

**Universidad San Pablo-CEU
CEU Escuela Internacional de Doctorado
(CEINDO)**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
LA SALUD**



Síntesis Y Caracterización De Óxidos De Titanio Como Electrodo Negativos En Baterías Recargables

TESIS DOCTORAL

Presentada por:
Angélica Duarte Cárdenas

Dirigida por
Alois Karl Kuhn
M^a Pilar Díaz Carrasco

MADRID
2024

AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES DE TESIS PARA SU PRESENTACIÓN

Título: Síntesis Y Caracterización De Óxidos De Titanio Como Electrodo Negativos En Baterías Recargables.

Programa de Doctorado: Doctorado en Ciencia y Tecnología de la Salud.

Línea de investigación: Tecnologías electrónicas y electroquímicas en salud y medio ambiente

Por la presente, los directores de la Tesis Doctoral realizada por Dña. Angélica Duarte Cárdenas consideran que el trabajo realizado ha sido satisfactorio y solicitan que se proceda a tramitar su presentación, lectura y defensa siguiendo las normas establecidas para el caso.

Fdo. Dr. Alois K. Kuhn
Director de la Tesis

Fdo. Dra. M^a Pilar Diaz Carrasco
Codirector de la Tesis

Madrid, de de 2024

AGRADECIMIENTOS

Escribir una Tesis Doctoral es una aventura que no depende solo de quien la hace. Detrás de este documento hay una lista de personas que han aportado su granito de arena (o su camión minero) y en este apartado quiero darles las gracias.

Me gustaría empezar dando las gracias a mis directores de Tesis, el Dr. Alois Kuhn y la Dra. M^a Pilar Díaz Carrasco, por darme la oportunidad de sumergirme en el mundo de la investigación, por guiarme en cada paso que daba para llegar hasta aquí y por confiar en mi potencial. Gracias por todo el conocimiento que me han brindado, por las reprimendas y los consejos que me han ayudado a mejorar cada día y por hacer posible que entregue este documento a tiempo. En este apartado, quiero incluir al Dr. Flaviano García, porque trabajar con él es una experiencia muy enriquecedora y estoy muy agradecida por dejarme formar parte de este grupo.

A María José Torralvo del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid, por las medidas BET, que ha resultado de gran ayuda en el desarrollo de la investigación.

A las personas que conforman el equipo de “rayos”, Ulises Amador, Maite Azcondo, Paula Rosendo y Lautaro Biancotto, quiero que sepan que lo que me han ayudado, no está escrito. Gracias por el excelente servicio que me han brindado, por los favores de última hora, por socorrerme cuando me saltaba un “*singular matrix*” al empezar un refinamiento y por la infinita paciencia que tienen conmigo.

I would like to thank Anna Basa for everything she did for me in Poland, for enriching my knowledge and for making my stay an experience I will remember for the rest of my life with a smile on my face.

A los investigadores que forman parte del grupo CEU ESYMAT, a mis compañerxs de despacho / amigxs: Paula, Nerea, Natalia, Julián, Alejandro, Chandra, Arturo, Andrés, Lautaro, José Ángel y Rafa. Podría ponerme a enumerar todo lo que habéis hecho por mí, pero no lo haré porque duplicaría

las páginas de esta Tesis. Además, da igual lo que diga, porque nada sería suficiente para demostrar lo agradecida que estoy por todo el apoyo, las palabras de ánimo cuando más las necesitaba, por hacer del despacho un lugar lleno de risas y por cumplir mi capricho de comer a las 13:00. Simplemente, gracias.

También quiero hacer una mención especial a José María Gómez de Salazar y a Antonio Criado Portal porque ser los primeros en enseñarme el camino de la investigación dirigiendo mi Trabajo de Fin de Máster.

No puedo dejar de lado a todas esas personas que forman o ha formado parte de mi vida durante estos años, esas personas que me han dado su tiempo para escucharme, para bailar, para viajar y para hacer más llevadero los momentos de crisis que se viven durante el doctorado.

A mi familia, que me han apoyado en todo momento, a pesar de la distancia.

A mi hermanito, con quien comparto mi amor por la química.

Por último, quiero agradecer a mis padres por el apoyo incondicional que me han dado a lo largo de toda mi vida. Gracias, papá, por la paciencia que has tenido durante este proceso, por estar conmigo y por alentarme a terminar la Tesis. Gracias, mami, por apoyarme en mi decisión de estudiar química y por haber estado conmigo todo lo que has podido. Sé que, ahora, estarías muy orgullosa de mí. Esto es por vosotros.

RESUMEN

La energía eléctrica se ha convertido en un bien indispensable en la sociedad actual, por lo que su demanda crece conforme aumenta la población mundial. Suplir esa demanda es un desafío que las fuentes de energía renovables han podido afrontar, aunque con algunas limitaciones, dado que estas fuentes de energía son beneficiosas tanto a nivel ambiental como económico, por su carácter ilimitado y por ser menos contaminantes que las fuentes de energía que provienen del petróleo, el gas natural y el carbón. Sin embargo, la intermitencia y las restricciones que existen para disponer de la energía cuando es necesario representa el mayor de los problemas. Aquí es donde entran en juego las baterías, ya que su objetivo es almacenar energía para poder disponer de ella cuando sea necesario. Actualmente, las baterías hacen parte de nuestra vida cotidiana, están presentes en infinidad de dispositivos, como móviles, ordenadores, aspiradoras etc. hasta vehículos eléctricos. Esto demuestra que las baterías tienen un sinfín de utilidades, lo que conlleva una demanda en alza que necesita ser cubierta.

Las baterías de ion-Li son las que dominan el mercado, desde su comercialización en 1991 por SONY Corporation. Como consecuencia de su éxito, la extracción de litio encarece las baterías por la escasez de este elemento en la corteza terrestre, por lo que el principal objetivo de los investigadores es encontrar materiales que aporten prestaciones similares o mejores que las LIB a precios reducidos para garantizar su asequibilidad al ciudadano de a pie.

El objetivo principal de esta investigación es encontrar materiales que otorguen buenas prestaciones como electrodos negativos en baterías tanto de ion-Li como ion-Na. La estructura de esta memoria se divide en los siguientes bloques: una parte introductoria en la que se mencionan algunos materiales que ya se han empleado en baterías recargables de ion-Li e ion-Na y donde se explican las técnicas aplicadas en el estudio de los óxidos de titanio de esta investigación. El segundo bloque reúne todos los resultados

de los tres sistemas estudiados, $\text{TiO}_2(\text{H})$ vs Na^+/Na , $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Li^+/Li y $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Na^+/Na

En el capítulo 4 se recogen los resultados del sistema TiO_2 con estructura hollandita, también etiquetado como $\text{TiO}_2(\text{H})$, frente a Na^+/Na . Se realiza una comparativa de la ciclabilidad de tres muestras isoestructurales, pero con diferente contenido en potasio, que son $\text{K}_{0.20}\text{TiO}_2$, el $\text{K}_{0.033}\text{TiO}_2$ y el $\text{TiO}_2(\text{H})$. Los demás ensayos electroquímicos en el $\text{TiO}_2(\text{H})$ van dirigidas a profundizar en su mecanismo de inserción de sodio. El estudio de difracción de rayos X *in situ* realizado durante el primer ciclo de descarga-carga revela que la inserción/desinserción de sodio dentro de la estructura hollandita inicialmente ocurre en una región monofásica, aunque va acompañada de una disminución de simetría de tetragonal, grupo espacial $I4/m$, a monoclinica, grupo espacial $I2/m$, a medida que progresa la inserción de sodio.

En el capítulo 5 se estudia la evolución estructural que experimenta el TiO_2 con estructura rutilo durante la inserción de Li^+ en el rango de potencial 3.0-1.0 V realizando un estudio estructural detallado mediando experimentos PITT y difracción de rayos X en condiciones *ex situ* de electrodos *post-mortem*. También se determinan las contribuciones capacitivas y faradaicas a la capacidad específica del material frente a litio.

El capítulo 6 recoge los resultados obtenidos tras los ensayos de ciclabilidad galvanostáticos y potencioestáticos aplicados sobre el sistema $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Na^+/Na , además de determinar el coeficiente de difusión de Na^+ en TiO_2 nano-rutilo ($\text{TiO}_2\text{-r}$). Con la intención de mejorar las propiedades electroquímicas de $\text{TiO}_2\text{-r}$, se modificó la composición del electrodo aumentando el contenido en carbón conductor, siendo el resultado principal una mayor capacidad y mejorada ciclabilidad.

LISTA DE ABREVIATURAS:

BET	Brunauer, Emmett y Teller
CE	Electrodo Contador
CES	Almacenamiento De Energía Química
CMC	Carboximetil Celulosa De Sodio
CPE	Elemento De Fase Constante
CV	Voltametría Cíclica
DEC	Carbonato De Dietilo
DFT	Density Functional Theory
DMC	Carbonato De Dimetilo
DRX	Difracción De Rayos X
EC	Carbonato De Etileno
EcES	Almacenamiento De Energía Electroquímica
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EES	Almacenamiento De Energía Eléctrica
ESS	Sistemas De Almacenamiento De Energía
GITT	Galvanostatic Intermittent Titration Technique
KIB	Baterías de ion-K
KTO	$K_{0.2}TiO_2$
LCO	$LiCoO_2$
LFP	$LiFePO_4$
LIB	Baterías de ion-Li
LLRM	Layered Lithium-Rich Manganese-Based
LMO	$LiMnO_2$

LNO	LiNiO_2
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
MES	Almacenamiento De Energía Mecánico
NASICON	Na Super Ionic Conductor
NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
NMC	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$
NMP	N-metil-2-pirrolidona
NTP	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$
OCV	Open Circuit Voltage
PC	Carbonato De Propileno
PEIS	Espectroscopía De Impedancia Electroquímica Potenciostática
PITT	Potentiostatic Intermittent Titration Technique
PLIB	Post Lithium Ion Batteries
PSD	Detector Sensible A La Posición
PVDF	Fluoruro De Polivinilideno
RE	Reference Electrode
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SEI	Solid Electrolyte Interface
SEM	Microscopía Electrónica De Barrido
SIB	Baterías de ion-Na
SSA	Specific Surface Area
TEM	Microscopía Electrónica De Transmisión
TES	Almacenamiento De Energía Térmico
WE	Electrodo De Trabajo

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1: Introducción	1
1. Principios fundamentales del funcionamiento de una batería	6
2. Baterías secundarias o recargables	7
3. Clasificación de las baterías secundarias.....	7
3.1. Baterías de plomo-ácido y plomo-carbono	7
3.2. Baterías de Níquel-Cadmio (Ni-Cd).....	8
3.3. Baterías de ion-Li (LIB).....	9
3.4. Baterías de ion-Na (SIB).....	10
3.5. Baterías de litio-azufre (Li-S)	11
3.6. Baterías de Sodio-Azufre (Na-S).....	11
3.7. Baterías Flexibles	12
3.8. Baterías de metal-aire.....	13
3.9. Baterías en estado sólido (SSB).....	13
3.10. Baterías de Flujo Redox (RFB).....	14
3.11. Condensadores y supercondensadores	15
4. Mecanismos.....	15
4.1. Electrodeposición y redisolución electroquímica	16
4.2. Pseudocapacitancia y mecanismos superficiales.....	16
4.3. Conversión	17
4.4. Intercalación-desintercalación	18
4.5. Aleación.....	19
4.6. Baterías de iones duales y iones mixtos	19
4.6.1. Baterías de cationes mixtos.....	20
4.6.2. Baterías de iones duales	21
5. Componentes	21
5.1. Colector de corriente.....	22
5.2. Separador	22
5.3. Electrolito	23
5.3.1. Electrolito orgánico	24
5.3.2. Electrolito de líquido iónico	24
5.3.3. Electrolito sólido.....	24
5.4. Electrodo positivo	25

5.5. Electrodos negativos	27
5.5.1. Grafito y carbono duro.....	27
5.5.2. Óxidos de titanio.....	28
5.5.2.2. NaTi ₂ (PO ₄) ₃ (NTP).....	28
5.5.2.3. Na ₂ Ti ₃ O ₇	30
5.5.2.4. Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	31
5.5.2.5. TiO ₂	32
Referencias	37
Capítulo 2: Motivación, Hipótesis Y Objetivos.....	51
Referencias	57
Capítulo 3: Metodología Y Técnicas Experimentales	59
1. Métodos de síntesis	61
1.1. Síntesis por el método cerámico o en estado sólido: obtención del bronce K _{0.2} TiO ₂ (KTO).....	61
1.2. Extracción de K ⁺ en medio ácido del K _{0.20} TiO ₂ (KTO).....	62
1.2.1. Obtención de TiO ₂ hollandita (TiO ₂ (H))	62
1.2.2. Obtención de TiO ₂ nano-rutilo (TiO ₂ -r)	63
2. Caracterización estructural y morfológica	64
2.1. Difracción de rayos X (DRX)	64
2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	68
2.3. Difracción de Electrones de Área Seleccionada (SAED).....	69
2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	70
2.5. Determinación del área superficial, método de adsorción-desorción de N ₂ (BET).....	71
3. Caracterización electroquímica	72
3.1. Preparación de los electrodos.....	72
3.2. Celda tipo botón	73
3.3. Celda de 3 electrodos tipo <i>Swagelok</i> ®	74
3.5. Técnicas electroquímicas	76
3.5.1. Técnicas galvanostáticas	76
3.5.2. Técnicas potencioestáticas	77
3.5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	82
Referencias	90

Capítulo 4: Estudio Y Caracterización De TiO₂ Hollandita Como Electrodo Negativo En Baterías De Ion Sodio..... 94

1. Caracterización estructural.....	96
2. Caracterización morfológica.....	99
3. Caracterización electroquímica.....	102
3.1. Ensayos galvanostáticos	102
3.2. Estudio estructural mediante difracción de rayos X <i>in situ</i> del TiO ₂ (H) durante la inserción/desinserción de Na ⁺	109
3.3. Contribuciones a la capacidad específica controladas por difusión y por reacciones superficiales en TiO ₂ (H) frente a sodio	113
3.4. Cálculo del coeficiente de difusión D _{Na⁺} en TiO ₂ (H)	120
Referencias.....	125

Capítulo 5: Estudio Y Caracterización De TiO₂ nano-rutilo (TiO₂-r) Como Electrodo Negativo En Baterías De Ion Litio 129

1. Caracterización estructural.....	131
2. Caracterización morfológica.....	133
3. Caracterización electroquímica.....	135
3.1. Ensayos galvanostáticos	135
3.2. Ensayos potencioestáticos, PITT	139
3.3. Caracterización estructural de las fases Li _x TiO ₂	144
3.4. Cálculo del coeficiente de difusión D _{Li⁺} en TiO ₂ -r y c-LiTiO ₂	152
3.5. Contribuciones a la capacidad específica controladas por difusión y por reacciones superficiales en c-LiTiO ₂ frente a litio.....	155
Referencias.....	161

Capítulo 6: Estudio Y Caracterización De TiO₂ nano-rutilo (TiO₂-r) Como Electrodo Negativo En Baterías De Ion Sodio..... 164

1. Ensayos galvanostáticos	166
2. Contribuciones a la capacidad específica controladas por difusión y por reacciones superficiales en TiO₂-r frente a sodio	171

3. Cálculo del coeficiente de difusión D_{Na^+} en TiO_2-r	177
4. Optimización de los electrodos de TiO_2-r : Composición 65:25:10	181
Referencias	184
Conclusiones.....	187
ANEXO I: Resultados Obtenidos Mediante Microanálisis EDS Del $TiO_2(H)$	195
ANEXO II: Refinamiento <i>Rietveld</i> A Partir De Los Difractogramas De Rayos X <i>Ex Situ</i> En El Cuarto Y Quinto Ciclo De Descarga - Carga Del Electrodo De TiO_2-r Vs. Li^+/Li En El Rango De Potencial 3.0-1.4 V.....	200
Lista De Publicaciones Y Congresos	207

Capítulo 1: Introducción

La energía es la principal motivación que impulsa el crecimiento de nuestra civilización y determina, en cierta medida, el nivel de desarrollo económico y social de los países. En los últimos años, la demanda energética se ha incrementado al mismo ritmo que la población mundial, y como consecuencia, las emisiones de CO₂ que provienen de la combustión de fuentes de energía fósiles también lo han hecho aumentando en 423 Mt en 2022 ^[1], debido a que esa demanda de energía se suple principalmente al usar fuentes de energía que provienen del petróleo, el gas natural y el carbón. Es importante resaltar que las reservas de estas fuentes decrecen cada vez más rápido y que su negativo impacto medioambiental acelera la urgencia de emplear preferiblemente otras fuentes de energía menos contaminantes. Sin embargo, las fuentes de energía como la hidráulica, eólica, solar, geotérmica, nuclear, etc., no tienen la misma estabilidad ni seguridad que las fuentes de combustión.

El empleo de las fuentes de energía renovables está en continuo crecimiento; su tecnología avanza rápidamente y tienen un impacto positivo frente al cambio climático, si se compara con las fuentes de energía fósiles.

Por otro lado, las energías renovables pueden traer consigo una serie de desventajas, de las cuales se pueden destacar el elevado coste inicial, la limitación geográfica, la *intermitencia*, los problemas del *almacenamiento*, entre otros. Debido a estos inconvenientes, es preciso profundizar en la investigación de la tecnología que mitigue estas desventajas.

Los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica son el apoyo tecnológico indispensable para distribuir y garantizar el acceso a la energía renovable. Asimismo, su utilidad se extiende a la fabricación de dispositivos electrónicos portátiles y los vehículos eléctricos (EV). Los sistemas de almacenamiento de energía o ESSs (por sus siglas en inglés de *Energy Storage Systems*), se pueden clasificar en función de la forma en que se almacena la energía, los usos que se les da, la duración y la eficiencia del almacenamiento, entre otros. Dentro de la clasificación en función de la forma de almacenar energía se pueden incluir el almacenamiento térmico (TES),

mecánico (MES), químico (CES), eléctrico (EES), electroquímico (EcES) e híbrido. Estos sistemas de almacenamiento de energía se describen brevemente en la Tabla 1.1 [2].

Tabla 1.1. Clasificación de los sistemas de almacenamiento de energía [2].

ESSs	Descripción
TES	<i>Consiste en sistemas diseñados para almacenar energía térmica cuando se enfría, calienta, funde, condensa o evapora una sustancia. En función del rango de temperatura en que se trabaje, la sustancia se almacena en un depósito aislado para posteriormente ser utilizada para diferentes aplicaciones.</i>
MES	<i>En estos sistemas se almacena la energía mediante transformaciones entre energía mecánica y eléctrica. Cuando la demanda se reduce, la energía eléctrica se convierte y se almacena en energía mecánica en forma de energía potencial o cinética. Cuando la demanda vuelve a aumentar, la energía pasa de mecánica a eléctrica nuevamente. Una ventaja destacable del sistema MES es la facilidad y rapidez con que la energía mecánica se convierte y se libera</i>
CES	<i>Son los mejores sistemas para almacenamiento a largo plazo. La energía se almacena en los enlaces entre átomos de moléculas y se libera durante las reacciones químicas, en las cuales los materiales se transforman cuando los enlaces se rompen y forman otros nuevos, produciendo nuevos compuestos.</i>
EES	<i>Estos sistemas almacenan la energía en un campo eléctrico sin convertir la energía eléctrica en otras formas de energía y se clasifican en dos tipos; en sistemas de almacenamiento de energía electrostática (condensadores y supercondensadores) y energía magnética (almacenamiento de energía magnética superconductora).</i>
EcEs	<i>Es el sistema más utilizado y se categoriza principalmente en dos tipos; baterías primarias y baterías secundarias o recargables.</i>

Dentro de los sistemas de almacenamiento de energía, las baterías han demostrado ser idóneos, debido a su alta densidad de energía, altos voltajes y la versatilidad para ser utilizadas en diferentes dispositivos gracias a su variable tamaño. Entre los diferentes tipos de baterías están las baterías de ion-litio (Li-ion), litio-azufre (Li-S), sodio-azufre (Na-S), níquel-cadmio (Ni-Cd),

plomo-ácido, plomo-carbono, baterías Zebra (Na-NiCl), metal-aire y las baterías de flujo.

Las baterías de ion-Li (LIB por sus siglas en inglés de *lithium ion batteries*) destacan como fuente de alimentación de dispositivos portátiles gracias a que presentan mayores densidades de energía gravimétrica y volumétrica en comparación con los otros sistemas recargables. La alta densidad de energía se debe a su alto voltaje de operación de ≈ 4 V. Este voltaje se consigue al emplear electrolitos no acuosos, mientras que las baterías que usan electrolitos acuosos exhiben un voltaje de trabajo de 2 V. Los parámetros determinantes para emplear baterías de litio en diferentes aplicaciones son: energía, potencia, velocidad de carga-descarga, costes, sostenibilidad de los materiales, impacto medioambiental, seguridad y durabilidad [3]. Estos parámetros se tienen en cuenta en función de las aplicaciones. Por ejemplo, para los dispositivos electrónicos portátiles el factor más importante es la densidad de energía, mientras que para vehículos eléctricos y la red eléctrica, los parámetros críticos son el precio, el ciclo de vida y la seguridad del sistema de almacenamiento [4].

En las últimas décadas, desde su introducción en el mercado en 1991 [3,5] por Sony Corporation, las LIB han demostrado ser la tecnología de almacenamiento de energía más avanzada y con un favorable equilibrio entre propiedades y coste de materiales, que evoluciona y poco a poco desplaza al combustible fósil como líder en el avance automovilístico. No obstante, la creciente demanda por mejorar las prestaciones y reducir aún más los costes de producción abren la puerta a buscar alternativas viables que pretendan suplir estos requerimientos. Actualmente, la investigación dirigida al desarrollo de tecnologías que puedan reemplazar las baterías de ion-Li se extiende a la generación de baterías post-Li (PLIB), basadas en el uso de iones móviles distintos de litio. Esto es así ya que, debido al incremento en la demanda de baterías, aumenta la extracción de litio, recurso que presenta una abundancia en la corteza terrestre de tan solo el 0.002%, la cual es mucho menor si se

compara con otros metales, como el sodio (2.36%), el magnesio (2.33%), potasio (2.09%), o el aluminio (8.23%) [6].

Los metales mencionados anteriormente, pueden sustituir al litio como componente de baterías recargables y aportar prestaciones mejoradas. Así, las baterías de ion-Na son una tecnología alternativa muy atractiva debido a la gran abundancia y bajo precio de sus materias primas y que, al no reaccionar con el aluminio, se puede utilizar este como colector de corriente en lugar de cobre, lo que reduce aún más el coste y el peso de las SIB. Otra alternativa al litio es el magnesio que tiene un punto de fusión y una capacidad volumétrica superiores a los del litio, y su radio iónico es comparable al del litio. El magnesio presenta una alta densidad energética, y su bivalencia duplica su capacidad de almacenamiento de energía electroquímica (2205 mAhg^{-1}). Además, el Mg es un metal fácil de obtener, abundante en la corteza terrestre y que presenta pocos problemas de seguridad. Asimismo, las baterías de ion-K (KIB) son candidatos naturales abundantes y de bajo coste con un potencial operativo relativamente alto, especialmente en sistemas de almacenamiento de energía a gran escala. Además, el potasio también admite el empleo de aluminio como colector de corriente en lugar de cobre, igual que sucede en el caso de las SIB [7].

1. Principios fundamentales del funcionamiento de una batería

Para comprender el funcionamiento de una batería, se requiere empezar por su definición. Una batería es un dispositivo de almacenamiento de energía química y la convierte en energía eléctrica utilizable. Se compone de varias celdas electroquímicas unidas en dos posibles configuraciones, en serie o en paralelo, para aumentar su capacidad y el voltaje de funcionamiento [2].

El funcionamiento de una batería se basa en reacciones de oxidación-reducción que liberan electrones que van de un electrodo a otro a través de un circuito externo, de tal forma que se transforma la energía química en eléctrica. Esta premisa condiciona los materiales que se usan en cada celda, es decir que deben permitir estas reacciones redox. Cada celda tiene tres componentes principales: un electrodo positivo, un electrodo negativo y el

electrolito que permite la movilidad de los iones metálicos. Durante la descarga, el electrodo negativo actúa como ánodo y es donde se produce la reacción de oxidación, es decir, la reacción donde se liberan electrones, que luego serán captados por el electrodo positivo, que actúa como cátodo [8]. Este proceso puede ser irreversible o reversible, en consecuencia, se puede clasificar a las baterías en primarias o alcalinas desechables y secundarias o recargables.

2. Baterías secundarias o recargables

Las baterías secundarias o recargables se componen de celdas electroquímicas que permiten el almacenamiento y la liberación de la energía, pudiéndose utilizar en repetidas ocasiones, dado que estas baterías pueden recargarse después de su uso. A diferencia de las baterías primarias, las baterías secundarias resultan ser la opción económica al poder usarse múltiples veces, que con el tiempo resulta ser también la alternativa ecológica. Las celdas se componen de dos electrodos, uno positivo y otro negativo, como se ha descrito en el párrafo anterior, los colectores de corriente que contienen los electrodos y un separador empapado en electrolito [9]. Más adelante se describirán con detalle los componentes de las baterías secundarias, su función y los materiales de los que están fabricados.

3. Clasificación de las baterías secundarias

3.1. Baterías de plomo-ácido y plomo-carbono

Las baterías de *plomo-ácido* son las primeras que han emergido en el mercado y son las más usadas en aplicaciones industriales, entre ellas la automovilística. Su ensamblaje se basa en dos placas que actúan como electrodos, siendo el ánodo una esponja de plomo y el cátodo óxido de plomo. Ambos electrodos se encuentran sumergidos en una disolución de ácido sulfúrico al 37% que actúa como electrolito. Durante la descarga, el sulfato de plomo recubre ambos electrodos y durante la carga la reacción se revierte y los electrodos vuelven a su estado inicial. Las baterías de plomo-ácido son duraderas, se pueden producir a gran escala y son relativamente económicas

por tener un bajo coste inicial y no requiere apenas un mantenimiento, pero presentan algunas limitaciones como que son pesadas, voluminosas, contienen ácido sulfúrico, sustancia corrosiva que acarrea un riesgo para el medio ambiente y la salud si se manipulan incorrectamente, y contienen plomo que también tiene una elevada toxicidad [2].

Las baterías de *plomo-carbono* son una forma avanzada de baterías de plomo-ácido, en las que el ánodo de plomo de las baterías de plomo-ácido se ha sustituido parcial o totalmente por carbono en los diseños sucesivos. La sustitución del electrodo negativo por carbono ha mejorado el rendimiento de las baterías y ha reducido el coste del ciclo de vida en comparación con las baterías de plomo-ácido antiguas para aplicaciones de almacenamiento estacionario. Se ha incorporado negro de carbón en pequeñas cantidades, del 0.15 % al 0.25 %, al electrodo negativo para reducir la acumulación de sulfato de plomo en la placa del electrodo de plomo [10].

3.2. Baterías de Níquel-Cadmio (Ni-Cd)

Las baterías de Ni-Cd compiten directamente con las baterías de Plomo-ácido. Ambas tienen prestaciones similares, salvo que las de Ni-Cd presentan una mayor densidad de energía y una larga vida útil (> 350 ciclos). En estas baterías, Ni(OH)_2 actúa como el cátodo, el ánodo es cadmio metálico y como electrolito se usa una disolución acuosa alcalina de KOH. Durante la descarga, Ni(OH)_2 es el material activo del electrodo positivo y el Cd(OH)_2 es el material activo del electrodo negativo. Durante la carga, NiOOH es el material activo del electrodo positivo, mientras que el Cd metal es el material activo del electrodo negativo [10]. Una característica importante de estas baterías es que tienen el llamado “efecto memoria”, es decir, si una batería de Ni-Cd se recarga sin haberse descargado por completo en reiteradas ocasiones, esta puede “recordar” la capacidad utilizada, lo que se traduce en una pérdida de la capacidad total. Por lo que se deben realizar ciclos de carga/descarga completos para evitar que eso pase. También es interesante destacar que estas baterías requieren un tratamiento especial en cuanto a la

forma de ser desechadas y su reciclaje, ya que contienen cadmio, un metal altamente tóxico [11].

3.3. Baterías de ion-Li (LIB)

Actualmente son las baterías que se emplean mayoritariamente en dispositivos electrónicos portátiles, dispositivos de almacenamiento de energía y en vehículos eléctricos. Las baterías de ion-Li se componen de varias celdas individuales, las cuales a su vez se componen de dos electrodos, óxido de un metal de transición que contenga litio como cátodo y grafito como ánodo, y un electrolito formado por una sal de litio inorgánica disuelta en un disolvente no acuoso. Durante el proceso de descarga, los iones Li^+ se mueven del electrodo negativo al positivo a través del electrolito liberando energía eléctrica y durante la carga tiene lugar el proceso inverso [2].

Las baterías de ion-Li tienen sus comienzos en la década de los 70, cuando el químico Stanley Whittingham dio a conocer las primeras baterías recargables de ion-Li, las cuales empleaban litio metal como ánodo y TiS_2 laminar como cátodo. Además, introduce el concepto de intercalación [12]. Whittingham intenta comercializar la batería de litio, sin éxito, debido a problemas de seguridad causados por el crecimiento dendrítico que experimenta el litio provocando un cortocircuito de la batería al cabo de varios ciclos [13]. En 1981, Goodenough propone por primera vez el LiCoO_2 como cátodo de alto voltaje, en lugar del TiS_2 [14]. En 1987, Yoshino y su equipo patentan y construyen un prototipo de celda que emplea materiales carbonáceos como ánodo y LiCoO_2 como cátodo [15]. Cabe destacar que Yoshino llevó a cabo un ensayo de carácter crucial que determinaría las bases para la comercialización de las baterías de ion-Li por SONY en 1991. Este ensayo se denomina *nail penetration test* y consistía en que deja caer una barra de hierro que perforaría la batería, esperando como resultado que no ocurriese una ignición [16]. Después de su comercialización, estas baterías ganaron popularidad rápidamente, gracias a que sus prestaciones superaban a las baterías de Ni-Cd, ya que hacía posible su aplicación en dispositivos de reducido tamaño, gracias a su alta densidad de energía. Por esta ardua labor

de investigación y el impacto que han tenido las baterías de ion-Li en nuestra sociedad, Whittingham, Yoshino y Goodenough, recibieron el premio Nobel de Química en 2019.

3.4. Baterías de ion-Na (SIB)

Las baterías de sodio nacen de la necesidad de suplir la demanda energética que ha incrementado con el uso de los dispositivos electrónicos portátiles y de contrarrestar las desventajas que presenta la intermitencia de las fuentes de energía renovables. Las baterías de ion-Li han demostrado que el mecanismo de intercalación resulta muy efectivo en cuanto a la densidad de energía y la facilidad de fabricar baterías de tamaño reducido con buenas prestaciones para dispositivos cada vez más pequeños. Sin embargo, las dificultades en la obtención de litio y su escasez en la corteza terrestre (0.002% ^[6]) hacen que sea un metal costoso y, por tanto, se dificulta su utilización futura a largo plazo. La investigación se ha centrado en buscar alternativas al litio, empleando otros elementos capaces de cumplir la función de ion móvil, entre los que destaca el sodio, por suplir las desventajas que presenta litio, ya que es más abundante (2.36% ^[6]) y su obtención tiene un precio más reducido ^[17].

Una batería típica de ion-Na se compone de un electrodo positivo y un electrodo negativo entre los cuales se encuentra el separador empapado en el electrolito. El funcionamiento es similar al de las baterías de ion-Li, ya que el mecanismo en el que se basa es de intercalación. Otra ventaja que presenta el sodio frente al litio es que no forma aleaciones con el aluminio, por tanto, se puede sustituir el cobre por aluminio como colector de corriente, lo que abarata los costes de fabricación y disminuye el peso de la celda. Además, como ánodo se suele usar carbono duro (*hard carbon*) reemplazando al grafito debido a que este último tiene una pobre capacidad de almacenamiento de iones sodio. Por otro lado, las baterías de ion-Na aún tienen algunos inconvenientes, como su moderada densidad energética gravimétrica y volumétrica, y que presentan una baja potencia (2-5 kWkg⁻¹), si se compara con las baterías de ion-Li (1-20 kWkg⁻¹) ^[5].

3.5. Baterías de litio-azufre (Li-S)

En la década de 1960, las baterías de Li-S se proponen como un dispositivo eficaz de almacenamiento de energía mediante reacciones químicas reversibles. Sin embargo, en las décadas posteriores, con el rápido desarrollo y la comercialización de las LIB, las baterías Li-S quedaron en segundo plano por no conseguir un avance significativo para solventar las dificultades que estas enfrentaban ^[18]. En la década de los 2000, suscita nuevamente el interés por la investigación de las baterías Li-S, debido a sus ventajas de bajo coste y a su elevada energía específica teórica de 2600 Whkg^{-1} , que es casi 3 veces superior a la tecnología LIB actual ($\sim 200 \text{ Whkg}^{-1}$) ^[19]. No obstante, las baterías Li-S presentan una serie de obstáculos que se deben resolver antes de su comercialización, los cuales son: el carácter aislante del azufre y sulfuro de litio, que da lugar a un bajo aprovechamiento de los materiales activos; el efecto “*shuttle*”, que consiste en que el polisulfuro de litio Li_2S_x ($6 < x < 8$), el cual es muy soluble en los electrolitos utilizados en baterías Li-S, una vez formado pasa del cátodo al ánodo, donde se reducen a polisulfuro de cadena corta, estos vuelven de nuevo al cátodo, donde se vuelven a formar polisulfuro de cadena larga. Este proceso provoca el gasto continuo de material activo del cátodo, la corrosión del litio, una baja eficiencia coulombica y una baja vida útil de la pila ^[20]; la pérdida de capacidad debido a la degradación de los componentes de la celda y las dendritas de litio que se forman por la deposición no uniforme de iones de litio. En los últimos años, se han realizado muchos esfuerzos para hacer frente a los obstáculos mencionados en las baterías Li-S ^[18].

3.6. Baterías de Sodio-Azufre (Na-S)

La celda electroquímica de las baterías Na-S tiene forma cilíndrica con azufre fundido como electrodo positivo y sodio fundido como electrodo negativo (Fig. 1.1). Ambos electrodos se separan por un electrolito sólido de β -alúmina. En las baterías Na-S, el sodio que se encuentra fundido en el núcleo de la celda cede los electrones al circuito externo generando electricidad (descarga) dando lugar a la formación de iones Na^+ que

atravesan el electrolito sólido hacia el compartimento del electrodo positivo, mientras el azufre se reduce aceptando los iones Na^+ y formando polisulfuros de sodio de cadena larga (Na_2S_x , $4 \leq x \leq 8$) y de cadena corta (Na_2S_x , $1 \leq x \leq 4$) [21].

Durante la carga ocurre el proceso inverso. Para mantener al sodio y al azufre en estado líquido, todas las celdas se encuentran aisladas térmicamente en un cerramiento que mantiene la temperatura cerca de los $300\text{ }^\circ\text{C}$. Es importante destacar que el calor producido durante los ciclos de carga y descarga es suficiente para mantener las temperaturas de funcionamiento y, por lo general, no se requiere ninguna fuente externa [22].

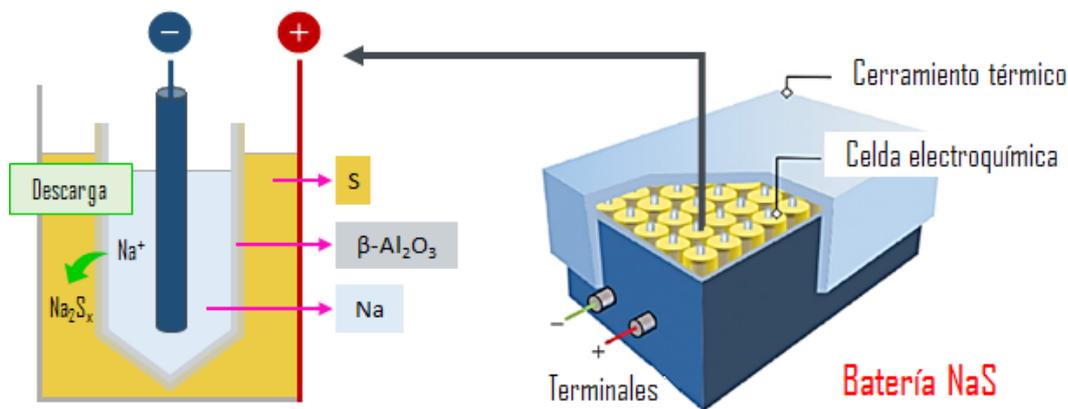


Fig. 1.1. Esquema de una batería Na-S, donde el sodio y el azufre se encuentran en estado líquido separados por $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.7. Baterías Flexibles

Estas baterías pretenden mejorar las baterías de ion-Li, litio-azufre y ion-Na, por lo que la búsqueda se dirige hacia materiales más flexibles para sus componentes con el objetivo de cubrir las exigencias de los dispositivos tales como relojes inteligentes, pulseras fitness y los implantes médicos. Lo que se ha conseguido es la obtención de nuevos sistemas que soportan deformaciones mecánicas constantes y prolongadas, además de aportar alta potencia y energía durante largos ciclados [2]. Entre los materiales más empleados en las baterías flexibles destacan: grafeno como colector de corriente, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como ánodo y LiFePO_4 como cátodo. En cuanto al

electrolito, es preferible utilizar electrolitos sólidos o poliméricos para fabricar baterías libres de líquidos inflamables y aumentar la seguridad de los dispositivos.

Hu *et al.* [23] fabricaron baterías flexibles de Li-CO₂ sin líquido basadas en poli(metacrilato)/poli(etilenglicol)-LiClO₄ con electrolito de polímero compuesto de SiO₂ al 3 % en peso y cátodos de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Así, las baterías tipo *pouch* fabricadas son capaces de doblarse de 0° a 360°, exhibiendo unas prestaciones electroquímicas destacables como una capacidad específica controlada de 1000 mAhg⁻¹.

3.8. Baterías de metal-aire

Las baterías metal-aire consisten en: un electrodo negativo, un metal dentro de la carcasa, como una batería convencional; el oxígeno, como combustible del electrodo positivo que se introduce en la celda desde el exterior, un separador y un electrolito. Dependiendo de la naturaleza del electrodo negativo, el electrolito es una solución acuosa alcalina, como el hidróxido de potasio, una solución acuosa neutra de una sal (como el cloruro de sodio) o una solución no acuosa de una sal del metal base del electrodo. Durante la descarga, el oxígeno atmosférico reacciona con el ion metálico para formar el hidróxido metálico generando corriente. La capacidad de las baterías viene determinada por el ánodo metálico, ya que cada metal tiene propiedades únicas y, por tanto, cada metal producirá un voltaje específico con el cátodo y tendrá una cantidad específica de energía. Por otro lado, los desafíos a los que se enfrenta esta tecnología son: ciclo de vida de carga-descarga bajo, un coste elevado y una eficiencia energética baja [24].

3.9. Baterías en estado sólido (SSB)

El fundamento químico de las baterías de electrolito sólido es similar al funcionamiento de las baterías que emplean electrolitos líquidos, salvo que los materiales que conforman el electrolito sólido pueden ser cerámicos, poliméricos o una mezcla de ambos. Una característica esencial del electrolito es que debe tener una alta conductividad que no impida el libre movimiento de los iones a través de este desde el ánodo al cátodo durante la descarga [2].

El hecho de que se emplee un electrolito en estado sólido conlleva una serie de ventajas; este presenta una alta estabilidad térmica que se traduce en un rango de temperatura de trabajo que va desde los $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cabe añadir que también se traduce en seguridad, ya que, al no usar electrolitos líquidos e inflamables, se disminuye el riesgo de ignición o de fugas. La alta densidad de energía de estas baterías permite fabricar dispositivos pequeños, tienen una baja tasa de autodescarga y desarrollan un mayor número de ciclos de carga-descarga. Sin embargo, a pesar de todas estas ventajas, las baterías con electrolito sólido tienen algunas limitaciones como puede ser su alto coste de producción, la formación de dendritas en las baterías basadas en litio y que no se forma la SEI [2].

3.10. Baterías de Flujo Redox (RFB)

Las baterías de flujo consisten en dos electrolitos diferentes que se encuentran separados por una membrana microporosa que permite el paso selectivo de los iones (Fig. 1.2). Estos dispositivos se clasifican en dos categorías: las baterías de flujo redox, donde todos los materiales electroactivos se encuentran disueltos en el electrolito, y las baterías de flujo híbridas, en las cuales uno o más materiales electroactivos se encuentran depositados sobre la superficie del electrodo. Dentro de estas dos categorías se pueden mencionar principalmente tres tipos de baterías de flujo que se emplean para el almacenamiento de energía a gran escala: las baterías redox de vanadio y las de Br/polisulfuro (PBB), en cuanto a las baterías de flujo híbridos se sitúan las de Zinc/Bromo (ZnBr) [2].

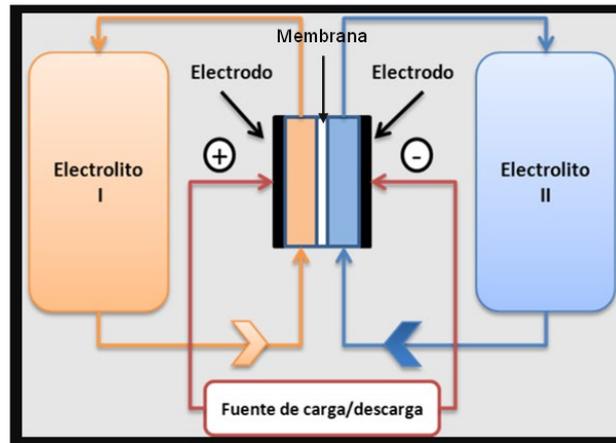


Fig. 1.2. Diagrama esquemático general de una batería de flujo [2].

3.11. Condensadores y supercondensadores

Los condensadores son dispositivos que almacenan y liberan energía de forma pasiva. Consisten en dos placas conductoras separadas por un material dieléctrico no conductor. Cuando se aplica una diferencia de potencial a través de las placas, se genera un campo eléctrico que provoca una acumulación de electrones en una placa mientras que la carga positiva se acumula en la otra placa. Los supercondensadores, también conocidos como condensadores de doble capa, se componen de dos electrodos conductores, un separador y un electrolito líquido. A diferencia de los condensadores, los supercondensadores almacenan energía produciendo una acumulación de cargas en la interfaz sólido-electrolito formando una doble capa eléctrica. Los dos electrodos fabricados con carbón activado proporcionan una alta superficie específica que se traduce en una alta densidad de energía y una mayor capacidad de almacenamiento si se compara con los condensadores convencionales [2].

4. Mecanismos

El funcionamiento de una batería de iones metálicos (por ejemplo, Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}) se basa en la transferencia de carga con iones que se mueven entre los dos electrodos a través del electrolito. Los mecanismos por los que ocurre esta transferencia de carga dependen del tipo de interacción que existe entre el ion activo y el material del electrodo. La cantidad de carga que una batería

puede almacenar viene determinada por la diferencia de potencial de las reacciones electroquímicas y de los electrones involucrados en las mismas. En consecuencia, es posible aumentar la capacidad del sistema aumentando la diferencia de potencial de los procesos de los dos electrodos o usando iones que involucren múltiples electrones [25].

4.1. Electrodeposición y redisolución electroquímica

Dado que los potenciales de reducción de los metales alcalinos y alcalinotérreos son extremadamente bajos durante los procesos electroquímicos, estos suelen ser la opción más atractiva para emplearlos en sistemas de alto voltaje. El potencial de reducción del sistema Li^+/Li , -3.04 V frente al electrodo estándar de hidrógeno, ha sido una de las principales motivaciones detrás del desarrollo de las baterías de ion-Li. En general, para cualquier ion M^{n+} activo, la deposición y redisolución en el electrodo M metálico genera una capacidad teórica máxima, 3860 mAhg^{-1} en el caso de Li^+/Li . Pese a todo lo anterior, trabajar con estos metales conlleva operar con elementos altamente reactivos y, como consecuencia, se entraña un alto riesgo, aun cuando se controle la sensibilidad al O_2 y a la humedad, puesto que la formación de dendritas resulta inevitable seguido del cortocircuito de la celda [26]. A causa de esos riesgos, se opta por otros mecanismos.

4.2. Pseudocapacitancia y mecanismos superficiales

Para compensar los problemas que se presentan en los mecanismos anteriormente mencionados, se ha propuesto el empleo de materiales nanoestructurados en los electrodos. Usar materiales de partículas nanométricas implica que el área superficial específica es alta y, como consecuencia, estos materiales tienen la tendencia de exhibir un comportamiento pseudocapacitivo en las baterías.

La pseudocapacitancia consiste en un proceso de intercalación que involucra reacciones redox en sitios superficiales desordenados. De manera general, un proceso faradaico o de intercalación ocurre de forma uniforme y en una fase cristalina, razón por la cual las reacciones redox se dan a un mismo potencial. Cuando los procesos redox superficiales no son uniformes,

la transferencia de carga pseudocapacitiva ocurre en un rango de potenciales por lo que, en una voltametría cíclica, estos procesos aparecen como una señal ancha y poco definida.

La pseudocapacitancia también se define como la energía eléctrica almacenada en un material a través de una rápida transferencia de carga faradaica, que se realiza a través de una secuencia rápida de procesos reversibles de intercalación en la superficie. Para este mecanismo de almacenamiento de carga, la capacitancia depende en gran medida del área de la superficie del electrodo. La pseudocapacitancia típica también surge de las superficies de los electrodos, pero está involucrada una reacción faradaica de almacenamiento de carga asociada. Esta capacitancia se denomina pseudocapacitancia porque se origina de una manera diferente a la correspondiente a la capacitancia electrostática clásica de doble capa [27].

4.3. Conversión

Un mecanismo de conversión implica reacciones electroquímicas que conducen a la formación de nuevas especies químicas, a menudo con estructuras diferentes de la estructura inicial [28]. Por ejemplo, una reacción de conversión para un sistema de iones de litio puede representarse de la siguiente manera: $TM_xC_y + 2ye^- + 2yLi^+ \rightleftharpoons x[TM]^0 + yLi_2C$ (o $2yLiC$; $C = F$) [29].

Siendo TM el catión del metal de transición y C representa un contraión como O^{2-} , S^{2-} , F^- , etc. Gracias a la transferencia de múltiples electrones, los materiales de tipo conversión pueden alojar más iones litio para alcanzar capacidades específicas varias veces más altas que las de los materiales de tipo intercalación. A pesar de eso, este mecanismo presenta ciertos problemas como la pérdida rápida de la capacidad, razón por la cual, las prestaciones de los materiales de tipo conversión aún no son comparables con los de los electrodos de intercalación. Se cree que la pérdida de capacidad es debida al aumento volumétrico de los materiales, lo que ocasiona un fallo en el contacto entre el material activo, el aglomerante y el colector de corriente. Por otra parte, la pérdida de capacidad también está relacionada con la intensidad de

corriente aplicada, cuanto más elevada sea esta, mayor será la pérdida de capacidad.

4.4. Intercalación-desintercalación

Los materiales cuya estructura se considera abierta, por ejemplo, los sólidos laminares como el grafito, admiten la intercalación de iones dentro de la estructura puesto que este mecanismo de transferencia de carga generalmente no produce un cambio drástico en la estructura del sólido anfitrión. El cambio de energía relacionado con la intercalación de los iones metálicos M^{n+} está mediado por un proceso redox entre el ion huésped y el sólido anfitrión.

La intercalación del ion huésped está condicionada por la valencia y el tamaño de este, por lo que iones más grandes como el Na^+ y el K^+ o los iones multivalentes como el Mg^{2+} o el Al^{3+} adquieren un grado mayor de dificultad en el momento de la intercalación en comparación con el Li^+ (Fig. 1.3). En otras palabras, si se quiere suprimir el empleo de litio en las baterías secundarias, se debería optar por otros mecanismos, por ejemplo, en el caso del ion Na^+ , al intercalarse entre las láminas del grafito, genera tensiones en la estructura lo que resulta en la formación de compuestos Na-GICs (*alkali metal-graphite intercalation compounds* o compuestos de intercalación metal alcalino-grafito) inestables [30,31].

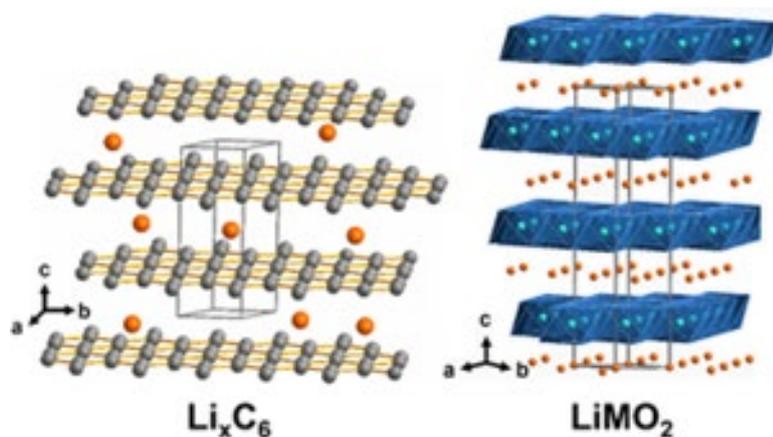


Fig. 1.3. Estructuras cristalinas de grafito Li_xC_6 y $LiMO_2$ laminar ($M = Mn, Co$ y Ni) [4].

4.5. Aleación

Como se ha mencionado en el apartado 4.1, el empleo de litio metálico como el ánodo en una batería secundaria es una alternativa muy atractiva por su bajo potencial de reducción (-3.04V) y su capacidad específica teórica de 3860 mAhg⁻¹ [32]. Sin embargo, el crecimiento de dendritas dentro de la batería y la posibilidad de cortocircuitar el sistema es inherente, por lo que hay que estudiar una variante más segura, entre las que se encuentran las aleaciones de litio con otros metales, como el Si, Mg, Ag, Au, Zn, Al, Ga, Sn entre otros. A pesar de que el problema del crecimiento dendrítico se haya mitigado con la aleación, ésta presenta un nuevo inconveniente. Los materiales empleados en este mecanismo experimentan una gran expansión volumétrica que, en muchas ocasiones, conlleva el agrietamiento de los electrodos que ocasiona una pérdida de contacto entre las partículas o una pérdida del material activo. Las aleaciones, a menudo, forman estructuras compuestas con materiales carbonoso como el grafeno o nanotubos de carbono, entre otros, de tal forma que aumentan la conductividad y se reduce el efecto de la expansión volumétrica. Por otra parte, el empleo de estos compuestos aumenta la superficie específica lo que favorece el mecanismo de pseudocapacitancia [33].

4.6. Baterías de iones duales y iones mixtos

El mecanismo que siguen las baterías de iones duales y de iones mixtos es similar al de las baterías convencionales de especies activas catiónicas, es decir que su funcionamiento se basa en procesos de intercalación/desintercalación. En este apartado se mencionan las características principales que presentan las baterías de iones duales y las de cationes mixtos (Fig. 1.4).

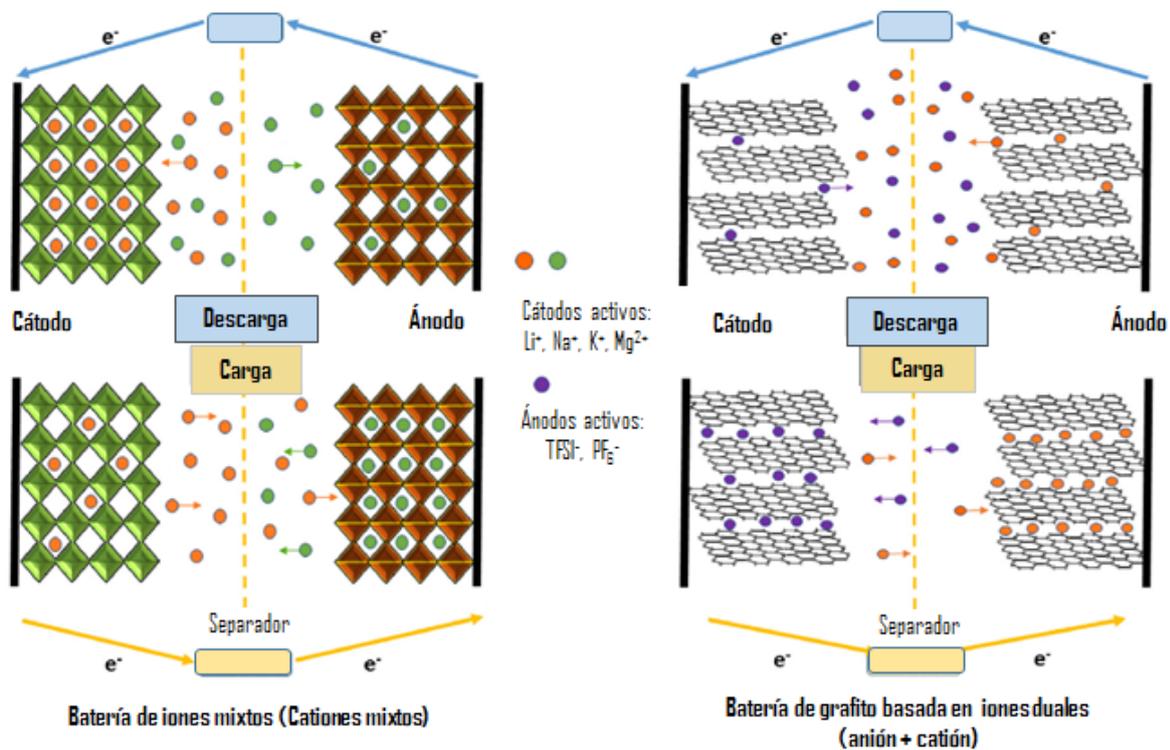


Fig. 1.4. Esquema del funcionamiento de una batería de iones mixtos (izquierda) y de iones duales (derecha) [25].

4.6.1. Baterías de cationes mixtos

Dada la baja eficacia de la intercalación de los iones Na^+ en los sólidos anfitriones más comunes, como el grafito, el enfoque en la investigación se centra en la búsqueda de materiales activos y mecanismos que permitan el empleo de sodio en baterías. Por lo que se propone la aplicación de otro ion activo en el sistema. Las baterías de iones mixtos (Fig. 1.4 izquierda) son sistemas con un mecanismo de intercalación que implica dos iones activos, generalmente, Li^+ y Na^+ , por ello se usan electrolitos de ion mixto. Cada ion actúa en electrodos opuestos, por ejemplo, el Na^+ se inserta y se extrae en el cátodo y el Li^+ se inserta y se extrae en el ánodo. La capacidad de la batería vendría determinada por la capacidad de ambos electrodos, por lo que se podría solventar el problema de buscar dos electrodos de alto rendimiento para un mismo catión activo. Otros cationes objeto de investigación son el K^+ y el Mg^{2+} con la intención de sustituir por completo el litio [34].

4.6.2. Baterías de iones duales

El funcionamiento de estas baterías consiste en usar un electrolito con dos tipos iones activos, uno catiónico y otro aniónico, que se intercalan entre dos electrodos, el ánodo y el cátodo, grafito en ambos casos. Durante la carga, los cationes se intercalan en el ánodo mientras que los aniones se intercalan en el cátodo simultáneamente. En la descarga, todos los iones se extraen de los electros hacia el electrolito (Fig. 1.4 derecha). El catión más empleado es el Li^+ y los aniones más comunes son PF_6^- , BF_4^- , TFSI^- , F^- , ClO_4^- [35].

5. Componentes

Se han mencionado anteriormente los principales componentes de una batería, los electrodos positivo y negativo y el electrolito. A continuación, se describirán los componentes necesarios para el ensamblaje de una batería completa, ya que implica el empleo adicional de otros dos componentes, como el colector de corriente y el separador. En este apartado se describirá la función que cumple cada uno de los componentes y las características que

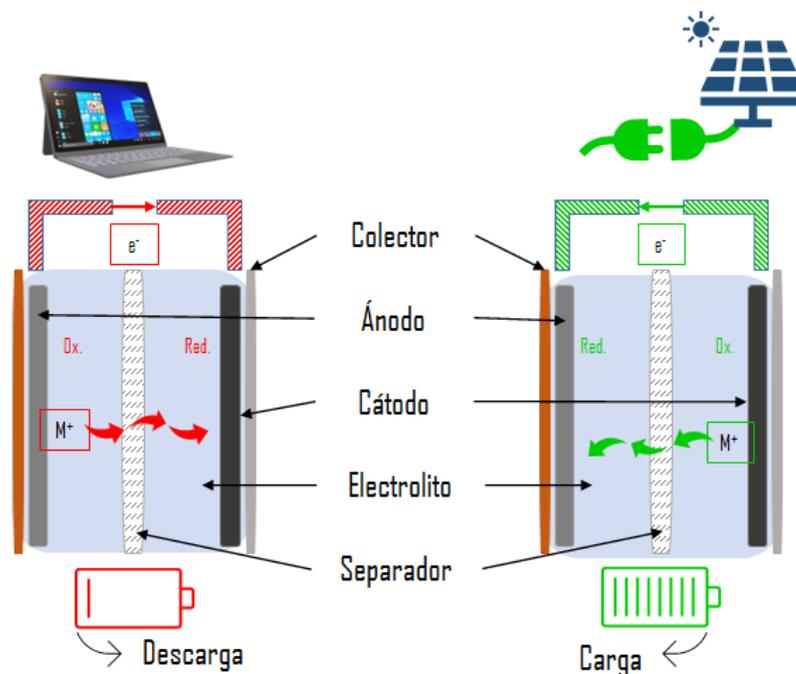


Fig. 1.5. Principales componentes y funcionamiento de una batería de ion metálico, M^+ .

presentan. En el esquema de la Fig. 1.5, se señalan los componentes de una batería.

5.1. Colector de corriente

El colector de corriente en una batería recargable es el componente encargado de conectar los electrodos de la batería con los contactos externos, permitiendo así el flujo de corriente eléctrica dentro y fuera de la batería. Seleccionar un colector de corriente adecuado para una batería lleva consigo un cuidadoso estudio que tenga en cuenta las posibles causas de corrosión de este, ya que está parcialmente expuesto al electrolito.

En los sistemas de ion-Li el *aluminio* es ampliamente usado como colector de corriente catódico por ser un metal de bajo coste que se pasiva fácilmente con el ion PF_6^- , lo que retrasa la corrosión. Por otra parte, en el ánodo es necesario usar *cobre* a pesar de su elevado precio. Cabe mencionar que la corrosión del aluminio y el cobre es inevitable durante los ciclos de carga/descarga por la descomposición del electrolito ^[36].

Los colectores de corriente aptos para baterías deben presentar las siguientes características: deben de ser electroquímicamente estables a la oxidación y a la reducción durante los ciclos de carga-descarga, deben presentar una alta conductividad eléctrica, alta resistencia mecánica, baja densidad para aligerar el peso de la celda y deben ser sostenibles además de tener un coste reducido ^[37].

5.2. Separador

El separador tiene como principal cometido aislar físicamente el electrodo negativo del positivo mientras permite el paso de los iones activos de un electrodo a otro. Esta barrera evita el contacto entre los electrodos y previene el cortocircuito. A escala de laboratorio, es muy común usar fibra de vidrio, pero a escala comercial lo usual es emplear separadores basados en compuesto carbonosos, como las poliolefinas. Este tipo de separadores también actúan como un mecanismo de seguridad ya que, si hay un aumento drástico de la temperatura, el polímero se funde e impide el paso de los iones,

apagando la batería y evitando que arda ^[38]. En los últimos años, la investigación se ha enfocado en el desarrollo de separadores con un grosor mínimo, lo que plantea serias preocupaciones de seguridad en referencia a los cortocircuitos.

5.3. Electrolito

El electrolito es el medio conductor que permite el flujo de iones entre los electrodos positivo y negativo. Los iones cargados positiva y negativamente se desplazan a través del electrolito durante la carga y descarga de la batería, lo que permite el flujo de corriente eléctrica. El electrolito en una batería recargable puede ser líquido, gel o sólido, dependiendo del tipo de batería y debe reunir una serie de características que permitan el correcto funcionamiento de la batería ^[25].

- *Ventana electroquímica*: el electrolito debe ser estable en el rango de voltaje en el que trabaja la batería, para no provocar su descomposición.
- Debe presentar una alta *conductividad* iónica y una baja conductividad eléctrica.
- Los electrolitos con una baja *viscosidad* poseen una alta movilidad iónica.
- Los electrolitos líquidos son más atractivos cuando presentan una *estabilidad térmica* alta.
- La “*mojabilidad*” es otro factor relevante, ya que el electrolito debe empapar los electrodos y el separador para garantizar la buena movilidad de los iones a través de estos componentes.
- Por supuesto el *coste* no debe ser elevado, para fomentar su comercialización.
- Finalmente, el electrolito tiene que ser *químicamente compatible* con el resto de los componentes y así asegurar la longevidad de estos.

A continuación, se mencionan algunos tipos de electrolitos que se han investigado en los últimos años:

5.3.1. Electrolito orgánico

Estos se basan en una sal del metal que contenga un contraión voluminoso y débilmente coordinado, en disolventes orgánicos, ya sean puros o una mezcla de ellos, como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y carbonato de dimetilo (DMC) ^[25].

5.3.2. Electrolito de líquido iónico

También conocidos como sales fundidas con puntos de fusión por debajo de los 100°C, consisten en un anión y un catión orgánico o inorgánico que presentan una gran variedad de configuraciones estructurales. Los electrolitos con líquidos iónicos poseen propiedades muy interesantes como su buena estabilidad termodinámica, alta conductividad iónica, no son inflamables ni volátiles. Los cationes más estudiados son el imidazolio, pirrolidinio, piperidinio y amonio cuaternario/fosfonio, entre otros, mientras que entre los aniones se encuentran las imidas, los haluros y los boratos ^[39].

5.3.3. Electrolito sólido

Un electrolito sólido aporta a la batería una serie de beneficios que permiten usar las baterías en otras aplicaciones. Dichas ventajas se mencionan más detalladamente en el apartado 3.9. de este capítulo. Los requerimientos para encontrar el electrolito sólido adecuado son los mismos que para el electrolito líquido; bajo coste, estabilidad térmica, alta conductividad iónica y compatibilidad química con el material activo del electrodo. Dentro de los electrolitos sólidos, se pueden diferenciar dos subcategorías:

- **Electrolitos sólidos inorgánicos:** en estos electrolitos, la conducción de iones se basa en el salto entre vacantes o sitios intersticiales. β -Al₂O₃ y la familia de sólidos conocidos como NASICON

o *sodium super ion conductors* con fórmula general $AB_2(PO_4)_3$, donde A es un ion monovalente y B es un ion o una combinación de iones de valencia 3, 4 o 5 [25, 40], son los ejemplos más populares.

- **Electrolitos sólidos orgánicos:** estos consisten en polímeros, como poliacrilonitrilo, fluoruro de polivinilideno, polimetilmetacrilato y óxido de polietileno, que resultan fáciles de manipular y son flexibles. A diferencia de los electrolitos sólidos inorgánicos, los orgánicos suelen ser menos estables térmicamente, se oxidan más fácilmente y el rango de voltaje de trabajo es menor [25].

5.4. Electrodo positivo

A continuación, se mencionarán algunos materiales que se han empleado como electrodos positivos para baterías de ion-Li (Tabla 1.2) e ion-Na (Tabla 1.3).

Tabla 1.2. Cuadro comparativo de los electrodos positivos que se han estudiado para usarlos en LIB.

Tipo estructural	Material	Capacidad experimental / mAhg ⁻¹	Voltaje / V	Ventajas	Desventajas	Ref.
Laminar	LiTiS ₂	210	1.9	Alta conductividad	Voltaje relativamente bajo	41
	LiCoO ₂ (LCO)	≈140	4.2	Alta conductividad de iones Li ⁺ , alta densidad volumétrica de energía	El cobalto es costoso y tóxico. Además, debido a que sólo es reversible 0.5 Li ⁺ /f.u. su capacidad limitada conlleva una baja densidad energética	42, 43
	LiNiO ₂ (LNO)	150	3.8	Material análogo al LiCoO ₂	A altas temperaturas hay un cambio de fase de hexagonal a cúbica, esta última no es electroquímicamente activa. Difícil sintetizar LiNiO ₂ estequiométrico.	44
	LiMnO ₂ (LMO)	140	3.3	Más económico y respetuoso con el medio ambiente que el LiCoO ₂	Pérdida de capacidad por la transformación en LiMn ₂ O ₄ espinela	45
	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂ (NMC)	160	3.7		Contiene Ni y Co	46

	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)	199	3.7	Mayor estabilidad térmica	Contiene Ni y Co	47
	Li_2MnO_3	180	3.8	Alta capacidad específica	Baja conductividad eléctrica y pobre estabilidad estructural durante el ciclado	48
	Compuestos laminares basados en manganeso ricos en litio o <i>Layered lithium-rich manganese-based</i> (LLRM) $(1-x)\text{LiMO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3$	200	3.5	Alta energía específica, buena estabilidad térmica, bajo coste	Baja eficiencia coulombica inicial, grave caída de voltaje y una pérdida significativa de la capacidad durante el ciclado	49
Espinela	LiMn_2O_4	120	4.1	Más económico y respetuoso con el medio ambiente que el LiCoO_2 ; alta conductividad electrónica y de iones Li^+ ; alta seguridad.	Pérdida pronunciada de la capacidad a altas temperaturas (55°C)	50
	LiCo_2O_4	84	4	Buena estabilidad térmica	Baja capacidad específica relativa y contiene cobalto	51
	$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	135	3	Económico y respetuoso con el medio ambiente	Capacidad específica relativamente baja	52, 53
Olivino	LiFePO_4 (LFP)	165	3.5	Bajo coste y respetuoso con el medio ambiente; los grupos PO_4 unidos covalentemente proporcionan una estabilidad excelente	Baja conductividad electrónica y de iones Li^+ ; necesita partículas de pequeño tamaño y revestimiento de carbono para alcanzar una alta capacidad; alto coste de procesado.	54, 55
	LiMnPO_4	168	4.1	Baja toxicidad, respetuoso con el medio ambiente, alta ciclabilidad y bajo coste	Baja conductividad iónica y electrónica	56
	LiCoPO_4	125	4.2	Buena estabilidad térmica	Baja conductividad iónica y electrónica y contiene cobalto	57

Tabla 1.2. Cuadro comparativo de los electrodos positivos que se han estudiado para usarlos en SIB.

Tipo estructural	Material	Capacidad / mAhg ⁻¹	Ventajas	Desventajas	Ref.
Laminar	α -NaFeO ₂	85	Buena conductividad, fácil obtención	Cambios estructurales irreversibles que afectan negativamente las propiedades electroquímicas	58
	NaCoO ₂	70	Alta conductividad	Alto coste y toxicidad del cobalto	59
	NaMnO ₂	200	Económico, abundancia de Mn y Na	Rango de potencial limitado (carga hasta 3.5V) para evitar cambios estructurales que afectan negativamente las propiedades electroquímicas	60
	Na ₂ FePO ₄ F	100	Difusión de iones sodio entre las capas, estructura estable	Baja conductividad electrónica	61, 62
NASICON	NaVPO ₄ F	124	Potencial redox relativamente alto (V ³⁺ /V ⁴⁺ ; 3.8 V)	Baja estabilidad térmica y baja conductividad	63
	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	115	Potencial redox relativamente alto (V ³⁺ /V ⁴⁺ ; 3.8 V). Difusión de iones a través de canales	Baja conductividad electrónica	64, 65
Olivino	NaFePO ₄	100	Alternativa de cátodo para baterías de ion-Na	Baja estabilidad de la capacidad conforme aumenta el número de ciclos. Estructura metaestable	66

5.5. Electrodos negativos

En esta sección se mencionarán algunos electrodos negativos ya investigados en baterías de ion-Li y ion-Na.

5.5.1. Grafito y carbono duro

El grafito se ha usado ampliamente en baterías de ion-Li gracias a que permite la inserción de Li⁺ entre su estructura laminar aportando una capacidad de 360 mAhg⁻¹, muy cercana a la capacidad teórica de

372 mAhg^{-1} [67]. Por otra parte, la inserción de iones Na^+ en las capas del grafito es muy escasa, lo que otorga a la celda una actividad electroquímica menor que en el caso de la batería de ion-Li. En baterías de ion-Na, entre otros compuestos basados en el carbono se han estudiado el carbono blando (*soft carbon*), que se caracteriza por tener pequeñas regiones de grafeno ordenado, y el carbono duro (*hard carbon*), el cual es completamente desordenado y no grafitizable. Los electrodos de carbono duro proporcionan una capacidad reversible de 300 mAhg^{-1} en celdas de sodio, lo que supone una capacidad 1.5 veces mayor que la teórica [67].

5.5.2. Óxidos de titanio

5.5.2.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

El LTO ha sido comercializado con éxito por exhibir una alta estabilidad térmica, por ser capaz de soportar ciclos de carga-descarga a altas velocidades, por tener una capacidad volumétrica relativamente alta y una muy buena ciclabilidad (>10000 ciclos), a pesar de su relativamente baja capacidad específica teórica (175 mAhg^{-1}) [68]. También es conocido por ser el material “*zero strain*” dado que el mecanismo de inserción/desinserción de litio ocurre sin cambios drásticos de volumen en la estructura ($\sim 0.2\%$) [69]. Además, el LTO es extremadamente seguro porque su alto potencial de reducción ($\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ a $\sim 1.55 \text{ V vs. Li/Li}^+$) evita la formación de dendritas de litio, incluso a altas velocidades. Por lo tanto, aunque el LTO no tiene una difusividad de litio o una conductividad eléctrica particularmente altas, es un buen material para baterías de ion-Li de baja energía, pero de alta potencia y alto ciclabilidad [69].

5.5.2.2. $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP)

Los materiales que han tomado protagonismo en las baterías de ion-Na son los que presentan una estructura tipo NASICON. Entre estos compuestos, el NTP con armazón abierto se considera un material de electrodo óptimo para las SIB debido a su estructura abierta tridimensional, en la que los octaedros TiO_6 comparten todos los vértices de oxígeno con los tetraedros PO_4 ,

proporcionando así un gran espacio intersticial para la difusión de iones Na^+ , tal y como se muestra en la Fig. 1.6. [70]. Aunque la estructura NASICON es adecuada para la difusión de iones Na^+ , la escasa conductividad del NTP limita el transporte de iones en el interior de la estructura. Para mejorar su comportamiento electroquímico, se han empleado diferentes métodos; uno de ellos es la reducción del tamaño de partícula para reducir tanto el camino de transporte iónico como electrónico [70]. El recubrimiento con carbón [71] y la preparación de composites con grafeno [72] y CMK-3 [73] son los otros métodos que se han puesto a prueba con la intención de mejorar la conductividad actuando como un sistema de transferencia de electrones, que ofrece una buena capacidad y una alta ciclabilidad [74].

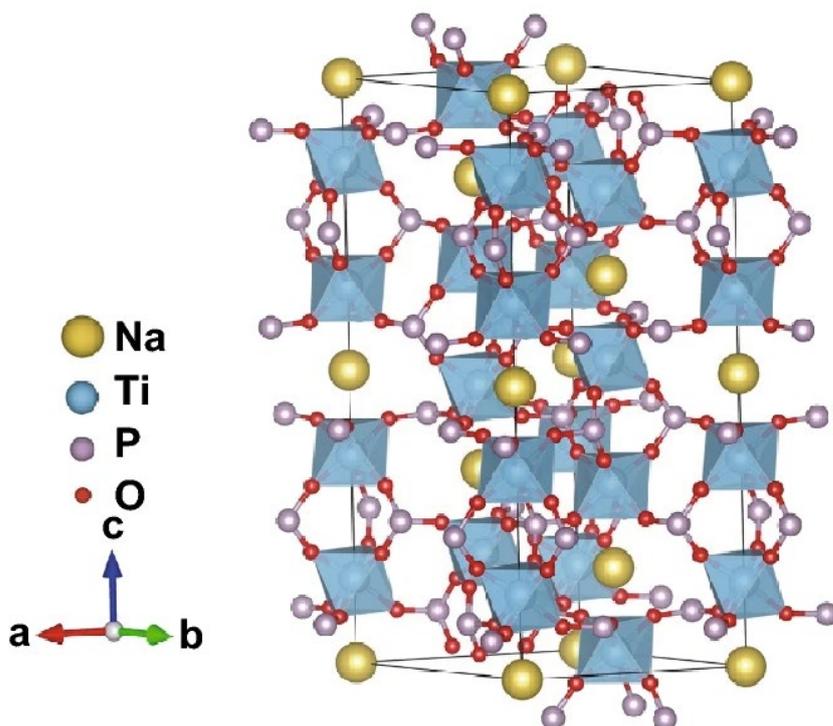


Fig. 1.6. Estructura cristalina del $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [70].

5.5.2.3. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Los titanatos de sodio de fórmula general $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ presentan una estructura monoclinica (grupo espacial $P2_1/m$) en capas formadas por los octaedros TiO_6 que comparten aristas. Estos octaedros componen cadenas en forma de *zigzag* en la dirección del eje *b*. A su vez, estas cadenas se unen por los vértices en la dirección del eje *a* formando una estructura laminar. Los iones Na^+ se alojan en los espacios entre capas y pueden moverse entre ellas ^[75]. El trititanato de sodio o $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ fue, en su momento, el material no carbonáceo con menor potencial de intercalación frente a Na^+/Na , siendo este potencial 0.3 V ^[76]. Senguttuvan et al. reporta que el $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (Fig. 1.7) es capaz de insertar hasta 2 iones $\text{Na}^+/\text{f.u.}$ equivalente a una capacidad de 200 mAhg^{-1} .

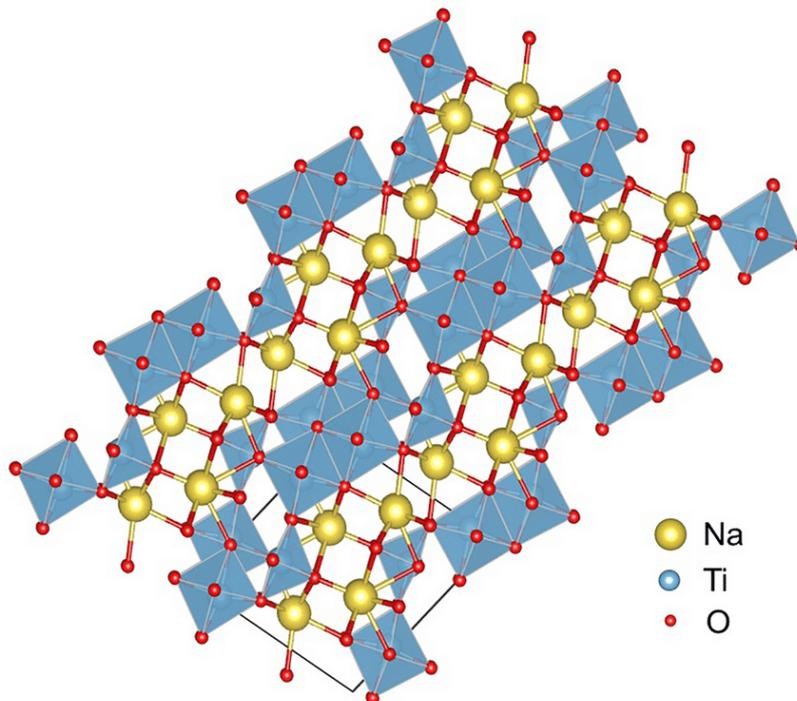


Fig. 1.7. Estructura cristalina del $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[77].

5.5.2.4. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

El $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (Fig. 1.8) se ha estudiado como ánodo para baterías tanto de ion-Li como para ion-Na. Dominko *et al.* demuestra que a una baja densidad de corriente de C/10, la estructura $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ es capaz de alojar 3 iones litio por fórmula unidad, equivalente a 150 mAhg^{-1} ; a mayores densidades de corriente, por ejemplo, para una corriente correspondiente a C/3, se obtiene una inserción de 2.5 iones Li^+ /f.u. con una relativamente baja polarización [77]. Las propiedades electroquímicas estudiadas por Rudola *et al.* afirman que la estructura $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ puede alojar 0.85 Na^+ /f.u. aplicando una corriente equivalente a 30C y proporciona una capacidad de descarga de 65 mAhg^{-1} con un *plateau* centrado en 0.8 V [79].

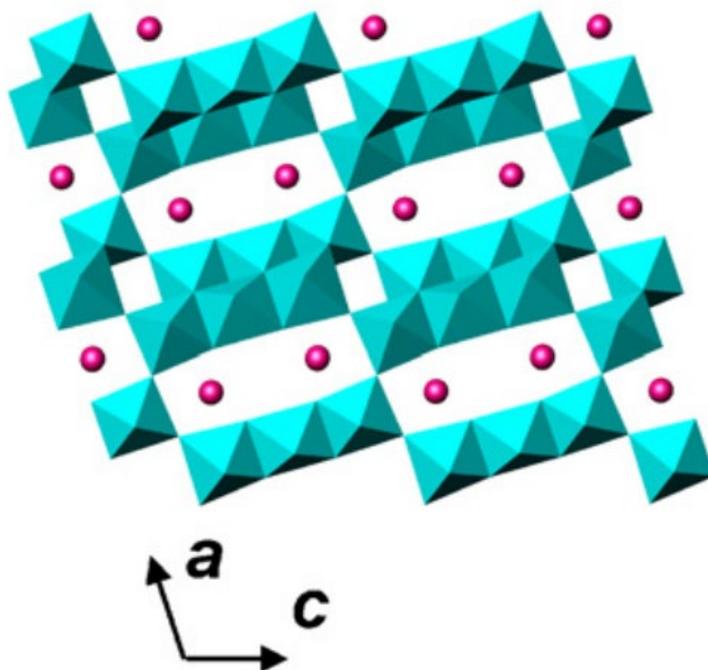


Fig. 1.8. Estructura cristalina del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Tetraedros: TiO_6 . Esferas: Na [80].

5.5.2.5. TiO₂

El óxido de titanio aún no se ha comercializado, pero se han realizado estudios detallados para demostrar su viabilidad como electrodo negativo en LIB y SIB que reemplace a sus predecesores grafiticos. El TiO₂ presenta una gran variedad de polimorfos (Fig. 1.9), de los cuales el rutilo, anatasa, brookita, TiO₂(B) (bronce), TiO₂(H) (hollandita), TiO₂-II (columbita), TiO₂-III (baddeleyita) y TiO₂-R (ramsdellita) ya se han estudiado como electrodos negativos en baterías de ion-Li [81].

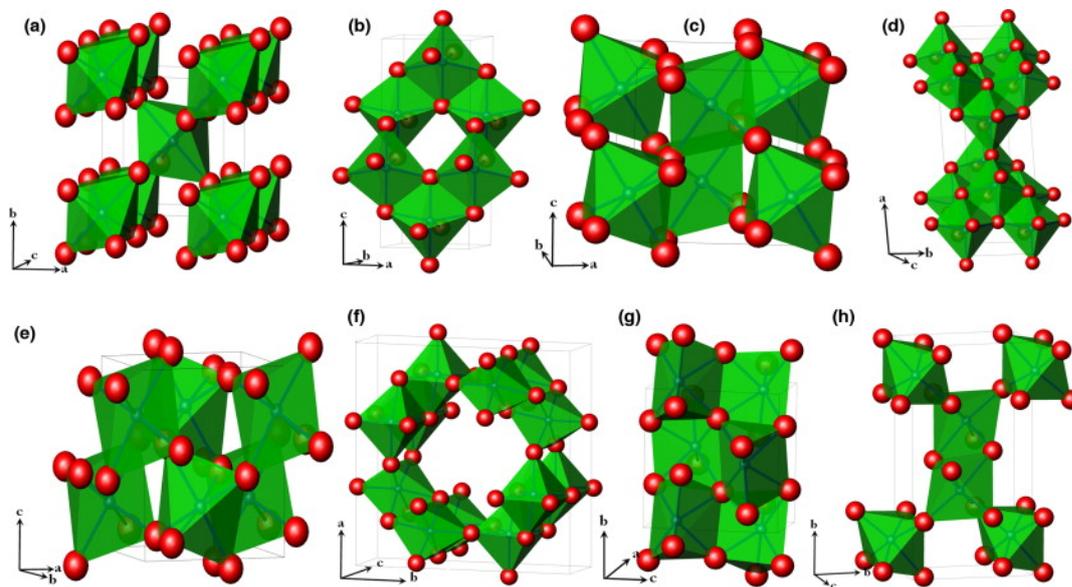


Fig. 1.9. Estructuras cristalinas de (a) Rutilo, (b) Bronce, (c) Brookita, (d) Anatasa, (e) Columbita, (f) Hollandita, (g) Baddeleyita, and (h) Ramsdellita [81].

El TiO₂ es un material que presenta una deficiente conductividad eléctrica, dado su carácter aislante [82]. Sin embargo, cuando se modifica el tamaño de partícula del óxido de titanio, se observa una mayor inserción de Li⁺, aunque con cambios estructurales significativos [83], y propiedades como la capacidad específica, la ciclabilidad y el rendimiento a altas intensidades de corriente se ven mejoradas [84]. Partiendo de esta premisa, se persigue encontrar la combinación óptima entre tipo estructural, morfología y tamaño de partícula del óxido de titanio para obtener el electrodo idóneo.

La anatasa es el polimorfo del TiO_2 más estudiado para inserción de litio [85]. El estudio presentado por Luo *et al.* da una capacidad reversible cercana a 100 mAhg^{-1} para un TiO_2 anatasa con morfología de nanobastones decorados con aglomerados de TiO_2 [86]. Este polimorfo también se ha estudiado como electrodo negativo en baterías de sodio, dando capacidades de 154 mAhg^{-1} [87]. El polimorfo $\text{TiO}_2(\text{B})$ se ha considerado como un posible candidato como electrodo negativo en baterías de ion-Li, debido a sus características más destacadas, como son un potencial de operación más bajo ($1.55 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) en comparación con la fase anatasa ($1.75 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$), una reversibilidad considerablemente mejorada y una elevada capacidad. En este caso se obtiene una capacidad reversible entre $225\text{-}250 \text{ mAhg}^{-1}$ para un $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanoparticulado ($0.8 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$) [88]. En baterías de sodio, este polimorfo presenta una capacidad de 102 mAhg^{-1} [89]. El TiO_2 ramsdellita arroja valores de capacidad específica reversible de 285 mAhg^{-1} frente a Li^+/Li , mayor que en el caso del $\text{TiO}_2(\text{B})$ [90].

Dado que en esta memoria se describe el estudio realizado sobre las propiedades electroquímicas del TiO_2 nano-rutilo, se recogen los resultados obtenidos de estudios previos. En la Tabla 1.4 se pueden consultar detalles como la morfología obtenida, la composición del electrodo y el electrolito empleado, la capacidad en la primera descarga y la capacidad reversible del TiO_2 nano-rutilo como electrodo negativo en una semicelda frente a litio. La Tabla 1.5 concentra los datos de los estudios realizados en semiceldas de TiO_2 nano-rutilo frente a sodio.

Tabla 1.4. Características morfológicas y prestaciones electroquímicas del TiO_2 nano-rutilo frente a litio de estudios anteriores.

<i>Morfología</i>	<i>SSA / m^2g^{-1}</i>	<i>Composición del electrodo y electrolito</i>	<i>Capacidad 1ª descarga / mAhg^{-1}</i>	<i>E / V</i>	<i>Intensidad / C</i>	<i>nº de ciclo @ capacidad / mA h g^{-1}</i>	<i>Ref</i>
Nano-barras	77.34	80:10:10 PVDF 1M LiPF_6 en EC:DMC 1:1	385	1-2.85	C/20 C/2	50@180 300@175	91
Nano-agujas		60:20:20 PVDF 1M LiPF_6 en EC:DMC 1:1	275	1-2.8	C/20 30 C	50@160 50@70	92

Nano-varillas		85:10:5 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DMC 2:1	280	1-3	C/60	60@150	93
Nano-partículas		80:10:10 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DMC 1:1	370	1-3	C/10	50@200	94
Meso poroso		80:10:10 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DMC 2:1	235	1-3	1C	100@170	95
Nano-partículas	181	76:12:12 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DMC 1:1	295	1-3	C/5	5@190	96
Nano-partículas			378	1-2.8	C/20	264 mAhg ⁻¹	97
Nano-partículas	112	70:20:10 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DEC 1:1	380	1-3	3.5C	300@161	98
Meso poroso			235	1-3		185 mAhg ⁻¹	99
Forma de Wulff	135.5	70:20:10 PVDF 1M LiPF ₆ en 1:1:1 EC:DMC:EMC	397.9	1-3	1C	100@154	100
Nano-varillas	89.6		275.6			100@133	
Nano-varillas	62	70:20:10 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DMC:EMC 1:1:1	256	1-3	C/2	100@220	101
			385	0.01-3		100@346	
Nano-agujas		70:20:10 PVDF 1M LiPF ₆ EC:DEC 1:1	350	1-3		100@243	102
Forma de flor			300			400@145	
Micro-esferas			150			100@170	
Nano-fardos	30.4	80:10:10 PVDF 1M LiPF ₆ EC:DMC:EMC 1:1:1	439	0.01-3	C/60	100@100	103
Nano-agujas	88.1		392			100@125	
Ópalo inverso			608	1-3	C/4	1000@138	104
			300		1C	5000@76	
Nano-varillas		80:10:10 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DMC 1:2	166	1-3	1C	100@143	105
			170			100@120	
Meso poroso	115.3	80:10:10 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DMC 1:1	458	1-3	C/5	500@164	106
Esferas con forma de flor	61	70:20:10 PVDF 1M LiPF ₆ en EC:DMC:EMC 1:1:1	615	0.01-3	2C	400@386	107
Husillo / vástago	100	70:15:10:5 Mact:Negro de acetileno:CMC: estireno-butadieno 1M LiTFSI en PC	261	1-3	1C	2000@175	108

Tabla 1.5. Características morfológicas y prestaciones electroquímicas de TiO₂ nano-rutilo frente a sodio de estudios anteriores.

<i>Morfología</i>	<i>SSA / m²g⁻¹</i>	<i>Composición del electrodo y electrolito</i>	<i>E / V</i>	<i>Intensidad / C</i>	<i>Capacidad 1^{er} Ciclo / mAhg⁻¹</i>	<i>n° de ciclo @ capacidad / mAhg⁻¹</i>	<i>Ref</i>
C-TiO₂-RN (nano-rutilo)	157	Mact:PVDF:Super-P 70:20:10 1M NaClO ₄ en EC:DEC 1:1	0.01-3	C/7, C/3, 1C	685.7	138 @ 200	109
N-TiO₂-RN (nano-rutilo)	117				599.7	200 @ 138	
Láminas de TiO₂ dopadas con Nb		100:0:0 1M NaClO ₄ en PC	0.005-3	C/7	300	50 @ 160	110
Micro-esferas con nano-agujas incrustadas	49.2	Mact:SuperP:CMC 70:15:15 Celgard / 1M NaClO ₄ en PC:FEC 95:5	0.01-3	C/10	308.8	200 @ 121	111
Nanotubos	180	Mact:Negro de acetileno:CMC 70:20:10 Slurry / 1M NaClO ₄ en EC:DEC 1:1	0.02-3	0.3C	487	170 @ 115	112
Mesocristal	62	Mact:superP:PVDF 70:20:10 1M NaClO ₄ en EC:DEC 1:1	0.01-3	C/3	611	100 @ 283	101
Pétalos		Mact:CMC:Super-P 70:15:15 1M NaClO ₄ en PC:FEC 95:5	0.01-3	0.25C	337.5	245.3 @300	113
Rutilo TiO₂ con forma de coliflor (6.99% dopado de Fe)	53.15	Mact:PVDF:Super-P 70:20:10 1M NaClO ₄ en PC:FEC 95:5	0.01-3	C/2	550	50 @ 280	114
				2.5C	325	600 @ 186	
Nano-barras de Rutile TiO₂ dopadas con Nb		Mact: Negro de acetileno: CMC: caucho estireno-butadieno 70:15:10:5 1M NaFSA en PC	0.005-3	0.15C		800 @ 200	115
Matrices de cuboides de rutilo TiO₂ huecos soportado sobre tela de fibra de carbono	103.5	100:0:0 / 1M NaClO ₄ en EC:DMC	0.01-3	C/10	388	100 @ 287	116

El TiO₂ con estructura hollandita se ha estudiado anteriormente como electrodo negativo en baterías de litio y de sodio, y cuyos resultados se recopilan en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Características morfológicas y prestaciones electroquímicas de TiO₂ hollandita frente a litio o sodio de estudios anteriores.

<i>Morfología</i>	<i>Metal</i>	<i>Composición del electrodo y electrolito</i>	<i>E / V</i>	<i>Rate / C</i>	<i>capacidad 1^{er} ciclo / mAhg⁻¹</i>	<i>n° de ciclo @ capacidad / mA h g⁻¹</i>	<i>Composición x en K_xTiO₂</i>	<i>Ref</i>
	Li	80:15:5 PVDF; Separador Celgard; 1M LiPF ₆ en EC:DEC	1-4.8	C/30	161	147@50	0.008	117
Micro esferas	Li	80:15:5 Separador Celgard 1M LiPF ₆ en EC:DC	1-3	C/10	158	150@50	0.008	118
Esferas	Li	75:12.5:12.5 PVDF; 1M LiPF ₆ en EC:DEC	1-2.8	C/10	150		0.008	121
Nano barras	Na	70:20:10 PVDF; 1M NaPF ₆ en EC:DEC:FE C	0.01-3	1.7C		100@1000	0.23	120
Micro barras	Na	65:30:5 pellets PVDF; 1M NaClO ₄ en PC	0.2-OCV	C/80	150	85	0.023	119
Micro barras	Na	62:28:10 CMC; 1M NaClO ₄ en EC:PC	0.01-2.8	C/8	247	300@117		122

Referencias

1. IEA (2023), CO₂ Emissions in 2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>, License: CC BY 4.0 (Consulta: Mayo 2023)
2. J. Mitali, S. Dhinakaran, A. A. Mohamad, Energy storage systems: a review, *Energy Storage and Saving*, 1 (2022) 166-216.
3. A. Manthiram, Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 (2011) 176-184.
4. A. Manthiram, An Outlook on Lithium Ion Battery Technology, *ACS Central Science*, 3 (2017) 1063-1069.
5. F. Duffner, N. Kronemeyer, J. Tübke et al. Post-lithium-ion battery cell production and its compatibility with lithium-ion cell production infrastructure, *Nature Energy*, 6 (2021) 123-134.
6. W. M. Haynes, Abundance of elements in the earth's crust and in the sea, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition (2016), 14-17.
7. M. Patel, K. Mishra, R. Banerjee, J. Chaudhari, D.K. Kanchan, D. Kumar; Fundamentals, recent developments and prospects of lithium and non-lithium electrochemical rechargeable battery systems, *Journal of Energy Chemistry*, 81 (2023) 221-259.
8. K. Schmidt-Rohr, How Batteries Store and Release Energy: Explaining Basic Electrochemistry, *Journal of Chemical Education*, 95 (2018) 1801-1810.
9. J. Zheng, M.H. Engelhard, D. Mei, S. Jiao, B.J. Polzin, J.-G. Zhang, W. Xu, Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries, *Nature Energy*, 2 (2017) 17012.
10. S. T. Revankar, Chapter Six - Chemical Energy Storage, Editor(s): Hitesh Bindra, Shripad Revankar, Storage and Hybridization of Nuclear Energy, Academic Press (2019) 177-227.
11. S. C. Johnson, F. T. Davidson, J. D. Rhodes, J. L. Coleman, S. M. Bragg-Sitton, E. J. Dufek, M. E. Webber, Chapter Five - Selecting Favorable Energy Storage Technologies for Nuclear Power, Editor(s): Hitesh Bindra,

Shripad Revankar, Storage and Hybridization of Nuclear Energy, Academic Press (2019) 119-175.

12. M. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, 192 (1976) 1126-1127.

13. D. Deng, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science and Engineering*, 3 (2015) 385-418.

14. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ionics*, 3-4 (1981) 171-174.

15. A. Yoshino, K. Jitsuchika, T. Nakashima, Secondary Battery inventors, assignee, Asahi Kasei Corp, US patent 4 (1987) 668, 595.

16. A. Yoshino, The Birth of the Lithium-Ion Battery, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 5798-5800.

17. Z.-G. Liu, R. Du, X.-X. He, J.-C. Wang, Y. Qiao, L. Li, S.-L. Chou, Recent Progress on Intercalation-Based Anode Materials for Low-Cost Sodium-Ion Batteries, *ChemSusChem*, 14 (2021) 3724-3743.

18. M. Patel, K. Mishra, R. Banerjee, J. Chaudhari, D.K. Kanchan, D. Kumar, Fundamentals, recent developments and prospects of lithium and non-lithium electrochemical rechargeable battery systems, *Journal of Energy Chemistry*, 81 (2023) 221-259.

19. P. Guan, L. Zhou, Z. Yu, Y. Sun, Y. Liu, F. Wu, Y. Jiang, D. Chu, Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry*, 43 (2020) 220-235.

20. J. H. Lee, J. Kang, S. W. Kim, W. Halim, M. W. Frey, Y. L. Joo, Effective Suppression of the Polysulfide Shuttle Effect in Lithium-Sulfur Batteries by Implementing rGO-PEDOT: PSS-Coated Separators via Air-Controlled Electrospray, *ACS Omega*, 3 (2018) 16465-16471.

21. N. Chawla, M. Safa, Sodium Batteries: A Review on Sodium-Sulfur and Sodium-Air Batteries. *Electronics*, 8 (2019), 1201.

22. D. Kumar, S. K. Rajouria, S. B. Kuhar, D.K. Kanchan, Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review, *Solid State Ionics*, 312 (2017) 8-16.
23. X. Hu, Z. Li, J. Chen, Flexible Li-CO₂ Batteries with Liquid-Free Electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 56 (2017) 5785–5789.
24. H. Arai, M. Hayashi, P. Moseley, C. Dyer, Z. Ogumi, et al., Secondary batteries-metal-air Systems, Overview (secondary and primary), in: *Encyclopedia of Electrochemica, Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, (2009) pp. 347-355.
25. R. Borah, F.R. Hughson, J. Johnston, T. Nann, On battery materials and methods, *Materials Today Advances*, 6 (2020) 100046.
26. A. Jana, D.R. Ely, R.E. García, Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries, *Journal of Power Sources*, 275 (2015) 912-921.
27. Y. Liu, S.P. Jiang, Z. Shao, Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development, *Materials Today Advances*, 7 (2020) 100072.
28. J. Li, S. Hwang, F. Guo, et al. Phase evolution of conversion-type electrode for lithium ion batteries, *Nature Communications*, 10 (2019) 2224.
29. S. Xin, Z. Chang, X. Zhang, Yu-Guo Guo, Progress of rechargeable lithium metal batteries based on conversion reactions, *National Science Review*, 4, (2017) 54–70.
30. H. Zhang, G. Guo, H. Adenusi, B. Qin, H. Li, S. Passerini, W. Huang, Advances and issues in developing intercalation graphite cathodes for aqueous batteries, *Materials Today*, 3 (2022) 162-172.
31. K. Nobuhara, H. Nakayama, M. Nose, S. Nakanishi, H. Iba, First-principles study of alkali metal-graphite intercalation compounds, *Journal of Power Sources*, 243 (2013) 585-587.
32. M. Zhu, X. Zhao, R. Yan, J. Zhang, Recent research progress of alloy-containing lithium anodes in lithium-metal batteries, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 27 (2023) 101079.

33. Ali Eftekhari, Low voltage anode materials for lithium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 7 (2017) 157-180.

34. D. Lakshmi, N. Palaniyandy, S. Bohm, Bhekia B. Mamba, Understanding the mechanisms of mixed-ion cathode materials for aqueous and non-aqueous lithium/sodium-ion batteries – A review, *Current Opinion in Electrochemistry*, 38 (2023) 101217.

35. B. Ji, F. Zhang, X. Song, Y. Tang, A novel potassium-ion-based dual-ion battery, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1700519.

36. S. Jin, Y. Jiang, Hengxing Ji, Y. Yu; Advanced 3D Current Collectors for Lithium-Based Batteries; *Advanced Materials*, 30 (2018) 1802014.

37. P. Zhu, D. Gastol, J. Marshall, R. Sommerville, V. Goodship, E. Kendrick, A review of current collectors for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 485 (2021) 229321.

38. J. Choi, P.J. Kim, A roadmap of battery separator development: Past and future, *Current Opinion in Electrochemistry*, 31 (2022) 100858.

39. X. Tang, S. Lv, K. Jiang, G. Zhou, X. Liu, Recent development of ionic liquid-based electrolytes in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 542 (2022) 231792.

40. J. Bronowski, CHAPTER 6 - D.C. CONDUCTIVITY, Editor(s): K.J. Rao, Structural Chemistry of Glasses, Elsevier Science Ltd, (2002) 203-261.

41. G. Che, K. B. Jirage, E. R. Fisher, C.s R. Martin, H. Yoneyama, Chemical-Vapor Deposition-Based Template Synthesis of Microtubular TiS₂ Battery Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (1997) 4296.

42. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density, *Materials Research Bulletin*, 15 (1980) 783-789.

43. G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 167-173.

44. P. Kalyani, N. Kalaiselvi, Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 689-703
45. A.R. Armstrong, N. Dupre, A. J. Paterson, C. P. Grey, P. G. Bruce, Combined neutron diffraction, NMR, and electrochemical investigation of the layered-to-spinel transformation in LiMnO_2 , *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 3106-3118.
46. A. V. Ivanishchev, I. A. Bobrikov, I. A. Ivanishcheva, O. Y. Ivanshina, Study of structural and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ electrode at lithium content variation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 821 (2018) 140-151.
47. G. Hu, W. Liu, Z. Peng, K. Du, Y. Cao, Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared from the precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{OOH}$, *Journal of Power Sources*, 198 (2012) 258-263.
48. Z.Q. Wang, M.S. Wu, B. Xu, C.Y. Ouyang, Improving the electrical conductivity and structural stability of the Li_2MnO_3 cathode via P doping, *Journal of Alloys and Compounds*, 658 (2016) 818-823.
49. S. Zhao, K. Yan, J. Zhang, B. Sun, G. Wang, Reaction Mechanisms of Layered Lithium-Rich Cathode Materials for High-Energy Lithium-Ion Batteries, *Angewandte Chemie-International Edition*, 60 (2021) 2208-2220.
50. Y. Terada, Y. Nishiwaki, I. Nakai, F. Nishikawa, Study of Mn dissolution from LiMn_2O_4 spinel electrodes using *in situ* total reflection X-ray fluorescence analysis and fluorescence XAFS technique, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 420-422.
51. S. Choi, and A. Manthiram, Synthesis and Electrochemical Properties of LiCo_2O_4 Spinel Cathodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (2002) A162-A166.
52. Zhu, R., Wang, J. & Li, J. $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ Cathode for Both 3 V and 4 V Lithium-ion Batteries, *Chemical Research in Chinese Universities* 37 (2021) 1031-1043.
53. Y. Liu, G. Liu, H. Xu, Y. H. Zheng, Y. H. Huang, S. Li, J. Li, Low-temperature synthesized $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ -like cathode with hybrid cation- and anion-redox capacities, *Chemical Communications*, 55 (2019) 8118-8121.

54. S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, Electronically Conductive Phospho-olivines as Lithium Storage Electrodes, *Nature Materials*, 1 (2002) 123–128.

55. B. Ellis, W. H. Kan, W. R. M. Makahnouk, L. F. Nazar, Synthesis of Nanocrystals and Morphology Control of Hydrothermally Prepared LiFePO_4 , *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 3248–3254.

56. Tasaduk Ahmad Wani, G. Suresh, A comprehensive review of LiMnPO_4 based cathode materials for lithium-ion batteries: current strategies to improve its performance, *Journal of Energy Storage*, 44, Part B (2021) 103307.

57. N. N. Bramnik, K. Nikolowski, D. M. Trots, H. Ehrenberg, Thermal Stability of LiCoPO_4 Cathodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11 (2008) A89.

58. J. Zhao, I. Zhao, N. Dimov, S. Okada, T. Nishida, Electrochemical and Thermal Properties of NaFeO_2 Cathode for Na-Ion Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 160(5) (2013) A3077-A3081.

59. A. K. Rai, L. T. Anh, J. Gim, V. Mathew, J. Kim, Electrochemical properties of Na_xCoO_2 ($x \sim 0.71$) cathode for rechargeable sodium-ion batteries, *Ceramics International*, 40, 1, Part B (2014) 2411-2417.

60. K. Kubota, M. Miyazaki, E. J. Kim, H. Yoshida, P. Barpanda, S. Komaba, Structural change induced by electrochemical sodium extraction from layered $\text{O}^3\text{-NaMnO}_2$, *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (2021) 26810-26819.

61. F. Wang, N. Zhang, X. Zhao, L. Wang, J. Zhang, T. Wang, F. Liu, Y. Liu, L.Z. Fan, Realizing a High-Performance Na-Storage Cathode by Tailoring Ultrasmall $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ Nanoparticles with Facilitated Reaction Kinetics, *Advanced Science*, 6 (13) (2019) 1900649.

62. N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand, J.-M. Tarascon, Ionothermal Synthesis of Sodium-Based Fluorophosphate Cathode Materials, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) A993-A999.

63. M. Law, P. Balaya, NaVPO₄F with high cycling stability as a promising cathode for sodium-ion battery, *Energy Storage Materials*, 10 (2018) 102-113.

64. Ze Yang, Guolong Li, Jingying Sun, Lixin Xie, Yan Jiang, Yunhui Huang, Shuo Chen, High performance cathode material based on Na₃V₂(PO₄)₂F₃ and Na₃V₂(PO₄)₃ for sodium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 25 (2020) 724-730.

65. Pianta, N., Locatelli, D. & Ruffo, R. Cycling properties of Na₃V₂(PO₄)₂F₃ as positive material for sodium-ion batteries, *Ionics*, 27 (2021) 1853-1860.

66. Y. Zhu, Y. Xu, Y. Liu, C. Luo and C. Wang, Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO₄ in sodium-ion batteries and olivine LiFePO₄ in lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 5 (2013) 780-787.

67. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 11636-11682.

68. H. Zhang, Y. Yang, H. Xu, L. Wang, X. Lu, X. He, Li₄Ti₅O₁₂ spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries, *InfoMat*, 4 (2022) e12228.

69. N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today*, 18 (2015) 252-264.

70. M. Wu, W. Ni, J. Hu, J. Ma, NASICON-Structured NaTi₂(PO₄)₃ for Sustainable Energy Storage, *Nano-Micro Letters*, 11 (2019) 44.

71. Y. Jiang, L. C. Zeng, J. Q. Wang, W. H. Li, F. S. Pan, Y. Yu, A Carbon Coated NASICON Structure Material Embedded in Porous Carbon Enabling Superior Sodium Storage Performance: NaTi₂(PO₄)₃ as An Example, *Nanoscale*, 35 (2015) 14723-14729.

72. C. Wu, P. Kopold, Y. L. Ding, P. A. Aken, J. Maier, Y. Yu, Synthesizing Porous NaTi₂(PO₄)₃ Nanoparticles Embedded in 3D Graphene Networks for High-Rate and Long Cycle-Life Sodium Electrodes, *ACS Nano*, 6 (2015) 6610-6618.

73. G. Pang, P. Nie, C. Z. Yuan, L. F. Shen, X. G. Zhang, H. S. Li, C. L. Zhang, Mesoporous $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CMK-3}$ Nanohybrid as Anode for Long-Life Na-Ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 48 (2014) 20659-20666.

74. D. Wang, Q. Liu, C. Chen, M. Li, X. Meng, X. Bie, Y. Wei, Y. Huang, F. Du, C. Wang, G. Chen, NASICON-Structured $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3@C$ Nanocomposite as the Low Operation Voltage Anode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 2238-2246.

75. X. Chen, Y. Zhang, The main problems and solutions in practical application of anode materials for sodium ion batteries and the latest research progress, *International Journal of Energy Research*, 44 (2021) 9753-9779.

76. P. Senguttuvan, G. Rouse, V. Seznec, J-M Tarascon, M. R. Palacín, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries, *Chemistry of Materials*, 23, 18 (2011) 4109-4111.

77. L. F. Garay-Rodríguez, L. M. Torres-Martínez, H. Yoshida, I. Juarez, Simultaneous CO_2 Photo-Reduction and Water Splitting Over $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Deposited with Co and Cu Oxide Cocatalysts, *Topics in Catalysis*, 65 (2022) 1191-1208.

78. R. Dominko, E. Baudrin, P. Umek, D. Arcon, M. Gaberscek, J. Jamnik, Reversible lithium insertion into $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ structure, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 673-677.

79. A. Rudola, K. Saravanan, S. Devaraj, H. Gong, P. Balaya, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$: a potential anode for grid-storage sodium-ion batteries, *Chemical Communications*, 49 (2013) 7451-7453.

80. J. C. Perez-Flores, A. Kuhn, F. García-Alvarado, Synthesis, structure and electrochemical Li insertion behaviour of $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ with the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ tunnel-structure, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 1378-1385.

81. V. Aravindan, Y-S. Lee, R. Yazami, S. Madhavi, TiO_2 polymorphs in 'rocking-chair' Li-ion batteries, *Materials Today*, 18 (2015) 345-351.

82. Y. Katsuta, R. Akahane, K. Yahagi, Electrical Properties of Rutile (TiO₂) Thin Film, *Japanese Journal of Applied Physics*, 10 (1971) 976.
83. W. J. H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E. M. Kelder, F. M. Mulder, Impact of Nanosizing on Lithiated Rutile TiO₂, *Chemistry of Materials*, 20 (9) (2008) 2949-2955.
84. J. Jamnik, J. Maier, Nanocrystallinity effects in lithium battery materials Aspects of nano-ionics. Part V, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 5215-5220.
85. H.-G Jung, C.S. Yoon, J. Prakash, Y.-K. Sun, Mesoporous anatase TiO₂ with high surface area and controllable pore size by F⁻-ion doping: Applications for high-power Li-ion battery anode. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 21258-21263.
86. W. Luo, J. Blanchard, D. Tonelli, A. Taleb, Synthesis of TiO₂ Nanobelt bundles decorated with tio₂ nanoparticles and aggregates and their use as anode materials for lithium-ion batteries. *Micromachines*, 14 (2023) 243.
87. X. Yang, C. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, X. Jia, J. Chen, X. Ji, Anatase TiO₂ nanocubes for fast and durable sodium ion battery anodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 8800-8807.
88. Y. Ren, Z. Liu, F. Pourpoint, A. R. Armstrong, C.P. Grey, P. G. Bruce, Nanoparticulate TiO₂(B): An anode for lithium-ion batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 2164-2167.
89. L. Wu, D. Bresser, D. Buchholz, S. Passerini, NanocrystallineTiO₂(B) as Anode Material for Sodium-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) A3052-A3058.
90. A. Kuhn, R. Amandi, F. García-Alvarado, Electrochemical lithium insertion in TiO₂ with the ramsdellite structure, *Journal of Power Sources*, 92 (2001) 221-227.
91. P. Díaz-Carrasco, A. Duarte-Cárdenas, A. Kuhn, F. García-Alvarado, Understanding the high performance of nanosized rutile TiO₂ anode for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 515 (2021) 230632.

92. Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier, High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂, *Advanced Materials*, 18 (2006) 1421-1426.

93. E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J. P. Jolivet, L. Dupont, J. M. Tarascon, Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO₂ at room temperature, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 337-342.

94. C. K. Christensen, M. A. H. Mamakhel, A. R. Balakrishna, B. B. Iversen, Y.-M. Chiang, D. B. Ravnsbæk, Order-disorder transition in nano-rutile TiO₂ anodes: a high capacity low-volume change Li-ion battery material, *Nanoscale*, 11 (2019) 12347-12357.

95. D. Wang, D. Choi, Z. Yang, V. V. Viswanathan, Z. Nie, C. Wang, Y. Song, J.-G. Zhang and J. Liu, Synthesis and Li-Ion Insertion Properties of Highly Crystalline Mesoporous Rutile TiO₂, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 3435-3442.

96. P. Kubiak, M. Pfanzelt, J. Geserick, U. Hörmann, N. Hüsing, U. Kaiser, M. Wohlfahrt-Mehrens, Electrochemical evaluation of rutile TiO₂ nanoparticles as negative electrode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 1099-1104.

97. D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, J. Cho, Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 818-837.

98. J. S. Chen, X. W. Lou, The superior lithium storage capabilities of ultra-fine rutile TiO₂ nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 2905-2908.

99. G.-N. Zhu, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6652-6667.

100. Z. Hong, M. Wei, T. Lan, G. Cao, Self-assembled nanoporous rutile TiO₂ mesocrystals with tunable morphologies for high rate lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 1 (3) (2012) 466-471.

101. Z. Hong, J. Hong, C. Xie, Z. Huang, M. Wei, Hierarchical rutile TiO₂ with mesocrystalline structure for Li-ion and Na-ion storage, *Electrochimica Acta*, 202 (2016) 203-208.
102. D. Wang, Z. Shan, R. Na, W. Huang, J. Tian, Solvothermal synthesis of hedgehog-like mesoporous rutile TiO₂ with improved lithium storage properties, *Journal of Power Sources*, 337 (2017) 11-17.
103. R. Gao, Z. Jiao, Y. Wang, L. Xu, S. Xia, H. Zhang, Eco-friendly synthesis of rutile TiO₂ nanostructures with controlled morphology for efficient lithium-ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, 304 (2016) 156-164.
104. D. McNulty, E. Carroll and C. O'Dwyer, Rutile TiO₂ Inverse Opal Anodes for Li-Ion Batteries with Long Cycle Life, High-Rate Capability, and High Structural Stability, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1602291.
105. T-Y Lee, C-Y Lee, H-T Chiu, Vapor-Solid Reaction Growth of Rutile TiO₂ Nanorods and Nanowires for Li-Ion-Battery Electrodes, *ACS Omega*, 4 (2019)16217-16225.
106. R. B. Ambade, K. H. Koh, S. B. Ambade, W. Eom, S. H. Noh, Ch. M. Koo, S. H. Kim, T. H. Han, Kinetically controlled low-temperature solution-processed mesoporous rutile TiO₂ for high performance lithium-ion batteries, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 80 (2019) 667-676.
107. Z. Hao, M. Tian, Y. Ren, W. Dai, M. Wang, W. Chena, G. Q. Xu, 3D-Assembled rutile TiO₂ spheres with c-channels for efficient lithium-ion storage, *Nanoscale*, 13 (2020) 11104-11111.
108. H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi, N. Takamori, S-I Izaki, N. Morimoto, K. Yamanaka, K. Kobayashi, H. Sakaguchi, Spindle Single-Crystalline Rutile TiO₂ with Excellent Cyclability for Low-Cost Li-Storage Materials, *ACS Materials Letters*, 3 (2021) 372-378.
109. Z. Hong, K. Zhou, J. Zhang, Z. Huang, M. Wei, Facile synthesis of rutile TiO₂ mesocrystals with enhanced sodium storage properties, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (33) (2015) 17412-17416.

110. H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, Nb-doped rutile TiO₂: a potential anode material for Na-ion battery, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 6567-6573.
111. Y. Zhang, X. Pu, Y. Yang, Y. Zhu, H. Hou, M. Jing, X. Yang, J. Chen, X. Ji, An Electrochemical Investigation of Rutile TiO₂ Microspheres Anchored by Nanoneedle Clusters for its Sodium Storage, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 15764-15770.
112. X. Gu, L. Li, Y. Wang, P. Dai, H. Wang, X. Zhao, Hierarchical tubular structures constructed from rutile TiO₂ nanorods with superior sodium storage properties, *Electrochimica Acta*, 211 (2016) 77-82.
113. Y. Zhang, C. W. Foster, C. E. Banks, L. Shao, H. Hou, G. Zou, J. Chen, Z. Huang, X. Ji, Graphene-rich wrapped petal-like rutile TiO₂ tuned by carbon dots for high-performance sodium storage, *Advanced Materials*, 28(42) (2016) 9391-9399.
114. H. He, D. Sun, Q. Zhang, F. Fu, Y. Tang, J. Guo, M. Shao, H. Wang, Iron-doped cauliflower-like rutile TiO₂ with superior sodium storage properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 6093-6103.
115. H. Usui, Y. o Domi, S. Ohnishi, H. Sakaguchi, Single-crystalline Nb-doped rutile TiO₂ nanoparticles as anode materials for Na-ion batteries, *ACS Applied Nano Materials*, 2 (2019) 5360-5364.
116. C. Wang, J. Zhang, X. Wang, C. Lin, X. S. Zhao, Hollow rutile cuboid arrays grown on carbon fiber cloth as a flexible electrode for sodium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 2002629.
117. M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani, Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of hollandite-type K_{0.008}TiO₂, *Solid State Ionics*, 225 (2012) 502-505.
118. M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani, Lithium insertion and extraction properties of hollandite-type K_xTiO₂ with different K content in the tunnel space, *Solid State Ionics*, 243 (2013) 22-29.
119. O. A. Drozhzhin, V. V. Grigoriev, A. M. Alekseeva, S. V. Ryazantsev, O. A. Tyablikov, D. Chernyshov, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, Phase Transformations and Charge Ordering during Li⁺

Intercalation into Hollandite-Type TiO_2 Studied by Operando Synchrotron X-ray Powder Diffraction, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 9 (2020) 743-748.

120. Q. Zhang, Y. Wei, H. Yang, D. Su, Y. Ma, H. Li, T. Zhai, Tunnel-Structured K_xTiO_2 Nanorods by *in situ* Carbothermal Reduction as a Long Cycle and High Rate Anode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (2017) 7009-7016.

121. J. C. Perez-Flores, C. Baehtz, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, Hollandite-type TiO_2 : a new negative electrode material for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 1825-1833.

122. A. Duarte-Cárdenas, P. Díaz-Carrasco, A. Kuhn, A. Basa, F. García-Alvarado, Deepening into the charge storage mechanisms and electrochemical performance of TiO_2 hollandite for sodium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 427 (2022) 140872.

Capítulo 2: Motivación, Hipótesis Y Objetivos

El trabajo de investigación de esta tesis doctoral se sitúan dentro de la CEU Escuela Internacional de Doctorado, CEINDO, en la línea de investigación “Tecnologías electrónicas y electroquímicas en salud y medio ambiente” desarrollada por el grupo de Química del Estado Sólido y de los Materiales (ESYMAT) de la Universidad CEU San Pablo, cuya finalidad está dirigida al desarrollo y optimización de la tecnología empleada en sistemas de almacenamiento de energía que tengan un impacto positivo, tanto mejorando la calidad de vida humana como su entorno.

La *motivación* de esta tesis doctoral es la de buscar nuevos materiales que contribuyan al desarrollo de los sistemas de almacenamiento de energía que puedan suplir las limitaciones de las fuentes de energía renovables. Las baterías recargables como sistemas de almacenamiento electroquímico poseen características que las hacen altamente apropiadas para una muy amplia gama de aplicaciones móviles y estacionarias. Debido a las excelentes características para el almacenamiento de electricidad, las baterías de ion-Li han sido, desde su comercialización en 1991 por Sony Corporation ^[1], la tecnología predominante en el mercado de las baterías. En la actualidad las baterías de ion-Li son capaces de satisfacer la creciente demanda de sistemas de almacenamiento de energía para vehículos eléctricos híbridos (HEV), vehículos eléctricos (EV), así como de energías renovables. Sin embargo, es necesario mejorar la tecnología existente en términos de seguridad, densidad de energía y potencia. Más recientemente, las baterías de ion-Na están recibiendo creciente atención, convirtiéndose en una posible alternativa a la tecnología de ion-Li para aplicaciones de almacenamiento de energía estacionarias a gran escala, debido al menor coste de sodio, a la abundancia de sodio prácticamente inagotable y una distribución geográfica mucho más uniforme que el litio ^[2]. Aunque sodio y litio exhiben propiedades químicas similares, la tecnología de litio no es directamente transferible a la de sodio. Por ello, la búsqueda de nuevos materiales apropiados para baterías de ion sodio es de gran interés científico y tecnológico.

Como ya se ha explicado en el capítulo anterior, la química de las baterías de ion metálico se fundamenta en reacciones de intercalación reversible entre

un ion litio o sodio (huésped) y una estructura sólida que actúa como anfitriona. En las últimas décadas la mayoría de los estudios relacionados con la Química de Intercalación [3-6] se han enfocado en óxidos de metales de transición, por diferentes motivos:

- Presentan estructuras inorgánicas estables, laminares o abiertas, con sitios vacantes interconectados susceptibles de ser ocupados durante la reacción de inserción de litio/sodio.

- Poseen metales de transición en altos estados de oxidación susceptibles de ser reducidos durante la reacción de inserción.

- Exhiben en ocasiones conductividad mixta (electrónica e iónica), lo que permite minimizar efectos de polarización y soportar altas densidades de corriente.

- La reacción de intercalación debería ir acompañada de un pequeño cambio de volumen relacionado con un bajo estrés interno del material, que es ventajoso para unas buenas prestaciones electroquímicas.

En el grupo ESYMAT se han investigado intensamente diversos compuestos basados en titanio en relación con su uso como electrodos negativos debido a su abundancia en la corteza terrestre (0.66%) [2], lo que se traduce en menor coste económico, una baja o nula toxicidad lo que supone ser más respetuoso con el medioambiente, y su estabilidad estructural, que se une a sus buenas prestaciones electroquímicas para la inserción de iones de litio [7]. Por todos los motivos anteriores, los materiales de intercalación basados en titanio pueden figurar también entre los más atractivos para baterías de ion-Na. El par redox Ti^{4+}/Ti^{3+} ha sido ampliamente explorado en los ánodos de la batería de ion-Li y exhibe un voltaje de inserción de alrededor de 1.5 V vs. Li^+/Li [7]. En las baterías de ion-Na, el potencial redox Ti^{4+}/Ti^{3+} normalmente varía entre 0.5 y 1.0 V vs. Na^+/Na , potencial de trabajo relativamente bajo, pero suficientemente alto para garantizar seguridad durante el ciclado de la batería [8, 9].

La variedad de estructuras y polimorfos que presenta el TiO_2 aumenta las posibilidades de su uso como electrodo negativo en baterías recargables. El TiO_2 intercala teóricamente hasta 1 ion Li^+ por fórmula unidad con una capacidad teórica de 336 mAhg^{-1} . Por otra parte, la capacidad de intercalación para sodio es generalmente mucho más baja, aproximadamente 0.5 iones Na^+ por fórmula unidad, lo que da lugar a una capacidad de 175 mAhg^{-1} . Sin embargo, el comportamiento electroquímico difiere de un polimorfo a otro debido a limitaciones cinéticas y a la baja conductividad eléctrica que presenta el TiO_2 . De esta forma, mientras que el comportamiento electroquímico frente a Li del TiO_2 rutilo con un tamaño de partícula de 300 nm es muy pobre, el TiO_2 rutilo con un tamaño de partícula de 15 nm presenta una capacidad de 200 mAhg^{-1} [10].

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la síntesis y caracterización (estructural, microestructural, eléctrica, electroquímica) de diferentes politipos de TiO_2 nanoestructurado. Las prestaciones electroquímicas de estos óxidos de titanio como electrodo negativo serán evaluadas en pilas recargables de litio y de sodio, respectivamente. Un conocimiento profundo de la cristalografía del electrodo y su idoneidad para las reacciones de intercalación es de particular importancia. La comprensión de las propiedades cristalinas de la red anfitrión permite extraer conclusiones sobre el comportamiento de transporte del ion huésped almacenado y, por lo tanto, sobre las propiedades electroquímicas de un material de electrodo determinado.

Hipótesis 1: Los óxidos de titanio ya son objeto de estudio como electrodo negativo en baterías recargables. El TiO_2 hollandita tiene una estructura con canales donde el mecanismo de inserción puede tener lugar y permitir la entrada de los iones Na^+ .

Objetivo 1: A partir de la hipótesis 1, se planteó el objetivo de obtener un $\text{TiO}_2(\text{H})$ con los canales de su estructura completamente libres de iones K^+ que permitan una máxima inserción de iones Na^+ . Tras su obtención, se estudiarán sus propiedades electroquímicas como electrodo negativo frente a sodio metal. Además de un detallado estudio estructural y morfológico.

Hipótesis 2: La síntesis de TiO_2 rutilo con una morfología adecuada podría mejorar las prestaciones electroquímicas en baterías de litio.

Objetivo 2: Se plantea el objetivo de diseñar un método de síntesis reproducible y escalable que permita la obtención de un dióxido de titanio con estructura rutilo y nanoparticulado. Tras un extenso estudio de la estructura y la morfología de las partículas de TiO_2 , este será sometido a un detallado estudio de sus propiedades electroquímicas como electrodo negativo frente a litio metal.

Hipótesis 3: El TiO_2 rutilo podría ser usado como material activo en electrodos de baterías de sodio, de forma similar que en las baterías de litio.

Objetivo 3: Se plantea el objetivo de estudiar las propiedades electroquímicas como electrodo negativo frente a sodio metal.

Referencias

1. T. Nagaura, K. Tozawa, Lithium ion rechargeable battery, *Progress in Batteries and Solar Cells*, 9 (1990) 209-213.
2. W. M. Haynes, Abundance of elements in the earth's crust and in the sea, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th edition, Boca Raton (2016), ISBN: 9781315380476.
3. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Materials Research Bulletin*, 15 (1980) 783-789.
4. M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough, P. Groves, Synthesis and structural characterization of the normal spinel $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$, *Materials Research Bulletin*, 20 (1985) 1137-1146.
5. M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, Lithium insertion into manganese spinels, *Materials Research Bulletin*, 18 (1983) 461-472.
6. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, S. Colson, The Spinel Phase of LiMn_2O_4 as a Cathode in Secondary Lithium Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 138 (1991) 2859.
7. G-N Zhu, Y-G Wang, Y-Y Xia, Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6652-6667.
8. M. A. Muñoz-Márquez, D. Saurel, J. L. Gómez-Cámer, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, T. Rojo, Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1700463.
9. S. Guo, J. Yi, Y. Sun, H. Zhou, Recent advances in titanium-based electrode materials for stationary sodium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 9 (2016) 2978-3006.
10. Hasa, J. Hassoun, S. Passerini, Nanostructured Na-ion and Li-ion anodes for battery application: A comparative overview, *Nano Research*, 10 (2017) 3942-3969.

Capítulo 3: Metodología Y Técnicas Experimentales

En este capítulo se explican los métodos de síntesis empleados para obtener los materiales objeto de estudio, incluyendo detalles sobre las condiciones de cada síntesis. Se detallan las técnicas utilizadas en la caracterización estructural, morfológica, electroquímica y eléctrica, junto con una descripción de la preparación de las muestras para tal fin.

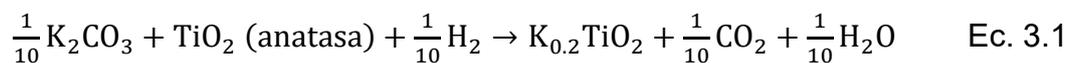
1. Métodos de síntesis

En este apartado se enumeran los métodos de síntesis empleados para obtener los materiales estudiados, además de las modificaciones realizadas para su optimización.

1.1. Síntesis por el método cerámico o en estado sólido: obtención del bronce $K_{0.2}TiO_2$ (KTO)

El método cerámico consiste en una reacción en estado sólido en la que se ponen en contacto los reactivos, generalmente óxidos o precursores de óxidos, previamente mezclados que, posteriormente, se calientan a temperaturas suficientemente altas para favorecer la interdifusión entre los reactivos [1].

Para la síntesis del bronce $K_{0.20}TiO_2$ (Fig. 3.1) se ha seguido el procedimiento descrito por Noailles *et al.* [2] que consiste en la mezcla de TiO_2 (anatasa) (Merck, 99.8%) y K_2CO_3 (Merck, 99.9%) en la proporción estequiométrica indicada en la ecuación 3.1. Para obtener una distribución de los reactivos lo más homogénea posible, la mezcla se somete a una molienda previa usando un molino planetario de bolas (modelo Fritsch Pulverisette 7) a 200 rpm durante 1 h.



A continuación, la mezcla se somete a un tratamiento térmico en un horno tubular a una temperatura de 950 °C durante 10 h bajo una corriente de Ar/H₂ (95:5). Para evitar la formación de fases secundarias, el producto de reacción se somete a un segundo tratamiento térmico (“recocido”) empleando idénticas condiciones. El producto sólido obtenido es de color azul oscuro. Este

producto se va a usar para la síntesis de otros dos materiales objeto de estudio en esta memoria, mediante reacciones de extracción de ion potasio oxidativa en condiciones ácidas.

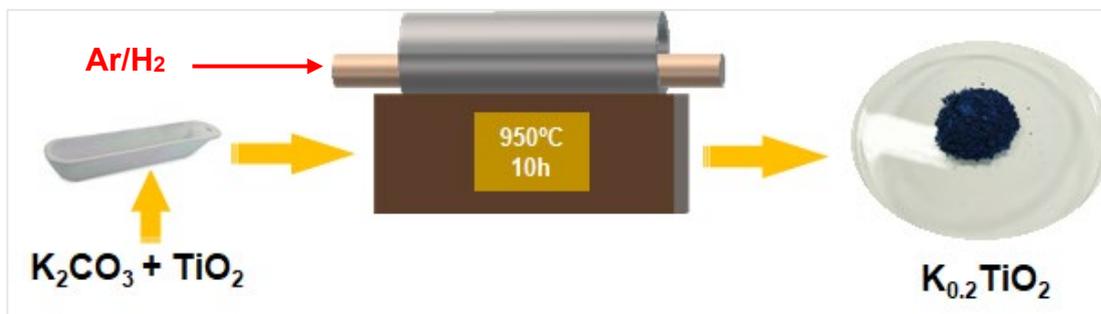


Fig. 3.1. Diagrama esquemático que muestra los pasos para la obtención del bronce $K_{0.20}TiO_2$.

1.2. Extracción de K^+ en medio ácido del $K_{0.20}TiO_2$ (KTO)

El bronce $K_{0.20}TiO_2$ presenta estructura tipo hollandita con canales abiertos ocupados por los iones K^+ . Mediante extracción completa de los iones K^+ del $K_{0.20}TiO_2$ se obtiene el TiO_2 hollandita completamente libre de iones K^+ , por lo que se verá favorecida la inserción de iones Li^+ y Na^+ en los canales inicialmente ocupados por los iones K^+ . Una forma de extraer el K^+ es sometiendo el bronce KTO a una oxidación en medio de ácido fuerte. A continuación, se describen dos formas de extracción de K^+ , ambos en medio acuoso. En primer lugar, se usó una mezcla de HNO_3 y HCl en proporción 1:3 (v/v) ("agua regia"); en segundo lugar, una mezcla de H_2O_2 y H_2SO_4 en proporción 2:1 (v/v). Para favorecer la extracción de K^+ , el bronce KTO es previamente sometido a una molienda mecánica a 250 rpm durante 1 h con objeto de reducir el tamaño de partícula usando el molino planetario de bolas.

1.2.1. Obtención de TiO_2 hollandita ($TiO_2(H)$)

Para obtener el TiO_2 hollandita completamente libre de K^+ , se ha seguido el procedimiento descrito por Latroche *et al.* [3]. Para ello se mezclan 2 g de bronce KTO con 4 mL de H_2O_2 y 2 mL de H_2SO_4 (Fig. 3.2). Este último se añade gota a gota para evitar proyecciones violentas. Inmediatamente

después, el color de la disolución pasa de incolora a naranja, mientras que el sólido cambia de azul oscuro a blanco. La mezcla se calienta a 80 °C durante 24 h bajo vigorosa agitación. El producto de la reacción se lava repetidamente con agua miliQ para retirar el exceso de mezcla oxidante hasta alcanzar un pH de 5-6 y, finalmente, se seca a 60 °C durante 15 h. Se observa una disolución parcial del bronce, que justifica el bajo rendimiento de la reacción (17-20 %), obteniéndose entre 300 y 400 mg de producto final, $\text{TiO}_2(\text{H})$. El sólido presenta un color blanco con una leve tonalidad grisácea.

Para la obtención del $\text{K}_{0.030}\text{TiO}_2$ con estructura hollandita se tratan 0.4 g de KTO con 1 mL de disolución de HNO_3 y HCl en una proporción 1:3 (v/v) (“agua regia”) bajo agitación durante 10 h a una temperatura de 80 °C [4]. Al finalizar la reacción, se neutraliza con repetidos lavados de agua miliQ hasta conseguir un pH de 5-6 y se separa el sólido del líquido mediante centrifugación, para finalmente secarlo a 60 °C durante 15 h. El sólido resultante presenta una tonalidad azul más clara que el bronce KTO. Este producto ($\text{K}_{0.030}\text{TiO}_2$) se empleará para comparar la influencia en el comportamiento electroquímico de la estructura hollandita en función de la cantidad de K^+ que alberguen sus canales.

1.2.2. Obtención de TiO_2 nano-rutilo ($\text{TiO}_2\text{-r}$)

En la preparación de TiO_2 nano-rutilo se mezclan en un matraz de fondo redondo 0.4 g de bronce KTO con 1 mL de disolución de HNO_3 y HCl en una proporción 1:3 (v/v), según la síntesis seguida por Pérez-Flores *et al.* [4], pero calentando la mezcla a 80 °C con vigorosa agitación durante 48 h y realizando hasta 6 adiciones extra de 1 mL de agua regia durante el tiempo de reacción. Tras finalizar la reacción, el producto final se lava repetidamente con agua miliQ, separando el sólido mediante centrifugación del sobrenadante hasta alcanzar un pH de 5-6 y, por último, el producto se seca a 60 °C. El sólido resultante de color blanco consiste en un polvo muy finamente dispersado.

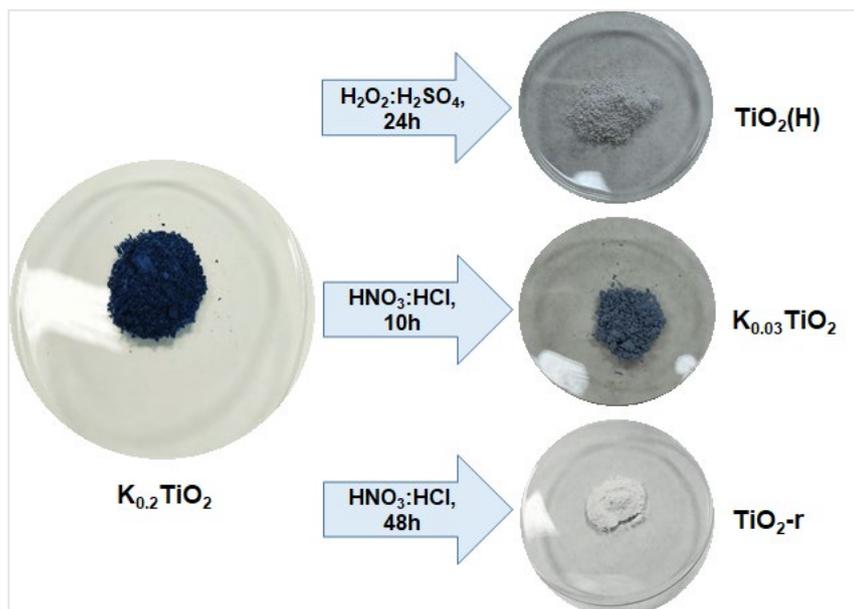


Fig. 3.2. Diagrama esquemático donde se describen las condiciones de extracción del K^+ para la obtención de (orden descendente) TiO_2 hollandita, $K_{0.03}TiO_2$ hollandita y TiO_2 nano-rutilo.

2. Caracterización estructural y morfológica

Se realiza el estudio estructural utilizando las técnicas de difracción de rayos X y difracción de electrones de área seleccionada (SAED), además de adsorción-desorción de nitrógeno (método BET). La morfología se estudia mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (HRTEM y TEM).

2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada en la caracterización estructural de compuestos cristalinos, además de la identificación de las fases y el análisis cuantitativo de dichas fases. Esta técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de rayos X con una energía cuya longitud de onda mide apenas unos pocos angstroms (0.5-2.5 Å). Cuando los rayos X atraviesan una estructura cristalina, estos son difractados por las diversas capas atómicas (Fig. 3.3). Los rayos difractados están sujetos a interferencias constructivas o destructivas. Una interferencia constructiva ocurre cuando se suman los efectos de dos ondas “en fase” y

satisface la *ley de Bragg*. Si θ es el ángulo de incidencia de los rayos X en una estructura cristalina que tiene una distancia entre planos de d , entonces la longitud de onda λ de los rayos X difractados se calcula como:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde n es el orden de difracción, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre planos y θ es el ángulo que forma el haz incidente con el plano de reflexión.

Las interferencias constructivas dan lugar a un difractograma que representa la relación de intensidad del haz difractado frente al ángulo de incidencia. Los difractogramas obtenidos son característicos de cada sustancia, ya que depende principalmente de la distancia interplanar, aunque la intensidad pueda variar en función de cómo haya sido preparada la muestra y de las variables instrumentales [5].

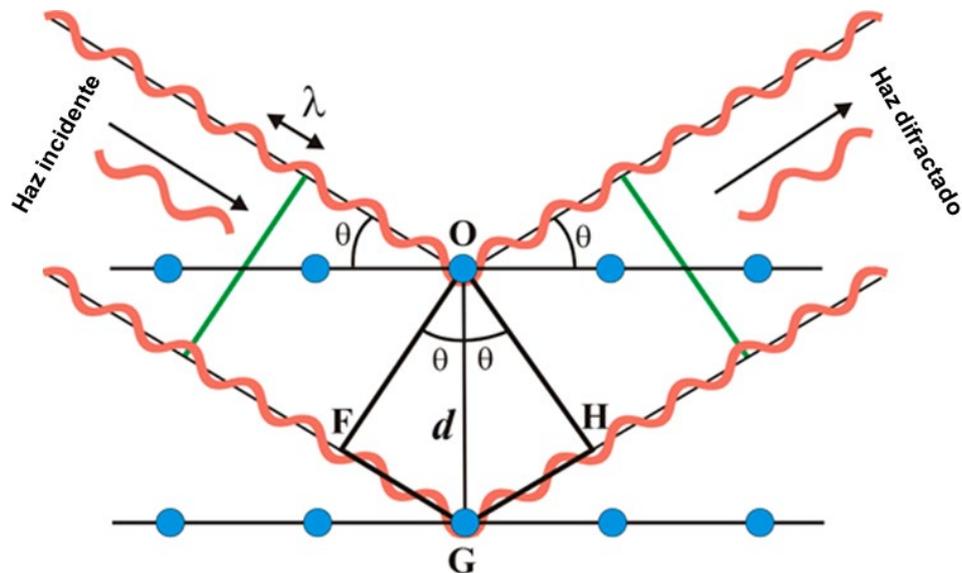


Fig. 3.3. Representación básica del funcionamiento de un difractómetro de rayos X.

Las medidas de DRX convencional incluidas en esta memoria de tesis doctoral fueron llevadas a cabo por medio de un difractómetro de alta resolución Bruker D8 Advanced, como el que se ve en la Fig. 3.4, equipado con un detector sensible a la posición (PSD) LynxEye, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda\alpha_2 = 1.54439 \text{ \AA}$), servicio prestado por el SAI (Servicio de Apoyo a la Investigación) de difracción de rayos X de la Universidad CEU San Pablo.



Fig. 3.4. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advanced.

A partir de los difractogramas se puede obtener información estructural sobre el grupo espacial, parámetros reticulares y sobre las posiciones atómicas dentro de la estructura. Esto se puede conseguir empleando el método Rietveld para ajustar un modelo teórico a un patrón experimental usando un método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican el avance de este y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto o no, por lo que es

importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así se puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y, además, cuando se puede dar por terminado el refinamiento:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 3.3}$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 3.4}$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |y_{i(obs)} - y_{i(calc)}|}{\sum y_{i(obs)}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

$$X^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad \text{Ec. 3.6}$$

La Ec. 3.3 corresponde con el factor de perfil ponderado, donde $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i ; $y_{i(calc)}$ es la intensidad calculada en el punto i ; W_i es el peso asignado.

La Ec. 3.4 describe el valor esperado, donde N es el número de datos observados; P el número de parámetros a refinar; W_i es el peso asignado y $y_{i(obs)}$ es la intensidad observada en el paso i

La Ec. 3.5 es la ecuación que describe el factor de Bragg, donde $y_{i(obs)}$ la intensidad experimental en la reflexión i , e $y_{i(calc)}$ la intensidad calculada en la reflexión i . Los refinamientos Rietveld recogidos en esta memoria se han realizado con el paquete de programas Fullprof.

Las medidas de difracción de rayos X *in situ* se han realizado utilizando el mismo difractor equipado con una celda electroquímica comercial tipo Leriche ^[6] (Fig. 3.5) y un ciclador adecuado para estas medidas en "tiempo real" en las cuales se puede obtener información de la evolución estructural de los electrodos durante la descarga-carga de la celda *in situ*. El experimento de descarga-carga se realizó a C/50 (1 ion Na⁺ intercalado en TiO₂(H) en 50 h) en el intervalo de voltaje de 3.0-0.01 V frente a Na⁺/Na. Se usó una fina lámina circular de berilio que actúa como colector de corriente del electrodo positivo y como ventana transparente a los rayos X. Se

recogieron patrones de difracción en el intervalo $10-80^\circ 2\theta$ a lo largo de un ciclo electroquímico completo. El tiempo de adquisición de datos fue de 30 min por patrón. Los patrones de difracción de rayos X *operando* se analizaron con ajuste de perfil (o de LeBail) utilizando el software Fullprof.

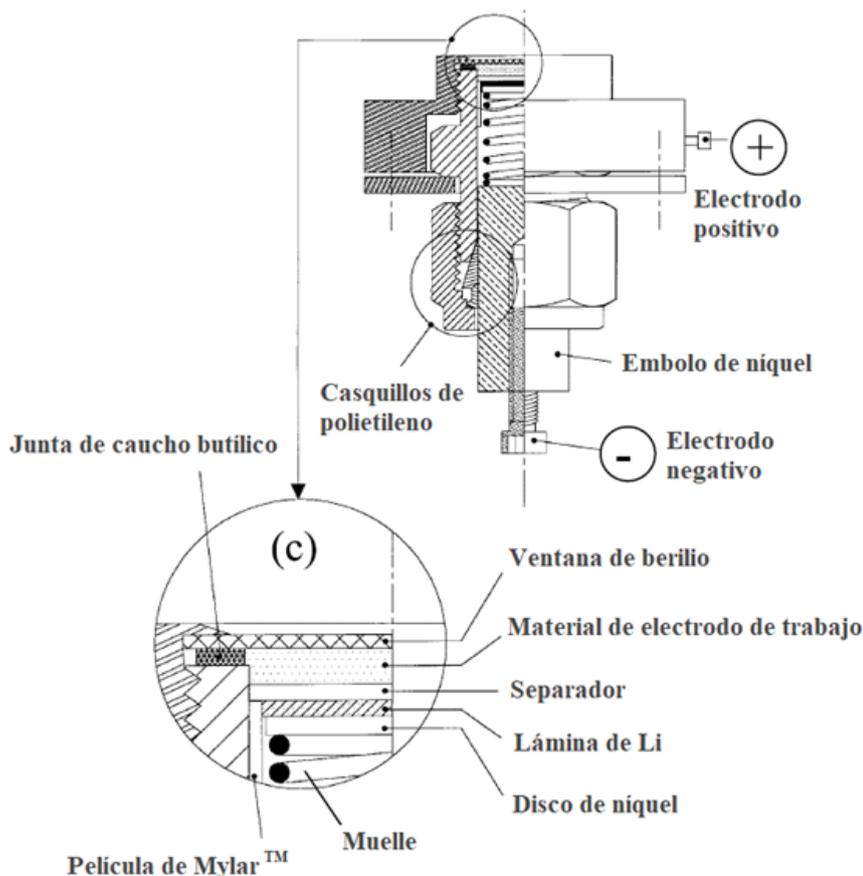


Fig. 3.6. Corte transversal de una celda para realizar experimentos de difracción de rayos X *in situ* [7].

2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es la técnica de obtención de imágenes que se basa en la emisión de electrones, cuya energía abarca el rango de 80-300 keV, y de la interacción que tienen estos con la materia donde inciden. De esta interacción, los electrones pueden ser transmitidos, dispersados o se pueden producir otros fenómenos como la emisión de electrones secundarios, emisión de luz o rayos X, entre otros [8,9].

La microscopía electrónica de transmisión consiste en emitir un haz de electrones que viajan a través del microscopio y se focalizan sobre la muestra gracias a una lente electromagnética. Este haz atraviesa la muestra, parte de los electrones se dispersan o golpean la pantalla fluorescente [8]. Para este trabajo se han empleado dos microscopios electrónicos de transmisión: un FEI Tecnai T20 G2 X-Twin 200 kV (Fig. 3.6) de la Universidad de Białystok, Polonia y un JEOL 2100 JEM, que utiliza un voltaje de aceleración de 200 kV, ubicado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Madrid.

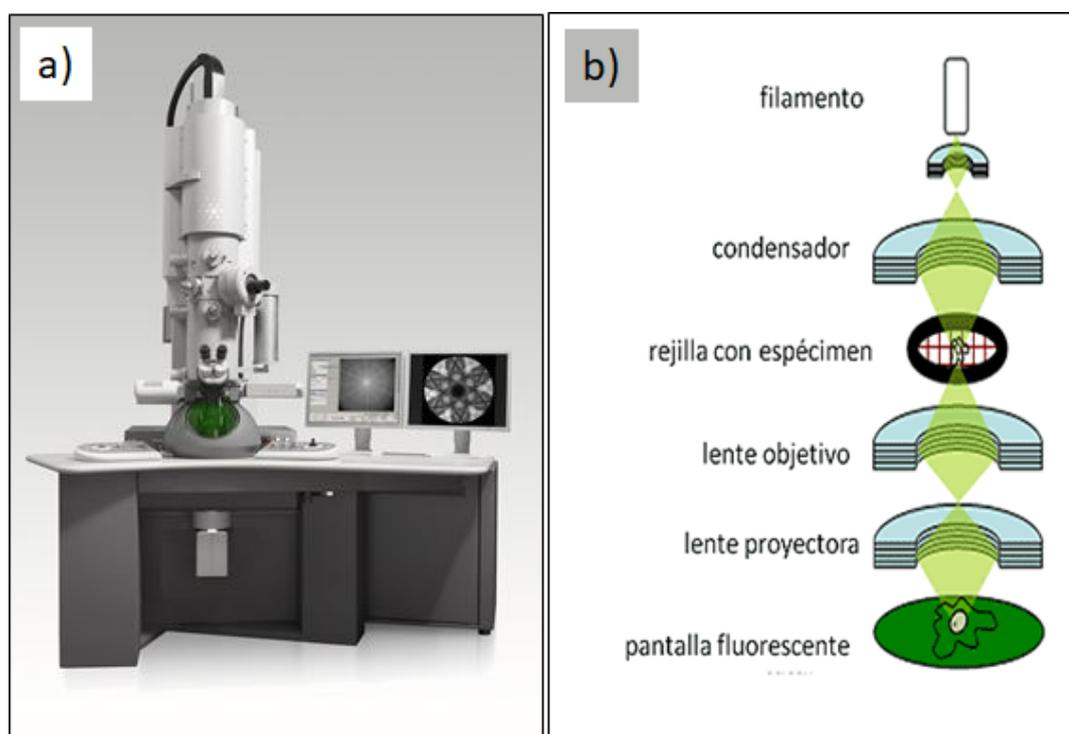


Fig. 3.7. a) Microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai T20 G2 X-Twin y b) esquema del funcionamiento y partes internas del microscopio.

2.3. Difracción de Electrones de Área Seleccionada (SAED)

Al usar el microscopio de transmisión de electrones también se aprovecha la interacción del haz de electrones con la materia. Cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra cristalina, se obtiene una serie de haces difractados que, al ser detectados, forman un patrón de difracción. Cada átomo en el cristal dispersa el haz, pero solo los haces dispersados en fase, es decir que satisfacen la ley de Bragg, se reforzarán y

se proyectarán en el patrón como los puntos más brillantes. La difracción de electrones es una técnica complementaria a la difracción de rayos X, dado que con ella también se obtiene información cristalográfica de la muestra. Una marcada diferencia entre ambas técnicas está en que la SAED se aplica sobre un único cristal y se emplea una longitud de onda menor en comparación con DRX. La ley de Bragg para SAED es:

$$\lambda L = rd \quad \text{Ec. 3.7}$$

donde λ es la longitud de onda del haz de electrones; L la longitud de cámara, distancia entre la muestra y el detector; d es la distancia interplanar y r la distancia del centro del haz a un punto o anillo particular del patrón de difracción de electrones. El producto λL es la constante de cámara que viene definida por las condiciones experimentales y se determina calibrando el equipo con una muestra patrón de estructura cristalina perfectamente conocida.

Para poder aplicar esta técnica sobre una muestra, esta debe ser transparente a los electrones, lo que implica que la muestra debe tener un espesor igual o inferior a los 100 nm. Esto implica una lenta y cuidadosa preparación de la muestra. Otro factor que influye en la aplicación de esta técnica es que la muestra no debe presentar propiedades magnéticas, dado que los campos magnéticos desvían los electrones, lo que dificulta en gran medida la determinación de la estructura cristalina de la muestra.

2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, al igual que en TEM, utiliza electrones en lugar de radiación electromagnética para obtener las imágenes. La energía del haz incidente está en el rango de 5-50 keV. El aparato cuenta con diferentes detectores que recogen los electrones desprendidos de la interacción del haz con la superficie de la muestra para crear la imagen. Esta interacción genera efectos diferentes que, en función del equipo que capte los electrones (electrones secundarios, rayos X y electrones retrodispersados, como los electrones Auger) se pueden obtener diversas visualizaciones [8].

Los equipos utilizados para obtener las imágenes fueron el equipo FEI inspect S50 (Fig. 7) de la Universidad de Białystok, Polonia, el equipo JEOL JSM-6400 del Centro de Nacional de Microscopia situado en la Universidad Complutense de Madrid y el equipo Thermo Fisher Scientific Prisma E de la Universidad CEU San Pablo.

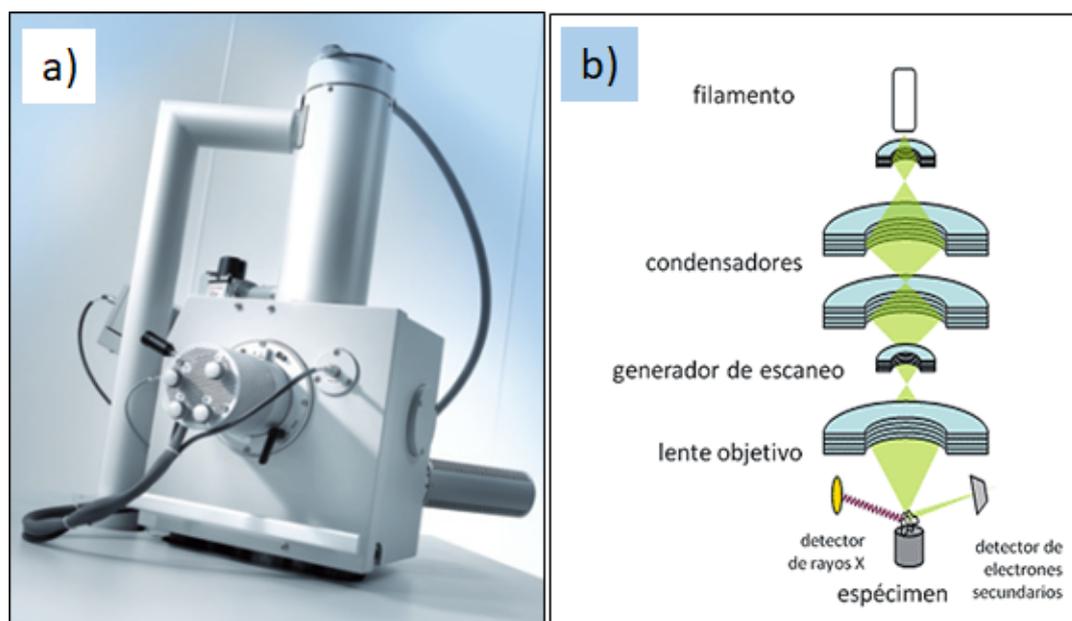


Fig. 3.8. a) Microscopio electrónico de barrido FEI inspect S50 y b) esquema del funcionamiento del microscopio.

2.5. Determinación del área superficial, método de adsorción-desorción de N_2 (BET)

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller), se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura, por lo general N_2 , para determinar el área superficial de los poros de materiales amorfos o cristalinos^[9].

La determinación del área superficial mediante el método BET de los compuestos estudiados se ha llevado a cabo en un equipo de adsorción/desorción de gases Micromeritics ASAP 2020. A pesar de que los materiales estudiados no son estrictamente porosos, esta técnica es de gran ayuda a la hora de estimar la superficie específica del material, dato necesario para calcular el coeficiente de difusión de los iones móviles Li^+ o Na^+ en los sólidos estudiados para electrodos negativos.

3. Caracterización electroquímica

Para el estudio electroquímico se aplican diferentes técnicas para caracterizar con detalle las prestaciones de cada uno de los materiales objeto de estudio (material activo) en una *semicelda*, siendo Na o Li metal el electrodo negativo, y el material activo el correspondiente electrodo positivo. Es importante aclarar que los materiales que se han estudiado en este trabajo son materiales destinados a ser usados como electrodo negativo en baterías recargables completas, lo que significa que los ensayos electroquímicos siempre se han iniciado con un proceso de descarga. Entre las técnicas electroquímicas se encuentran los ensayos galvanostáticos, ensayos potencioestáticos y espectroscopia de impedancia compleja. Los equipos empleados para realizar los ensayos son: Neware, con canales únicamente galvanostáticos (Neware, BTS4000); MacPile (Biologic), con canales galvanostáticos y potencioestáticos; y VMP3 (Biologic), con canales de impedancia, galvanostáticos y potencioestáticos.

3.1. Preparación de los electrodos

Los electrodos se prepararon a partir de mezclas compuestas por un porcentaje en peso de material activo, carbón conductor Super C65 (Imerys, Timcal) y un aglomerante, todo homogeneizado y suspendido en un disolvente, a razón de 1 mL de disolvente por cada 300 mg de mezcla sólida (MAct:CC65:Aglomerante). Estas suspensiones se agitan durante un periodo de 15-24 h para asegurar la uniformidad de la mezcla. Posteriormente, se depositan sobre una lámina de cobre (colector de corriente) usando la técnica del recubrimiento con doctor Blade ^[10]. La técnica del Doctor Blade consiste en colocar una cuchilla afilada a una distancia fija de la superficie que debe cubrirse. A continuación, se coloca la solución de recubrimiento delante de la cuchilla y ésta se mueve en línea con la superficie, creando una película húmeda. Finalmente, la lámina de cobre recubierta con la mezcla húmeda se seca a 80 °C durante 15h y a presión reducida para evaporar completamente el disolvente.

El aglomerante que se emplea en la preparación de la suspensión depende del electrodo negativo que se utilice en la semicelda. Si el material activo se estudia frente a Li metal (Merck), el aglomerante será el fluoruro de polivinilideno (PVDF, Kynarfex) disuelto en N-metil-2-pirrolidona (NMP, Merck). Para el estudio frente a Na metal (Panreac Química SLU), se usa como aglomerante la carboximetil celulosa de sodio (CMC, Merck) disuelto en agua miliQ.

Tabla 3.1. Composición de material activo, carbón conductor y aglomerante, usado en los electrodos de cada material estudiado.

Material Activo	Composición	
	MAct:CC65:Aglomerante	
TiO₂-r	65:25:10	80:10:10
KTO-bronce	62:28:10	
K_{0.030}TiO₂		
TiO₂(H)		80:10:10

La proporción en masa de la suspensión o pasta que se deposita sobre el colector de cobre es variable según sea necesario para optimizar las propiedades electroquímicas de la celda. La proporción de MAct:CC65:Aglomerante que se ha utilizado en los diferentes electrodos a lo largo de este trabajo se recogen en la Tabla 3.1

Para el estudio de rayos X en condiciones *ex situ* de las muestras TiO₂ nano-rutilo después de un número determinado de ciclos de descarga-carga en semiceldas de litio se emplearon electrodos prensando una mezcla de material activo, carbón conductor y aglomerante en proporción másica 85:10:5 en pastillas (~20 mg) de 8 mm de diámetro.

3.2. Celda tipo botón

La mayoría de los ensayos electroquímicos se realizaron en celdas tipo botón CR2032 (Fig. 3.8) que se ensamblan en una caja de guantes (LABmaster Pro, MBraun) con atmósfera de Ar (contenido de H₂O y O₂ < 0.1 ppm). Este tipo de celdas consta de una carcasa positiva, donde se ubica el

cátodo o electrodo que contiene el material activo; una junta de polipropileno para asegurar el sellado hermético de la celda y de aislar eléctricamente las carcavas positiva y negativa; un separador de fibra de vidrio (Whatman Grade GF/D) sobre el que se añaden unas 15-20 gotas de electrolito (para celdas de Li se usa LiPF_6 de concentración 1 M en EC:DMC 1:1 y para celdas de Na NaClO_4 1 M en EC:PC 1:1). Sobre un disco de acero se adhiere el Li o el Na metal; se pone un muelle para asegurar el contacto entre los electrodos y el separador empapado en el electrolito y, por último, se pone la carcava negativa. Las carcavas, el disco de acero, el muelle y la junta de polipropileno fueron adquiridos de Hohsen Corp. Una vez ensamblada la celda, se sella usando una prensa específica para celdas CR2032 de la misma empresa.

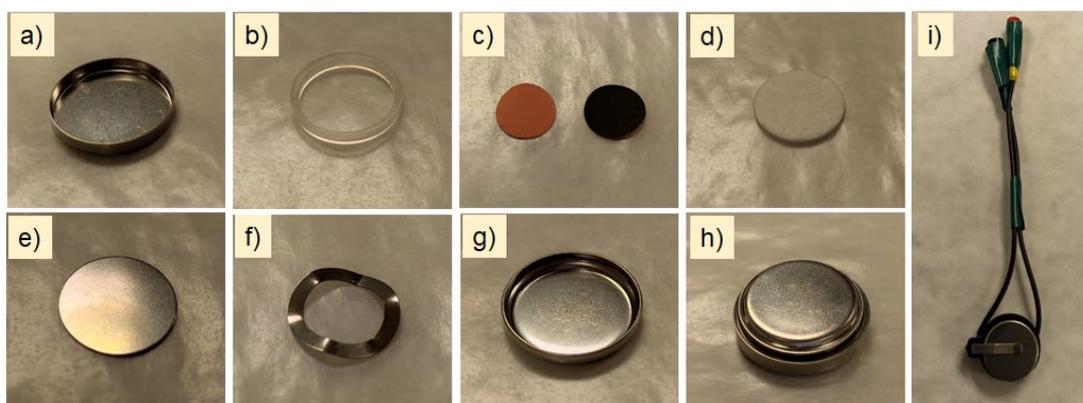


Fig. 3.9. Partes que componen una celda tipo botón: **a)** carcava positiva, **b)** junta de polipropileno, **c)** electrodo de trabajo, **d)** separador, **e)** disco de acero, **f)** muelle, **g)** carcava negativa, **h)** celda ensamblada e **i)** celda en portapilas.

3.3. Celda de 3 electrodos tipo Swagelok®

Algunos experimentos de impedancia se realizaron en una celda de tres electrodos tipo Swagelok®, por la cual la corriente pasa a través del electrodo de trabajo (WE, *working electrode*) con el material activo y el contraelectrodo (CE, *counter electrode*) de Li o Na metal. La lectura del voltaje dada por el equipo se corresponde con el potencial del WE, dado que se toma respecto al potencial del CE, que es constante. No obstante, la corriente que atraviesa la celda durante un experimento puede generar un sobrepotencial en el CE que no se puede despreciar y, como consecuencia, se genera una lectura

errónea del potencial del WE. Cuanto mayor es la corriente aplicada, el sobrepotencial también aumenta, por lo que hay que tener en cuenta la contribución del potencial del CE. Cuando ocurre este fenómeno, se añade un tercer electrodo, donde se sitúa un disco de Li o Na metálico, igual que en el CE, denominado electrodo de referencia (RE, *reference electrode*). Añadiendo este tercer electrodo, se pueden tomar los potenciales del WE y le CE de forma independiente consiguiendo así una medida real y precisa.

En la imagen Fig. 3.9 se muestran las piezas de la celda Swagelok® por separado y ensamblada, además de un esquema donde se nombran las partes y cómo van posicionadas.

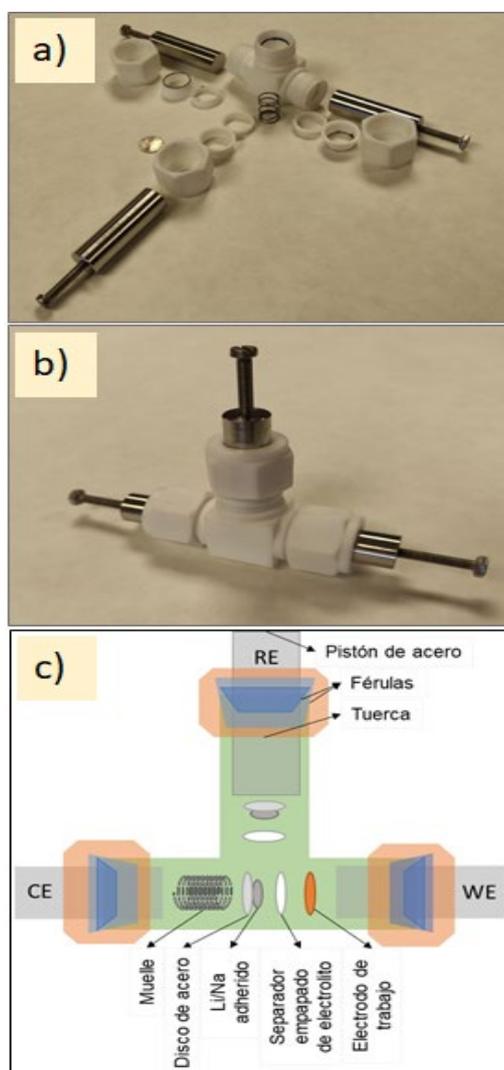


Fig. 3.10. a) Celda Swagelok® desmontada, b) celda ensamblada y c) partes de la celda.

3.5. Técnicas electroquímicas

Se ha mencionado anteriormente que la caracterización electroquímica de los materiales se lleva a cabo realizando experimentos para determinar sus prestaciones como electrodos negativos en una batería. Sin embargo, al trabajar con semiceldas, el electrodo de trabajo tiene el papel de cátodo. Los experimentos, de manera general, se realizan en una ventana de potencial de OCV-1 V y de OCV-0.01 V frente a Li y Na, respectivamente.

3.5.1. Técnicas galvanostáticas

En esta técnica se aplica una intensidad de corriente determinada y continua a la celda y se registra la variación de potencial en función del tiempo. Según el signo de la corriente que se aplique, se obtiene un proceso de descarga ($I < 0$; el potencial disminuye) o un proceso de carga ($I > 0$; el potencial aumenta). Esta técnica resulta de gran utilidad para establecer las propiedades electroquímicas que posee el material activo dentro del electrodo de trabajo. Para ello, la celda se somete a ciclos de descarga/carga consecutivos para determinar, por un lado, la capacidad específica o la máxima cantidad de corriente que fluye por el electrodo por tiempo y entre la masa del material activo. La capacidad específica se expresa en unidades de mAhg^{-1} . Por otra parte, con este ensayo se obtiene información sobre la ciclabilidad de la celda o vida útil de la misma.

Las condiciones para estos ensayos consisten en fijar la velocidad de descarga y de carga dentro de una ventana de potencial definido, que viene determinada por la intensidad de corriente, generalmente expresada en unidades de C/n , lo que indica que al aplicar esa intensidad de corriente se inserta 1 ion Li^+ o Na^+ , según sea el caso, por fórmula unidad en n horas. Por ejemplo, a $C/20$ se inserta un ion Li^+ o Na^+ en 20 horas. Los experimentos *C-rate* son una variante de esta técnica galvanostática y consiste en el aumento progresivo de la intensidad de corriente después de una determinada cantidad de ciclos. Con esta modificación de las condiciones se puede obtener

información adicional sobre el comportamiento de la capacidad con cada una de las intensidades establecidas.

La técnica conocida como GITT, siglas que provienen de *Galvanostatic Intermittent Titration Technique*, es también galvanostática, pero en este caso la intensidad no se aplica de forma continua, sino que se aplica durante un tiempo determinado, t_1 . En ese tiempo el sistema realiza su proceso de descarga o carga en función de si la intensidad de corriente es negativa o positiva, respectivamente. Terminado t_1 , sigue un tiempo de relajación, t_2 , en el que el sistema evoluciona hasta alcanzar el equilibrio. Cuando termina el tiempo de relajación, el proceso se repite hasta que la celda se descarga o se carga completamente, según sea el signo de la corriente aplicada. Un GITT permite estimar el comportamiento de la celda en condiciones de cuasi-equilibrio sin contribución de la polarización causada por la resistencia del material que se está estudiando [11]. Los datos recogidos en estos ensayos se usarán en el cálculo del coeficiente de difusión de los iones Li^+ o Na^+ dentro del material objeto de estudio.

3.5.2. Técnicas potencioestáticas

Las técnicas potencioestáticas, a diferencia de las galvanostáticas, consisten en controlar el potencial y registrar la variación de la intensidad, ya sea en función del tiempo (a voltaje constante), o en función de la variación del mismo potencial.

- *Técnica potencioestática intermitente (PITT, Potentiostatic Intermittent Titration Technique)*

La técnica PITT es un método electroanalítico ampliamente utilizado para el estudio termodinámico y de las propiedades de transporte de los materiales durante procesos electroquímicos. En estos ensayos el voltaje y la corriente se pueden controlar para obtener medidas de forma precisa, especialmente cuando se quiere determinar el mecanismo y el coeficiente de difusión de un ion que difunde a través de la estructura de un sólido anfitrión. De igual forma se obtiene el perfil de descarga de E vs. capacidad específica en condiciones

de cuasi-equilibrio. El fundamento consiste en hacer un barrido de potencial fijando el mismo durante un tiempo prolongado con el propósito de que el sistema alcance el equilibrio, por tanto, se registran valores de corriente durante ese tiempo hasta que la intensidad de corriente cae hasta un valor cercano a 0 [12]. Al representar los valores de intensidad de corriente frente al tiempo se obtienen gráficas que muestran las regiones correspondientes a una región monofásica y bifásica en función de la forma de la curva de relajación de la intensidad. Matemáticamente, una región monofásica se puede identificar cuando la relajación de la intensidad decrece en función de la inversa de la raíz cuadrada del tiempo (Ley de Cottrell) [13]:

$$I(t) = \frac{nFA C_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ec. 3.8}$$

donde I (A) es la corriente, n es el número de electrones transferidos, F (C/mol) es la constante de Faraday, A (cm²) es la superficie del electrodo de trabajo, C_j^0 (mol/cm³) es la concentración inicial del analito j , D_j (cm²s⁻¹) es el coeficiente de difusión del analito j y t (s) es el tiempo.

a) Mecanismo monofásico: El mecanismo monofásico tiene lugar cuando la interacción entre las especies que se intercalan y el sólido anfitrión es muy débil o es, prácticamente, nula. Este mecanismo se rige por la ley de Fick, la cual describe la relación entre el flujo másico que difunde en un medio con el gradiente de concentración (Ec. 3.9).

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Ec. 3.9}$$

En esta ecuación, J es el flujo de masa, D es el coeficiente de difusión y $\partial c/\partial x$ es el gradiente de concentración en dirección contraria al flujo de materia. En un experimento potencioestático, la representación de la intensidad de corriente frente al tiempo lleva a una gráfica de señales de intensidad de corriente simétricas, tal como se muestra en la Fig. 3.11.

b) Mecanismo bifásico: en este caso, el ion que difunde dentro de la estructura anfitrión interacciona con esta, pudiendo generar zonas de mayor

concentración y favoreciendo la formación de una nueva fase. La representación de los resultados del ensayo potencioestático da lugar a señales de intensidad de corriente asimétricas.

Si durante la relajación de corriente a un valor fijo de potencial, la curva se ajusta a la ecuación de Cottrell, es decir, que la intensidad sea proporcional a la raíz inversa del tiempo ($I \propto 1/\sqrt{t}$), el mecanismo de difusión que sigue el ion móvil dentro de la estructura sería el monofásico, esto es, intercalación en la estructura dando lugar a una solución sólida. En el caso contrario, el mecanismo sería bifásico [14].

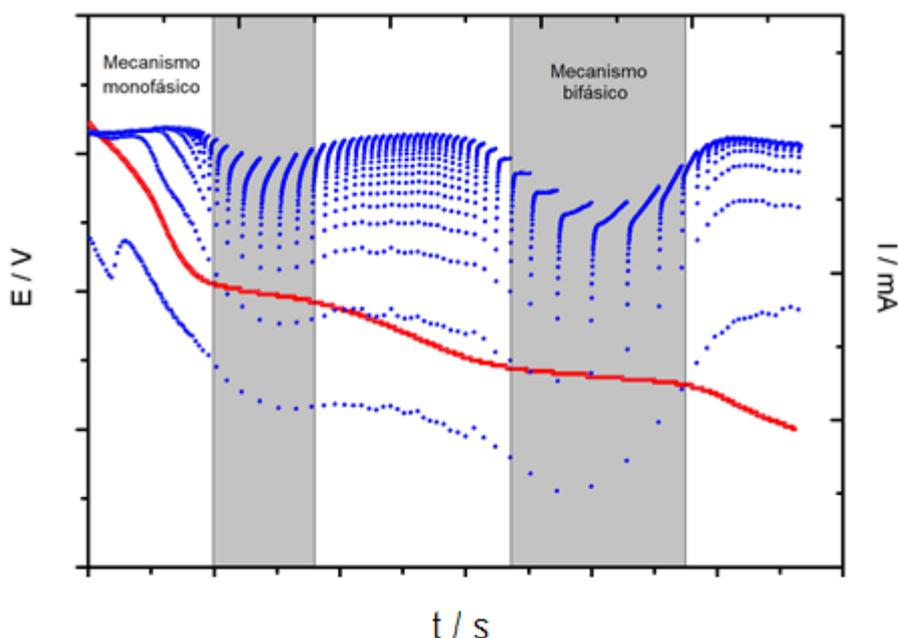


Fig. 3.12. Gráfica voltaje / Intensidad vs. tiempo de un experimento PITT.

- *Voltametría cíclica:*

La voltametría cíclica (CV) es una técnica electroquímica que se emplea habitualmente para investigar los procesos de reducción y oxidación de especies moleculares. La voltametría cíclica también es muy valiosa para estudiar las reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones. Una voltametría cíclica es un experimento potencioestático que se realiza aplicando un barrido de potencial y registrando la corriente resultante. Este

ensayo es especialmente útil para identificar procesos redox en el sistema que se esté estudiando. Dichos procesos se ven reflejados en los máximos (señales anódicas o de oxidación) y mínimos (señales catódicas o de reducción) que dibuja el voltamperograma, el cual se obtiene representando la intensidad de corriente en a un rango de potencial ^[15].

- *Determinación del carácter capacitivo/faradaico en una celda electroquímica:*

La contribución capacitiva y faradaica a la capacidad total se puede determinar realizando voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (unidades de mVs^{-1}) sobre una celda. Al pasar la corriente a través de la celda, los iones se movilizan de un electrodo a otro dando lugar a procesos de inserción/desinserción con diferentes tipos de mecanismos en función del tiempo que tarde en darse cada uno. Estos procesos pueden clasificarse, principalmente, en dos tipos, los superficiales y los de intercalación. El mecanismo pseudocapacitivo se sitúa en un punto intermedio entre los mecanismos capacitivos y de difusión.

Los procesos de redox superficiales (procesos rápidos) se denominan *capacitivos*. El origen de este nombre se debe al mecanismo que tiene lugar en un condensador (*capacitor* en inglés), en cuyo caso no existe transferencia de carga, y los iones Li^+ o Na^+ se acumulan en la interfase electrodo-electrolito provocando una doble capa de carga eléctrica sobre la misma, por lo que no se da una transformación química en el material activo.

Los procesos de intercalación se denominan *faradaicos* y en estos sí que se produce la difusión del ion móvil al interior del material activo y la reacción de oxidación-reducción entre ambos. Por ese motivo, los procesos faradaicos son mucho más lentos que los capacitivos.

En el caso de los procesos pseudocapacitivos, se genera una transferencia de carga y reacciones en el interior del *bulk*, pero cerca de la superficie del material activo. Estos procesos son relativamente rápidos, ya que la difusión no ocurre muy lejos de la superficie del material ^[16].

Como se ha mencionado al principio de este apartado, para determinar el carácter capacitivo/faradaico de una celda, se recogen datos de intensidad de corriente realizando voltametrías cíclicas a distintas velocidades de barrido de potencial y plasmarlos en un voltamperograma, similar a la Fig. 3.11a. El fundamento ^[17] que se utiliza para analizar los voltamperogramas es el siguiente:

$$I(\nu) = a\nu^b \quad \text{Ec. 3.10}$$

donde ν es la velocidad de barrido y a y b son parámetros variables. b puede tomar distintos valores en función del carácter predominante que presente la celda. Si $b = 1$ o cercano a este valor el carácter es predominantemente capacitivo. Si $b = 0.5$ significa que se ven favorecidos los procesos faradaicos. Dado que el valor de b es ajustable, la I total viene dada por la siguiente expresión:

$$I(\nu) = a_1\nu + a_2\nu^{1/2} \quad \text{Ec. 3.11}$$

Para facilitar los cálculos de forma gráfica, se representa $I(\nu)/\nu^{1/2}$ vs. $\nu^{1/2}$ de manera que la expresión se modifica:

$$I(\nu)/\nu^{1/2} = a_1\nu^{1/2} + a_2 \quad \text{Ec. 3.12}$$

La representación será una recta, que se muestra en la Fig. 3.11b, donde a_1 es el valor de la pendiente (contribución capacitiva) y a_2 es la ordenada en el origen (contribución faradaica). A partir de un tratamiento de datos, se obtienen gráficas que indican la proporción de cada contribución capacitiva y faradaica (Fig. 3.11c).

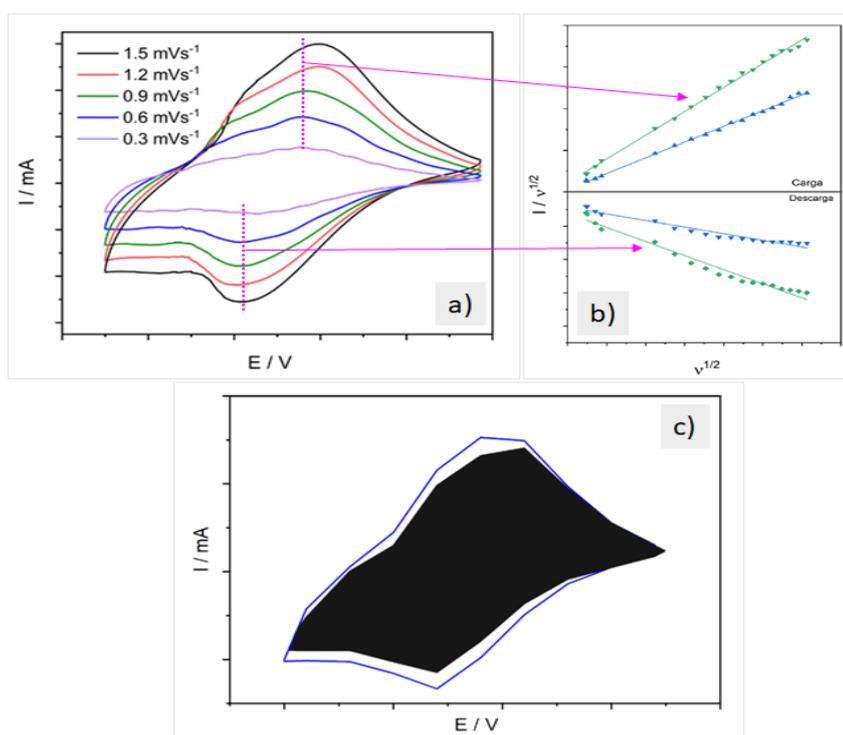


Fig. 3. 13. a) Voltametrías cíclicas obtenidas a distintas velocidades de barrido. b) Representación y ajuste de los puntos tomados a un determinado potencial de la gráfica a) en una gráfica $I/v^{1/2}$ vs. $v^{1/2}$. c) Voltamperograma en el que se señala en negro el área correspondiente a la contribución capacitiva.

3.5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS* por sus siglas en inglés, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización electroquímica de materiales, que pretende distinguir y aislar los diferentes fenómenos físicos y químicos predominantes a un potencial dado aplicando un procedimiento que abarca un amplio rango de frecuencias, de 1 mHz a 1 MHz ^[18].

El fundamento de la técnica EIS es aplicar una señal de excitación sinusoidal de pequeña amplitud y medir la respuesta del material estudiado, que puede ser corriente, voltaje u otra señal sinusoidal. Concretamente, se aplica una perturbación de potencial en un rango variable de frecuencia y se recogen señales, también sinusoidales, de corriente. La impedancia se puede calcular usando la ley de Ohm, la cual se define como el potencial aplicado

dividido por la intensidad de corriente de salida, ésta última presenta la misma frecuencia que el potencial, pero con un ligero desfase y de amplitud opuesta. La impedancia refleja cómo el sistema obstaculiza el flujo de carga, es decir, la resistencia (Ec. 3.13)

$$Z^* = \frac{E^*}{I^*} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad \text{Ec. 3.13}$$

donde E_0 es el potencial en V, I_0 es la intensidad en A, ω es la frecuencia en Hz y ϕ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 e incluyendo el desfase ϕ .

La impedancia de un sistema es una magnitud compleja, que se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como en polares. En coordenadas polares los datos se representan por la siguiente expresión:

$$Z = |Z|e^{j\phi} \quad \text{Ec. 3.14}$$

donde $|Z|$ es la magnitud de la impedancia.

En coordenadas cartesianas la impedancia viene dada por:

$$Z = Z' - iZ'' \quad \text{Ec. 3.15}$$

Z' es la parte real de la impedancia, Z'' es la parte imaginaria e i es $\sqrt{-1}$. Las representaciones más habituales de los datos recogidos es la *Bode* y la *Nyquist*. En el caso de la gráfica *Bode* (Fig. 3.12a) se representa el módulo de la resistencia (Z) vs. la frecuencia (ω), en el eje izquierdo, y el desplazamiento de fase vs. la frecuencia (ω) en el eje derecho [19].

En el gráfico de *Nyquist* de la Fig. 3.12b se representa la parte imaginaria multiplicado por -1 frente a la parte real. En los capítulos donde se recogen los resultados experimentales, los ejes de las gráficas Nyquist se han etiquetado como $-\text{Im}(Z)$, a la parte imaginaria de la impedancia, y $\text{Re}(Z)$, a la parte real.

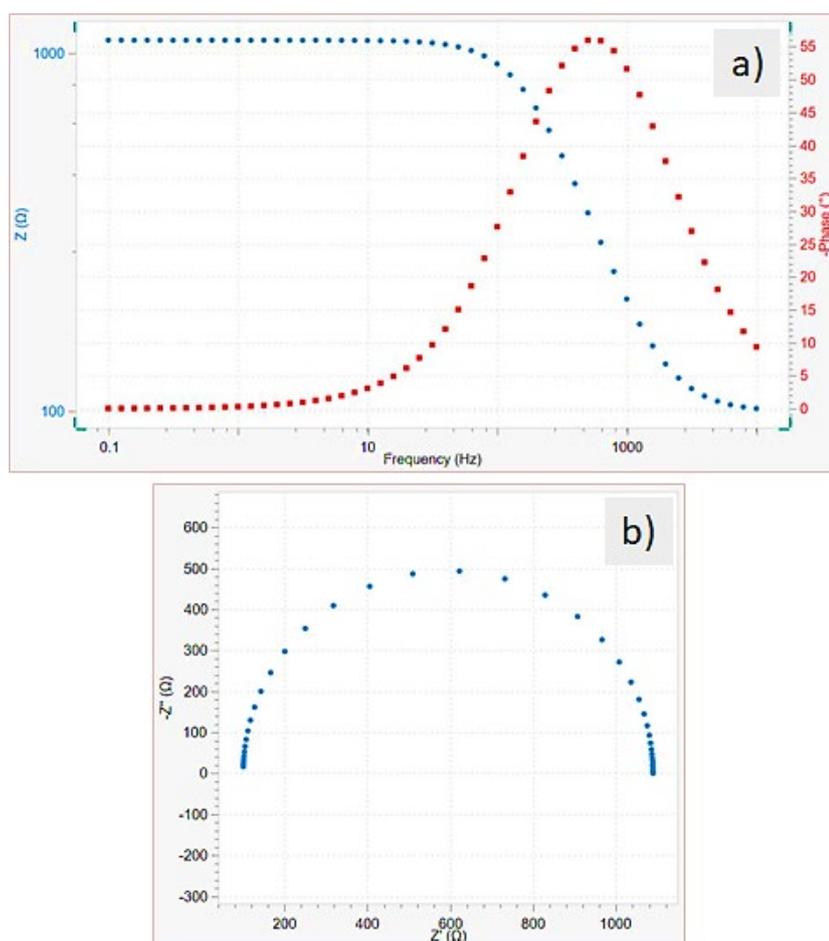


Fig. 3.14. a) Representación típica de la gráfica Bode. En azul se representa el módulo de la resistencia vs. la frecuencia y en rojo el desplazamiento de fase vs. la frecuencia. b) Gráfica Nyquist típica ^[20].

Las ventajas de la gráfica Nyquist es que aporta una visión rápida de la información, siempre y cuando la escala de los ejes sea el mismo (ortonormal), para evitar la deformación de la curva que dibujan los datos. De esta forma se puede hacer una interpretación cualitativa de los datos. La desventaja es que la frecuencia no está plasmada en la representación, por lo que es conveniente indicar los valores de frecuencia sobre los puntos de la gráfica.

Las celdas empleadas en impedancia pueden ser de 2, 3 o 4 electrodos. Comúnmente, el electrodo que contiene el material objeto de estudio es el electrodo de trabajo o *working electrode*, WE, y el electrodo que cierra el circuito es el electrodo contador o *counter electrode*, CE. Independientemente

de la configuración de la celda (Fig. 3.13), el potencial se mide entre el electrodo de referencia, RE, y el de detección, S, y la corriente se mide en el electrodo de trabajo, WE [18].

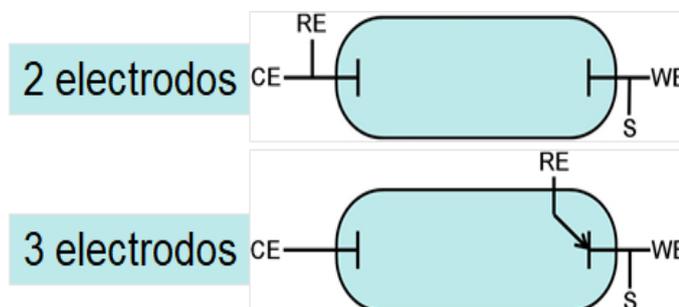


Fig. 3.13. Configuración esquemática de las celdas de 2 y 3 electrodos [20].

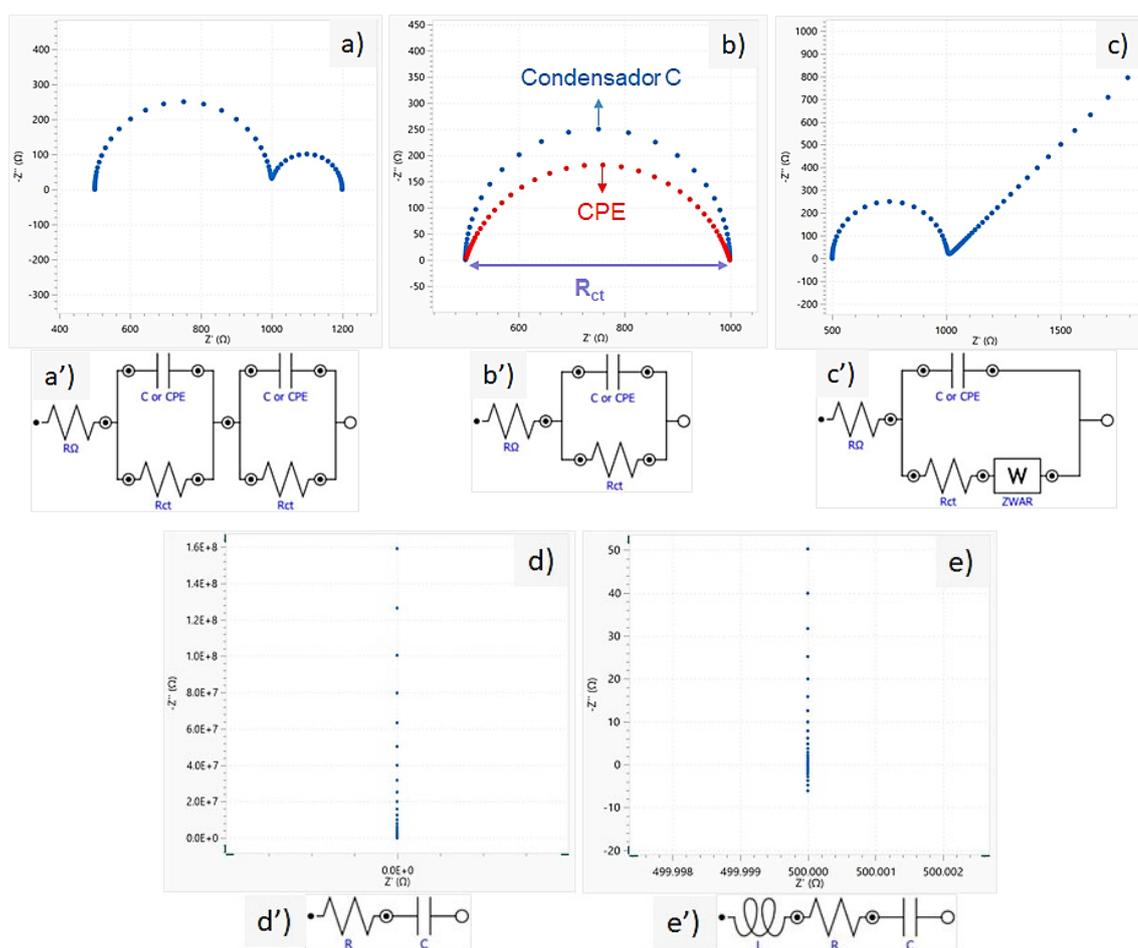


Fig. 3.14. a), b), c), d) y e) gráfica Nyquist con su correspondiente circuito equivalente en la parte inferior a'), b'), c'), d') y e') [20].

Los circuitos equivalentes más utilizados en el estudio de baterías y condensadores son los que se muestran en la Fig. 3.14. Los componentes y la doble capa de la interfaz electrodo-electrolito son los elementos que constituyen el modelo del circuito de la batería de ion-Li, que se conectan en paralelo y/o en serie. Aunque las propiedades de estos elementos varían en función del tipo de celda y del carácter de los componentes ^[19].

Los modelos de circuitos equivalentes (Fig. 3.14a', b', c', d' y e') representados en la figura anterior muestran la configuración de elementos que se ajustan a cada gráfica Nyquist (Fig. 3.14a, b, c, d y e).

R_{Ω} es la resistencia del electrolito, en otras palabras, el proceso de migración de los iones solvatados de un electrodo a otro a través del electrolito.

R_{ct} es la respuesta de la impedancia asignado a la transferencia de carga, la cual hace referencia al proceso redox y al flujo de carga eléctrica que tiene lugar en la interfase del electrodo-electrolito cuando los iones solvatados entran en contacto con la superficie del electrodo. Este valor da cuenta de la capacidad de la celda para transferir electrones entre los electrodos y el electrolito. Cuanto menor sea este valor mejor es el rendimiento de la batería y, por tanto, más rápidos serán los procesos redox.

C se corresponde con un condensador de doble capa, el cual se forma cuando los iones llegan a la superficie del electrodo y, al verse limitadas cinéticamente las reacciones redox y la difusión de los iones dentro del *bulk*, estos se acumulan en la interfase electrodo-electrolito polarizando las cargas que se encuentran en la superficie del electrodo, equivalente a lo que ocurre en los condensadores eléctricos.

CPE (constant phase element) se ajusta cuando el comportamiento es de condensador no ideal causado por los defectos presentes en el electrodo (morfología irregular) y en la interfase con el electrolito.

W es el elemento Warburg. En el gráfico Nyquist se representa como una línea que forma un ángulo de 45° con los ejes (*spike*). Este elemento se relaciona con la difusión semi-infinita del ion móvil.

Circuito Randles: el circuito se compone de una resistencia (R_Ω , que representa la resistencia del electrolito), en serie con un condensador (C , asignado a la doble capa de la interfase electrodo-electrolito), paralelo a otra resistencia (R_{ct} , correspondiente a la transferencia de carga). Este circuito, representado en la Fig. 3.13 b', es el modelo más utilizado para representar la respuesta de las baterías.

3.5.4. Cálculo del coeficiente de difusión por métodos electroquímicos

En esta memoria se han descrito las técnicas complementarias necesarias para realizar el cálculo del coeficiente de difusión de los iones Li^+ o Na^+ dentro del *bulk* de los materiales estudiados. La ecuación del coeficiente de difusión en un compuesto cuando se cumple la condición de difusión semi-infinita es ^[21]:

$$D_j = \left(\frac{V_m}{Z F SSA} \right)^2 \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 \cdot D_r^2 \quad \text{Ec. 3.16}$$

siendo las variables:

D_j : Coeficiente de difusión del ion móvil j (cm^2/s).

V_m : Volumen molar (cm^3/mol). M_w/ρ .

Z : Número de electrones intercambiados. En el caso de Li y Na este valor es 1.

F : constante de Faraday (96485.336 C/mol).

SSA : Área superficial específica obtenida con el método BET (cm^2/mg).

dE/dx : Factor termodinámico, que se obtiene a partir de los datos registrados en el experimento GITT.

D_r : Factor dinámico. Este parámetro se puede calcular de tres formas distintas, dependiendo de los datos que se utilicen para el cálculo. Si los datos

son los recogidos en un experimento GITT, se aplicaría la Ec. 3.17 para el cálculo del factor dinámico. En el caso de usar los datos de un experimento EIS, sería la Ec. 3.18 y en el caso de que los datos provengan de un experimento PITT se calcula D_r con la expresión Ec. 3.19.

$$D_r = \frac{2I}{m\sqrt{\pi}} \cdot \frac{d\sqrt{t}}{dE} \quad \text{Ec. 3.17}$$

$$D_r = \frac{1}{m A_W \sqrt{2}} \quad \text{Ec. 3.18}$$

$$D_r = \frac{I\sqrt{t}}{m \Delta E} \quad \text{Ec. 3.19}$$

donde m es la masa del material activo, A_W es el coeficiente Warburg y E es el potencial.

En este trabajo de investigación se ha calculado el coeficiente de difusión usando los datos obtenidos en los experimentos GITT y EIS. De este último se han tratado los datos de frecuencia y la parte imaginaria de la impedancia para obtener el valor del coeficiente Warburg (A_W) gráficamente. Para ello, se representa $-Im(Z) \cdot \omega^{1/2}$ ($Ohms^{1/2}$) frente a la ω (Hz) y se toma el punto correspondiente al mínimo de la curva (Fig. 3.15) [22].

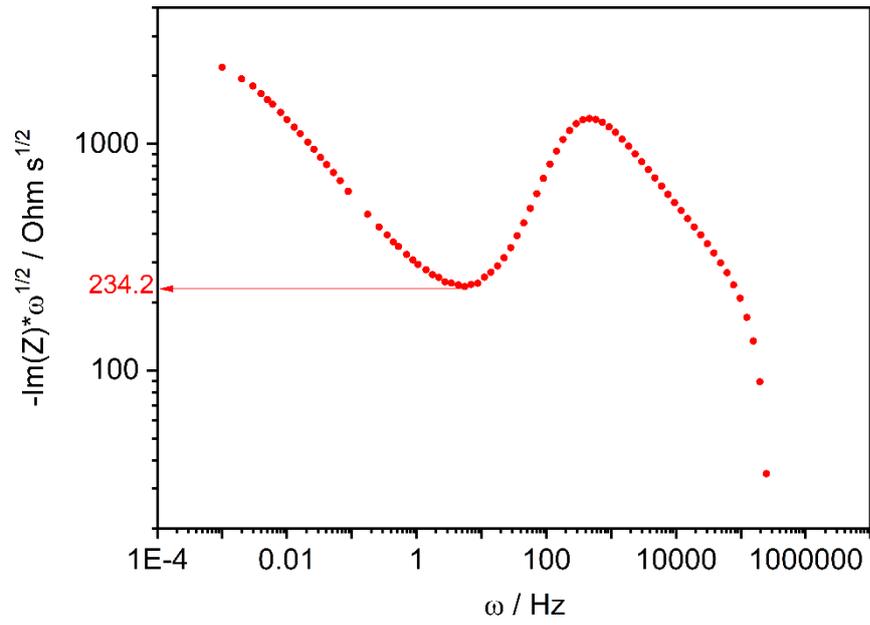


Fig. 3.15. Obtención del coeficiente Warburg, **A_w** , gráficamente.

Referencias

1. J. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Methods for preparation of catalytic materials, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 477-510.
2. L. D. Noailles, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, Lithium insertion into hollandite-type TiO_2 , *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 259-263.
3. M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, New hollandite oxides: $\text{TiO}_2(\text{H})$ and $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$, *Journal of Solid State Chemistry*, 81 (1989) 78-82.
4. J. C. Perez-Flores, C. Baehtz, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, Hollandite-type TiO_2 : a new negative electrode material for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 1825-1833.
5. R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, New York: John Wiley & Sons (1996). ISBN: 9781118520994.
6. J. B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaim, An Electrochemical Cell for *Operando* Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) A606-A610.
7. M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J.-M. Tarascon, *In situ* X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3137-3149.
8. S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, G. van Tendeloo, (Eds.) Electron microscopy: principles and fundamentals, John Wiley & Sons. (2008).
9. M. Ghaedi, (Ed.) Adsorption: Fundamental processes and applications. Academic Press (2021).
10. R. Cherrington, J. Liang, 2 - Materials and Deposition Processes for Multifunctionality, Editor(s): V. Goodship, B. Middleton, R. Cherrington, Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality, William Andrew Publishing (2016) 19-51.

11. J. Kim, S. Park, S. Hwang, W-S Yoon, Principles and Applications of Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Lithium-ion Batteries, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 13 (2022) 19-31.
12. J. Li, F. Yang, X. Xiao, M. W. Verbrugge, Y-T Cheng, Potentiostatic intermittent titration technique (PITT) for spherical particles with finite interfacial kinetics, *Electrochimica Acta*, 75 (2012) 56–61.
13. F. G. Cottrell, Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 42U (1903) 385-431.
14. M. A. Vorotyntsev, M. D. Levi, D. Aurbach, Spatially limited diffusion coupled with ohmic potential drop and/or slow interfacial exchange: a new method to determine the diffusion time constant and external resistance from potential step (PITT) experiments, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572 (2004) 299-307.
15. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, *Journal of Chemical Education*, 95 (2018) 197-206.
16. Y. Gogotsi, R. M. Penner, Energy storage in nanomaterials-capacitive, pseudocapacitive, or battery-like? *ACS Nano*, 12 (2018) 2081-2083.
17. John Wang, Julien Polleux, James Lim, and Bruce Dunn (2007) Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 14925-14931.
18. L. A. Middlemiss, A. J. R. Rennie, R. Sayers, A. R. West, Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy, *Energy Reports*, 6 (2020) 232-241.
19. W. Choi, H-C Shin, J. M. Kim, J-Y Choi, W-S Yoon, Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11 (2020) 1-13.

20. Metrohm AG 2022-2023, Espectroscopía de impedancia electroquímica, https://www.metrohm.com/es_es/applications/application-notes/autolab-applikationen-anautolab/an-eis-001.html [Consulta: Noviembre de 2023]

21. C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films, *Journal of The Electrochemical Society*, 127 (1980) 343-350.

22. H. Anne, Understanding the kinetic limitations of NaFePO₄ as cathode active material for Na-ion batteries. PhD thesis, Universidad del País Vasco, 2019.

**Capítulo 4: Estudio Y
Caracterización De TiO₂ Hollandita
Como Electrodo Negativo En
Baterías De Ion Sodio**

En este capítulo se plasman los resultados obtenidos en la caracterización estructural, morfológica y electroquímica del dióxido de titanio con estructura hollandita, $\text{TiO}_2(\text{H})$, obtenido por oxidación completa del bronce K_xTiO_2 (KTO) con un valor nominal de $x = 0.20$, también con estructura hollandita. La síntesis detallada está descrita en el capítulo 3, apartado 1.2.1).

En este capítulo también se recogen los resultados del estudio estructural y morfológico del bronce KTO. Además, se comparan sus prestaciones electroquímicas, como la capacidad tras la primera descarga y la capacidad reversible durante un elevado número de ciclos (80-600 ciclos), durante la inserción-desinserción de Na^+ en $\text{K}_{0.20}\text{TiO}_2$, $\text{K}_{0.03}\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2(\text{H})$ sin K^+ , para así evaluar la influencia del ion K^+ sobre la difusión del ion Na^+ en los canales que conforman la estructura hollandita. Después de realizar este estudio comparativo entre estas tres muestras, se procedió a analizar en profundidad al $\text{TiO}_2(\text{H})$ sometiéndolo al resto de ensayos electroquímicos, como otros experimentos galvanostáticos (GITT), potencioestáticos (PITT y CV) y determinar las contribuciones capacitivas y faradaicas a la capacidad del material.

1. Caracterización estructural

La caracterización estructural de $\text{K}_x\text{TiO}_2(\text{H})$ y $\text{TiO}_2(\text{H})$ se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X y las estructuras cristalinas se determinaron por el método Rietveld. Los difractogramas de rayos X confirman que tanto el bronce $\text{K}_{0.20}\text{TiO}_2$ original (Fig. 4.1a) como el $\text{TiO}_2(\text{H})$ sin K^+ (Fig. 4.1b) son materiales monofásicos con estructura tipo hollandita. Todos los máximos de difracción se han indexado en el sistema tetragonal con grupo espacial $I4/m$. Los parámetros estructurales refinados más relevantes se resumen en las Tablas 4.1 y 4.2. El refinamiento del factor de ocupación del potasio en K_xTiO_2 , dio como resultado un contenido de potasio ligeramente inferior de $x = 0.17$ en comparación con su valor nominal, $x = 0.20$. Una posible explicación del menor contenido en potasio sería la pérdida parcial de potasio durante el tratamiento térmico realizado a alta temperatura en atmósfera reductora. Se obtuvo un refinamiento satisfactorio de los parámetros estructurales

colocando K en la posición no *splitada* 2a ($0\ 0\ \frac{1}{2}$), que es la comúnmente descrita [1, 2], por lo que no se intentó adoptar un modelo situando al K en el sitio *splitado* 4e ($0\ 0\ x$) como se había hecho en trabajos anteriores [3]. Los refinamientos estructurales realizados en la hollandita $\text{TiO}_2(\text{H})$ (completamente extraída) con un modelo estructural incluyendo potasio residual no fueron estables, dando como resultado valores inaceptables y altos del parámetro de desplazamiento atómico y valores negativos de ocupación del sitio ocupado por potasio. Se descarta, por tanto, la presencia de potasio en $\text{TiO}_2(\text{H})$, que permite confirmar que se ha producido la extracción completa de iones potasio, de acuerdo con los resultados obtenidos por microanálisis EDS (Anexo I). Además, el color blanquecino de la muestra ya da un indicio de la presencia de titanio en su máximo estado de oxidación como Ti^{4+} .

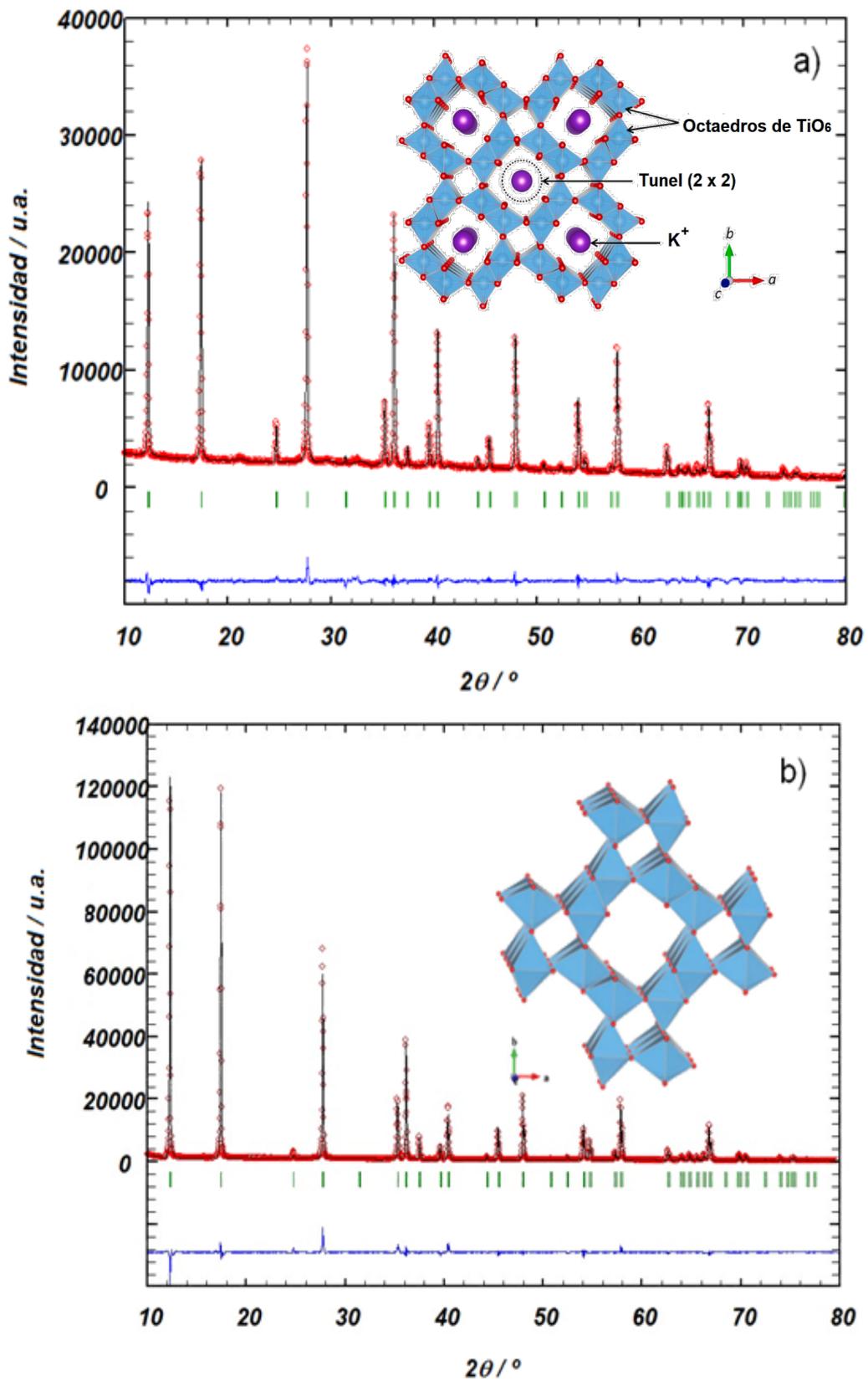


Fig. 4.1. Refinamiento Rietveld de a) $K_{0.20}TiO_2$ y b) $TiO_2(H)$ sin K^+ .

Tabla 4.1. Parámetros estructurales del $K_{0.20}TiO_2$ tipo hollandita determinados a partir de los datos de DRX.

$K_{0.2}TiO_2$	$I4/m \ a = b = 10.1899(3) \text{ \AA}, c = 2.9658(4) \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
	$R_{wp} = 4.47\%, R_p = 3.49\%, R_B = 4.93\%$					
Átomo	Posición Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Ocupación
K	$2a$	0	0	0.5	2.74(9)	0.16(8)
Ti	$8h$	0.3500(1)	0.1672(1)	0.0	1.14(1)	1
O1	$8h$	0.1576(2)	0.2040(2)	0.0	1.13(7)	1
O2	$8h$	0.5422(2)	0.1700(2)	0.0	1.13(7)	1

Tabla 4.2. Parámetros estructurales del TiO_2 tipo hollandita determinados a partir de los datos de DRX.

$TiO_2(H)$	$I4/m \ a = b = 10.1689(2) \text{ \AA}, c = 2.9652(1) \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
	$R_{wp} = 8.63\%, R_p = 6.41\%, R_B = 6.52\%$					
Átomo	Posición Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Ocupación
Ti	$8h$	0.3532(7)	0.1725(2)	0.0	1.37(2)	1
O1	$8h$	0.1526(0)	0.2066(3)	0.0	0.96(8)	1
O2	$8h$	0.5412(3)	0.1735(1)	0.0	0.96(8)	1

2. Caracterización morfológica

Tanto el bronce $K_{0.17}TiO_2$ como el $TiO_2(H)$ se componen de barras irregulares de tamaño microscópico, y la extracción de K^+ topotáctica no cambia ni la morfología ni el tamaño de las partículas, como demuestran las imágenes SEM mostradas en la Fig. 4.2. Con los datos obtenidos mediante BET se puede confirmar que la diferencia de tamaño es pequeña, ya que el área superficial es de $7.42 \pm 0.04 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $K_xTiO_2(H)$ y $6.98 \pm 0.06 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para $TiO_2(H)$.

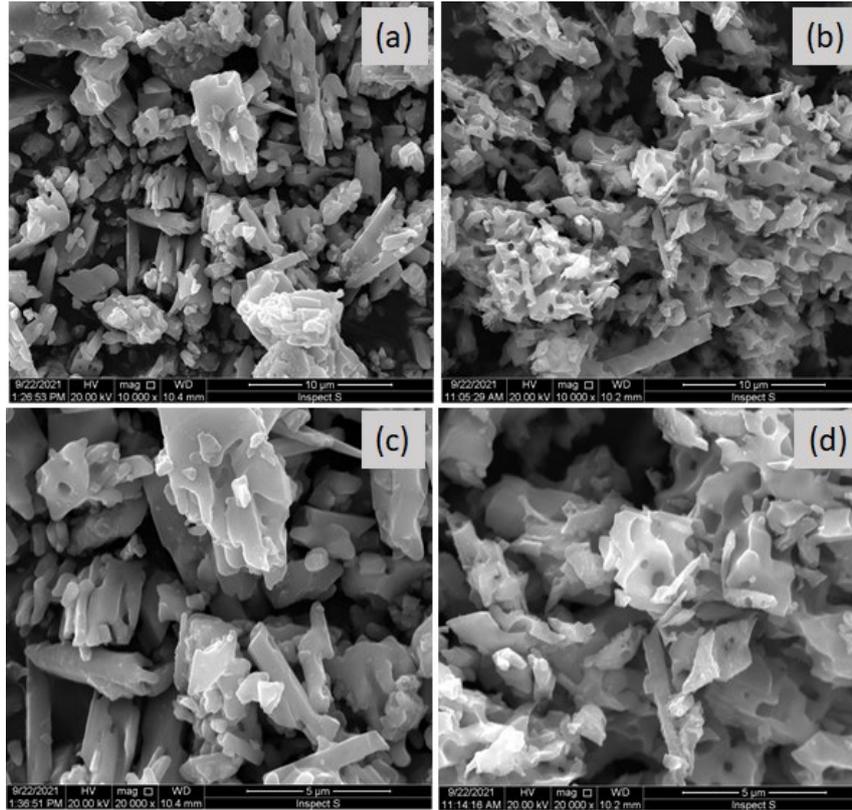


Fig. 4.2. Micrografías SEM de $K_{0.17}TiO_2$ (a y c) y $TiO_2(H)$ (b y d) a distintos aumentos.

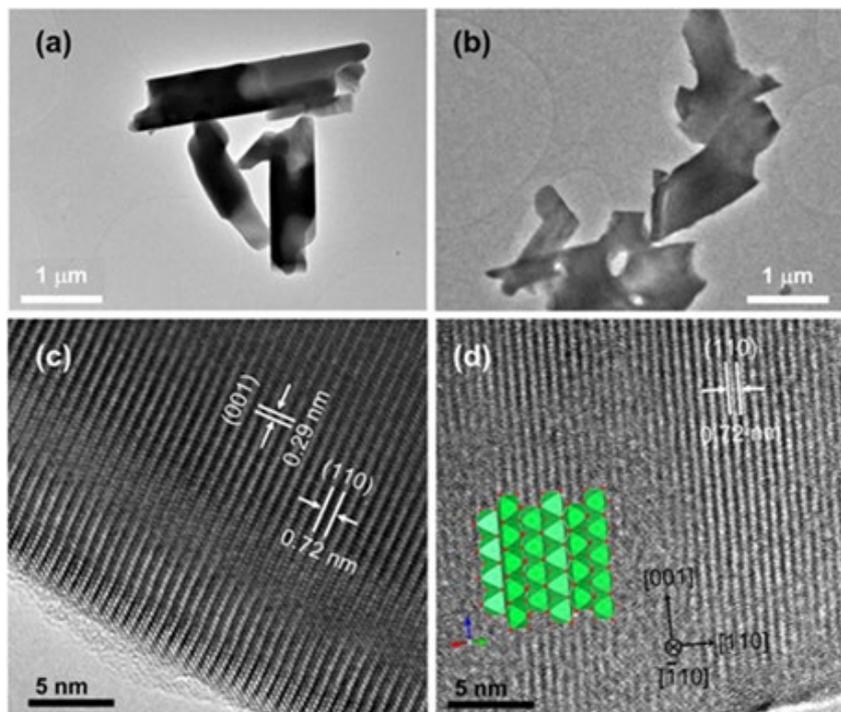


Fig. 4.3. Imágenes TEM de barras de $K_{0.17}TiO_2$ (a) y $TiO_2(H)$ (b). Imágenes HRTEM de $K_{0.17}TiO_2$ (c) y $TiO_2(H)$ (d) proyectadas a lo largo de la misma dirección $[-110]$ mostrando planos característicos (110) y (001), junto con su modelo estructural en (d) visto desde la dirección cristalográfica $[-110]$. TiO_6 : octaedros verdes, O: esferas rojas.

Las imágenes TEM de la Fig. 4.3a y b revelan además que las varillas son uniformes en longitud (1-2 μm) y anchura (0.5 μm). El análisis detallado mediante HRTEM en la Fig. 4.3c y d muestra que los planos cristalinos ordenados con espaciados de 0.72 nm y 0.29 nm, respectivamente, coinciden con los planos (110) y (001) de $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2(\text{H})$, lo que sugiere que se mantiene la alta cristalinidad del producto tras la eliminación completa del K^+ .

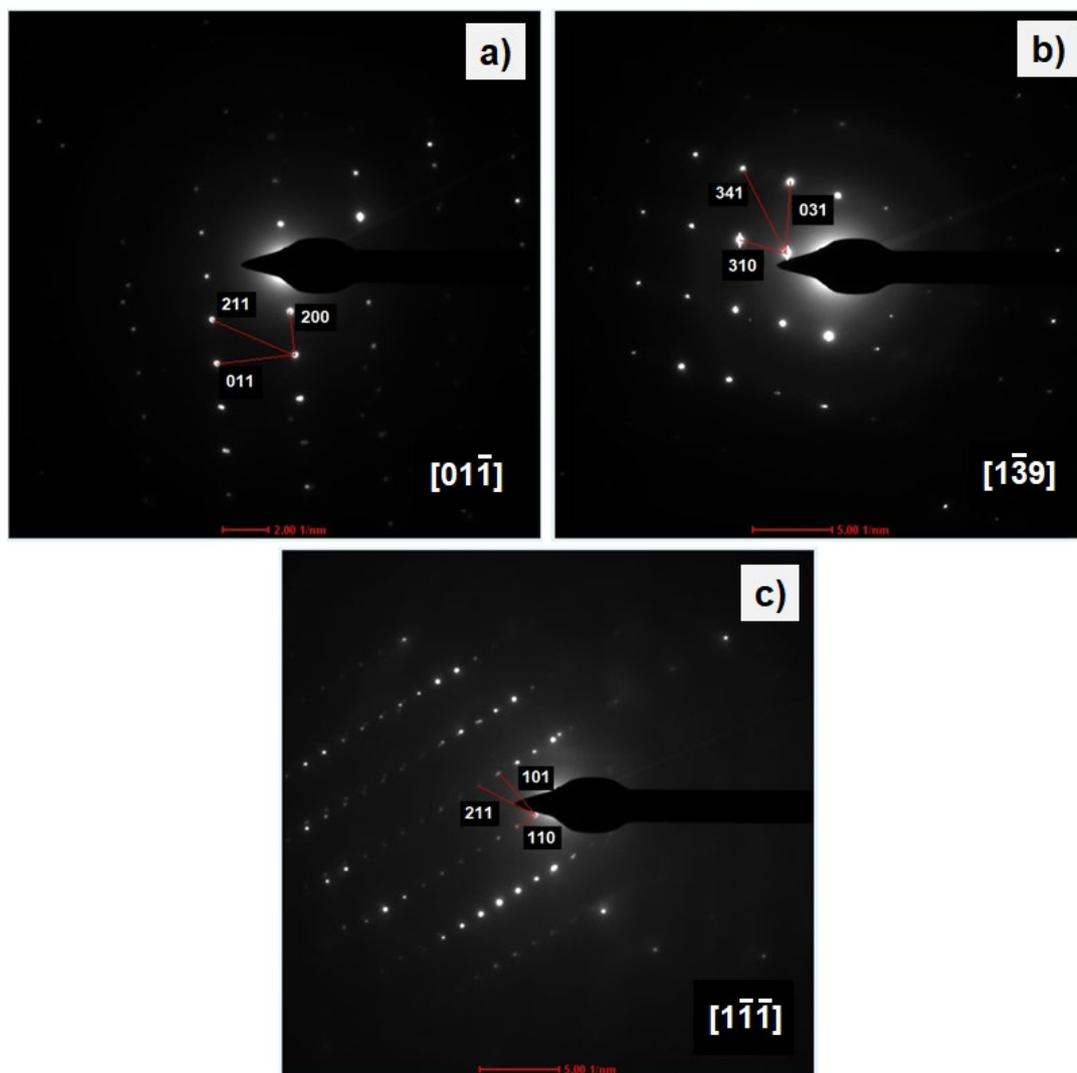


Fig. 4.2. Patrones de difracción de electrones (SAED) de tres cristales de $\text{TiO}_2(\text{H})$ en los ejes de zona $[0\ 1\ -1]$, $[1\ -3\ 9]$ y $[1\ -1\ -1]$

Las reflexiones observadas en los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de $\text{TiO}_2(\text{H})$ se han indexado satisfactoriamente y son compatibles con el grupo espacial tetragonal $I4/m$, utilizando como parámetros de celda: $a = 10.1689(2)\ \text{\AA}$; $c = 2.9652(1)\ \text{\AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La Fig. 4.4a-c muestra tres cristales en los ejes de zona $[0\ 1\ -1]$, $[1\ -3\ 9]$ y $[1\ -1\ -1]$, respectivamente.

3. Caracterización electroquímica

Para el estudio electroquímico se realizaron experimentos galvanostáticos de ciclabilidad, así como experimentos *C-rate*, seguido de un estudio mediante DRX *in situ* que permite seguir la evolución estructural de $\text{TiO}_2(\text{H})$ durante la inserción de sodio. A partir de la técnica galvanostática GITT y la espectroscopia de impedancia electroquímica PEIS, se ha obtenido el coeficiente de difusión del Na^+ en $\text{TiO}_2(\text{H})$. Finalmente, se han calculado las contribuciones controladas por la difusión y la superficie a la capacidad específica, realizando voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido de potencial.

3.1. Ensayos galvanostáticos

Asumiendo las pobres propiedades conductoras del $\text{TiO}_2(\text{H})$, se ha evaluado el efecto que tiene la cantidad de carbón conductor en la composición del electrodo en las propiedades electroquímicas. Para ello se preparan dos semiceldas con electrodos de composición 80:10:10 y 62:28:10, respectivamente. Ambas celdas se sometieron a ciclos de descarga-carga aplicando una intensidad de corriente de $C/8$ durante 300 ciclos.

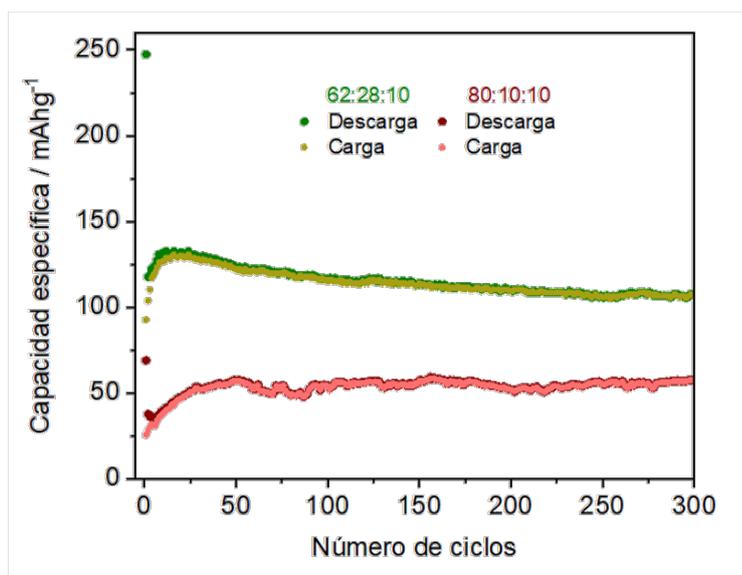


Fig. 4.5. Variación de la capacidad específica con el número de ciclos del $\text{TiO}_2(\text{H})$ usando electrodos 80:10:10 (puntos rojos) y 62:28:10 (puntos verdes).

La Fig. 4.5 muestra la capacidad específica frente al número de ciclos de los dos electrodos con diferentes composiciones. Los puntos de color verde corresponden a la muestra con un 62% en peso de material activo y los puntos rojos a la muestra con un 80% en peso de material activo. La capacidad de la primera descarga para la muestra con un 62% de material activo es de 247 mAhg^{-1} y para la muestra con un 80% de material activo es 69 mAhg^{-1} . En este último caso, la capacidad reversible se mantiene en $\sim 58 \text{ mAhg}^{-1}$ después de 300 ciclos. Se puede ver que la capacidad de la muestra con un 62% de material activo es superior tanto en su capacidad inicial como la capacidad después de 300 ciclos que se mantiene en 107 mAhg^{-1} . Estos resultados demuestran una considerable mejora aumentando la cantidad de carbón conductor de un 10% a un 28% en peso. Mejoras similares en las propiedades electroquímicas mediante un incremento en el contenido de carbón conductor se han observado, por ejemplo, en el primer trabajo de nuestro grupo sobre $\text{TiO}_2(\text{H})$ [4], así como otros materiales eléctricamente aislantes como por ejemplo $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [5], $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [4, 5] y, también, en los fluoruros ternarios Li_3MF_6 ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$) [6-10]. El mayor contenido en carbón conductor mejora el contacto eléctrico entre las partículas aislantes del TiO_2 reduciendo la polarización y, por consiguiente, incrementando la capacidad. A la vista de estos resultados, todos los experimentos electroquímicos se realizaron con electrodos de composición 62:28:10.

En las Figs. 4.6a, 4.6c y 4.6e se observan los perfiles de descarga y carga de las muestras $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$, $\text{K}_{0.03}\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2(\text{H})$, respectivamente, a $\text{C}/8$ (42 mA g^{-1}) empleando electrodos de composición 62:28:10 para cada muestra. En los perfiles de descarga de todas las muestras no se aprecian claramente las regiones de potencial constante, es decir, no es un típico perfil de un material con un mecanismo de intercalación [11]. No obstante, se intuyen dos *plateaus*; uno, a un voltaje de 1.2 V y otro más inclinado y centrado a 0.5 V. El *plateau* a 1.2 V se mantiene en los ciclos consecutivos, pero el *plateau* a 0.5 V desaparece pasado el primer ciclo, y, por tanto, se puede asignar a la formación de la SEI [4]. El *plateau* a 1.2 V es plausible que corresponda a la reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+} tras la primera inserción de Na^+ dado que coincide

con el pico que se observa en la voltametría cíclica denominado como R1 en la Fig. 4.14 (ver más adelante en la página 116).

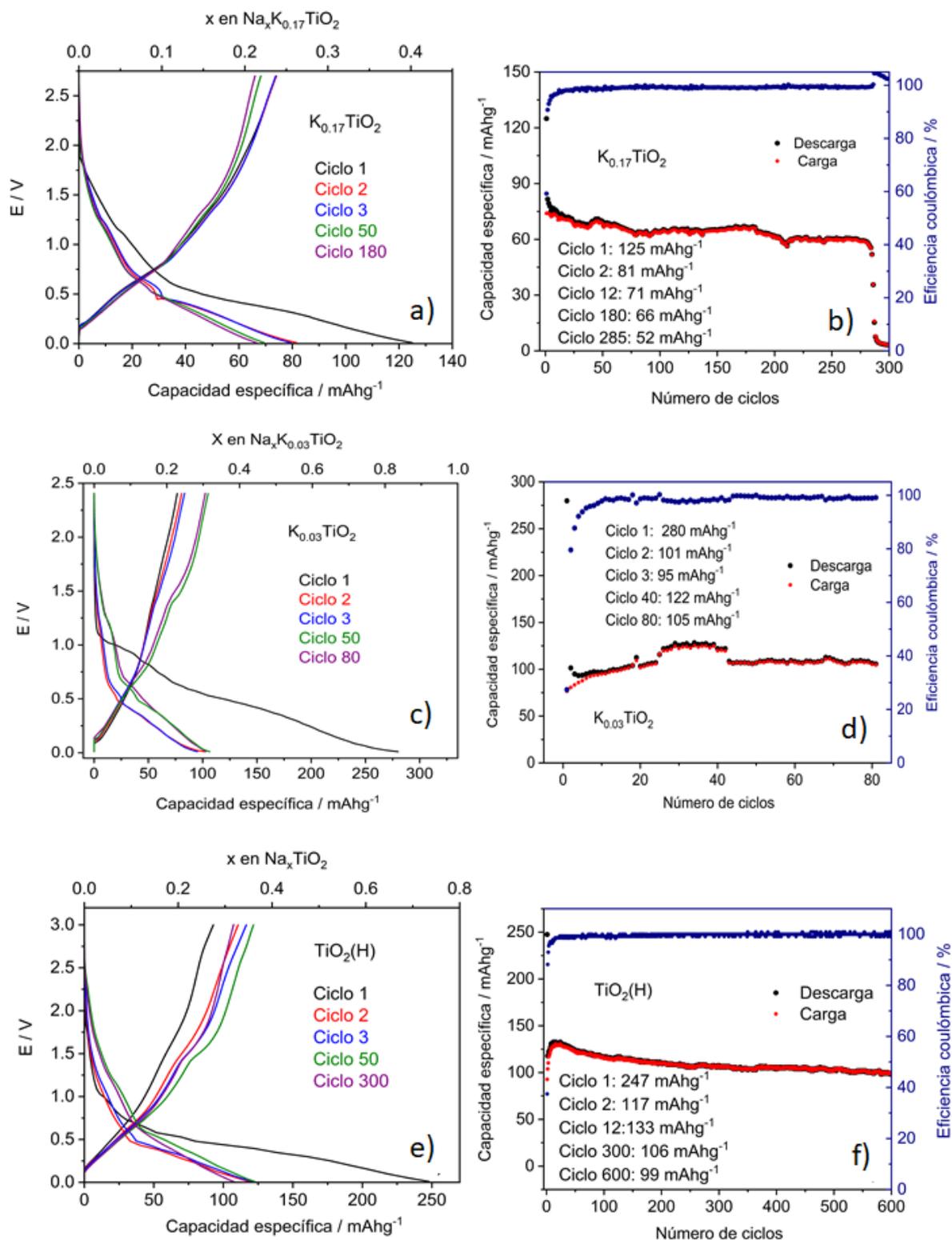


Fig. 4.6. a, c, e) Perfil de descarga-carga y b, d, f) variación de la capacidad con el número de ciclos de $K_{0.17}TiO_2$ vs. Na^+/Na (a y b), $K_{0.03}TiO_2$ vs. Na^+/Na (c y d) y $TiO_2(H)$ vs. Na^+/Na (e y f).

Las Figs. 4.6b, 4.6d y 4.6f muestra las gráficas de capacidad de descarga (puntos negros) y carga (puntos rojos) frente al número de ciclos de $K_{0.17}TiO_2$, $K_{0.03}TiO_2$ y $TiO_2(H)$, respectivamente. El compuesto inicial $K_{0.17}TiO_2$ tiene una capacidad de 125 mAhg^{-1} en la primera descarga, correspondiente a la inserción de $0.41 \text{ Na}^+/\text{f.u.}$. En el segundo ciclo la capacidad de descarga es un 35% menor respecto de la primera descarga, siendo esta 81 mAhg^{-1} . El valor de la capacidad reversible oscila entre 77 y 56 mAhg^{-1} hasta el ciclo 285. La muestra $K_{0.03}TiO_2$ presenta una capacidad inicial de 280 mAhg^{-1} ($0.83 \text{ Na}^+/\text{f.u.}$). En el segundo ciclo, la capacidad cae un ~64%, siendo 101 mAhg^{-1} . Esta muestra con menor cantidad de K^+ presenta una capacidad de 105 mAhg^{-1} en el ciclo 80. La muestra completamente extraída de K^+ , $TiO_2(H)$, alcanza una capacidad de 247 mAhg^{-1} ($0.74 \text{ Na}^+/\text{f.u.}$) en la primera descarga que después se reduce a 117 mAhg^{-1} en el segundo ciclo. En el ciclo 12 llega a un máximo de 133 mAhg^{-1} para luego mantener su valor en $115\text{-}99 \text{ mAhg}^{-1}$ hasta el ciclo 600.

Las tres muestras exhiben una pérdida de capacidad entre la primera y la segunda descarga que no se recupera en los ciclos consecutivos, lo que se puede atribuir a la formación de la SEI dado que esta contribuye significativamente a esa alta capacidad inicial [4]. El $K_{0.17}TiO_2$ es el compuesto que menor cantidad de sodio intercala, atribuible a la presencia de K^+ en los canales donde se supone deben ser alojados los iones Na^+ insertados en la estructura. Por otro lado, cabe destacar que $K_{0.03}TiO_2$ con K^+ residual posee una capacidad inicial mayor en comparación con $TiO_2(H)$ completamente extraído, lo cual se puede atribuir a la presencia de Ti^{3+} en $K_{0.03}TiO_2$, que puede traducirse en una mayor conductividad electrónica que pudiera favorecer la inserción de Na^+ , en comparación con TiO_2 con todo Ti^{4+} .

Como ya se ha comentado anteriormente, la muestra $K_{0.03}TiO_2$ aporta el valor de capacidad inicial más alto de las tres muestras (280 mAhg^{-1}), pero el valor de la capacidad reversible no se mantiene estable con el número de ciclos y solo se mantiene durante 80 ciclos (Fig. 4.6d). Las muestras etiquetadas como $TiO_2(H)$ y $K_{0.17}TiO_2$ muestran un valor de capacidad

reversible más estable que decae gradualmente durante más de 200 ciclos (Fig. 4.7). Sin embargo, entre estas muestras los valores de capacidad difieren considerablemente. La capacidad de la primera descarga en el caso del $\text{TiO}_2(\text{H})$ es de 247 mAhg^{-1} , casi el doble que el caso del $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$ (125 mAhg^{-1}). Otra diferencia entre estas dos muestras es el valor de la capacidad reversible. En la Fig. 4.7 se puede ver que la capacidad del $\text{TiO}_2(\text{H})$ es mayor, prácticamente el doble, que la capacidad del $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$. Los valores de capacidad de las tres hollanditas se recogen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Capacidad específica de cada muestra a distintos ciclos.

Muestra	Capacidad 1ª descarga / mAhg^{-1}	Capacidad ciclo 12 / mAhg^{-1}	N.º ciclo @ capacidad / mAhg^{-1}
$\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$	125	71	285@52
$\text{K}_{0.03}\text{TiO}_2$	280	98	80@105
$\text{TiO}_2(\text{H})$	247	133	600@99

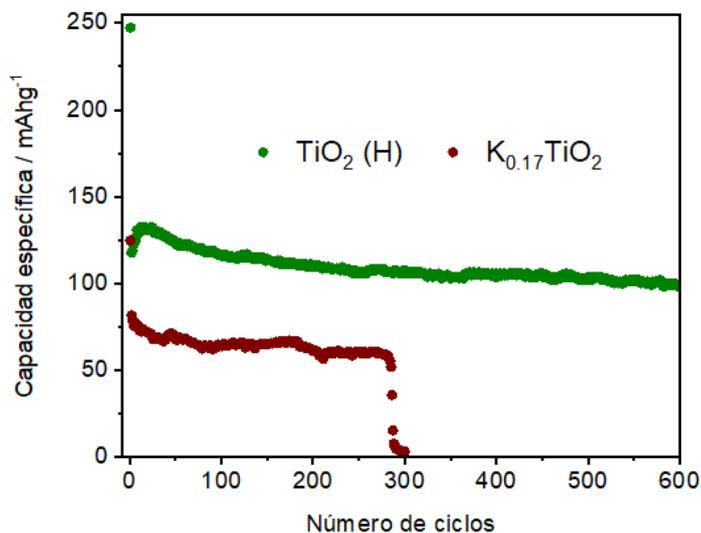


Fig. 4.7. Capacidad específica frente al número de ciclos de las muestras $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$ vs. Na^+/Na y $\text{TiO}_2(\text{H})$ vs. Na^+/Na .

En las Fig. 4.6f y Fig. 4.7 se puede ver que la capacidad de $\text{TiO}_2(\text{H})$ aumenta de forma gradual desde el ciclo 3 hasta alcanzar un valor máximo en el ciclo 12. Este aumento en la capacidad, inesperado en principio, pudiera ser consecuencia de lo que se conoce como molienda electroquímica [12]. Este fenómeno consiste en la formación de defectos estructurales como

dislocaciones, fallos de apilamiento o grietas en el compuesto, que son causados por las tensiones estructurales que soporta el material en los procesos consecutivos de intercalación y extracción de sodio. El aumento de defectos proporciona un aumento en la superficie activa del material del electrodo, mejorando la cinética de la reacción, disminuyendo así la polarización, lo que conduce a una mayor cantidad de iones Na^+ intercalados en un rango de potencial determinado y, por lo tanto, a un aumento de la capacidad específica. Para verificar la existencia de este fenómeno, se realizaron 100 ciclos de descarga-carga a C/20 con $\text{TiO}_2(\text{H})$ y, después, el electrodo *post-mortem* fue analizado mediante SEM.

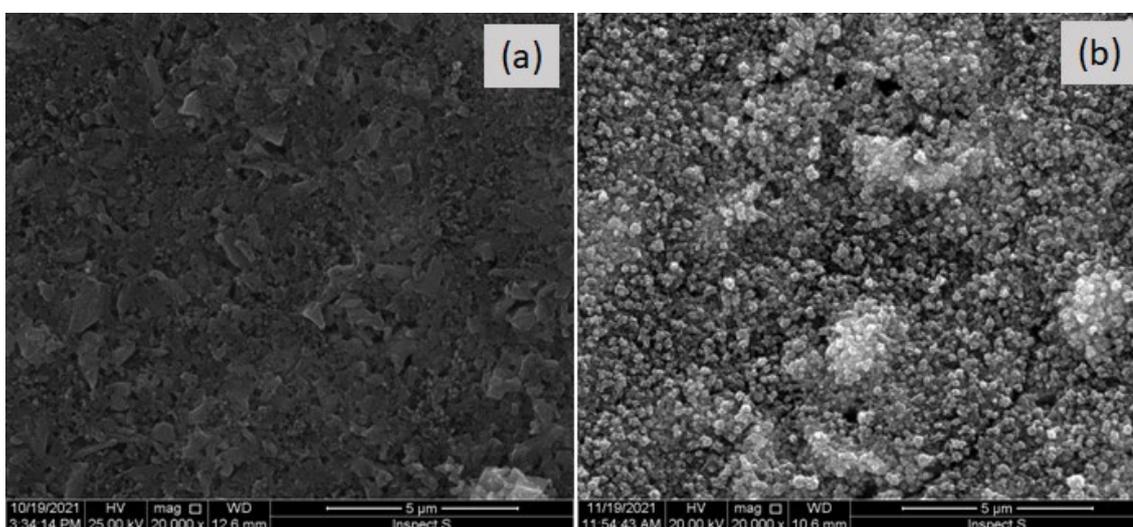


Fig. 4.8. Imágenes SEM de un electrodo basado en $\text{TiO}_2(\text{H})$ (a) antes de descargar y (b) después de 100 ciclos de descarga-carga a C/20.

La Fig. 4.8 muestra el efecto que la molienda electroquímica tiene sobre la morfología y el tamaño de las partículas de $\text{TiO}_2(\text{H})$. El $\text{TiO}_2(\text{H})$ inicial se compone de partículas irregulares micrométricas, como se observa en la Fig. 4.2b y 4.2d. Esta misma morfología se aprecia también en la Fig. 4.8a después de mezclar $\text{TiO}_2(\text{H})$ inicial con los otros componentes para formar el electrodo. Sin embargo, el electrodo *post-mortem* tras 100 ciclos a C/20 (Fig. 4.8b) revela una morfología granular muy diferente a la inicial, con partículas mucho más pequeñas (200-300 nm) y homogéneamente distribuidas. Además, las partículas submicrométricas están menos

aglomeradas, lo que anticipa un contacto más pobre. Así pues, la molienda electroquímica tiene dos efectos opuestos: (i) la formación de partículas más pequeñas es beneficiosa porque estas facilitan la sodiación al reducir el camino de difusión, asociado a un aumento de la capacidad en los primeros ciclos; (ii) una distribución en la que las partículas quedan más aisladas puede conducir a la desconexión eléctrica de estas, con un efecto perjudicial sobre la capacidad. En todo caso, la elevada estabilidad de ciclos (la capacidad solo disminuye un 5.5% entre los ciclos 300 y 600), unido a una eficiencia coulombica del 100% apuntan a una robustez estructural elevada de la hollandita, así como a una SEI estable.

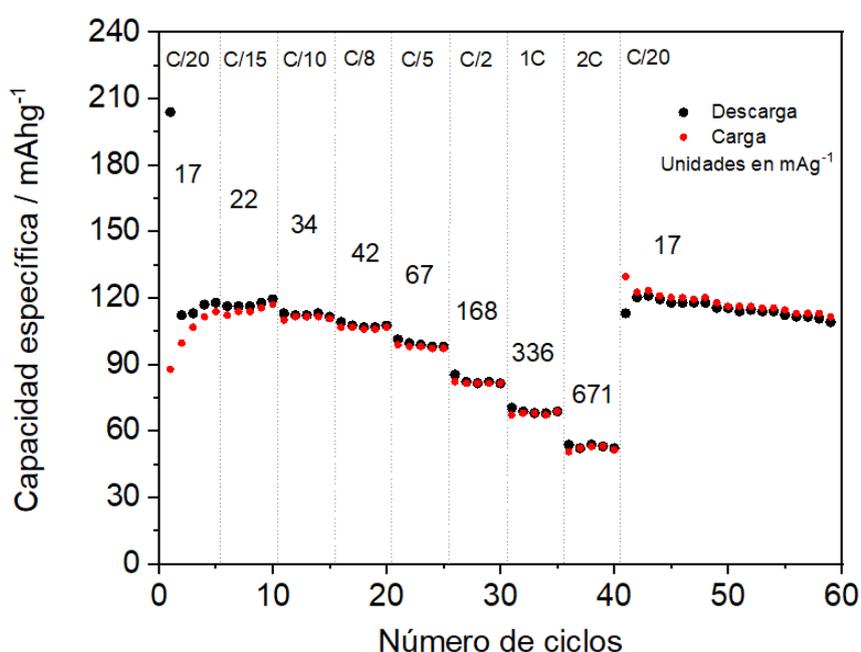


Fig. 4.9. Capacidad de carga del $\text{TiO}_2(\text{H})$ vs. Na^+/Na según la variación de la capacidad de carga-descarga a diferentes velocidades de corriente que van de C/20 a 2C.

En cuanto a la capacidad de descarga-carga a crecientes velocidades de corriente (Fig. 4.9), $\text{TiO}_2(\text{H})$ desarrolla una capacidad de 106 mAhg^{-1} a una velocidad de corriente media (C/8 o 42 mAhg^{-1}). A corriente alta (2C o 671 mAhg^{-1}) mantiene 55 mAh g^{-1} , el 52% de la capacidad anterior, mientras que se recuperan 120 mAh g^{-1} tras volver a la corriente más baja (C/20 o 17 mAhg^{-1}). La disminución de la capacidad a crecientes corrientes indica que las prestaciones como electrodo se deben principalmente a un

proceso faradaico o de difusión que se ve más dificultado a altas corrientes debido a la limitada difusión de masa a través del interior de la estructura (*bulk*). Sin embargo, la relativamente elevada capacidad ($> 50 \text{ mAhg}^{-1}$) observada a corrientes altas hace pensar que otros procesos fisicoquímicos, tales como procesos redox superficiales o capacitivos, pudieran estar contribuyendo a la capacidad total del material.

3.2. Estudio estructural mediante difracción de rayos X *in situ* del $\text{TiO}_2(\text{H})$ durante la inserción/desinserción de Na^+

Se realizó un análisis estructural del $\text{TiO}_2(\text{H})$ durante la inserción de sodio mediante difracción de rayos X *in situ* en condiciones *operando*. Es decir, se recogen difractogramas del electrodo que contiene el material activo en el interior de la celda mientras se está descargando y cargando a una corriente determinada (C/50). La información detallada de esta técnica se encuentra en el capítulo 3, apartado 2.1, de esta memoria.

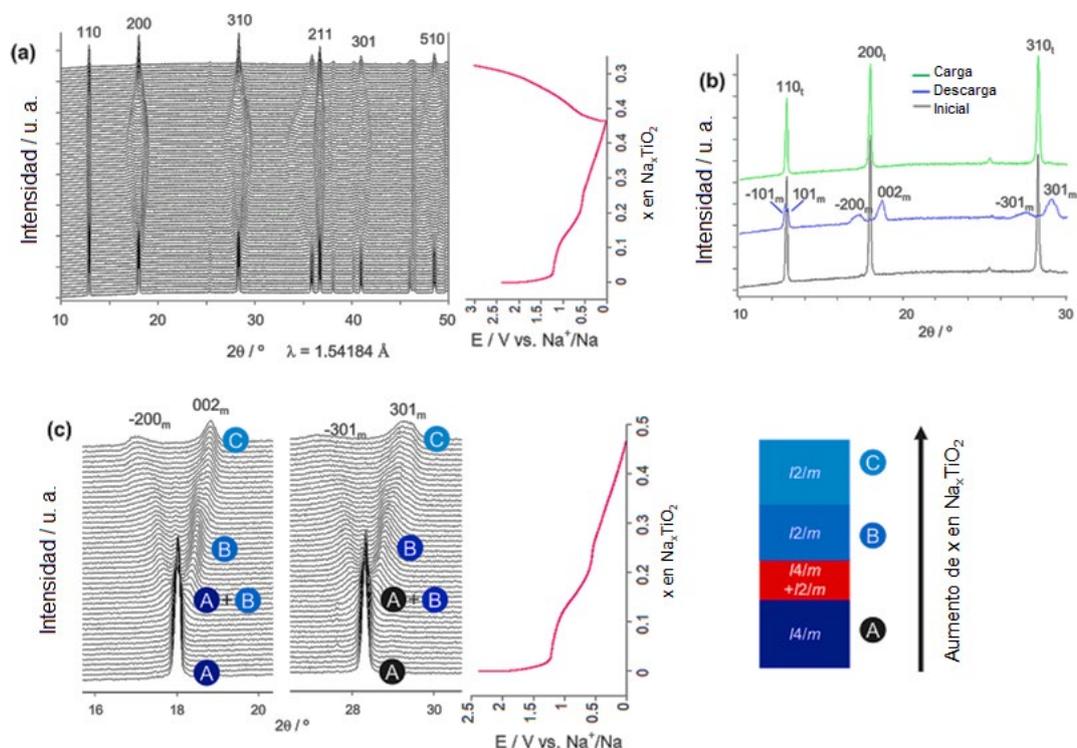


Fig. 4.10. Difractogramas de rayos X en condiciones *operando* tomados durante la (des)inserción de Na^+ en $\text{TiO}_2(\text{H})$. **(a)** Evolución de los patrones de DRX (indexados en la celda tetragonal inicial $I4/m$); **(b)** desdoblamiento de las reflexiones tetragonales (t) seleccionadas en monoclinicas (m); **(c)** difractogramas en cascada de las reflexiones 200_t y 310_t que evidencian las transiciones de fase después de la inserción de sodio en $\text{TiO}_2(\text{H})$.

Los parámetros de la celda unidad del $\text{TiO}_2(\text{H})$ (tetragonal, grupo espacial $I4/m$) en condiciones *operando* son $a = 10.1697(2) \text{ \AA}$, $c = 2.9657(1) \text{ \AA}$ y $V = 306.73(1) \text{ \AA}^3$. Estos parámetros concuerdan con los descritos previamente para $\text{TiO}_2(\text{H})$ estudiado en condiciones *ex situ* usando un portamuestras hermético montado previamente en una caja de guantes para evitar el contacto con cualquier rastro de humedad ^[4]. Después de un rango inicial de solución sólida Na_xTiO_2 ($0 \leq x \leq 0.12$) en el que se mantiene la simetría tetragonal $I4/m$ y etiquetado como A en la Fig. 4.10c, para valores superiores ($x > 0.12$) la simetría se ve reducida a monoclinica (Fig. 4.10a y 4.10b). La reducción de simetría de tetragonal a monoclinico se puede observar claramente en la Fig. 4.10b mediante el desdoblamiento de las reflexiones tetragonales 110, 200 y 310 causado por la distorsión monoclinica, aunque según la Fig. 4.10a, la inserción/desinserción de sodio en términos generales carece de cambios estructurales pronunciados. La región de coexistencia de las fases tetragonal (A) y monoclinica (B) es relativamente estrecha. Para $x > 0.12$, los patrones de DRX *operando* se indexaron en el grupo espacial monoclinico $I2/m$, de acuerdo con los resultados teóricos y experimentales publicados previamente ^[4, 13]. Los parámetros monoclinicos para $x = 0.18$ ($\text{Na}_{0.18}\text{TiO}_2$) son $a = 10.541(1) \text{ \AA}$, $b = 2.9702(6) \text{ \AA}$, $c = 9.9030(8) \text{ \AA}$, $\beta = 90.90(1)^\circ$ y $V = 309.78(4) \text{ \AA}^3$. La fase monoclinica, a su vez, presenta un intervalo de solución sólida ($0.18 \leq x \leq 0.3$, etiquetado B en la Fig.4.10c) seguido de una segunda transición monoclinica hasta el final de la descarga ($x = 0.47$, etiquetado C en la Fig. 4.10c), con parámetros similares a la fase monoclinica anterior. Por ejemplo, para la fase más sodiada $\text{Na}_{0.47}\text{TiO}_2$ ($x = 0.47$) obtenida al final de la descarga (etiquetado C) se han obtenido los siguientes parámetros monoclinicos $a = 10.746(2) \text{ \AA}$, $b = 2.9704(5) \text{ \AA}$, $c = 9.726(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.72(2)^\circ$ y $V = 310.4(1) \text{ \AA}^3$. Esta segunda fase monoclinica, más distorsionada, no se había observado en trabajos anteriores. Aunque la variación de los parámetros reticulares no es monótona durante la sodiación-desodiación, se observa que la transición de fase tetragonal \rightarrow monoclinica es reversible. La Fig. 4.10b muestra que durante el proceso de carga reaparecen las reflexiones de la fase tetragonal y los

máximos de difracción de los difractogramas al inicio antes de la primera descarga (negro) y después de completar la primera carga (verde) coinciden. La reversibilidad se ilustra muy bien en la Fig. 4.11 para los dos primeros ciclos completos de descarga-carga.

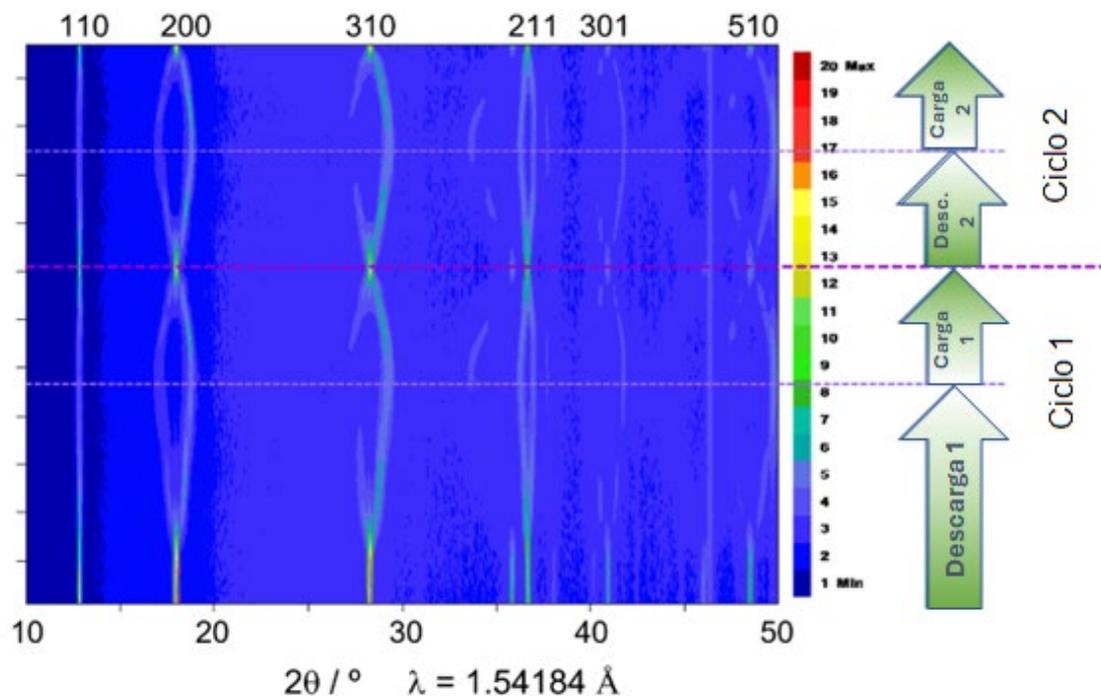


Fig. 4.11. Mapas de contorno de DRX *in situ* tomados *operando* durante el primer y segundo ciclo de descarga-carga de una celda $\text{TiO}_2(\text{H})$ vs. Na^+/Na .

El análisis mediante HRTEM de $\text{TiO}_2(\text{H})$ descargado hasta 0.01 V en una celda frente a sodio metálico en la Fig. 4.12a-c muestra que las distancias interplanares de 0.72 nm, 0.52 nm y 0.49 nm, respectivamente, coinciden con los planos (-101), (200) y (002) del $\text{Na}_x\text{TiO}_2(\text{H})$ monoclinico. Concretamente, las diferentes distancias interplanares de los planos (200) y (002) son una evidencia clara de la distorsión monoclinica, porque estos espaciados deben tener valores idénticos en simetría tetragonal. Tras completar la carga de la celda a 3 V, esto es el $\text{TiO}_2(\text{H})$ completamente desodiado, se encuentra un valor único de 0.506 nm para el plano (200) (Fig. 4.12e), consistente con la simetría tetragonal. En general, la disposición ordenada de los planos cristalinos con espaciados interplanares de 0.71 nm, 0.506 nm y 0.32 nm, correspondientes a los planos (110), (200) y (130) (Fig. 4.12d-f),

respectivamente, del $\text{TiO}_2(\text{H})$ tetragonal sugieren una alta cristalinidad tanto en el material completamente sodiado tras descarga a 0.01 V como en el material tras la completa desinserción del Na^+ . Estas observaciones concuerdan plenamente con los resultados del análisis de DRX realizado en condiciones *operando*.

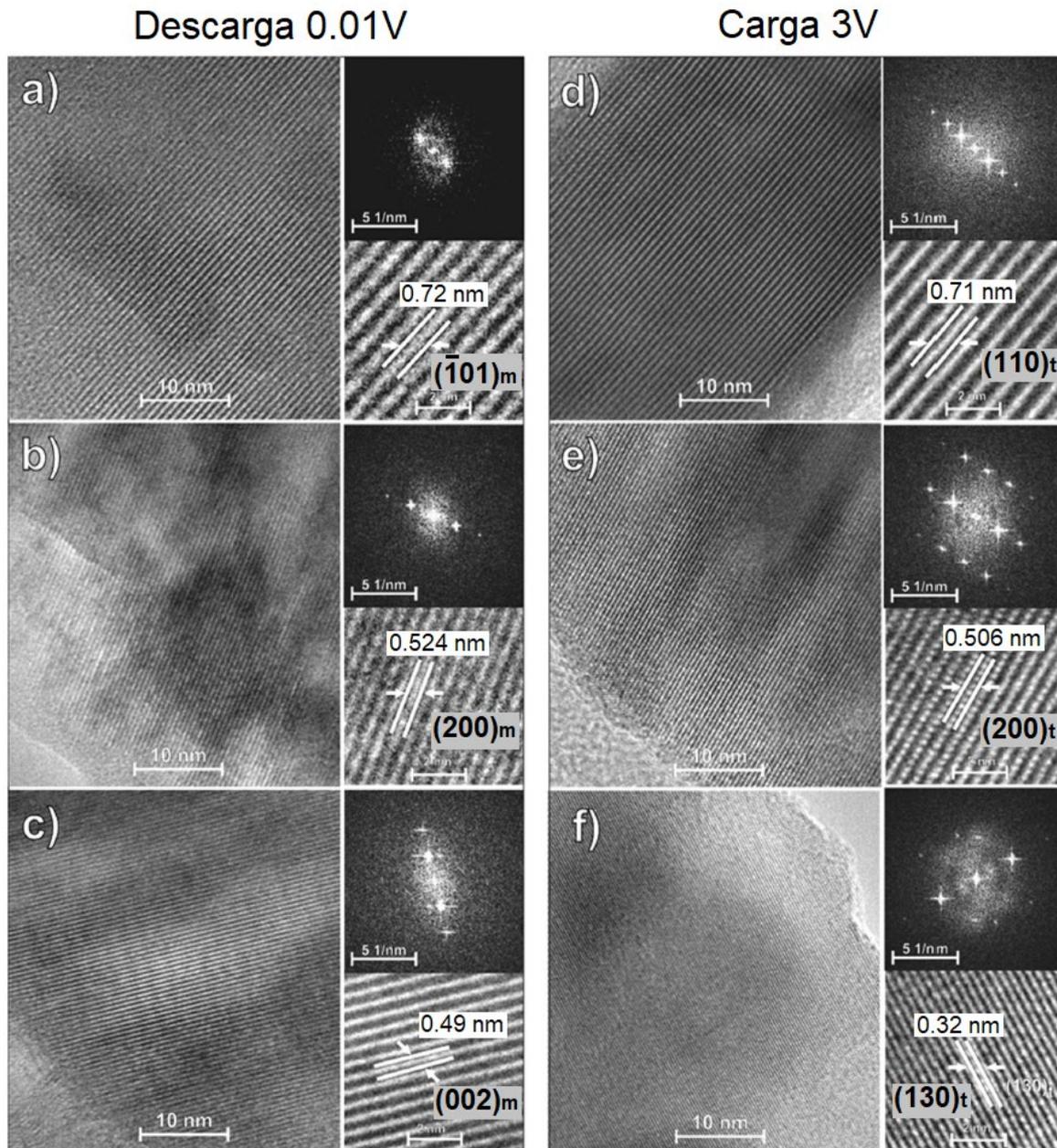


Fig. 4.12. Imagen HRTEM de un electrodo de $\text{TiO}_2(\text{H})$ en diferentes estados de carga en una batería de Na. $\text{Na}_x\text{TiO}_2(\text{H})$ sodiado en estado totalmente descargado a 0.01 V (**a-c**) y $\text{TiO}_2(\text{H})$ desodiado obtenido en estado cargado a 3.0 V (**d-f**). Los voltajes se expresan frente a Na^+/Na .

3.3. Contribuciones a la capacidad específica controladas por difusión y por reacciones superficiales en $\text{TiO}_2(\text{H})$ frente a sodio

Para una correcta evaluación de las prestaciones electroquímicas del $\text{TiO}_2(\text{H})$, además de la intercalación controlada por difusión es necesario determinar la posible contribución de los procesos capacitivos debidos a las reacciones redox superficiales o a la pseudocapacitancia por intercalación. Si el coeficiente de difusión de los iones metálicos es bajo, la coexistencia de procesos pseudocapacitivos y faradaicos controlados por difusión puede ser una ventaja, ya que al sumar la contribución de ambos procesos da lugar a una mayor capacidad.

El voltamperograma de la Fig. 4.13 muestra los tres primeros ciclos de una voltametría cíclica de una celda de $\text{TiO}_2(\text{H})$ vs. Na^+/Na y a una velocidad de barrido de 1.5 mVs^{-1} en un rango de potencial de $2.5 - 0.01 \text{ V}$. La curva de color negro pertenece al primer ciclo, en la cual se observa un pico catódico de corriente a 0.58 V (reducción, inserción de Na^+) que no está presente en los ciclos consecutivos, por lo que se atribuye a la formación de la SEI [4].

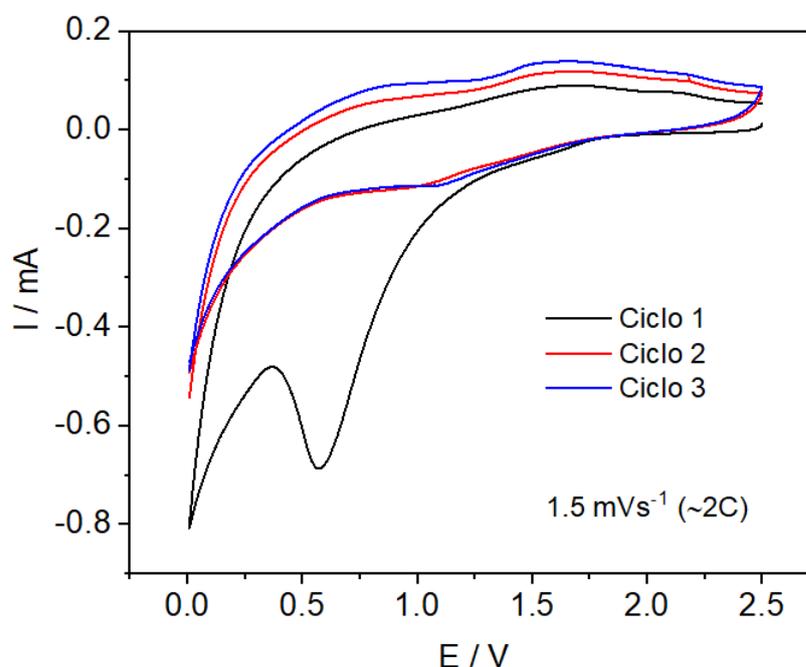


Fig. 4.13. Voltamperograma cíclico de $\text{TiO}_2(\text{H})$ vs. Na^+/Na a 1.5 mVs^{-1} en el rango de potencial $2.5-0.01 \text{ V}$. Se muestran los tres primeros ciclos.

Los voltamperogramas cíclicos en la Fig. 4.14 muestran los datos obtenidos a velocidades de barrido de 1.2 a 0.03 mVs⁻¹ una vez que la celda se ha ciclado varias veces a 1.5 mVs⁻¹ para formar la SEI (Fig. 4.13). Para mayor claridad, se han separado en dos gráficos diferentes (Fig. 4.14a y b); uno a velocidades de barrido bajas (0.06-0.03 mVs⁻¹) y el otro a velocidades de barrido más altas (1.2-0.3 mVs⁻¹). Las velocidades de barrido más bajas son las más adecuadas para el análisis porque permiten realzar la presencia de procesos lentos como los controlados por difusión semi-infinita. Los voltamperogramas muestran dos picos catódicos y dos anódicos, R1, R2 y O1 y O2, respectivamente.

La corriente de pico puede utilizarse para determinar cualitativamente la cinética del mecanismo de inserción de sodio utilizando la Ec. 3.10 del capítulo 3, apartado 3.5.2. Las Fig. 4.14e y 4.14f muestran la dependencia lineal de log (I, mA) con log (v, mVs⁻¹) para las señales de reducción R1 y R2. La pendiente b es muy próxima a 0.5, lo que indica que ambos procesos redox están controlados por difusión debido a la intercalación de sodio en el bulk. La misma conclusión se obtiene para las señales de oxidación O1 y O2 (Fig. 4.14c y 4.14d). Observando la forma de los voltamperogramas a bajo voltaje, en los que los picos R2 y O2 están claramente superpuestos sobre un perfil “tipo caja”, se puede concluir que los procesos redox pseudocapacitivos superficiales contribuyen a la capacidad del TiO₂(H) [14, 15].

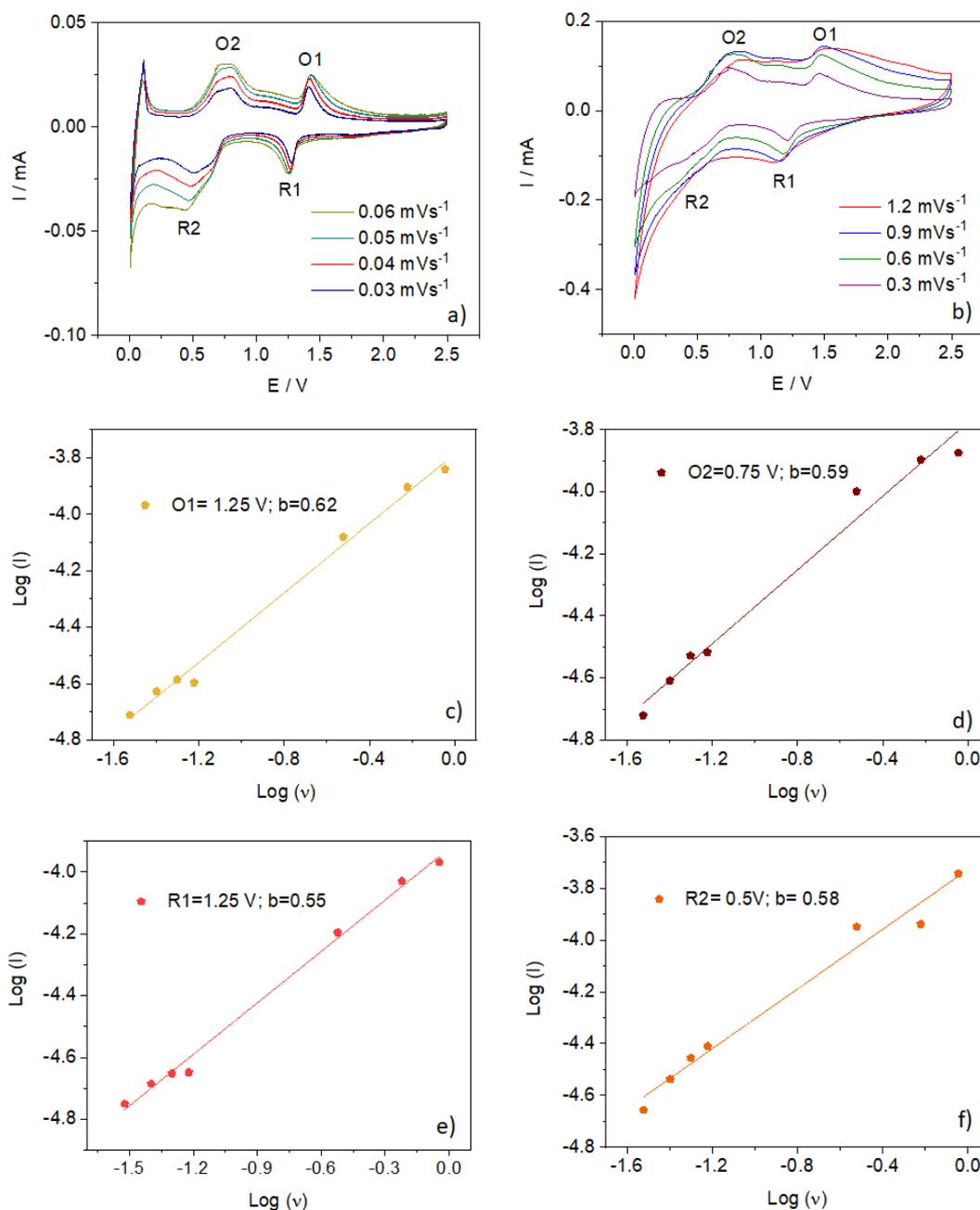


Fig. 4. 14. Voltametrías cíclicas a velocidades de barrido de **a)** 0.06-0.03 mVs^{-1} y **b)** 1.2-0.3 mV s^{-1} ; la representación de $\text{log}(I, \text{mA})$ frente a $\text{log}(v, \text{mVs}^{-1})$ muestra dependencia lineal para la corriente de pico **c)** R1, **d)** R2, **e)** O1 y **f)** O2. Según la pendiente de la línea recta $\text{log } I = a + b \text{ log } v$, tiene lugar un proceso controlado por difusión ($b = 0.5$) a los voltajes correspondientes. Los valores del coeficiente de correlación, r , para **c-f** son: 0.997; 0.989; 0.997; 0.990, respectivamente.

Cabe destacar que el comportamiento del bronce $K_{0.17}TiO_2$, con el túnel ocupado por potasio, es diferente. La Fig. 4.15 muestra el perfil CV tanto del $TiO_2(H)$ como del bronce $K_{0.17}TiO_2$. En este último, las señales más notables (0.5 V, en reducción y 0.7 V en oxidación) encajan en un perfil “*tipo caja*”, lo que apunta a un comportamiento pseudocapacitivo [11, 14, 16]. El comportamiento pseudocapacitivo del $K_{0.17}TiO_2$ puede deberse a la alta ocupación del túnel, por lo que se descarta la difusión dentro y fuera del mismo, y la contribución pseudocapacitiva se atribuye al proceso redox superficial. En consecuencia, la capacidad que desarrolla el $K_{0.17}TiO_2$ es pobre, dado que, al ser un material con un tamaño de partícula micrométrico, la superficie específica es pequeña como se ha explicado en el apartado 2 de este capítulo. ($7.42 \pm 0.04 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

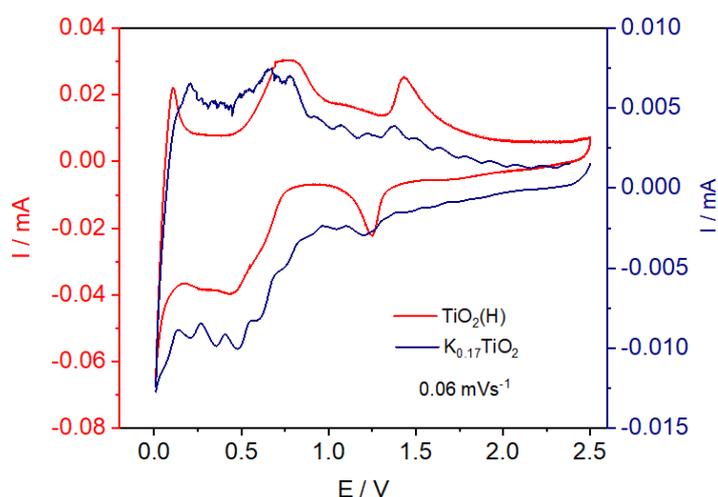


Fig. 4.15. Comparación de los voltamperogramas de $TiO_2(H)$ vs. Na^+/Na (curva roja) y $K_{0.17}TiO_2$ vs. Na^+/Na (curva azul), ambos a una velocidad de barrido de 0.06 mVs^{-1} .

El perfil de voltaje de $TiO_2(H)$ (Fig. 4.6e) no es el típico de los materiales con un mecanismo faradaico, en los que una transformación bifásica da lugar a una región o *plateau* de voltaje constante [11]. El estrecho rango composicional de la transformación bifásica y la existencia de varias regiones de solución sólida producen un perfil de voltaje principalmente inclinado en $TiO_2(H)$ (apartado 3.2 de este capítulo). Sin embargo, debido a la lenta difusión del sodio, las soluciones sólidas no dan lugar a una pseudocapacitancia de

intercalación, sino a una pseudocapacitancia controlada por las reacciones redox superficiales, además del mecanismo faradaico controlado por difusión.

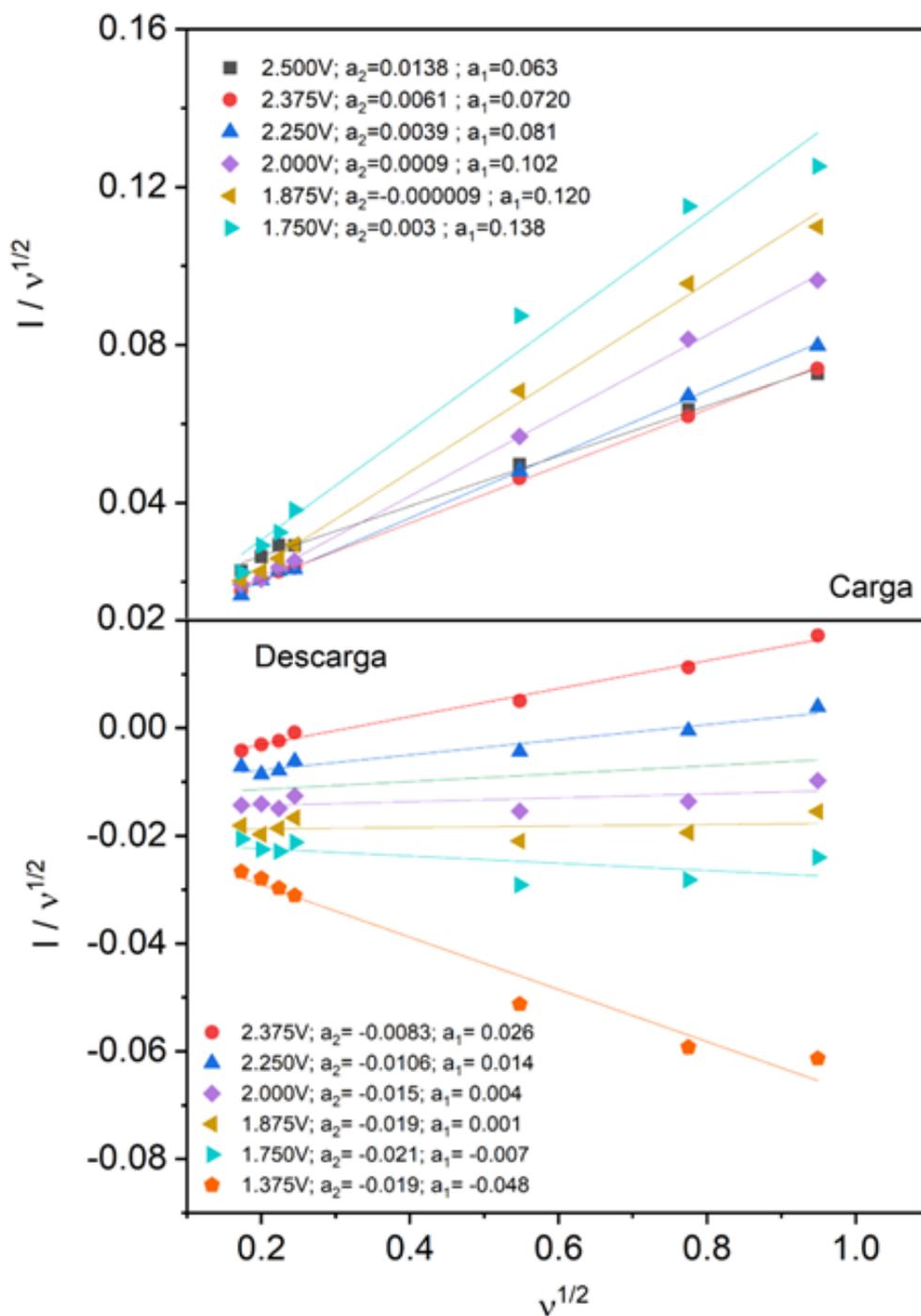


Fig. 4.16. Dependencia lineal de $I/v^{1/2}$ vs $v^{1/2}$ para calcular las constantes a_1 (pendiente, proceso superficial) y a_2 (ordenada en el origen, difusión) en $I(v)=a_1v+a_2v^{1/2}$ a diferentes voltajes durante las etapas de carga (arriba) y descarga (abajo)

Para determinar la contribución de los procesos faradaicos controlados por difusión y pseudocapacitivos de superficie se registra un experimento de voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido, como se describe en la Fig. 4.14a y 4.14b. Para la determinación de las diferentes contribuciones a la capacidad específica del $\text{TiO}_2(\text{H})$, hay que obtener los valores de a_1 y a_2 de la expresión Ec. 3.12 (capítulo 3, apartado 3.5.2), los cuales se reflejan en la Fig. 4.16 a modo de ejemplo para algunos valores de potencial 1.375 V, 1.75 V, 1.875 V, 2.0 V, 2.25 V, 2.375 V y 2.5 V. Los valores de a_1 y a_2 se usarán para calcular el porcentaje de la contribución a la capacidad de los procesos pseudocapacitivos de superficie y faradaicos, respectivamente.

La Fig. 4.17 muestra dos tipos de gráficas que ilustran la contribución relativa de los mecanismos controlados por difusión y superficiales a la capacidad del $\text{TiO}_2(\text{H})$. La Fig. 4.17a-d recoge voltamperogramas de mayor a menor velocidad de barrido (1.2; 0.6; 0.06 y 0.03 mVs^{-1}) donde se representan la contribución de cada mecanismo a la capacidad total, siendo la zona sombreada negra la que corresponde a la contribución del mecanismo capacitivo, atribuido a la pseudocapacitancia redox superficial, mientras que el contorno azul encierra la corriente total. La diferencia entre las dos áreas representa la contribución faradaica controlada por difusión originada por la difusión de Na^+ . Los datos obtenidos de cada velocidad de barrido se muestran en la Fig. 4.17e en forma de diagrama de barras, mostrando claramente la variación de ambas contribuciones, capacitiva/difusión, a la capacidad total a diferentes velocidades de barrido.

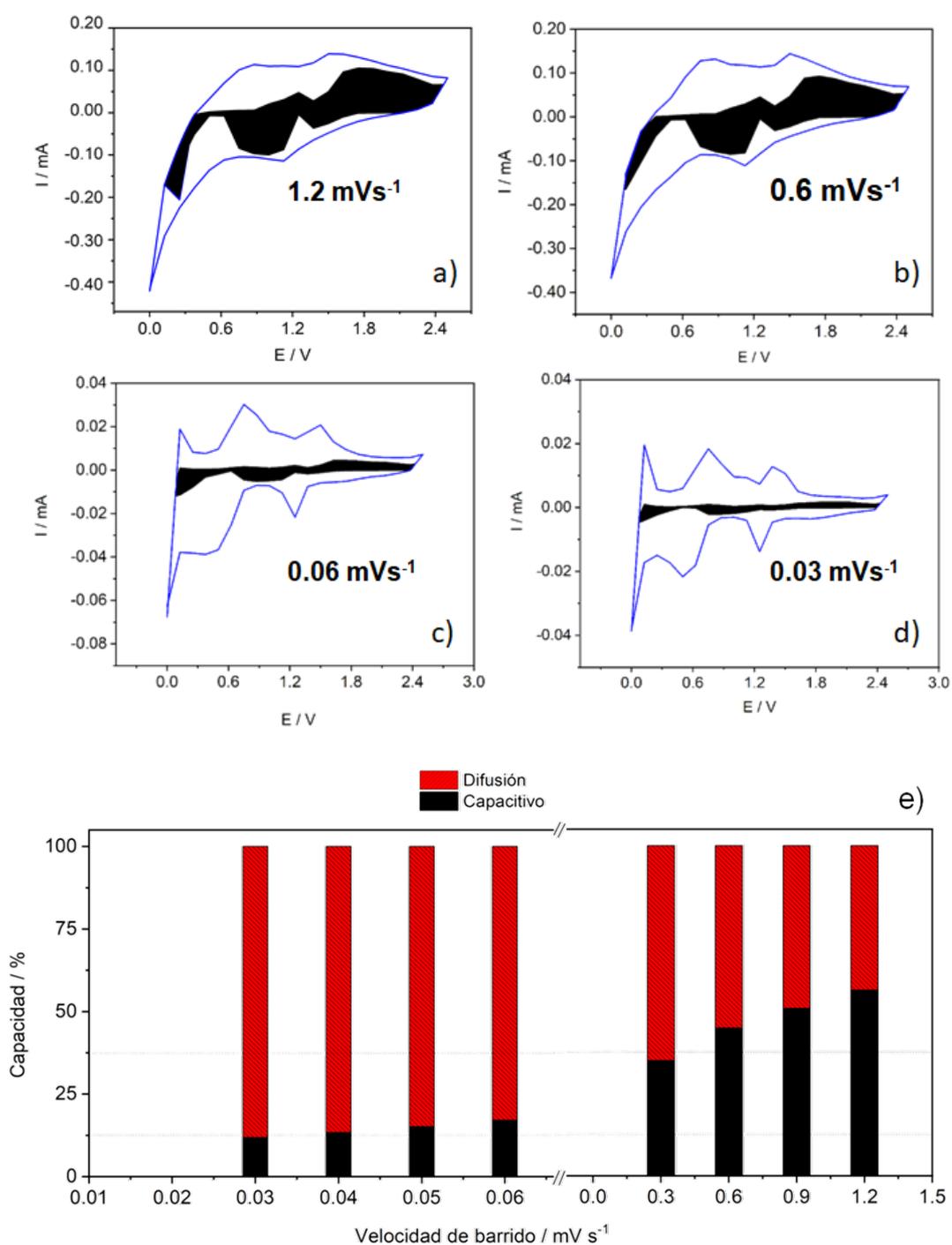


Fig. 4.17. Voltamperogramas cíclicos a (a)-(d) velocidades de barrido de 1.2, 0.6, 0.06 y 0.03 mVs⁻¹, respectivamente, y correspondientes contribuciones capacitivas (área negra) a la capacidad total (área dentro del contorno azul); (e) gráfico de barras que muestra la contribución (%) de los procesos capacitivos y controlados por difusión a la capacidad total de TiO₂(H) vs. Na⁺/Na en función de la velocidad de barrido.

3.4. Cálculo del coeficiente de difusión D_{Na^+} en $\text{TiO}_2(\text{H})$

El cálculo del coeficiente de difusión de sodio en el $\text{TiO}_2(\text{H})$ antes de la primera descarga se realiza aplicando la Ec. 3.16, (capítulo 3, apartado 3.5.4). Para llevar a cabo el cálculo hay que obtener algunas variables empleando diversas técnicas, entre las que se encuentran la técnica BET para obtener el área superficial específica, la técnica GITT para obtener el factor termodinámico y, finalmente, para calcular el factor dinámico (Ec. 3.17, capítulo 3, apartado 3.5.3) es necesaria la espectroscopia de impedancia compleja (EIS) para obtener el coeficiente Warburg, A_w . La técnica EIS también se aplicará para determinar el cambio de resistencia de la celda después de 80 ciclos.

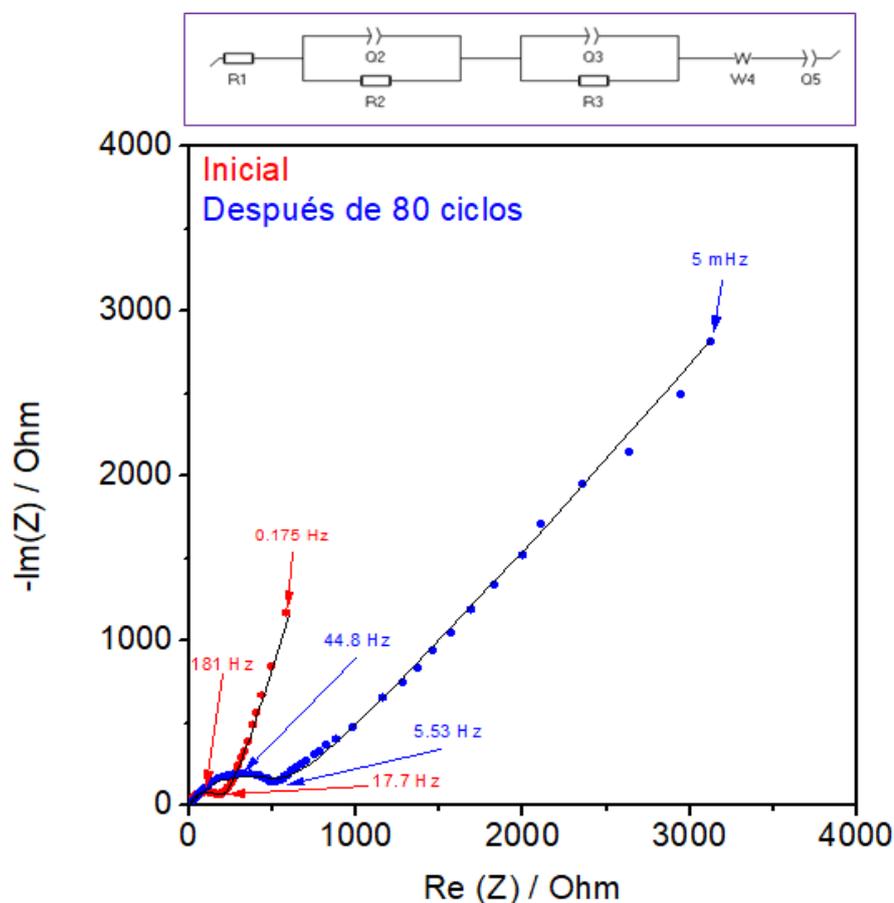


Fig. 4.18. Gráfico de Nyquist correspondiente a la impedancia de la celda $\text{TiO}_2(\text{H})$ vs. Na^+/Na . Datos experimentales: puntos sólidos rojos y azules; la línea sólida en negro representa el ajuste al circuito equivalente mostrado en la parte superior del gráfico.

En la gráfica Nyquist se representan los datos experimentales (puntos rojos: celda inicial, puntos azules: celda tras 80 ciclos) y su ajuste a un circuito equivalente (parte superior de la Fig. 4.18). La impedancia de la celda comprende la impedancia del electrodo de trabajo (WE) y del electrodo contador (CE). Así, si la impedancia de la interfase sodio/electrolito no es despreciable en todo el rango de frecuencias, no puede utilizarse para extraer información sobre algunos de los procesos fisicoquímicos del electrodo de trabajo (resistencia de la interfase cátodo-electrolito o resistencia a la transferencia de carga, por ejemplo).

La variación de la parte imaginaria de la impedancia frente a la frecuencia medida en una celda de tres electrodos se representa en la Fig. 4.19. Realizar la medida de la impedancia con una celda de tres electrodos permite separar la impedancia del electrodo de trabajo/interfaz electrolítica ($-Im$, puntos azules), del electrodo contador/interfaz electrolítica ($-Im(ce)$, puntos rojos). En la Fig. 4.19 también se traza la impedancia del electrodo de trabajo más el electrodo contador ($-Im(we-ce)$, puntos verdes). La impedancia del electrodo contador ($-Im(ce)$) a bajas frecuencias ($\sim 10^{-3}$ Hz) es dos órdenes de magnitud menor que la del electrodo de trabajo, lo que significa que el cálculo del D_{Na^+} se basa totalmente en los datos de impedancia del electrodo de trabajo^[17]. Por lo tanto, en este caso concreto, el uso de una celda de dos o tres electrodos proporcionará resultados válidos. De modo que se puede determinar el correspondiente coeficiente Warburg y, por consiguiente, el coeficiente de difusión de sodio con las medidas obtenidas de una celda de dos electrodos.

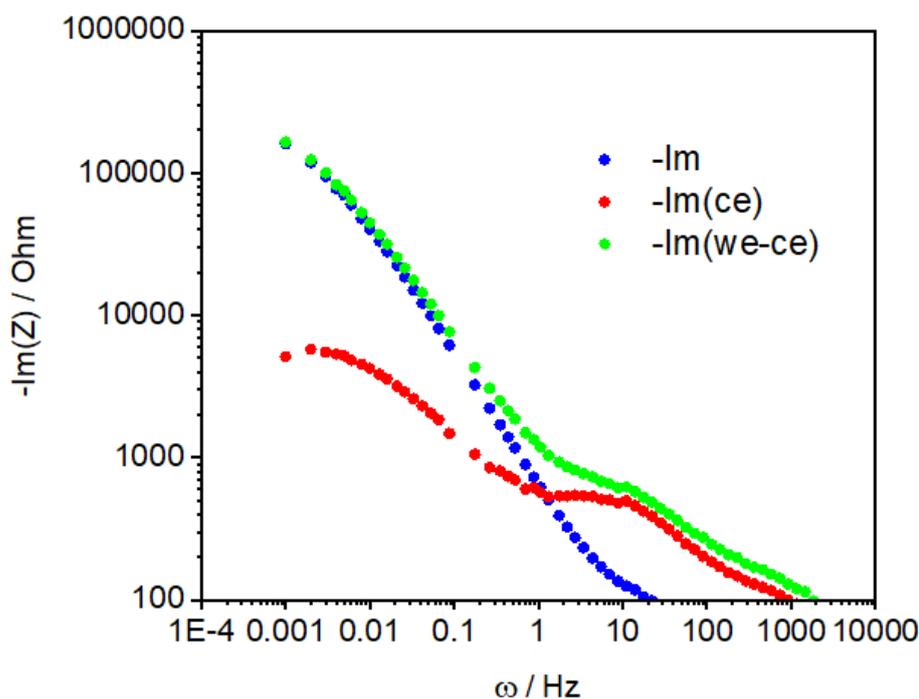


Fig. 4.19. Variación de la parte imaginaria de las impedancias en función de la frecuencia medida en una celda de tres electrodos correspondiente al electrodo de trabajo ($-\text{Im}$), al electrodo contador ($-\text{Im}(\text{ce})$) y a la suma del electrodo de trabajo más el electrodo contador ($-\text{Im}(\text{we-ce})$).

Al ajustar las gráficas Nyquist usando el circuito equivalente que se muestra en la Fig. 4.18 se pueden identificar los siguientes elementos: la resistencia R_1 , relacionada con los componentes de la celda, permanece constante (unos 5 ohmios) tanto en la celda antes de ciclar como después de someterla a 80 ciclos, mientras que la resistencia total (semicírculo) debida a la SEI y las resistencias de transferencia de carga aumentan de 180Ω a 600Ω después del ciclado. Así pues, el envejecimiento de la celda contribuye al aumento de la polarización de esta y provoca una ligera pero progresiva disminución de la capacidad, como se puede ver en los experimentos de ciclabilidad galvanostática donde la capacidad disminuye un 5%, aproximadamente, entre los ciclos 300 y 600 (Fig. 4.5e y 4.5f). Tanto en el electrodo sin ciclar como en el electrodo ciclado, se observa el *spike* en las representaciones Nyquist. Curiosamente, en el caso del electrodo ciclado, este *spike* cumple la relación esperada para la difusión en condiciones lineales

semi-infinitas ($-\text{Im}(Z) = \text{Re}(Z)$). Es probable que esta condición se deba a una baja difusividad o a una difusión poco profunda en comparación con el tamaño de las partículas. Por otro lado, esa condición también se cumple para el electrodo inicial no ciclado, pero en un rango de frecuencias más estrecho. La acumulación de carga en la superficie de las partículas grandes (modelada como una capacitancia) ^[18-20] podría explicar la desviación observada de 45° en el caso del electrodo no ciclado. A medida que avanza la molienda electroquímica, la intercalación se ve más favorecida, ya que aumenta la superficie específica y se reduce la acumulación de carga.

El coeficiente de difusión de Na^+ en $\text{TiO}_2(\text{H})$ solo se determinó para el compuesto inicial no ciclado porque en este caso se conoce el área específica. Sin embargo, una vez que tiene lugar la molienda electroquímica, no se pudo determinar la nueva área específica por la dificultad a la hora de separar el material activo del resto de componentes del electrodo, es decir, el carbón conductor y CMC.

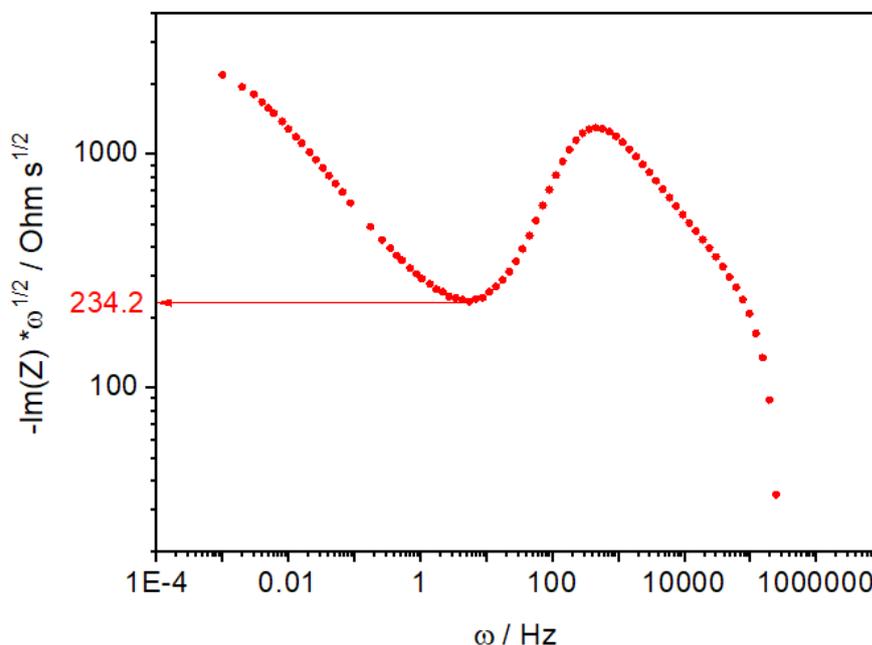


Fig. 4.20. Representación de $-\text{Im}(Z) \omega^{1/2}$ vs. ω usada para la obtención gráfica del coeficiente Warburg, A_w .

Como se ha descrito en el primer párrafo de este apartado, a partir de los datos recogidos al realizar la medida de impedancia, se obtienen datos necesarios como el coeficiente Warburg, A_w , para calcular el coeficiente de difusión de sodio, D_{Na} , en $TiO_2(H)$. El coeficiente A_w se ha determinado gráficamente identificando el mínimo al representar $-\text{Im}(Z)^* \omega^{1/2}$ frente a ω (Fig. 4.20). En este mínimo, el proceso de difusión Warburg es la única contribución a los datos EIS [17]. La expresión Ec. 3.16 (capítulo 3, apartado 3.5.4) proporciona un coeficiente de difusión de los iones sodio en $TiO_2(H)$ de $2.6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. El coeficiente de difusión de sodio en la hollandita Na_xTiO_2 a temperatura ambiente se estimó previamente de forma teórica a partir de cálculos de energía de activación. En el límite diluido se encontró un margen muy amplio, que va desde $9.65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a $4.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ disminuyendo a $3.8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a mayor concentración de sodio ($x = 0.31$) [13].

Referencias

1. M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani, Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of hollandite-type $K_{0.008}TiO_2$, *Solid State Ionics*, 225 (2012) 502-505.
2. M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani, Lithium insertion and extraction properties of hollandite-type K_xTiO_2 with different K content in the tunnel space, *Solid State Ionics*, 243 (2013) 22-29.
3. N. Kijima, M. Sakao, T. Manabe, J. Akimoto, Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of niobium-substituted hollandite-type titanium dioxides, $K_xTi_{1-y}Nb_yO_2$, with different potassium content in the tunnel space, *Solid State Ionics*, 369 (2021) 115727.
4. J. C. Perez-Flores, C. Baetz, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, Hollandite-type TiO_2 : a new negative electrode material for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 1825-1833.
5. J. C. Perez-Flores, A. Kuhn, F. García-Alvarado, Synthesis, structure and electrochemical Li insertion behaviour of $Li_2Ti_6O_{13}$ with the $Na_2Ti_6O_{13}$ tunnel-structure, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 1378-1385.
6. A. Rudola, K. Saravanan, S. Devaraj, H. Gong, P. Balaya, $Na_2Ti_6O_{13}$: a potential anode for grid-storage sodium-ion batteries, *Chemical Communications*, 49 (2013) 7451-7453.
7. Y. Zhang, H. Hou, X. Yang, J. Chen, M. Jing, Z. Wu, X. Jia, X. Ji, Sodium titanate cuboid as advanced anode material for sodium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 305 (2016) 200-208.
8. A. Basa, E. Gonzalo, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, Facile synthesis of $\beta-Li_3VF_6$: A new electrochemically active lithium insertion material, *Journal of Power Sources*, 207 (2012) 160-165.
9. A. Basa, E. Gonzalo, A. Kuhn, F. Garcia-Alvarado, Reaching the full capacity of the electrode material Li_3FeF_6 by decreasing the particle size to nanoscale, *Journal of Power Sources*, 197 (2012) 260-266.
10. G. Lieser, V. Winkler, H. Geßwein, L. de Biasi, S. Glatthaar, M.J. Hoffmann, H. Ehrenberg, J. R. Binder, Electrochemical characterization of monoclinic and orthorhombic Li_3CrF_6 as positive electrodes in lithium-ion

batteries synthesized by a sol-gel process with environmentally benign chemicals, *Journal of Power Sources*, 294 (2015) 444-451.

11. Y. Gogotsi, R.M. Penner, Energy storage in nanomaterials-capacitive, pseudocapacitive, or battery-like? *ACS Nano*, 12 (2018) 2081-2083.

12. R. Córdoba, A. Kuhn, J. C. Pérez-Flores, E. Morán, J. M. Gallardo-Amores, F. García-Alvarado, Sodium insertion in high pressure β - V_2O_5 : A new high capacity cathode material for sodium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 422 (2019) 42-48.

13. A. Vasileiadis, M. Wagemaker, Thermodynamics and kinetics of Na-ion insertion into hollandite- TiO_2 and O3-layered $NaTiO_2$: an unexpected link between two promising anode materials for Na-ion batteries, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 1076-1088.

14. C. Choi, D.S. Ashby, D.M. Butts, R.H. DeBlock, Q. Wei, J. Lau, B. Dunn, Achieving high energy density and high power density with pseudocapacitive materials, *Nature Reviews Materials*, 5 (2020) 5-19.

15. J. Come, V. Augustyn, J.W. Kim, P. Rozier, P.L. Taberna, P. Gogotsi, J.W. Long, B. Dunn, P. Simon, Electrochemical kinetics of nanostructured Nb_2O_5 electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 161 (2014) A718-A725.

16. V. Augustyn, P. Simon, B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage, *Energy and Environmental Science*, 7 (2014) 1597-1614.

17. H. Anne, Understanding the kinetic limitations of $NaFePO_4$ as cathode active material for Na-ion batteries. PhD thesis, Universidad del País Vasco, 2019.

18. D.J. Kim, R. Ponraj, A.G. Kannan, H.W. Lee, R. Fathi, R. Ruffo, C.M. Mari, D. K. Kim, Diffusion behavior of sodium ions in $Na_{0.44}MnO_2$ in aqueous and non-aqueous electrolytes, *Journal of Power Sources*, 244 (2013) 758-763.

19. M.D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider, Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into Li_1 -

$x\text{CoO}_2$: simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 1279-1289.

20. D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, D.U. Sauer, Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: modelling, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 5349-5356.

**Capítulo 5: Estudio Y
Caracterización De TiO₂ nano-rutilo
(TiO₂-r) Como Electrodo Negativo
En Baterías De Ion Litio**

En este capítulo se recogen los resultados obtenidos del estudio estructural, morfológico y electroquímico del TiO_2 nano-rutilo ($\text{TiO}_2\text{-r}$ de ahora en adelante), que se obtiene a partir de la extracción de K^+ en medio ácido del $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$. Para el estudio electroquímico, el $\text{TiO}_2\text{-r}$ se utiliza como material activo en un electrodo que se enfrenta a litio metal en una semicelda, como ya se ha mencionado en el apartado 3 del capítulo 3 de esta memoria.

1. Caracterización estructural

Como se ha descrito en el capítulo 3, apartado 1.2.2, el $\text{TiO}_2\text{-r}$ se ha sintetizado después de un tratamiento ácido aplicado al compuesto $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$, resultando un sólido blanco. A continuación, en la Fig. 5.1 se comparan los difractogramas del bronce $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$ antes y después del tratamiento ácido.

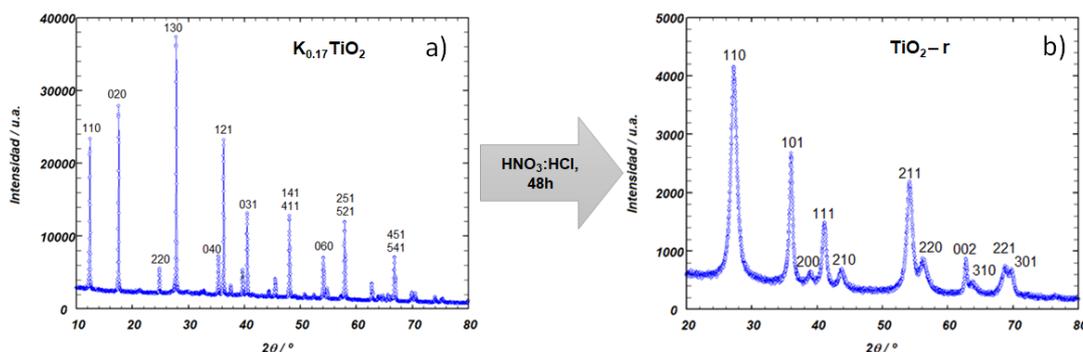


Fig. 5.1. Difractogramas de rayos X experimentales del a) $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$ y del b) $\text{TiO}_2\text{-r}$

En la Fig. 5.1a el difractograma del bronce muestra las reflexiones correspondientes a la estructura tipo hollandita (el refinamiento Rietveld del $\text{K}_{0.17}\text{TiO}_2$ está recogido en el apartado 1 del capítulo 4), mientras que después del tratamiento ácido (Fig. 5.1b), las reflexiones de la estructura hollandita han desaparecido y se observan otras diferentes que, a priori, se corresponden con una estructura tipo rutilo que se confirma mediante el refinamiento por el método Rietveld (Fig. 5.2). Otra diferencia notable en el difractograma del TiO_2 es el ensanchamiento de los máximos de difracción, lo que sugiere una reducción del dominio cristalino [1].

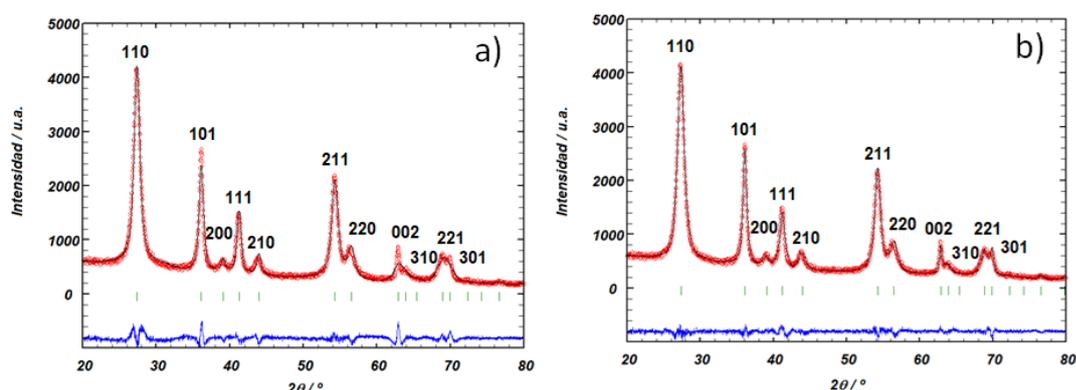


Fig. 5.2. a) Refinamiento *Rietveld* del difractograma de TiO_2 , sin tener en cuenta el ensanchamiento anisotrópico de los máximos de difracción y b) refinamiento *Rietveld* teniendo en cuenta el ensanchamiento anisotrópico con el método implementado en *FullProf*.

En la Fig. 5.2a se muestra el ajuste *Rietveld* del TiO_2 . Se trata de una fase única de simetría tetragonal tipo rutilo con grupo espacial $P4_2/mnm$ y parámetros de celda $a = b = 4.6054(5) \text{ \AA}$ y $c = 2.9533(2) \text{ \AA}$. En el refinamiento se aprecia que a valores de 2θ entre $62-64^\circ$, que corresponden a las reflexiones que pertenecen a los índices de Miller 002 y 310, el perfil calculado (línea negra) no se ajusta en forma ni intensidad de los datos experimentales (puntos rojos). Esto se debe a que el patrón de difracción manifiesta en parte la morfología del material, es decir, se puede ver que las reflexiones del tipo $hk0$ tienen una anchura mayor comparado con reflexiones del tipo $00l$, más nítidas o menos anchas, lo que refleja que el TiO_2 -r exhibe una morfología anisotrópica acicular, lo cual se confirma en las imágenes TEM en el próximo apartado.

La Fig. 5.2b muestra el ajuste *Rietveld* del difractograma de rayos X del TiO_2 teniendo en cuenta el ensanchamiento anisotrópico. En este caso, se tomó en cuenta el ensanchamiento anisotrópico de las reflexiones de tipo $hk0$ y $00l$, respectivamente, usando la expansión de armónicos esféricos del tamaño cristalino implementado en *FullProf* [2]. El modelo de tamaño seleccionado fue el 21 (clase de Laue $4/mmm$). Los parámetros de celda y la información cristalográfica se recopilan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1. Parámetros estructurales del refinamiento Rietveld TiO₂ nano-rutilo a partir del difractograma en la Fig. 5.2a.

Refinamiento Rietveld a)	<i>P4₂/mnm</i> $a = b = 4.6054(5) \text{ \AA}$, $c = 2.9533(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
	$R_{wp}=8.58\%$, $R_p=7.84\%$, $R_B=4.14\%$					
Átomo	Posición Wyckoff	x	y	z	B _{iso}	Ocupación
Ti	2a	0	0	0	2.82(6)	1
O	4f	0.3093(1)	0.3093(1)	0	0.42(5)	1

Tabla 5.2. Parámetros estructurales del refinamiento Rietveld TiO₂ nano-rutilo a partir del difractograma en la Fig. 5.2b.

Refinamiento Rietveld b)	<i>P4₂/mnm</i> $a = b = 4.6044(3) \text{ \AA}$, $c = 2.9535(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					
	$R_{wp}=5.20\%$, $R_p=3.92\%$, $R_B=1.14\%$					
Átomo	Posición Wyckoff	x	y	z	B _{iso}	Ocupación
Ti	2a	0	0	0	0.98(2)	1
O	4f	0.3060(2)	0.3060(2)	0	0.67(3)	1

Teniendo en cuenta la forma acicular de las partículas, se obtienen significativamente mejores valores de los diferentes residuales. Así, sin considerar el ensanchamiento anisotrópico, se consiguen unos valores de $R_{wp} = 8.58\%$, $R_p = 7.84\%$, $R_B = 4.14\%$, tal y como se muestra en la Tabla 5.1. Así bien, si se tiene en cuenta dicho ensanchamiento, los valores de los residuales presentan una significativa mejora, como se muestra en la Tabla 5.2, $R_{wp} = 5.20\%$, $R_p = 3.92\%$, $R_B = 1.14\%$.

2. Caracterización morfológica

Las imágenes obtenidas mediante TEM muestran un conjunto de nanobarras de TiO₂, de 5 nm de anchura y 50 nm de longitud. La distancia entre planos cristalinos vecinos en las imágenes de HRTEM (Fig. 5.3a y 5.3b) mide unos 0.33 nm a lo ancho y unos 0.30 nm a lo largo de la nanobarra, lo que concuerda con las distancias interplanares de los planos (110) y (001) para la estructura TiO₂ rutilo. Por lo tanto, la dimensión más larga de la nanobarra es el eje c, que corresponde con el túnel 1-D en el cual tiene lugar el almacenamiento y la difusión de los iones Li⁺, principalmente [3].

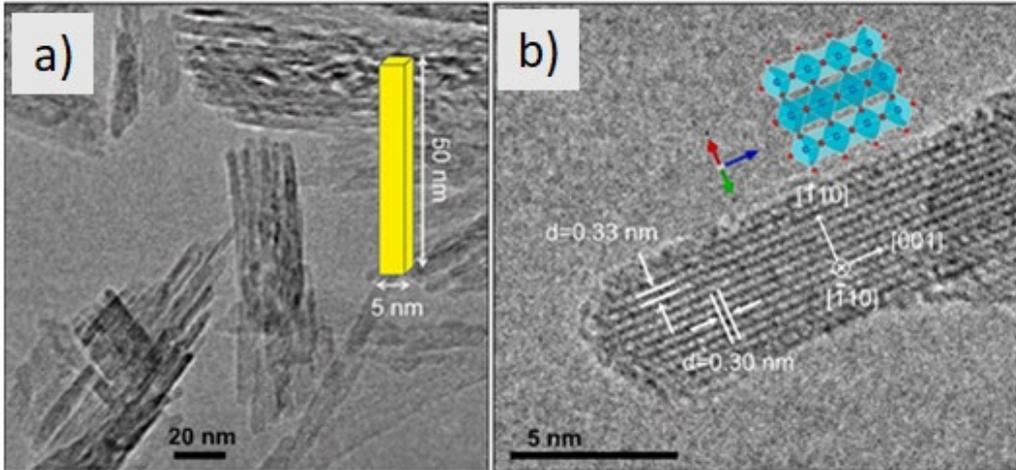


Fig. 5.3. a) Micrografías de TEM de las nano barras de TiO_2 y b) micrografía de TEM aumentada de una barra de TiO_2 a lo largo del eje de zona $[1\ -1\ 0]$

El patrón de SAED (Fig. 5.4) muestra los anillos de Scherrer que confirma que se trata de muestras policristalinas y de tamaño nanométrico pudiéndose asignar los planos cristalinos de mayor intensidad, siendo estos (110), (101), (111) y (211).

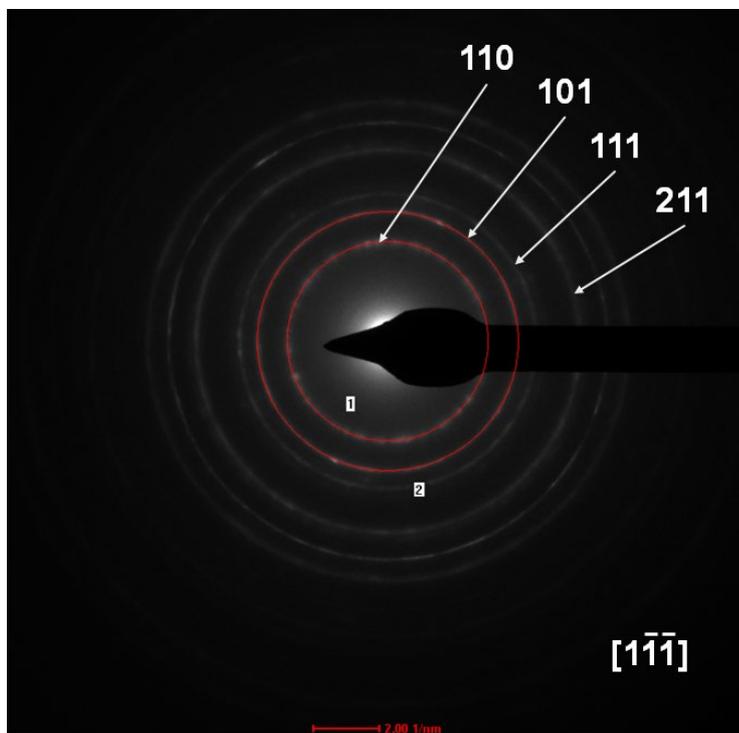


Fig. 5.4. Patrón de difracción de electrones (SAED) en el eje de zona $[1\ -1\ -1]$.

3. Caracterización electroquímica

El estudio electroquímico incluye ensayos galvanostáticos, potencioestáticos, voltametrías cíclicas y espectroscopia de impedancia compleja. El rango de potencial utilizado en los ensayos galvanostáticos y potencioestáticos es de OCV-1.0 V. Para la espectroscopia de impedancia electroquímica se aplicó una perturbación de potencial sinusoidal de 10 mV mientras se medía la variación de la impedancia a temperatura ambiente en el rango de frecuencias de $3 \cdot 10^5$ Hz a 0.1 Hz. Las condiciones en las que se llevan a cabo los experimentos de voltametría cíclica se describen más adelante.

El estudio de difracción de rayos X en condiciones *ex situ* se ha realizado después de completar el primer, cuarto y quinto ciclo de descarga-carga. En el estudio estructural *ex situ*, se han usado dos rangos de potencial, uno de 3-1.4 V y otro de 3-1 V.

3.1. Ensayos galvanostáticos

Como protocolo, el primer experimento que se realiza es un ciclado galvanostático a C/20 durante 50 ciclos, para conocer los valores de capacidad que se obtienen del sistema $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Li^+/Li , además de observar si ese valor de capacidad se mantiene con el número de ciclos.

El perfil de voltaje frente a composición (E vs. x, Fig. 5.5a) muestra que, en la primera descarga, la cantidad de litio insertada es superior a 1 $\text{Li}^+/\text{f.u.}$ concretamente $\text{Li}_{1.09}\text{TiO}_2$ (366 mAhg^{-1}), lo que representa una capacidad un 9.2 % superior a la capacidad teórica suponiendo la reducción completa de Ti^{4+} a Ti^{3+} . La forma que presenta el perfil de descarga-carga es común para el sistema $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Li [4]. En todos los casos descritos, los perfiles de descarga-carga del primer ciclo no presentan la misma forma que el segundo y sucesivos ciclos. En la primera descarga se aprecia un *plateau* en torno a 1.5-1.4 V, pero, la carga carece de este *plateau*, lo que indica la presencia de un proceso irreversible durante la primera descarga.

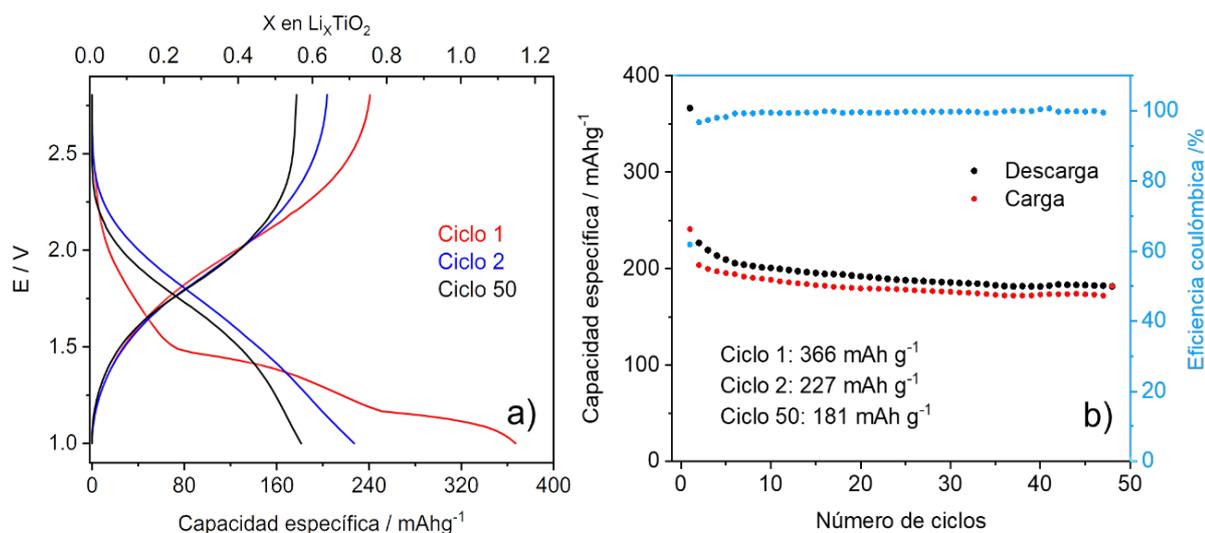


Fig. 5.5. a) el perfil de descarga-carga de los ciclos 1, 2 y 50 del $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Li^+/Li y b) variación de la capacidad específica y la eficiencia coulombica con el número de ciclos.

La Fig. 5.5b muestra los valores de capacidad específica de descarga de $\text{TiO}_2\text{-r}$ en función del número de ciclos. En el primer ciclo, la capacidad de descarga es de 366 mAh g^{-1} , mientras que en el segundo ciclo esta capacidad es 227 mAh g^{-1} , manteniéndose por encima de los 180 mAh g^{-1} hasta los 50 ciclos. Estos valores de capacidad son superiores a los descritos por Hu *et al.* y por Baudrin *et al.* La caída de capacidad tras la primera descarga es de un 38%, este es un comportamiento típico en TiO_2 nano-rutilo con morfologías similares [4, 5]. En la Fig. 5.5b también se incluye la eficiencia coulombica frente al número de ciclos, observándose que la eficiencia coulombica alcanza el 100% después de 6 ciclos.

En la Fig. 5.6 se muestra la capacidad que proporciona una celda $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Li^+/Li al aumentar progresivamente la intensidad de corriente. En este caso, la densidad de corriente se incrementa en intervalos de 5 ciclos desde $C/10$ hasta llegar a $2C$, para volver a $C/10$ durante 15 ciclos. El primer ciclo a $C/10$ (34 mA g^{-1}) excede notablemente la capacidad correspondiente a $1 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$ de TiO_2 , superando los 500 mAh g^{-1} . La capacidad se ve reducida un 50% en el segundo ciclo, y esa reducción de la capacidad se acentúa a medida que aumenta la intensidad de corriente. Cuando se incrementa la corriente hasta $2C$ (680 mA g^{-1}) la capacidad alcanza valores de 160 mAh g^{-1} .

Cabe resaltar que, a pesar de la pérdida de capacidad después de la primera descarga, esta se mantiene constante en cada intervalo, además de que recupera prácticamente toda la capacidad cuando se vuelve a la corriente inicial de C/10 (34 mA g^{-1}) con solo ligeras variaciones a lo largo de los últimos 15 ciclos.

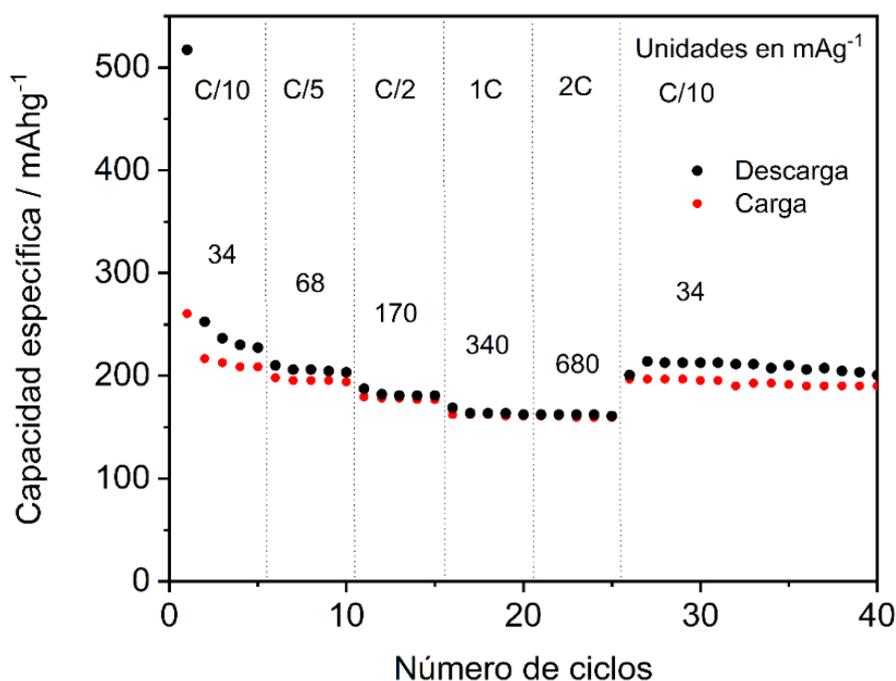


Fig. 5.6: Variación de la capacidad específica del $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Li^+/Li a diferentes velocidades sucesivas de corriente C/n (C/10-2C).

El ensayo de la Fig. 5.6 pone de manifiesto el buen comportamiento del $\text{TiO}_2\text{-r}$ frente a litio a altas densidades de corriente, por lo que se propone un experimento de ciclabilidad a una mayor corriente de C/5 durante los dos primeros ciclos y a continuación a C/2 hasta completar 400 ciclos, el cual se presenta en la Fig. 5.7. En el perfil de descarga-carga (Fig. 5.7a) se observa que la capacidad en la primera descarga es de 524 mAhg^{-1} , lo que equivale a la inserción de $1.56 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$. En el segundo ciclo, la capacidad cae un 50 % a partir del ciclo 3. Cuando la densidad de corriente pasa a C/2, la capacidad comienza a estabilizarse tomando un valor de 176 mAhg^{-1} tras 300 ciclos. Después de 400 ciclos, se observa una buena retención de la capacidad, ya que desde el ciclo 300 al 400 la pérdida de capacidad apenas supone un 0.03% (Fig 5.7b).

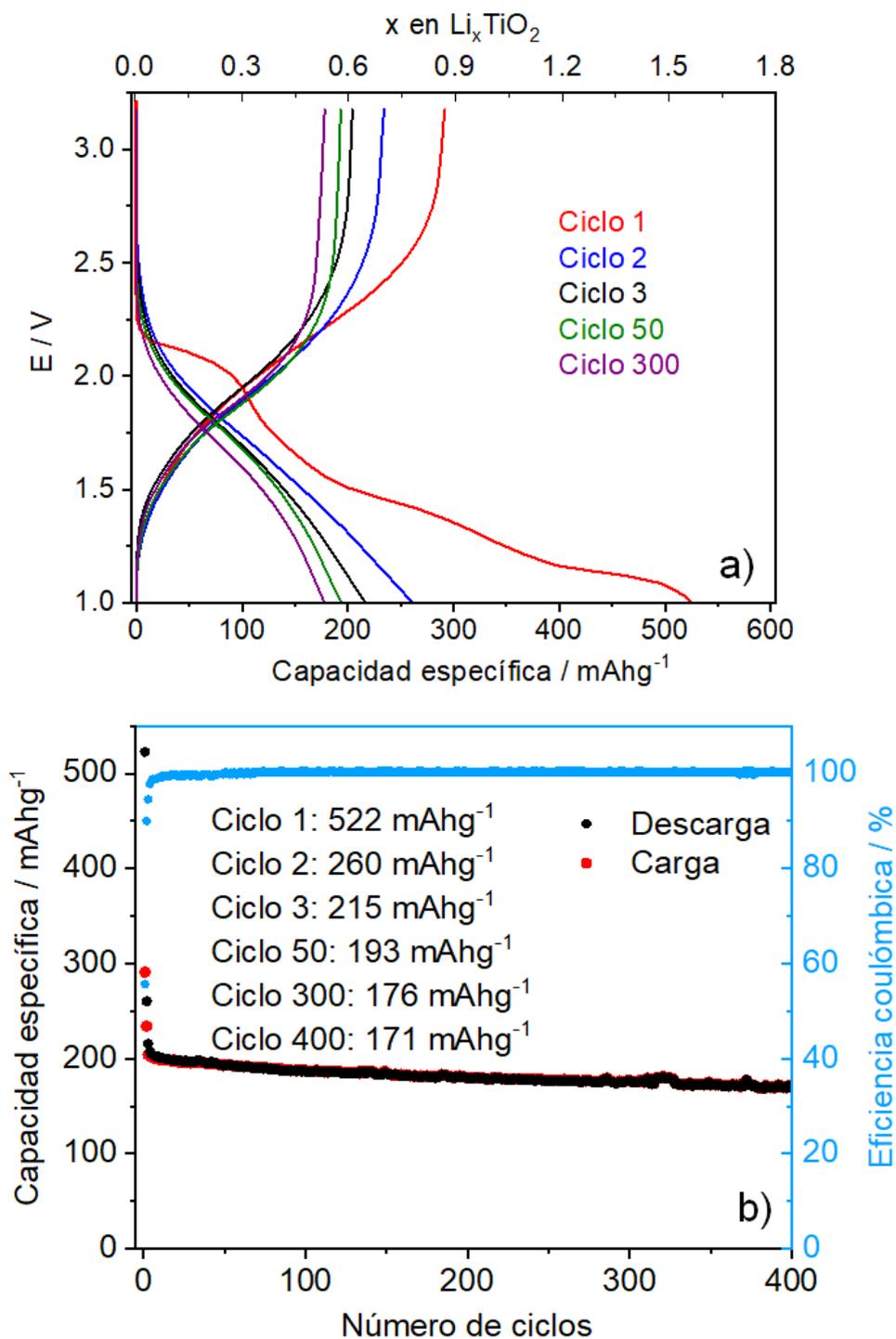


Fig. 5.7: a) Perfil de voltaje de los ciclos 1, 2, 3, 50 y 300 y b) capacidad específica frente al número de ciclos del $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Li^+/Li a C/5 durante los dos primeros ciclos y a C/2 desde el ciclo 3 hasta el 400.

3.2. Ensayos potencioestáticos, PITT

Con objeto de analizar la naturaleza de las reacciones de inserción durante la primera descarga y determinar los rangos composicionales en los que la inserción de Li^+ se rige por un mecanismo monofásico y bifásico (más información en el capítulo 3 apartado 3.5.2), se realizaron experimentos PITT en condiciones de cuasi-equilibrio aplicándose pasos de voltaje de 10 mV cada 6 h en el rango de potencial 3.0-1.0 V.

La Fig. 5.8 muestra la variación de voltaje de la primera descarga hasta 1.0 V junto con la relajación de la corriente a cada paso de potencial del barrido potencioestático. Las diferentes regiones de voltaje se etiquetan como I, II, II', III, III' y IV y se delimitan con barras verticales considerando no sólo el diferente perfil de voltaje, sino también la relajación de la corriente en cada paso de voltaje. En la Fig. 5.9 se muestran ampliaciones de la relajación de la intensidad con el tiempo de cada una de las regiones etiquetadas en la Fig. 5.8.

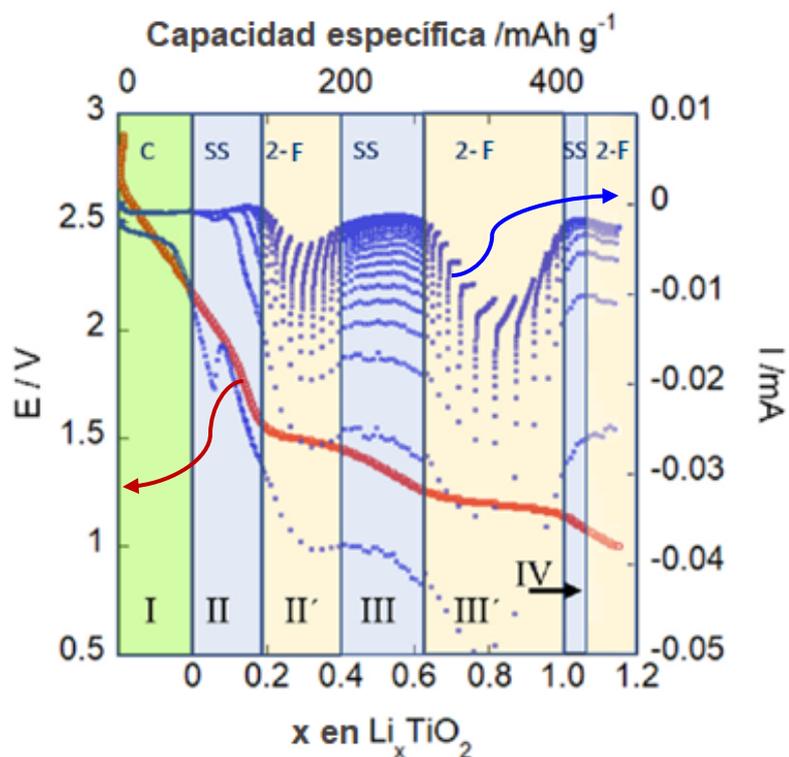


Fig. 5.8: Grafica voltaje-composición de la primera descarga del TiO_2 -r vs. Li^+/Li usando condiciones de cuasi-equilibrio PITT y una variación de corriente en cada paso de voltaje consecutivo.

En la región I (etiquetada en la Fig. 5.8 como C de capacitiva), se observa que la intensidad de corriente decae muy rápidamente y llega prácticamente a cero ($-4 \cdot 10^{-4}$ mA) sin ningún perfil de relajación (Fig. 5.9a). Este comportamiento de la corriente es característico tanto de la difusión de iones en el *bulk* (solución sólida) como del crecimiento de una segunda fase en una transformación bifásica. Sin embargo, al darse este comportamiento al inicio de la descarga, esto posiblemente indica que en esta primera región tiene lugar un proceso no faradaico, de acuerdo con Hu *et al.* [4], que estimaron un almacenamiento superficial capacitivo de Li de 0.15 moles de Li^+ /f.u. de TiO_2 . Para un mejor análisis del diagrama de fases Li- TiO_2 , el eje de composición "x en Li_xTiO_2 " de la Fig. 5.8 se ha escalado teniendo en cuenta la cantidad de corriente que pasa al atravesar la región I (equivalente a 0.2 moles de Li^+). Así, en esa figura puede visualizarse inmediatamente una estimación más fiable del litio insertado en TiO_2 en relación con los procesos faradaicos.

A diferencia de la región I, en la región II las curvas de relajación de corriente (Fig. 5.9b) indican que está teniendo lugar un proceso faradaico, ya que el litio difunde rápidamente en el sólido y, por tanto, se atribuye a la formación de una solución sólida estrecha (etiquetada SS en la Fig. 5.8) con un rango de composición TiO_2 - $\text{Li}_{0.19}\text{TiO}_2$. En la región II', la relajación de la corriente (Fig. 5.9c) apunta a una cinética más limitada, ya que la corriente no decae a cero tan rápidamente como en la región II. Por otro lado, el perfil de relajación parece ser ligeramente diferente a ambos lados de los máximos de corriente centrados en $x = 0.3$. En esta región, la corriente disminuye en cada paso de voltaje en la parte ascendente del pico indicando que la difusión de litio en la nueva fase formada, $\text{Li}_{0.4}\text{TiO}_2$, es limitada, como se ha observado previamente en otros sistemas como $\gamma\text{-MnO}_2$ [6].

Para las composiciones $\text{Li}_{0.4}\text{TiO}_2$ - $\text{Li}_{0.62}\text{TiO}_2$, la relajación de la corriente (Fig. 5.9d) apunta a una región monofásica (región III), mientras que para la composición entre $x = 0.62 - 1.0$ el comportamiento de la corriente indica que se trata de otra región bifásica (región III' en la Fig. 5.9e). En la región III' el pico desarrollado no es simétrico, y el comportamiento anómalo de la

relajación de la corriente no cumple la ley de Cottrell ($I \propto t^{-1/2}$), observándose una tendencia de relajación diferente a ambos lados del $|I|_{\max}$, característica de una región bifásica en el rango de potencial correspondiente [7]. Considerando que la corriente en cada paso de voltaje permanece constante en la parte ascendente del pico, se concluye que la transformación bifásica está cinéticamente limitada debido a la velocidad de desplazamiento de la zona de interfase [6].

Finalmente, a más bajos voltajes, la relajación de la corriente (Fig. 5.9f) parece apuntar a una nueva solución sólida cuyo límite composicional superior parece ser mayor que 1.175 Li⁺/f.u. De nuevo, parece que se intercala una cantidad de Li⁺ superior al límite teórico, que es 1 Li⁺/f.u. Sin embargo, un análisis más detallado revela que en el intervalo 1.12-1.0 V hay dos dominios diferentes. Estos están separados por la línea discontinua azul dibujada en la vista ampliada de esa región de voltaje (Fig. 5.9f). El dominio izquierdo corresponde a la región denominada IV en la Fig. 5.8; la corriente alcanza el mismo mínimo (véase la línea discontinua horizontal azul, Fig. 5.9f) en los pasos de voltaje consecutivos, y la relajación se aproxima a la ley de Cottrell $I \propto t^{-1/2}$. En el dominio derecho (SS), el comportamiento de la corriente es característico de una región bifásica con una difusión limitada en la nueva fase [6] (como en la región II') porque la corriente disminuye a cada paso de potencial, aproximándose a una ley de potencia $I \propto t^{-1/2}$, pero aumenta de un paso al siguiente (línea amarilla horizontal discontinua en la Fig. 5.9f). El límite superior de la región IV se ha estimado (línea azul horizontal discontinua representada en la Fig. 5.9f) a partir del tiempo correspondiente al cambio de uno a otro comportamiento de relajación de corriente mencionado. De modo que la región IV corresponde a una solución sólida de composición muy estrecha, Li_{1.0}TiO₂-Li_{1.05}TiO₂, y se podría considerar como una fase estequiométrica de composición LiTiO₂.

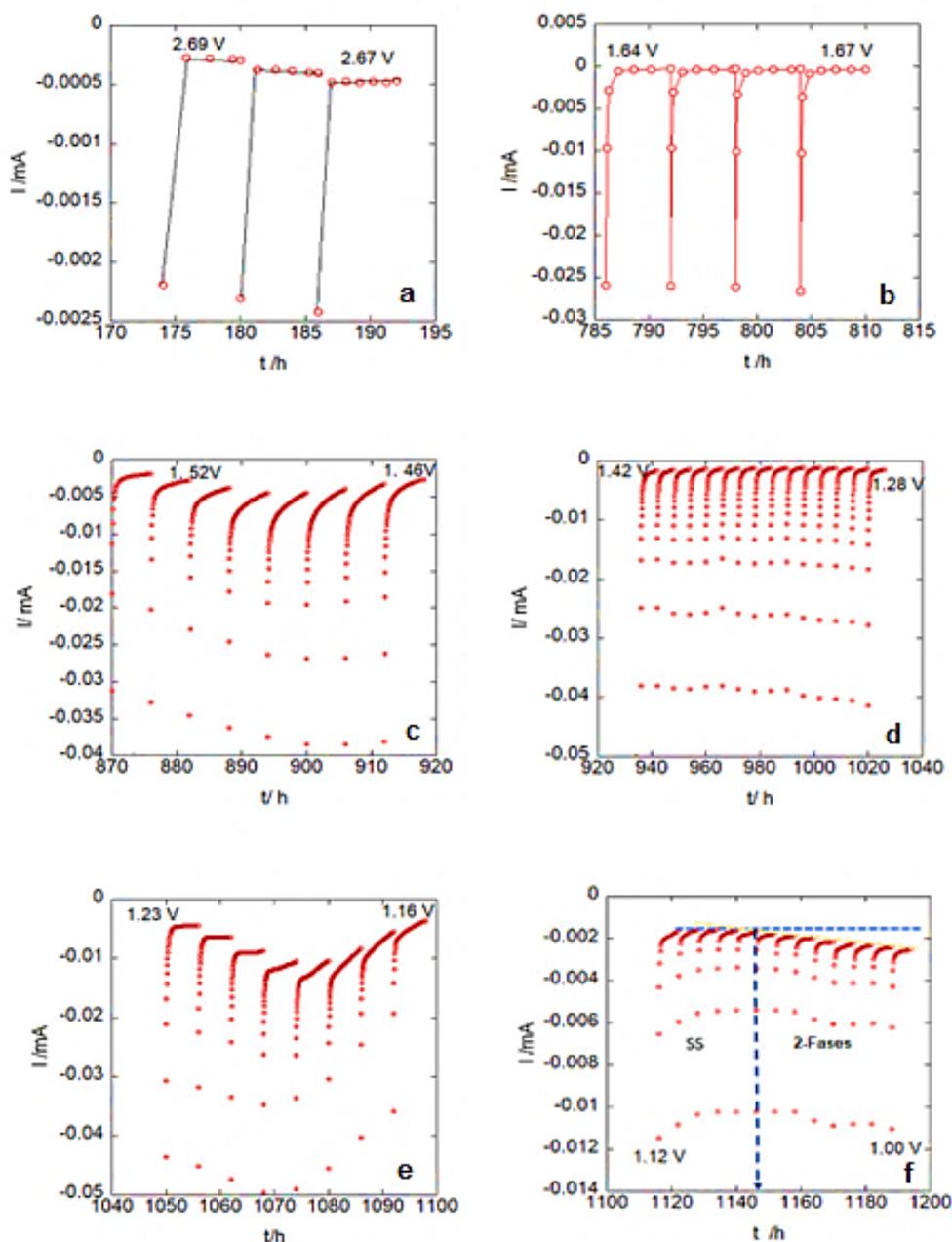


Fig. 5.9. Relajación de corriente con el tiempo en un experimento PITT: **a)** región I; **b)** región II; **c)** región II'; **d)** región III; **e)** región III'; **f)** dominios entre 1.12-1.0 V (primera descarga).

En resumen, este ensayo PITT demuestra que, además de un proceso capacitivo inicial en el rango de potencial de OCV-2.15 V, el nano-rutilo forma dos soluciones sólidas; la primera $\text{TiO}_2\text{-Li}_{0.19}\text{TiO}_2$ entre 2.15 y 1.55 V (región II en la Fig. 5.8) y la segunda $\text{Li}_{0.4}\text{TiO}_2\text{-Li}_{0.62}\text{TiO}_2$ entre 1.45 V y 1.24 V (región III en la Fig. 5.8) lo que implica la inserción de ~ 0.22 iones de litio adicionales. Estas dos soluciones sólidas están separadas por una amplia región bifásica

(II' en la Fig. 5.8) correspondiente a la inserción de 0.2 Li. La formación de la solución sólida III, a un voltaje medio de 1.35 V, y la región bifásica a 1.48 V no son claramente detectadas en los experimentos galvanostáticos realizados a corriente constante y justifica la aparición de un *pseudo-plateau* para composiciones similares en trabajos anteriores [4, 5].

Según los perfiles de descarga del $\text{TiO}_2\text{-r}$ que se muestran en la Fig. 5.5a y en la Fig. 5.7a, después de la primera descarga aparentemente los ciclos consecutivos transcurren sin la aparición de otros procesos. Para confirmar que no ocurren otros cambios estructurales, se somete otra celda a cuatro ciclos completos galvanostáticos a C/20 seguido de una relajación durante 24 h antes de realizar un experimento PITT en la quinta descarga, en el rango 2.6-1.0 V. El comportamiento obtenido se refleja en la Fig. 5.10. La relajación de corriente observada, que se aproxima a la ley de potencia $I \propto t^{-1/2}$, lo que confirma que el mecanismo corresponde a la formación de una solución sólida. En el ensayo galvanostático, la capacidad que desarrolla el $\text{TiO}_2\text{-r}$ es de 227 mAhg^{-1} tras la primera descarga, lo que equivale a la inserción de 0.68 $\text{Li}^+/\text{f.u.}$ (Fig. 5.5b) y la capacidad reversible es razonable (aproximadamente 180 mAhg^{-1}) que se mantiene durante 400 ciclos (Fig. 5.7b) equivalente a $\sim 0.53 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$ de acuerdo con trabajos anteriores (véanse. por ejemplo. las referencias [4, 5, 8, 9]). Esto indica que en sucesivos ciclos de descarga-carga, el mecanismo monofásico o de solución sólida tiene lugar en un amplio rango de composición que va desde $\text{Li}_{0.3}\text{TiO}_2$ hasta LiTiO_2 .

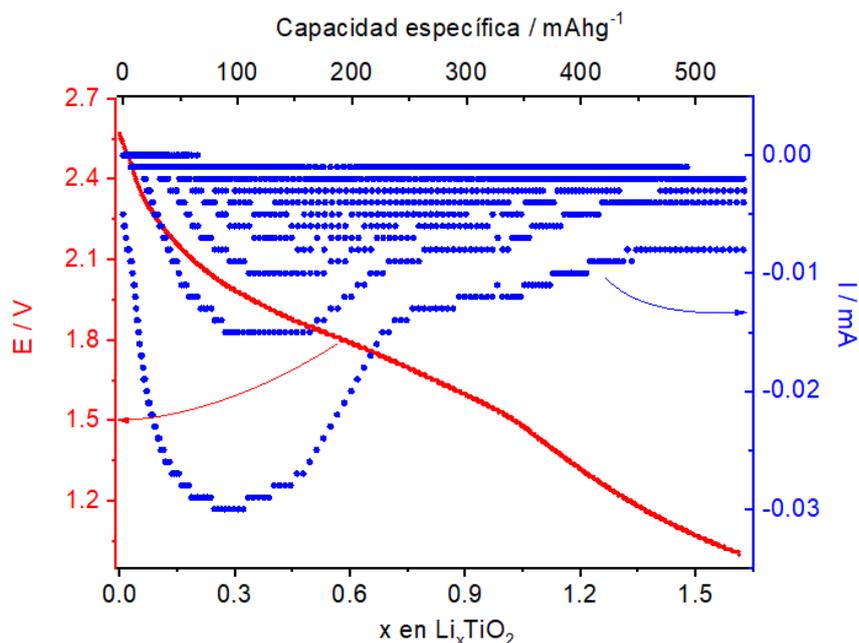


Fig. 5.10. Grafica voltaje-composición de la quinta descarga usando condiciones de cuasi-equilibrio PITT y una variación de corriente en cada paso de voltaje consecutivo.

3.3. Caracterización estructural de las fases Li_xTiO_2

Con el objeto de identificar las transformaciones estructurales que tienen lugar durante la inserción de Li^+ en TiO_{2-r} , se realiza un estudio usando difracción de rayos X en condiciones *ex situ*, es decir, se recogen difractogramas de rayos X de electrodos que han sido ciclados a C/20 en dos rangos de voltaje: de 3.0-1.4 V y de 3.0-1.0 V. Las medidas de difracción de rayos X se toman tras la descarga de la celda hasta 1.4 V o 1.0 V, dependiendo del rango de voltaje, y tras la carga completa, es decir a 3.0 V.

- **Estudio de los cambios estructurales en el rango de voltaje de 3-1.4 V**

A partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* recogidos de electrodos de TiO_{2-r} vs. Li^+/Li descargados hasta 1.4 V (correspondientes a la formación de $\text{Li}_{0.4}\text{TiO}_2$ en la región III) y recargados a 3.0 V (Fig. 5.11), es evidente que la inserción/desinserción de litio se produce con la retención de la estructura del rutilo. El difractograma tomado a partir de un electrodo de TiO_{2-r} descargado hasta 1.4 V (Fig. 5.11 y 5.12a) muestra la retención de la estructura rutilo

durante la inserción del litio, ya que las reflexiones Bragg del TiO_2 rutilo no presentan cambios significativos. Lo que sugiere parámetros de celda casi inalterados. Tras el ciclo completo de descarga-carga, se revela que la inserción de litio es reversible ya que el difractograma que se muestra en la Fig.5.12b aún conserva la estructura rutilo.

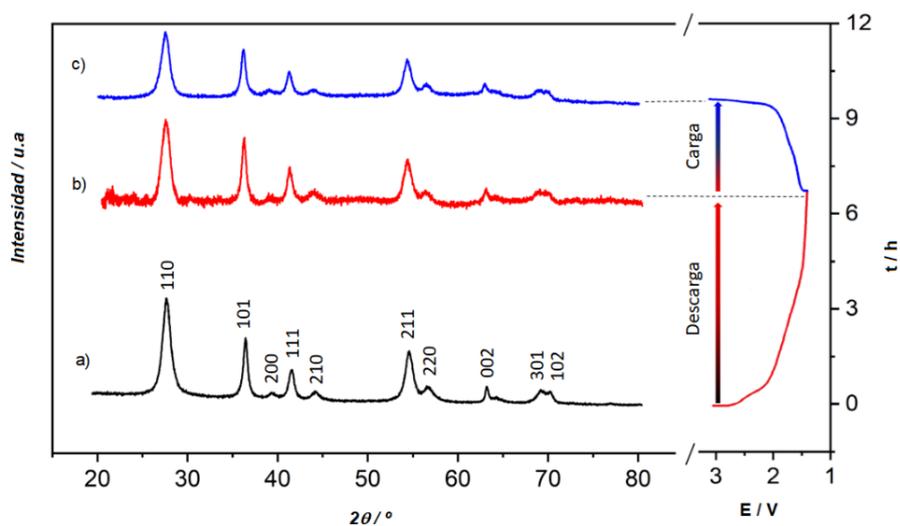


Fig. 5.11. Difractogramas de rayos X de **a)** TiO_2 -r inicial, **b)** tras la primera descarga hasta 1.4 V y **c)** tras primera carga hasta 3 V.

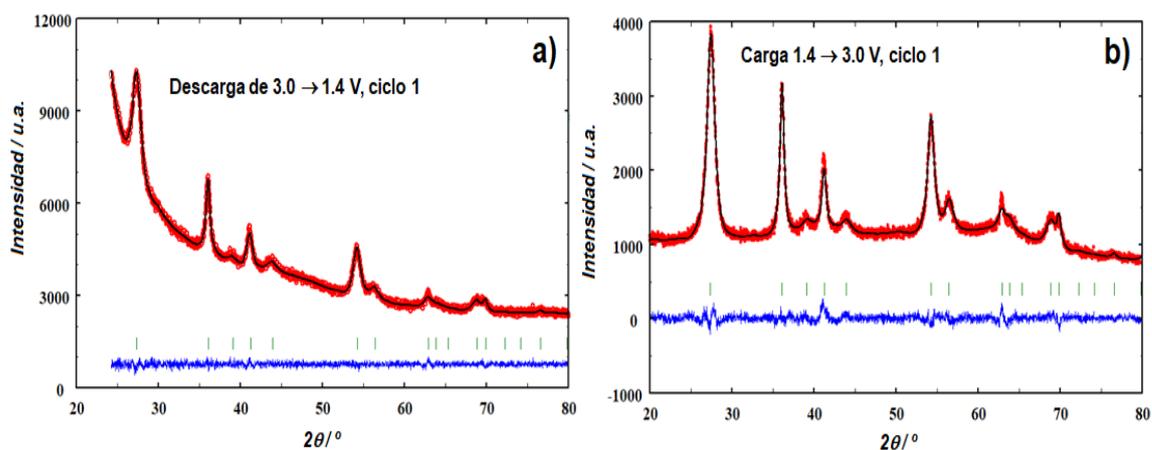


Fig. 5.12. Refinamiento estructural *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de TiO_2 rutilo en **a)** la primera descarga hasta 1.4 V y en la **b)** primera carga hasta 3 V.

Tabla 5.3. Parámetros del refinamiento *Rietveld* del Li_xTiO_2 rutilo a partir del difractograma de rayos X *ex situ* en la primera descarga hasta 1.4 V (Fig. 5.12a)

Fig. 5.12a		$P4_2/mnm$ $a = b = 4.6085(4) \text{ \AA}$, $c = 2.9537(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
$R_{wp}=1.71\%$, $R_p=1.34\%$, $R_B=0.60\%$						
Átomo	Posición Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Ocupación
Ti	2a	0	0	0	0.93(8)	1
O	4f	0.3051(2)	0.3051(2)	0	0.3(1)	1

Tabla 5.1. Parámetros del refinamiento *Rietveld* del Li_xTiO_2 rutilo a partir del difractograma de rayos X *ex situ* en la primera carga hasta 3 V (Fig. 5.12b)

Fig. 5.12b		$P4_2/mnm$ $a = b = 4.6077(4) \text{ \AA}$, $c = 2.9540(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
$R_{wp}=3.42\%$, $R_p=2.72\%$, $R_B=1.53\%$						
Átomo	Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Ocupación
Ti	2a	0	0	0	0.8(1)	1
O	4f	0.3026(3)	0.3026(3)	0	0.3(1)	1

Como se muestra en la Fig. 5.12, se consigue un refinamiento *Rietveld* muy satisfactorio asumiendo un ensanchamiento anisotrópico de los máximos de difracción causados por la morfología acicular descrito en el apartado 2 de este capítulo, en el grupo espacial tetragonal de TiO_2 sin necesidad de considerar la ligera distorsión monoclinica ($P2/m_{RUT}$) propuesta por Christensen *et. al.* [10]. Los residuales y los parámetros de celda que se obtienen a partir del refinamiento del electrodo de TiO_{2-r} tras la primera descarga hasta 1.4 V (Fig. 5.12a) y del electrodo tras un ciclo de descarga-carga (Fig. 5.12b) se recogen en las tablas 5.3 y 5.4, respectivamente.

Otros grupos de investigación [4, 5], proponen que, para bajos contenidos en Li (0.347 $\text{Li}^+/\text{f.u.}$), la estructura rutilo se mantiene debido a la naturaleza de solución sólida de la fase litiada. Los resultados obtenidos en este estudio estructural concuerdan con esta premisa. Este comportamiento se explica gracias a la inserción reversible de Li^+ en las posiciones vacantes de los túneles del rutilo [11, 12]. En el rango de potencial de 3.0-1.4 V (Fig. 5.12a), la estructura rutilo se retiene, como se demuestra en el refinamiento de los difractogramas correspondientes a las muestras de cuarto y quinto ciclo (Anexos II). En la Tabla 5.5 se pueden comparar los parámetros

crystalográficos tras el refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas tomados en los ciclos 0 (antes de descargar), 1, 4 y 5.

Tabla 5.5. Datos crystalográficos a partir del refinamiento Rietveld de TiO₂-r *ex situ* en el rango de voltaje de 3.0-1.4 V para los ciclos 0, 1, 4 y 5.

	Ciclo	0	1	4	5
		Rutilo, P4₂/mm			
a (Å)	Descarga	4.6044(3)	4.6085(4)	4.679(1)	4.639(1)
	Carga		4.6077(4)	4.6128(5)	4.6386(4)
c (Å)	Descarga	2.9535(2)	2.9537(4)	2.941(1)	2.944(1)
	Carga		2.9540(3)	2.9523(4)	2.9464(4)
V (Å³)	Descarga	62.62(1)	62.73(1)	64.41(4)	63.36(4)
	Carga		62.72(1)	62.82(2)	63.40(1)

- **Estudio de los cambios estructurales en el rango de voltaje de 3-1 V**

Al descargar la celda de TiO₂-r vs. Li⁺/Li hasta 1.0 V, desaparecen las reflexiones características del TiO₂ rutilo y aparecen unas nuevas reflexiones (identificadas en la Fig. 5.13 con asteriscos, *). En el experimento PITT (Fig. 5.8), después de la región III con x = 0.62 Li⁺/f.u, comienza a formarse una nueva fase durante una transformación irreversible (región III') y parece completarse en la región IV alcanzando la composición LiTiO₂. Este proceso corresponde al dominio etiquetado como III' en la Fig. 5.8, y tras su finalización la fase III se convierte en fase IV.

El refinamiento de Rietveld basado en los datos de difracción de rayos X *ex situ* del TiO₂ rutilo descargado hasta 1.0 V sugiere una simetría cúbica con un parámetro de celda a = 4.121(5) Å (Tabla 5.6). Curiosamente, las reflexiones de la fase cúbica permanecen sin cambios notables después de cargar la celda a 3.0 V, lo que sugiere escasos cambios en los parámetros de red (Fig. 5.13 y Tabla 5.6).

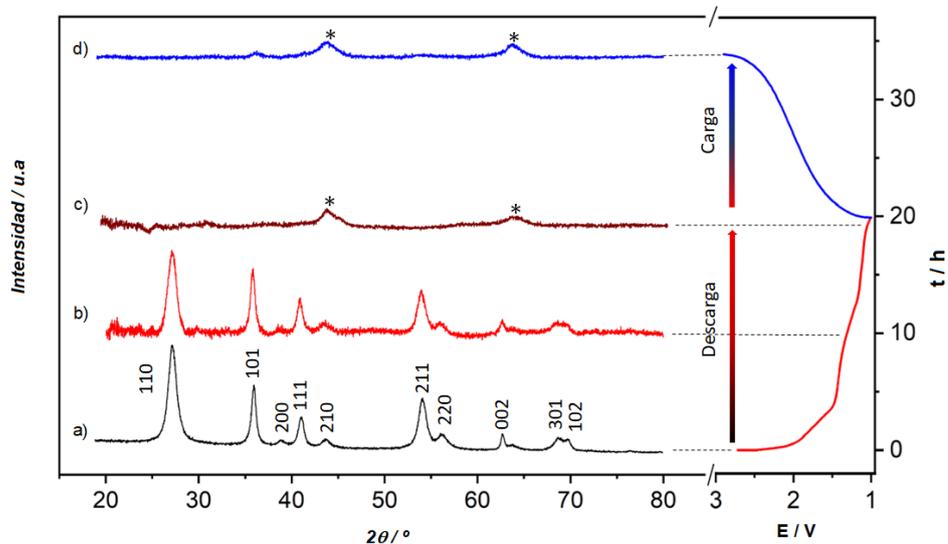


Fig. 5.13. Difractogramas de rayos X de **a)** $\text{TiO}_2\text{-r}$ inicial, **b)** tras la primera descarga hasta 1.4 V, **c)** tras la primera descarga hasta 1.0 V y **d)** tras la carga hasta 3.0 V.

Resulta relevante mencionar que la fase cúbica electroactiva del LiTiO_2 (c-LiTiO_2 , de ahora en adelante) con estructura tipo NaCl desordenada ($a = 4.140 \text{ \AA}$ y $V = 70.96 \text{ \AA}^3$) descrita previamente fue obtenida con un proceso reductor más severo mediante molienda mecánica de nano-polvo comercial de rutilo TiO_2 con litio metálico [5]. El papel que tiene el diferente procedimiento de síntesis está aún por determinar, ya que el c-LiTiO_2 sintetizado electroquímicamente es un ánodo de alto rendimiento, como en la muestra preparada mecanoquímicamente que mostró una capacidad reversible de 168 mAhg^{-1} ($0.5 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$) durante 60 ciclos [5].

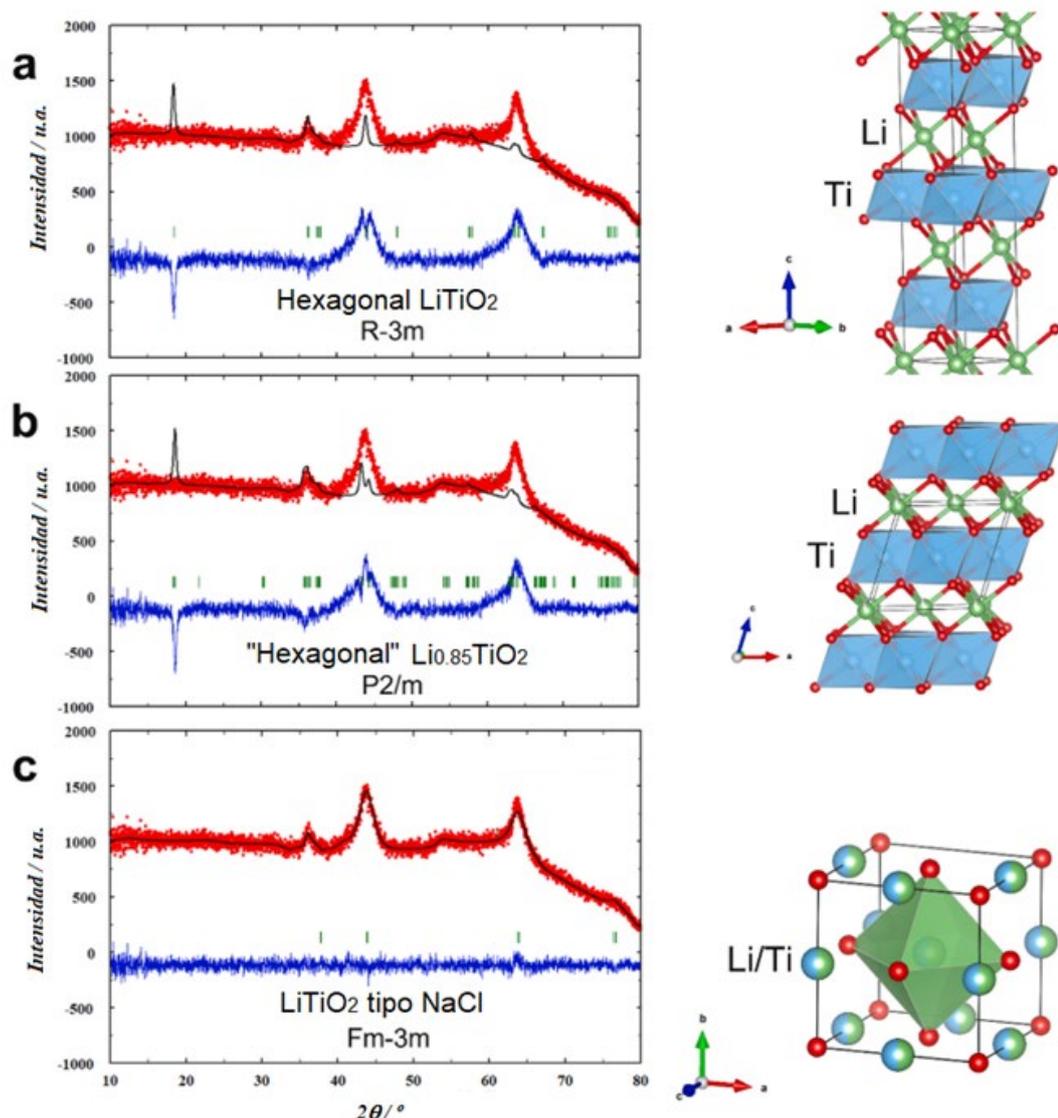


Fig. 5.14. (Izq.) Refinamiento *Rietveld* con los datos de DRX *ex situ* del electrodo TiO_2 rutilo, obtenido al final del primer ciclo en carga hasta 3.0 V. Datos experimentales (puntos rojos), patrón calculado (línea negra) y la diferencia entre el patrón calculado y el experimental (línea azul); (**Der.**) Modelo estructural usado: **a)** trigonal, LiTiO_2 (GE: $R-3m$, configuración hexagonal); **b)** "hexagonal" $\text{Li}_{0.85}\text{TiO}_2$ (GE: $P2/m$) y **c)** cúbico LiTiO_2 (GE: $Fm-3m$ tipo NaCl desordenado). Li: esferas verdes, Ti: esferas azules, O: esferas rojas, TiO_6 : octaedros azules.

Tras el estudio de difracción de rayos X *ex situ*, se puede volver a discutir la estructura del LiTiO_2 , que se forma a través de una transformación bifásica para un contenido de $\sim 0.62 \text{ Li}^+$, tal y como se deduce del ensayo PITT. Para la fase LiTiO_2 completamente litiada que tiene baja cristalinidad caracterizada por unas pocas reflexiones de Bragg anchas, se han propuesto varios modelos estructurales: estructura tipo NaCl $Fm-3m$ [5, 13], estructura

hexagonal $R-3m$,^[4] y estructura “hexagonal” con distorsión monoclinica $P2/m$ [14]. En la estructura tipo NaCl, los cationes Li y Ti están distribuidos estadísticamente en las posiciones octaédricas del empaquetamiento cúbico compacto de la red de oxígeno (Fig. 5.14c), mientras que, en las otras dos estructuras hexagonales, los cationes están ordenados dentro de la red del oxígeno, de tal manera que se forman capas alternas de Ti y Li (Fig. 5.14a y 5.14b).

Se han realizado refinamientos de Rietveld utilizando los datos de DRX ex situ (Fig. 5.14) del TiO_2 -r nanoestructurado tras completar un ciclo de descarga-carga en el rango de 3.0-1.0 V, con los tres modelos estructurales propuestos, $R-3m$ hexagonal (Fig. 5.14a), $P2/m$ monoclinico (Fig. 5.14b), y $Fm-3m$ tipo NaCl (Fig. 5.14c), respectivamente. Como se puede observar en la Fig. 5.14, solo en el modelo estructural cúbico con grupo espacial $Fm-3m$ se logra un ajuste satisfactorio siendo el parámetro cúbico refinado $a = 4.121(5) \text{ \AA}$, con un volumen $V = 70.0(1) \text{ \AA}^3$. Los índices de acuerdo finales del refinamiento fueron: $R_{wp} = 4.20\%$, $R_p = 3.26\%$ y $R_{Bragg} = 2.5\%$. No se consiguieron refinamientos razonables con los otros modelos estructurales propuestos hexagonal y monoclinico (Fig. 5.14a y 5.14b).

Resumiendo, se ha demostrado que la inserción electroquímica de litio en TiO_2 nano-rutilo hasta 1.0 V produce $LiTiO_2$ cúbico con estructura tipo NaCl, en la que los átomos de Li y Ti están desordenados en la misma posición $4b$. En la Tabla 5.6 se recogen los parámetros de celda tras el refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas tomados en los ciclos 0 (antes de descargar), 1, 4 y 5.

Tabla 5.6. Datos cristalográficos del refinamiento Rietveld a partir de los diagramas de difracción de rayos X ex situ en un rango de voltaje de 3.0-1.0 V, antes de ciclar y al finalizar los ciclos 1, 4 y 5.

	Ciclo	0	1	4	5
		Rutilo, $P4_2/mnm$	$LiTiO_2$ tipo NaCl, $Fm-3m$		
a (Å)	Descarga	4.6044(3)	4.121(5)	4.19(1)	4.20(2)
	Carga		4.1239(7)	4.160(2)	4.191(5)
c (Å)	Descarga	2.9535(2)			
	Carga				
V (Å ³)	Descarga	62.62(1)	70.0(1)	73.5(5)	74.1(6)
	Carga		70.13(2)	71.99(6)	73.6(2)

La Fig. 5.15a y 5.15b muestra los perfiles de descarga-carga para los ciclos 1, 4 y 5 del TiO₂ cuando se descarga a 1.4 V y 1.0 V, respectivamente. Cuando se limita el potencial a 1.4 V, el perfil muestra una variación continua del potencial frente a la capacidad. Esto confirma lo observado en los difractogramas de rayos X *ex situ* (Fig. 5.15c) e indica que los sucesivos procesos de inserción/desinserción de litio en la estructura rutilo son reversibles. Sin embargo, cuando el potencial se limita a 1.0 V, en la primera descarga tiene lugar la formación de la fase electroactiva c-LiTiO₂ con estructura tipo NaCl desordenada (Fig. 5.15d). Esta nueva fase parece estable durante los ciclos de descarga-carga, ya que la expansión de volumen máxima observada en los primeros ciclos es solo del 2% (Tabla 5.6). Lo que indica que la inserción y extracción de Li⁺ en la estructura presenta una excelente reversibilidad, en sintonía con la buena reversibilidad electroquímica.

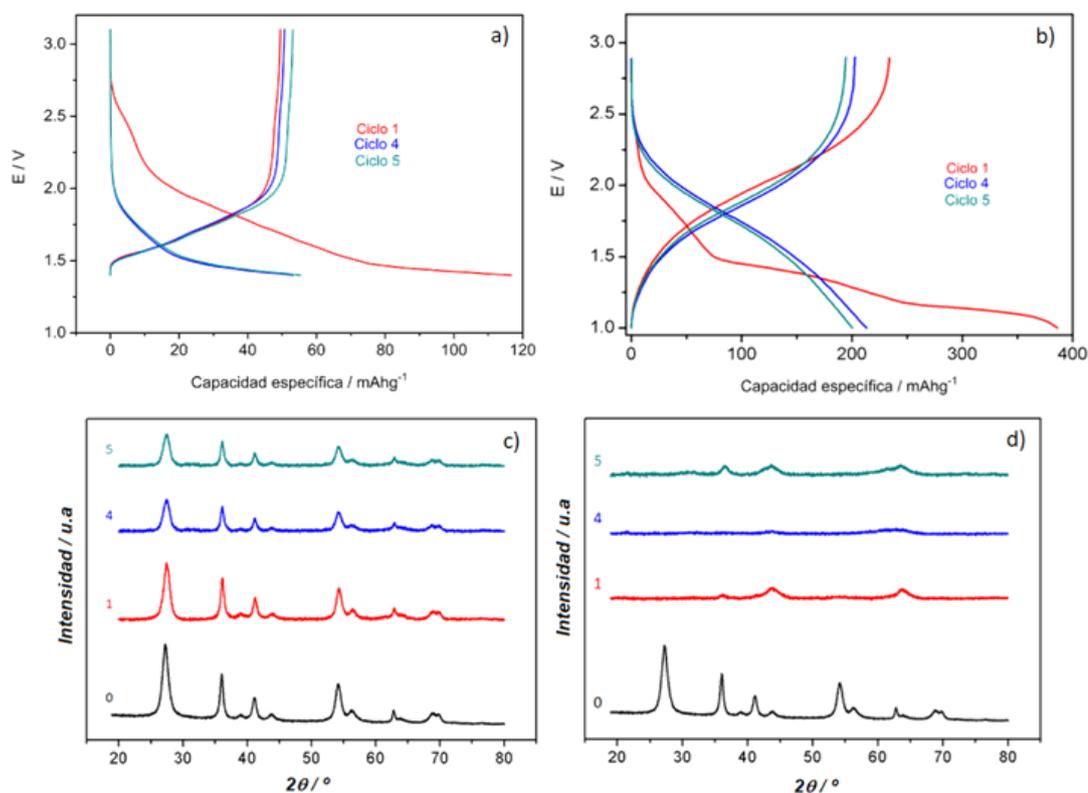


Fig. 5.15. curvas de la 1^o, 4^o y 5^o descarga-carga del TiO₂-r en un rango de voltaje de **a)** 3.0-1.4 V y **b)** 3.0-1.0 V. Difractogramas de rayos X correspondientes en estado de carga después de ciclar en un rango de **c)** 3.0-1.4 V y **d)** 3.0-1.0 V.

3.4. Cálculo del coeficiente de difusión D_{Li^+} en TiO_2 -r y c- $LiTiO_2$

Para profundizar en la cuestión de si la actividad electroquímica de c- $LiTiO_2$ implica una rápida inserción/desinserción del litio en la fase cúbica, o si la capacidad y reversibilidad observadas se deben también a reacciones superficiales, se determinaron los coeficientes de difusión del litio en c- Li_xTiO_2 y se analizaron además las contribuciones faradaica y capacitiva.

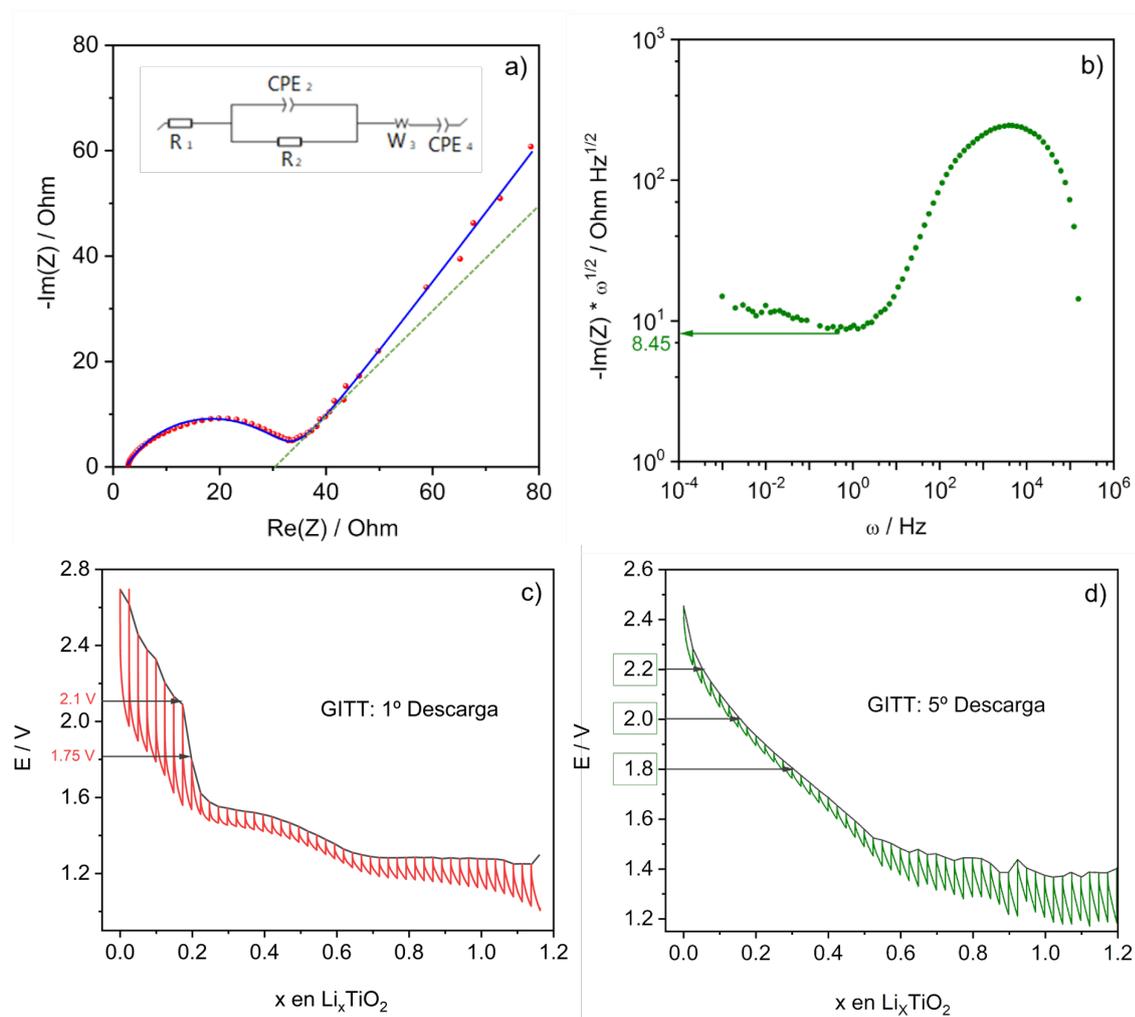


Fig. 5.16. **a)** Gráfico de *Nyquist* correspondiente a la impedancia del electrodo de trabajo c- $LiTiO_2$. Los puntos rojos corresponden a los datos experimentales y la línea de color azul se corresponde con el ajuste obtenido mediante circuito equivalente; la línea verde punteada es el comportamiento ideal para una difusión de masa semi-infinita a 45° . **b)** Determinación gráfica del coeficiente Warburg a partir de los datos de impedancia que se tomaron de una celda de tres electrodos en la quinta descarga a un potencial de 2.2 V. **c)** y **d)** Son las representaciones del experimento GITT durante la primera y la quinta descarga, respetivamente.

Para determinar el coeficiente de difusión de Li^+ en $\text{TiO}_2\text{-r}$, se descarga una celda a C/20 y se mide la impedancia a 2.1 V en la primera descarga. Para determinar el coeficiente de difusión de Li^+ en c- LiTiO_2 la impedancia se mide a 2.455, 2.2, 2.0 y 1.8 V a lo largo de la quinta descarga, valores de voltaje que corresponden a la región de solución sólida deducida mediante PITT.

Como ejemplo, la Fig. 5.16 muestra un gráfico de Nyquist que representa la respuesta de impedancia de c- Li_xTiO_2 a 2.2 V en una celda de tres electrodos. El espectro típico debería comprender las respuestas correspondientes a la impedancia del transporte de litio a través del electrolito (ajustada con una resistencia, R), la transferencia de carga y doble capa (ajustada con una resistencia en paralelo a un elemento de fase constante, R//CPE), capa de pasivación que puede ser la formación de la SEI en la superficie del electrodo (también ajustada con otra R//CPE), y difusión de masa (un elemento Warburg, W). Para este caso en particular, observamos la respuesta de baja frecuencia debida a la difusión de iones de litio en la masa. El circuito equivalente mostrado en el recuadro de la Fig. 5.16a se utiliza para ajustar los datos experimentales. Sólo se utilizó un elemento R//CPE en el ajuste al observarse un solo semicírculo achatado en lugar de los dos esperados. Finalmente, se usa un elemento de fase constante adicional, CPE, para considerar la desviación del *spike* de 45° . Los valores del coeficiente de Warburg, A_w , se determinan a partir del mínimo de las gráficas de $-\text{Im}(Z) \cdot \omega^{1/2}$ frente a ω (véase la Fig. 5.16b como ejemplo típico para c- LiTiO_2 a 2.2 V). En este mínimo, el proceso de difusión Warburg es la única contribución a los datos EIS. Los valores A_w obtenidos se emplean posteriormente en el ajuste de los datos de impedancia $\text{Im}(Z)\text{-Re}(z)$ confirmando el modelo utilizado y, por tanto, la presencia de difusión de masa a los voltajes investigados. Se toma como valor del área específica del $\text{TiO}_2\text{-r}$ el obtenido a partir de la técnica BET ($77.3 \pm 0.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Los coeficientes de difusión de litio resultantes a los potenciales seleccionados figuran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7: Coeficiente de difusión de litio en $\text{TiO}_2\text{-r}$ (1ª descarga) y en c-LiTiO_2 (5ª descarga) a diferentes voltajes.

Descarga	E / V	Fase	$D_{\text{Li}^+} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
1	2.1	Rutilo (Fase/región II)	$6.25 \cdot 10^{-15}$
5	2.45 (OCV)	Cúbico, NaCl	$1.7 \cdot 10^{-16}$
5	2.2	Cúbico, NaCl	$5.4 \cdot 10^{-16}$
5	2.0	Cúbico, NaCl	$1.0 \cdot 10^{-15}$
5	1.8	Cúbico, NaCl	$2.6 \cdot 10^{-15}$

Los valores de coeficiente de difusión de litio de la Tabla 5.7 muestran que la difusión de litio en la estructura desordenada $\text{c-Li}_x\text{TiO}_2$ no es muy favorable, dado que el coeficiente de difusión D_{Li^+} es muy bajo, del orden de 10^{-16} - $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Curiosamente, el bajo coeficiente de difusión de litio debería anticipar pobres prestaciones electroquímicas; sin embargo, los datos presentados en la Fig. 5.7, y los reportados por varios autores (ver Tabla 1.4 en el capítulo 1) indican que $\text{c-Li}_x\text{TiO}_2$ desarrolla una alta capacidad a alta densidad de corriente a pesar de la pobre cinética de difusión del litio.

3.5. Contribuciones a la capacidad específica controladas por difusión y por reacciones superficiales en c-LiTiO₂ frente a litio

Teniendo en cuenta los bajos valores de D_{Li^+} , no se puede descartar un papel importante de los procesos capacitivos para entender la buena capacidad que presenta el c-Li_xTiO₂. Recientemente, se ha sugerido la importancia del mecanismo de almacenamiento superficial en varios polimorfos de óxido de titanio, incluyendo el TiO₂ amorfo, basándose en cálculos de DFT [15].

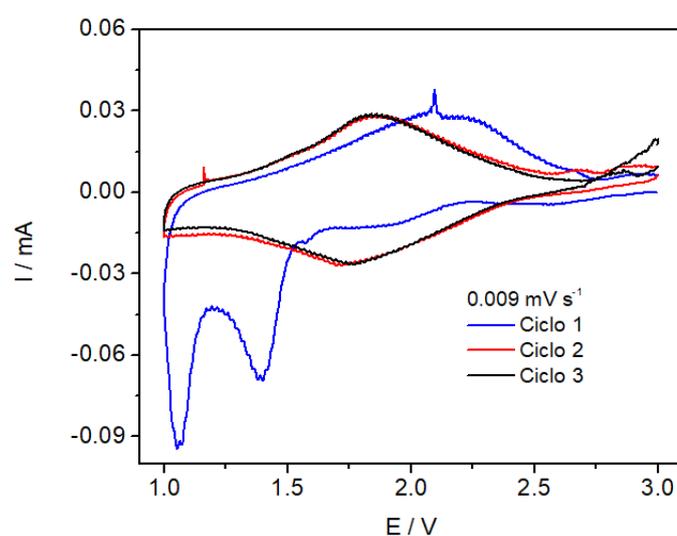


Fig. 5.17. Voltametría cíclica de TiO₂-r vs. Li⁺/Li a 1.5 mVs⁻¹ en el rango de potencial 3.0-1.0 V. Se muestran los ciclos 1, 2 y 3.

El voltamperograma que se representa en la Fig. 5.17 muestra los tres primeros ciclos de una voltametría cíclica realizada a una velocidad de barrido de 0.009 mVs⁻¹ (C/60) en un rango de potencial de 3.0-1.0 V. La curva de color azul pertenece al primer ciclo, en la cual se puede ver dos señales de reducción a 1.4 V y 1.1 V que desaparecen en los ciclos consecutivos. La señal a 1.4 V se asigna a la reducción del Ti⁴⁺ a Ti³⁺ tras la inserción de Li⁺ en la fase rutilo tetragonal ($P4_2/mnm$). La señal a 1.1 V confirma el potencial al que ocurre la transformación irreversible a la fase cúbica c-LiTiO₂. Dicha transformación ya se ha descrito con detalle en el apartado 3.3 de este capítulo.

Una celda de $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Li^+/Li se sometió a una voltametría cíclica a velocidades de barrido bajas y otra celda a velocidades altas. Las contribuciones capacitiva y farádica con respecto a la capacidad total a diferentes velocidades de barrido (Fig. 5.18) se han determinado utilizando la relación entre la intensidad de corriente y la velocidad de barrido, Ec. 3.10, capítulo 3, apartado 3.5.2.

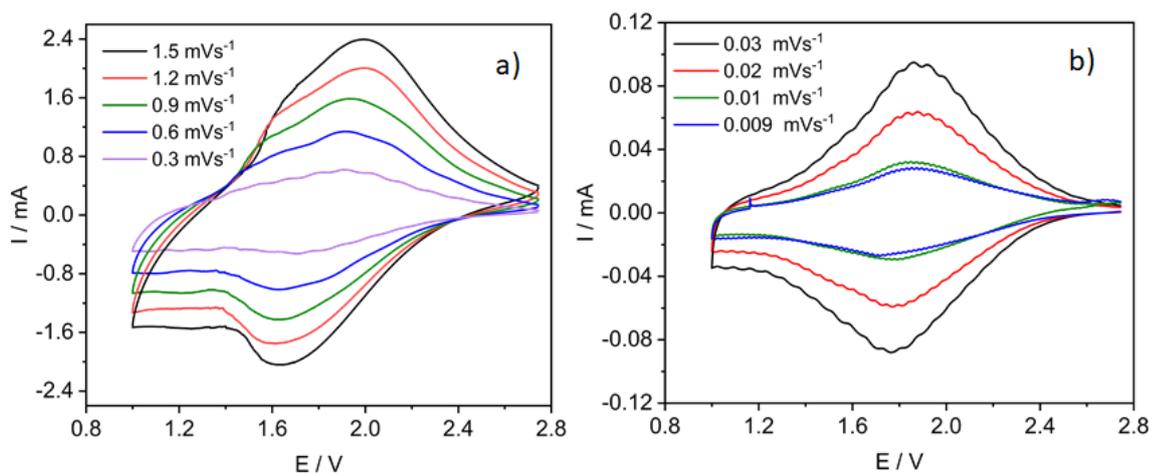


Fig. 5.18. Voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido en un rango de voltaje de 2.8-1.0V; **a)** 1.5, 1.2, 0.9, 0.6 y 0.3 mVs^{-1} y **b)** 0.03, 0.02, 0.01 y 0.009 mVs^{-1} .

El parámetro “b” aporta información sobre los procesos presentes durante la inserción de litio en el $\text{TiO}_2\text{-r}$. En este caso, las gráficas de la Fig. 5.19 muestran valores de “b” cercanos a 1 (por ejemplo, $b = 1.1$ a 2.7 V; $b = 0.97$ a 2.3 V), lo que se interpreta como una alta contribución de los procesos superficiales a la capacidad total. Las Fig. 5.17a y b ilustran los voltamperogramas realizados a velocidades muy altas (0.3, 0.6, 0.9, 1.2 y 1.5 mVs^{-1}) y a velocidades muy bajas (0.009, 0.01, 0.02 y 0.03 mVs^{-1}), respectivamente.

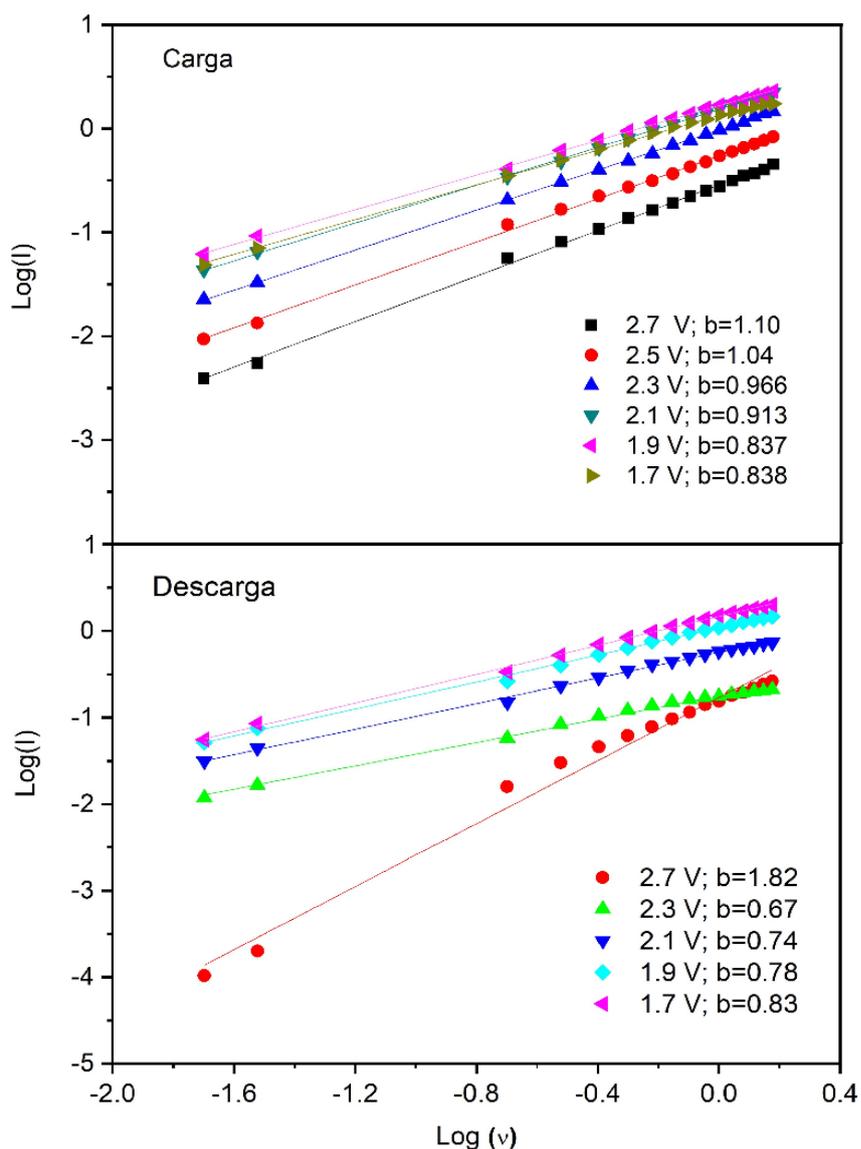


Fig. 5.19. Gráfica que muestra la relación lineal de $\log(I)$ vs. $\log(v)$ para la descarga y la carga en una curva de CV, según la **Ec. 3.10** explicada en el **capítulo 3, apartado 3.5.2. Técnicas potencioestáticas**. El valor de "b" se obtiene al calcular la pendiente de la recta $\log(I) = b \cdot \log(v) + \log(a)$, y cada valor se calcula para cada potencial. En este caso, se ha obtenido el valor de "b" para los voltajes que se muestran en la esquina inferior de cada gráfica (carga o descarga).

Según la ecuación **Ec. 3.12** (capítulo 3, apartado 3.5.2), los dos mecanismos, capacitivo y faradaico, contribuyen a la respuesta de la corriente a un potencial dado. Determinando a_1 y a_2 , como se muestra en la **Fig. 5.20**, se pueden separar ambas contribuciones y determinar su cambio en todo el rango de voltaje.

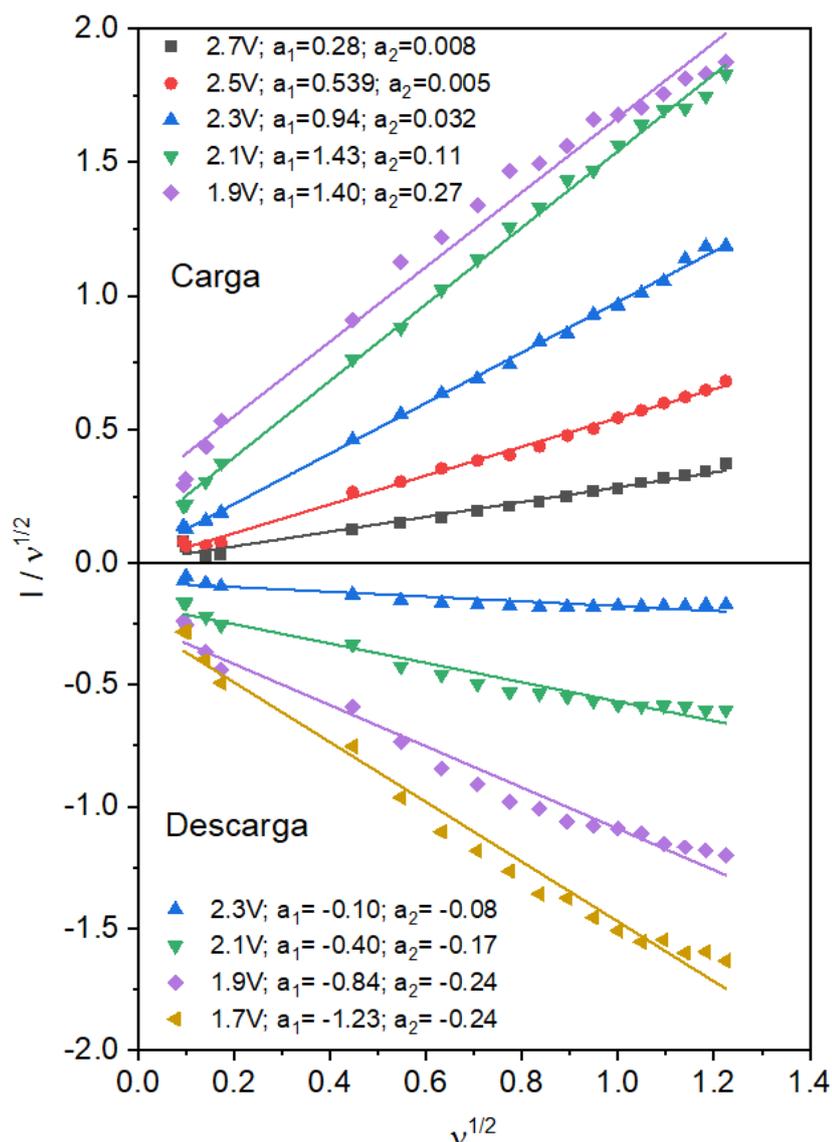


Fig. 5.20. Gráficas que muestran la relación lineal de $I(v) / v^{1/2}$ frente a $v^{1/2}$ en carga (parte superior) y descarga (parte inferior). Se indican los valores de a_1 y a_2 calculados para cada valor de voltaje.

En las Fig. 5.21a-d se representan algunos voltamperogramas, dos a velocidades de barrido altas (Fig. 5.21a y 5.21b) y los otros dos a velocidades bajas (Fig. 5.21c y 5.21d). Se considera que el contorno azul representa la corriente total a cada voltaje, la zona sombreada negra representa la contribución capacitiva a cada voltaje y la diferencia entre ambas áreas está relacionada con la contribución faradaica.

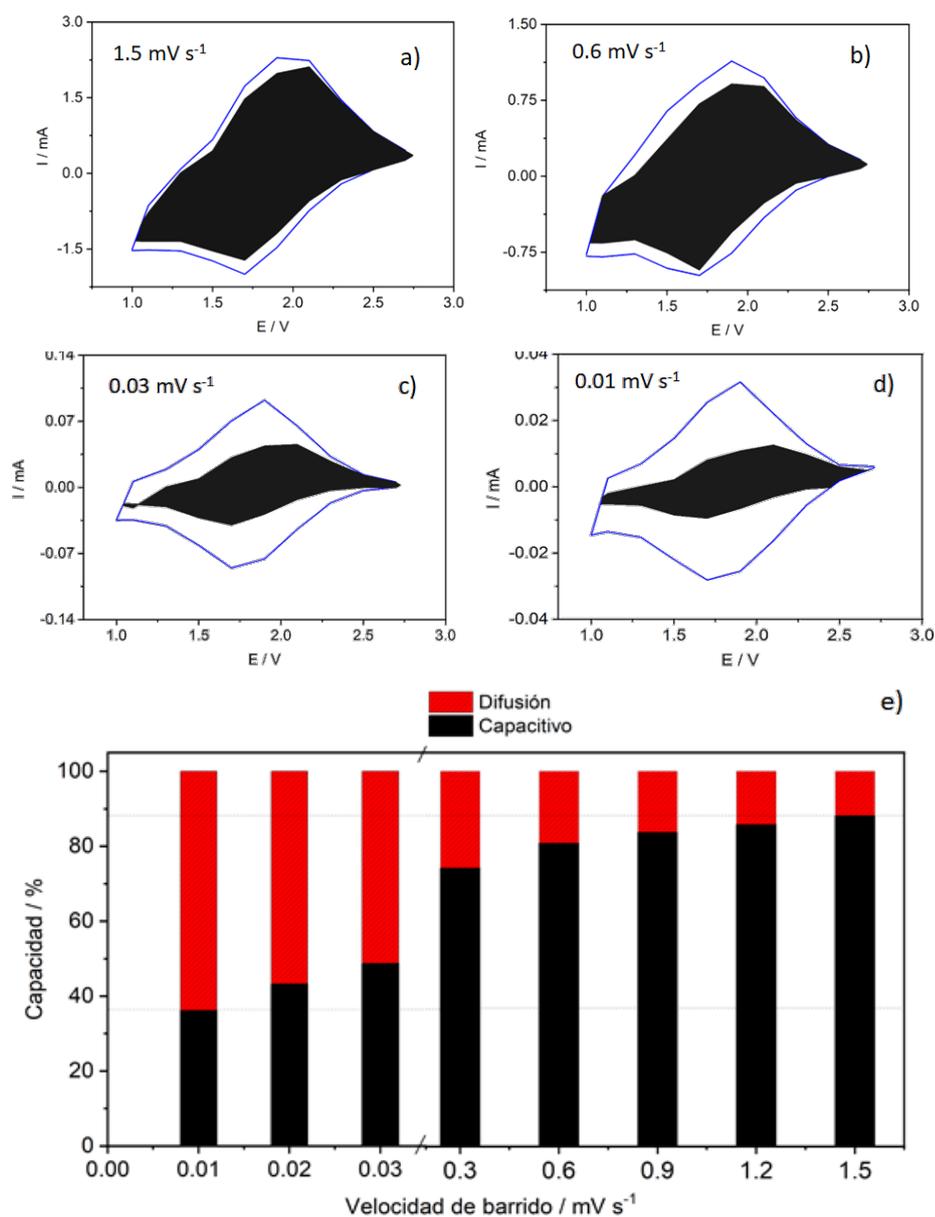


Fig. 5.21. Voltametrías cíclicas a (a)-(d) velocidades de barrido de 1.2, 0.6, 0.06 y 0.03 mVs⁻¹. e) Gráfico de barras que indican el porcentaje (%) de los procesos capacitivos y faradaicos de la capacidad total del LiTiO₂ en función de la velocidad de barrido, desde 0.01 hasta 1.5 mVs⁻¹.

En la Fig. 5.21e se muestra un diagrama de barras que ilustra la variación de ambas contribuciones a la capacidad total a diferentes velocidades. Se ve claramente que la contribución capacitiva es muy significativa a cualquier velocidad de barrido y, a medida que aumenta la velocidad de barrido, también lo hace la contribución capacitiva. A velocidades de barrido igual y superiores

a 0.3 mVs^{-1} , la contribución capacitiva comprende más del 60% de la capacidad específica total, siendo aproximadamente del 90% a 1.5 mVs^{-1} . Esto demuestra que el buen rendimiento de c-LiTiO₂ se debe principalmente a procesos fisicoquímicos superficiales, probablemente pseudocapacitivos redox y de doble capa. Las diferencias en las capacidades encontradas en la bibliografía (véase por ejemplo la Tabla 1.2 en el capítulo 1: introducción) pueden atribuirse a las diferentes morfologías de los nano-rutilos y, por tanto, a sus distintas áreas superficiales que contribuyen de manera diferente a la capacidad total.

Referencias

1. G. A. Dorofeev, A. N. Streletskii, I. V. Povstugar, A. V. Protasov, E. P. Elsukov, Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction, *Colloid Journal*, 74 (2012) 675-685.
2. J. Rodríguez-Carvajal, 2001, An Introduction To The Program FullProf 2000.
3. O.W. Johnson, One-Dimensional Diffusion of Li in Rutile, *Physical Review*, 136 (1964) A284-A290.
4. Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, J. Maier; High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂, *Advanced Materials*, 18 (2006) 1421-1426.
5. E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet, L. Dupont, J.-M. Tarascon; Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO₂ at room temperature, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 337-342.
6. S. Sarciaux, A.L. La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard; γ -MnO₂ for Li batteries: Part II. Some aspects of the lithium insertion process into γ -MnO₂ and electrochemically lithiated γ -Li_xMnO₂ compounds, *Journal of Power Sources*, 81 (1999) 661-665.
7. Y. Chabre, Electrochemical spectroscopy and in-situ diffraction studies of intercalation compounds, in: P. Bernier, J.E. Fischer, S. Roth, S.A. Solin (Eds.), *Chemical Physics of Intercalation II*, Springer US, Boston, MA, (1993), pp. 181-192.
8. P. Kubiak, M. Pfanzelt, J. Geserick, U. Hörmann, N. Hüsing, U. Kaiser, M. Wohlfahrt-Mehrens, Electrochemical evaluation of rutile TiO₂ nanoparticles as negative electrode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 1099-1104.
9. J.S. Chen, X.W. Lou, The superior lithium storage capabilities of ultra-fine rutile TiO₂ nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 2905-2908.
10. C. K. Christensen, M. A. H. Mamakhel, A. R. Balakrishna, B. B. Iversen, Y.-M. Chiang, D. B. Ravnsbæk; Order-disorder transition in nano-

rutile TiO₂ anodes: A high capacity low-volume change Li-ion battery material, *Nanoscale*, 11 (2019) 12347-12357.

11. M. V. Koudriachova, N. M. Harrison, S. W. de Leeuw, Diffusion of Li-ions in rutile. An ab initio study, *Solid State Ionics*, 157 (2003) 35-38

12. W. J. Macklin, R. J. Neat, Performance of titanium dioxide-based cathodes in a lithium polymer electrolyte cell, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992) 694-700.

13. M. Vijayakumar, S. Kerisit, C. Wang, Z. Nie, K.M. Rosso, Z. Yang, G. Graff, J. Liu, J. Hu, Effect of Chemical Lithium Insertion into Rutile TiO₂ Nanorods, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 14567–14574.

14. W.J.H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E.M. Kelder, F.M. Mulder, Impact of Nanosizing on Lithiated Rutile TiO₂, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 2949-2955.

15. J.A. Yuwono, P. Burr, C. Galvin, A. Lennon, Atomistic Insights into Lithium Storage Mechanisms in Anatase, Rutile, and Amorphous TiO₂ Electrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 1791-1806.

**Capítulo 6: Estudio Y
Caracterización De TiO₂ nano-rutilo
(TiO₂-r) Como Electrodo Negativo
En Baterías De Ion Sodio.**

En este capítulo se recogen los resultados que se han obtenido del estudio detallado de las prestaciones electroquímicas del sistema TiO₂ nano-rutilo frente a sodio metal. La metodología empleada es similar a la que se ha seguido en el caso del sistema TiO₂-r vs. Li⁺/Li. Al ser el mismo material activo, la caracterización estructural, microestructural y morfológica del material se da por estudiada y explicada en el capítulo 5 de esta memoria.

Para el estudio electroquímico se realizaron experimentos galvanostáticos de ciclabilidad, así como experimentos a intensidades de corriente crecientes (C-rate). A partir de la técnica galvanostática intermitente GITT y la espectroscopia de impedancia electroquímica PEIS, se ha obtenido el coeficiente de difusión del Na⁺ en TiO₂-r. También se calcularon las contribuciones a la capacidad específica controladas por la difusión y las reacciones redox en la superficie del material, realizando voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido de potencial.

1. Ensayos galvanostáticos

Siguiendo el protocolo que se ha llevado a cabo en el estudio del sistema TiO₂-r vs. Li⁺/Li, una semicelda con un electrodo compuesto por un 80% de TiO₂-r frente a sodio metal se somete a 100 ciclos de descarga-carga a una intensidad de corriente de C/20.

El perfil correspondiente a la primera descarga (curva descendente de color negro en la Fig. 6.1a) presenta una forma regular, con variación continua del potencial con la composición y alcanza una capacidad específica de 381 mAhg⁻¹, equivalente a la inserción de 1.13 iones de Na⁺/ f.u. TiO₂. La primera carga muestra un perfil similar al observado en la primera descarga y presenta una capacidad de 230 mAhg⁻¹, equivalente al 60% de la capacidad obtenida en la primera descarga. La gran capacidad irreversible en la primera descarga se atribuye a la formación de la SEI ^[1, 2]. La variación continua del voltaje durante la inserción/desinserción de sodio se repite en los ciclos sucesivos. No obstante, a partir del ciclo 50, en los perfiles se aprecian irregularidades al finalizar la carga. Este comportamiento puede ser consecuencia del deterioro del electrodo conforme aumenta el número de

ciclos. La Fig. 6.1b muestra cómo la capacidad disminuye de forma progresiva conforme aumenta el número de ciclos; esto unido a una eficiencia coulombica entre solo el 90 y 100%, se traduce en un importante descenso de la capacidad ($\sim 67\%$) desde la segunda descarga (267 mAhg^{-1}) hasta el ciclo 100 (87 mAhg^{-1}).

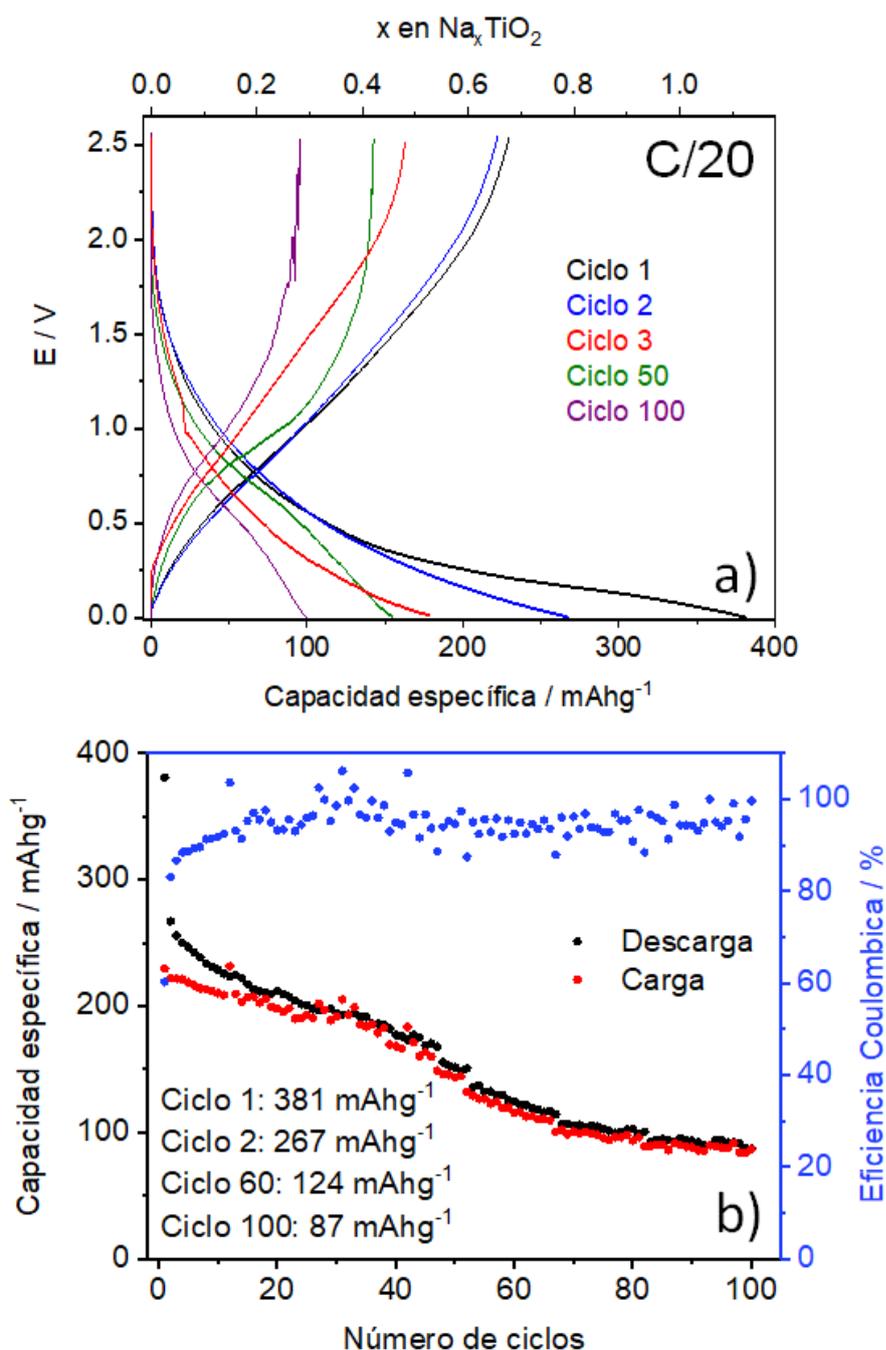


Fig. 6.1. a) Perfil de descarga-carga y b) variación de la capacidad con el número de ciclos de TiO_2 -r vs. Na^+/Na a $C/20$.

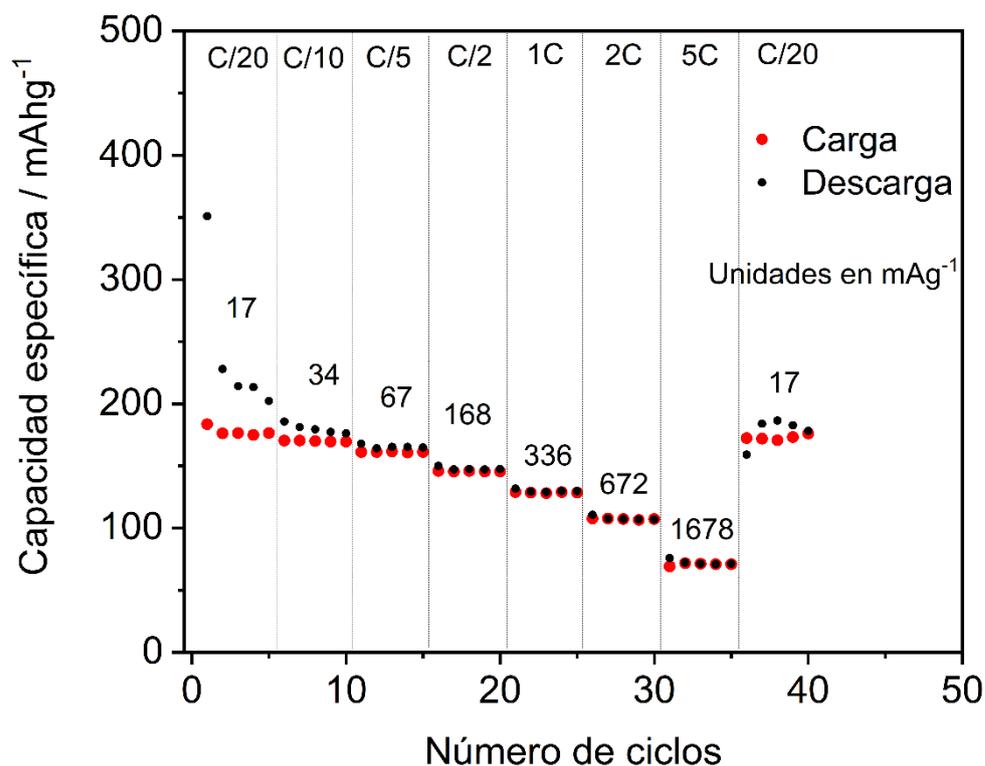


Fig. 6.2. Variación de la capacidad específica del $\text{TiO}_2\text{-r}$ a diferentes velocidades sucesivas de corriente C/n ($C/20\text{-}5C$).

La variación de la capacidad específica de descarga y carga del $\text{TiO}_2\text{-r}$ a velocidades crecientes de corriente (Fig. 6.2) se ha estudiado en el intervalo de intensidades de corriente desde $C/20$ hasta $5C$. Al aplicar una densidad de corriente baja equivalente a $C/20$ (17 mAg^{-1}), las capacidades de carga y descarga son claramente diferentes y sus valores no son estables de un ciclo a otro consecutivo. Por ejemplo, los valores de capacidad para los tres primeros ciclos son 351 , 228 y 214 mAhg^{-1} en descarga y 183 , 176 y 176 mAhg^{-1} en carga. En la Fig. 6.2 se observa que la capacidad inicial no se recupera en los ciclos posteriores. Sin embargo, a medida que aumenta la intensidad de corriente, los valores de capacidad de carga y descarga se van igualando y estabilizando. A una densidad de corriente de 67 mAg^{-1} (equivalente a $C/5$) la capacidad de descarga y carga difieren en solo 4 mAhg^{-1} (164 mAhg^{-1} en descarga y 160 mAhg^{-1} en carga) y son prácticamente iguales a la mayor corriente usada de 1678 mAg^{-1} (equivalente a $2C$) con una capacidad de 71 mAhg^{-1} . Cuando la corriente vuelve a

C/20 (17 mA g^{-1}) la capacidad es de 172 mA h g^{-1} , lo que indica que el electrodo exhibe un buen comportamiento a altas intensidades de corriente, ya que al volver a ciclar a C/20 tras aplicar una densidad de corriente de 5C, se recupera hasta un 98% de la capacidad de los primeros ciclos a C/20. Este buen comportamiento puede atribuirse a la elevada área específica de $\text{TiO}_2\text{-r}$ que favorece contribuciones capacitivas a la capacidad total del material.

En resumen, la variación de la capacidad con el aumento de la densidad de corriente aplicada (C-rate) da cuenta del buen comportamiento del $\text{TiO}_2\text{-r}$ frente a sodio especialmente a altas densidades de corriente. Según este experimento, la capacidad específica del $\text{TiO}_2\text{-r}$ parece mostrar una mayor estabilidad a corrientes superiores a 34 mA g^{-1} (C/10). Para su comprobación, una celda $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Na^+/Na se sometió a numerosos ciclos de descarga-carga a una mayor densidad de corriente de 67 mA g^{-1} (equivalente a C/5) y cuyo resultado se muestra en la Fig. 6.3.

A C/5, el $\text{TiO}_2\text{-r}$ muestra una mejorada estabilidad de la capacidad unido a una mayor ciclabilidad. La capacidad tras la primera descarga es 246 mA h g^{-1} y pasa a ser de 127 mA h g^{-1} en la segunda descarga. Esta caída de capacidad entre el primer y segundo ciclo es atribuible a la formación de la SEI y continúa disminuyendo hasta el ciclo 6 (108 mA h g^{-1}). A partir de este ciclo 6, la capacidad aumenta progresivamente hasta estabilizar su valor en 140 mA h g^{-1} .

Una variación ascendente de la capacidad durante los ciclos iniciales de descarga-carga ya se ha observado anteriormente en la hollandita $\text{TiO}_2(\text{H})$ vs. Na^+/Na (capítulo 4 de esta memoria) y en cuyo caso se atribuyó a la molienda electroquímica.

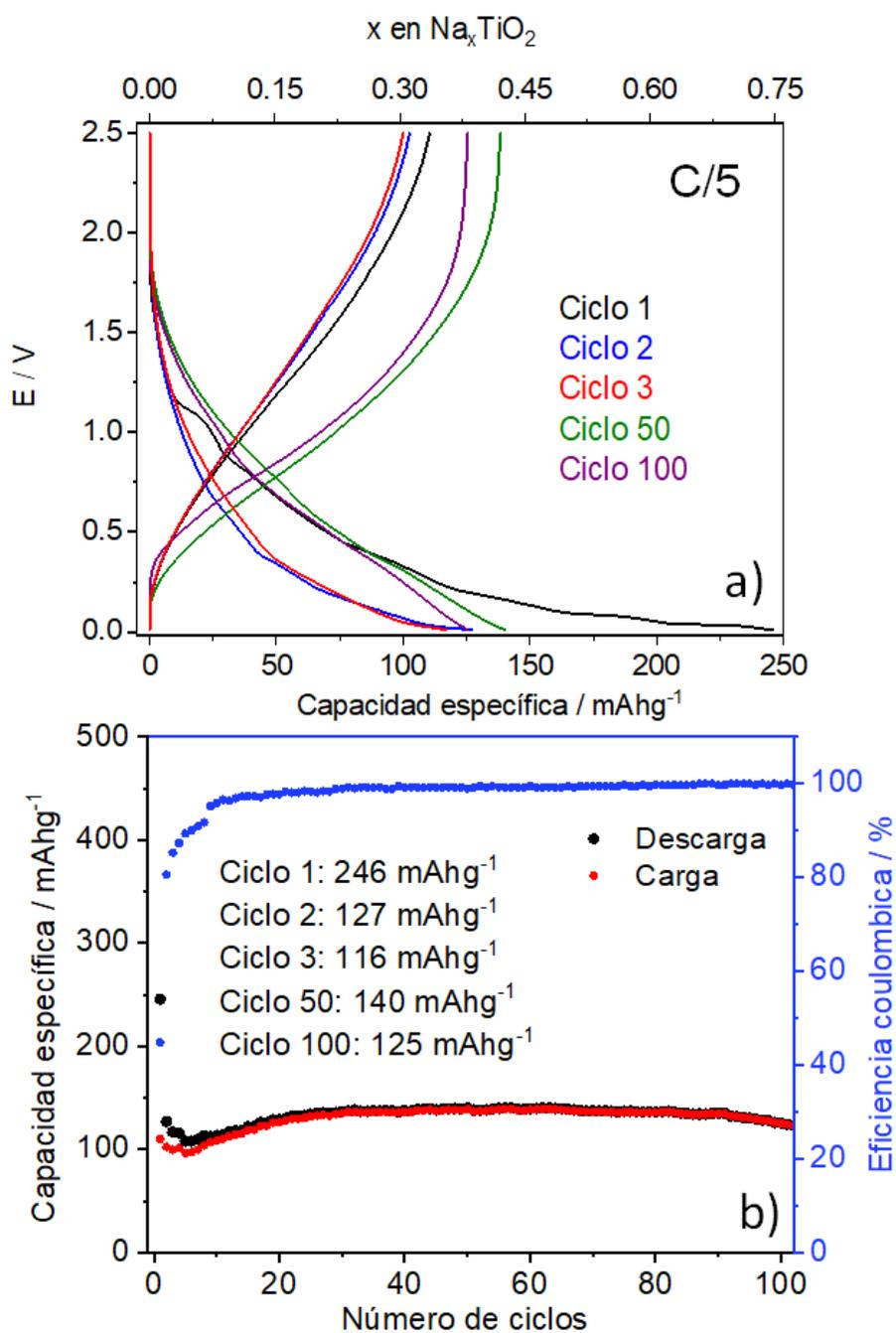


Fig. 6.3. a) Perfil de voltaje-capacidad específica de $\text{TiO}_2\text{-r}$ correspondiente a ciclos de descarga-carga a C/5 y b) la correspondiente variación de la capacidad en función del número de ciclos.

Para confirmar que pudiera producirse el mismo fenómeno de molienda electroquímica en el caso del $\text{TiO}_2\text{-r}$, se tomaron imágenes SEM de un electrodo inicial, antes de ciclar, y *post-mortem* después de 100 ciclos de descarga-carga galvanostática a C/5.

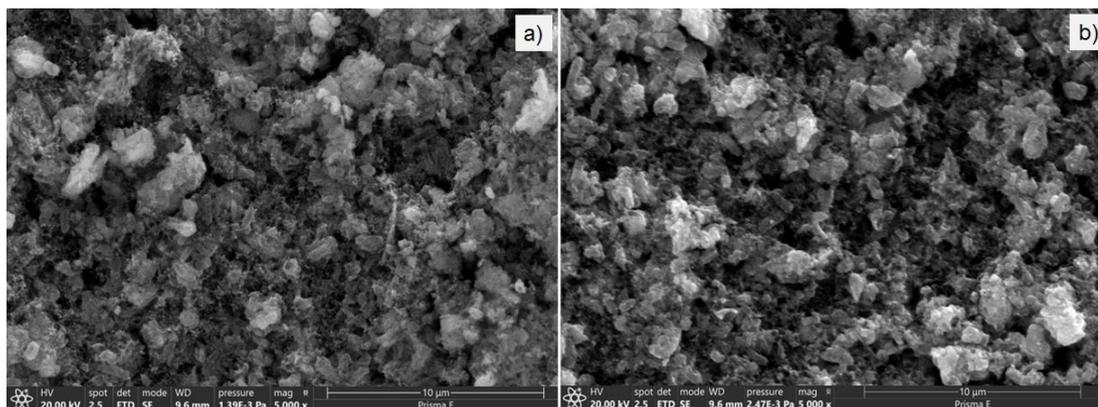


Fig. 6.4. Imágenes SEM de un electrodo basado en $\text{TiO}_2\text{-r}$ (a) antes de descargar y (b) *post-mortem* después de 100 ciclos de descarga-carga a C/5.

Las imágenes SEM de la Fig. 6.3 muestran una morfología, tamaño y forma de partícula muy similar en el electrodo inicial sin descargar (Fig. 6.4a) y en el electrodo tras realizar 100 ciclos de descarga-carga (Fig. 6.4b) y por consiguiente permiten descartar que el aumento de la capacidad en un corto número de ciclos sea debido a la molienda electroquímica. No obstante, dicha variación de la capacidad en los primeros ciclos se ha observado en otros trabajos, atribuyéndola a procesos de activación [3, 4] y a la eliminación de reacciones secundarias [5].

2. Contribuciones a la capacidad específica controladas por difusión y por reacciones superficiales en $\text{TiO}_2\text{-r}$ frente a sodio

De forma análoga a como se ha procedido en los capítulos 4 y 5, se ha empleado la voltametría cíclica para evaluar en profundidad las propiedades electroquímicas del sistema $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Na^+/Na , concretamente para determinar las contribuciones capacitivas y faradaicas. En la Fig. 6.5 se muestra el voltamperograma de $\text{TiO}_2\text{-r}$ frente a sodio a una velocidad de barrido baja de 0.009 mVs^{-1} . En la curva correspondiente al primer ciclo (línea de color azul), se detecta un pico de reducción a 0.2 V , que puede estar relacionado con un proceso irreversible que no se muestra en ciclos consecutivos. Este proceso se atribuye a la descomposición del electrolito y la formación de la SEI [6, 7].

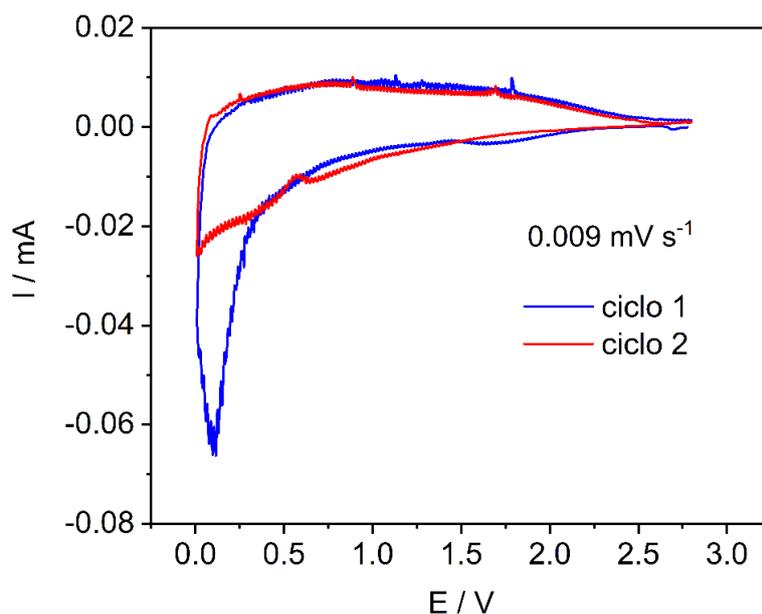


Fig. 6.5. Voltametría cíclica de $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Na^+/Na a 0.009 mVs^{-1} en el rango de voltaje 2.7-0.01 V. Se muestran los primeros dos ciclos completos.

Las contribuciones a la capacidad específica de procesos controlados por difusión y por procesos superficiales se determinaron usando la relación entre la corriente y la velocidad de barrido según la ecuación 3.10, (capítulo 3, apartado 3.5.2). Para ello, se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido como se muestra en la Fig. 6.6, en la que se representan los voltamperogramas del segundo ciclo para velocidades de barrido 1.5, 1.2, 0.9, 0.6 y 0.3 mVs^{-1} (Fig. 6.6a) y 0.03, 0.02, 0.01 y 0.009 mVs^{-1} (Fig. 6.6b). En todos los casos, se aprecia un pico en reducción centrado en torno a 0.7 V junto con el homólogo pico de oxidación cuyo máximo está situado a 1.0 V. La presencia de estas señales redox en los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades probablemente corresponde a la reacción reversible de Ti^{3+} y Ti^{4+} para los procesos de inserción/extracción de sodio [6, 8].

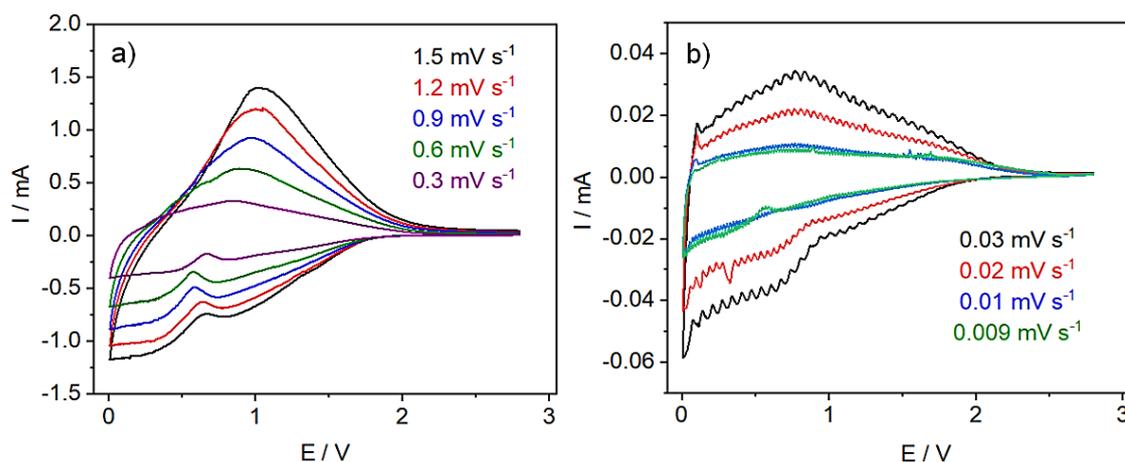


Fig. 6.6. Voltamperogramas de $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Na^+/Na a diferentes velocidades de barrido en un rango de voltaje de 2.7-0.01 V; **a)** 1.5, 1.2, 0.9, 0.6 y 0.3 mVs^{-1} y **b)** 0.03, 0.02, 0.01 y 0.009 mVs^{-1} .

La representación de $\log(I)$ vs. $\log(v)$ se muestra en la Fig. 6.7, de tal manera que se logra la relación lineal de la ecuación 3.10, antes mencionada, y se puede deducir el valor del parámetro “b” mediante el cálculo de la pendiente de dicha relación. Los valores de “b” que se obtienen son cercanos a 1. Por ejemplo, en la etapa de carga, para un voltaje de 2.3 V, $b = 0.79$; para 1 V, $b = 1.019$; y en la etapa de descarga, para 2.3 V, $b = 0.94$ y para 1 V, $b = 0.92$, lo que se interpreta como una alta contribución de los procesos superficiales a la capacidad total del $\text{TiO}_2\text{-r}$.

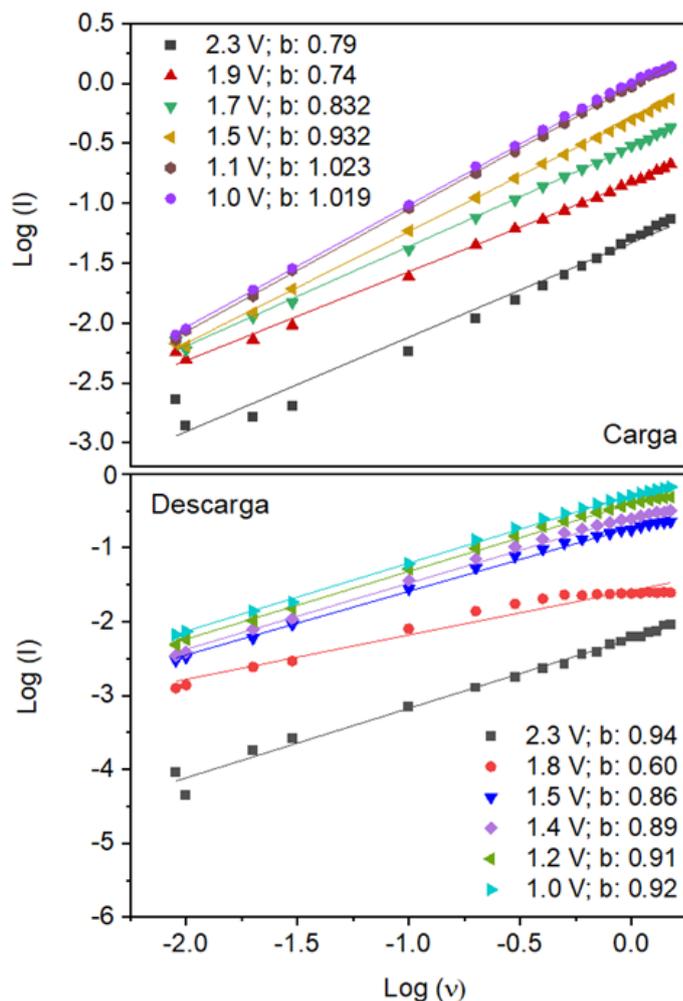


Fig. 6.7. Gráfica que muestra la relación lineal de $\log(I)$ vs. $\log(v)$ para la descarga y la carga en una curva de CV, según la **Ec. 3.10** explicada en el **capítulo 3**. El valor de “b” se obtiene al calcular la pendiente de la recta $\log(I)=b \cdot \log(v) + \log(a)$, y cada valor se calcula para cada potencial. En este caso, se ha obtenido el valor de “b” para los voltajes que se muestran en la esquina inferior de cada gráfica (carga, arriba y descarga, abajo).

Según la ecuación 3.12 (capítulo 3, apartado 3.5.2), la respuesta de la corriente a un potencial dado se ve influenciada por los mecanismos capacitivo/faradaico. Los parámetros a_1 (contribución capacitiva) y a_2 (contribución faradaica) se han determinado para cada valor de voltaje en el rango de 2.7-0.01 V seleccionando puntos cada 0.1 V. Los datos utilizados para la realización del cálculo de estos parámetros son los que se representan en la Fig. 6.5, con lo que se obtienen dos valores de a_1 y a_2 para cada voltaje, uno en carga y otro en descarga. En la Fig. 6.8 se recogen algunos valores de a_1 y a_2 tanto para la carga como para la descarga.

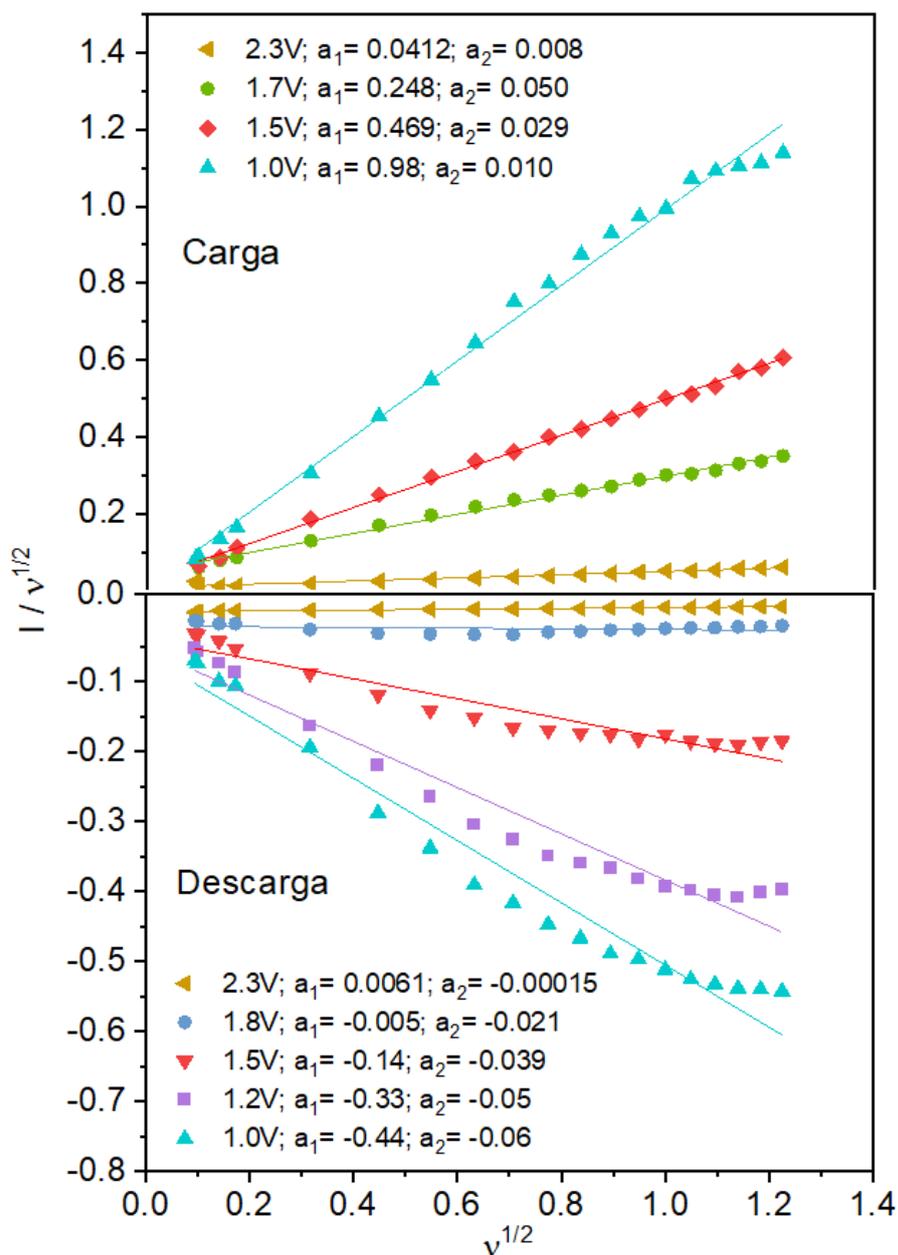


Fig. 6.8. Gráficas que muestran la relación lineal de $I(v) / v^{1/2}$ frente a $v^{1/2}$ en carga (parte superior) y descarga (parte inferior). Se indican los valores de a_1 y a_2 calculados para cada valor de voltaje.

Una vez se calculan los valores a_1 y a_2 , se aplica la ecuación Ec. 3.12, $I(v) = a_1v + a_2v^{1/2}$. Como resultado se obtiene la intensidad total, con la que se podrá calcular la proporción correspondiente a la contribución capacitiva ($a_1v / I(v)$) y faradaica ($a_2v^{1/2} / I(v)$). Multiplicando la contribución capacitiva por el valor de la intensidad experimental de las voltametrías se obtiene una voltamperograma que permite identificar gráficamente las contribuciones

faradaico y capacitiva a cada valor de voltaje. En la Fig. 6.9a-d se muestra el perfil en color negro de la contribución capacitiva de la corriente total para velocidades de barrido de 1.5 mVs^{-1} (Fig. 6.9a), 0.6 mVs^{-1} (Fig. 6.9b), 0.03 mVs^{-1} (Fig. 6.9c) y 0.01 mVs^{-1} (Fig. 6.9d). Como era de esperar, a una velocidad de barrido alta de 1.5 mVs^{-1} , la contribución predominante es la capacitiva ($\sim 80\%$). A velocidades de barrido bajas, como 0.01 mVs^{-1} , a pesar de que la contribución capacitiva sigue representando un porcentaje significativo, la contribución controlada por difusión es del 65%, lo que es esperable, ya que a velocidades lentas la difusión del Na^+ en el *bulk* se ve favorecida.

El gráfico de barras de la Fig. 6.9e muestra que la contribución capacitiva aumenta gradualmente conforme aumenta la velocidad de barrido, desde un 34% a 0.01 mVs^{-1} , hasta un 87% a 1.5 mVs^{-1} . Cabe pensar que, dado el elevado porcentaje de contribución capacitiva, las reacciones redox superficiales son más rápidas que el proceso de difusión, ya que estas reacciones podrían tener lugar sin desgaste estructural lo que se refleja en la buena estabilidad de la capacidad durante un mayor número de ciclos a altas velocidades ^[9].

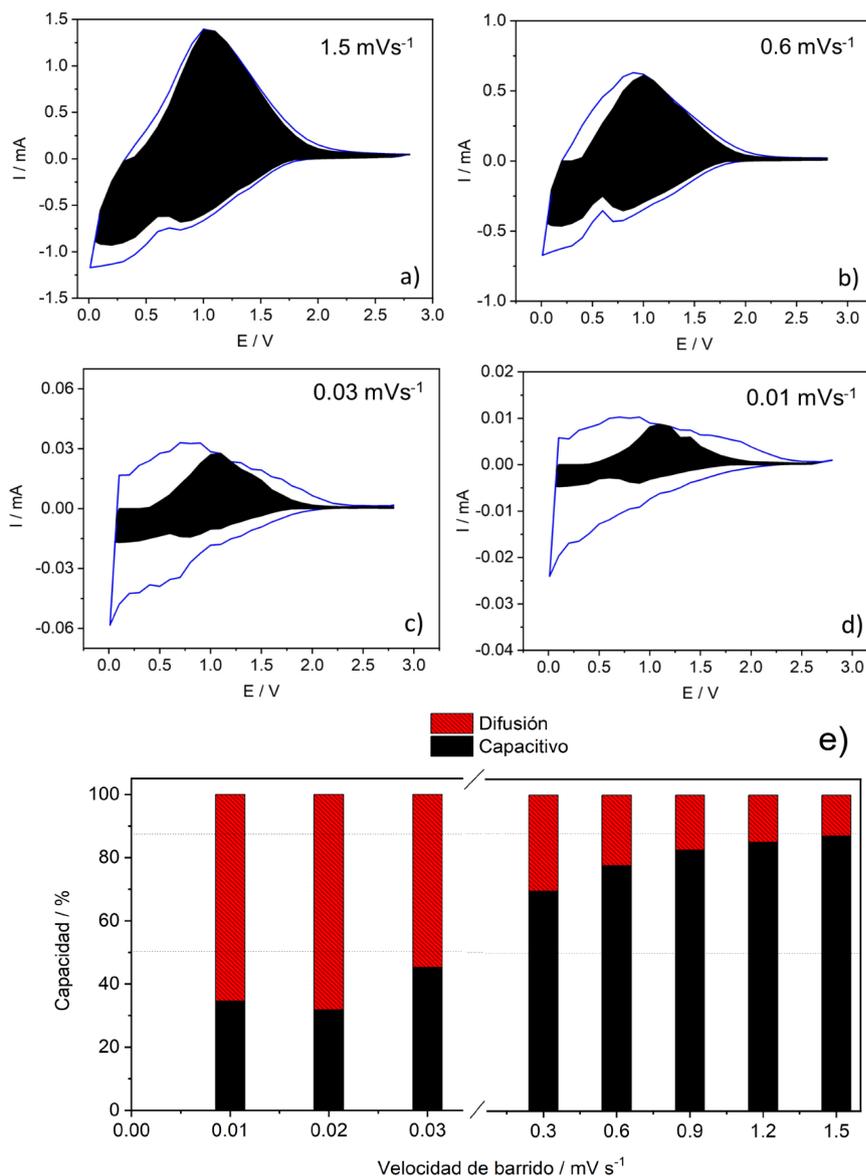


Fig. 6.9. Voltametrías cíclicas a **a)** 1.5 mVs⁻¹, **b)** 0.6 mVs⁻¹, **c)** 0.03 mVs⁻¹, **d)** 0.01 mVs⁻¹; **e)** Gráfico de barras que indica el porcentaje (%) de los procesos capacitivos y faradaicos de la capacidad total del TiO₂-r en función de la velocidad de barrido.

3. Cálculo del coeficiente de difusión D_{Na^+} en TiO₂-r

Teniendo en cuenta el elevado porcentaje de la contribución capacitiva a la capacidad total que se ha determinado mediante voltametría cíclica, cabe pensar que el valor del coeficiente de difusión del Na⁺ en TiO₂-r será muy pequeño. Para calcular el coeficiente de difusión, D_{Na^+} , una celda de TiO₂-r vs. Na⁺/Na se descargó a C/20 y se determinó la impedancia a lo largo

de la primera y la quinta descarga a determinados voltajes (2.2, 1.2 y 1.0 V en la primera descarga y 1.6, 1.2 y 1.0 V en la quinta descarga). También se determinó el coeficiente de difusión de sodio a partir de un experimento GITT, tomando como valor del área específica del $\text{TiO}_2\text{-r}$ el obtenido a partir de la técnica BET ($77.3 \pm 0.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). El cálculo de D_{Na^+} se llevó a cabo con la expresión Ec. 3.16 (capítulo 3, apartado 3.5.4).

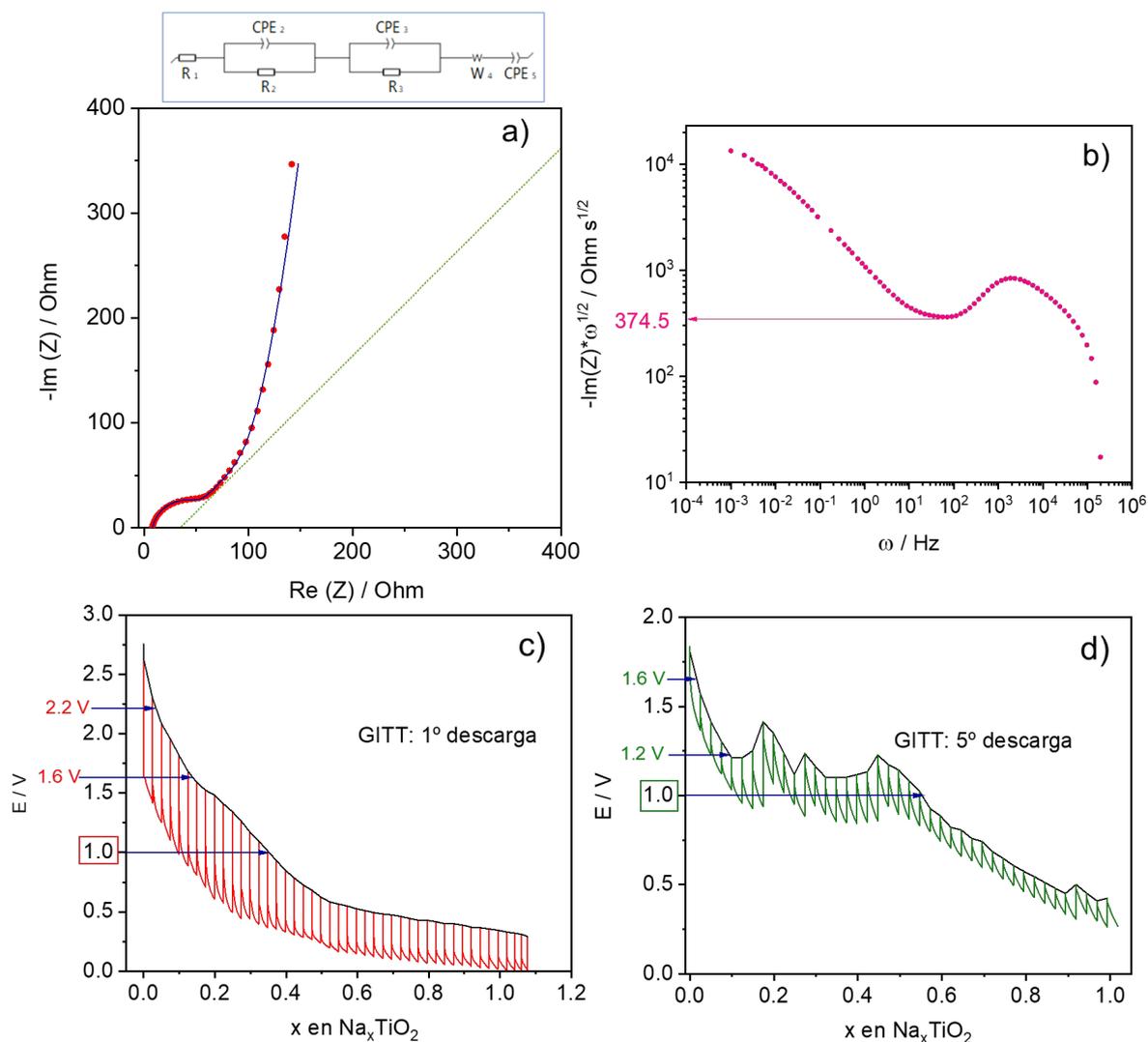


Fig. 6.10. **a)** Gráfico de Nyquist correspondiente a la impedancia del electrodo de trabajo $\text{TiO}_2\text{-r}$. Los puntos rojos corresponden a los datos experimentales y la línea de color azul se corresponde con el ajuste obtenido mediante circuito equivalente; la línea verde punteada refleja el comportamiento ideal para una difusión de masa semi-infinita a 45° . **b)** Determinación gráfica del coeficiente Warburg, A_w , a partir de los datos de impedancia que se tomaron de una celda de tres electrodos en la primera descarga a un potencial de 2.2 V. **c)** y **d)** son las representaciones del experimento GITT durante la primera y la quinta descarga, respectivamente.

En la Fig. 6.10 se muestra un gráfico de Nyquist como ejemplo, en el que se representa la respuesta de impedancia de TiO₂-r a 2.2 V en la primera descarga de una celda de tres electrodos. El espectro Nyquist revela la resistencia interna de la celda: la resistencia del electrolito (R_1) a altas frecuencias (bajos valores de $\text{Re}(Z)$); un semicírculo achatado/ensanchado a frecuencias medias que se asigna al proceso de transferencia de carga (solvatación/desolvatación de iones de sodio) en paralelo a la capacitancia de la doble capa y a la capa de pasivación que proviene de la formación de la SEI ($R_2//CPE_2 + R_3//CPE_3$); finalmente, a altas frecuencias se registra el *spike* que representa la impedancia Warburg (W) relacionada con el proceso de difusión. El circuito equivalente mostrado en el recuadro situado en la parte superior de la Fig. 6.10a se utilizó para ajustar los datos experimentales. Los valores del coeficiente de Warburg, A_w , se determinan a partir del mínimo de las gráficas de $-\text{Im}(Z) \cdot \omega^{1/2}$ frente a ω (Fig. 6.10b). Es interesante resaltar que el *spike* tiene una pendiente que dista mucho de medir 45° y tiene un valor más cercano a 90°. Este es otro dato que corrobora que la capacidad del TiO₂-r es resultado de procesos principalmente superficiales [10]. Debido a esto, en el circuito equivalente se utiliza un último elemento CPE_5 que tiene en cuenta la desviación del Warburg de 45°, por lo que se puede atribuir a la acumulación de iones sodio en la interfase electrodo-electrolito. Los datos del experimento GITT representados en las Fig. 6.10.c y 6.10.d, correspondientes a la primera y a la quinta descarga, se usaron para calcular el factor termodinámico de la ecuación 3.16 (capítulo 3, apartado 3.5.4) usada para estimar los coeficientes de difusión del Na⁺ en TiO₂-r.

Los coeficientes de difusión de sodio resultantes a los potenciales seleccionados figuran en la Tabla 6.1. Cabe esperar que los valores del coeficiente de difusión de Na⁺ en TiO₂-r obtenidos sean bajos, ya que la difusión de un ion Na⁺ de 204 pm a lo largo del eje *c* del rutilo, que mide 230 pm, se vea impedida de algún modo [11]. Los valores de difusión de sodio en TiO₂-r que se presentan en la Tabla 6.1 son del orden de 10⁻¹⁷-10⁻¹⁶. Si estos

valores se comparan con el valor del coeficiente de difusión del Na^+ en el rutilo calculado anteriormente por S. Ghosh *et al.* que es de $5.7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [12], resulta que los valores calculados en esta memoria de Tesis son tres órdenes de magnitud mayor. Por otro lado, los valores de D_{Na^+} en TiO_{2-r} son claramente más bajos si se compara con los coeficientes de difusión de Na^+ en $\text{TiO}_2(\text{H})$ ($10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), lo cual es razonable debido a que en la estructura hollandita, los canales por donde difunde el sodio son más grandes que los del rutilo. Y si se pone en el contexto con los valores de D_{Li^+} en TiO_{2-r} (10^{-16} - $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), en este caso el ion litio que difunde por los canales del eje c del rutilo mide 152 pm, tamaño significativamente más pequeño que el ion sodio [11].

Tabla 6.1. Coeficientes de difusión de sodio en TiO_{2-r} determinados en la 1ª y en la 5ª descarga a diferentes voltajes.

Descarga	E / V	$D_{\text{Na}^+} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	x en $\text{Na}_x\text{TiO}_{2-r}$
1	2.2	$4.47 \cdot 10^{-17}$	0.02485
1	1.2	$1.59 \cdot 10^{-17}$	0.2982
1	1	$2.26 \cdot 10^{-17}$	0.3478
5	1.6	$1.43 \cdot 10^{-17}$	0.02483
5	1.2	$1.87 \cdot 10^{-16}$	0.1242
5	1	$1.45 \cdot 10^{-16}$	0.5463

Tabla 6.2. Coeficientes de difusión de diferente polimorfos del TiO_2 calculados mediante EIS. Las celdas marcadas con un asterisco (*), corresponden con los coeficientes de difusión plasmados en esta memoria.

	Polimorfo	$D_{\text{Na}^+} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	Ref.
TiO_2	Hollandita	$2.60 \cdot 10^{-13}$	*
	Rutilo	$4.47 \cdot 10^{-17}$	*
	Rutilo	$5.70 \cdot 10^{-20}$	12
	Anatasa	$7.60 \cdot 10^{-15}$	13
	Anatasa	$5.50 \cdot 10^{-13}$	14
	Anatasa	$7.02 \cdot 10^{-13}$	15

4. Optimización de los electrodos de TiO_2 -r: Composición 65:25:10

Se emplearon electrodos con una composición diferente a la estándar de 80:10:10 con el objetivo de mejorar las prestaciones del TiO_2 -r en baterías de ion-Na. Aumentando el contenido en carbón conductor se pretende atenuar la polarización de la celda, debido a las características aislantes del TiO_2 -r. En el presente caso de TiO_2 -r, se aumentó la cantidad de carbón conductor de forma similar a como se hizo en el caso del TiO_2 (H), descrito en capítulo 4 de esta memoria, conformando electrodos de composición en peso 65:25:10. Usar composiciones diferentes a la estándar con un mayor contenido en carbón en materiales aislantes eléctricos es una práctica habitual usada por diferentes autores [5, 16-19].

Se realizaron ensayos de ciclabilidad a diferentes velocidades de corriente que permiten una rápida comparación con las prestaciones electroquímicas de TiO_2 -r basadas en electrodos con una composición en peso 80:10:10. Para diferenciar las muestras, de aquí en adelante se etiquetará como *80-TiO₂-r* al electrodo con composición 80:10:10, usado en los experimentos anteriormente descritos, y *65-TiO₂-r* al electrodo con composición enriquecida en carbón conductor 65:25:10.

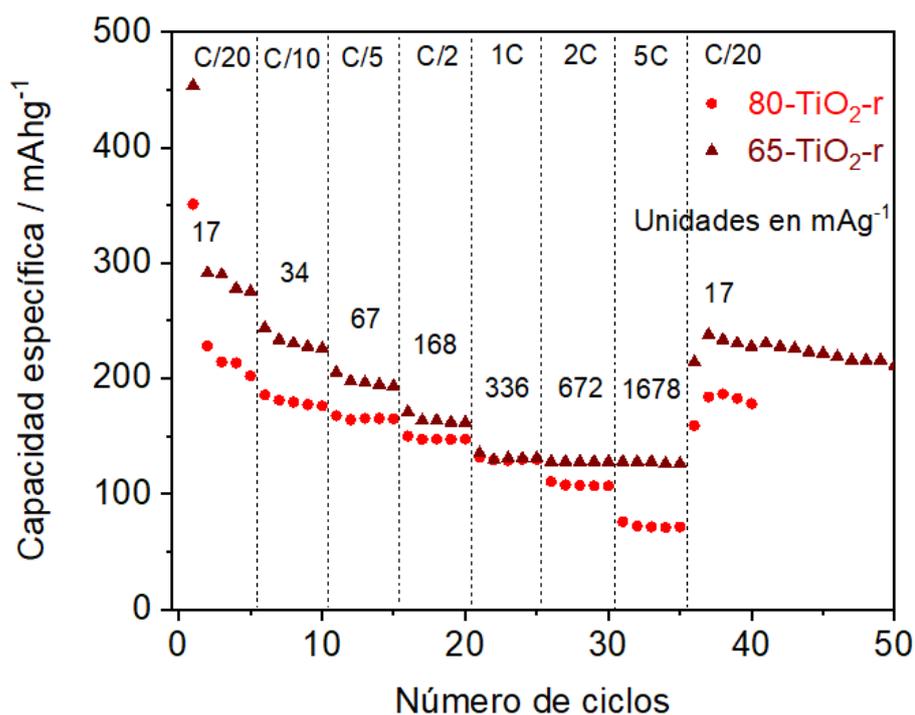


Fig. 6.11. Variación de la capacidad específica de 80-TiO₂-r y 65-TiO₂-r a intensidades crecientes de corriente C/n (C/20-5C).

En la Fig. 6.11 se compara la variación de la capacidad a intensidades de corriente crecientes en las muestras objeto de estudio, 80-TiO₂-r y 65-TiO₂-r. En ambos casos, la capacidad desciende gradualmente conforme aumenta la intensidad de corriente. Sin embargo, desde el primer ciclo, la capacidad de la muestra 65-TiO₂-r resulta ser superior, dado que en la primera y segunda descarga arroja valores de capacidad de 453 y 291 mAhg⁻¹, respectivamente, lo que supone una mejora de la capacidad del 22% respecto de la muestra 80-TiO₂-r. A altas velocidades, como 1C, 2C y 5C, la capacidad de la muestra 65-TiO₂-r se mantiene estable en 128 mAhg⁻¹, mientras que en el caso de la muestra 80-TiO₂-r, a esas mismas intensidades de corriente la caída de la capacidad es más evidente. Para 1C la capacidad es de 128 mAhg⁻¹, a 2C es de 107 mAhg⁻¹ y a 5C es de 71 mAhg⁻¹. Cuando la corriente vuelve a C/20, la muestra 65-TiO₂-r presenta una capacidad de 238 mAhg⁻¹. En el caso de la muestra 80-TiO₂-r, aunque la recuperación de la capacidad sea del 98%, respecto de la capacidad que presentaba en los primeros ciclos a C/20 (176 mAhg⁻¹), los valores siguen siendo inferiores en comparación con los valores de capacidad de la muestra 65-TiO₂-r.

Además, se realizaron ensayos galvanostáticos de ciclabilidad a C/10 durante 110 ciclos, con el objetivo de evaluar la estabilidad de la capacidad reversible y su ciclabilidad.

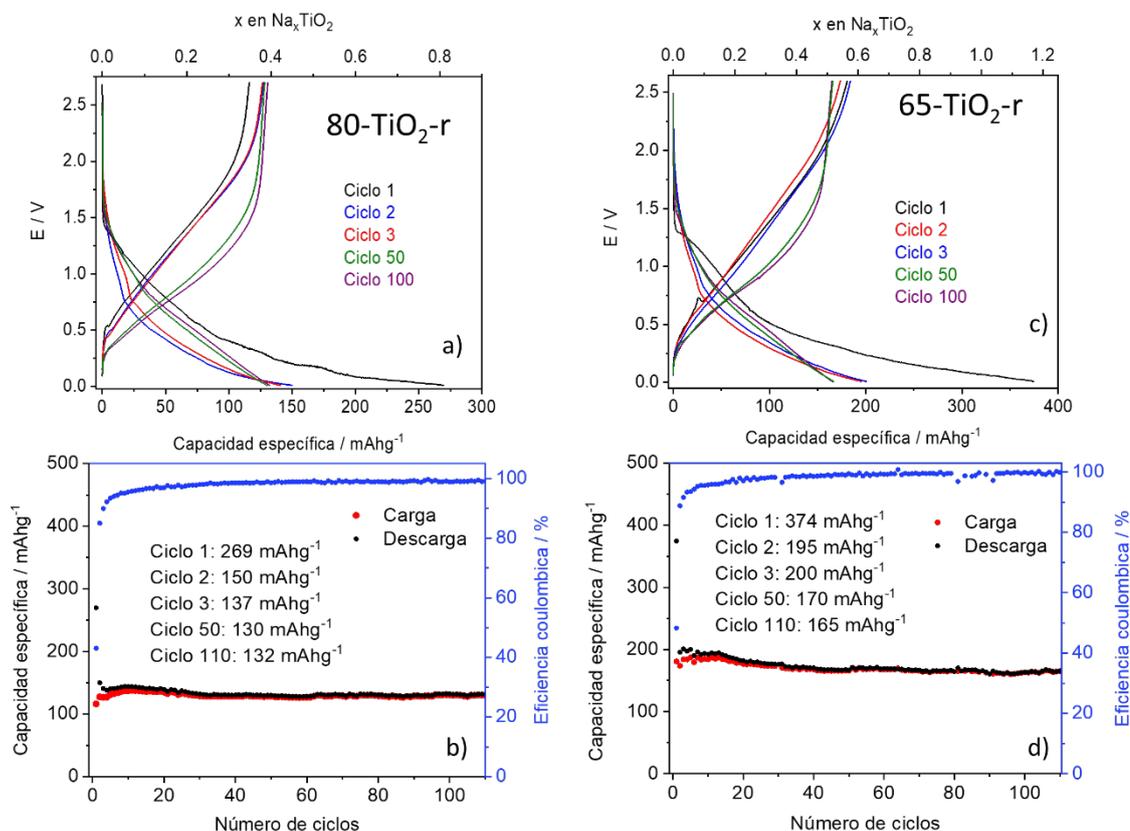


Fig. 6.4. (a, c) Perfil de voltaje-capacidad y (b, d) variación de la capacidad con el número de ciclos a C/10 de 80-TiO₂-r vs. Na⁺/Na (izquierda) y 65-TiO₂-r vs. Na⁺/Na (derecha).

La forma que toman los perfiles de descarga de las dos muestras es muy similar. Como se puede ver en la Fig. 6.12a y 6.12c, durante la inserción de sodio, ambas muestras presentan una variación de voltaje continua. También existen semejanzas en cuanto a la ciclabilidad de las muestras. El 80-TiO₂-r y el 65-TiO₂-r exponen una excelente ciclabilidad durante más de 100 ciclos, presentando un valor de capacidad específica prácticamente constante. Sin embargo, en la Fig. 6.12d se ve que el valor de capacidad de 65-TiO₂-r es mayor tanto en la primera descarga, con una capacidad de 374 mAhg⁻¹, como en los ciclos restantes, donde la capacidad oscila entre 170 y 165 mAhg⁻¹. Estos valores de capacidad son un 23.5% superiores a los obtenidos para la muestra de 80-TiO₂-r (Fig. 6.12b).

Referencias

1. S.-M. Oh, J.-Y. Hwang, C.S. Yoon, J. Lu, K. Amine, I. Belharouak, Y.-K. Sun, High electrochemical performances of microsphere C-TiO₂ anode for sodium-ion battery, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 11295-11301.
2. R. Wu, S. Shen, G. Xia, F. Zhu, C. Lastoskie, J. Zhang, Soft-templated self-assembly of mesoporous anatase TiO₂/carbon composite nanospheres for high-performance lithium ion batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 19968-19978.
3. L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, L. G. Chagas, S. Passerini, Anatase TiO₂ nanoparticles for high power sodium-ion anodes, *Journal of Power Sources*, 251 (2014) 379-385.
4. X. Yang, C. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, X. Jia, J. Chen, X. Ji, Anatase TiO₂ nanocubes for fast and durable sodium ion battery anodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 8800-8807.
5. H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, Nb-doped rutile TiO₂: a potential anode material for Na-ion battery, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015) 6567-6573.
6. Y. Zhang, C. W. Foster, C. E. Banks, L. Shao, H. Hou, G. Zou, J. Chen, Z. Huang, X. Ji, Graphene-Rich Wrapped Petal-Like Rutile TiO₂ tuned by Carbon Dots for High-Performance Sodium Storage, *Advanced Materials*, 28 (2016) 9391-9399.
7. Y. Zhang, X. Pu, Y. Yang, Y. Zhu, H. Hou, M. Jing, X. Yang, J. Chena, X. Ji, An electrochemical investigation of rutile TiO₂ microspheres anchored by nanoneedle clusters for sodium storage, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 15764-15770.
8. Z. Hong, K. Zhou, J. Zhang, Z. Huang, M. Wei, Facile synthesis of rutile TiO₂ mesocrystals with enhanced sodium storage properties, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 17412-17416.
9. C. Wang, J. Zhang, X. Wang, C. Lin, X. S. Zhao, Hollow Rutile Cuboid Arrays Grown on Carbon Fiber Cloth as a Flexible Electrode for Sodium-Ion Batteries, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 2002629.

10. Z. Hong, J. Hong, C. Xie, Z. Huang, M. Wei, Hierarchical rutile TiO₂ with mesocrystalline structure for Li-ion and Na-ion storage, *Electrochimica Acta*, 202 (2016) 203-208.
11. H. Usui, Y. Domi, H. Sakaguchi, Rutile TiO₂ Creates Advanced Na-Storage Materials, *ACS Applied Energy Materials*, 6 (2023) 4089-4102.
12. S. Ghosh, V. K. Kumar, S. K. Kumar, S. Biswas, An insight of sodium-ion storage, diffusivity into TiO₂ nanoparticles and practical realization to sodium-ion full cell, *Electrochimica Acta*, 316 (2019) 69-78.
13. X. Wang, L. Qi, H. Wang, Anatase TiO₂ as a Na⁺-Storage Anode Active Material for Dual-Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (2019) 30453-30459.
14. L. Ling, Y. Bai, Z. Wang, Q. Ni, G. Chen, Z. Zhou, C. Wu, Remarkable Effect of Sodium Alginate Aqueous Binder on Anatase TiO₂ as High-Performance Anode in Sodium Ion Batteries, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (2018) 5560-5568.
15. X. Ma, J.-L. Tian, F. Zhao, J. Yang, B.-F. Wang, Conductive TiN thin layer-coated nitrogen-doped anatase TiO₂ as high-performance anode materials for sodium-ion batteries, *Ionics*, 24 (2018) 3771-3779.
16. J.-T. Han, Y-H Huang, J. B. Goodenough, New Anode Framework for Rechargeable Lithium Batteries, *Chemistry of Materials*, 23 (2011) 2027-2029.
17. H. Song, Y.T. Kim, A Mo-doped TiNb₂O₇ anode for lithium-ion batteries with high rate capability due to charge redistribution, *Chemical Communications*, 51 (2015) 9849-9852.
18. H. Li, L. Shen, G. Pang, S. Fang, H. Luo, K. Yang, X. Zhang, TiNb₂O₇ nanoparticles assembled into hierarchical microspheres as high-rate capability and long-cycle life anode materials for lithium ion batteries, *Nanoscale*, 7 (2015) 619-624.
19. R. Inada, T. Mori, R. Kumasaka, R. Ito, T. Tojo, Y. Sakurai, Characterization of vacuum-annealed TiNb₂O₇ as high potential anode material for lithium-ion battery, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16 (2019) 264-272.

Conclusiones

En este capítulo se reúnen las conclusiones extraídas a partir del trabajo de investigación que se ha plasmado en esta memoria de tesis doctoral sobre diferentes polimorfos de óxidos de titanio como electrodos negativos en baterías recargables.

Conclusiones del Capítulo 4:

1. El TiO_2 con estructura tipo hollandita sin potasio ($\text{TiO}_2(\text{H})$) fue sintetizado por oxidación del bronce $\text{K}_{0.2}\text{TiO}_2$ con estructura tipo hollandita, usando una ruta de síntesis reproducible.
2. Se consiguió mejorar significativamente la capacidad y las prestaciones electroquímicas a altas intensidades de corriente comparado con el bronce $\text{K}_{0.2}\text{TiO}_2$ original. $\text{TiO}_2(\text{H})$ mantiene una capacidad estable de 106 mAhg^{-1} después de 300 ciclos a C/8 (42 mAg^{-1}) con una disminución de tan sólo el 5.5 % después de 600 ciclos. A alta corriente (2C, 671 mAg^{-1}) se mantienen 55 mAhg^{-1} .
3. La pérdida de capacidad puede ser consecuencia del aumento de la resistencia observada en el electrodo *post-mortem* tras 80 ciclos mediante espectroscopia de impedancia.
4. Las características electroquímicas indican que el $\text{TiO}_2(\text{H})$ es un material con cinética de difusión limitada. Por consiguiente, el perfil de voltaje muestra la forma de un comportamiento pseudocapacitivo en lugar del perfil de voltaje constante comúnmente observado en los materiales típicos de las baterías.
5. $\text{TiO}_2(\text{H})$ presenta una transformación bifásica en un rango estrecho composicional de sodio, y el perfil de voltaje principalmente inclinado refleja la existencia de varias regiones de solución sólida. Sin embargo, debido a la lenta difusión del sodio, las soluciones sólidas no dan lugar a una pseudocapacitancia de intercalación, sino a una pseudocapacitancia controlada por las reacciones superficiales, además del mecanismo controlado por difusión (inserción de sodio en el túnel).
6. El análisis de las contribuciones a la capacidad total mediante voltametrías cíclicas realizadas a diferentes velocidades de barrido reveló que, a altas velocidades ($0.6\text{-}1.2 \text{ mVs}^{-1}$), además de procesos

pseudocapacitivos controlados por reacciones redox superficiales, el TiO_2 -r presenta una elevada contribución de procesos pseudocapacitivos controlados por difusión. Este comportamiento se debe, probablemente, al relativamente alto coeficiente de difusión, haciendo que la contribución de ambos procesos sea en torno al 50%.

7. El coeficiente de difusión de sodio, ($D_{\text{Na}^+} = 2.6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), en $\text{TiO}_2(\text{H})$ es algo inferior en comparación con valores estimados previamente de forma teórica ($9.65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ - $4.2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) a partir de cálculos de energía de activación. Sin embargo, es claramente mayor que el obtenido experimentalmente para TiO_2 anatasa ($7.60 \cdot 10^{-15} - 5.50 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), y varios ordenes de magnitud mayor que el coeficiente de difusión descrito para TiO_2 rutilo ($5.70 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), lo que apunta a la hollandita, desde este punto de vista, como uno de los polimorfos más prometedores para el desarrollo de ánodos de iones sodio basados en TiO_2 .

8. Existen indicios de que una mayor reducción del tamaño de partícula hasta unos pocos nanómetros puede mejorar en gran medida las propiedades electroquímicas del $\text{TiO}_2(\text{H})$, como la capacidad específica, debido a una mayor contribución de la pseudocapacitancia redox superficial. Esto podría constituir una posible continuación de esta investigación.

Conclusiones del Capítulo 5:

1. Se ha preparado TiO_2 nano-rutilo con morfología de nanobarras (~5 nm de anchura y ≥ 50 nm de longitud) siguiendo una nueva vía sintética mediante un proceso económico en dos pasos, que implica la síntesis cerámica del precursor $\text{K}_{0.2}\text{TiO}_2$ hollandita seguido de una oxidación en medio de ácidos fuertes.

2. Cuando el TiO_2 nano-rutilo se usa en celdas frente a litio metal exhibe un comportamiento electroquímico típico del rutilo nanométrico: la capacidad de la primera descarga de 385 mAhg^{-1} supera claramente la capacidad teórica equivalente a la inserción de $1 \text{ Li}^+/\text{f.u.}$ (336 mAhg^{-1}) correspondiente a la reducción completa de Ti^{4+} a Ti^{3+} . El perfil de voltaje en la primera descarga

difiere considerablemente de aquellos de ciclos consecutivos, indicando la presencia de procesos irreversibles tras la primera descarga.

3. Un estudio detallado de la primera descarga mediante PITT en condiciones de equilibrio termodinámico ha permitido caracterizar todos los procesos electroquímicos durante la inserción de Li^+ en $\text{TiO}_2\text{-r}$. Comenzando con procesos puramente capacitivos desde OCV hasta 2.25 V, en el rango de voltaje inferior 2.25-1.2 V, $\text{TiO}_2\text{-r}$ exhibe dos regiones de solución sólida separadas por una estrecha región bifásica, con conservación de la fase rutilo como se ha confirmado mediante difracción de rayos X *ex situ*. Por debajo de 1.2 V $\text{TiO}_2\text{-r}$ transforma irreversiblemente, a través de una amplia región bifásica, en LiTiO_2 que presenta estructura cúbica tipo NaCl con la subred catiónica desordenada, en la que ambos metales Li y Ti ocupan estadísticamente la misma posición atómica. LiTiO_2 cúbico (c- LiTiO_2) presenta una buena estabilidad estructural y un escaso cambio de volumen durante la inserción/desinserción de litio, como se desprende del análisis de difracción de rayos X en electrodos *post-mortem*. Como el material activo es c- LiTiO_2 justificaría la excelente retención de la capacidad a potenciales inferiores a 1.2 V

4. En vista del bajo coeficiente de difusión de litio ($D_{\text{Li}^+} \approx 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) puede decirse que las buenas propiedades electroquímicas del $\text{TiO}_2\text{-r}$ o c- LiTiO_2 no se basan en la rápida difusión del litio, fuertemente inhibida, sino en gran medida en procesos capacitivos. Así, ya a velocidades de descarga-carga muy bajas (0.009 mV s^{-1}), los procesos superficiales representan el 50% de la capacidad específica total, que aumenta hasta un 90% a velocidades altas (1.5 mV s^{-1}).

Conclusiones del Capítulo 6:

1. El $\text{TiO}_2\text{-r}$ con morfología de nanobarra se ha estudiado también en celdas frente a sodio metal, donde presenta una capacidad inicial tras la primera descarga de 246 mAhg^{-1} y alcanzando una capacidad reversible de 140 mAhg^{-1} después de 100 ciclos de descarga-carga. Dado su buen comportamiento a altas densidades de corriente (p. ej. una capacidad

reversible de 164 mAg^{-1} a C/5), podría ser un interesante candidato como ánodo en baterías de ion sodio.

2. Aunque el valor del coeficiente de difusión de sodio en nano-rutilo $\text{TiO}_2\text{-r}$ determinado en esta memoria ($D_{\text{Na}^+} \approx 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) es cuatro órdenes de magnitud inferior comparado con $\text{TiO}_2\text{(H)}$, es mayor en comparación con valores descritos por otros autores en óxidos de titanio con estructura rutilo.

3. Mediante voltametría cíclica realizada a diferentes velocidades de barrido, se ha determinado una importante contribución de procesos redox superficiales a la capacidad específica total, que varía entre un 34 % a una velocidad baja de 0.01 mVs^{-1} y un 87% a una velocidad alta de 1.5 mVs^{-1} . Este comportamiento se ve respaldado por la limitada cinética de difusión del Na^+ en $\text{TiO}_2\text{-r}$

4. El bajo valor del coeficiente de difusión del Na^+ en los túneles que se extienden a lo largo del eje c de la estructura rutilo, está de acuerdo con el mayor tamaño del ion sodio, muy similar al tamaño del canal. Esto podría ser la causa de la deficiente ciclabilidad observada a bajas intensidades de corriente (C/20 o 17 mAhg^{-1}), ya que los iones de sodio disponen del tiempo suficiente para difundir hacia el interior de la estructura, y sería probable que esta se desestabilice y tienda a deformarse, lo que podría traducirse en una pérdida de capacidad muy acusada conforme aumenta el número de ciclos. Por otra parte, cuando una celda de $\text{TiO}_2\text{-r}$ vs. Na^+/Na se somete a un ciclado galvanostático a intensidades de corriente más elevadas (por ejemplo, a C/10 o C/5), $\text{TiO}_2\text{-r}$ presenta una capacidad reversible muy estable durante un mayor número de ciclos (110), ya que a altas intensidades de corriente los procesos capacitivos se ven más favorecidos.

5. Un aumento en la cantidad de carbón conductor mejora las propiedades electroquímicas de los materiales con carácter aislante. Esto puede deberse a que el carbón favorece el contacto entre las partículas del TiO_2 aumentando la conductividad y atenuando la polarización de la celda provocada por la resistencia inherente al carácter aislante de los óxidos de titanio. La comparación de electrodos de $\text{TiO}_2\text{-r}$ con menor y mayor proporción de carbón conductor, permite concluir que un mayor contenido en carbón conductor

produce una notable mejora en las propiedades electroquímicas, con un aumento de la capacidad reversible del $\text{TiO}_2\text{-r}$ en 40 mAhg^{-1} (23.5%).

**ANEXO I: Resultados obtenidos
mediante microanálisis EDS del
TiO₂(H).**

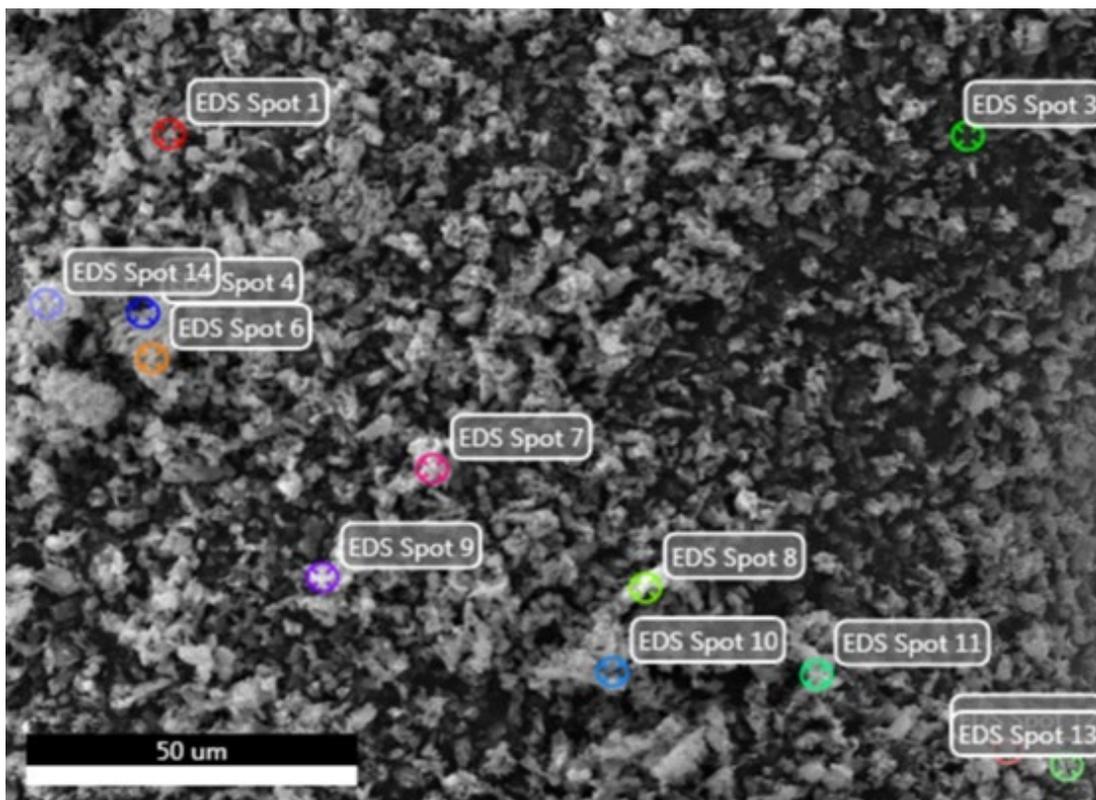


Fig. I. 1. Imagen SEM con microanálisis elemental mediante EDS realizado en los puntos señalados en la imagen del TiO₂(H)

Tabla I. 1. Medidas de EDS de los átomos O, Ti y K (1 de 2).

	Átomo	Porcentaje atómico / %	Error / %
Spot 1	O	80.21	12.43
	Ti	19.79	2.1
Spot 3	O	75.96	11.43
	Ti	20.02	1.66
Spot 4	O	77.91	11.05
	Ti	22.09	1.42
Spot 6	O	64.13	13.4
	Ti	35.87	1.56
Spot 7	O	67.28	11.88
	K	0.19	29.4
	Ti	32.53	1.31
Spot 8	O	74.57	12.59
	K	0.56	22.96
	Ti	24.86	1.74

Tabla I. 2. Medidas de EDS de los átomos O, Ti y K (2 de 2).

	Átomo	Porcentaje atómico / %	Error / %
Spot 9	O	56.3	14.11
	K	2.86	6.5
	Ti	40.84	1.46
Spot 10	O	58.31	13.01
	Ti	41.69	1.34
Spot 11	O	78.68	10.65
	K	0.17	16.65
	Ti	21.15	1.34
Spot 12	O	79.11	10.76
	Ti	20.89	1.4
Spot 13	O	86.76	10.66
	Ti	13.24	1.87
Spot 14	O	58.47	14.02
	Ti	41.53	1.53

ANEXO II: Refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* en el cuarto y quinto ciclo de descarga - carga del electrodo de TiO₂-r vs. Li⁺/Li en el rango de potencial 3.0-1.4 V.

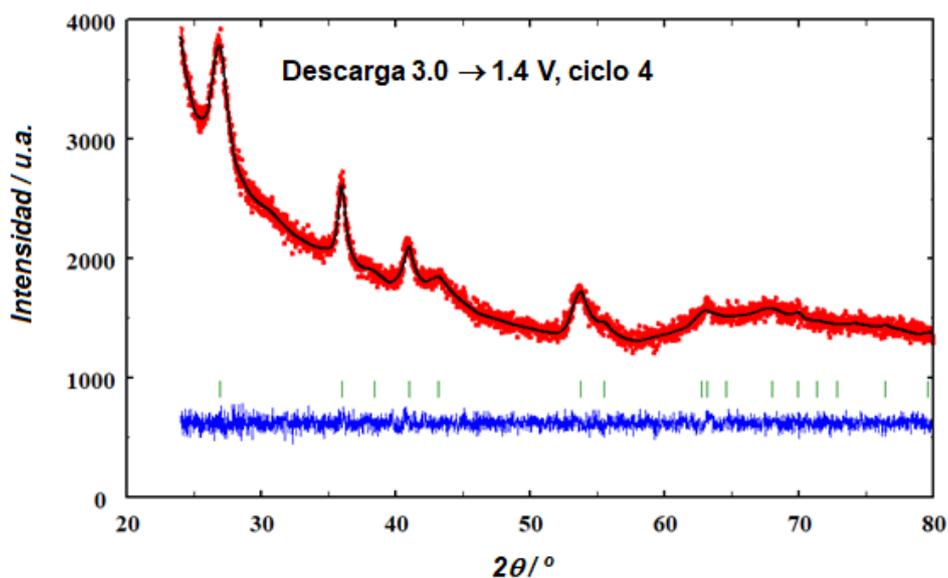


Fig. II. 1. Refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de TiO₂-r en la cuarta descarga hasta 1.4 V (3.0-1.4 V).

Tabla II. 1. Parámetros del refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de TiO₂-r en la cuarta descarga hasta 1.4 V (3.0-1.4 V).

<i>P4₂/mnm</i> $a = b = 4.679(1) \text{ \AA}$, $c = 2.941(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$						
$R_{wp}=2.49\%$, $R_p=1.96\%$, $R_B=1.49\%$						
Átomo	Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{iso}	Ocupación
Ti	2 <i>a</i>	0	0	0	0.74(8)	1
O	4 <i>f</i>	0.305(1)	0.305(1)	0	0.8(1)	1

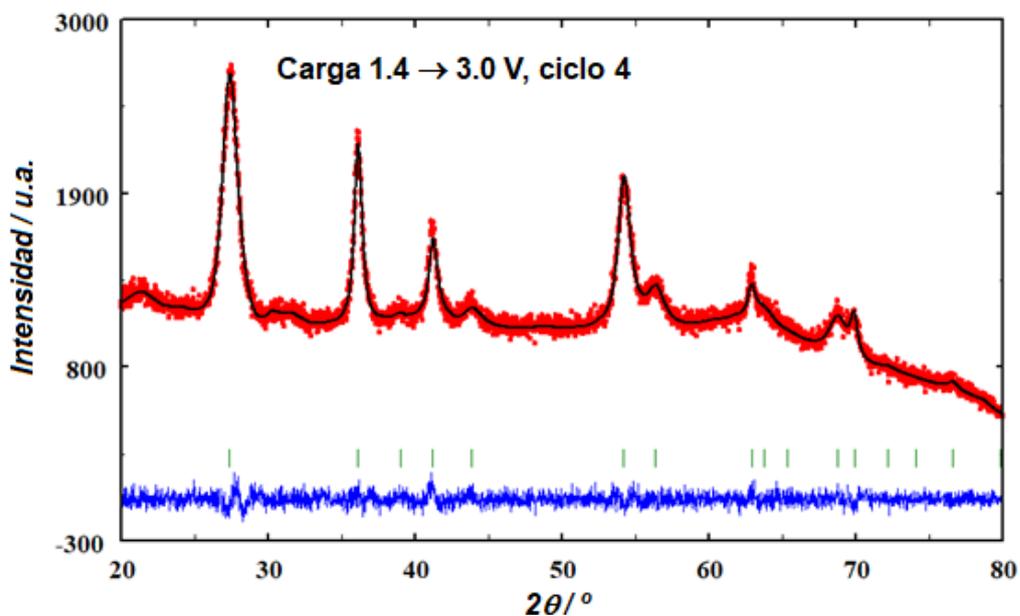


Fig. II. 2. Refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de TiO₂-r en la cuarta carga hasta 3.0 V (3.0-1.4 V).

Tabla II. 2. Parámetros del refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de TiO₂-r en la cuarta carga hasta 3.0 V (3.0-1.4 V).

<i>P4₂/mnm</i> $a = b = 4.6128(5) \text{ \AA}$, $c = 2.9523(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$						
$R_{wp}=3.16\%$, $R_p=2.54\%$, $R_B=0.49\%$						
Atomo	Wyckoff	x	y	z	B _{iso}	Ocupación
Ti	2a	0	0	0	0.8(1)	1
O	4f	0.3055(3)	0.3055(3)	0	0.3(1)	1

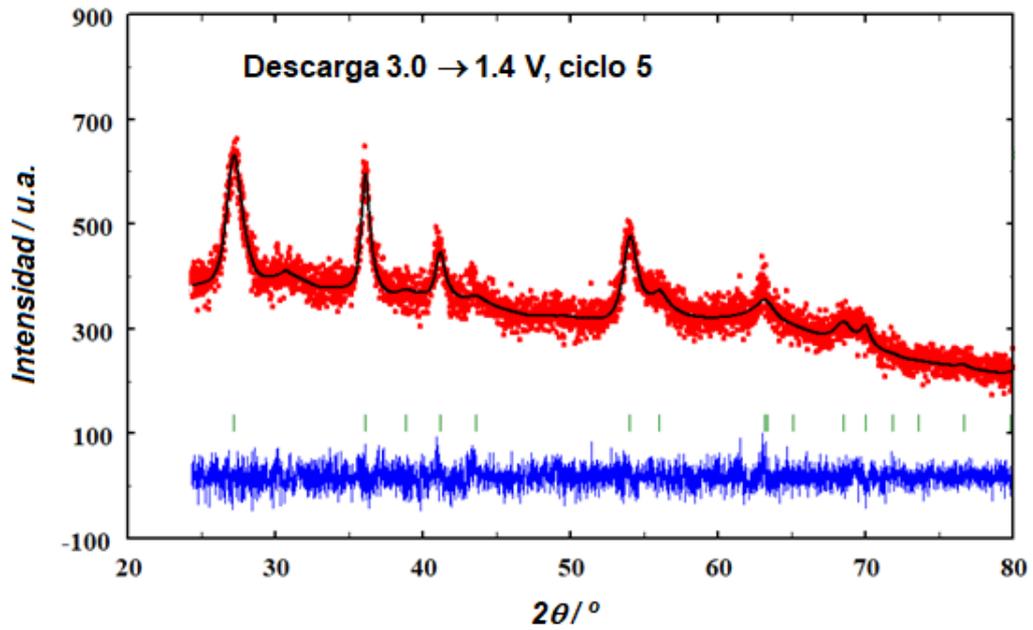


Fig. II. 3. Refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de TiO₂-r en la quinta descarga hasta 1.4 V (3.0-1.4 V).

Tabla II. 3. Parámetros del refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de TiO₂-r en la quinta descarga hasta 1.4 V (3.0-1.4 V).

<i>P4₂/mnm</i> $a = b = 4.639(1) \text{ \AA}$, $c = 2.944(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$						
$R_{wp}=5.57\%$, $R_p=4.39\%$, $R_B=3.71\%$						
Átomo	Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Ocupación
Ti	$2a$	0	0	0	0.9(1)	1
O	$4f$	0.302(1)	0.302(1)	0	0.2(1)	1

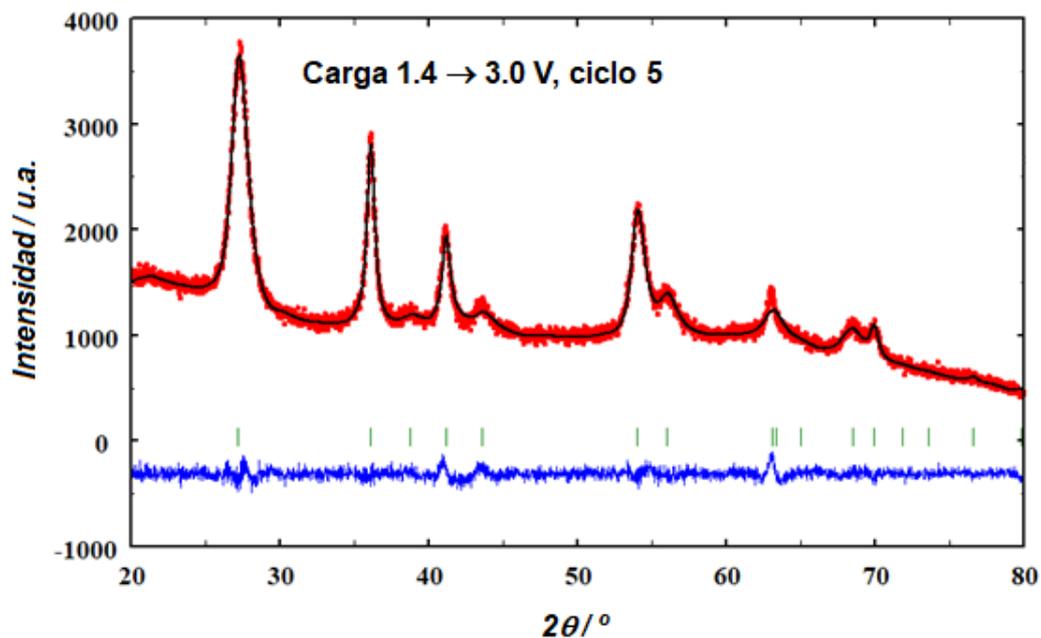


Fig. II. 4. Refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de $\text{TiO}_2\text{-r}$ en la quinta carga hasta 3.0 V (3.0-1.4 V).

Tabla II. 4. Parámetros del refinamiento *Rietveld* a partir de los difractogramas de rayos X *ex situ* del electrodo de $\text{TiO}_2\text{-r}$ en la quinta carga hasta 3.0 V (3.0-1.4 V).

$P4_2/mnm$ $a = b = 4.6386(4) \text{ \AA}$, $c = 2.9464(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$						
$R_{wp}=3.50\%$, $R_p=2.69\%$, $R_B=1.08\%$						
Átomo	Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Ocupación
Ti	2a	0	0	0	1.09(3)	1
O	4f	0.3041(3)	0.3041(3)	0	0.38(4)	1

**Lista De Publicaciones Y
Congresos**

1. Artículo científico: P. Díaz-Carrasco, A. Duarte-Cárdenas, A. Kuhn, F. García-Alvarado, Understanding the high performance of nanosized rutile TiO₂ anode for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 515 (2021) 230632.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230632>.

Índices de calidad: Q1 (JCR); Q1 (SJR); H index: 339; Impact Factor: 9.2

Citas: 23

2. Artículo científico: A. Duarte-Cárdenas, P. Díaz-Carrasco, A. Kuhn, A. Basa, F. García-Alvarado, Deepening into the charge storage mechanisms and electrochemical performance of TiO₂ hollandite for sodium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 427 (2022) 140872.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140872>.

Índices de calidad: Q2 (JCR); Q1 (SJR); H index; 263. Impact Factor: 7.33

Citas: 1.

3. Congreso: "Sobre el mecanismo de reacción de TiO₂ nanorutilo como ánodo de baterías de ion Li", Angélica Duarte-Cárdenas, Pilar Díaz-Carrasco, Alois Kuhn, Flaviano García-Alvarado, XIX Reunión del Grupo Especializado de Química Inorgánica y XIII Reunión del Grupo Especializado de Química de Estado Sólido (QIES Sevilla 22), Sevilla, España, 30 de enero al 2 de febrero de 2022. *Comunicación flash*.

4. Congreso: "An examination of the lithium insertion mechanism in TiO₂ nanorutile", Pilar Díaz-Carrasco, Angélica Duarte-Cárdenas, Alois Kuhn, Flaviano García-Alvarado, LiBD-10 2023-, Arcachon, France 18-23 Junio de 2023. *Póster*.

5. Congreso: "Sodium insertion into TiO₂ hollandite: structural and electrochemical study", F. García-Alvarado, A. Duarte, P. Díaz-Carrasco, A. Kuhn, A. Basa, 18th European Conference on Solid State Chemistry 2023, ECSSC 2023, Praga, República Checa, 9-12 Julio de 2023. *Comunicación oral*.

