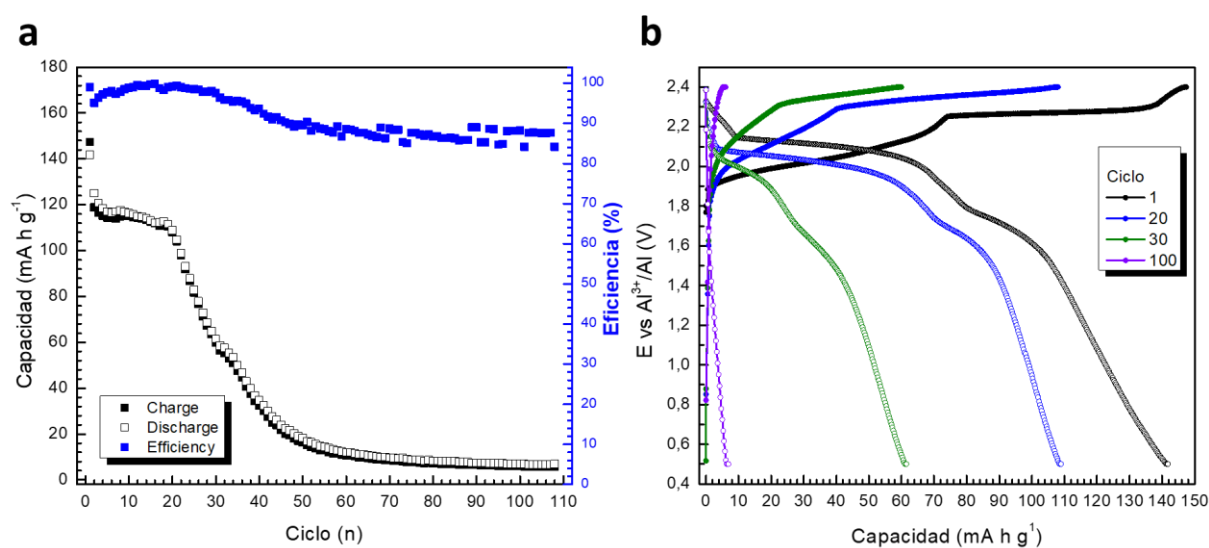


Figura IV - 7. Gráficas de las capacidades de carga-descarga a 100 mA g^{-1} y de la eficiencia, y perfiles de potencial de carga-descarga en determinados ciclos de la muestra **HNMn-2-1**.

se observa como la capacidad empieza a disminuir drásticamente. En las curvas de carga-descarga, durante la etapa de carga, inicialmente se observan mesetas bien definidas relacionadas con el proceso de oxidación y de inserción centradas a ~ 2.0 y 2.3 V, y, durante la etapa de descarga, proceso de reducción y desinserción, también se aprecian claramente dos mesetas, centradas a ~ 2.1 y 1.7 V, en buen acuerdo con lo observado en la **Figura IV - 6**. En las curvas de carga-descarga correspondiente al ciclo 30, las mesetas comienzan a desaparecer y la eficiencia disminuye, indicando la degradación del material y la irreversibilidad de los procesos electroquímicos que están teniendo lugar, similar a lo observado en las muestras laminares.

En las **Figura IV - 8a-b** se presentan las capacidades específicas frente al número de ciclos, y las curvas galvanostáticas de carga-descarga frente al número de ciclos de la muestra **SGRT-4**. De forma similar a los electrodos previos, se observa una baja eficiencia en los primeros ciclos seguido de una estabilización de la capacidad tras la formación de una interfase estable (Nann et al. 2020) o cuando la relación $Al_2Cl_7^- / AlCl_4^-$ es la adecuada para

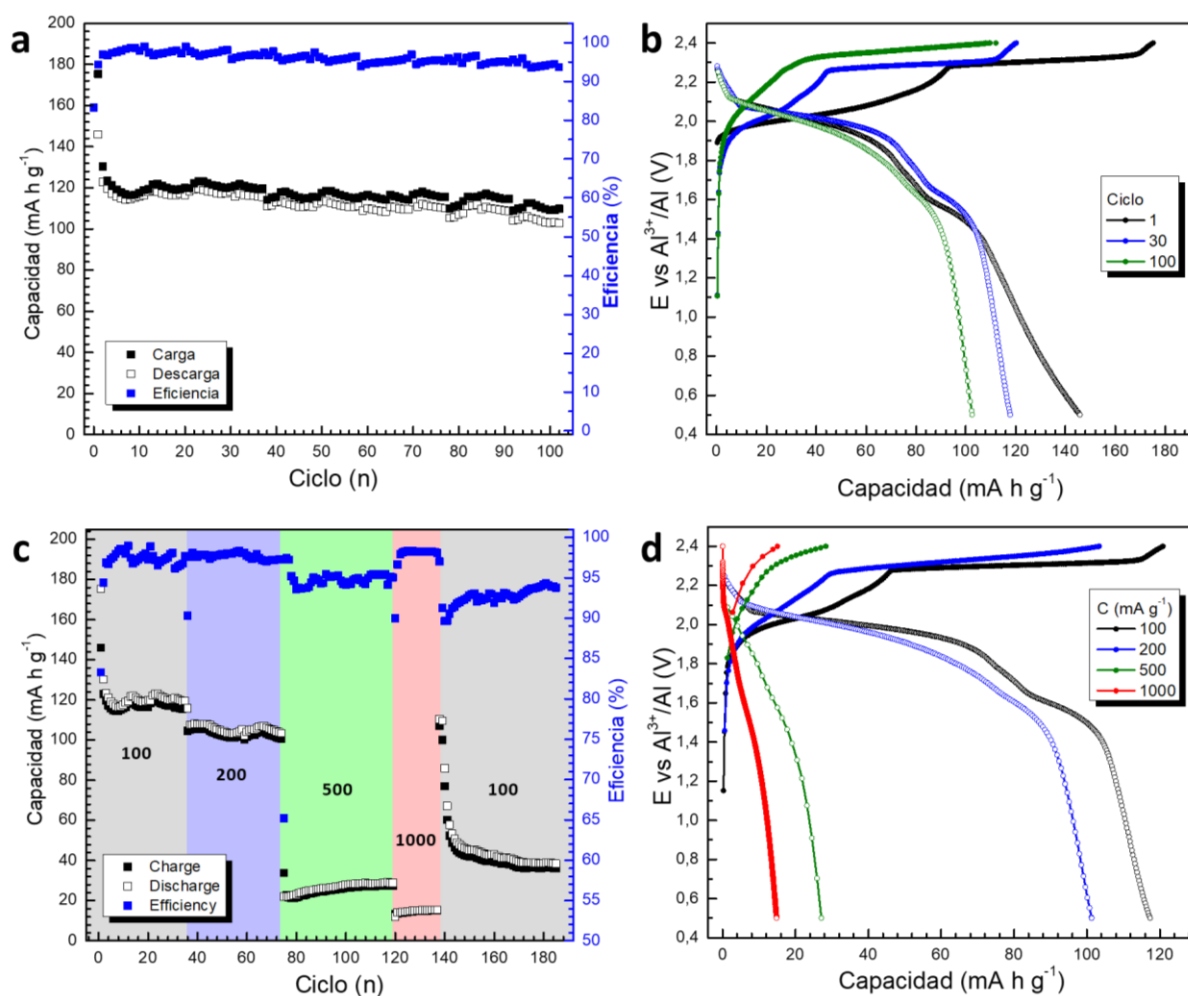


Figura IV - 8. Medidas galvanostáticas de la muestra **SGRT-4** de (a) las capacidades y eficiencias calculadas a 100 mA g^{-1} , y (b) sus perfiles de potencial a determinados ciclos. Medidas galvanostáticas de (c) las capacidades y eficiencias calculadas a 100 , 200 , 500 y 1000 mA g^{-1} , y (d) sus perfiles de potencial a determinados ciclos

que tengan lugar las reacciones redox. Los valores de capacidad obtenidos para los 3 primeros ciclos son superiores a 120 mAh g^{-1} . En el cuarto ciclo se alcanza un valor de 118 mAh g^{-1} que se mantiene hasta alcanzar el ciclo 35. A partir de aquí se observa una ligera disminución y en el ciclo 100, la capacidad sigue siendo estable obteniendo un valor de 108 mAh g^{-1} . Es decir, hay una retención del 92 % después de 100 ciclos. La curva galvanostática de carga-descarga presenta las mesetas características de oxidación (2.0 y 2.3 V) y reducción (2.1 y 1.7 V), en buen acuerdo con lo observado en el **Figura IV - 6**.

A diferencia de todas las muestras preparadas, la muestra **SGRT-4** es el único derivado capaz de soportar 100 ciclos galvanostáticos a una densidad de corriente de 100 mA g^{-1} , sin degradación visible. Con objeto de analizar el comportamiento electroquímico a otras velocidades de corriente, hemos ciclado a densidades de 100, 200, 500 y 1000 mA g^{-1} y los resultados se indican en las **Figura IV - 8c-d**. La celda fue sometida a 185 ciclos de los cuales los primeros 35 fueron a 100 mA g^{-1} , 39 a 200 mA g^{-1} , 45 a 500 mA g^{-1} , 18 a 1000 mA g^{-1} , y finalmente 48 a 100 mA g^{-1} (densidad de corriente inicial).

En los primeros 35 ciclos, es decir, a 100 mA g^{-1} , la eficiencia es muy próxima al 100 % y el valor de la capacidad específica obtenida es de $\sim 120 \text{ mAh g}^{-1}$, valor idéntico al obtenido en la celda anterior (**Figura IV - 8a**). A una densidad de corriente de 200 mA g^{-1} , la capacidad específica sigue siendo superior a 100 mAh g^{-1} . Sin embargo, al aumentar la densidad de corriente a 500 mA g^{-1} , la capacidad disminuye notablemente hasta valores de 30 mAh g^{-1} . En la **Figura IV - 8d** se presentan los perfiles y se puede observar que a medida que aumenta la densidad de corriente, la meseta situada a 2.0 V en la etapa de descarga desaparece. Esta desaparición de la meseta y caída notable del potencial puede estar relacionado con una degradación a altas densidades, o un cambio de los procesos que intervienen en el electrodo. Cabe mencionar que la alta eficiencia durante el ciclado es siempre superior al 90 %.

En la **Tabla IV - 4** se presenta un resumen de los parámetros electroquímicos obtenidos de las muestras $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ a 100 mA g^{-1} , donde la mayor capacidad específica corresponde a **HNMn-2-1** pero se degrada rápidamente. Sin embargo, la muestra **SGRT-4** posee una capacidad similar y mayor tiempo de vida galvanostática

Tabla IV - 4. Características galvanostáticas obtenidas según las diferentes muestras **SGRT-4** y **HNMn-2-1**: capacidad (Q), eficiencia culómbica, potencial (E) y energía durante la descarga de los ciclos indicados.

Muestra	Ciclos	$Q_{\text{Descarga}} \text{ (mA h g}^{-1}\text{)}$	Eficiencia (%)	$E_{\text{Descarga}} \text{ (V)}$	$E \text{ (W h kg}^{-1}\text{)}$
SGRT-4	1 - 100	102,9	93 - 99	2,1	216,1
HNMn-2-1	1 - 20	108,9	84 - 98	2,1	229,7

Los resultados electroquímicos indicaron que la muestra α - K_xMnO_2 presenta valores de capacidad específica superiores a los obtenidos para el **GExp**. De los dos derivados preparados, el que presenta mejores características es la muestra **SGRT-4**, que es capaz de soportar hasta 100 ciclos con solo una disminución del 92 % de la capacidad inicial. Este destacado resultado quizás se pueda relacionar con el menor contenido de H_2O presente en sus canales estructurales. Ya que ambas muestras α - K_xMnO_2 presentan una morfología similar, no hay diferencias en el EO medio del manganeso, ni en el contenido de K^+ . Solo se aprecia diferencia en el EO medio calculado mediante XPS, el cual es mayor en **SGRT-4**.

3 Estudio cinético: contribución capacitiva-difusiva

La relación entre la corriente y la velocidad de barrido es una ley exponencial de la forma (Gogotsi et al., 2018):

$$i = av^b \quad \text{[IV. 1]}$$

i : intensidad de corriente del pico

a y b : parámetros ajustables

v : velocidad de barrido

Así mismo, esta ecuación se puede reescribir como:

$$\log(i) = \log(a) + b \log(v) \quad \text{[IV. 2]}$$

De esta manera, los valores de a y b se pueden obtener a partir de la ordenada y la pendiente de la recta al representar $\log(i)$ frente a $\log(v)$. El parámetro a depende de la naturaleza del sistema electroquímico, y b es una constante cuyo valor es equivalente a **1** para un proceso dominado por capacitancia, es decir, un condensador; y **0.5** para un proceso dominado por un mecanismo difusivo, es decir, un proceso en el que los iones se difunden en el interior de un material, por ejemplo, en un electrodo formado por un material de inserción. Así, el valor de b indica el mecanismo de almacenamiento de carga.

Por otro lado, muchos materiales poseen una combinación de ambos procesos, la ecuación anterior se puede reformular tal que: (Sirisinudomkit et al., 2017)

$$i(v) = k_1v + k_2v^{0.5} \quad \text{[IV. 3]}$$

Modificando la **Ecuación IV. 3**, esta se puede ajustar a una línea recta (**Ecuación IV. 4**). Los valores k_1 y k_2 se determinan a partir de la pendiente (k_1) y la ordenada en el origen (k_2) al representar $i(v)v^{-0.5}$ frente a $v^{0.5}$, tal que:

$$i(v)v^{-0.5} = k_1v^{0.5} + k_2 \quad \text{[IV. 4]}$$

Una vez determinados los valores de k_1 y k_2 , se calcularon las diferentes contribuciones de los procesos capacitivo y difusivo a partir del área de las curvas resultantes para las diferentes velocidades de barridos.

En la **Figura IV - 9** se han representado las curvas calculadas de las contribuciones difusivas de las muestras a 5 mV s^{-1} para dos de las muestras laminares (**SG60-4** y **KMn8**) y una muestra tridimensional (**SGRT-4**). La contribución del mecanismo difusivo del anión AlCl_4^- se ha sombreado en la figura y corresponde a un 48, 76 y 59 % para los electrodos formados por los materiales **SG60-4**, **KMn8** y **SGRT-4**, respectivamente. Es decir, las contribuciones difusivas y capacitivas a la capacidad de carga total, no parecen estar relacionadas con la naturaleza 2D o 3D de la muestra. Sin embargo, parece que la microestructura es un factor importante. Así, en el derivado **KMn8**, con estructura laminar y con tamaño de partícula bastante grande, presenta el mayor carácter difusivo. Sin embargo, los otros dos derivados, ambos con morfologías diferentes pero tamaños similares, que están formadas por partículas embebidas

en una matriz que dan lugar a un agregado de mayor tamaño, ya sean formando ovillos o barras (**Figura III – 21A-B**, y **Figura III – 40A-B**) presentan contribuciones difusivas y capacitivas muy similares.

En la **Figura IV - 10** se muestran los valores de contribución (%) de ambos procesos para las diferentes velocidades de barrido. En general, cuando la velocidad de barrido aumenta, el papel de la contribución capacitiva aumenta y como se puede apreciar en la gráfica es máxima para la muestra **SG60-4**. A bajas velocidades de barrido, el proceso difusivo de las especies iónicas está favorecido (85 %, 1 mV s^{-1}), a medida que aumenta la velocidad, el carácter difusivo disminuye hasta ser el 27 % de los procesos a 20 mV s^{-1} , predominando desde velocidades de 5 mV s^{-1} los procesos capacitivos. (Almodovar et al., 2020)

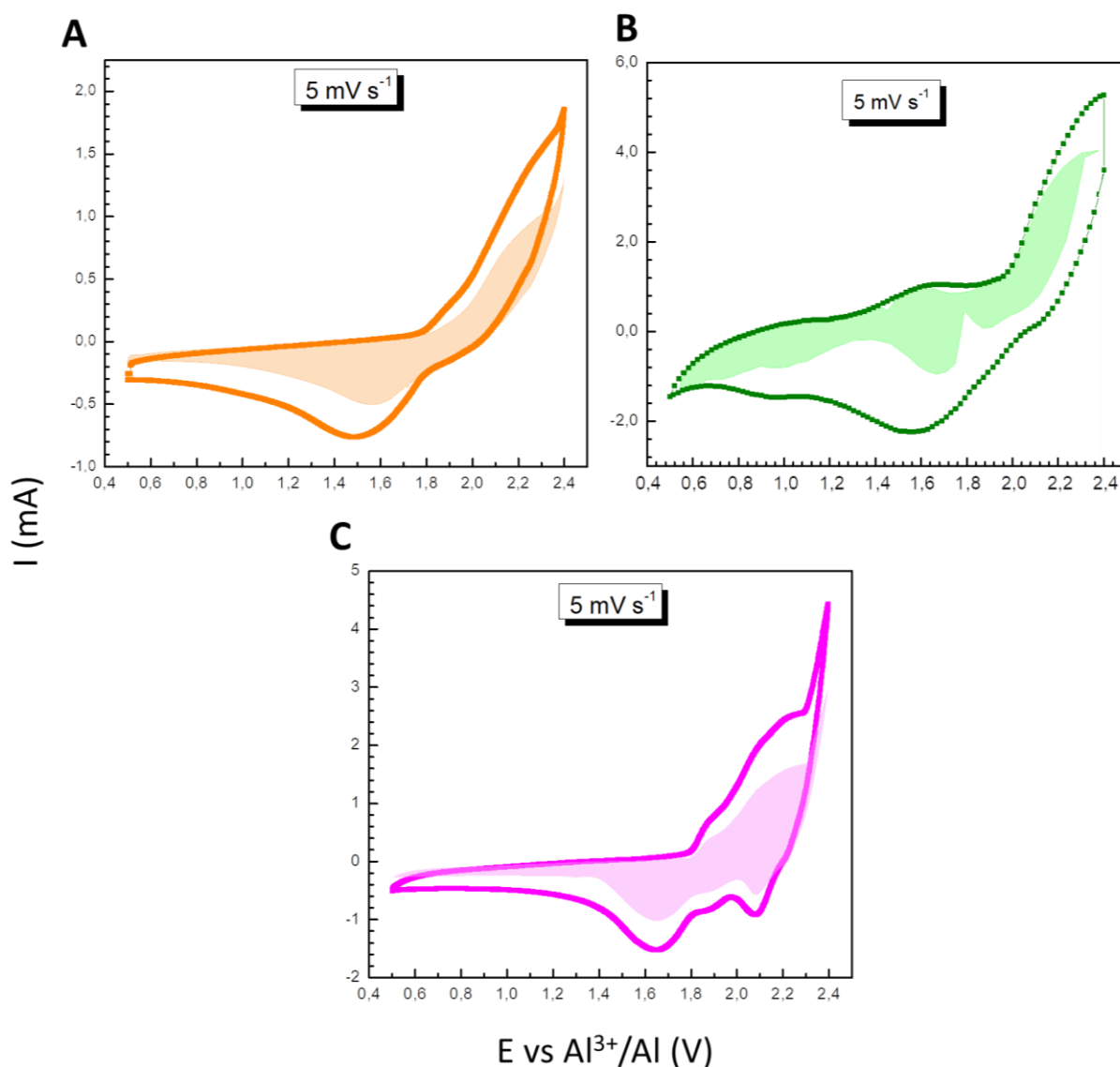


Figura IV - 9. Perfiles CV experimentales (línea) y contribución difusiva (área) a 5 mV s^{-1} , de las muestras (a) **SG60-4**, (b) **KMn8** y (c) **SGRT-4**

En la especie laminar **KMn8** (Figura IV - 10b), muestra más cristalina y con simetría hexagonal, se observa un aumento progresivo del carácter capacitivo con el aumento de la densidad de corriente, lo mismo que ocurre en la muestra anterior. No obstante, al aumentar hasta 20 mV s^{-1} la contribución capacitiva es del 53 %, es decir, ambos procesos parecen contribuir por igual al proceso electroquímico. Este resultado podría estar relacionado con el mejor comportamiento del ciclado del material a bajas velocidades. (Giraldo et al., 2022)

Finalmente, en la Figura IV - 10c, la muestra con estructura $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ (**SGRT-4**) se presentan ligeras variaciones en ambas contribuciones al aumentar la velocidad de barrido. Es decir, ambos procesos tienen una contribución importante al proceso de almacenamiento de carga total. Por un lado, el pequeño tamaño de partícula, el cual permite alta superficie de contacto y favorece las interacciones en la interfase electrodo-electrolito también favorece el comportamiento capacitivo para este material está formada por túneles de $\sim 6.5 \text{ \AA}$, y la especie

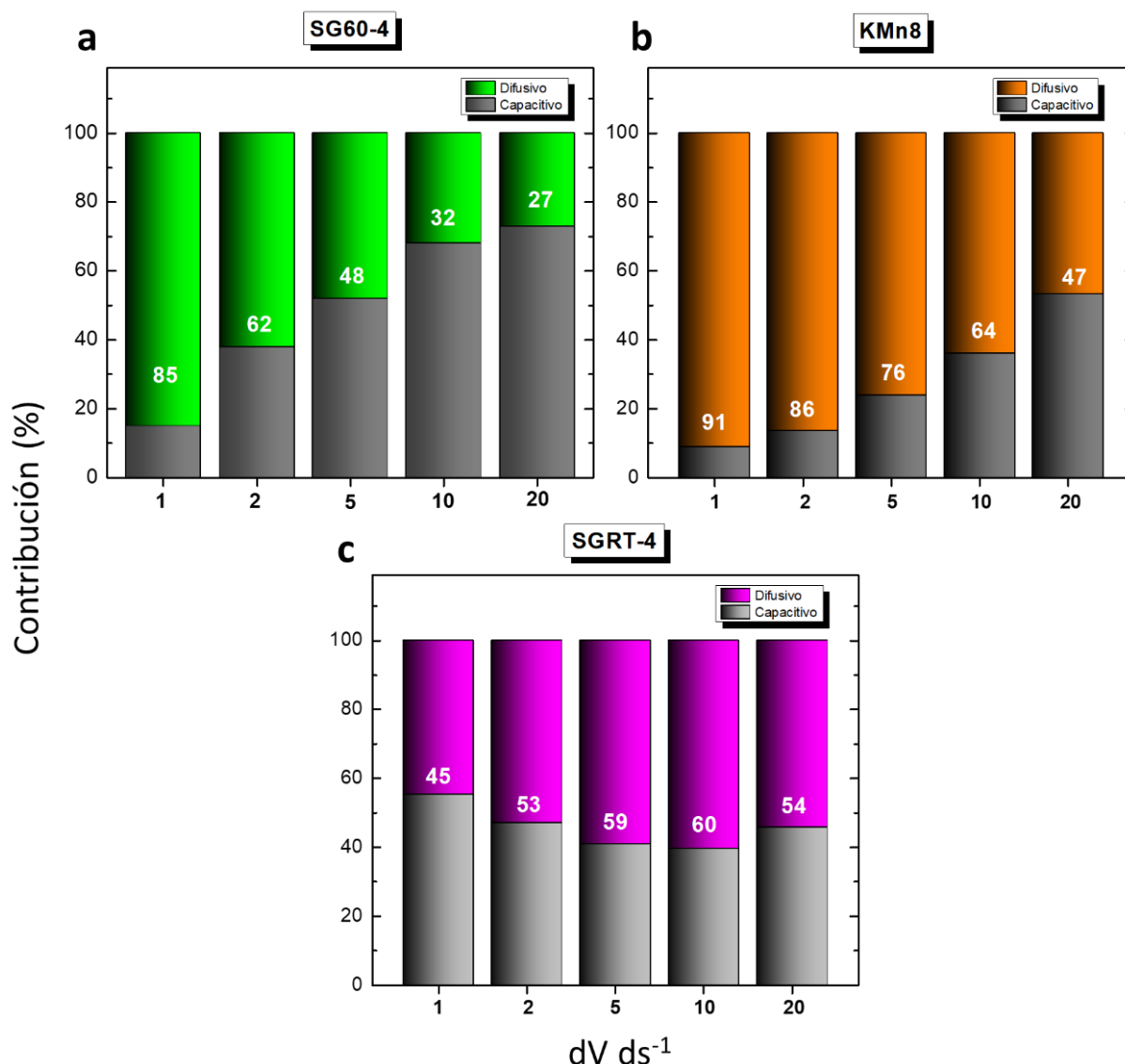


Figura IV - 10. Gráficas de las contribuciones calculadas a velocidades de 1, 2, 5, 10 y 20 mV s^{-1} , de las contribuciones de los mecanismos capacitivos y difusivos en las muestras (a) **SG60-4**, (b) **KMn8** y (c) **SGRT-4**.

AlCl_4^- tiene un diámetro de $\sim 5.3 \text{ \AA}$, por lo que, en principio, no hay ningún impedimento estérico que obstaculice la intercalación. (Giraldo et al., 2022)

Este resultado está de acuerdo con Chen et al. (2015) donde se sugiere que el mecanismo de intercalación tiene lugar dentro de la estructura del material, al igual que sobre la superficie, indicando un alto grado de inserción-desinserción iónica. (J. Li et al., 2017)

En este caso la estructura $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ se presenta en forma de barras de tamaño nanométrico. Por ello el diferente mecanismo podría estar relacionado, por un lado, con los túneles estructurales que los materiales laminares carecen, y por la mayor dificultad de difundir las especies en la estructura. De esta manera se justifica la menor contribución del mecanismo difusivo en **SGRT-4**. Esta diferencia en el mecanismo que opera en estos sistemas podría ser importante para llegar a fabricar un electrodo de buenas prestaciones.

4 Análisis *Ex Situ*

Con el propósito de analizar el mecanismo implicado en la reacción electroquímica del cátodo en las baterías de aluminio, se han realizado medidas *ex situ* aplicando varias técnicas (HRTEM, EDS, EELS, XRD, FTIR y micro Raman), se eligió el electrodo formado por **SGRT-4** para su estudio, debido a que todos ellos presentan una respuesta similar en los primeros ciclos de carga-descarga, es decir, las mesetas a las que tienen lugar las reacciones electroquímicas aparecen a los mismos valores de voltaje. Por otro lado, de todas las muestras estudiadas, esta es la que presenta mayores valores de capacidad específica y una mayor estabilidad.

Se prepararon los electrodos compuestos por **SGRT-4** según lo indicado en el **Capítulo III**, y se realizaron ciclos de carga-descarga a una densidad de corriente de 100 mA g^{-1} dentro de la ventana de potencial establecida (0.5-2.4 V). En la **Figura IV - 11** se muestran los perfiles

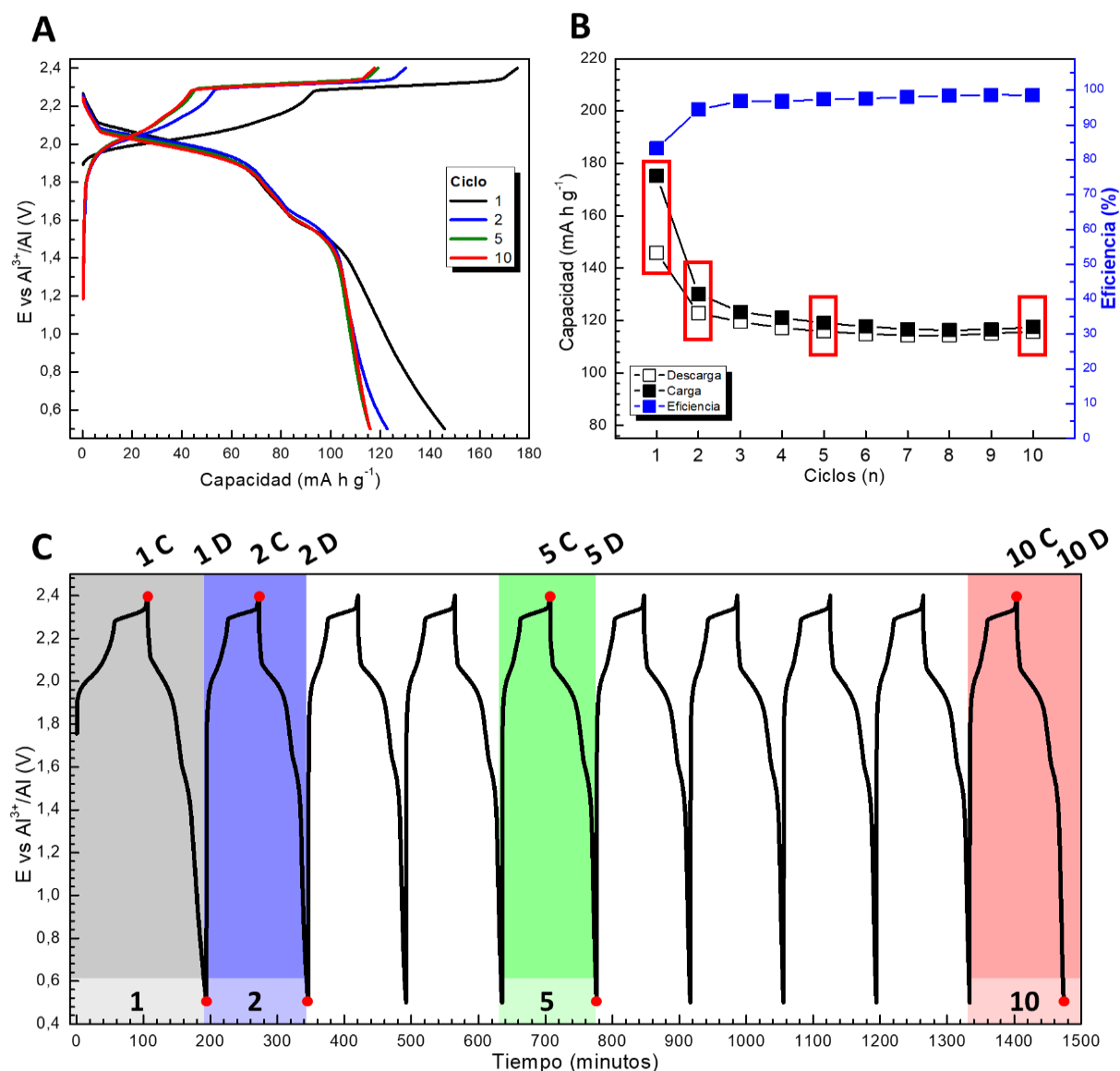


Figura IV - 11. Medidas electroquímicas (A) capacidad respecto al potencial, (B) capacidad respecto a los ciclos y (C) potencial respecto al tiempo, de los electrodos **SGRT-4** para su posterior caracterización. Se han indicado las etapas y ciclos con puntos rojos.

galvanostáticos de carga y descarga respecto a la capacidad y el tiempo, además de los valores de capacidad específica obtenidos durante los primeros 10 ciclos (**Figura IV - 11C**). Se repitió el experimento electroquímico para la obtención de electrodos en condiciones de carga máxima (2.4 V) y descarga máxima (0.5 V) de los ciclos: 1, 2, 5 y 10. En la **Figura IV - 11C**, se presenta en sombreado en qué ciclos paramos los experimentos para realizar la caracterización de los electrodos después del ciclado.

Los electrodos obtenidos en carga máxima (2.4 V) y descarga máxima (0.5 V) de los diferentes ciclos (1, 2, 5 y 10), se desmontaron en el interior de la caja seca en condiciones de atmósfera controlada de Ar ($\text{H}_2\text{O} \leq 1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 \leq 1 \text{ ppm}$), con objeto de evitar las reacciones secundarias que modifiquen la naturaleza de los electrodos.

Antes de realizar ningún experimento, los electrodos se limpiaron con un disolvente orgánico en una superficie inclinada. Posteriormente, se dejaron secar y se guardaron bajo atmósfera inerte hasta su posterior uso. El disolvente más adecuado para lavar los electrodos fue el dimetil carbonato (DMC), según ha sugerido Elia et al. (2017), que arrastra el exceso de electrolito libre de la superficie. En la **Figura IV - 12** se muestran los espectros Raman de los electrodos sometidos a un proceso de carga (**1C**) lavado y sin lavar con DMC, respecto al composite de partida sin lavar. En la muestra **1C** sin lavar, se puede observar la desaparición de las bandas en la región de 100 a 900 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones características de los octaedros MnO_6 . Sin embargo, estas vibraciones se mantienen en la muestra **1C** lavada con DMC, y son las mismas que las que aparecen en el composite.

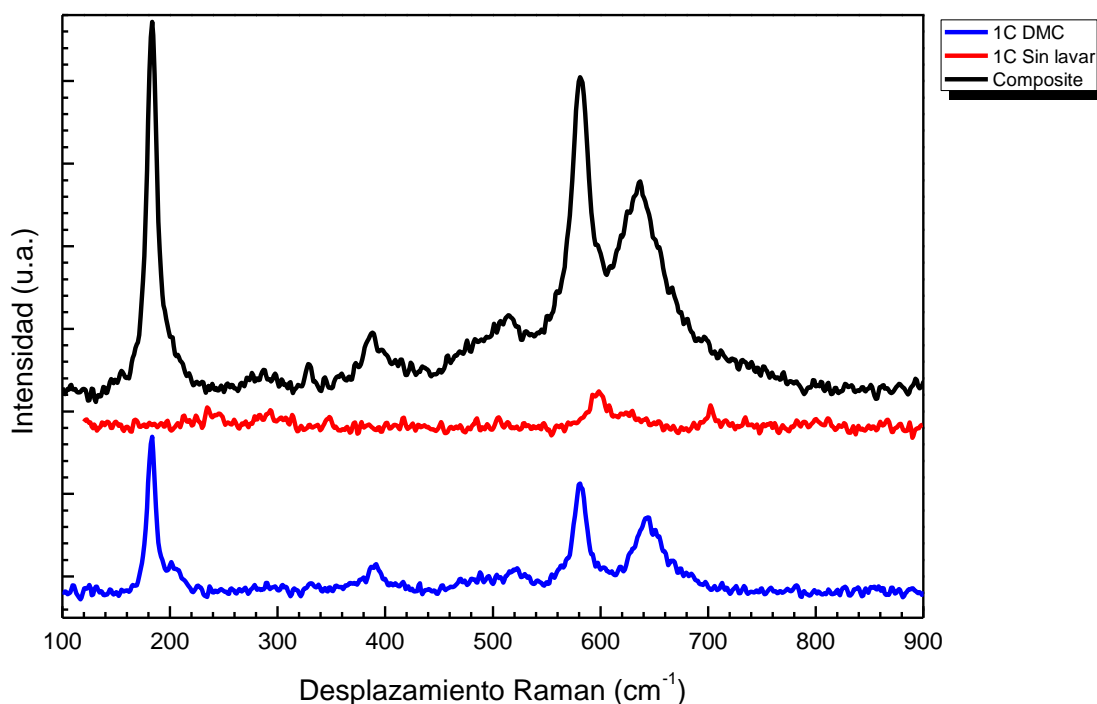


Figura IV - 12. Espectro Raman del electrodo previo al experimento galvanostático (**negro**) y los electrodos en la primera carga (**1C**) sin lavar (**rojo**) y lavado con DMC (**azul**).

4.1 - Caracterización de los electrodos

En la **Figura IV - 13A-B** se presenta la micrografía del composite, donde se observan aglomeraciones de partículas en forma de varillas junto a material carbonoso (carbon black, **CB**). Similares a las ya presentadas en la **Figura III - 42C y D**, en las imágenes a mayores aumentos se observaron en diferentes cristales las distancias correspondientes a los planos (110), y (020) y (101), característicos de la estructura α - K_xMnO_2 .

En la **Figura IV - 13** se presentan las micrografías del composite del electrodo, además de los electrodos obtenidos tras la primera carga (**Figura IV - 13C-D**) y la primera descarga (**Figura IV - 13E-F**). Al comparar las imágenes de bajos aumentos, se puede apreciar como la superficie de las partículas del composite, sin haber sido sometido a ningún ciclo de carga-descarga, presenta formas bien definidas y delimitadas. Sin embargo, después de haber sido sometida a la primera carga (**Figura IV - 13C y D**), la superficie no presenta cristales bien definidos, y en la descarga (**Figura IV - 13E y F**), la partícula tiene una superficie muy irregular, en la que se observan imperfecciones. No obstante, la cristalinidad de las muestras no se pierde, como se observa en la **Figura IV - 13**. En ambas muestras de carga y descarga se han medido distancias correspondientes a los planos (200) y (110) de la estructura α - K_xMnO_2 .

Las micrografías correspondientes al segundo ciclo de carga (**2C**) y de descarga (**2D**), se presentan en la **Figura IV - 14**. En estas imágenes se observan características similares a las ya comentadas, superficies irregulares, y las barras de K_xMnO_2 están más aglomeradas y poseen una capa amorfa en sus superficies, que se hace más visible en la etapa de descarga. No obstante, en la imagen a altos aumentos (**Figura IV - 14B y D**) se observa que la estructura se mantiene, y se aprecian distancias interlaminares correspondientes a los planos (310), (110) y (211). En la **Figura IV - 14C** se puede apreciar claramente la capa de material amorfo que tiene un espesor de ~ 7 nm.

Como se puede apreciar en la **Figura IV - 11C**, en los primeros ciclos galvanostáticos de carga-descarga, la eficiencia es inferior al 100 % por lo que en estos primeros ciclos podemos suponer que se está formando la interfase electrodo-electrolito. No obstante, a partir del ciclo 5, la eficiencia es próxima al 100 % y se mantiene estable hasta el ciclo 100, como hemos indicado en el presente capítulo. Por ello, y con objeto de analizar las posibles variaciones que se producen, hemos realizado un estudio HRTEM de los electrodos después de someterlos a 10 ciclos, tanto en la etapa de carga como de descarga.

En la **Figura IV - 15** se presentan las micrografías de las muestras obtenidas en la décima carga (**10C**) y descarga (**10D**), donde se observa que la naturaleza cristalina del material se mantiene, y se han podido medir las distancias correspondientes a los planos (220), (210) y (110). En ambas imágenes se presentan las partículas aglomeradas y con sus superficies

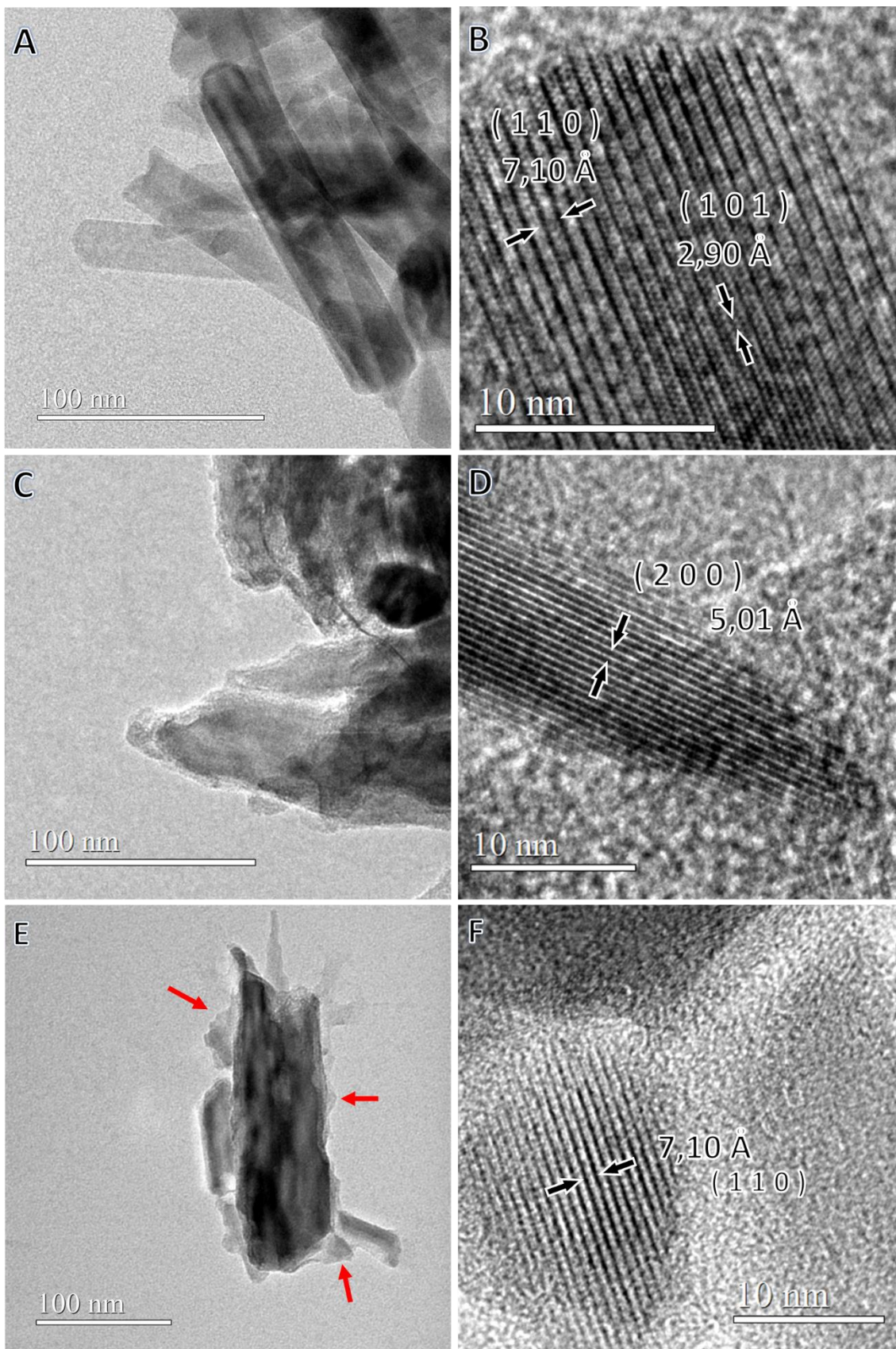


Figura IV - 13. Imágenes HRTEM de las muestras de (A-B) composite sin ser ciclado, y las muestras cicladas (C-D) 1C y (E-F) 1D.

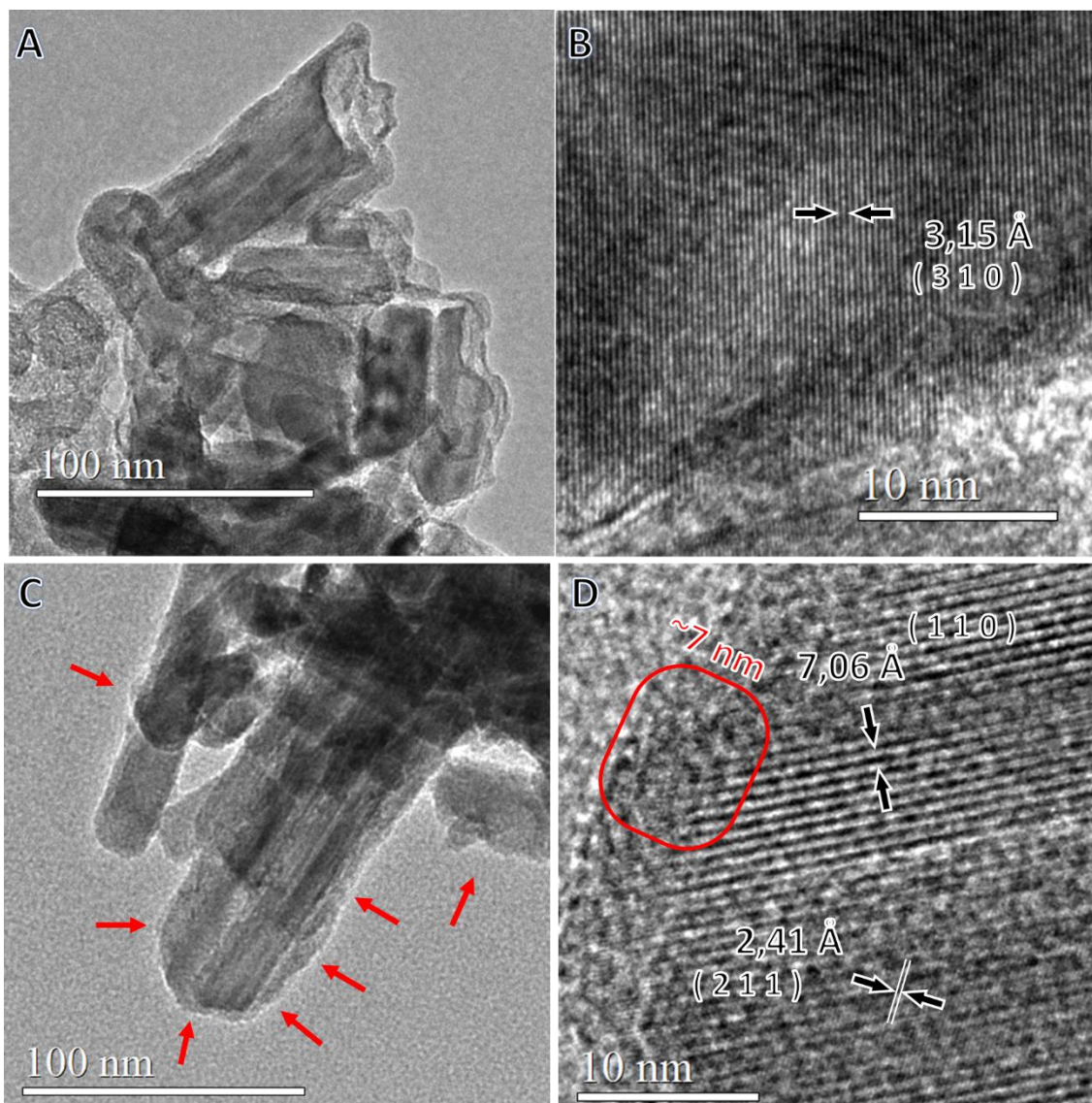


Figura IV - 14. Imágenes HRTEM de las muestras cicladas (A-B) 2C y (C-D) 2D.

parcialmente atacadas y recubiertas de material amorfo, similar a lo comentando en el ciclo 1. En **10D** (Figura IV - 15C) la envoltura de las partículas por un material amorfo se evidencia con bastante claridad. Esta superficie es claramente diferente al carbón amorfo del composite, que se ha indicado con flechas en la Figura IV - 15C.

Finalmente, hay que indicar que al comparar las imágenes de la Figura IV – 13C, 14A y 15A, todas ellas correspondientes a los electrodos SGRT-4 sometidos a los procesos de carga en los ciclos 1, 2 y 10, se observa como en el ciclo 1 la forma de barra de la partícula de K_xMnO_2 prácticamente no se aprecia. En el ciclo 2, dicha morfología se observa con mayor claridad y, en el ciclo 10, se observan claramente las barras embebidas en una matriz amorfa, y esto se confirma en la Figura IV - 15B, en donde las distancias interplanares son menos visibles.

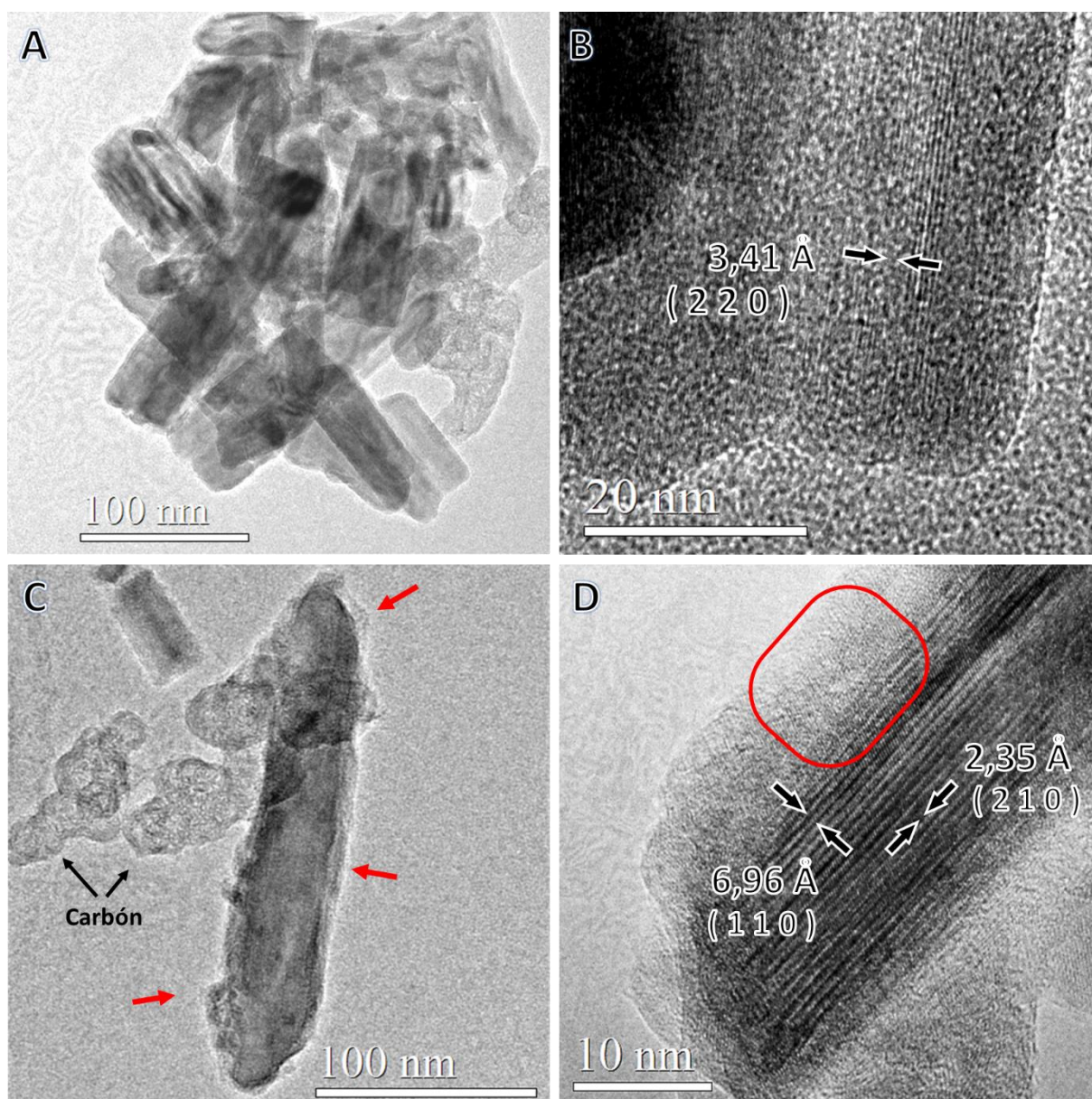


Figura IV - 15. Imágenes HRTEM de las muestras cicladas (A-B) 10C y (C-D) 10D.

Con objeto de determinar la composición elemental en la superficie de los cristales de **SGRT-4** después de ciclar, se realizaron mapas EDS (M-EDS) y barridos lineales EDS (L-EDS) a las muestras **1C**, **1D**, **2C**, **2D**, **10C** y **10D**, para analizar la presencia de Al, K, Mn y Cl. En la **Figura IV - 16** se presentan los M-EDS, junto a la respectiva imagen STEM, de **1C** y **1D**. En la imagen STEM correspondiente a la primera carga (**1C**), la partícula presenta una morfología muy diferente a la de la muestra inicial, además de estar los 4 elementos presentes y distribuidos de manera muy homogénea. Por otro lado, en la **Figura IV - 16B** se presenta la imagen STEM del electrodo después de la descarga, en la que de nuevo se aprecia la partícula en forma de barra. En este caso también es apreciable la distribución homogénea de los elementos analizados. Además, en las imágenes relacionadas con Al y Cl presentan menor contraste, probablemente relacionado con un menor contenido de estas especies.

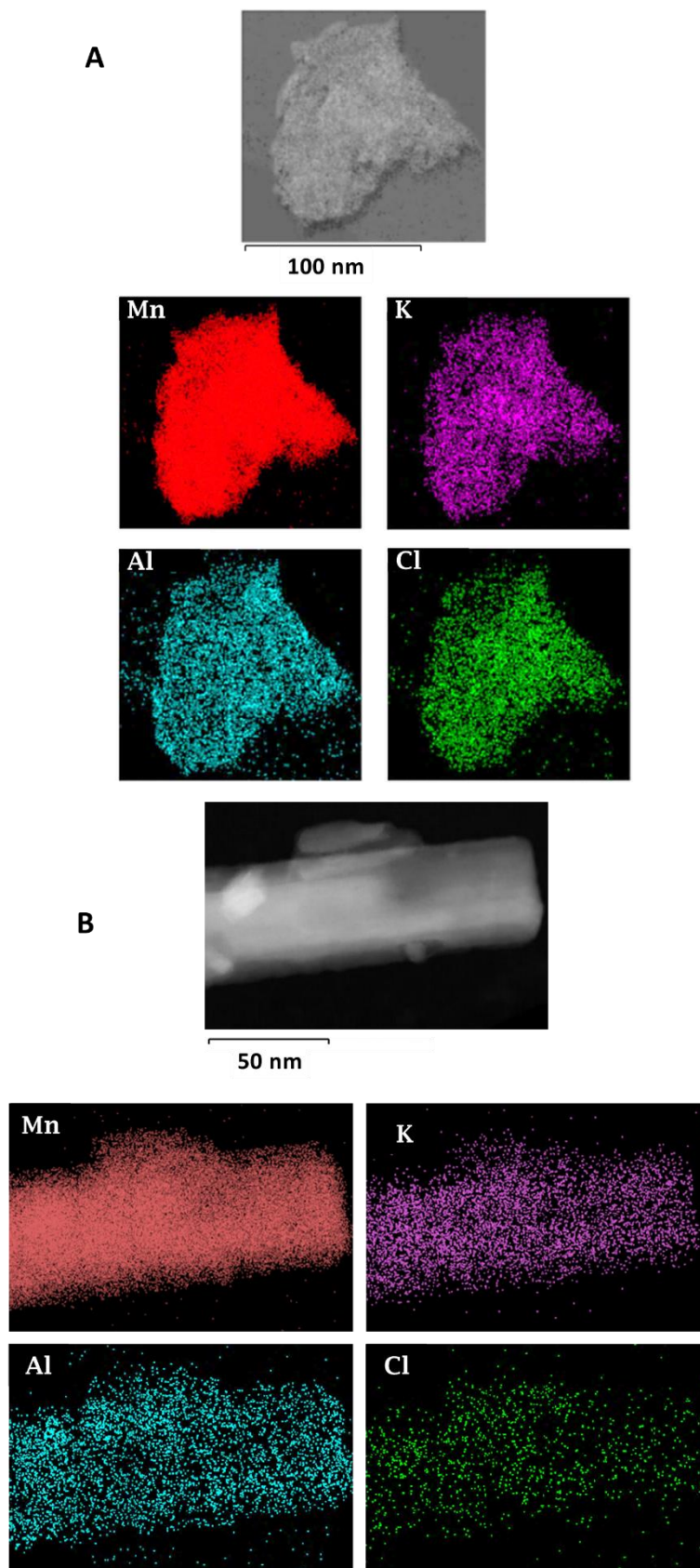


Figura IV - 16. Mapas elementales EDS de Mn, K, Al y Cl de las muestras cicladas **(A) 1C** y **(B) 1D**.

En la **Figura IV - 17** y **Figura IV - 18**, se presentan las imágenes STEM, así como el M-EDS, de los electrodos sometidos a 2 y 10 ciclos tanto de las etapas de carga como en las etapas de descarga, en todos los casos se pueden apreciar claramente los 4 elementos. Si nos fijamos en la señal del Cl y en las etapas de carga, al aumentar el número de ciclos los contrastes relacionados con Cl prácticamente desaparecen, y por ello el contenido en Cl. No obstante, los contrastes relacionados con la presencia de Al muestran intensidades comparables, tanto en carga como en descarga, y no podemos apreciar diferencias significativas al aumentar el número de ciclos.

En **Figura IV - 19** se presentan las imágenes STEM, así como el L-EDS, de los electrodos sometidos a 2 ciclos tanto de las etapas de carga (**2C**) como en las etapas de descarga (**2D**), en las cuales se observa una mayor presencia de Al en los laterales de las varillas para luego disminuir en el interior, indicando que el Al se encuentra depositado sobre los cristales. En el caso del K, este sigue la misma tendencia que el Mn, el cual aumenta de forma progresiva hasta un máximo en el interior. Respecto al Cl su tendencia no está clara ya que su cantidad es mucho menor y puede confundirse con el ruido del experimento.

En la **Figura IV - 20** se presentan las imágenes STEM, así como el L-EDS, de los electrodos sometidos a 10 ciclos tanto de las etapas de carga (**10C**) como en las etapas de descarga (**10D**), en las cuales se puede observar un claro descenso de las cuentas elementales del Al, K y Cl respecto a lo observado en el ciclo 2. En **10C** se observa una tendencia a lo comentado anteriormente para la señal del Al, mayor presencia en los extremos, y del K, mayor presencia en el interior. En el caso de **10D**, de nuevo el Al es difuso y se distribuye en la superficie, y el K en el interior.

Todos estos resultados parecen indicar que el mayor contenido de Al se sitúa en la superficie de los cristales, cuyos parámetros estructurales no se han visto afectados. Mediante HRTEM de las muestras cicladas hemos puesto de manifiesto que, en la etapa de carga, las partículas de $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ se recubren de una especie rica en Al, como se ha demostrado por EDS. Esta especie produce una pérdida de la cristalinidad del sólido, ya que las distancias interplanares se distinguen con mayor dificultad con el incremento del número de ciclos. En la etapa de descarga, los datos de EDS indican que el Al sigue estando presente en la superficie de las muestras. Mediante HRTEM también se ha podido confirmar la presencia de las barras características del compuesto $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ embebidas en una matriz amorfa. En las partículas de $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ en la etapa de descarga después de 10 ciclos, se vuelven a ver con claridad las distancias correspondientes a los planos (110) de la estructura $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$.

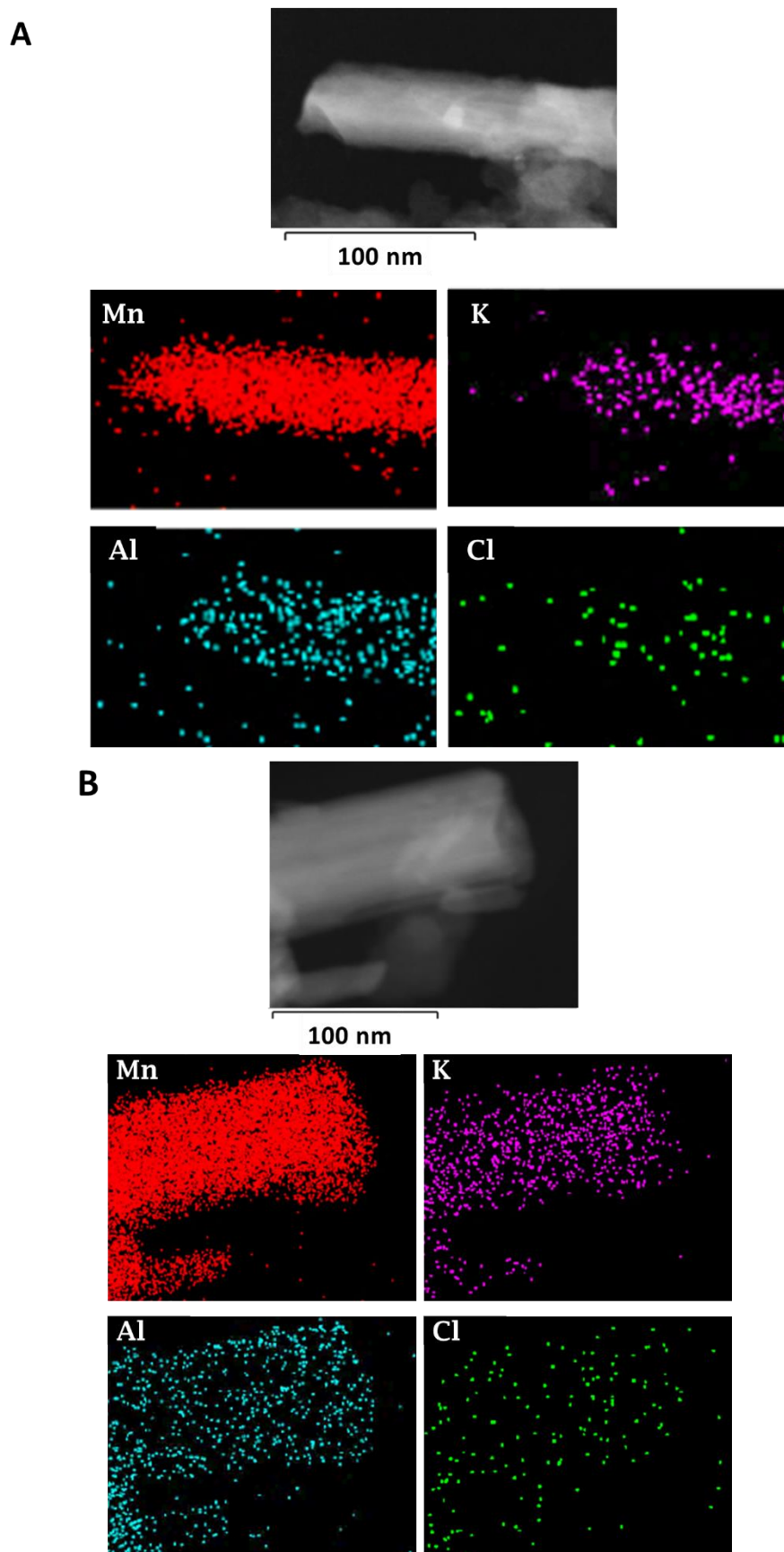


Figura IV - 17. Mapas elementales EDS (M-EDS) de Mn, K, Al y Cl de las muestras cicladas (A) 2C, (B) 2D.

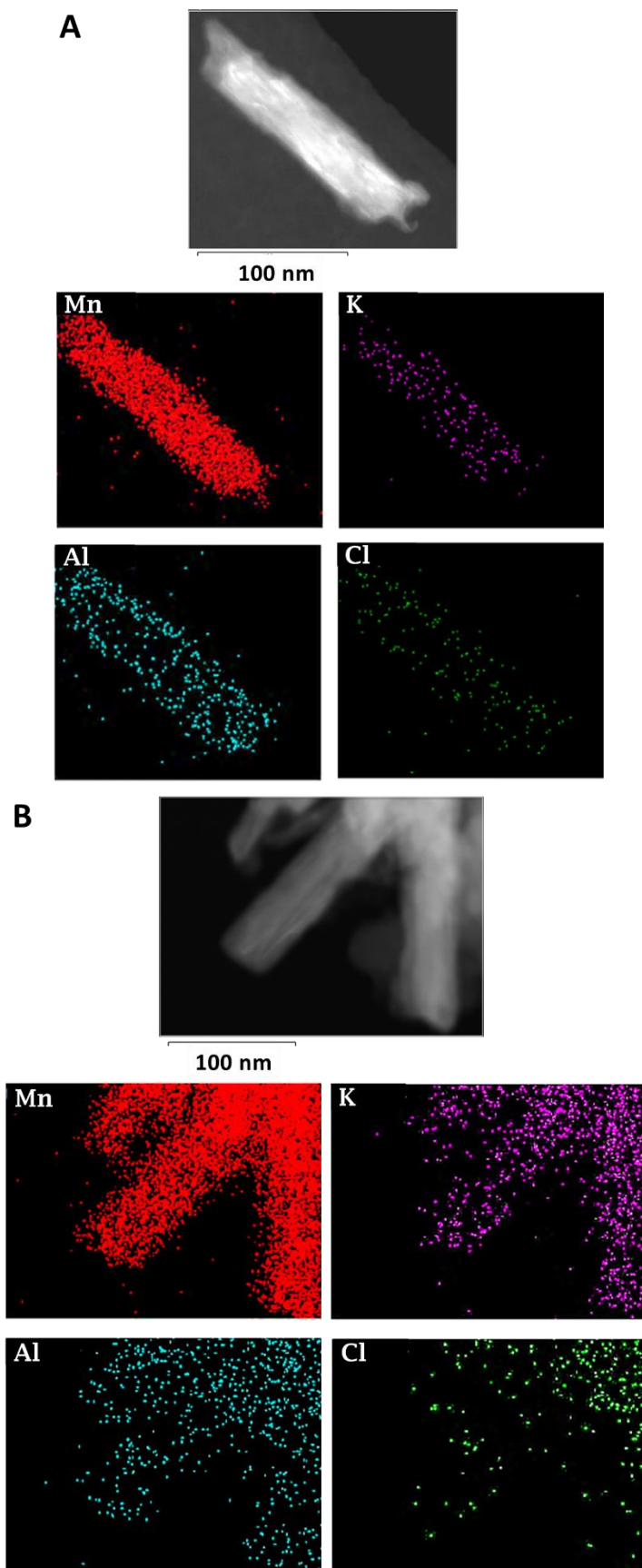


Figura IV - 18. Mapas elementales EDS (M-EDS) de Mn, K, Al y Cl de las muestras cicladas (A) 10C, (B) 10D.

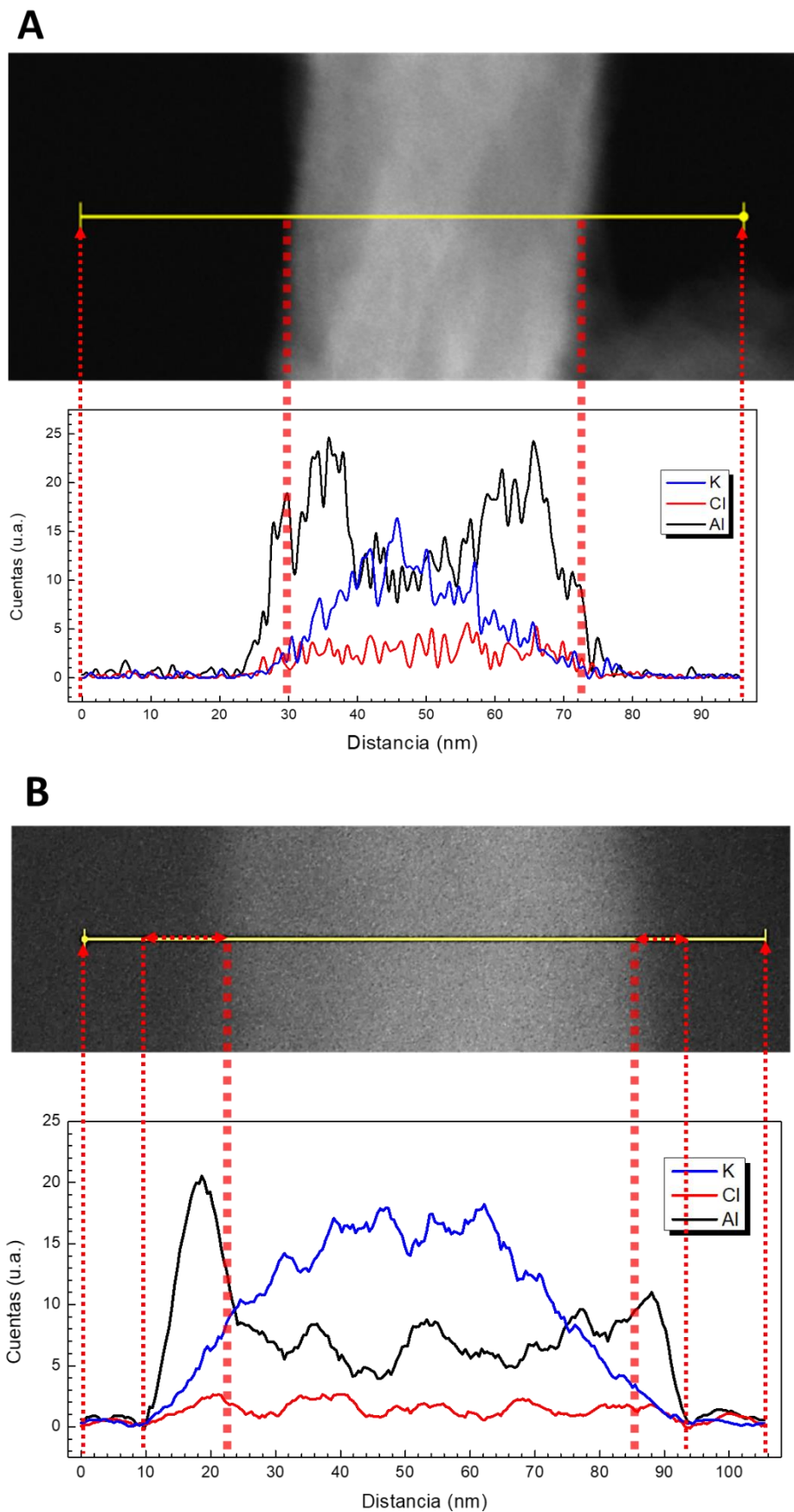


Figura IV - 19. Mapas elementales de barrido lineal EDS (L-EDS) de K, Al y Cl de las muestras cicladas (A) 2C, (B) 2D.

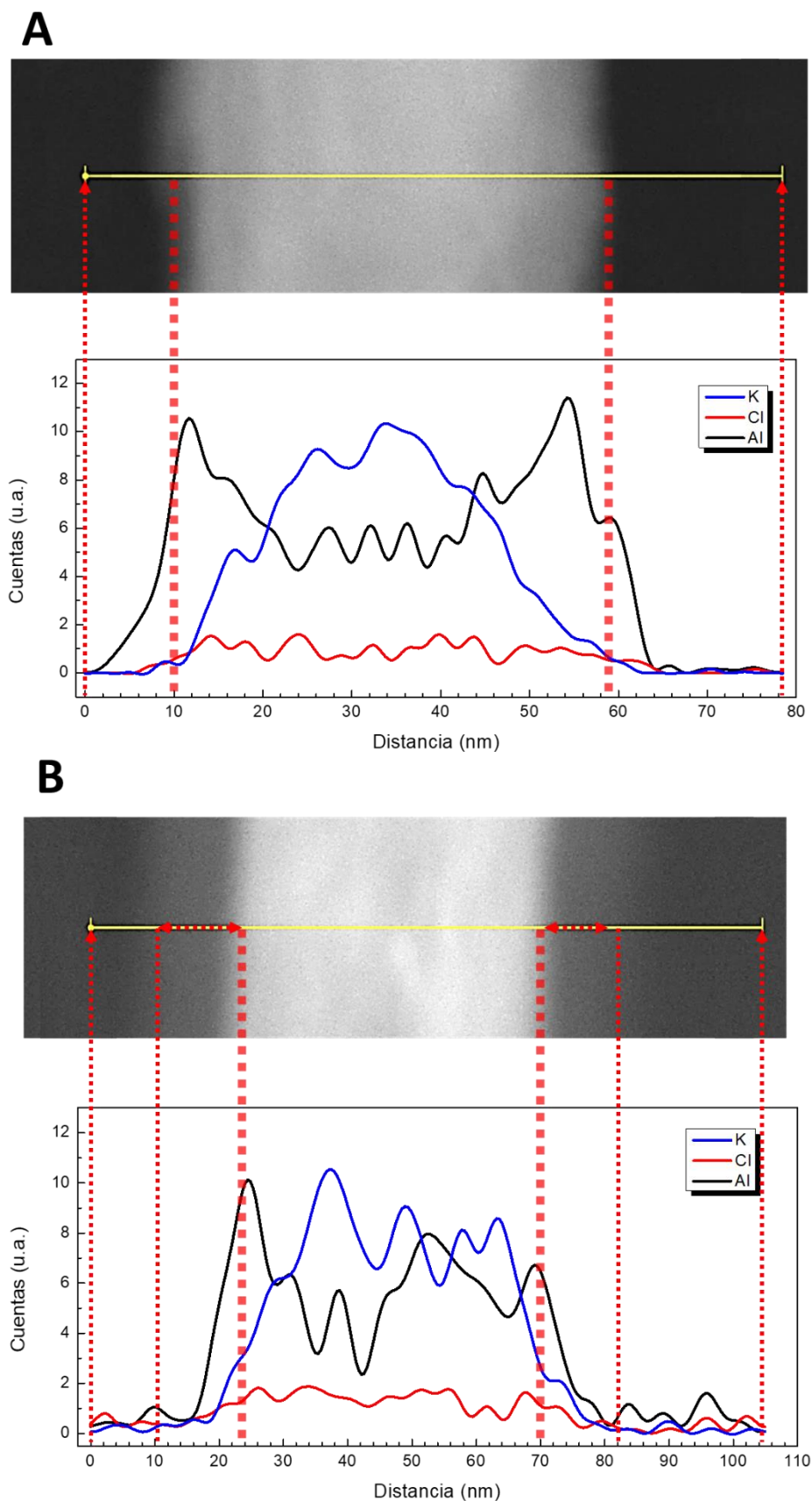


Figura IV - 20. Mapas elementales de barrido lineal EDS (L-EDS) de K, Al y Cl de las muestras cicladas (A) 10C, (B) 10D.

La naturaleza cristalina o amorfa, de los compuestos que se han depositado sobre las partículas de $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ después de ciclar el electrodo, se ha analizado mediante DRX y los difractogramas obtenidos después de 10 ciclos en la etapa de carga y de descarga se presentan en la **Figura IV - 21**. En ambos difractogramas se han identificado los máximos característicos de la fase $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$, coherente con lo observado en las micrografías de HRTEM e indicando que la estructura estable durante los primeros 10 ciclos. Solo destacar que los máximos de $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ son los únicos que aparecen en la etapa de carga. Sin embargo, en el difractograma de la muestra después de una descarga completa, además de los picos característicos de la estructura tipo criptomelano $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$, también aparecen nuevos picos que no se han podido asignar a ningún compuesto basado en Mn. (Zhao et al., 2018)

Sin embargo, se han podido identificar algunas especies de $\text{AlCl}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$, cuya composición están indicadas en la **Figura IV - 21**, y se tratan de especies que en la literatura se describen como cloruros de aluminio parcialmente hidrolizados. (Le Bozec et al., 2002)

Con objeto de seguir analizando los fenómenos de la interfase electrodo-electrolito, se realizaron medidas de micro Raman, que permite focalizar el haz de estudio sobre zonas concretas de la muestra. Como ya hemos indicado, el sólido **SGRT-4** preparado cristaliza en el grupo espacial $I4/m$, y el análisis de la teoría de grupos indica que posee 15 modos vibracionales activos en Raman: $6A_g$, $6B_g$ y $3E_g$. (Gao et al., 2008)

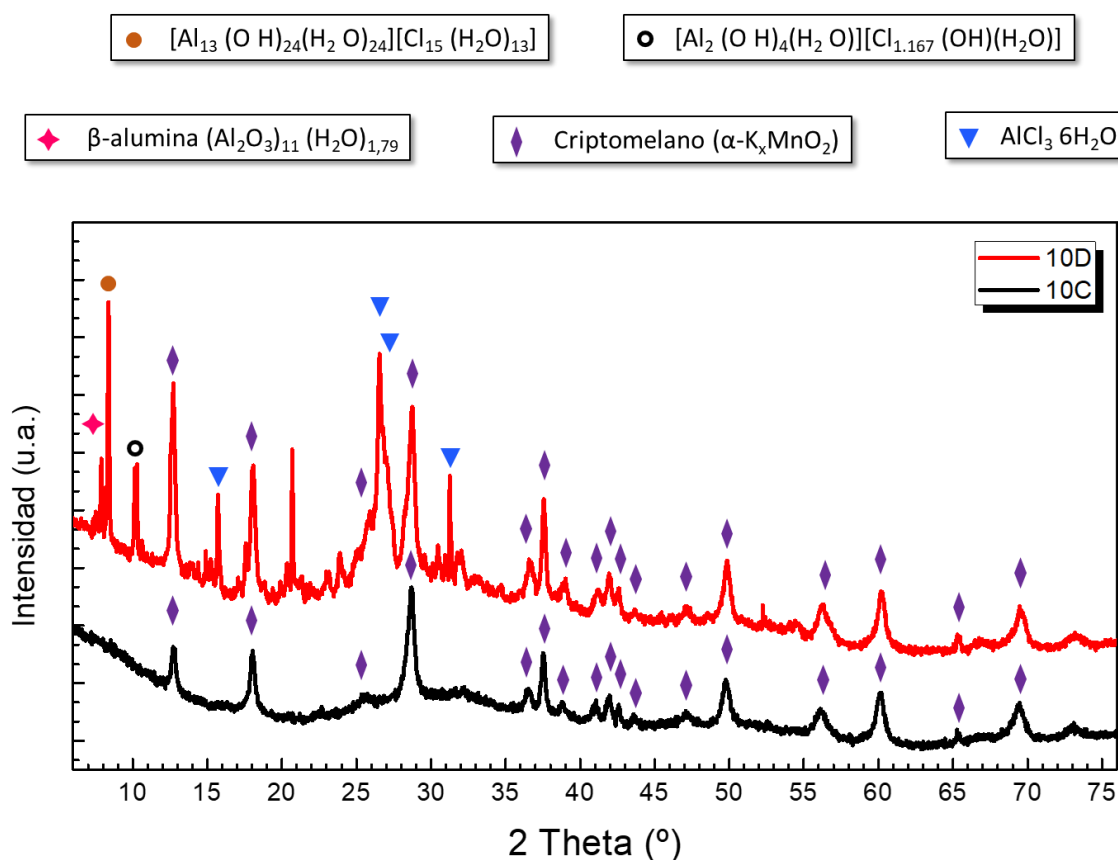


Figura IV - 21. Difractogramas de los electrodos obtenidos en la carga 10 (**10C**) y en la descarga 10 (**10D**).

En la **Figura IV - 22** se presentan los espectros de la muestra **SGRT-4** y del composite que forma el electrodo, en las cuales no se aprecian diferencias significativas entre ambas muestras. Los picos más intensos aparecen centrados a 183, 580 y 640 cm^{-1} , mientras que las bandas más débiles aparecen centradas a 290, 330, 390 y 510 cm^{-1} . Estos picos están de acuerdo con lo publicado para muestras criptomelano en trabajos anteriores (Gao et al., 2008; 2009; Nie et al., 2015; Barudžija et al., 2017; Takeuchi et al., 2017). Los picos correspondientes a otros óxidos de manganeso con otro tipo estructural no están presentes en la **Figura IV - 22**.

En la **Figura IV - 23A** muestra los espectros Raman de los electrodos obtenidos en las etapas de carga, después de haber sido sometidas a 1, 2, 5 y 10 ciclos, y los espectros equivalentes de las muestras después las etapas de descarga se muestran en la **Figura IV - 23B**. En ambos casos, no se observó la formación de óxidos o hidróxidos de manganeso. La estructura tipo criptomelano se conserva después de al menos 10 ciclos, aunque se puede apreciar una disminución progresiva de la intensidad a medida que aumenta el número de ciclos. Por otro lado, hay que indicar que en ningún caso se observan las bandas correspondientes a especies de AlCl_4^- (170 y 340 cm^{-1}), Al_2Cl_7^- (310 y 430 cm^{-1}) y EMI^+ (600 cm^{-1}). (Takahashi et al., 1995)

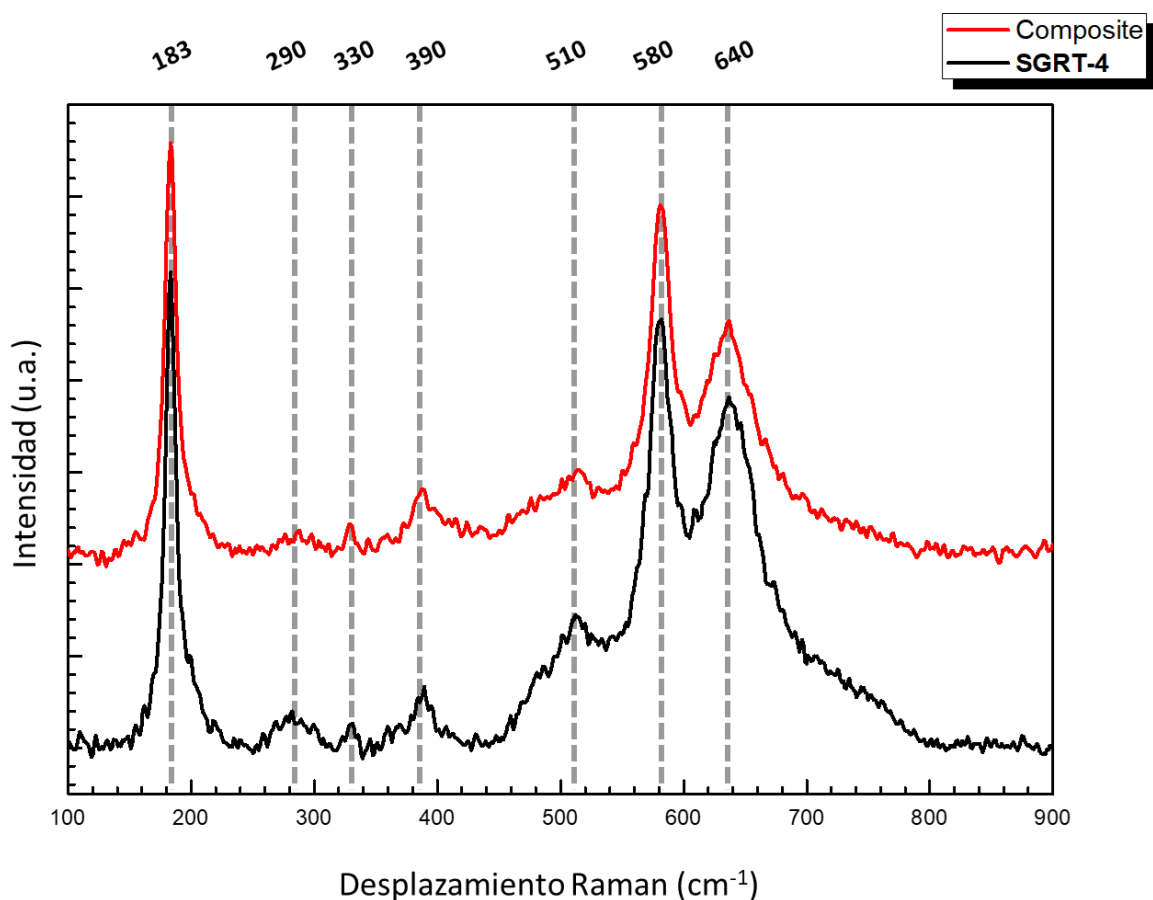


Figura IV - 22. Espectro Raman de la muestra **SGRT-4** y el composite del electrodo previo al experimento galvanostático.

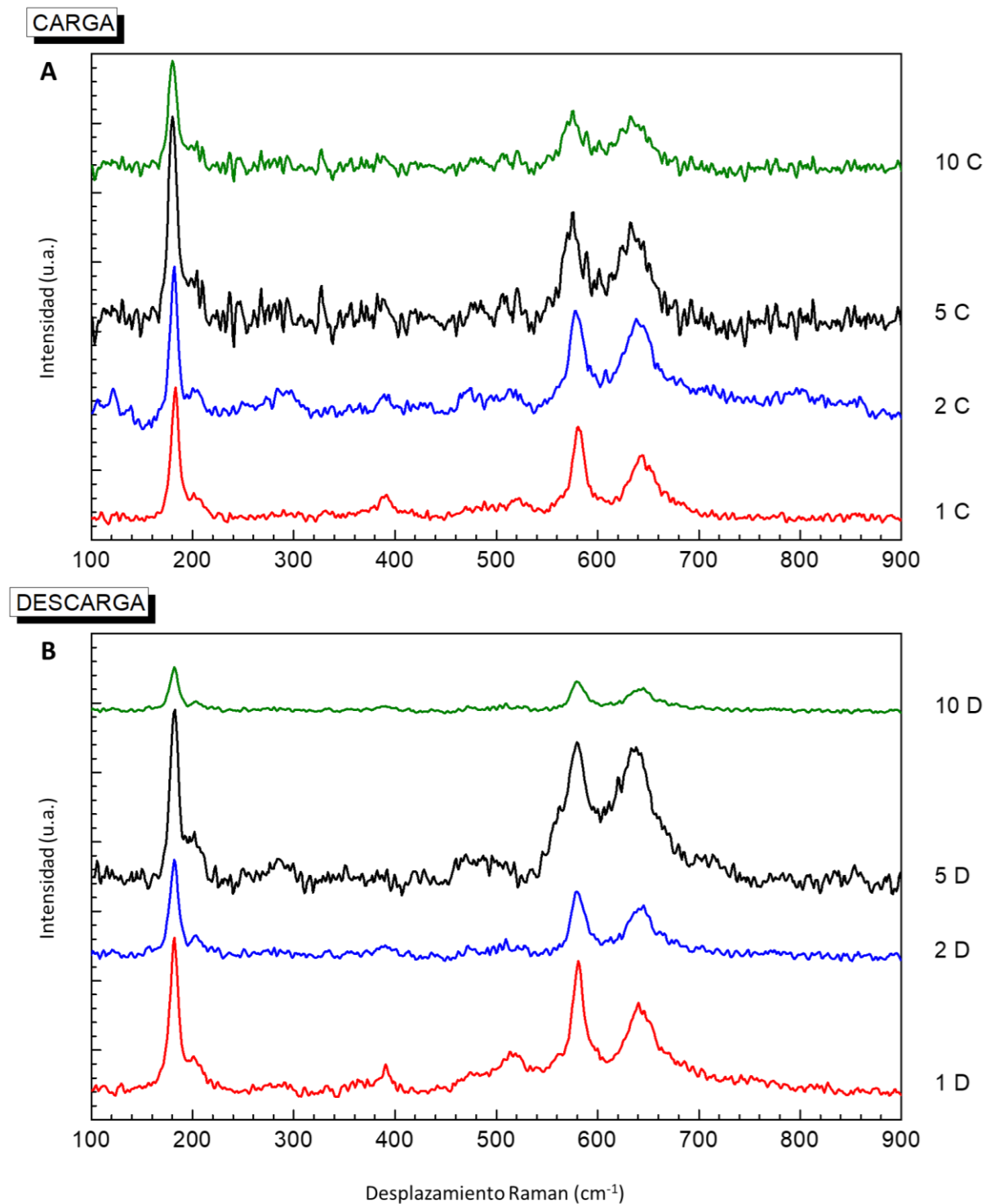


Figura IV - 23. Espectros Raman de los electrodos obtenidos en la etapa de (A) **CARGA** y de (B) **DESCARGA** de los ciclos 1, 2, 5 y 10.

Según la bibliografía (Barudžija et al., 2017), las bandas que aparecen a valores de números de ondas superiores a $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ implican, principalmente, el desplazamiento de átomos de O^{2-} en relación a los átomos de Mn en los enlaces Mn-O, ya que el peso de estos últimos es aproximadamente cinco veces mayor que el del oxígeno. Esto está en buen acuerdo con los cálculos de dinámica molecular preliminares de la estructura tipo holandita (Post et al., 2020), que atribuyen tales modos a movimientos en los octaedros de MnO_6 , así como a movimientos a largo alcance entre octaedros enlazados y que forman la estructura de los túneles 2x2. Precisamente, la banda a 183 cm^{-1} (E_g) se ha atribuido a la vibración asociada al movimiento de traslación de las unidades octaédricas de MnO_6 (Gao et al., 2008; 2009; Nie et al., 2015; Barudžija et al., 2017). Los cálculos mencionados indican que se trata de un modo de vibración estructural de largo alcance y sugiere que surge de la flexión general de toda la red octaédrica (Post et al., 2020). Además, esta banda es indicativa de la formación de la estructura tipo holandita y nos permite distinguir este material de otros óxidos de Mn que muestran estructuras de túnel de mayor tamaño, como las de romanechita (túneles 2x3 y 1x1) y todorokita (túneles 3x3 y 1x1), para las cuales la banda equivalente suele aparecer respectivamente centrada a 150 y 130 cm^{-1} . En realidad, se cree que la unión es más débil para estructuras de túneles más grandes, lo que lleva a un desplazamiento hacia un número de ondas menor (Post et al., 2020). En nuestro caso, en los electrodos cargados después de 5 y 10 ciclos se observa el desplazamiento de la banda a 183 cm^{-1} a un menor número de ondas, 180 cm^{-1} . Aunque este cambio es pequeño, es mayor que la resolución espectral del sistema experimental utilizado, además de ser reproducible. De manera peculiar, este desplazamiento mencionado no se observa con tanta claridad en los espectros Raman de los electrodos descargados. Por ello, sugerimos que los túneles de la estructura están implicados, y hay una alguna interacción entre las especies formadas en el proceso de carga y los túneles o canales. Las bandas centradas a 330 y 390 cm^{-1} se pueden asignar a modos de dos fonones, y a vibraciones de flexión Mn-O (B_g), respectivamente. (Gao et al., 2008; Barudžija et al., 2017)

Los picos que aparecen a 580 y 640 cm^{-1} , ambas atribuidas a vibraciones de tensión simétricas (A_g) de los enlaces Mn-O de los octaedros MnO_6 , son de particular interés para analizar estos electrodos. Se ha podido observar que la intensidad, y parcialmente su anchura a media altura, de la señal a 640 cm^{-1} está relacionada con las etapas de carga y de descarga. Según Gao et al., 2008; 2009), esta señal se puede atribuir a vibraciones perpendiculares a las cadenas dobles octaédricas, ya que estos modos se pueden ver afectados por la presencia de distintas especies en los túneles 2x2. Por el contrario, la señal a 580 cm^{-1} , asignado a vibraciones paralelas a las cadenas dobles octaédricas, no varía ni en las etapas de carga y ni en la de descarga, indicando que es independiente del contenido en los túneles, representados en la **Figura IV - 24**. (Barudžija et al., 2017; Post et al., 2020)

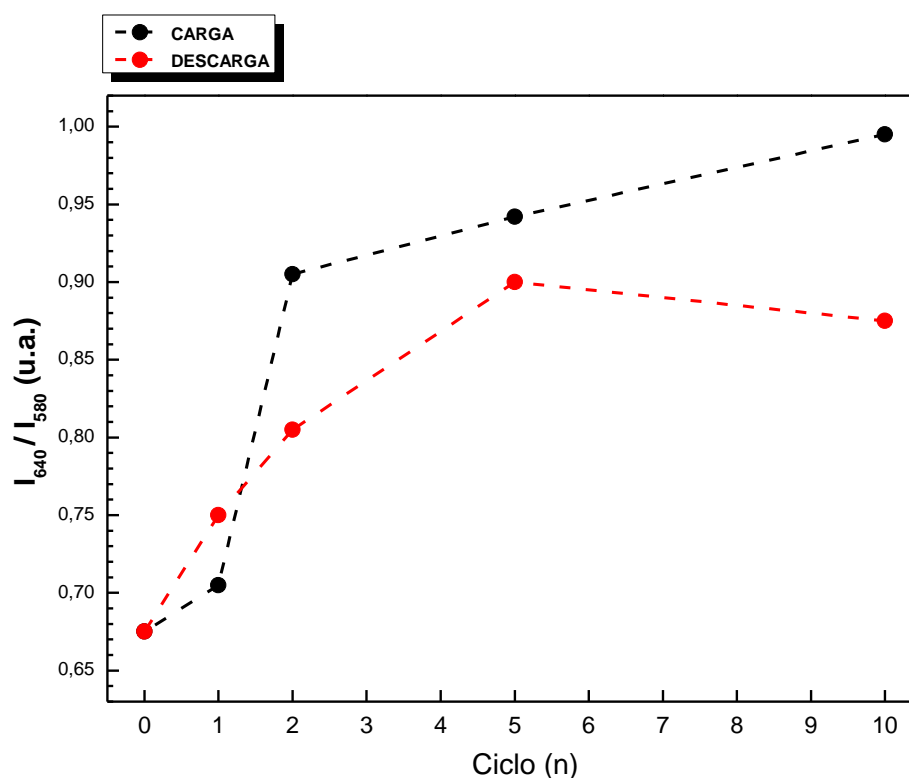


Figura IV - 24. Ratio de las intensidades de los máximos Raman situados a 640 y 580 cm^{-1} de los espectros de los electrodos obtenidos en las etapas de CARGA y DESCARGA en los ciclos 1, 2, 5 y 10.

La relación de intensidades entre 640 y 580 cm^{-1} (I_{640}/I_{580}) aumenta cuando el electrodo se carga por primera vez (**1C**) y continúa aumentando hasta el ciclo número 10 (**10C**). También se encontró que la relación aumenta en las etapas de descarga, pero la magnitud es menor, además tiende a saturarse después de cinco ciclos. Esta observación está de acuerdo con la presencia de la especie de Al tanto en las etapas de carga como en las etapas de descarga, según lo observado en EDS (**Figura IV - 16** y **Figura IV - 17**).

Como se ha puesto de manifiesto con las técnicas anteriores, parece que estos procesos están relacionados con la superficie del material, y por ello, con objeto de obtener información complementaria se realizó un estudio FTIR de los electrodos lavados con DMC. En la **Figura IV - 25** se presentan los espectros del material activo (**SGRT-4**), el composite, y la mezcla **CB:Aglomerante** (9:1, peso), es decir, sin material activo. En el composite, las bandas son de menor intensidad, pero son las mismas que aparecen en el espectro de **SGRT-4**. La banda que, para la muestra $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2$ aparece a 720 cm^{-1} , en el composite aparece a 700 cm^{-1} , como se presenta en la **Figura IV - 25B**. Este desplazamiento indica que existe interacción entre los

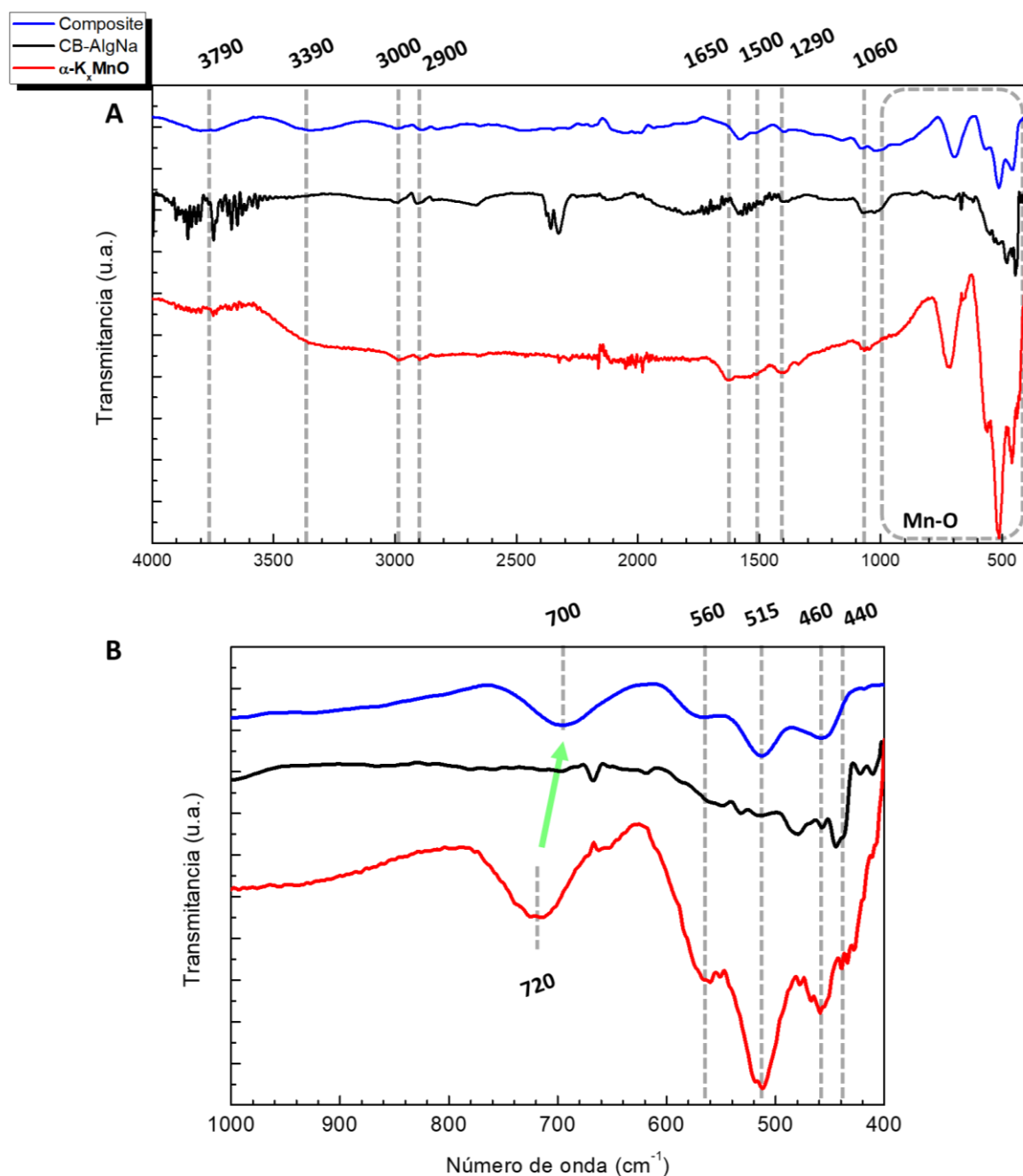


Figura IV - 25. Espectros FTIR de los composites con y sin material activo, además de la muestra **SGRT-4** de partida.

octaedros MnO_6 , **CB** y el aglomerante (alginato de sodio). (Potter et al. , 1979; Julien et al. , 2004; Sannasi et al. , 2020)

Tras ciclar y lavar los electrodos como se ha indicado previamente, se obtuvieron los espectros FTIR mostrados en la **Figura IV - 26**. En la región $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, se asignan a las vibraciones de grupos OH presentes en la muestra debido a las vibraciones a 3320 , 3050 , 2400 y 1620 cm^{-1} . En esta zona del espectro se aprecian diferencias significativas al comparar los espectros correspondientes a las muestras al final del proceso de carga con los obtenidos al

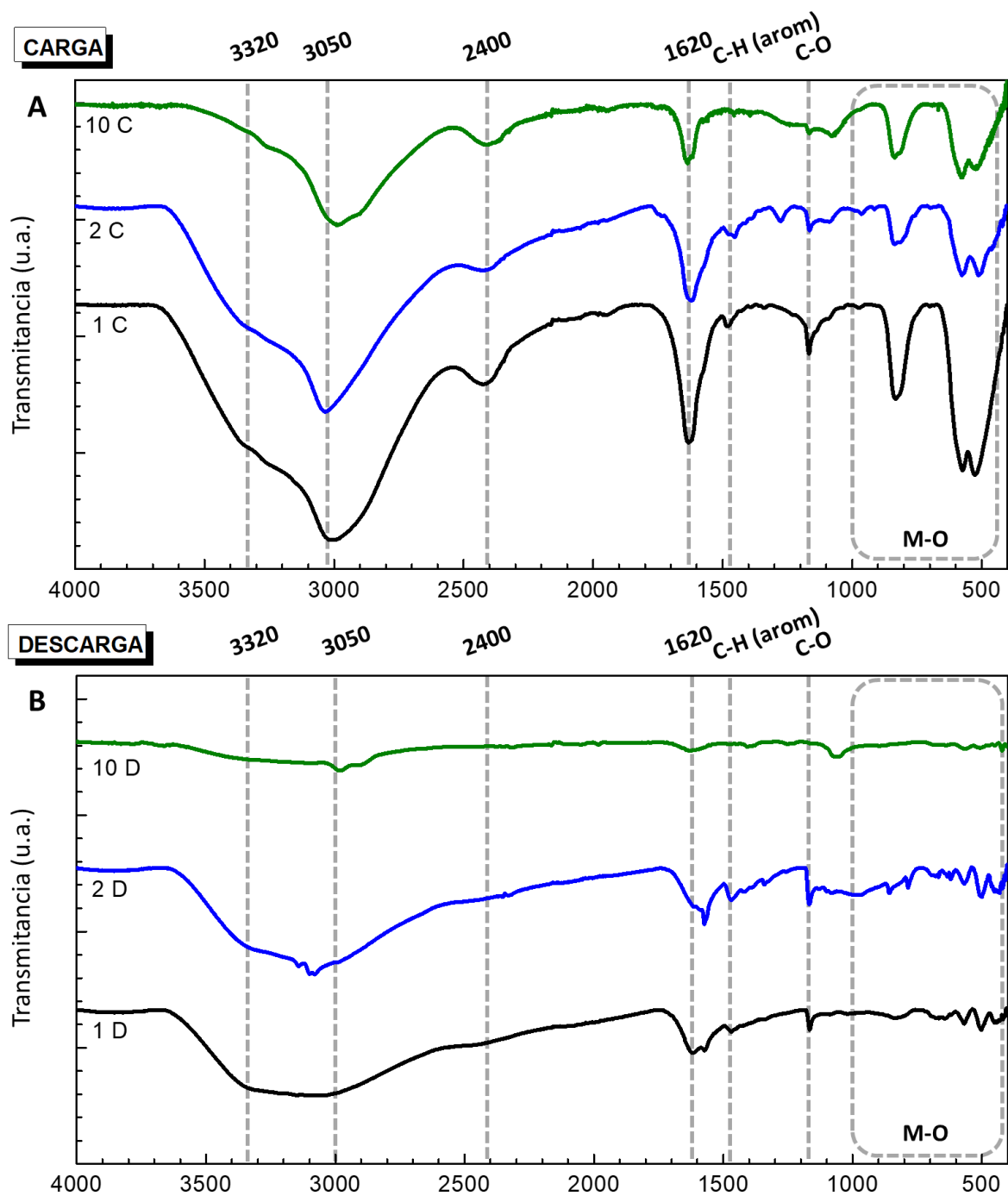


Figura IV - 26. Espectros FTIR de las muestras cicladas hasta las etapas de (A) CARGA y (B) DESCARGA en los ciclos 1, 2 y 10.

final de los procesos de descarga. Las bandas a 3320 y 3050 cm^{-1} se deben a las vibraciones de los grupos hidroxilo, que aparecen tanto en la carga como en la descarga. La banda que aparece en torno a 2400 cm^{-1} se asignó a las vibraciones de las moléculas de H_2O en un entorno octaédrico, y se puede asignar a la especie $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Esta banda se evidencia con claridad en los espectros de las especies cargadas y están ausentes en el FTIR de las muestras descargadas. Es bien conocido (Le Bozec et al., 2002) que los cloruros de aluminio parcialmente hidrolizados cuando están en elevadas concentraciones forman un gel amorfo. Esto de nuevo confirma la naturaleza amorfa y cristalina de las especies depositadas en la superficie de los electrodos después de los procesos de carga y descarga. También aparecen diferencias significativas entre los FTIR obtenidos para las muestras al final de ambos procesos, en la región de 1000 a 400 cm^{-1} . Por otro lado, en esta zona, como se ha discutido en el **Capítulo II** de la presente memoria, también aparecen las bandas características de las vibraciones de los enlaces Mn-O en un entorno octaédrico. No obstante, si comparamos los espectros de carga con el composite sin ciclar, estas se encuentran a un número de onda diferente.

Para aclarar la naturaleza de estas bandas, en la **Figura IV - 27** se presenta el espectro FTIR de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de la casa comercial PANREAC[®] y se compara con los obtenidos en las etapas de carga y descarga, y se puede apreciar que las bandas aparecen a los mismos valores, cuya vibración se ha dejado indicado en la parte superior de la gráfica. Estas vibraciones coinciden con las publicadas en la literatura para $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Le Bozec et al., 2002; Q. Zhang et al., 2023)

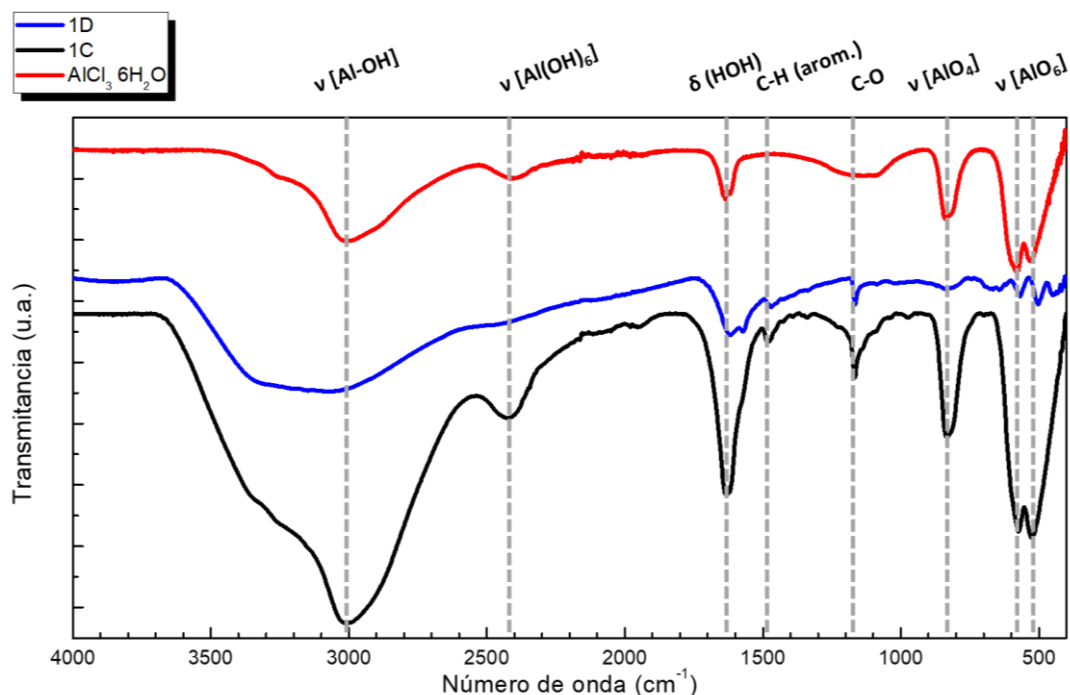


Figura IV - 27. Espectros FTIR de las muestras cicladas hasta las etapas de carga y descarga en el ciclo 1, y de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PANREAC[®]).

En la **Figura IV - 26B** se presenta la región de 1000 a 400 cm^{-1} , de nuevo se observan diferencias entre las etapas de carga y descarga. En las etapas de descarga se puede observar la desaparición de las bandas hasta casi su totalidad, excepto por las vibraciones Mn-O octaédricas que resultan desplazadas a menores energías.

La presencia de una banda centrada a 840 cm^{-1} se corresponde con las vibraciones de Al-O en un entorno tetraédrico y que no se encuentra ordenado en una estructura. La desaparición de esta banda y la poca intensidad de las bandas que aparecen en las etapas de descarga confirma la naturaleza cristalina de las especies de Al depositadas sobre el material. (Ramazani et al., 2018)

Con objeto de conocer cómo varía el estado de oxidación del Mn en de los electrodos en la etapa final de carga y descarga después de 10 ciclos, se han realizado medidas EELS *ex situ*. En la **Figura IV - 28** se recogen los espectros EELS del electrodo sin ciclar (**Composite**), y los electrodos tras 10 cargas (**10C**) y 10 descargas (**10D**). En la **Figura IV - 28A**

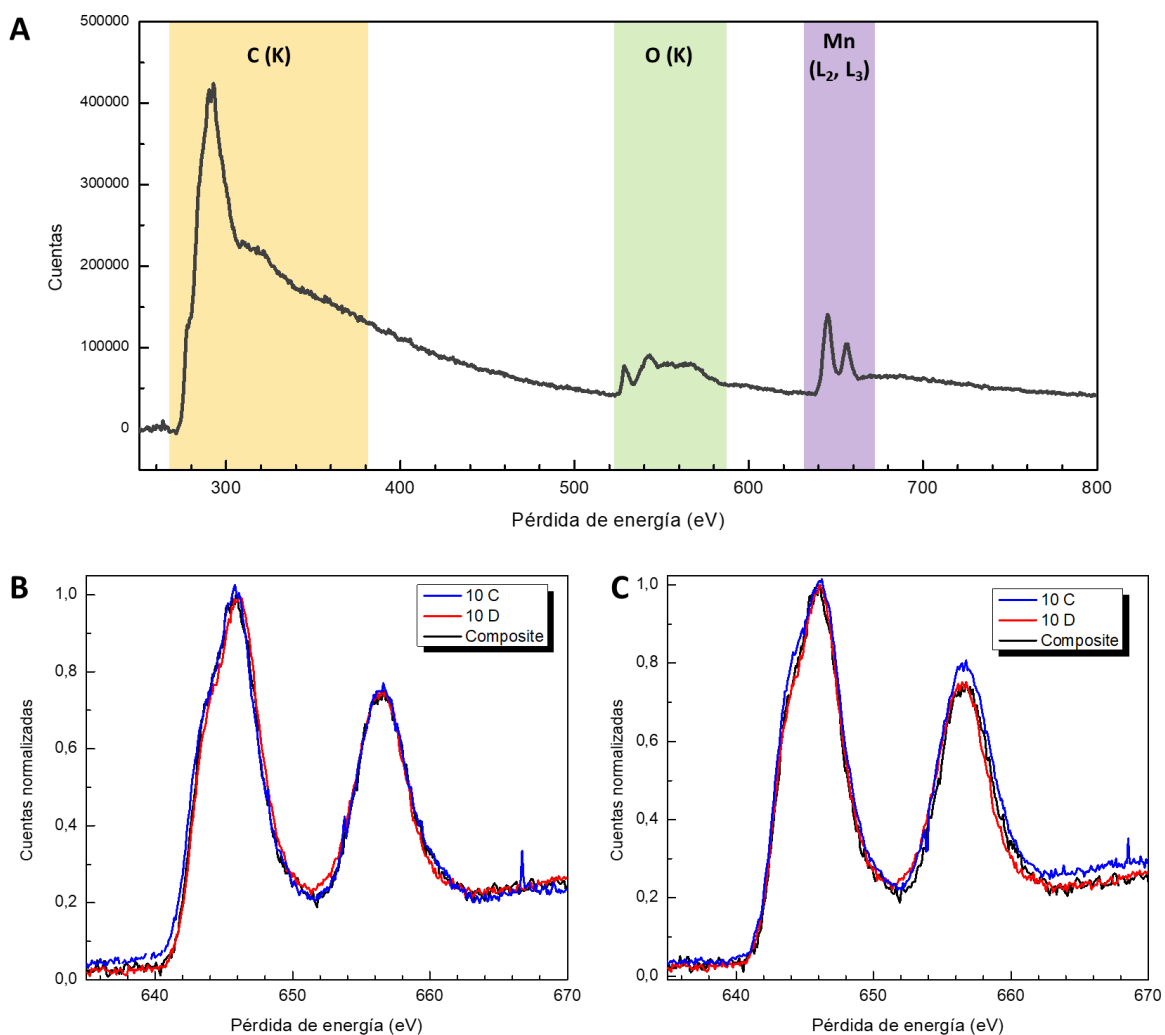


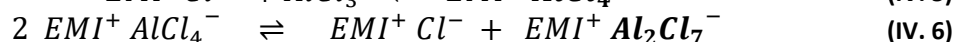
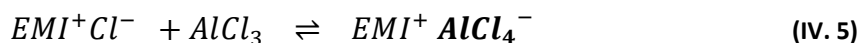
Figura IV - 28. Espectros EELS (A) del composite previo al ciclado galvanostático, y de los electrodos ciclados hasta las etapas de (B) carga y (C) descarga en el ciclo 10.

se presenta un espectro de amplio rango del **Composite** donde se localizan las transiciones relativas a la presencia de carbono, oxígeno y manganeso. En la región de Mn se pueden identificar las transiciones 2p a 3d, donde se identifican los máximos Mn-L₃ (646.0 eV) y Mn-L₂ (656.5 eV). (Tan et al., 2012)

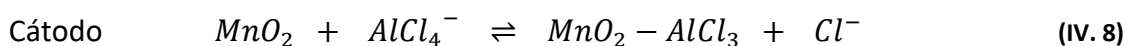
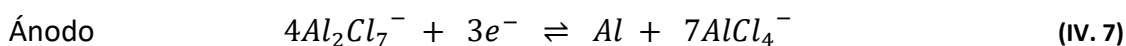
En la **Figura IV - 28B-C** se presentan los espectros normalizados y superpuestos de distintos cristales. En la **Figura IV - 28B** no hay cambios notables en los espectros, indicando que no hay modificación del estado de oxidación del Mn. Sin embargo, la **Figura IV - 28C** se observa que la intensidad del máximo Mn-L₃ correspondiente a la muestra **10C** está por encima de los máximos del **Composite** y de la muestra **10D**, esto parece indicar un ligero aumento del estado de oxidación. No obstante, este cambio podría encontrarse dentro del error experimental de esta técnica. (Zhang et al., 2010). No obstante, como se indicará a continuación este resultando estaría en buen acuerdo con el mecanismo que podría tener lugar en el proceso de carga.

Podemos concluir que existen fenómenos superficiales en los procesos de carga y descarga, en el cual se observa un recubrimiento del material (**SGRT-4**), sin modificación del estado de oxidación del ion Mn, como se ha demostrado mediante EELS (**Figura IV - 28**). En las etapas de carga se ha observado presencia de especies de Al con orden a corto alcance (FTIR) depositado sobre los cristales (HRTEM y EDS), no se aprecian modificaciones de los parámetros de red de la fase α -K_xMnO₂ (XRD y HRTEM). En las etapas de descarga se pudo demostrar la presencia de especies de Al de largo alcance (cristalinas).

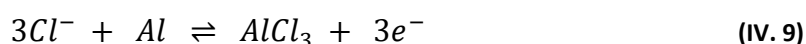
En el siguiente esquema se resumen las reacciones electroquímicas de esta primera propuesta que tienen lugar en los procesos de carga-descarga. El electrolito utilizado en esta batería es un líquido iónico, usado de forma extensa en la literatura, formado por las sales cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIC) y cloruro de aluminio anhidro (AlCl₃), que reaccionan exotérmicamente formando las especies:



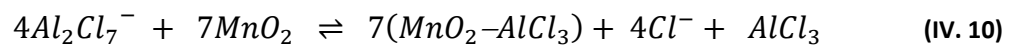
En la etapa de carga, las reacciones que tiene lugar son las siguientes:



El Cl⁻ formado reaccionaría con las láminas de Al en el ánodo, dando lugar a la siguiente reacción:



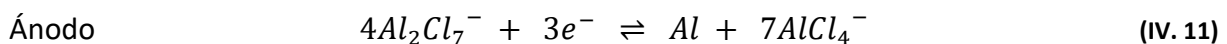
De esta manera, la reacción global de la celda electroquímica durante la etapa de carga corresponde a:



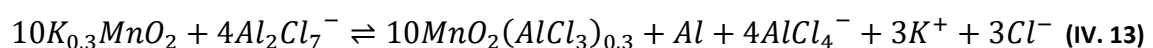
Analizando los datos aportados por las técnicas experimentales, a partir de los resultados de HRTEM: en los primeros ciclos de carga se aprecia cómo las partículas de MnO_2 pierden su forma de varilla, y se recubren de una sustancia aparentemente amorfa con contenido rico en aluminio y cloro. La naturaleza amorfa del producto lo hemos confirmado mediante XRD del electrodo después de someterlo a 10 ciclos de carga y de descarga. Por otro lado, en la etapa de carga de los diferentes ciclos se observa un espectro FTIR que parece confirmar la existencia de $AlCl_3$.

Por otra parte, en la etapa de descarga se debería recuperar el MnO_2 y, mediante XRD de la muestra tras someterla a 10 ciclos de carga-descarga, hemos observado máximos correspondientes a la fase inicial, además de nuevos máximos que hemos asignado a especies de cloruro de aluminio parcialmente hidrolizados. Este resultado también está en buen acuerdo con las diferencias observadas en los espectros FTIR entre las muestras obtenidas en las etapas de carga y de descarga al aire y en presencia de humedad. Al exponer los electrodos al aire, estos se hidrolizan en las especies iónicas monoméricas y poliméricas, tales como $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ y $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$. Estos cationes pueden formar grandes agregados y especies coloidales que, finalmente, precipitan como un hidróxido de aluminio amorfo (etapa de carga). Durante la etapa de descarga, como el contenido de $AlCl_3$ en la superficie de los cristales es menor, dará lugar a la formación de las fases cristalinas que hemos identificado mediante XRD.

De forma similar, en el siguiente esquema se muestra una segunda propuesta que tienen lugar en los procesos de carga-descarga. Teniendo en cuenta el electrolito usado y las reacciones de formación de las especies iónicas (**Reacciones IV.1 y IV.2**), en la etapa de carga tienen lugar las siguientes reacciones:



Siendo la reacción global:



En esta propuesta se ha tenido en cuenta la presencia de Mn^{III} superficial en la estructura del material, que se oxida en presencia de $AlCl_4^-$ a Mn^{IV} estable en la estructura, y se adsorbe especies de $AlCl_3$ en la superficie. Sin embargo, esta reacción sucede solo en el Mn^{III} superficial, próximo a la entrada de los túneles estructurales como se ha visto en los espectros Raman de los electrodos. De manera similar a lo comentado anteriormente, al exponer a los

electrodos al aire con humedad ambiental, como la especie $AlCl_3$ es muy higroscópico, se favorece a la formación de especies de cloruro de aluminio parcialmente hidrolizadas, tanto en la etapa de carga como en la etapa de descarga que dan lugar a fases cristalinas.

No obstante, esta propuesta requiere que tenga lugar la oxidación parcial del Mn^{III} superficial del electrodo durante la etapa de carga, y por lo tanto su posterior reducción en la etapa de descarga. Sin embargo, si la oxidación de los centros de Mn^{III} sucede solo a nivel superficial y no en todos los centros, el cambio de estado de oxidación no se podría haber observado mediante EELS. Es decir, no podemos descartar la posibilidad de un mecanismo reversible superficial que implique una oxidación parcial de las especies Mn^{III} en presencia de la especie aniónica $AlCl_4^-$, durante el proceso de carga.

Futuros estudios, en configuración *in situ*, están en curso para intentar analizar las especies que se forman.

5 Viabilidad del escalado

Con objeto de determinar la viabilidad y la posibilidad de escalar los electrodos preparados en las baterías de ion aluminio, se prepararon celdas en una conformación tipo *pouch*. La preparación se llevó a cabo según lo descrito en el **Capítulo II** de la presente memoria.

5.1 - Estudio electroquímico

Teniendo en cuenta los resultados electroquímicos de los electrodos en celdas *swagelok*, se seleccionaron como materiales activos los electrodos formados por **KMn8** (δ - K_xMnO_2 laminar) y **SGRT-4** (δ - K_xMnO_2 , con canales).

En la **Figura IV - 29** se presenta la viabilidad de estas celdas a su escalado en dispositivos. Para ello se montó un circuito sencillo con el propósito de encender un diodo LED rojo de 1.8 V y 20 mA de corriente directa. Se puede observar que ambas celdas formadas por **KMn8** y **SGRT-4** son capaces de encender de manera individual el diodo LED usado. Este experimento se completó montando un circuito en serie con las dos celdas *pouch* para aumentar el voltaje del sistema. Con esta disposición se logró encender hasta 3 diodos LED: rojo (1.8 V), naranja (2.1 V) y amarillo (2.2 V). Con este sencillo montaje se ha podido observar el correcto funcionamiento de los electrodos dimensionados en celdas *pouch*.

Con fines comparativos, se prepararon de la misma manera celdas *pouch* en las que el cátodo estaba formado por un grafito expandido comercial. Este cátodo es el utilizado por *Albufera Energy Storage S.L.* en la fabricación de baterías Al-ion. En la **Figura IV - 29D** se presentan dos celdas conectadas en serie, configuración en la que estas celdas pueden encender el diodo LED rojo, ya que individualmente no alcanzan el voltaje necesario para encender el diodo.

Se ha podido observar que pueden funcionar dentro de un sistema electrónico, aunque los valores de capacidad en las celdas *pouch* no alcanzan a lo obtenido en las celdas *swagelok*. Esto nos indica la importancia de las dimensiones y configuración de la celda.

Por lo tanto, se pone de manifiesto que estos electrodos son viables en baterías de ion Al, y podrían llegar a mejorar las prestaciones de dichas baterías en términos de energía específica y potencia. Cabe destacar que el escalado de las celdas requiere un trabajo meticuloso centrado en la fabricación y composición final del electrodo, que se sale del objetivo de esta tesis.

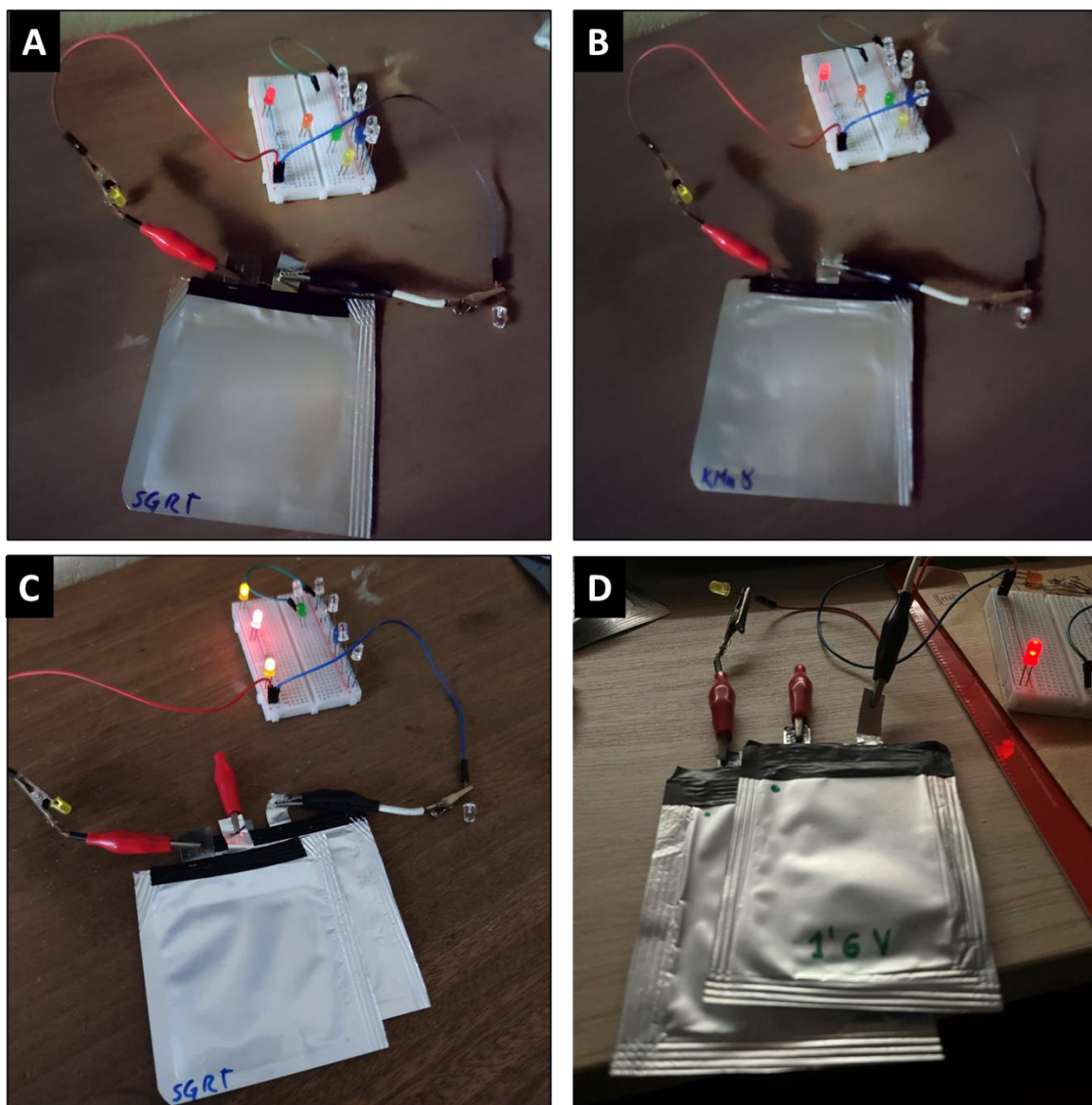


Figura IV - 29. Celdas *pouch* conectadas a un circuito conectado a un diodo LED con los electrodos formados por (A) SGRT-4 y (B) KMn8. (C) Celdas anteriores conectadas en serie. (D) 2 celdas en serie previamente desarrolladas por Albufera Energy Storage S.L.

5.2 - Descripción del proceso de fabricación

Teniendo en cuenta la elaboración de dimensionado del electrodo, se ha desarrollado un esquema inicial del proceso de fabricación de baterías de ion Al, representado en la **Figura IV - 30**. En esta planificación, se indican las etapas más importantes a tener en cuenta, y se han señalado las etapas que requieren de una atmósfera controlada.

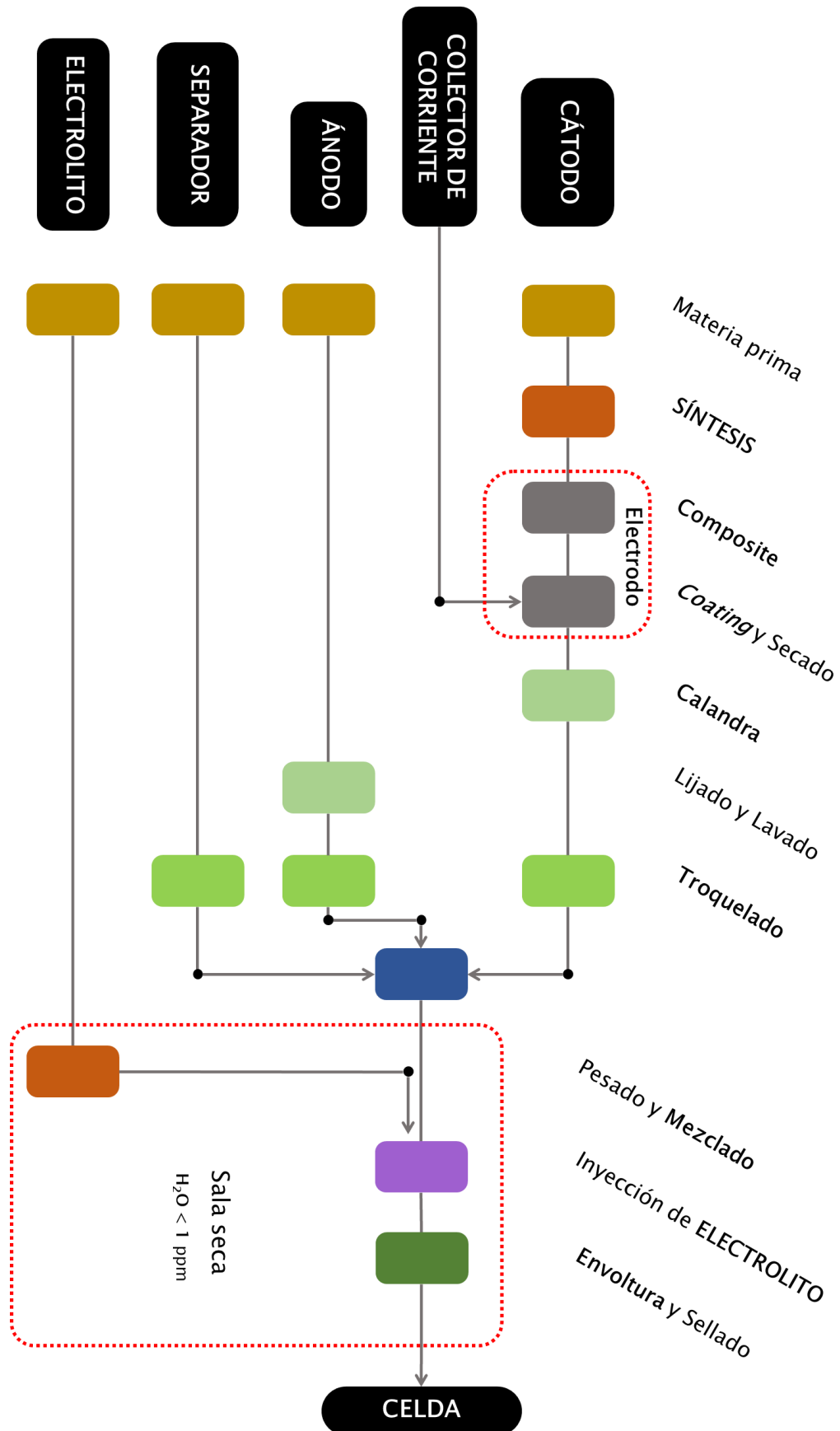


Figura IV - 30. Diagrama del proceso de fabricación de baterías de ion Al, teniendo en cuenta los puntos más significativos del proceso.

6 Bibliografía

- Almodovar, P., Giraldo, D. A., Chacón, J., Álvarez-Serrano, I., & López, M. L. (2020). d-MnO₂ nanofibers: Promising cathode material for new aluminum-ion batteries. *ChemElectroChem* **7**, 2102–2106.
- Barudžija, T., Cvjetičanin, N., Bajuk-Bogdanović, D., Mojović, M., & Mitrić, M. (2017). Vibrational and electron paramagnetic resonance spectroscopic studies of β -MnO₂ and α -KxMnO₂ nanorods. *J. Alloys Compd.* **728**, 259–270.
- Chen, D., Ding, D., Li, X., Waller, G. H., Xiong, X., El-Sayed, M. A., & Liu, M. (2015). Probing the Charge Storage Mechanism of a Pseudocapacitive MnO₂ Electrode Using in Operando Raman Spectroscopy. *Chem. Mater.* **27**, 6608–6619.
- Dong, X., Xu, H., Chen, H., Wang, L., Wang, J., Fang, W., Chen, C., Salman, M., Xu, Z., & Gao, C. (2019). Commercial expanded graphite as high-performance cathode for low- cost aluminum-ion battery. *Carbon N. Y.* **148**, 134–140.
- Elia, G. A., Hasa, I., Greco, G., Diemant, T., Marquardt, K., Hoepfner, K., Behm, R. J., Hoell, A., Passerini, S., & Hahn, R. (2017). Insights into the reversibility of aluminum graphite batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 9682–9690.
- Gao, T., Fjellvåg, H., & Norby, P. (2009). A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂. *Anal. Chim. Acta* **648**, 235–239.
- Gao, T., Glerup, M., Krumeich, F., Nesper, R., Fjellvåg, H., & Norby, P. (2008). Microstructures and Spectroscopic Properties of Cryptomelane-type Manganese Dioxide Nanofibers. *J. Phys. Chem. C* 13134–13140.
- Giraldo, D. A., Almodovar, P., Álvarez-Serrano, I., Chacón, J., & López, M. L. (2022). Electrochemical Performance of Tunnelled and Layered MnO₂ Electrodes in Aluminium-Ion Batteries : A Matter of Dimensionality. *J. Electrochem. Soc.* **169**.
- Gogotsi, Y., & Penner, R. M. (2018). Energy Storage in Nanomaterials - Capacitive, Pseudocapacitive, or Battery-like? *ACS Nano* **12**, 2081–2083.
- Huan, M.-C., Yang, C.-H., Chiang, C.-C., Chiu, S.-C., Chen, Y.-F., Lin, C.-Y., Wang, L.-Y., Li, Y.-L., Yang, C.-C., & Chang, W.-S. (2018). Influence of High Loading on the Performance of Natural Graphite-Based Al Secondary Batteries. *Energies* **11**, 1–12.
- Julien, C. M., Massot, M., & Poinignon, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **60**, 689–700.
- Le Bozec, N., Persson, D., Nazarov, A., & Thierry, D. (2002). Investigation of Filiform Corrosion on Coated Aluminum Alloys by FTIR Microspectroscopy and Scanning Kelvin Probe. *J. Electrochem. Soc.* **149**, B403.
- Lee, G., Kim, J., & Raj, M. R. (2021). High-Defect-Density Graphite for Superior-Performance Aluminum-Ion Batteries with Ultra-Fast Charging and Stable Long Life. *Nano-Micro Lett.* **13**, 1–22.
- Li, C., Patra, J., Li, J., Rath, P. C., Lin, M. H., & Chang, J. K. (2020). A Novel Moisture-Insensitive and Low-Corrosivity Ionic Liquid Electrolyte for Rechargeable Aluminum Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1909565.
- Li, J., Huang, J., Li, J., Cao, L., Qi, H., Cheng, Y., Xi, Q., & Dang, H. (2017). Improved Li-ion diffusion process in TiO₂/rGO anode for lithium-ion battery. *J. Alloys Compd.* **727**, 998–1005.
- Lin, M.-C., Gong, M., Lu, B., Wu, Y., Wang, D.-Y., Guan, M., Angell, M., Chen, C., Yang, J., Hwang, B. J., & Dai, H. (2015). An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature* **520**, 325.
- Nann, T., Hughson, F. R., & Canever, N. (2020). Solid-Electrolyte Interphases (SEI) in

- Nonaqueous Aluminum-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*
- Nie, A., Yuan, Y., Odegard, G. M., Xu, R., Zhou, D., Santhanagopalan, S., He, K., Asayesh-Ardakani, H., Meng, D. D., Klie, R. F., Johnson, C., Lu, J., & Shahbazian-Yassar, R. (2015). Asynchronous crystal cell expansion during lithiation of K⁺-stabilized α -MnO₂. *Nano Lett.* **15**, 2998–3007.
- Pender, J. P., Jha, G., Youn, D. H., Ziegler, J. M., Andoni, I., Choi, E. J., Heller, A., Dunn, B. S., Weiss, P. S., Penner, R. M., & Mullins, C. B. (2020). Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano* **14**, 1243–1295.
- Post, J. E., Heaney, P. J., & McKeown, D. A. (2020). Raman spectroscopy study of manganese oxides: Tunnel structures. *Am. Mineral.* **105**, 1175–1190.
- Potter, R. M., & Rossman, G. R. (1979). The tetravalent manganese oxides : identification , hydration , and structural relationships by infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* **64**, 1199–1218.
- Ramazani, A., Atrak, K., & Taghavi Fardood, S. (2018). Green synthesis of amorphous and gamma aluminum oxide nanoparticles by tragacanth gel and comparison of their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 8347–8353.
- Sannasi, V., & Subbian, K. (2020). Influence of Moringa oleifera gum on two polymorphs synthesis of MnO₂ and evaluation of the pseudo- capacitance activity. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 17120–17132.
- Sirisinudomkit, P., Iamprasertkun, P., Krittayavathananon, A., Pettong, T., Dittanet, P., & Sawangphruk, M. (2017). Hybrid Energy Storage of Ni(OH)₂-coated N-doped Graphene Aerogel//N-doped Graphene Aerogel for the Replacement of NiCd and NiMH Batteries. *Sci. Rep.* **7**, 1124.
- Takahashi, S., Curtiss, L. A., Gosztola, D., Koura, N., & Saboungi, M. L. (1995). Molecular Orbital Calculations and Raman Measurements for I-Ethyl-3-methylimidazolium Chloroaluminates. *Inorg. Chem.* **34**, 2990–2993.
- Takeuchi, E. S., Poyraz, A. S., Huang, J., Pelliccione, C. J., Tong, X., Cheng, S., Wu, L., Zhu, Y., Marschilok, A. C., & Takeuchi, K. J. (2017). Synthesis of cryptomelane type α -MnO₂ (K:XMn₈O₁₆) cathode materials with tunable K⁺ content: The role of tunnel cation concentration on electrochemistry. *J. Mater. Chem. A* **5**, 16914–16928.
- Tan, H., Verbeeck, J., Abakumov, A., & Van Tendeloo, G. (2012). Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS. *Ultramicroscopy* **116**, 24–33.
- Wang, D. Y., Wei, C. Y., Lin, M. C., Pan, C. J., Chou, H. L., Chen, H. A., Gong, M., Wu, Y., Yuan, C., Angell, M., Hsieh, Y. J., Chen, Y. H., Wen, C. Y., Chen, C. W., Hwang, B. J., Chen, C. C., & Dai, H. (2017). Advanced rechargeable aluminium ion battery with a high-quality natural graphite cathode. *Nat. Commun.* **8**.
- Zhang, Q., Wang, G., Li, X., Chang, Y., Liu, W., Wu, Z., Bi, S., & Zhan, H. (2023). “One-Pot” Construction of Networked AlCl₃·6H₂O@ β -CD Composites by Mechanical Milling: A Green and Efficient Catalyst for the Synthesis of Bisindolylmethane Compounds. *Catal. Letters*.
- Zhang, S., Livi, K. J. T., Gaillot, A. C., Stone, A. T., & Veblen, D. R. (2010). Determination of manganese valence states in (Mn³⁺, Mn⁴⁺) minerals by electron energy-loss spectroscopy. *Am. Mineral.* **95**, 1741–1746.
- Zhao, Q., Zachman, M. J., Al Sadat, W. I., Zheng, J., Kourkoutis, L. F., & Archer, L. (2018). Solid electrolyte interphases for high-energy aqueous aluminum electrochemical cells. *Sci. Adv.* **4**, 1–8.

V

ESTUDIO ECONÓMICO

1 Análisis del producto

En la actualidad, las baterías de aluminio no poseen un sólido mercado en el marco del almacenamiento de energía, aun siendo una innovación tecnológica con interesantes ventajas. Para ello es necesario establecer un análisis de producto el cual ahonde en los aspectos a destacar. Dentro de este análisis se delimitan variables que interesan en el proceso del estudio del producto, incluyendo un análisis desde el punto de vista tecnológico, económico y sostenible.

El análisis desde un producto puede abarcar diferentes enfoques o estudios tales como la morfología (forma física), estructural (identificación de los elementos internos y su relación), funcional (cómo satisface la necesidad), funcionamiento (forma, coste y rendimiento al funcionar), tecnológico (diseño y fabricación), económico (costes de producción), comparativo (comparación con otro producto desde un enfoque concreto), relacional (relación e impacto con el entorno) e histórico (origen y evolución). Entre los diferentes enfoques, destacan el estudio económico y tecnológico. Por un lado, el estudio económico permite determinar toda la relación de costes involucrados (materia primas mano de obra, embalaje, transporte y logística), teniendo como objetivo determinar una relación coste beneficio entre la fabricación y su valor en mercado.

Por otro lado, el estudio tecnológico permite buscar y conocer en detalle las técnicas, procedimientos y material a usar, en función del diseño y fabricación, además de conocer el coste y la disponibilidad de cada materia prima. Sin embargo, para que la tecnología pueda ser viable esta ha de funcionar, tener un coste asumible y ser sostenible con el entorno.

2 Estudio económico

En este apartado nos hemos centrado en hacer un análisis del producto centrado en el coste económico de los componentes de la celda, habiendo descrito su viabilidad tecnológica en el **Capítulo IV**. De este modo, podremos identificar el electrodo más favorable para un futuro estudio del escalado en baterías de ion Al.

2.1. Metodología del análisis de costes

Para deducir el coste total de la celda se definieron cada componente de la batería: papel de grafito (colector de corriente), lámina de aluminio (ánodo), EMIC:AlCl₃ (1:1,5 w/w), envolvente, fibra de vidrio (separador), alginato de sodio (aglomerante) y el material activo.

Se estimó el coste energético respecto a la potencia de las celdas (C_{Celda} , € W⁻¹ h⁻¹) como la suma de los costes de los componentes normalizados al dimensionado (2 cátodos de 25 cm²) realizado y dividido por el producto de la capacidad de descarga ($Q_{Descarga}$) y el voltaje medio de la meseta al descargar ($V_{Descarga}$), tal que:

$$C_{Celda} (\text{€ } W^{-1} h^{-1}) = \frac{(C_{Cátodo} + C_{Ánodo} + C_{Separador} + C_{Electrolito} + C_{Envoltura})}{Q_{Descarga} V_{Descarga}} \quad [\text{VI. 1}]$$

Para los distintos materiales se tuvo en cuenta una capacidad de descarga de 120 y 200 mAh g⁻¹ para **SGRT-4** y **KMn8**, respectivamente. Para ambos materiales se tuvo en cuenta el valor de voltaje medio observado en la caracterización electroquímica **Tabla IV-2** y **IV-4**. Para la estimación del coste de los distintos componentes se realizó una estimación basada en el coste del material de partida sin tener en cuenta el coste adicional del procesado.

2.1.1. Separación de los costes

2.1.1.1. Coste del electrodo positivo: $C_{Cátodo}$

Para el coste total del cátodo ($C_{Cátodo}$), se agruparon como el cociente los costes por superficie de los materiales usados por la superficie o área usada ($A_{cátodo}$), tal que:

$$C_{Cátodo} (\text{€}) = A_{cátodo} (C_{CB} + C_{M.A.} + C_{Binder} + C_{C.C.}) \quad [\text{VI. 2}]$$

El coste del colector de corriente ($C_{C.C.}$) se dedujo a partir del coste por tonelada (Alibaba 2023) del cual se obtuvo un valor en función de la superficie y de la densidad.

El coste del material activo, CB y del binder se dedujo como el producto de la relación en peso usada, la densidad de material depositada ($d_{Cátodo}$, g cm⁻²) y el coste en peso del material, tal que:

$$C_{M.Activo} (\text{€ } cm^{-2}) = 0.7 d_{Cátodo} C'_{M.Activo} (\text{€ } g^{-1}) \quad [\text{VI. 3}]$$

$$C_{CarbonBlack} (\text{€ } cm^{-2}) = 0.2 d_{Cátodo} C'_{CB} (\text{€ } g^{-1}) \quad [\text{VI. 4}]$$

$$C_{Binder} (\text{€ } cm^{-2}) = 0.1 d_{Cátodo} C'_{Binder} (\text{€ } g^{-1}) \quad [\text{VI. 5}]$$

En el caso del material activo de cátodo, además de los materiales de partida, se tuvo en cuenta el coste energético durante el proceso de síntesis. Se dedujo el valor aproximado de potencia usada a una temperatura mediante extrapolación de la potencia de retención de un equipo comercial (CarboliteGero, 2023). De esta manera se aplicó la siguiente fórmula para deducir el coste por gramo del material, teniendo en cuenta el coste medio de la potencia eléctrica (Wh €⁻¹) en España durante el año 2022 (Fernández, 2023):

$$C'_{M.Activo} (\text{€ } g^{-1}) = C_{2022} (\text{€ } W^{-1} h^{-1}) P_{Retención} (W) t(h) \quad [\text{VI. 6}]$$

2.1.1.2. Coste del electrodo negativo: $C_{\text{Ánodo}}$

El coste de ánodo constituye directamente al del aluminio usado como electrodo negativo. Se tuvo en cuenta 28 € kg⁻¹ como el precio de un rollo de aluminio 99.99 %. (Metal Bulletin 2023)

$$C_{\text{Ánodo}}(\text{€}) = V_{\text{Ánodo}} d_{\text{Al}} C'_{\text{Al}}(\text{€ g}^{-1}) \quad [\text{VI. 7}]$$

Siendo el volumen del ánodo ($V_{\text{Ánodo}}$) correspondiente a 25 x 25 x 0.0016 cm³ y la densidad del aluminio (2.698 g cm⁻³).

2.1.1.3. Coste del separador

El coste de la membrana fue estimado en función de lo observado en productos similares en el mercado, con un coste de 3.34 € kg⁻¹. Se pesaron los separadores con dimensiones 60x60 cm² y por su valor en peso, siendo por separador 0.19 g. El coste calculado fue el correspondiente:

$$C_{\text{Separador}}(\text{€}) = m_{\text{Separador}} C'_{\text{Separador}}(\text{€ g}^{-1}) \quad [\text{VI. 8}]$$

2.1.1.4. Coste del electrolito

Se obtuvo el coste del electrolito comercial usado (786 € kg⁻¹) y se tuvo en cuenta la densidad del líquido iónico (Reddy et al., 2021) y la cantidad aproximada usada para una celda compuesta por dos electrodos de 25 cm².

2.1.1.5. Coste de la bolsa

El coste de la bolsa se obtuvo teniendo en cuenta el coste del producto en el mercado. Por unidad de celda se estimó un valor de 0.10 €.

2.2. Evaluación de los costes

2.2.1. Costes de los componentes

En la **Tabla VI - 1** se presentan los costes desglosados y calculados para los distintos componentes, reactivos y etapas para las distintas partes de las celdas basadas en electrodos con **SGRT-4** y **KMn8**. Se puede observar que, entre los diferentes costes calculados, el mayor coste de un elemento individual corresponde al electrolito EMIC:AlCl₃ comercial usado. Por lo tanto, la cantidad de electrolito usada se tendrá en cuenta como un componente crítico en el momento de escalar y optimizar esta tecnología.

Tabla VI - 1. Datos calculados de coste de los diferentes componentes y etapas para la obtención de los materiales catódicos para las celdas compuestas por **KMn8** y **SGRT-4**.

Componente	Función	C (€/kg)	Celda 50x50 mm ²		Coste (€)
			Cantidad usada		
ÁNODO					
Aluminio	Ánodo	28	25	cm ²	0,0030
CÁTODO					
Papel de grafito	C.C.	37,00	2 x 25	cm ²	0,7108
(i) KMn8 (δ-MnO₂)					
Binder	Aglomerante	3,11	0,068	g	0,0002
CB	Conductor	818,12	0,136	g	0,1110
KMnO ₄	Reactivo	1,67	0,475	g	0,0008
800°C	Síntesis	1.470,02	0,9642	€	0,9642
(ii) SGRT-4 (α-MnO₂)					
Binder	Aglomerante	3,11	0,071	g	0,0002
CB	Conductor	818,12	0,142	g	0,1165
KMnO ₄	Reactivo	1,67	0,498	g	0,0008
EG	Reactivo	0,56	3,489	g	0,0020
400°C	Síntesis	633,12	0,469	€	0,4691
ELECTROLITO					
Fibra de vidrio	Separador	3,34	0,370	g	0,0012
EMIC-AlCl ₃	Electrolito	786,00	1	mL	1,10
ENVOLTURA					
Aluminizada	Envoltura	0,10	1	u.	0,1000

2.2.2. Coste de la celda

Conociendo el coste de los distintos componentes de las celdas, en la **Tabla VI - 2** se presentan los valores porcentuales de coste de los componentes de las celdas con los materiales usados, obtenidos a partir de los valores de la **Tabla VI - 1** para cada electrodo. Se puede observar que el coste del cátodo constituye el coste principal de la celda ya que requiere más componentes y etapas en el proceso. Sin embargo, como se ha mencionado antes, el electrolito corresponde al componente individual con mayor coste. Es decir, es necesario buscar nuevas alternativas de electrolito para poder obtener celdas.

Por otro lado, el coste final de las celdas es de 4.06 y 3.09 € para los electrodos formados por **KMn8** y **SGRT-4**, afectando directamente a su coste energético (€ W⁻¹ h⁻¹). Este coste es superior a las celdas desarrolladas por *Albufera Energy Storage S.L.* formado por un grafito

Tabla VI - 2. Valores porcentuales de los costes desglosados de los diferentes componentes en función del material del electrodo usado. Además del coste final de celda (€/celda) y el coste de la potencia de ambos dispositivos.

Coste por componente (%)	KMn8	SGRT-4
CÁTODO		
Material activo	47,50	30,65
Binder	0,01	0,01
CB	5,46	7,53
Papel de grafito	17,49	22,99
ÁNODO		
Aluminio	0,07	0,10
SEPARADOR	0,02	0,02
ELECTROLITO	26,98	35,46
ENVOLTURA	2,46	3,23
Material activo (g)	0,950	0,997
Suma de costes (€)	4,06	3,09
Coste energético (€ W ⁻¹ h ⁻¹)	116,36	86,19

expandido comercial (2.90 € kg⁻¹), el cual proporciona celdas de 1.93 €. Sin embargo, cabe recordar que la celda formada por grafito expandido presenta una menor potencia, tal como se ha comentado en el **Capítulo IV**.

Por lo tanto, podemos concluir que el estudio económico de las celdas *pouch* formadas por **KMn8** y **SGRT-4**, junto al estudio de viabilidad del **Capítulo IV**, indica que estos materiales pueden ser objeto de un estudio del escalado detallado. En concreto, la celda formada por **SGRT-4** destacó por su menor estimación del coste final (3.01 €), la cual es un ~7 % superior a la celda formada por grafito expandido comercial, pero con mejores características electroquímicas alcanzando 41.54 mAh g⁻¹ y 87.23 Wh kg⁻¹.

En un futuro será necesario un estudio del escalado en el cual se optimicen los electrodos, la configuración, y buscar alternativas a líquidos iónicos como electrolitos (menor peligrosidad y sensibilidad a la humedad). Además de estudiar el efecto de diferentes

parámetros no tenidos en cuenta durante la realización de esta memoria (presión de celda, volumen de electrolito, deposición del composite en el electrodo, diferentes configuraciones, pestañas de la celda, etc).

3 Bibliografía

- Alibaba. 2023. "Papel de Grafito Natural." *Alibaba*. https://spanish.alibaba.com/p-detail/Graphite-60688453076.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.2cc2794aWYhdxK (June 26, 2023).
- CarboliteGero. 2023. "Hornos de Laboratorio. Modelo ELF." <https://www.carbolitegero.com/products/chamber-furnaces/laboratory-furnaces/elf/> (June 26, 2023).
- Fernández, Rosa. 2023. "Precio Medio Final Anual de La Electricidad En España de 2010 a 2022." *Statista*. <https://es.statista.com/estadisticas/993787/precio-medio-final-de-la-electricidad-en-espana/> (June 26, 2023).
- MetalBulletin. 2023. *Global Aluminium Market Report 2023-2030*. Chemicals and Materials, Speciality Chemicals.
- Reddy, Ramana G.;, Yuxiang; Peng, and Pravin S. Shinde. 2021. "Diffusion Coefficient and Nucleation Density Studies on Electrochemical Deposition of Aluminum from Chloroaluminate Ionic Liquid Electrolytes." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 895: 115363.

VI

CONCLUSIONES Y RETOS A FUTURO

I Conclusiones

Uno de los grandes retos que presentan las baterías de Al, para su utilización y comercialización, es la búsqueda de nuevos materiales que se puedan utilizar como cátodos. En este sentido, y como se ha explicado a lo largo de la memoria, uno de los más ampliamente utilizados en la literatura es el grafito y sus derivados. Así, la primera parte de la tesis consiste en sintetizar un grafito expandido, caracterizarlo estructuralmente y realizar el estudio electroquímico. Estos resultados sirven como punto de partida, y nos permitirá comparar los resultados electroquímicos con los obtenidos con los cátodos preparados de dióxidos de manganeso (MnO_2).

Para ello, en esta tesis doctoral se han sintetizado y caracterizado estructuralmente distintos materiales basados en fases de dióxido de manganeso (MnO_2). Además, se ha llevado a cabo un estudio electroquímico en las muestras seleccionadas con el objetivo de poder evaluar su compatibilidad electroquímica como electrodo positivo en baterías de aluminio. También realizamos un análisis de los electrodos después del ciclado que nos ha permitido proponer un mecanismo. Además, se estudia la viabilidad de los materiales en baterías de ion aluminio de mayores dimensiones y en una configuración tipo *pouch*. Las conclusiones más relevantes obtenidas de estos materiales se exponen a continuación.

Síntesis, caracterización y análisis electroquímico de un grafito expandido

Se obtuvo un grafito expandido (**GExp**), usando como precursor grafito natural, mediante un método Hummers modificado, y se caracterizó. Mediante DRX analizamos las transformaciones estructurales que ocurren después del tratamiento químico, y que se indican a continuación: elevada cristalinidad, un alto orden estructural en las láminas de grafito, además de los espaciados interlaminares característicos del grafito (3.4 Å), y se han observado reflexiones que nos indican espaciados mayores próximos a 3.5 Å. También indicar que el número de láminas apiladas para formar el grafito es menor que para el grafito natural. Los estudios de ATG y FTIR nos permiten concluir que las pérdidas de masa en el grafito tratado son superiores a los del grafito natural, y que esto se debe a que existen grupos sulfatos que se han quedado retenidos en el material después del tratamiento térmico. En consecuencia, concluimos que la temperatura de calentamiento del grafito ha sido demasiado baja para eliminar toda la materia volátil. Sin embargo, esto no influye negativamente en el comportamiento electroquímico.

El electrodo compuesto por **GExp** obtuvo valores de capacidad de 60 mAh g^{-1} estable hasta el ciclo 30, posteriormente disminuye y se alcanzan valores de 40 mAh g^{-1} que se mantienen incluso después de los 200 ciclos. Así podemos concluir que a una velocidad de ciclado de 100 mA g^{-1} nuestra batería es capaz de mantenerse estable durante un número de ciclos elevado y presenta una eficiencia de 98-100 %. Este resultado es similar a lo observado

previamente en la literatura, y pone de manifiesto que los procedimientos de medida no van a incorporar errores o inconsistencias, y los datos obtenidos con los nuevos cátodos van a ser comparables a las medidas realizadas para el **GExp**.

Síntesis y caracterización δ - K_xMnO_2

Las síntesis planteadas en esta tesis para las fases δ - K_xMnO_2 son procedimientos de química verde, en los que en todo momento se ha evitado el empleo de disolventes orgánicos contaminantes, y hemos utilizado reactivos abundantes y económicos. Los métodos de síntesis utilizados son el hidrotérmico y el sol-gel, ambos a baja temperatura. También hemos utilizado un método de alta temperatura para obtener un compuesto cristalino. Esto nos permite analizar y establecer conclusiones de como afecta el comportamiento electroquímico en función de la estructura, la morfología y tamaño de partícula. Las conclusiones más importantes obtenidos de la caracterización estructural se indican a continuación.

La muestra **SG60-4** fue obtenida mediante síntesis sol-gel por reducción de $KMnO_4$ con etilenglicol (alcohol comercial) seguido de un tratamiento térmico a 400 °C. La muestra presenta una fase laminar, la cual cristaliza con morfología de nanohilos que se entrelazan formando ovillos y grandes aglomerados. Los refinamientos estructurales indican que los mejores ajustes se corresponden con una mezcla de fases con simetría romboédrica ($R\bar{3}m$) y monoclinica ($C2/m$), siendo mayoritaria la fase romboédrica. La estructura de la fase romboédrica se caracteriza por estar formada por el apilamiento de tres láminas de octaedros MnO_6 y la fase monoclinica se caracteriza por el apilamiento del mismo tipo de láminas de octaedros.

Las muestras **KMn4** y **KMn8** se sintetizaron por descomposición térmica de $KMnO_4$ a temperaturas de 400 y 800 °C. La caracterización nos permite concluir que el aumento de la temperatura favorece la cristalización de la fase hexagonal ($P6_3/mmc$), además se obtienen partículas de mayor tamaño. La muestra **KMn4** presentó menor cristalinidad y se identificó como una fase laminar sin orden en el apilamiento de las láminas (estructura turbostrática). Presenta una morfología voluptuosa y granular, donde las partículas de tamaño nanométrico se encuentran embebidas en una matriz.

En la síntesis hidrotérmica a partir de $KMnO_4$ se han analizado dos variables: la temperatura de síntesis y el contenido de K^+ en la disolución. A una temperatura de 140 °C se empezaron a observar los máximos característicos de a fase laminar. No obstante, es necesario alcanzar temperaturas de 220 °C (**HKMn22**) para conseguir una estructura cristalina y un buen rendimiento en el proceso. Por otro lado, esta temperatura se puede disminuir a 200 °C si añadimos KNO_3 a la disolución (**HN-K**), en nuestro caso en relación molar 2:1 ($KMnO_4:KNO_3$). Las muestras **HKMn22** y **HN-K** presentaron morfología de láminas que se aglomeran formando la «rosa del desierto». Los refinamientos indicaron que estas fases

laminares presentan simetría romboédrica. Es decir, su estructura se construye a partir del apilamiento de 3 láminas de octaedros MnO_6 .

Por lo tanto, a partir de estos resultados podemos concluir que los métodos de síntesis en disolución, ya se realicen en el autoclave o mediante sol-gel y tratamiento térmico, nos permiten obtener fases romboédricas, formadas por el apilamiento de 3 láminas. La muestra obtenida por descomposición térmica a baja temperatura presenta una fase laminar desordenada en la que no podemos definir la secuencia. Mientras que a alta temperatura la muestra presenta alto grado de cristalinidad y el apilamiento corresponde a una secuencia de 2 láminas. También somos capaces con estos métodos de síntesis controlar la microestructura. Estas características se indican en la **Tabla VI - 1**.

Se han utilizado otras técnicas para determinar el contenido de H_2O , de K y el estado de oxidación de todas las fases. Los resultados obtenidos de todas estas variables se indican en la **Tabla VI - 1**. El contenido en H_2O lo hemos determinado mediante análisis termogravimétrico (ATG). Con objeto de poder conocer el intervalo de temperatura en el que se pierde este H_2O interlaminar y en consecuencia calcular su valor con precisión, hemos analizado las transformaciones estructurales mediante XRD *in situ*. Se ha determinado que este H_2O se pierde a temperaturas entre 100 y 250 °C. Los valores obtenidos para las diferentes fases se indican en la **Tabla VI - 1**. Como puede observarse este valor es muy próximo para todas las muestras sintetizadas, y por ello su contenido no será una variable a tener en cuenta en los ensayos electroquímicos. También se ha calculado, mediante EDX, el contenido de K situado en el espacio entre láminas de octaedros (**Tabla VI - 1**) y podemos concluir que las muestras obtenidas mediante descomposición térmica presentan mayor contenido y es igual a la muestra **HN-K** (hidrotermal con exceso de K^+ en disolución).

Se ha calculado el estado de oxidación promedio del manganeso mediante XPS, el cual se ha comparado con el estado de oxidación calculado a partir de la estequiometría, es decir, suponiendo que la muestra es estequiométrica en oxígeno y que $\text{K}^+=\text{Mn}^{\text{III}}$. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla VI - 1**. Al comparar estos resultados se puede observar que solo hay dos coincidencias en los valores del estado de oxidación obtenidos mediante XPS y EDX. En general, el valor del estado de oxidación medio obtenido por XPS es menor, lo que parece indicar que el Mn^{III} se encuentra mayoritariamente en la superficie, excepto para la fase con alto grado de desorden (**KMn4**) en donde esta tendencia se invierte.

Por lo tanto, el estudio estructural y composicional de las fases laminares $\delta\text{-K}_x\text{MnO}_2$ pone de manifiesto la sensibilidad en la cristalización de la fase con diferentes simetrías en función del apilamiento de las láminas. Sin embargo, no se observa relación entre el contenido de las especies en el espacio interlaminar (K^+ y H_2O) y la formación de las distintas simetrías laminares.

Síntesis y caracterización de α - K_xMnO_2

Se obtuvieron y estudiaron fases α - K_xMnO_2 (tipo criptomelano) y, al igual que en las fases laminares, se utilizaron procedimientos de química verde (hidrotermal y sol-gel). Las conclusiones más importantes obtenidos de la caracterización estructural se indican a continuación.

La muestra **SGRT-4** fue obtenida mediante síntesis sol-gel por reducción de $KMnO_4$ con etilenglicol (alcohol comercial) seguido de un tratamiento térmico a 400 °C. El procedimiento de síntesis es idéntico al utilizado para obtener la fase laminar **SG60-4**, con la única diferencia que en este caso no se retira el disolvente por evaporación. La caracterización concluyó que la fase α - K_xMnO_2 presenta morfología tipo varillas nanométricas, y el perfil de difracción se ajusta al grupo espacial $I 4/m$, con los parámetros: a, b (Å) = 9.859; c (Å) = 2.863.

Mediante síntesis hidrotermal a 200 °C y utilizando los reactivos $KMnO_4$ y $Mn(NO_3)_2$, la obtención de las diferentes estructuras cristalinas se ve afectado por la relación molar $KMnO_4:Mn(NO_3)_2$ en la disolución. Así podemos concluir que cuando la relación molar es 1:2 se obtiene una fase MnO_2 con estructura tipo rutilo (**HNMn-1-2**). Sin embargo, si la relación molar es 2:1 se favorece la cristalización de una fase α - K_xMnO_2 con morfología de varillas finas nanométricas (**HNMn-2-1**). Como se presenta en la **Tabla VI - 2**, la microestructura de estas fases es muy diferente a la obtenida para las muestras laminares siguiendo el mismo procedimiento de síntesis. En las muestras laminares **HKMn22** y **HN-K** se obtuvieron las «rosas del desierto» y en **HNMn-2-1** varillas de longitudes definidas y grosor nanométrico. El ajuste del perfil de difracción nos proporciona un mejor ajuste con el grupo espacial $I 2/m$, con parámetros: a, c (Å) = 9.857, b (Å) = 2.851; β (°) = 90.33 .

Al igual que pasa para los derivados laminares, hemos determinado la cantidad de H_2O presente en los túneles. El estudio termogravimétrico nos permite concluir que el H_2O retenido en los canales se pierda entre 100 y 600 °C. Este margen de temperatura es superior al que hemos determinado para las muestras laminares indicando que la interacción entre las moléculas de H_2O y el esqueleto estructural es más estable y fuerte.

Por otro lado, podemos concluir que el contenido en H_2O en las muestras α - K_xMnO_2 es inferior que en las laminares (**Tabla VI - 2**), y este resultado será significativo al comparar las características electroquímicas de ambos materiales.

Los estados de oxidación promedio calculados (**Tabla VI - 2**), considerando el contenido de K^+ y que el contenido de oxígeno es estequiométrico, son similares a los obtenidos para las muestras laminares obtenidas por procedimientos de síntesis similares. Además, los estados de oxidación obtenidos por XPS, también son menores y, por ello, concluimos que en este caso el Mn^{III} parece estar localizado principalmente en la superficie del material.

Tabla VI - 1. Parámetros característicos las muestras $\delta\text{-K}_x\text{MnO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ composicional y estructuralmente.

Muestra	Simetría	Aplamamiento	x	y	EO (EDX ¹)	EO (XPS)	Morfología	Síntesis
SG60-4	R-3m C2/m	3 (AbC-CaB-BcA...) 1 (AbC...)	0,2	0,4	3,8	3,6	Nanohilos aglomerados formando ovillos	Sol-gel + 400 °C
KMn4	Turbostrática	Desorden	0,3	0,3	3,7	3,8	Granular aglomerada en una matriz	400 °C
KMn8	$P6_3/mmc$	2 (AbC-CbA...)	0,3	0,4	3,7	3,6	Cristales bien definidos y micrométricos	800 °C
HKMn22	R-3m	3 (AbC-CaB-BcA...)	0,2	0,4	3,8	3,8	“Rosa del desierto”	Hidrotermal a 220 °C
HN-K	R-3m	3 (AbC-CaB-BcA...)	0,3	0,4	3,7	3,6	“Rosa del desierto”	Hidrotermal a 200 °C (exceso K ⁺)

Tabla VI - 2. Parámetros característicos las muestras $\alpha\text{-K}_x\text{MnO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ composicional y estructuralmente.

Muestra	Simetría	x	y	EO (EDX ¹)	EO (XPS)	Morfología	Síntesis
SGRT-4	I4/m	0,2	0,1	3,8	3,7	Varras prismáticas	Sol-gel + 400 °C
HMMn-2-1	I2/m	0,2	0,1	3,8	3,6	Ovillos de nanohilos	Hidrotermal a 200 °C

¹ Considerando para el cálculo de EO medio que K = Mn(III) y que no tiene vacantes de oxígeno.

Estudio electroquímico

Se determinó el comportamiento electroquímico de las muestras como cátodos en baterías de ion aluminio en celdas tipo *swagelok*, enfrentados a un ánodo metálico de aluminio y con el líquido iónico EMIC:AlCl₃ (1:1.5) como electrolito, dentro de los límites de potencial (0.5 - 2.4 V). Se realizó un estudio potenciostático (voltamperometría cíclica) y galvanostático (ciclos de carga y descarga). Los resultados electroquímicos más relevantes de los materiales laminares estudiados se presentan en la **Tabla VI - 3** y a continuación:

- i. **SG60-4** (sol-gel) obtuvo valores de capacidad específica similares al **GExp**, ($\sim 40 \text{ mAh g}^{-1}$) con eficiencias del 98-100 %, durante 80 ciclos. A partir del ciclo 80, el valor de la capacidad disminuye drásticamente como consecuencia de la degradación del electrodo.
- ii. **KMn4** (descomposición térmica) presenta los valores de capacidad específica más altos que el resto de materiales laminares sintetizadas. Durante los primeros 30 ciclos el valor de la capacidad estable es de 104.4 mAh g^{-1} . Además, la eficiencia presentada fue del 96-99 %. No obstante, la rápida caída de la capacidad después del ciclo 40 se debe a la naturaleza amorfa del compuesto.
- iii. **KMn8** (descomposición térmica) obtuvo valores de capacidad estables de 87.1 mAh g^{-1} durante 70 ciclos, y con una eficiencia del 92-99 %.
- iv. **HKMn22** (hidrotermal) obtuvo valores de capacidad de 62.0 mAh g^{-1} que se mantienen durante 60 ciclos, con eficiencias del 95-99 %. De nuevo, a partir del ciclo 61 se produce la pérdida súbita de la capacidad.

Tabla VI - 3. Resumen de resultados electroquímicos de los materiales $\delta\text{-K}_x\text{MnO}_2$ a una densidad de corriente de 100 mAh g^{-1} , indicando el rango de ciclos estables, su valor de capacidad específica, eficiencia culómbica, y energía específica, además de su tendencia durante el ciclado.

Muestra	Ciclos	$Q_{\text{Descarga}} \text{ (mA h g}^{-1}\text{)}$	Eficiencia (%)	$E \text{ (W h kg}^{-1}\text{)}$	Tendencia
GExp	1 - 23	61,1	98 - 100	116,1	Caída gradual
SG60-4	1 - 80	30,01	98 - 100	59,7	Caída gradual
KMn4	1 - 30	104,4	96 - 99	208,8	Caída brusca
KMn8	1 - 70	87,1	92 - 99	176,4	Caída brusca
HKMn22	1 - 60	62,0	95 - 99	124,0	Caída brusca

Excepto el compuesto **SG60-4**, todos los materiales laminares preparados presentan valores de capacidad específica, tanto en carga como en descarga, superiores a los que presenta el grafito expandido (**GExp**). El **GExp** es capaz de soportar un alto número de ciclos a valores de 60 mAh g⁻¹, pero después de 23 ciclos este valor cae un 40 %. En este sentido, todas las muestras obtenidas de δ -K_xMnO₂ presentan una mejora ya que son capaces de mantener una capacidad alta y estable durante un mayor número de ciclos (**Tabla VI - 3**).

Las muestras **HKMn22** y **HN-K**, tan solo se diferencian en el contenido de K, en el espacio interlaminaar y, por tanto, en el estado de oxidación medio del Mn. Así, los resultados electroquímicos obtenidos para las muestras **HKMn22** y **HN-K** nos permiten concluir que un factor importante en estos electrodos es el contenido de K⁺ en el espacio interlaminaar y, en consecuencia, en el estado de oxidación medio del manganeso. De esta manera, entre ambas muestras destaca **HKMn22** por presentar mejores características electroquímicas, y esto se relaciona con el menor contenido de K⁺ y el mayor estado de oxidación del Mn.

Las muestras **KMn8** y **SG60-4** han presentado estabilidad durante un mayor número de ciclos. Entre las dos muestras, **KMn8** proporciona el valor más alto de capacidad específica, además nos permite obtener valores de energía específica de 388 Wh kg⁻¹

De la misma manera que los materiales laminares, se determinó el comportamiento electroquímico de las muestras α -K_xMnO₂. Los resultados electroquímicos más relevantes se presentan en la **Tabla VI - 4**.

Tabla VI - 4. Resumen de resultados electroquímicos de los materiales α -K_xMnO₂ a una densidad de corriente de 100 mA h g⁻¹, indicando el rango de ciclos estables, su valor de capacidad específica, eficiencia culómbica, y energía específica, además de su tendencia durante el ciclado.

Muestra	Ciclos	Q _{Descarga} (mA h g ⁻¹)	Eficiencia (%)	E (W h kg ⁻¹)	Tendencia
HNMn-2-1	1 - 20	108,9	84 - 98	228,7	Caída brusca
SGRT-4	1 - 100	102,9	93 - 99	216,1	Caída suave

De los derivados α -K_xMnO₂ preparados, la muestra **HNMn-2-1** proporciona altos valores de capacidad específica, pero el valor se mantiene estable solo durante 20 ciclos. Sin embargo, el derivado **SGRT-4** presenta altos valores de capacidad, y esta se mantiene estable durante 100 ciclos. La muestra **SGRT-4** es la que presenta las mejores prestaciones electroquímicas y esto lo podemos relacionar con que es el compuesto con menor contenido de H₂O estructural.

Estudio cinético de α -K_xMnO₂ y δ -K_xMnO₂

Con objeto de profundizar en los mecanismos de reacción que tienen lugar en los distintos materiales estudiados en este trabajo, se realizaron estudios cinéticos a partir de sus

perfiles de voltamperometría cíclica (CV) a distintas velocidades de barrido. Para ello se seleccionaron las muestras con una actividad electroquímica más favorable: **SG60-4** (δ - K_xMnO_2 , sol-gel), **KMn8** (δ - K_xMnO_2 , reducción térmica), y **SGRT-4** (α - K_xMnO_2 , sol-gel). A partir de este estudio se pudo concluir:

El electrodo compuesto por **KMn8** posee un mecanismo de almacenamiento de carga fundamentalmente difusivo a bajas densidades de corriente. A mayores densidades de corriente se produce un aumento progresivo del carácter capacitivo, y a velocidades de 20 $mV s^{-1}$ este es predominante. Este resultado está en buen acuerdo con la caracterización estructural y electroquímica. Por un lado, la naturaleza laminar del compuesto favorece que se intercalen especies en el material. Por otra parte, la caracterización electroquímica indica que a altas velocidades la capacidad específica es pequeña, ya que según se ha demostrado a altas velocidades se favorece el comportamiento capacitivo. Como este compuesto presenta un tamaño de partícula superior al micrómetro, la capacidad de almacenamiento es menor.

Para el compuesto **SG60-4**, de manera similar, a bajas velocidades (1 y 2 $mV s^{-1}$) predomina el mecanismo difusivo y se puede relacionar con su naturaleza laminar. A velocidades superiores predomina el mecanismo capacitivo. El tamaño de partícula es menor que el compuesto **KMn8**, por ello la contribución capacitiva aumenta rápidamente, y a 20 $mV s^{-1}$ es la mayoritaria.

Este estudio cinético también nos ha permitido concluir que en el electrodo compuesto por **SGRT-4**, el cual posee túneles o canales estructurales, predominan ambos mecanismos. El carácter difusivo y capacitivo poseen una contribución similar en el proceso de almacenamiento de carga total, además este no parece verse notablemente afectado por la velocidad del barrido de potencial.

Análisis *ex situ* de electrodos de α - K_xMnO_2 (SGRT-4)

Con objeto de comprender los mecanismos involucrados durante las etapas de carga y de descarga, se realizó un análisis de los cátodos formados por **SGRT-4**. Este material se seleccionó por demostrar mejores características de capacidad y eficiencia coulombica. Para ello, se detuvo el proceso y se extrajo el electrodo en la etapa de carga a 2.4 V y de descarga a 0.5 V, para los ciclos 1, 2, 5 y 10. Estos electrodos fueron caracterizados mediante HRTEM, EDS, DRX, micro Raman, FTIR y EELS.

Por un lado, la caracterización de los electrodos ha indicado que en las etapas de descarga las partículas de α - K_xMnO_2 se recubren de una especie de Al con naturaleza cristalina. Por otro lado, durante la etapa de carga, la partícula de α - K_xMnO_2 queda recubierta de un material con naturaleza amorfa, la cual también contiene Al. En todos los casos, mediante EELS no se observaron variaciones significativas en el estado de oxidación del Mn.

Mediante HRTEM y EDS se observó que las partículas de **SGRT-4** se encontraban embebidas en envolturas ricas en Al, siendo más característico en las etapas de descarga que

en las de carga. Mediante DRX de las muestras con mayor número de ciclos (10) en la etapa de descarga, se indexaron los nuevos máximos a especies cristalinas $AlCl_x(OH)_y(H_2O)_z$. A diferencia que, en la etapa de carga, la cual presentó solo contribución de una fase amorfa rica en Al.

Mediante espectroscopía Raman se observó la ausencia de especies $AlCl_x^{3-x}$, además no presentar modificaciones significativas en el desplazamiento de las señales relacionadas con la estructura α - K_xMnO_2 . Sin embargo, se observaron variaciones en las intensidades relacionadas con vibraciones de los canales 2x2. Por otro lado, mediante FTIR se observaron e identificaron vibraciones relacionadas con la presencia de especies de cloruros de aluminio parcialmente hidrolizados, con mayor presencia en las etapas de carga.

Este análisis *ex situ* nos ha confirmado la naturaleza superficial de los mecanismos electroquímicos, previamente observados en el estudio cinético, para el electrodo compuesto por **SGRT-4**.

Viabilidad en baterías de ion aluminio tipo *pouch*

Con objeto de determinar la viabilidad como electrodos en un estudio de escalado, se estudiaron los electrodos formados por los materiales **KMn8** (δ - K_xMnO_2 , laminar) y **SGRT-4** (α - K_xMnO_2 , con canales) en una celda tipo *pouch* de 25 cm² y ~0.7 g de material activo por electrodo. Se ha podido demostrar su funcionamiento en un sistema de testeo.

Por lo tanto, podemos concluir que estos electrodos son adecuados para su uso como cátodos en baterías de Al. Futuros estudios se centrarán en optimizar la composición del electrodo.

Estudio del coste de celdas *pouch*

Se realizó un estudio económico centrado en los costes de las materias primas para las celdas *pouch* formadas por **KMn8** y **SGRT-4**. La estimación de los costes indicó que el componente con mayor coste corresponde al electrolito comercial EMIC: $AlCl_3$ (~30 %). Respecto al coste final, la celda formada por **SGRT-4** fue la de menor coste y, por lo tanto, posee un mayor interés para su aplicación en un estudio del escalado.

. A futuro se realizará un estudio del escalado de la celda formada por **SGRT-4**, cuyo objetivo se centrará en optimizar los electrodos, la configuración, y buscar alternativas a líquidos iónicos como electrolitos (menor peligrosidad y sensibilidad a la humedad). Además de estudiar el efecto de diferentes parámetros (presión de celda, volumen de electrolito, deposición del composite en el electrodo, diferentes configuraciones, pestañas de la celda, etc) para aproximar esta tecnología hacia la industria y el mercado.

2 Retos a futuro

El desarrollo industrial de esta tecnología de almacenamiento aún se encuentra en sus inicios y, por lo tanto, no existe una comercialización. En este trabajo se ha demostrado la compatibilidad de diferentes electrodos con un electrolito ampliamente usado. Sin embargo, es necesario un estudio detallado del escalado y la realización de un «*proof of concept*», para poder obtener un prototipo de una batería alternativa a los sistemas actuales.

Del mismo modo, aún quedan preguntas por resolver del mecanismo que se produce en la superficie de los materiales bidimensionales y tridimensionales de K_xMnO_2 estudiados, por lo que sería de interés estudiar el proceso electroquímico mediante técnicas que permitan el análisis *in situ* o *in operando*, tales como DRX, Raman o FTIR, del electrodo positivo, a la vista de los resultados previos parecen que las técnicas más adecuadas serían FTIR y DRX.

Del mismo modo que se ha concluido que la fase α - K_xMnO_2 obtenido por vía sol-gel constituye un prometedor electrodo positivo, se puede seguir investigando electrodos formados por el material aquí desarrollado con materiales gráfiticos en los que el mecanismo de inserción e interacción superficial de las especies favorezca la aplicación de la batería en multitud de dispositivos. Una estrategia para desarrollar sería la fabricación de electrodos de diferente composición seguido de un estudio electroquímico.

Debido a que el electrolito es uno de los componentes constitutivos para un correcto funcionamiento de las baterías, nuestro análisis de coste reveló que el alto coste del electrolito comercial usado constituye un obstáculo para el desarrollo de esta tecnología, además del desarrollo óptimo de los electrodos para obtener valores de capacidad próximos, o incluso superiores, a los observados en los montajes en celdas *swagelock*. Para ello, futuros trabajos han de centrarse en el desarrollo de un electrolito compuesto por un líquido iónico capaz de permitir la difusión iónica de las especies cloradas de aluminio, como por ejemplos, electrolitos basados en urea tales como N-alquil urea o especies alquilamidas, ya en progreso.

A su vez, se podría explorar la versatilidad de los electrolitos semisólidos y su escalado en baterías de aluminio. Sin embargo, este desarrollo se podría extrapolar a otras tecnologías de almacenamiento basadas en aluminio como son las baterías metal-aire. En cualquier caso, el uso de electrolitos semisólidos permitirá determinar su comportamiento y explorar sus diferentes desafíos y oportunidades.