



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

“Estudio de análogos de azul de Prusia como materiales para baterías de intercalación de ion potasio: efecto del metal externo sobre el comportamiento electroquímico”

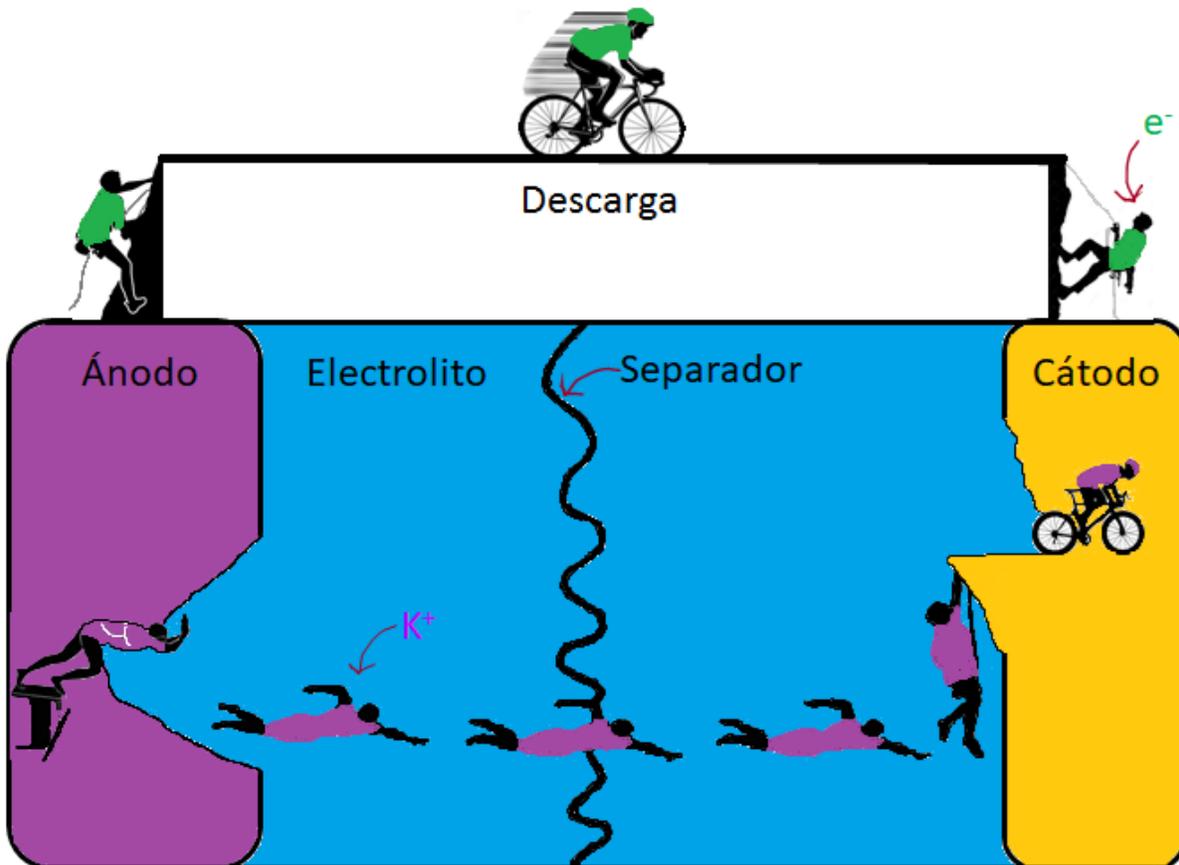
TESIS QUE PRESENTA:
Jhon Harrison Sierra Uribe

PARA OBTENER EL GRADO DE:
**DOCTOR EN CIENCIAS
(QUÍMICA)**

BAJO LA ASESORÍA Y DIRECCIÓN DE:
**Dr. Ignacio González Martínez
Dr. Miguel Ángel Oliver Tolentino**

UAM-IZTAPALAPA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA
2021

...Siempre estará ese vacío por llenar, conduciendo a la búsqueda desenfrenada del conocimiento...



Agradezco a Dios, con amor para:

Tilcia Uribe Durán

Gladys Uribe Durán

José Sánchez Uribe

Sandra Liliana Sierra Uribe

Tatiana Masiel Sierra Uribe

Jessica Flores Mena

A todos les agradezco mi vida, el sentido de vivir y el amor.

*...Siempre he vivido con miedo al fracaso, y ¿si fracaso?, ¡qué importa!, me ocurrió, y descubrí que hay una vida más allá de
ello...*

Agradezco a la ciencia, con respeto a:

Ignacio González Martínez por la enseñanza, los consejos y sobre todo por transmitir el deseo de hacer ciencia.

Miguel Ángel Oliver Tolentino por toda su ayuda en la realización de la presente tesis.

Próspero Acevedo Peña, por haber me ayudado a dar el primer paso, que me condujo a esta etapa de mi vida.

Agradezco a la Universidad Autónoma metropolitana (**UAM-I**) por haber me brindado la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por haber me otorgado una beca para realizar este proceso. Igualmente, mis más sinceros agradecimientos a **México**, como país y como pueblo, dos de los factores principales para las grandes vivencias que tuve durante mis estudios.

Agradezco a cada una de las personas del laboratorio R109 de electroquímica, Barush, Luciano, Jorge Olmedo, Esdras, Rubén, Gregorio, Ilda, Alicia, Marcela, Miguel Martínez, Carlos, Mary Cruz, Marbella, Guadalupe y a todos aquellos con quienes tuve alguna interacción, en algunos casos más cercana, en otros un poco más lejana, sin embargo, cada persona deja una huella en nuestro camino.

Agradezco al profesor Heriberto Pfeiffer, Víctor Ugalde y los dos "Memos", todos ellos en la UNAM, por toda la ayuda experimental y profesional que me aportaron.

Agradezco a Jorge Vázquez e Isis Romero en el Instituto Politécnico Nacional, por la ayuda que me brindaron.

...Siempre estará en mí una inconformidad con la educación, en ocasiones un privilegio, y en otras tantas muy limitada, no concordaré nunca con el clasismo que a veces la rodea...

Agradezco a la vida, con humildad a:

Todos mis amigos, sin excepción.

Agradezco a Freddy y Nancy con quienes en los últimos años he compartido grandes vivencias y me han enseñado la importancia de las verdaderas amistades.

Agradezco a Alvaro Ochoa, Mónica Vinchira, Roberto Baéz y Daniela Ortiz por sus consejos, vivencias, alegrías y enojos, por haberme dado una parte de sí y la oportunidad de conocer un poco de su vida personal, una amistad que espero trascienda.

Agradezco a Edgar y Copy por toda la ayuda que me brindaron, el escuchar y aconsejar, dos virtudes que muy pocos son capaces de ejecutar.

Agradezco a Jarib Alcaraz por su contribución no solo en el aspecto académico, sino por sus consejos en el aspecto personal.

Agradezco a las hermanas Gómez Cholula, Deysi, Sendi y Rox, como también a su madre, doña Sirenia, por brindarme la oportunidad de conocerlas.

Agradezco a Sandra Cipagauta y Mónica Velázquez, dos colombianas que van tras sus sueños en la UAM, y en ese camino me permitieron aprender de sus experiencias.

Agradezco a Catherine Daza y Magda, dos chicas de la UNAM que me ayudaron sin esperar nada a cambio.

Agradezco a Jenny Daza, Jackeline Jaimes, Jhonatan Sánchez, Marly Blanco, Laura Miranda, Felipe Quintero Y Andrés Gualdrón, quienes conocí durante mi licenciatura en la UIS, y me han brindado durante todos estos años su generosa amistad.

Agradezco a Fernando Plascencia Hernández y Karla Quiroz Estrada por su ayuda con la revisión de la tesis y en especial por la amistad que me han brindado.

... En la vida siempre habrá muchos científicos, pero pocos serán buenos maestros...

Contenido

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO 1	6
ANTECEDENTES	6
1.1 Almacenamiento de energía	6
1.2 Funcionamiento de una batería	11
1.3 Características para el diseño de una batería de ion alcalino	13
1.4 Materiales empleados en el diseño de ánodos y cátodos en una batería.....	15
1.5 PBAs como materiales para cátodos en KIBs.....	16
1.6 Estudio del potencial de celda en KIBs con cátodos de PBAs	18
1.7 Nuevos cátodos para KIBs mediante implementación de la sustitución iónica	24
1.8 Hipótesis.....	30
1.9 Objetivos	30
CAPÍTULO 2	31
Estudio del efecto del metal de ensamble en la estructura de análogos de azul de Prusia sobre el potencial de inserción de iones K⁺	31
Resumen.....	31
2.1 Metodología.....	33
2.2 Resultados.....	35
2.3 Conclusiones	57
CAPÍTULO 3	58
Efecto de la sustitución iónica en análogos de azul de Prusia sobre el comportamiento electroquímico de baterías de ion Potasio	58
Resumen.....	58
3.1 Metodología.....	60
3.2 Resultados.....	63
3.3 Conclusiones	84
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	85
REFERENCIAS.....	88
Anexo A	98
Efecto del tipo de electrolito no acuoso sobre el comportamiento electroquímico de PBAs como cátodos en baterías de ion potasio	98

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Posición del ángulo 2θ para el plano (200) en los patrones de difracción de rayos-X para CuHCF, NiHCF e InHCF. Los desplazamientos en ángulo 2θ para el plano (200) para CuHCF y NiHCF fueron establecidos en comparación con InHCF.....	38
Tabla 2. Valores para el radio de Shannon y Φ_{ME} obtenidos de las referencias [90-91]. Mientras que, los valores para el parámetro de celda fueron obtenidos de las mediciones de difracción de rayos-X para CuHCF, NiHCF e InHCF.....	39
Tabla 3. Valores para el radio de Shannon y poder de polarización (Φ) obtenidos de las referencias [90-91]. Mientras que, la separación entre pico anódico y catódico (ΔE_p); y potencial formal (E_f) para CuHCF, NiHCF e InHCF fueron obtenidos de mediciones VC en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF).	47
Tabla 4. Valores de E_f obtenidos a partir de mediciones de VC y GCD en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF).	51
Tabla 5. Valores de capacidad específica teórica y de mediciones experimentales para InHCF, CuHCF y NiHCF. Los valores experimentales fueron obtenidos desde curvas GCD en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF).....	52
Tabla 6. Fórmulas químicas obtenidas a través de mediciones de análisis elemental y MP-AES para FeHCF y sus análogos, mostrándose el contenido de potasio, agua y vacancias en la estructura (\square).	63
Tabla 7. Valores de parámetro de celda para FeHCF y sus análogos obtenidos desde mediciones de DRX.	66
Tabla 8. Valores para el radio de Shannon y Φ_{ME} obtenidos de las referencias [90-91] para los metales de transición empleados en las sustituciones iónicas.....	68
Tabla 9. Contenidos en porcentaje de agua superficial, intersticial y coordinada obtenidos de las curvas TGA para FeHCF y sus análogos.....	70
Tabla 10. Valores de área específica para FeHCF y sus análogos obtenidos de las mediciones de adsorción-desorción de nitrógeno.	71
Tabla 11. Valores de E_f y ΔE_p obtenidos de las curvas dQ/dV para los centros Fe^{HS} y Fe^{LS} en FeHCF y MnFeHCF.	77
Tabla 12. Valores de ΔE_p y E_f para CuHCF, NiHCF e InHCF obtenidos de las mediciones dQ/dV	100

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Representación gráfica de los dispositivos de almacenamiento de energía: (a) supercapacitor, (b) batería y (c) dispositivo híbrido, seleccionado y modificado de la referencia [2]; y (d) relación entre las densidades de poder y energía que presentan estos dispositivos, modificado de la referencia [3].	7
Figura 2. Representación gráfica del diseño de una batería de Volta, en donde se muestra la distribución del ánodo (Zn^0), cátodo (Ag^0) y electrolito, modificado de la referencia [7].	8
Figura 3. Representación gráfica de la batería de Planté (plomo-ácido), se muestra en la figura, la distribución para el ánodo (Pb^0) y para el cátodo ($PbSO_4$), modificado de la referencia [9].	8
Figura 4. Representación gráfica de una batería de inserción como la desarrollada por Whittingham, Goodenough y Akira Yoshino. Es mostrada en la figura la distribución del ánodo, cátodo y electrolito, modificado de la referencia [13].	9
Figura 5. Representación gráfica de los mecanismos de: (a) intercalación, (b) conversión, modificado de la referencia [20]; y (c) mecanismo mixto (intercalación más conversión) para el almacenamiento de energía, modificado de la referencia [21].	10
Figura 6. Representación gráfica de los componentes de una batería de inserción con mecanismo de almacenamiento de energía basado en intercalación, modificado de la referencia [33].	11
Figura 7. Representación gráfica de los procesos de carga y descarga en una batería de inserción, modificado de la referencia [33].	12
Figura 8. Representación gráfica de la propuesta de Goodenough et al. [35], para el diseño de una batería basada en la estabilidad del electrolito teniendo en cuenta la posición de los niveles de energía HOMO y LUMO del mismo.	14
Figura 9. Representación gráfica de la propuesta de Peljo et al. [41], para diseño de una batería basada en la estabilidad del electrolito considerando los potenciales de oxidación y de reducción del mismo.	14
Figura 10. Representación gráfica de: (a) distribución, masa atómica y potencial de reducción para los metales alcalinos Li, Na y K; y (b) número de publicaciones por año en baterías KIBs hasta diciembre de 2020, modificado de la referencia [47].	16
Figura 11. Representación gráfica de la coordinación y configuración alcanzada en los PBAs dependiendo de la deformación del campo cristalino que alcanzan los metales de transición.	17
Figura 12. Tamaño de los canales y sitio intersticial para la difusión de los iones de inserción en la estructura de PBAs, modificado de la referencia [52].	18
Figura 13. Representación gráfica de: (a) potencial de celda y (b) aumento en el potencial de celda con el cambio en el potencial químico del cátodo.	19
Figura 14. Representación gráfica del efecto del radio iónico sobre el comportamiento del E_f para NiHCF [57].	20
Figura 15. Representación gráfica del efecto del tamaño del ion (radio iónico) sobre el comportamiento del E_f en diferentes PBAs (FeHCF, NiHCF, CuHCF, CdHCF y AgHCF) [60].	21
Figura 16. Representación gráfica del efecto del metal alcalino y de los metales de transición sobre el E_f de PBAs [55].	22
Figura 17. Representación gráfica de: (a) generación de vacancias, (b) tipos de agua en los PBAs y posiciones que ocupan en la estructura, (c) daño estructural durante el ciclado por la presencia de vacancias y agua (intersticial y coordinada); y (d) estabilidad al ciclado al emplear el método de sustitución iónica.	25

Figura 18. Representación gráfica para el trabajo de Okubo et al., [72], basado en la sustitución de centros Mn^{HS} con Cu^{HS} en $MnHCF$, para su aplicación en LIBs.	26
Figura 19. Representación gráfica para el trabajo de Pasta et al., [74], basado en la sustitución de centros Mn^{HS} con Co^{HS} en $MnHCF$, para su aplicación en SIBs.	27
Figura 20. Representación gráfica del trabajo de Yan et al., [77] basado en la sustitución de centros Mn^{HS} con Ni^{HS} en $MnHCF$, para su aplicación en baterías SIBs.	28
Figura 21. Representación gráfica del trabajo de Xie et al., [81], basado en la sustitución de centros Fe^{HS} con Mn^{HS} , Co^{HS} y Ni^{HS} en $FeHCF$, para su aplicación en SIBs.	29
Figura 22. Representación gráfica para la formación de $InHCF$, en donde durante su crecimiento hay la inserción parcial de iones K^+ y la reducción de una parte de los iones $Fe(II)$ en el bloque molecular.	36
Figura 23. Caracterización estructural de los compuestos sintetizados en este trabajo: (a) patrones de difracción de rayos-X para polvos de i) $InHCF$, ii) $CuHCF$ y iii) $NiHCF$, amplificación sobre el pico principal para el plano (200) mostrada en el inserto de la figura. Representación gráfica para: (b) coordinación octaédrica para M_E y M_I , (c) estructura cristalina con presencia de agua dentro de la red (formación de vacancia); y (d) distorsión provocada por la inserción de altos contenidos de ion alcalino.	37
Figura 24. Representación gráfica para el tamaño de los iones alcalinos sin y con esfera de solvatación en diferentes electrolitos, no-acuoso de policarbonato (PC) y acuoso (agua), modificado de la referencia [14].	40
Figura 25. (a) Espectros de infrarrojo para: (i) sal de ferrocianuro de potasio $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$, (ii) $CuHCF$) y (iii) $NiHCF$, y (b) espectros de infrarrojo para: (iv) sal de ferricianuro de potasio $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ y (v) $InHCF$. En donde se muestra el modo de vibración para el enlace $C\equiv N$, $Fe-C$ y $Fe-C\equiv N$	41
Figura 26. Curvas TGA para polvos de $InHCF$ sin tratamiento térmico (i) y después del tratamiento térmico a $125\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de nitrógeno durante 2 h (ii).	42
Figura 27. Variaciones del potencial a circuito abierto (OCP) para: (i) $CuHCF$, (ii) $NiHCF$ y (iii) $InHCF$, medidos en una celda electroquímica de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs ($CuHCF$, $NiHCF$ o $InHCF$): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m).	43
Figura 28. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1\text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC / PBAs: (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), para (a) $CuHCF$, (b) $NiHCF$ y (c) $InHCF$	45
Figura 29. Representación gráfica para la posición de los niveles de energía t_{2g} y e_g en una coordinación octaédrica para PBAs.	46
Figura 30. Representación gráfica para: a) sitios que pueden ocupar los iones alcalinos (Li^+ , Na^+ y K^+) dentro de la estructura de PBAs, seleccionado y modificado de la referencia [65]; y (b) tamaño del ion y Φ_A^+ para los iones alcalinos Li^+ , Na^+ y K^+ , modificado de las referencias [90-91].	48
Figura 31. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs ((i) $CuHCF$, (ii) $NiHCF$ o (iii) $InHCF$): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.2 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden para: (a) curvas GCD obtenidas a 0.1C, (b) curvas dQ/dV obtenidas de las mediciones GCD, (c) comportamiento de GCD a diferentes velocidades (0.5C y 1C) y (d) porcentaje de retención de la capacidad para 30 ciclos a 1C.	50
Figura 32. Espectros de infrarrojo ex situ para: (a) $CuHCF$ antes (i) y después (ii) de la descarga a 0.1C, (b) $NiHCF$ antes (iii) y después (iv) de la descarga a 0.1C, y (c) $InHCF$ antes (v) y después (vi) de la descarga a 0.1C. Se presenta el modo de vibración para el enlace del ligando cianuro para una coordinación octaédrica con metales.	54

Figura 33. Patrones de difracción de rayos-X ex situ para: (a) CuHCF antes (i) y después (ii) de la descarga a 0.1C, (b) NiHCF antes (iii) y después (iv) de la descarga a 0.1C, y (c) InHCF antes (v) y después (vi) de la descarga a 0.1C. Se hace seguimiento a los dos picos principales correspondientes a los planos (200) y (220) mostrados en la figura.	56
Figura 34. Micrográficas SEM para polvos de: (a) FeHCF y (b) CuMnFeHCF; y (c) mapeo de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para CuMnFeHCF.	64
Figura 35. Patrones de difracción de rayos-X para FeHCF y sus análogos señalados en la figura. En el inserto de la figura se muestra la señal para el pico principal de difracción relacionado con el plano (220).	65
Figura 36. Esquema de la coordinación que podrían alcanzar los iones Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Cu^{2+} al llevarse a cabo la sustitución iónica en el FeHCF.	66
Figura 37. Espectros de infrarrojo para los modos de vibración asociados con los enlaces $C\equiv N$ y $Fe^{LS}-C$ en FeHCF y sus análogos.	67
Figura 38. (a-b) Espectros de infrarrojo para la vibración de enlace O-H asociado con la presencia de agua superficial e intersticial (1616 cm^{-1} y 3414 cm^{-1}); y agua coordinada (1680 cm^{-1} y 3735 cm^{-1}); y (c) curvas TGA indicando los intervalos de temperatura para los cuales se elimina cada tipo de agua en FeHCF y sus análogos.	69
Figura 39. Caracterización estructural a través de: (a) mediciones de: adsorción-desorción de nitrógeno y (b) distribución de poro, para FeHCF y sus análogos.	71
Figura 40. Variaciones del potencial a circuito abierto (OCP) con el tiempo de inmersión en el electrolito para: (i) FeHCF y (ii) MnFeHCF, medidos en una celda electroquímica de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs (FeHCF o MnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m).	73
Figura 41. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1\text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC / PBAs: (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), para (a) FeHCF y (b) MnFeHCF. Mientras que, en (c) se representa gráficamente la posición de los centros Fe^{HS} y Fe^{LS} en una medición CV, además se indica la coordinación octaédrica y posición de los niveles de energía e_g y t_{2g}	74
Figura 42. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs ((i) FeHCF y (ii) MnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.4 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden para: (a) curvas carga y descarga a 1C, (b) capacidad de descarga a 1C, (c) porcentaje de retención de la capacidad para 40 ciclos a 1C y (d) curvas dQ/dV obtenidas a 1C para FeHCF (i) y MnFeHCF (ii). ...	76
Figura 43. Relación Q_c/Q_a para 10 ciclos de GCD a 1C para los centros Fe^{HS} en FeHCF (i) y MnFeHCF (iii); y para los centros Fe^{LS} en FeHCF (ii) y en MnFeHCF (iv).	77
Figura 44. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1\text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC / MnFeHCF: (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m). Obtenidos antes (a) y después (b) de mediciones GCD.	78
Figura 45. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs ((i) MnFeHCF, (ii) CoMnFeHCF, (iii) NiMnFeHCF o (iv) CuMnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.4 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden para: (a) curvas GCD obtenidas a 0.5C y (b) capacidades de descarga para 20 ciclos a 0.5C para MnFeHCF (i) y CoMnFeHCF (ii).	80
Figura 46. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs ((i) MnFeHCF, (ii) NiMnFeHCF o (iii)	

CuMnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.4 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden para: (a) comportamiento de GCD a diferentes velocidades (0.2C a 2C), (b) capacidades de descarga asociadas con los centros Fe^{HS} y (c) capacidades de descarga asociadas con los centros Fe^{LS} 81

Figura 47. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs ((i) MnFeHCF, (ii) CoMnFeHCF, (iii) NiMnFeHCF o (iv) CuMnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.2 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden a capacidad de descarga para 20 ciclos de GCD..... 82

Figura 48. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 mVs^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC / PBAs (NiMnFeHCF o CuMnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m). Obtenidos antes (a-c) y después (b-d) de mediciones GCD. 83

Figura 49. Experimentos electroquímicos en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en (i) 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC o (ii) 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.2 V vs K^+/K^0 . Capacidades de descarga para las velocidades de 0.5C y 1C, para: (a) CuHCF, (b) NiHCF e (c) InHCF. 99

Figura 50. Influencia del electrolito en el comportamiento de las curvas dQ/dV para: (a) CuHCF, (b) NiHCF y (c) InHCF. 100

RESUMEN

Los análogos de azul de Prusia (PBAs) son estructuras porosas tridimensionales investigadas para el desarrollo de cátodos para baterías de ion potasio (KIBs), debido a su fácil síntesis, bajo costo de producción, control en la composición; y en especial, a las dimensiones de los canales en la estructura cristalina, las cuales permiten la difusión de iones de mayor tamaño que Li^+ (0.76 Å), tal como el K^+ (1.38 Å). Sin embargo, el efecto del metal externo y su parcial sustitución sobre las modificaciones electroquímicas, particularmente sobre el potencial formal en el que los procesos redox ocurren, aún no es comprendido completamente.

Para este propósito se desarrollaron dos estrategias, en la primera de ellas, el efecto del metal de ensamble externo sobre las propiedades estructurales y electroquímicas de los PBAs de CuHCF , NiHCF e InHCF fue estudiado. En esta estrategia el efecto de las interacciones que se llevan a cabo al interior del cátodo cuando los iones K^+ son insertados sobre las modificaciones en la estructura cristalina, en los modos de vibración de los enlaces y en el comportamiento del potencial formal fue evaluado. Mientras que, en la segunda estrategia el efecto de las sustituciones iónicas del metal de ensamble externo en el azul de Prusia (PB), sobre los cambios en el potencial formal y la estabilidad durante el ciclado de los cátodos para KIBs fue investigado.

Los resultados de la primera estrategia mostraron que cuando Ni es usado como metal de ensamble, se presentaron las mayores interacciones entre los iones K^+ insertados, lo cual modifica la simetría del modo de vibración principal para el enlace del ligando cianuro, también fue observado un desplazamiento del potencial formal hacía valores menos positivos. Por otro lado, los resultados para la segunda estrategia arrojaron que la sustitución de los centros externos de hierro con Ni-Mn y Cu-Mn en PB no impacta las propiedades estructurales tales como el parámetro de celda unidad y los modos de vibración. Mientras que, la caracterización electroquímica reveló que los valores de potencial formal no son modificados significativamente con estas sustituciones. Finalmente, fue observado un mejoramiento de la capacidad específica y estabilidad durante el ciclado de los cátodos para KIBs, debido a esta sustitución parcial.

ABSTRACT

Prussian blue analogs (PBAs) are three-dimensional porous structures, these materials have been investigated for the development of cathodes for potassium ion batteries (KIBs), due to their easy synthesis, low production cost, composition control, and especially due to this framework exhibited large channels in their structure, which allow the diffusion of ions larger than Li^+ (0.76 Å), such as K^+ (1.38 Å). However, the effect of external metal and their partial substitution on electrochemical modifications, particularly on the formal potential in which redox processes occur, is still not fully understood.

For this purpose, two strategies were developed, in the first one, the effect of the external assembly metal on the structural and electrochemical properties of CuHCF, NiHCF, and InHCF PBAs was studied. In this strategy, the effect between the framework and intercalation ion inside the framework was evaluated on the modifications in the crystalline structure, the vibration modes, and the behavior of the formal potential. Whereas, in the second strategy the effect of the ionic substitutions of the external assembly metal in Prussian blue (PB), on the changes in the formal potential and the stability during the cycling of the cathodes for KIBs was researched.

The results of the first strategy showed that when Ni is used as the assembly metal, the greatest interactions between the inserted K^+ ions were presented, which modifies the symmetry of the main vibration mode for the bond of the cyanide ligand, also a displacement of the formal potential toward fewer positive values was observed. On the other hand, the results for the second strategy showed that the substitution of the external iron centers with Ni-Mn and Cu-Mn in PB does not impact the structural properties such as the unit cell parameter and the vibrational modes. While the electrochemical characterization revealed that the value of the formal potential is not significantly modified with these substitutions. Finally, an improvement in the specific capacity and stability during the cycling of the cathodes for KIBs was observed, due to this partial substitution.

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles son una de las principales fuentes de generación de energía eléctrica. Su uso indiscriminado durante décadas para satisfacer las demandas energéticas ha contribuido junto con otros factores con el cambio climático, debido a las emisiones diarias de toneladas de CO₂ al ambiente. A pesar de esto, aún persiste un alto consumo de energía eléctrica para el desarrollo de nuestras sociedades. Las energías renovables, aunque distantes de una solución completa, han permitido alcanzar los requerimientos energéticos que se necesitan para sostener el desarrollo industrial; debido a que este tipo de energía en algunos casos se obtiene de forma intermitente o presenta inconvenientes para su incorporación a la red eléctrica, por lo cual, es necesario el empleo de dispositivos de almacenamiento de energía.

En la actualidad se han desarrollado diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento de energía, entre los que se destacan las baterías. Una de las baterías más empleadas, es la de ion litio (Lithium-Ion Batteries, LIBs); sin embargo, debido a la baja abundancia y elevado costo de los compuestos basados en litio, se ha propuesto la investigación y desarrollo de baterías compuestas por iones con mayor abundancia y menor costo, como las de ion potasio (Potassium-Ion batteries, KIBs). La cantidad de energía que puede almacenar o liberar una batería depende del voltaje o de las capacidades específicas del ánodo y del cátodo. Debido a las menores capacidades alcanzadas por los cátodos, éstos han sido los componentes de estudio más investigados. Los cátodos pueden ser fabricados a partir de óxidos de metales de transición, polianiones, análogos de azul de Prusia (PBAs), entre otros. Los PBAs son de gran interés debido a su fácil síntesis, bajo costo de producción, control en la composición, y en especial, debido a su estructura porosa tridimensional, la cual presenta canales y sitios intersticiales idóneos para la difusión de iones de gran tamaño como el K⁺. Los PBAs básicamente son un ensamble de un metal externo (M_E) a un bloque molecular, constituido principalmente por un metal interno (M_I) enlazado al grupo cianuro a través del átomo de carbono, de la forma [M(CN)₆], mientras que, el M_E se coordina a través del átomo de nitrógeno para formar un sólido que puede ser representado con la fórmula química $A_x M_E [M_I(CN)_6]_{1-y} \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 2$; $y \leq 1$). En donde A_x es un ion de inserción, \square_y es el número

de vacancias, $n\text{H}_2\text{O}$ es la cantidad de agua, M_E y M_I son preferentemente metales de transición.

La densidad de energía que proporciona el cátodo depende del potencial que alcanza, el cual está relacionado con el potencial formal (E_f), que indica cuánta energía o trabajo eléctrico se necesita para insertar iones en la estructura de un sólido y promover la transferencia de carga desde los sitios redox. Por lo tanto, el conocimiento acerca de los factores que afectan el E_f puede ser empleado como una herramienta de interés para el diseño de materiales para cátodos en baterías.

El E_f de los PBAs ha sido estudiado en electrolitos acuoso y no-acuosos, modificando A_x , M_E y M_I , debido a diferencias en las condiciones de ensayo, aún no se conoce por completo qué factores afectan directamente al E_f . En esta dirección, no se ha explorado la influencia del poder polarizante del ion de intercalación (Φ_A^+) o del metal de ensamble (Φ_{ME}), en las densidades electrónicas de los sitios redox, los cuales modifican el comportamiento electroquímico de los PBAs como cátodos para baterías de ion potasio. Así, en el presente trabajo de investigación, se propuso el diseño de una estrategia electroquímica, que estudia el efecto del M_E , utilizándose metales inactivos electroquímicamente (en la ventana de potencial utilizada) tales como Cu, Ni e In, sobre el comportamiento del E_f . Esta estrategia consiste en remover las moléculas de agua presentes en la estructura y en el electrolito, para evaluar únicamente la interacción entre el ion de intercalación y la red del material. Esta ruta de evaluación permite modular el valor del E_f , a través de la modificación del Φ_{ME} ; y, además, estudiar el efecto sobre las interacciones que se llevan a cabo cuando el ion K^+ es insertado en la estructura.

Otro aspecto de interés en cátodos de PBAs, corresponde al efecto de múltiples metales de ensamble y agua en la estructura, sobre su comportamiento electroquímico. En este caso, el seguimiento de los centros redox, el E_f , la capacidad específica y la estabilidad al ciclado, permitieron obtener información relevante para diseñar materiales para cátodos para baterías de ion potasio. Para tal fin, en este trabajo, se empleó la sustitución iónica múltiple de los centros de hierro de alto espín (Fe^{HS}) en la estructura de azul de Prusia (PB), con

centros metálicos electroquímicamente activos de Mn e inactivos de Ni o Cu, es decir que no presentan procesos redox. Esta sustitución se llevó a cabo en condiciones tales que, las propiedades morfológicas y estructurales, no se modifican de manera importante con respecto al azul de Prusia. De esta manera, la caracterización electroquímica permite evaluar el efecto del Φ_{ME} empleado en la sustitución, y de las moléculas de agua en la capacidad y estabilidad de los PBAs durante el ciclado galvanostático. Los resultados mostraron que es posible seleccionar el M_E para modular las propiedades electroquímicas de los PBAs.

La presente tesis está dividida en tres capítulos, inicialmente en el capítulo 1, se presentan los antecedentes que condujeron al desarrollo de la presente investigación; en el capítulo 2, se proporcionan los resultados relacionados con el estudio del potencial formal modificando el metal de ensamble externo, y finalmente, en el capítulo 3 se discute sobre el efecto de la sustitución iónica y del agua en la estructura, sobre la ciclabilidad de los PBAs.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Almacenamiento de energía

El desarrollo de las energías renovables (solar, eólica, geotérmica, entre otras), está siendo potencializado por el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía como una consecuencia de políticas públicas sobre cambio climático y del actual consumo mundial de energía [1]. En las últimas cuatro décadas, han sido propuestos varios dispositivos para el almacenamiento de energía, tales como supercapacitores, baterías y dispositivos híbridos. En estos últimos se presenta un comportamiento mixto entre un supercapacitor y una batería, **Figura 1a-c** [2]. Cada uno de ellos, difiere en las características energéticas que se pueden alcanzar, de acuerdo con los diagramas de Ragone de la **Figura 1d** [3]; así como, del mecanismo por el cual se almacena la energía [2, 4]. Respecto a los requerimientos energéticos, los supercapacitores se caracterizan por alcanzar altas densidades de poder (W/kg), mientras que las baterías por una alta densidad de energía (Wh/kg), por su parte los dispositivos híbridos tienen características intermedias de densidad de poder y de energía [2]. Comercialmente las baterías gobiernan el mercado de almacenamiento de energía al ser los dispositivos más desarrollados para aplicaciones en dispositivos eléctricos móviles (celulares, computadoras, tabletas, entre otras), herramientas, bicicletas y autos eléctricos [5-6].

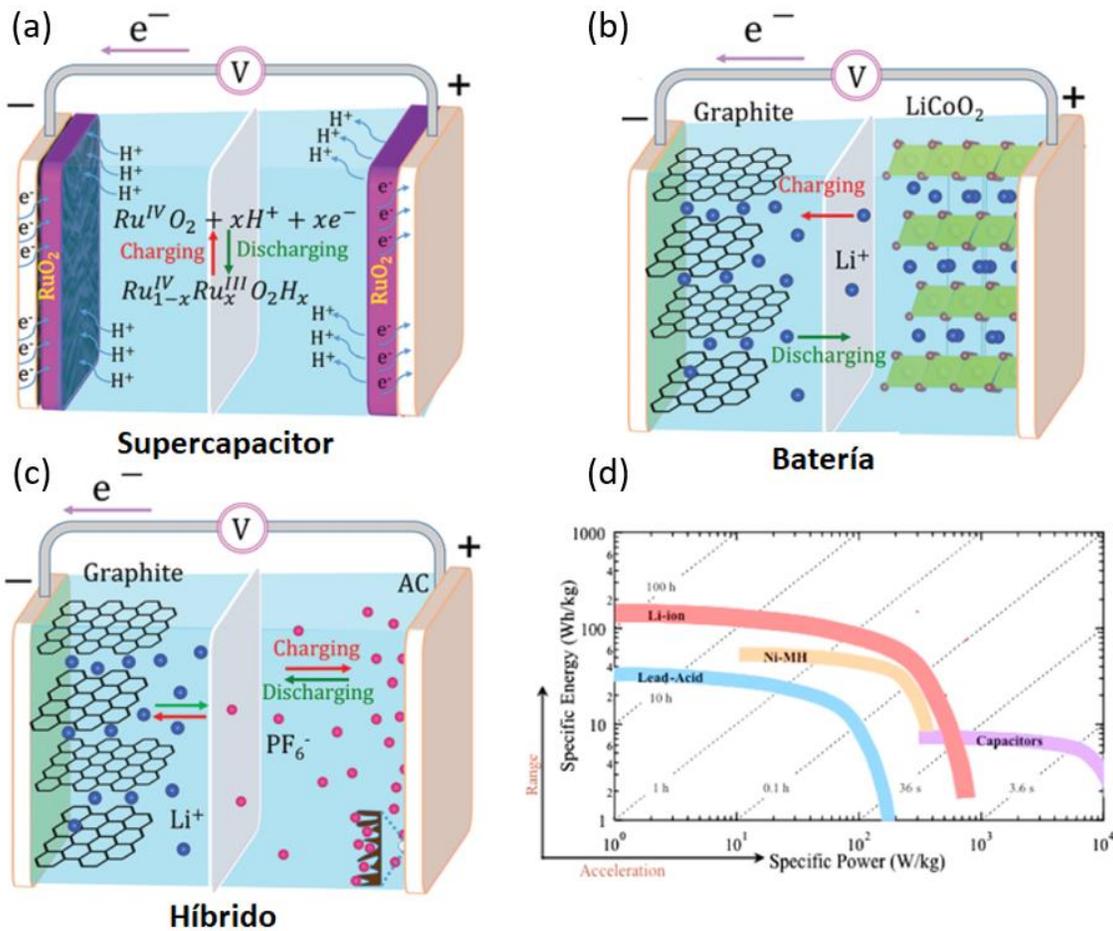


Figura 1. Representación gráfica de los dispositivos de almacenamiento de energía: (a) supercapacitor, (b) batería y (c) dispositivo híbrido, seleccionado y modificado de la referencia [2]; y (d) relación entre las densidades de poder y energía que presentan estos dispositivos, modificado de la referencia [3].

Las baterías pueden ser clasificadas como primarias o secundarias debido al mecanismo y número de componentes que presentan para el almacenamiento de energía. Las baterías “primarias” desarrolladas por Alessandro Volta en el año 1800, sólo alcanzaban un potencial de celda de 1.1 V [7]. Estas baterías consisten en un ensamble sencillo, como se reporta en la **Figura 2**, con dos electrodos, un ánodo en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación, y un cátodo en donde se lleva a cabo la reacción de reducción, dichos electrodos se sumergen en un electrolito, el cual es el medio en el que se conducen los iones entre el ánodo y el cátodo, conocido también como conductor iónico.

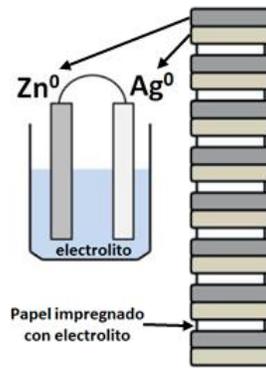


Figura 2. Representación gráfica del diseño de una batería de Volta, en donde se muestra la distribución del ánodo (Zn^0), cátodo (Ag^0) y electrolito, modificado de la referencia [7].

Posteriormente, surgieron las baterías secundarias, las cuales fueron propuestas por Wilhelm en 1854. La configuración de esta batería se diseñó partiendo de la oxidación de electrodos de plomo metálico, de la forma Pb^0 a $PbSO_4$, en un electrolito de ácido sulfúrico, logrando la conducción de una corriente eléctrica. Este dispositivo fue etiquetado tiempo después como batería plomo-ácido, la cual fue demostrada experimentalmente por Gaston Planté en 1859 [8], alcanzándose un potencial de 2 V. La batería de Wilhelm, a diferencia de la propuesta por Volta, es recargable, es decir puede ser revertida la transformación química del plomo.

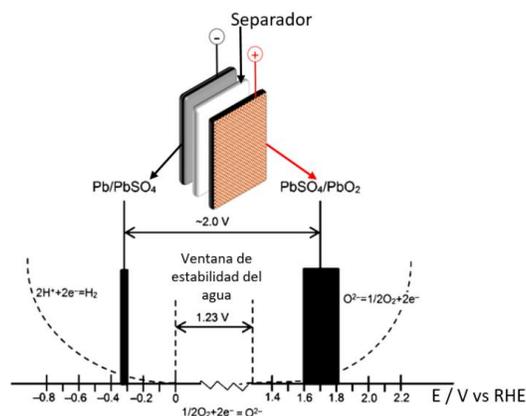


Figura 3. Representación gráfica de la batería de Planté (plomo-ácido), se muestra en la figura, la distribución para el ánodo (Pb^0) y para el cátodo ($PbSO_4$), modificado de la referencia [9].

Las baterías secundarias de ion de inserción, como la representada en la **Figura 4**, puede alcanzar un potencial de celda superior a los 4 V y se deriva de los trabajos desarrollados por los tres galardonados con el premio Nobel de química en 2019, Whittingham [10], Goodenough [11] y Akira Yoshino [12].

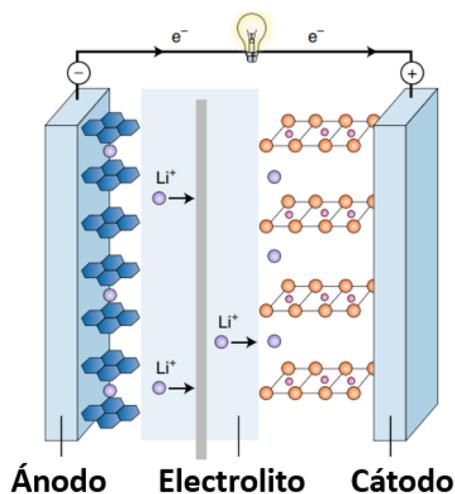


Figura 4. Representación gráfica de una batería de inserción como la desarrollada por Whittingham, Goodenough y Akira Yoshino. Es mostrada en la figura la distribución del ánodo, cátodo y electrolito, modificado de la referencia [13].

Las baterías secundarias además pueden ser clasificadas dependiendo de su mecanismo de almacenamiento de energía, como baterías de intercalación (**Figura 5a**) [14-15], conversión (**Figura 5b**) [16-17] o mecanismo mixto (**Figura 5c**) [18-19]. El fenómeno de intercalación corresponde a la inserción de iones desde el electrolito en la estructura del ánodo o cátodo, al efectuarse las reacciones electroquímicas, sin producir separación de fases, y sin la formación de estructuras cristalinas nuevas. Contrario a esto, materiales que almacenan energía mediante un mecanismo de conversión, presentan separación de fases, obteniéndose una mezcla de compuestos con fases cristalinas diferentes a la inicial. Mientras que, algunos materiales pueden presentar un comportamiento mixto de intercalación y conversión [17].

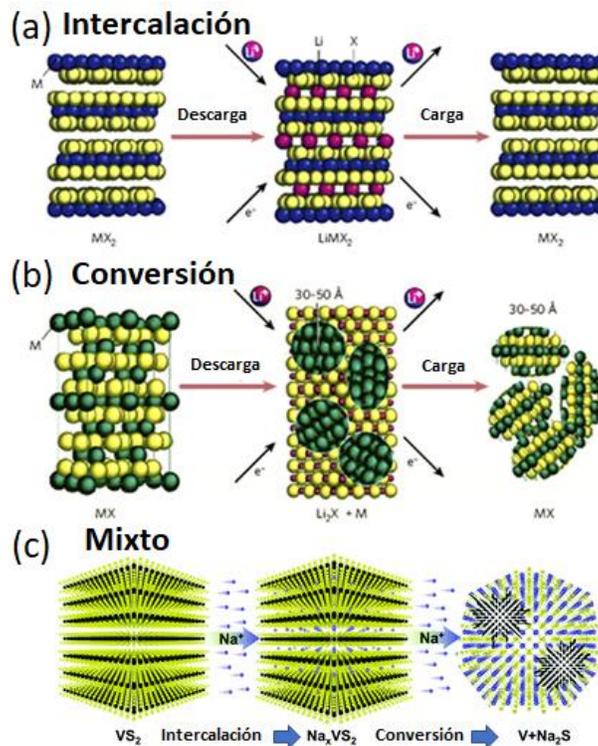


Figura 5. Representación gráfica de los mecanismos de: (a) intercalación, (b) conversión, modificado de la referencia [20]; y (c) mecanismo mixto (intercalación más conversión) para el almacenamiento de energía, modificado de la referencia [21].

En los diferentes mecanismos, ocurren reacciones electroquímicas en donde puede intervenir sólo un electrón, entonces un ion monovalente se inserta desde el electrolito en la estructura del cátodo o ánodo, para conservarse el principio de electroneutralidad de carga. Este mecanismo lo presentan las baterías de iones alcalinos Li^+ , Na^+ o K^+ [15, 22]. Mientras que, también se pueden presentar reacciones electroquímicas que involucran más de un electrón, etiquetadas como reacciones de múltiple-electrón, en donde se lleva a cabo la inserción de iones multivalentes en la estructura de cátodos o ánodos, tal como ocurre para las baterías de iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , entre otros [23-24].

Para la ocurrencia de la intercalación, mecanismo presente en las baterías comerciales actuales, se necesita del ensamble de múltiples componentes, como se reporta en la **Figura 6**. Entre ellos se encuentran los colectores de corriente, que sirven de conductores electrónicos [25], ánodo que es el componente que opera a bajos potenciales [26–28], cátodo que es el componente que opera a altos potenciales [15, 29], y electrolito, que

puede ser un conductor iónico acuoso u orgánico [22, 30]. Además del separador, que es una membrana sólida que separa al ánodo del cátodo para evitar corto-circuito de la celda, y además, permite el paso de los iones en el electrolito [31], y por último, un aglutinante, que fija las partículas de material activo y conductor electrónico a los colectores de corriente, en el ánodo o cátodo [32].

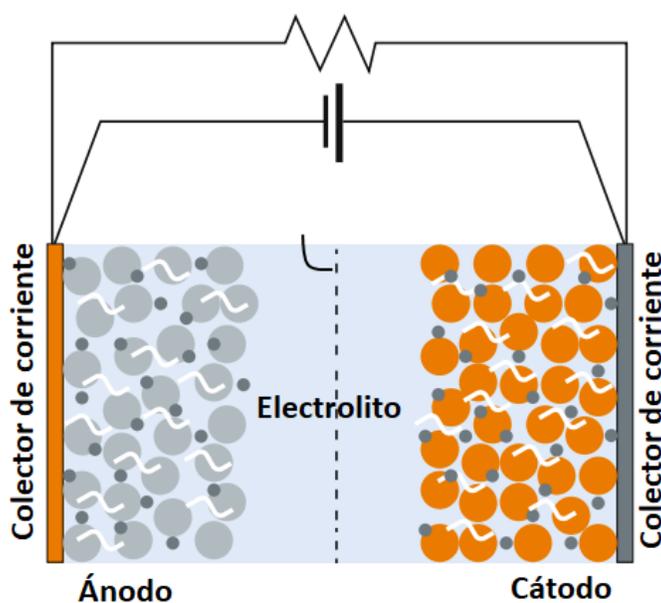


Figura 6. Representación gráfica de los componentes de una batería de inserción con mecanismo de almacenamiento de energía basado en intercalación, modificado de la referencia [33].

1.2 Funcionamiento de una batería

Las baterías primarias están conformadas por un ánodo de zinc metálico (Zn^0), un cátodo de carbón recubierto con óxido de manganeso (MnO_2) y un electrolito de cloruro de amonio (NH_4Cl). La energía eléctrica es generada a partir de la oxidación Zn^0 en el ánodo y de la reducción del MnO_2 en el cátodo, entonces convirtiéndose la energía química a energía eléctrica. La vida útil de estas baterías finaliza cuando las láminas de Zn^0 ya no pueden ser transformadas químicamente, es decir no es posible llevar a cabo la oxidación de éstas. Mientras que, las baterías secundarias almacenan energía química al llevarse a cabo reacciones electroquímicas [34-35], conduciendo a cambios en la energía libre de Gibbs del

sistema, la cual es aprovechada para realizar un trabajo eléctrico [2]. El anterior fenómeno involucra la ocurrencia de dos procesos, etiquetados como carga o descarga de la batería [36], representados en la **Figura 7**. Durante la carga de la batería, que es la conversión de energía eléctrica a química, cationes de metales alcalinos (Li^+ , Na^+ o K^+) son extraídos desde la estructura del cátodo y liberados en el electrolito, llevándose a cabo la oxidación de especies químicas en este electrodo. Entonces, para que se lleve a cabo el principio de electroneutralidad de carga, los electrones en el sólido del cátodo son extraídos y conducidos por los colectores de corriente externos hasta el ánodo. Al mismo tiempo, cationes en el electrolito migran hacia el ánodo, insertándose en su estructura para compensar la carga asociada con los electrones provenientes desde el cátodo, llevándose a cabo la reducción de especies químicas en este electrodo. Durante la descarga, que es la conversión de energía química a eléctrica, ocurre el fenómeno contrario al descrito durante la carga de la batería.

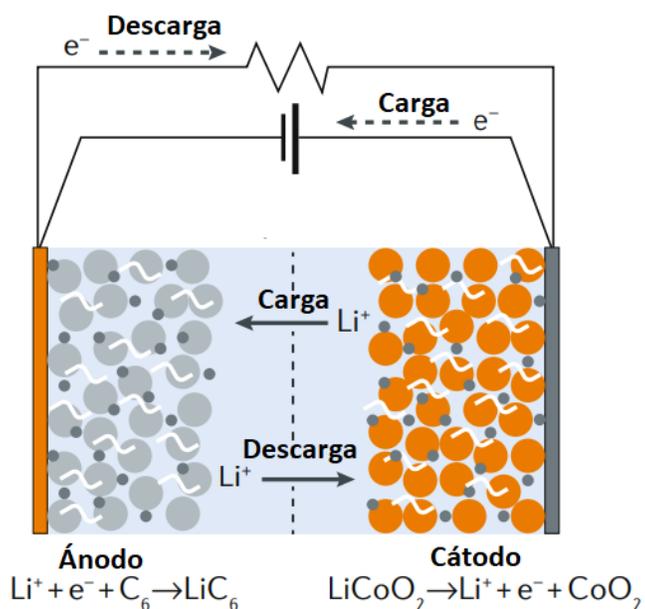


Figura 7. Representación gráfica de los procesos de carga y descarga en una batería de inserción, modificado de la referencia [33].

1.3 Características para el diseño de una batería de ion alcalino

Para el diseño de una batería secundaria o de inserción, algunos autores proponen que las características más importantes corresponden a la abundancia de las materias primas, el costo de producción y la seguridad que éstas representan, es decir que los materiales que la componen no sean tóxicos, explosivos e irritantes para el ser humano [37, 38]. Por otro lado, Goodenough et al., [5, 34, 35], han propuesto que uno de los principales factores operacionales de una batería, corresponde a estructura electrónica de bandas de los electrodos y del electrolito, que definen la estabilidad de la misma. Esta estructura de bandas corresponde a la posición de los niveles de Fermi, los cuales están relacionados con el potencial químico (μ), tanto del cátodo como del ánodo; así como también de la posición del orbital más alto ocupado (HOMO) y del orbital más bajo desocupado (LUMO) del electrolito, como se reporta en la **Figura 8**. El potencial a circuito abierto, OCP, se obtiene desde la diferencia de los niveles de energía para los potenciales químicos. Mientras que, la energía de separación entre HOMO y LUMO está asociada con la banda prohibida (E_g). Una posición ideal de los niveles de energía corresponde con una distribución en donde el potencial químico del ánodo (μ_a) y cátodo (μ_c) presenta una energía similar al LUMO y HOMO del electrolito, respectivamente; desafortunadamente esto no ocurre, por lo que el diseño debe considerar una distribución en la que la energía de los potenciales químicos de los electrodos (μ_a y μ_c) se encuentre dentro de los niveles de energía HOMO y LUMO del electrolito. Con la configuración anteriormente descrita, se forma una interfase de electrolito sólida, denominada SEI (solid electrolyte interphase) en el ánodo [39] o CEI (cathode electrolyte interphase) en el cátodo [40], la cual protege al electrolito y los electrodos de la degradación, proporcionando estabilidad a la batería.

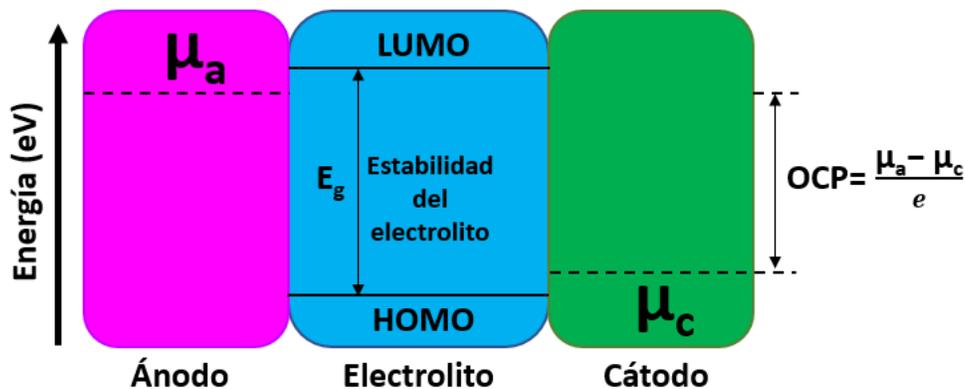


Figura 8. Representación gráfica de la propuesta de Goodenough et al. [35], para el diseño de una batería basada en la estabilidad del electrolito teniendo en cuenta la posición de los niveles de energía HOMO y LUMO del mismo.

Contrario a la propuesta de Goodenough, en el trabajo de Peljo et al., [41], se considera que el diseño de una batería no debe basarse en la posición de los niveles de energía HOMO y LUMO, argumentando que, al ser calculados teóricamente en la mayoría de los casos no tienen en cuenta las reacciones electroquímicas que se pueden llevar a cabo por la presencia de especies químicas en el electrolito. Esto llevaría a la sobrestimación de la energía de HOMO y LUMO, por lo que la estabilidad de la batería estaría comprometida. Por lo tanto, ellos proponen que el diseño de una batería debe basarse en el potencial de oxidación y reducción del electrolito (**Figura 9**), los cuales pueden ser obtenidos experimentalmente, y, además, consideran las reacciones electroquímicas de las especies químicas presentes en el electrolito.

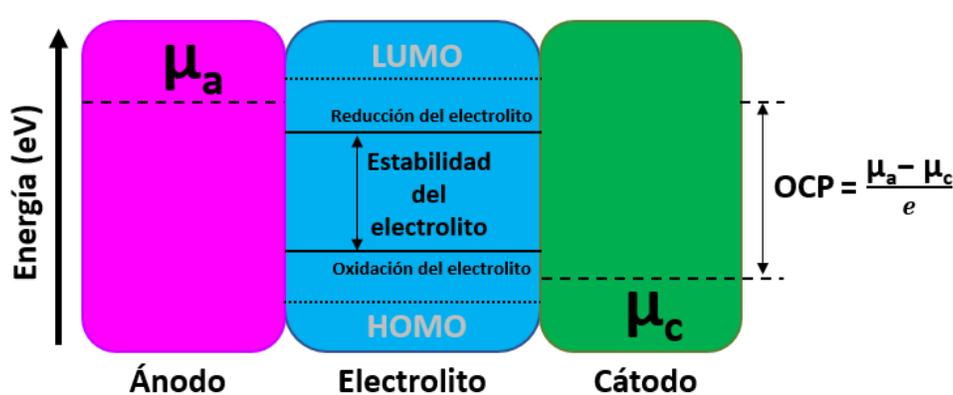


Figura 9. Representación gráfica de la propuesta de Peljo et al. [41], para diseño de una batería basada en la estabilidad del electrolito considerando los potenciales de oxidación y de reducción del mismo.

Adicional a las propuesta de Goodenough et al., y Peljo et al., para el diseño de una batería, en varios artículos de revisiones en la literatura, se mencionan algunas de las características, que deben tener los diferentes componentes de la batería para obtener el mejor rendimiento de la misma [22, 25, 30, 32, 42], tales como electrolitos, aglomerantes, ion de inserción, materiales para ánodos y para cátodos, destacándose el estudio de estos últimos.

1.4 Materiales empleados en el diseño de ánodos y cátodos en una batería

Existen diversos materiales para ánodos y cátodos, de los cuales varios se encuentran en etapa de investigación, y son resumidos en reportes en la literatura [1, 22, 26, 43]. Con base en lo anterior, se encuentra que, en la mayoría de las investigaciones, se centran en el estudio de las características apropiadas para el diseño de ánodos o cátodos. El desarrollo de cátodos es de especial relevancia, debido a que su capacidad específica es significativamente menor en comparación a la del ánodo, limitando la densidad de energía que puede ser alcanzada por la batería. Por lo tanto, las investigaciones buscan incrementar la densidad de energía aumentando la capacidad específica o el potencial de celda, al modificar las propiedades de los materiales para cátodos [5, 44]. Para lograr esto, es necesario optimizar los componentes del cátodo, tales como material activo, denominada así la componente en la que se lleva a cabo los procesos redox, como también el conductor electrónico, el aglomerante y el colector de corriente.

Los materiales de intercalación para cátodos han sido preferidos en comparación con los de conversión, y son utilizados actualmente en las baterías de ion alcalino comerciales [5, 17]. Algunos ejemplos son LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, entre otros, destacándose que, en todos los casos de baterías de ion litio (LIBs), se emplean óxidos de metales de transición. Debido a que el litio presenta baja abundancia (0.0017 % en masa sobre la corteza terrestre, **Figura 10a**), y elevado costo (6500 US\$ ton^{-1} de carbonato de litio para el año 2021), diferentes investigaciones buscan su reemplazo con iones de metales alcalinos, uno de ellos es el K^+ , el cual presenta una mayor abundancia (2.09 % en masa sobre la corteza terrestre) y menor costo (1.000 US\$ ton^{-1} de carbonato de potasio para el

año 2021) [45]. Además, el potasio presenta un potencial estándar similar al del litio, **Figura 10a**, incluso es menor en solventes orgánicos; y una mayor conductividad iónica en comparación con el litio, haciendo atractivo el desarrollo de baterías de ion potasio (KIBs), como muestra en el incremento en el número de investigaciones de la **Figura 10b** [22, 45, 46].

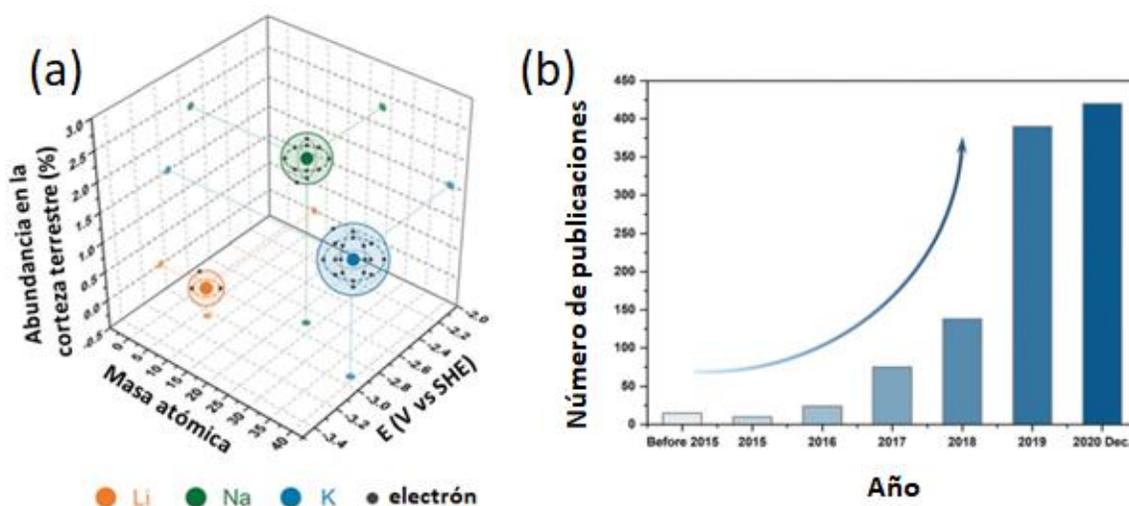


Figura 10. Representación gráfica de: (a) distribución, masa atómica y potencial de reducción para los metales alcalinos Li, Na y K; y (b) número de publicaciones por año en baterías KIBs hasta diciembre de 2020, modificado de la referencia [47].

Por otro lado, es conocido que los óxidos de metales de transición presentan transformaciones de fase, que pueden llegar a ser irreversibles [48, 49]. Además, al poseer un menor tamaño de los canales para la difusión iónica en estas estructuras, se impide la movilidad de los iones K^+ , lo cual ha impulsado el desarrollo de materiales tales como los análogos de azul de Prusia (PBAs) para KIBs [22, 29, 49–51].

1.5 PBAs como materiales para cátodos en KIBs

Los PBAs son estructuras porosas tridimensionales (3D), **Figura 11**, pueden ser representados con la repetición de la cadena básica $M_E-C\equiv N-M_I$ y con la fórmula química $A_x M_E [M_I(CN)_6]_{1-y} \square_y \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 2$; $y \leq 1$). En donde A_x es un metal alcalino (potasio en KIBs), $[M_I(CN)_6]$ es el bloque molecular, n es el número de moléculas de agua en la estructura, \square_y es el número de vacancias (ausencia del bloque molecular), M_E y M_I son dos metales de

transición de ensamble externo e interno, respectivamente. Debido a la interacción de M_E y M_I con el ligando cianuro se establece una configuración de alto espín (M_E^{HS}) y bajo espín (M_I^{LS}), respectivamente [22, 51]. Además, son organizados en octaedros M_EN_6 y M_IC_6 durante la construcción de la estructura 3D del sólido.

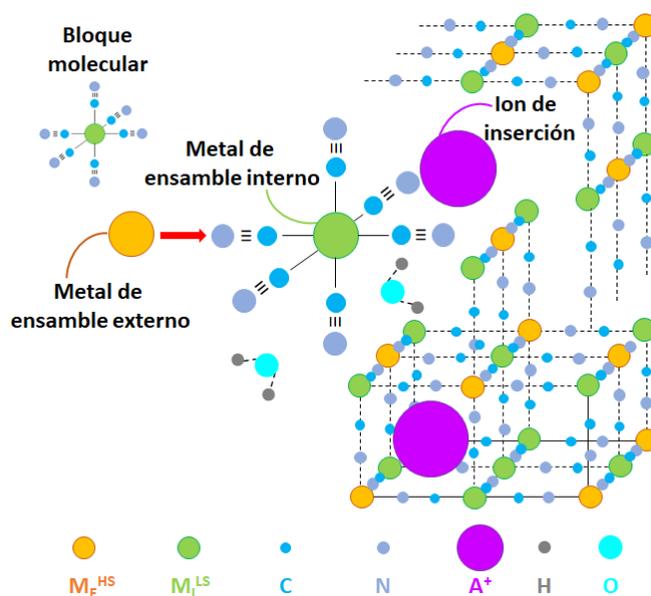


Figura 11. Representación gráfica de la coordinación y configuración alcanzada en los PBAs dependiendo de la deformación del campo cristalino que alcanzan los metales de transición.

Los PBAs han surgido como una alternativa de interés para el desarrollo de KIBs, debido a sus principales ventajas, tales como el bajo costo de las materias primas, rutas de síntesis fáciles, control en la composición y baja toxicidad. Presentan canales con un diámetro aproximado de 3.2 Å y sitios intersticiales con un diámetro aproximado de 4.6 Å [52], como se presenta en la **Figura 12**, para la inserción/extracción de iones de gran tamaño tal como K^+ (1.38 Å) [51, 53]. Por otro lado, el ion K^+ ha permitido que las KIBs alcancen densidades de energía competitivas a las presentadas por las LIBs [51], al modificarse el potencial de celda. Por lo tanto, es de interés conocer cómo se modifica el potencial de celda al modificar el ion de inserción y la composición de los PBAs.

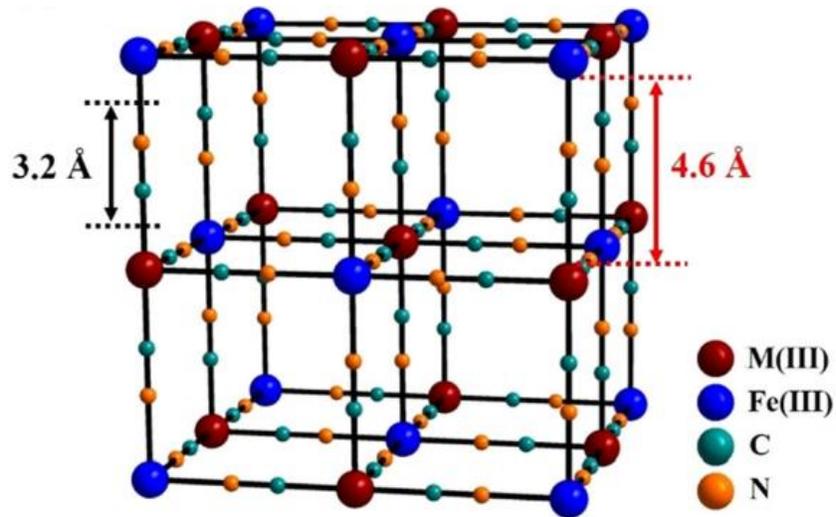


Figura 12. Tamaño de los canales y sitio intersticial para la difusión de los iones de inserción en la estructura de PBAs, modificado de la referencia [52].

1.6 Estudio del potencial de celda en KIBs con cátodos de PBAs

El voltaje o diferencia de potencial eléctrico de una celda, **Figura 13a**, es la diferencia entre el potencial del ánodo y cátodo ($E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$) o en términos electroquímicos, es la diferencia de energía entre μ_a y μ_c [35, 41]. Una estrategia para obtener baterías de alto potencial de celda, es aumentar el potencial del cátodo, es decir disminuir el valor de la energía del potencial químico para este electrodo en las KIBs, **Figura 13b**, obteniéndose una mayor diferencia entre los potenciales químicos [54]. El potencial del cátodo está relacionado con el potencial de intercalación o también conocido como potencial formal (E_f), que establece cuánto trabajo eléctrico puede aportar este electrodo al total de la batería. Es por ello que, el E_f ha sido de interés para el estudio de las baterías y además, puede ser obtenido a través de mediciones electroquímicas [55].

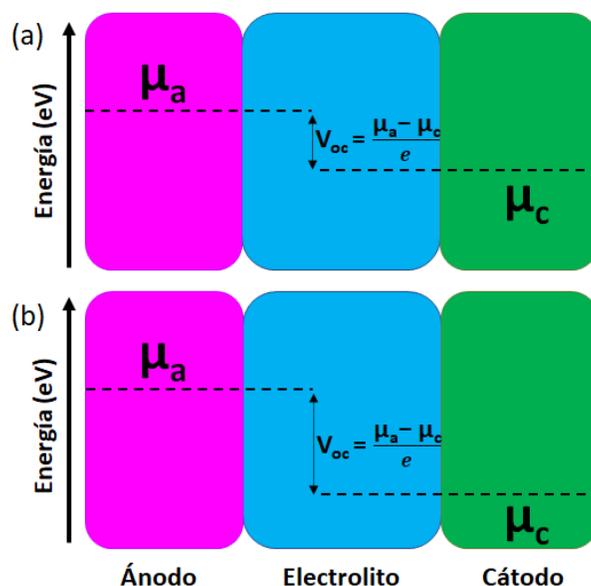


Figura 13. Representación gráfica de: (a) potencial de celda y (b) aumento en el potencial de celda con el cambio en el potencial químico del cátodo.

En este sentido Ellis et al., en 1981 [56], fueron los primeros en estudiar el comportamiento voltamperométrico de azul de Prusia (PB) en electrolitos acuosos con contenidos de iones Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} y NH_4^+ . Los resultados de este trabajo muestran que el tipo de ion de inserción modifica el comportamiento voltamperométrico, relacionado con los potenciales a los que ocurren los procesos redox, y las cinéticas de inserción; es decir, altera la forma de las curvas de oxidación y reducción. Además, fue la primera aproximación que se hizo para establecer el E_f únicamente para la inserción de los iones K^+ (0.195 V vs SCE) en la estructura de PBAs.

Bocarsly et al., en 1982 [57], estudiaron el E_f para la inserción de iones Li^+ , Na^+ y Cs^+ en la estructura de hexacianoferrato de níquel (NiHCF), en electrolitos acuosos (Figura 14). Encontraron que, entre mayor es el radio iónico, mayor es el desplazamiento de E_f hacia potenciales más positivos. En un trabajo posterior del mismo grupo de investigación, se enfocaron en el estudio del efecto del poder de polarización (Φ), es decir la habilidad para modificar la densidad de electrónica de un ion por otro presente en el sólido, y expresado como la relación entre la carga que puede ser transferida con el cuadrado del radio iónico ($\Phi=z/r^2$), sobre el comportamiento de E_f . De esta forma, Sinha et al. (1984) estudiaron el

comportamiento de E_f con los cambios en el poder de polarización del metal de ensamble interno (Φ_{MI}), manteniéndose el mismo M_E [58]. Estos autores establecieron que el E_f para los PBAs se modificó; sin embargo, no fue viable el establecimiento de alguna correlación entre el Φ_{MI} y E_f ; debido posiblemente a las modificaciones que ocasiona cada M_I sobre la densidad electrónica del PBAs.

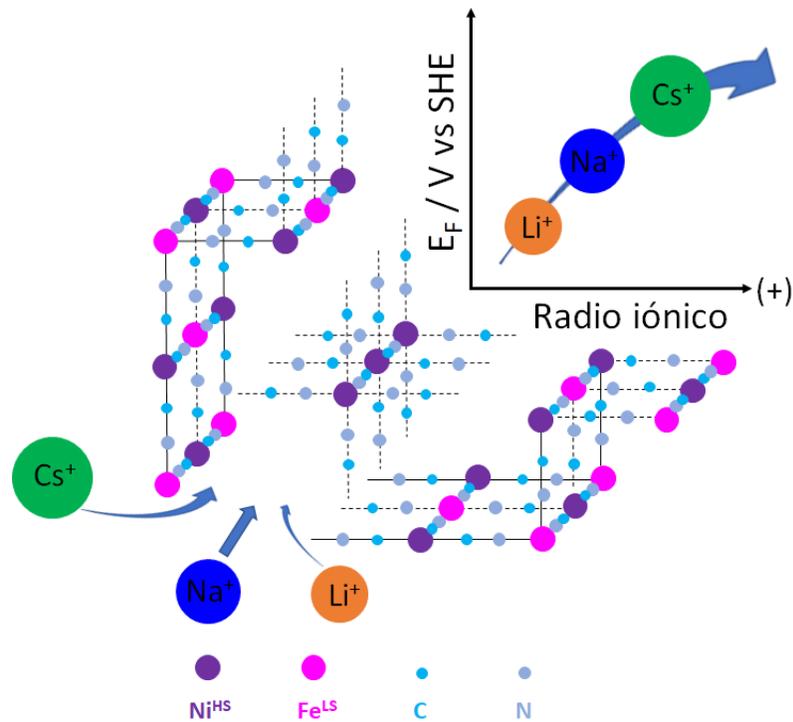


Figura 14. Representación gráfica del efecto del radio iónico sobre el comportamiento del E_f para NiHCF [57].

En otro trabajo realizado por McCarga et al. (1988) estudiaron el E_f para películas de PB cuando iones K^+ , Cs^+ y Rb^+ presentes en electrolitos acuosos son insertados en la estructura del electrodo [59]. Estos autores encontraron que el ion Cs^+ , al tener un tamaño iónico mayor que el ion K^+ , presentaron un desplazamiento de E_f hacia potenciales más positivos, tal comportamiento está relacionado con un valor de entalpía de mezclado negativa para la inserción del ion Cs^+ en la estructura del PB.

Para entender el efecto de Φ_{ME} y Φ_{A^+} sobre E_f , Düssel et al. (1995) estudiaron los hexacianometalatos de hierro, níquel, cobre, cadmio y plata, etiquetados como FeHCF,

NiHCF, CuHCF, CdHCF y AgHCF, respectivamente, en electrolitos acuosos, **Figura 15**, [60]. Con base en los resultados reportados por estos autores, es posible determinar que existe una tendencia entre el Φ_A^+ para Li^+ , Na^+ y K^+ con el E_f , encontrándose que en los casos de CdHCF, AgHCF y CuHCF, al incrementar el Φ_A^+ , se desplaza el E_f hacia valores más positivos. Los PBAs de FeHCF y NiHCF, no presentaron la tendencia anterior. En el caso del NiHCF, el comportamiento es contrario al reportado en el trabajo de Bocarsly et al., [57].

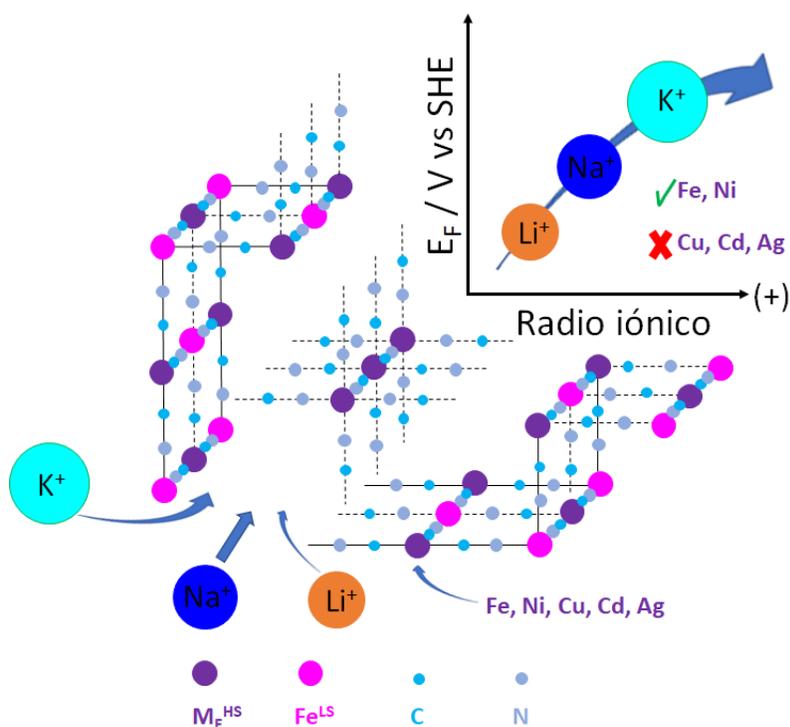


Figura 15. Representación gráfica del efecto del tamaño del ion (radio iónico) sobre el comportamiento del E_f en diferentes PBAs (FeHCF, NiHCF, CuHCF, CdHCF y AgHCF) [60].

Basado en el enfoque propuesto por Düssel et al., el trabajo de Scholz et al. (1996) se centró en estudiar el efecto del Φ_{MI} , Φ_{ME} y Φ_A^+ sobre el E_f , como se muestra en la **Figura 16** [55]. Los datos reportados por los anteriores autores permiten establecer que no existe alguna tendencia entre Φ_{ME} para los PBAs con bloque molecular de $[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sobre el comportamiento observado para el E_f . Por otro lado, se observa que al incrementar Φ_{MI} para los PBAs ($[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), los valores de E_f son desplazados hacia potenciales más positivos. Mientras que, si se omite el comportamiento presentado por el ion de inserción Na^+ , podría decirse que, existe una tendencia entre el Φ_A^+ con el E_f ,

encontrándose que al incrementar Φ_A^+ , los valores de E_f son desplazados hacia potenciales más positivos, cuando se emplea un bloque molecular de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. La propuesta de Scholz et al., permitió determinar que el E_f depende de las contribuciones de las energías libres estándar como se expresa en la siguiente ecuación:

$$\Delta G_s^0 = \Delta G_{aq}^0 + \Delta G_{intr}^0 + \Delta G_{it}^0$$

En donde ΔG_s^0 y ΔG_{aq}^0 es el cambio en la energía libre estándar cuando se lleva a cabo la oxidación electroquímica de $[\text{M}_I(\text{CN})_6]$ en el sólido y en el electrolito, respectivamente, ΔG_{intr}^0 es el cambio en la energía libre estándar cuando M_E es enlazado a $[\text{M}_I(\text{CN})_6]$, y finalmente ΔG_{it}^0 depende de los cambios en la energía libre estándar asociados con el ion de inserción en el electrolito y al interior del sólido.

Cabe resaltar que el trabajo Scholz et al., mencionado con anterioridad, estableció que la energía libre de solvatación juega un rol importante sobre el comportamiento del E_f . Tiempo después, en el trabajo de Soto y Scholz (2002) se estableció que se puede obtener el E_f conociendo los valores de potencial estándar, como también de las constantes de solubilidad de la especie oxidada y reducida de los PBAs [61].

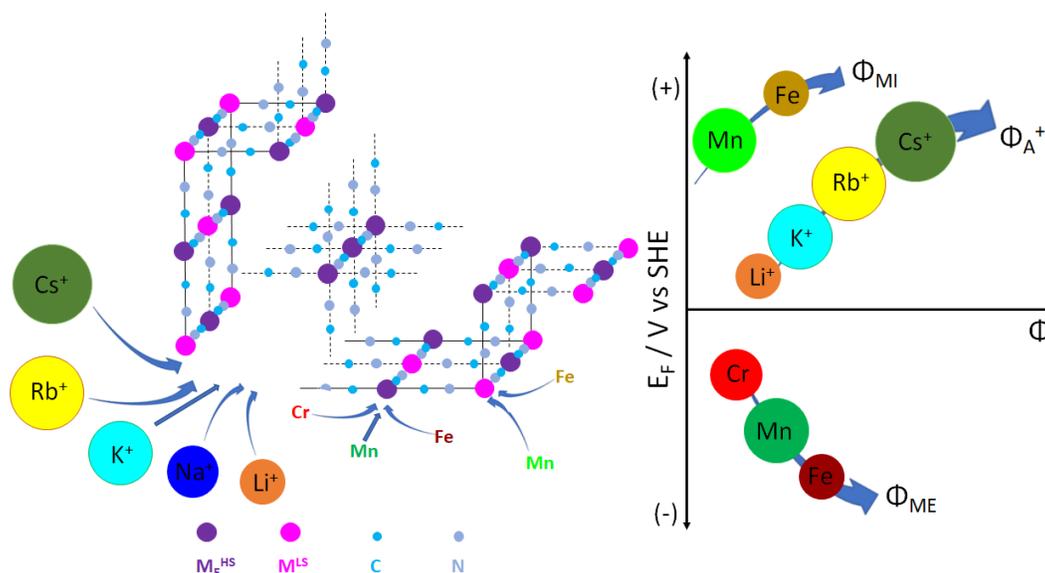


Figura 16. Representación gráfica del efecto del metal alcalino y de los metales de transición sobre el E_f de PBAs [55].

En 2012 Wessells et al., [62], probaron la inserción de Li^+ , Na^+ , K^+ , y NH_4^+ en la estructura de un PBAs de CuHCF, en un electrolito acuoso. Aunque estos autores no estudiaron el E_f , su trabajo permitió corroborar la tendencia obtenida en el trabajo de Ellis et al., [56], encontrando que, al incrementar el tamaño del ion de inserción, se desplaza el E_f hacia potenciales más positivos.

El primer trabajo en donde se estudió el E_f empleándose un electrolito no-acuoso de carbonato de propileno (PC), fue reportado por Li et al., [63], en 2014. El estudio muestra que el ion Na^+ requiere de una mayor energía para su extracción en comparación al ion Li^+ , es decir, el E_f se desplaza hacia valores más positivos de potencial. Posteriormente, en el mismo año, Lee et al., [64], evaluaron la inserción de los iones Li^+ , Na^+ , K^+ en la estructura de NiHCF, usando un electrolito acuoso y otro no acuoso de PC. Los datos mostraron que, en ambos electrolitos de estudio, para un mayor radio iónico, el E_f se desplaza hacia potenciales más positivos.

El efecto de la energía de solvatación propuesto en el trabajo de Scholz et al., puede ser observado en el trabajo desarrollado por Chen et al., en 2015 [65], al estudiar la inserción de Li^+ , Na^+ , K^+ en la estructura de InHCF, en un electrolito acuoso. Aunque estos autores no estudiaron directamente el efecto de la energía de solvatación, puede correlacionarse indirectamente con el efecto observado por ellos de co-inserción de los iones Li^+ y Na^+ con moléculas de agua en la estructura de InHCF. Estos autores, establecieron que la inserción de los iones Li^+ y Na^+ junto a la esfera de solvatación, provoca cambios en el comportamiento del E_f , fenómeno asociado a la energía de hidratación de los iones en el electrolito y en el sólido. En este mismo sentido, Bors et al., en 2018 [66], reportaron la inserción de Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ en la estructura de $\text{VO}_x[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $\text{Cr}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, en un electrolito acuoso. Estos autores encontraron una correlación entre la energía de solvatación y el E_f , en donde al aumentar el tamaño del ion (Rb^+ y Cs^+ con mayor radio iónico) requiriéndose una mayor energía para su solvatación, el E_f es desplazado hacia valores de potencial más positivos.

Finalmente, Tang et al., en 2020 [67], observaron que al emplear una estructura de MnHCF se obtiene un comportamiento diferente del E_f para la inserción de iones Na^+ , en un electrolito de carbonato de etileno (EC) más carbonato de dietilo (DEC), en comparación con los resultados de Li et al., [63] y Lee et al., [64]. Estos últimos autores, reportaron que el E_f para Na^+ se desplaza hacia potenciales más positivos, mientras que, Tang et al., encontraron que se desplaza en la dirección contraria, es decir hacia potenciales menos positivos.

Debido a la diferencia en los electrolitos orgánicos empleados para el estudio del E_f en PBAs y atendiendo a los diferentes trabajos en donde se estableció el impacto de la energía de solvatación sobre el E_f , es pertinente desarrollar un estudio en donde se emplee un mismo electrolito para desarrollar una adecuada comparación entre los diferentes PBAs. Además, también es necesario estudiar el E_f de nuevos materiales para cátodos, permitiendo ampliar el número de reportes que ayuden a abordar el comportamiento del E_f de los PBAs en dispositivos tales como las baterías de ion potasio.

1.7 Nuevos cátodos para KIBs mediante implementación de la sustitución iónica

Los PBAs de MnHCF y FeHCF son los dos materiales más investigados para cátodos debido a que presentan las más altas capacidades específicas entre los diferentes PBAs, debido a que pueden llegar a presentar la inserción hasta de dos iones alcalinos por fórmula química [68, 69]. La presencia de vacancias, es decir, ausencia del bloque molecular en el sólido (**Figura 17a**); así como, la presencia de agua intersticial y coordinada, presentes en los sitios intersticiales y las vacancias, respectivamente (**Figura 17b**), provocan inestabilidad durante el ciclado (**Figura 17c**) [70, 71]. Una forma de mejorar la estabilidad de la estructura es el empleo de la sustitución iónica, la cual consiste en reemplazar una parte del metal de ensamble (**Figura 17d**), que generalmente adquiere una configuración de alto espín (HS), durante el crecimiento de los PBAs [53].

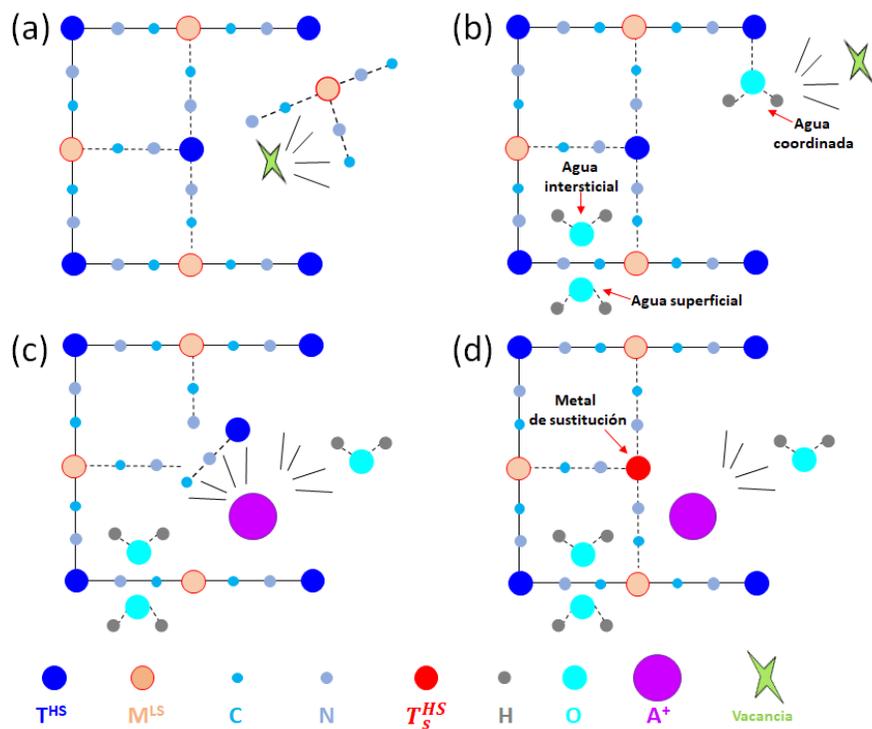


Figura 17. Representación gráfica de: (a) generación de vacancias, (b) tipos de agua en los PBAs y posiciones que ocupan en la estructura, (c) daño estructural durante el ciclado por la presencia de vacancias y agua (intersticial y coordinada); y (d) estabilidad al ciclado al emplear el método de sustitución iónica.

El primer trabajo en línea con la sustitución iónica fue reportado en 2013 por Okubo et al., [72], en donde sustituyeron 50 % de los centros Mn^{HS} con centros de Cu^{HS} en MnHCF, **Figura 18**, para su aplicación en LIBs. El comportamiento electroquímico de CuMnHCF en un electrolito de mezcla de carbonatos (EC/DEC), permitió establecer que el reemplazo de los centros de Mn^{HS} con centros Cu^{HS}, mejoran la estabilidad del ciclado de los cátodos de estudio. En línea con el trabajo anterior, Wang et al., [73], en 2019, emplearon el reemplazo de centros Fe^{HS} con centros Cu^{HS} en FeHCF, obteniéndose CuFeHCF, para su aplicación como cátodo en baterías de ion sodio (SIBs). La presencia del cobre en la estructura de FeHCF, mejora la ciclabilidad de los cátodos en presencia de un electrolito de EC/DEC.

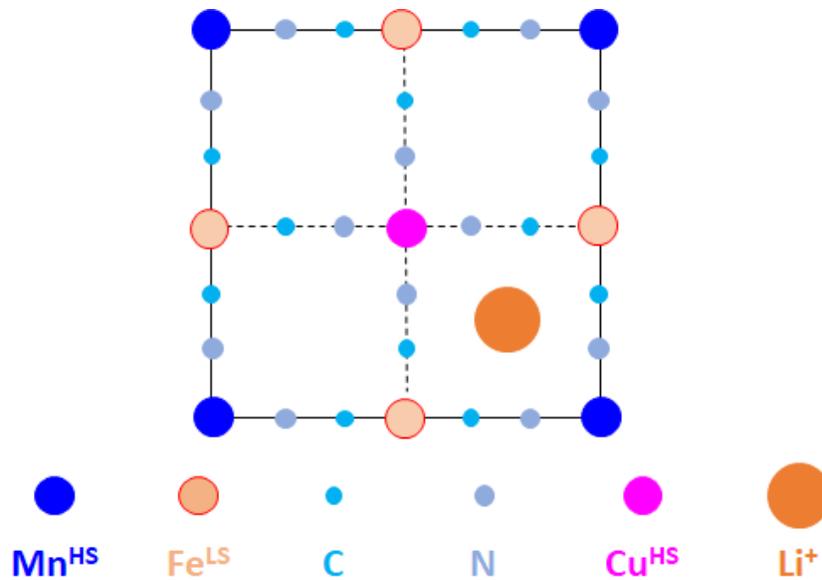


Figura 18. Representación gráfica para el trabajo de Okubo et al., [72], basado en la sustitución de centros Mn^{HS} con Cu^{HS} en $MnHCF$, para su aplicación en LIBs.

Otro metal de transición que fue atractivo para las investigaciones relacionadas con la sustitución iónica corresponde al cobalto. En 2016 Pasta et al., [74], desarrollaron cátodos de $CoMnHCF$ para baterías SIBs, en donde sustituyeron centros Mn^{HS} con Co^{HS} (Figura 19). Estos autores, estudiaron el comportamiento electroquímico de cátodos de $CoMnHCF$ modificados con 25, 50 y 75 % de Co^{HS} , en un electrolito acuoso. En este trabajo, observaron que, dependiendo del contenido de cobalto, se modifica la cinética de inserción de los iones Na^+ en la estructura de $CoMnHCF$. Además, los centros Co^{HS} brindan estabilidad estructural. En línea con el anterior trabajo, en el mismo año, Jiang et al., [75], utilizaron la sustitución de Mn^{HS} con 5, 10 y 20 % de Co^{HS} en $MnHCF$, encontrando que el mejor comportamiento electroquímico en un electrolito de EC/DEC, se obtiene para un 10 % de Co^{HS} en la estructura; este porcentaje, brinda a los cátodos de $CoMnHCF$, una mejor conductividad electrónica y una mayor estabilidad durante el ciclado de baterías SIBs. Este comportamiento fue similar al observado por Oliver et al., [76], en donde la inserción de un 55 % de cobalto en la estructura de $MnHCF$, permite que cátodos de $CoMnHCF$ presenten una mejor capacidad específica para varios ciclos de carga-descarga en un electrolito de carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etilo (EC), para aplicaciones en SIBs. Lo

anterior se debe al mejoramiento del carácter covalente del enlace Mn-N, que facilita la transferencia de carga.

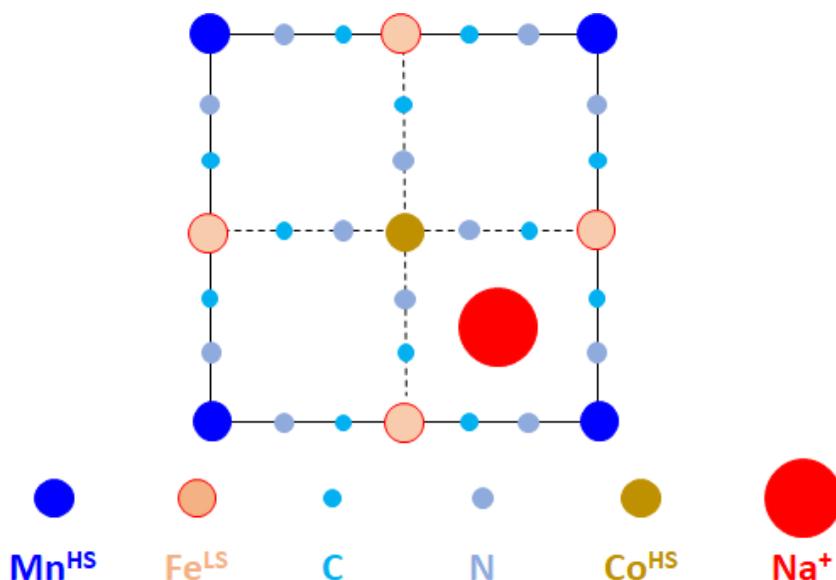


Figura 19. Representación gráfica para el trabajo de Pasta et al., [74], basado en la sustitución de centros Mn^{HS} con Co^{HS} en MnHCF, para su aplicación en SIBs.

Por otro lado, uno de los metales de transición más empleados en sustitución iónica es el níquel. El primer trabajo reportado en donde se empleó la sustitución iónica con níquel, fue desarrollado en 2014 por Yang et al., [77], donde estos autores modificaron centros Fe^{HS} con centros Ni^{HS} en MnHCF (**Figura 20**), obteniéndose cátodos de NiMnHCF para aplicación en baterías SIBs. La evaluación electroquímica en un electrolito de EC/DMC, permitió establecer que los centros Ni^{HS} brindan estabilidad durante el ciclado de los cátodos de NiMnHCF. Posteriormente, Yu et al., en 2015 [78], sustituyeron los centros Fe^{HS} con Ni^{HS} en la estructura de FeHCF, obteniendo cátodos de NiFeHCF. Estos autores encontraron que una sustitución iónica del 20 % mejora la estabilidad estructural y reversibilidad de cátodos de NiFeHCF en un electrolito de EC/DEC.

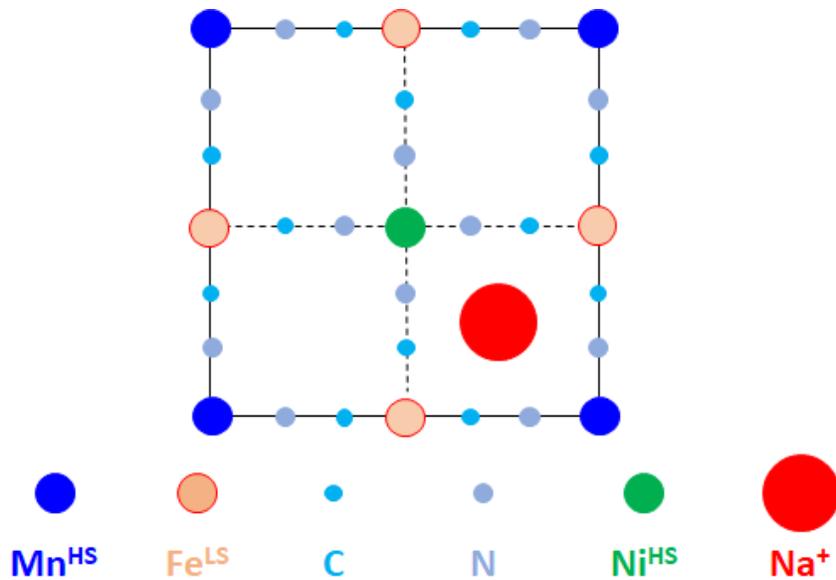


Figura 20. Representación gráfica del trabajo de Yan et al., [77] basado en la sustitución de centros Mn^{HS} con Ni^{HS} en $MnHCF$, para su aplicación en baterías SIBs.

Otro trabajo de sustitución con níquel fue desarrollado por Fu et al., en 2017 [79], quienes encontraron que, modificando entre 1 a 5 % los centros de Fe^{HS} con centros Ni^{HS} , los cátodos de $NiFeHCF$ presentan un mejor comportamiento electroquímico, siendo el mejor el cátodo con una sustitución de 5 %. Este porcentaje permite que los cátodos alcancen una estabilidad sobresaliente al ciclado, como también mayores valores de capacidad específica, debido Φ_{ME} de los centros Ni^{HS} , los cuales modifican la densidad electrónica alrededor de los centros Fe^{LS} , mejorando los procesos de transferencia de carga. Este mismo comportamiento fue observado por Huang et al., en 2019 [80], en donde encontraron que igualmente un 5% de níquel en la estructura de $FeHCF$, mejora la estabilidad al ciclado y proporciona mayores capacidades específicas para las diferentes densidades de carga aplicadas, empleándose electrolitos de EC/DEC para KIBs.

Otra estrategia, adicional a la sustitución con solo un metal de transición, consiste en la sustitución de los centros de alto espín en las estructuras de los PBAs con múltiples metales de transición. Uno de los pocos trabajos empleando esta ruta fue reportado por Xie et al., en 2019 [81], quienes sustituyeron parte del hierro enlazado externamente con un 15 % de manganeso, 15 % de cobalto y 10 % de níquel en una estructura de $FeHCF$ (**Figura 21**),

obteniendo cátodos de MnCoNiFeHCF para ser usados en SIBs. El comportamiento electroquímico de estos cátodos en un electrolito de EC/DEC, reveló que la inserción de Mn, Co y Ni en FeHCF, mejora la estabilidad de la estructura durante el ciclado.

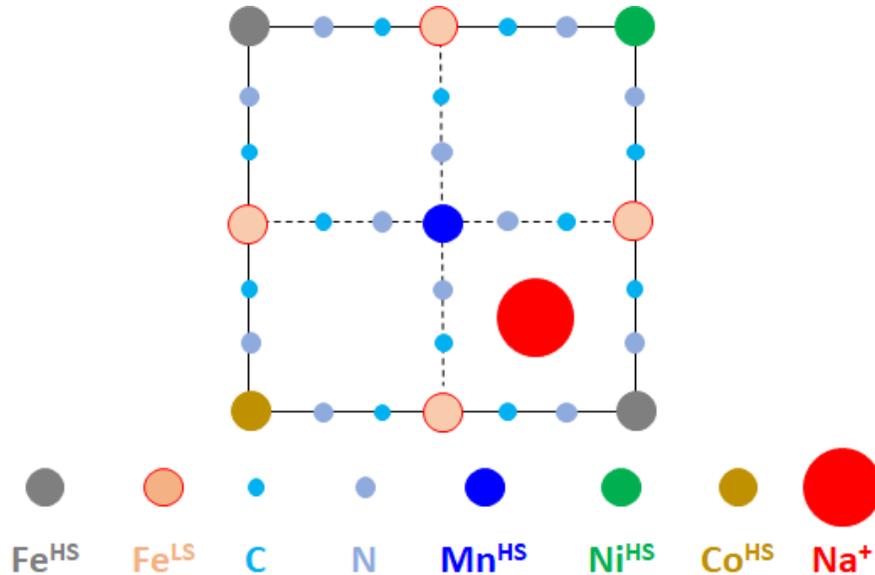


Figura 21. Representación gráfica del trabajo de Xie et al., [81], basado en la sustitución de centros Fe^{HS} con Mn^{HS}, Co^{HS} y Ni^{HS} en FeHCF, para su aplicación en SIBs.

A pesar de que las investigaciones basadas en la sustitución como una estrategia de mejoramiento de cátodos en baterías de ion alcalino han ido en aumento en los últimos años, aun es escasa la información para entender varios parámetros operacionales de éstas, tales como capacidad específica, retención de la capacidad, eficiencia coulombica, entre otras. Lo que sumado a la diferencia entre los electrolitos empleados en los distintos ensayos y a la menor investigación en su aplicación en KIBs, abren una oportunidad de investigación, en donde se indague dilucidar el comportamiento de cátodos con sustitución iónica, para aumentar el rendimiento de las baterías. Además, es de interés estudiar la modulación de los elementos de sustitución iónica que permita potencializar el comportamiento electroquímico de cátodos para KIBs.

1.8 Hipótesis

A pesar de que existen diferentes estudios sobre el efecto del metal ensamble en PBAs y su comportamiento en baterías de ion alcalino, poco se conoce del efecto del poder de polarización del metal de ensamble y la presencia de agua en la estructura de los PBAs sobre el comportamiento electroquímico en baterías de ion potasio. Por estas razones, se propone que:

La modulación del metal externo en los PBAS, implícitamente relacionado con su poder de polarización, puede servir como una ruta para entender su comportamiento electroquímico como cátodos en baterías de ion potasio. En donde, el estudio detallado de su influencia sobre el potencial formal, la capacidad específica y la estabilidad al ciclado, sirva como una estrategia para el diseño de nuevos materiales para baterías de ion potasio.

1.9 Objetivos

1.9.1 Objetivo general

Evaluar el efecto del metal de ensamble externo sobre el comportamiento electroquímico de PBAs para baterías de intercalación de ion potasio.

1.9.2 Objetivos específicos

- Estudiar el efecto del metal externo, tal como Cu, Ni e In, sobre el comportamiento del potencial formal de PBAs en electrolitos no-acuosos de mezclas de carbonatos (EC/DEC y EC/DEC/DMC) para baterías de ion potasio.
- Estudiar el efecto de la sustitución múltiple del metal externo (Mn, Co, Ni y Cu) en la estructura PBAs, sobre el comportamiento electroquímico para su aplicación en baterías de ion potasio.

CAPÍTULO 2

Estudio del efecto del metal de ensamble en la estructura de análogos de azul de Prusia sobre el potencial de inserción de iones K^+

Resumen

El presente capítulo se centra en el estudio de E_f , el cual está relacionado con el trabajo eléctrico o energía necesaria para insertar iones K^+ y cambiar los estados de oxidación de los centros redox en la estructura de análogos de Azul de Prusia (PBAs). Los cátodos estudiados como modelo fueron InHCF, CuHCF y NiHCF, los cuales presentan ambientes químicos diferentes cuando los iones K^+ son insertados [65], [82-83]. Pese a que existen informes sobre el estudio de E_f para PBAs [64-65, 82], la diferencia entre las condiciones de ensayo, como el tipo de electrolito, hace difícil la comparación de los efectos que tiene cada tipo de PBAs sobre el E_f . Por lo tanto, para tener un control y una mejor comparación de los tres PBAs de estudio, estos fueron ensayados empleando un mismo electrolito.

El E_f fue estudiado a través de diferentes enfoques propuestos en la literatura, en el primero de ellos [84], se tienen en consideración tanto las contribuciones de las interacciones ion-estructura (K^+ -PBAs) como de las interacciones ion-ion (K^+ - K^+). Mientras que, en el segundo enfoque se establece el efecto de la naturaleza del electrolito sobre E_f [55, 61].

Las caracterizaciones detalladas electroquímica y estructural muestran de forma general que el Φ_{ME} y el tamaño del ion para In^{3+} , Cu^{2+} o Ni^{2+} , determinan el comportamiento mostrado por: i) el modo de vibración asociado con el enlace para ligando cianuro, ii) en la cinética del proceso de inserción, expresada como la separación de pico (ΔE_p) y iii) el comportamiento del E_f . Además, tienen efectos sobre el parámetro de red, es decir, en los cambios de la celda unitaria al modificar el Φ_{ME} . Los resultados aquí mostrados además sugieren que la interacción entre los iones con la estructura y entre sí mismos, K^+ -PBAs y K^+ - K^+ , respectivamente, pueden provocar asimetría sobre la vibración de enlace del ligando

cianuro, condición que no puede ser analizada a través de mediciones de difracción de rayos-X (DRX).

Si bien las interacciones ion-estructura para los iones K^+ son menores en comparación con las que pueden experimentar los iones Li^+ , debido a las diferencias en Φ_A^+ , cuando los iones K^+ son insertados, estos provocan modificaciones en los niveles de energía t_{2g} (asociados con los orbitales d del Fe) y en el nivel de Fermi, que inducen desplazamientos del E_f hacia altos potenciales. Mientras que, posiblemente las interacciones K^+-K^+ , tienen efecto sobre el comportamiento de la vibración de enlace para el ligando cianuro, como se discutirá más adelante.

Finalmente, a diferencia de lo reportado en la literatura acerca del impacto de la naturaleza del electrolito sobre E_f , los resultados aquí mostrados indican que éste no se modifica con el cambio de electrolito de ensayo. Mientras que, sí se establecieron diferencias significativas en las cinéticas de inserción de iones K^+ al cambiar el tipo de electrolito.

2.1 Metodología

2.1.1 Síntesis

La síntesis de InHCF, CuHCF y NiHCF fue llevada a cabo a través del método simple de coprecipitación, con algunas modificaciones respecto a lo reportado en la literatura [64-65, 82]. Primero, para la formación de cada PBA, se prepararon 100 mL de una solución etiquetada como A. Para ello, se usaron 0.009 M $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 0.02 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0.02 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, para el crecimiento de InHCF, se prepararon 100 mL de una solución de 0.009 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, la cual fue empleada como bloque molecular. Mientras que, el bloque molecular de CuHCF y NiHCF fue obtenido a partir de 100 mL de una solución 0.02 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Todas las anteriores soluciones fueron etiquetadas como soluciones B. Para todos los casos se empleó en una relación molar 1:1 M_E : bloque molecular. Entonces, las soluciones A fueron agregadas gota a gota a las soluciones B bajo agitación constante por 12 h. Los precipitados resultantes fueron lavados varias veces con agua desionizada en una centrifuga a 8000 rpm. Finalmente fueron secados a temperatura constante de 60 °C por 12 h.

2.1.2 Caracterización estructural

La estructura cristalina de InHCF, CuHCF y NiHCF fue caracterizada a través de mediciones DRX; en un difractómetro Bruker D8 Advance usando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), y un tamaño de paso 2θ 0.020415° con 38.4 s por punto, en el intervalo 2θ de 5° a 70° a temperatura ambiente. El contenido de agua en la estructura y la estabilidad térmica fueron determinadas por análisis termogravimétrico (TGA), usando un equipo Q500HR-TA-instruments en una atmósfera de nitrógeno, a partir de la temperatura ambiente hasta 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Los modos de vibración para los diferentes enlaces en cada estructura de PBAs fueron determinados por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), usando un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR, para el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . La composición química de InHCF fue

determinada a través de mediciones de análisis elemental empleando un Analizador Elemental Perkin Elmer PE2400 y mediciones de espectroscopía de emisión atómica (MP-AES) fueron conducidas en un MP-AES Instruments.

2.1.3 Caracterización electroquímica

Los diferentes cátodos de estudio fueron preparados mezclando material activo (InHCF, CuHCF y NiHCF, 70 % en peso), fluoruro de polivinilideno (PDVF, 10 % en peso) como agente aglomerante, carbón súper P (SP, 20 % en peso) como aditivo conductor, en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. Las pinturas fueron depositadas sobre colectores de corriente de aluminio, usándose el método de doctor Blade como forma de depósito; entonces, los cátodos fueron secados a 80 °C en vacío. Los ensayos electroquímicos fueron llevados a cabo en celdas tipo combi ECC-std (EL-CELL) con una configuración de 2 electrodos, ensambladas en una caja de guantes (MBraun®), con concentraciones de agua y oxígeno por debajo de 0.5 ppm. Discos de potasio metálico fueron usados como referencia y contraelectrodos, mientras que los cátodos previamente mencionados fueron usados como electrodos de trabajo. Los disolventes carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC) y carbonato de dimetilo (DMC) fueron usados para preparar los dos electrolitos empleados en los ensayos electroquímicos. El primer electrolito correspondió a una mezcla de 1 M KPF_6 en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC; mientras que, el segundo, corresponde a una mezcla de 1 M KPF_6 en 1:1 (% v/v) EC: DEC. Las curvas galvanostáticas de carga/descarga (GCD) fueron obtenidas usando un potencióstato Bio-logic VMP3. Los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, usando una densidad de corriente para alcanzar las velocidades de C/10, C/2 y 1C, en una ventana de potencial entre 2.0 y 4.2 V vs K^+/K^0 . Las curvas de voltamperometría cíclica (VC) fueron obtenidas en la misma ventana de potencial de las curvas GCD, a una velocidad de 0.1 mVs⁻¹.

2.2 Resultados

2.2.1 Caracterización estructural

La composición sólo se obtuvo para InHCF a través de mediciones de análisis elemental y MP-AES, estableciéndose la fórmula química $K_{0.43}In^{3+}[Fe^{II}_{0.43}Fe^{III}_{0.57}(CN)_6]$. El interés de la composición de InHCF sobre las correspondientes a CuHCF y NiHCF, obedece al hecho que debido a las sales de partida y la estequiometría empleada para la síntesis de InHCF, se esperaría la formación de una estructura vacía, es decir sin ion de inserción en su interior. Mientras que, debido a las condiciones empleadas en CuHCF y NiHCF, se esperaría una estructura con presencia de ion de inserción, llegándose a alcanzar como máximo dos moles de ion de inserción por fórmula química en tales PBAs. Una estructura cristalina sin ion de inserción es atractiva desde el hecho que no se impondría por defecto la interacción entre el ion de inserción y la estructura durante la síntesis, sino que, por el contrario, tales interacciones serían inducidas durante los ensayos electroquímicos. De esta manera, se permitiría diferenciar el comportamiento respecto a las interacciones ion-estructura de PBAs con y sin ion de inserción. Sin embargo, los resultados para InHCF muestran que durante su crecimiento, resumido en la **Figura 22**, hay la reducción parcial del bloque molecular, pasando de $In[Fe^{III}(CN)_6]$ a $K_{0.43}In[Fe^{II}_{0.43}Fe^{III}_{0.57}(CN)_6]$, obteniéndose una estructura parcialmente ocupada con iones K^+ .

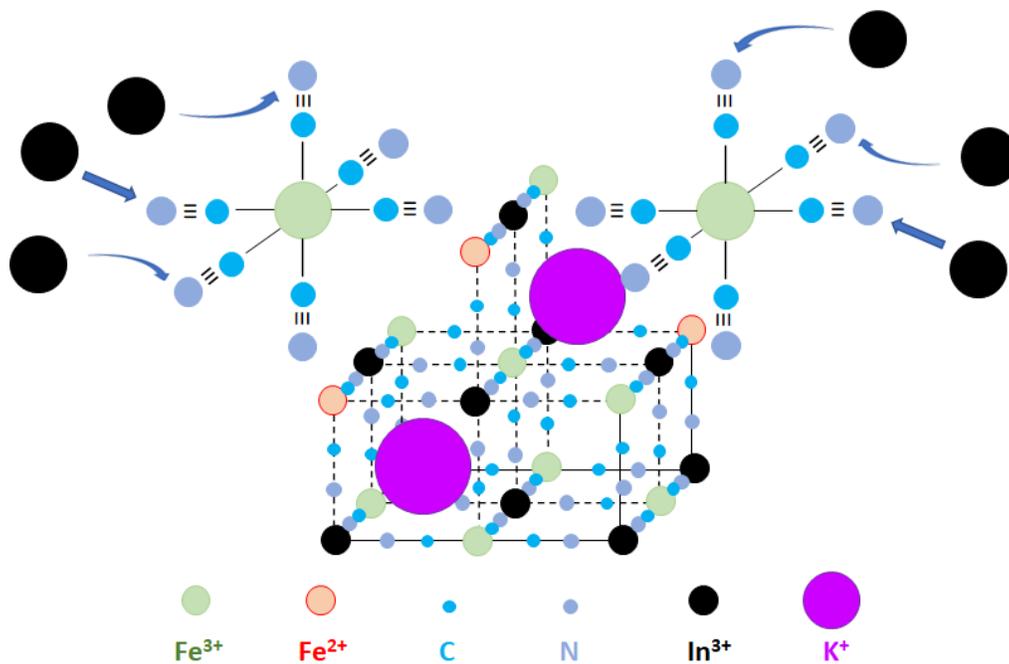


Figura 22. Representación gráfica para la formación de InHCF, en donde durante su crecimiento hay la inserción parcial de iones K⁺ y la reducción de una parte de los iones Fe (II) en el bloque molecular.

Respecto a la caracterización por DRX, los patrones de difracción de rayos-X de la **Figura 23a** para InHCF, CuHCF y NiHCF estudiados en este capítulo, indican que los materiales obtenidos presentan la misma fase cristalina, cúbica centrada en las caras (fcc), con grupo espacial Fm3m, de acuerdo con reportes en la literatura para esta fase cristalina [82, 85-86]. En la estructura cúbica obtenida para los tres PBAs, los átomos de Fe son coordinados con seis ligandos cianuro a través de los átomos de carbono, alcanzando una coordinación octaédrica como la presentada en la **Figura 23b**. Mientras que, los átomos de In, Cu y Ni son coordinados a seis ligandos cianuro a través de los átomos de nitrógeno [65, 82]. Con base en trabajos reportados en la literatura, es conocido que la estructura cúbica (**Figura 23c**), a diferencia de las fases distorsionadas tales como monoclinica o romboédrica (**Figura 23d**), presenta un mayor contenido de vacancias y agua en la estructura y una menor presencia de ion de inserción al interior de la estructura [70, 87].

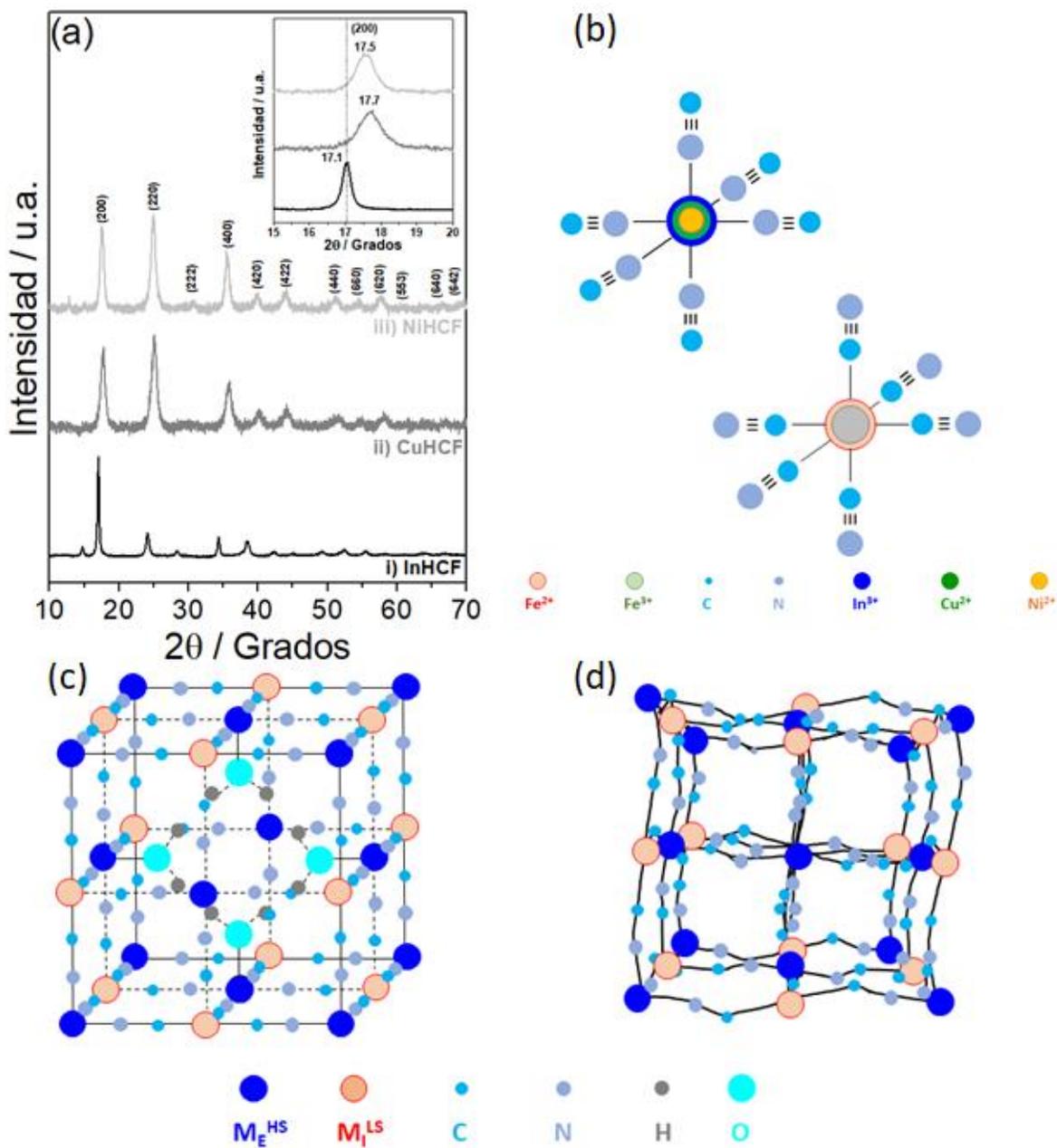


Figura 23. Caracterización estructural de los compuestos sintetizados en este trabajo: (a) patrones de difracción de rayos-X para polvos de i) InHCF, ii) CuHCF y iii) NiHCF, amplificación sobre el pico principal para el plano (200) mostrada en el inserto de la figura. Representación gráfica para: (b) coordinación octaédrica para M_E y M_I , (c) estructura cristalina con presencia de agua dentro de la red (formación de vacancia); y (d) distorsión provocada por la inserción de altos contenidos de ion alcalino.

Además, los patrones de difracción de rayos-X revelan que no se presentan picos relacionados con la formación de fases secundarias. Mientras que, si se evidenciaron desplazamientos para la mayoría de los picos de difracción hacia mayores ángulos; particularmente para la difracción 2θ presente en 17° , como se muestra en el inserto de la **Figura 23a** y en la **Tabla 1**. Los resultados indican que se alcanzaron desplazamientos de $+0.6^\circ$ y $+0.4^\circ$ para CuHCF y NiHCF, respectivamente, en comparación con la señal del pico de difracción principal para InHCF. Además, se observa el InHCF presenta picos de difracción más definidos en comparación con CuHCF y NiHCF, es decir, son más estrechos y de mayor intensidad, indicando una mayor cristalinidad para este tipo de PBAs.

Tabla 1. Posición del ángulo 2θ para el plano (200) en los patrones de difracción de rayos-X para CuHCF, NiHCF e InHCF. Los desplazamientos en ángulo 2θ para el plano (200) para CuHCF y NiHCF fueron establecidos en comparación con InHCF.

PBAs	Ángulo 2θ para el plano (200) / °	Desplazamiento del Plano (200) / °
CuHCF	17.5	+0.6
NiHCF	17.7	+0.4
InHCF	17.1	

Los parámetros de celda fueron calculados empleando los patrones de difracción de rayos-X presentados en la **Figura 23a**, estableciéndose los valores de 10.09 \AA , 10.20 \AA y 10.53 \AA , para CuHCF, NiHCF e InHCF, respectivamente. Evidentemente, con base en el parámetro de celda unitaria, se deduce que en el caso de CuHCF y NiHCF estas son de menor tamaño en comparación con el InHCF.

Existe una controversia en la literatura sobre el efecto del tamaño del M_E sobre el tamaño de la celda unitaria. En algunos casos se observó que, a menor radio iónico o radio de Shannon para el metal de ensamble, es menor el tamaño de la celda unitaria. Mientras que, en otros casos ocurre el fenómeno contrario. Lo anterior puede estar asociado a las diferencias en las rutas de síntesis empleadas [73, 78, 83]. Mientras que, en el presente

trabajo, se determinó que los iones de M_E con menor radio de Shannon y a su vez un menor Φ_{ME} , como Cu^{2+} y Ni^{2+} en comparación con In^{3+} , forman menores tamaños de la celda unitaria, ver **Tabla 3**. Este fenómeno es más notable en CuHCF, lo cual concuerda con lo establecido para compuestos de coordinación basados en cobre, en donde se presenta la distorsión Jahn-Teller para una coordinación octaédrica [88]. Lo anterior modifica la ocupación de los niveles de energía e_g , conduciendo a variaciones en los parámetros de red y en las distancias de enlace [89].

Tabla 2. Valores para el radio de Shannon y Φ_{ME} obtenidos de las referencias [90-91]. Mientras que, los valores para el parámetro de celda fueron obtenidos de las mediciones de difracción de rayos-X para CuHCF, NiHCF e InHCF.

PBA	Ion del metal de ensamble	Radio de Shannon (r) / Å	Poder de polarización ($\Phi_{ME}=Z/r^2$)	Parámetro de celda (a) / Å
CuHCF	Cu^{2+}	0.73	3.75	10.09
NiHCF	Ni^{2+}	0.69	4.20	10.20
InHCF	In^{3+}	0.80	4.70	10.53

Los resultados de DRX de la **Figura 23a** fueron empleados para determinar el tamaño de los canales en la dirección [100], por donde difunden los iones de inserción en la estructura. Los resultados mostraron que CuHCF, NiHCF e InHCF presentaron diámetros internos para la cavidad de 5.0 Å, 5.1 Å y 5.3 Å, respectivamente. El mayor tamaño para la cavidad se observó en InHCF en comparación con CuHCF y NiHCF. Tales canales son apropiados para la difusión de iones de gran tamaño como K^+ , e incluso podrían permitir la inserción de iones con mayor radio de Stokes, es decir con mayor radio del ion cuando se encuentra rodeado por moléculas de solvente, tal como Mg^{2+} y Al^{3+} , ver **Figura 24**, como ha sido propuesto en la literatura [92-93].

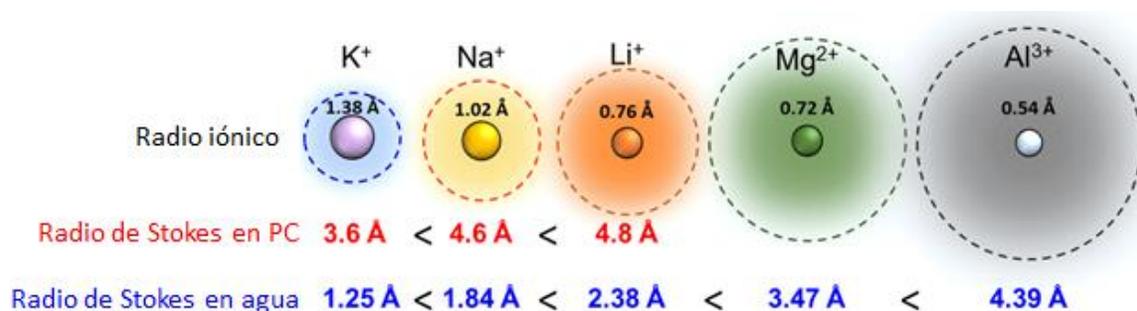


Figura 24. Representación gráfica para el tamaño de los iones alcalinos sin y con esfera de solvatación en diferentes electrolitos, no-acuosos de polycarbonato (PC) y acuoso (agua), modificado de la referencia [14].

Al igual que la estructura cristalina es una huella característica para evidenciar la formación del PBA, los modos vibracionales pueden ser empleados para este mismo objetivo. En el espectro de infrarrojo de la **Figura 25a**, se presentan los modos de vibración para el bloque molecular de partida, $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ (curva i), en donde la señal en 2023 cm^{-1} corresponde a la banda asociada con la vibración de estiramiento del enlace $Fe(II)-C\equiv N$. Mientras que, los modos de vibración en 582 cm^{-1} y 513 cm^{-1} , están asociados con la vibración de flexión para el enlace $Fe-C$, y con la vibración de estiramiento para el enlace $Fe(II)-CN$, respectivamente [94]. Cuando los iones del metal externo Cu^{2+} (curva ii) o Ni^{2+} (curva iii) son ensamblados al bloque molecular, **Figura 25a**, la vibración de enlace de estiramiento para el ligando cianuro es desplazada hacia mayor número de onda, aproximadamente $+49\text{ cm}^{-1}$ y $+63\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Tal desplazamiento presenta una dependencia con el Φ_{ME} , encontrándose que, el ion Ni^{2+} (NiHCF) el cual presenta un mayor Φ_{ME} en comparación con el ion Cu^{2+} (CuHCF), **ver Tabla 3**, es el ion que presenta un mayor desplazamiento.

Por otro lado, al cambiar el estado de oxidación del hierro en el bloque molecular de partida, $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ (**Figura 25b iv**), se observa que la vibración de estiramiento para el enlace del ligando cianuro se desplaza a mayor número de onda en comparación con la sal del bloque de $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ (**Figura 25a i**). Además, cuando los iones de indio son ensamblados al bloque molecular de $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ (**Figura 25b v**), para formar el enlace $Fe-CN-In$, debido Φ_{ME} del indio (**Tabla 3**), la vibración de enlace para el ligando cianuro es desplazada $+70\text{ cm}^{-1}$, correspondiendo a un mayor desplazamiento, que el mostrado por los metales de transición Cu^{2+} y Ni^{2+} (**Figura 25a ii y iii**). Adicionalmente, las condiciones de síntesis sugieren que en

el caso de InHCF hay una reducción parcial de los centros de hierro del bloque molecular, de la forma Fe (III) a Fe (II), evidenciándose como dos modos de vibración en 2186 cm^{-1} y 2090 cm^{-1} para el enlace Fe (III)-CN y Fe (II)-CN, respectivamente. Comportamiento similar al informado en otros trabajos de PBAs [94-95], indicando que durante la formación de InHCF hay una inserción parcial de iones K^+ para compensar la carga, cumpliéndose el principio de electroneutralidad. Lo anterior concuerda con los resultados obtenidos para la composición química de InHCF, en donde se concluyó que la estructura corresponde a una parcialmente poblada con iones de inserción K^+ .

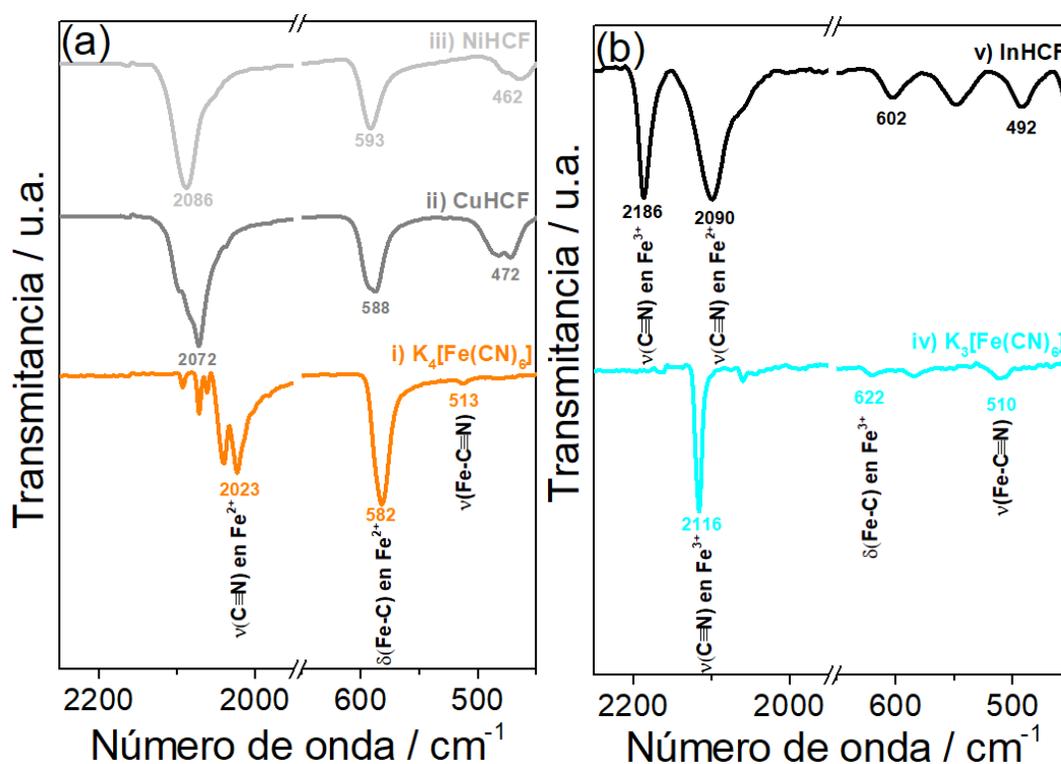


Figura 25. (a) Espectros de infrarrojo para: (i) sal de ferrocianuro de potasio $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, (ii) CuHCF) y (iii) NiHCF, y (b) espectros de infrarrojo para: (iv) sal de ferricianuro de potasio $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ y (v) InHCF. En donde se muestra el modo de vibración para el enlace $\text{C}\equiv\text{N}$, Fe-C y $\text{Fe-C}\equiv\text{N}$.

Para entender el efecto de la interacción de los iones K^+ con las diferentes estructuras de PBAs y evitar el enmascaramiento de estas interacciones, durante la caracterización electroquímica, las moléculas de agua al interior de los materiales son removidas previamente mediante tratamiento térmico. Debido a la velocidad de crecimiento de los

cristales de PBAs, se pueden presentar altos contenidos de agua en la fase cristalina cúbica [70, 87]. La temperatura de tratamiento para la remoción de moléculas de agua intersticial y superficial en la estructura fue seleccionada a partir del análisis TGA. En La **Figura 26**, se muestra la pérdida de peso para InHCF relacionada con la remoción de moléculas de agua intersticial y superficial; con base en el termograma, el tratamiento térmico se llevó a cabo a una temperatura de 125 °C durante dos horas en una atmósfera de nitrógeno. Cabe resaltar que la degradación de PBAs ocurre a temperaturas superiores a 250 °C [69].

Los polvos de InHCF tratados térmicamente revelaron que el contenido de agua, tanto superficial como el intersticial disminuyen; en especial el agua intersticial, el cual cambia de 2.49 % (**Figura 26 i**) a 0.5 % (**Figura 26 ii**), asegurándose una menor presencia de este tipo de agua al interior de la estructura; por lo tanto, la temperatura mencionada fue utilizada para eliminar el contenido de agua de los demás PBAs de CuHCF y NiHCF.

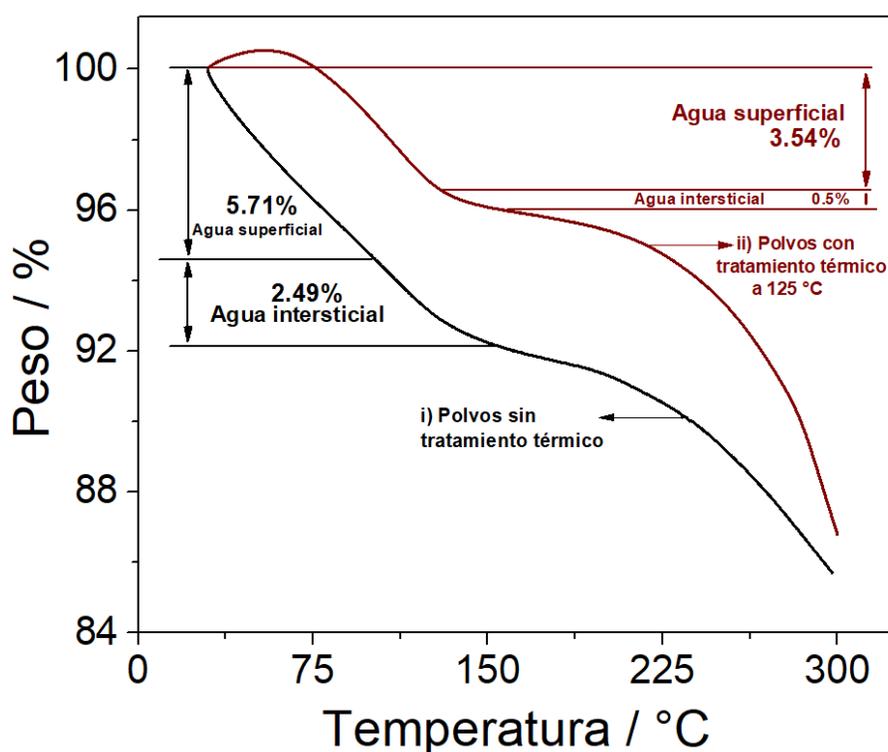


Figura 26. Curvas TGA para polvos de InHCF sin tratamiento térmico (i) y después del tratamiento térmico a 125 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 2 h (ii).

2.2.2 Caracterización electroquímica

El comportamiento del potencial a condición de circuito abierto mostrado en la **Figura 27**, indica que en los tres PBAs, CuHCF, NiHCF e InHCF, hay un proceso de reducción que se lleva a cabo durante la percolación del electrolito en los cátodos de estudio. Este efecto es más marcado cuando CuHCF es evaluado, posiblemente se debe no sólo a la reducción de centros de hierro, sino además de la reducción parcial de los iones Cu^{2+} a Cu^+ , esta última condición aunque poco probable ha sido reportada en la literatura [96-97].

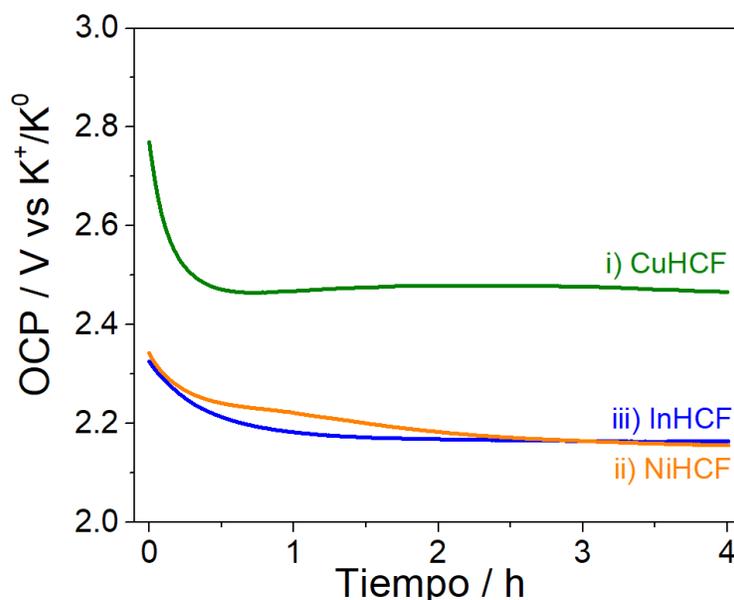


Figura 27. Variaciones del potencial a circuito abierto (OCP) para: (i) CuHCF, (ii) NiHCF y (iii) InHCF, medidos en una celda electroquímica de 2-electrodos, con la configuración: $\text{K}^0/1 \text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m).

La estrategia de caracterización electroquímica se inició en la dirección de oxidación debido a la presencia de Fe (II) en la estructura, como se demostró en las mediciones de composición química y espectroscopía de infrarrojo de la sección anterior. La transformación química de los PBAs, obedece a la necesidad de obtener la condición de un estado completamente cargado de los cátodos, es decir, sin iones K^+ en la estructura. Por otro lado, los estudios electroquímicos fueron llevados a cabo en cátodos, donde previamente los PBAs fueron tratados térmicamente a 125 °C en una atmósfera de

nitrógeno (**Figura 26**). Además, el disolvente utilizado para los estudios fue uno no acuoso, para evitar la presencia de moléculas de agua. El barrido de potencial en la voltamperometría cíclica (VC), **Figura 28a-c**, fue iniciado desde la condición de circuito abierto (OCP), es decir sin perturbación externa del sistema, en la dirección positiva, es decir hacia la oxidación, para promover la transformación química de los metales de transición que puedan estar presentes en su estado reducido.

La polarización de los diferentes PBAs en presencia de iones K^+ , provenientes del electrolito de potasio, solamente involucra su inserción y extracción desde la estructura, observándose únicamente un proceso redox, asociado a la oxidación/reducción de los centros de hierro, debido a que los iones Cu^{2+} , Ni^{2+} e In^{3+} no presentan actividad electroquímica en los materiales de estudio. Este comportamiento ha sido corroborado con anterioridad, a través de cálculos teóricos [65, 82], en donde se determinó que los estados para el hierro se encuentran cerca del nivel de Fermi, lo que hace que tenga participación en los procesos redox. Mientras que, los estados para indio, níquel y cobre se encuentran alejados del nivel de Fermi, haciendo nula su participación en los procesos redox, al dificultarse la transferencia de carga [98].

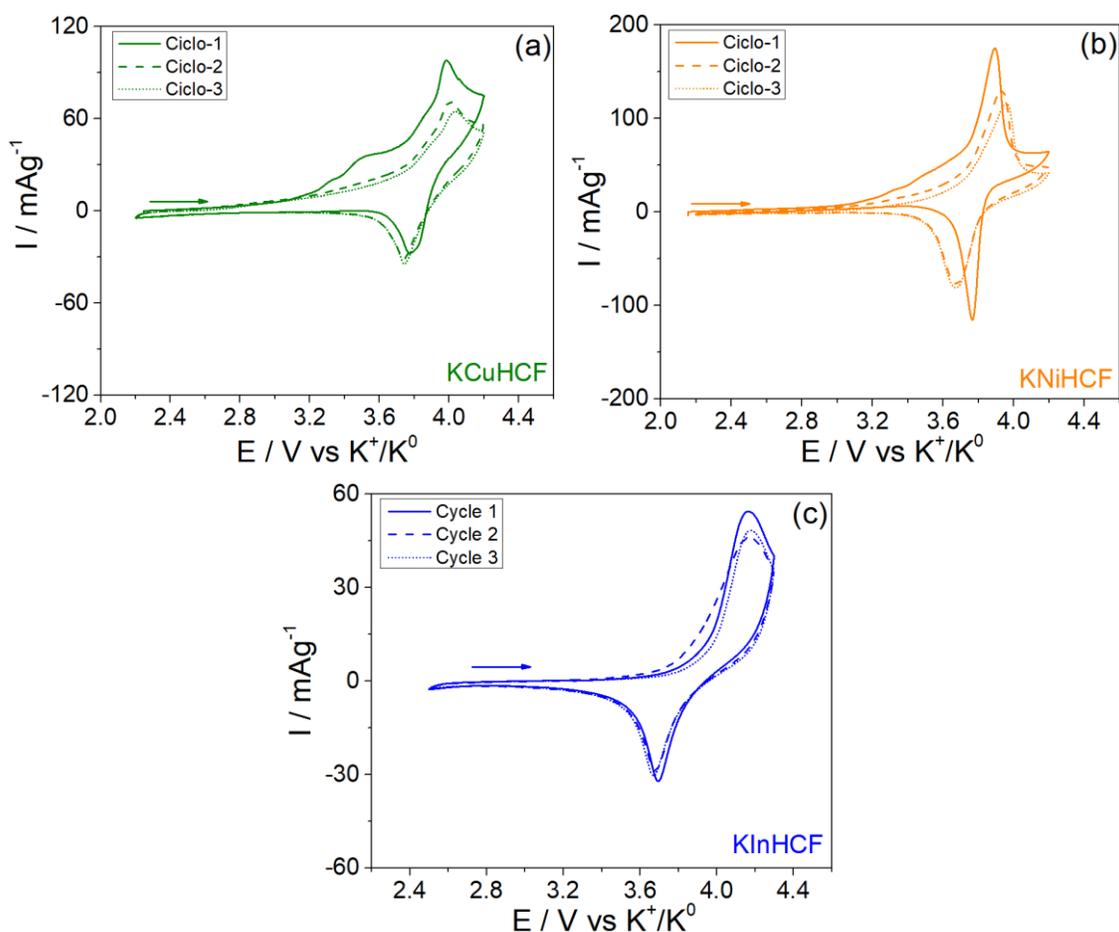


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración $K^0/1 \text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC / PBAs: (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), para (a) CuHCF, (b) NiHCF y (c) InHCF.

Generalmente los átomos de hierro están coordinados con los átomos de carbono y alcanzan una configuración de bajo espín ($\text{Fe}^{\text{LS}}\text{-C}$), debido a la deformación del campo cristalino que experimenta por la presencia del nitrógeno enlazado al carbono el cual al ser más electronegativo promueve una retrodonación en los orbitales π del ligante; de esta forma durante la polarización de oxidación, los electrones son principalmente extraídos desde los orbitales t_{2g} , pasando de la configuración azul a la roja como se esquematiza en la **Figura 29**. Como consecuencia de lo anterior, el nivel de Fermi decrece en energía acercándose a la banda de valencia conformada por el nivel de energía t_{2g} del hierro [98], tal fenómeno disminuye la energía absoluta del sistema, modificando la ocupación de los orbitales de los átomos de hierro de la forma t_{2g}^6 a t_{2g}^5 .

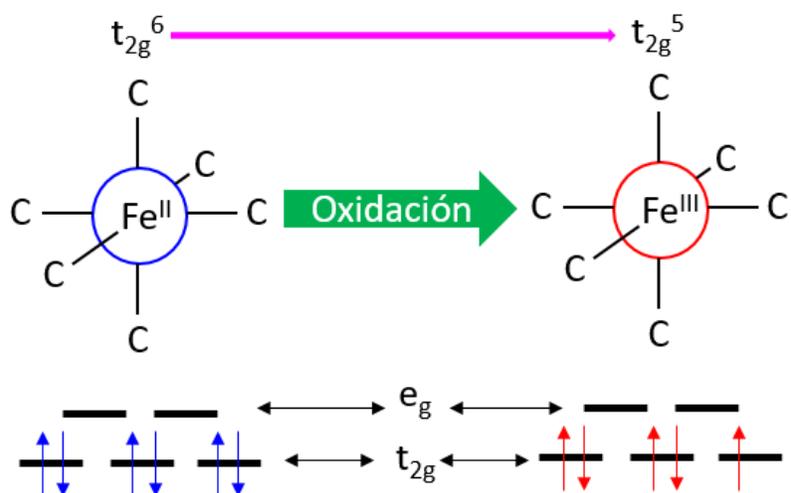


Figura 29. Representación gráfica para la posición de los niveles de energía t_{2g} y e_g en una coordinación octaédrica para PBAs.

Las curvas VC permiten evidenciar que para InHCF y CuHCF los procesos son cinéticamente más lentos, presentando picos más anchos en comparación a los picos finos para NiHCF. Adicionalmente, InHCF y CuHCF presentan una menor simetría en las curvas VC, es decir mayor irreversibilidad, observándose diferencias en la forma de los picos de oxidación y de reducción, lo que estaría asociado con una menor inserción de iones K^+ dentro de estas estructuras, con respecto a la des-inserción.

Por otro lado, se observa que durante la extracción de iones K^+ desde la estructura de CuHCF y NiHCF, tales iones presentan o experimentan dos ambientes químicos diferentes, relacionado con la aparición de pre-picos, es decir picos antes del proceso principal de oxidación que se lleva a cabo alrededor de 3.51 V vs K^+/K^0 para CuHCF (**Figura 28a**) y 3.48 V vs K^+/K^0 para NiHCF (**Figura 28b**), comportamiento similar a lo observado para PBAs en presencia de iones Li^+ [96-97, 99].

La separación pico a pico (ΔE_p) fue calculada con la diferencia de los potenciales de pico anódico y catódico en las curvas VC empleando una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1$ M KPF_6 en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF), los valores son reportados en la **Tabla 4**. Un valor pequeño para ΔE_p es asociado con una mayor facilidad, es decir, una cinética más rápida para la inserción de iones al interior de la estructura de los PBAs (CuHCF, NiHCF e InHCF), lo cual está también relacionado con una

mayor difusión al interior del material [100]. El ΔE_p que presentan el NiHCF y CuHCF es similar, sin importar el Φ_{ME} ; sin embargo, el InHCF exhibe un incremento ΔE_p , esto puede ser asociado a una mayor interacción del ion de intercalación K^+ con la carga parcial negativa en la red, la cual se concentra en los átomos de nitrógeno del ligando cianuro. Estos átomos aumentan su densidad de carga conforme incrementa Φ_{ME} . Para el caso del CuHCF, el efecto Jahn-Teller que experimenta el átomo de cobre, puede incrementar la densidad de carga sobre el nitrógeno, lo que explicaría porque el ΔE_p es similar que en el caso del NiHCF, y por lo tanto presenta una cinética de inserción rápida.

Tabla 3. Valores para el radio de Shannon y poder de polarización (Φ) obtenidos de las referencias [90-91]. Mientras que, la separación entre pico anódico y catódico (ΔE_p); y potencial formal (E_f) para CuHCF, NiHCF e InHCF fueron obtenidos de mediciones VC en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF).

Ion	Radio de Shannon (Å)	$\Phi_{ME}=Z/r^2$	ΔE_p / V vs K^+/K^0	E_f / V vs K^+/K^0
Cu^{2+}	0.73	3.75	0.26	3.87
Ni^{2+}	0.69	4.20	0.25	3.80
In^{3+}	0.80	4.70	0.46	3.92

La energía necesaria, trabajo eléctrico, para transformar químicamente los centros redox de hierro en el bloque molecular ($[Fe(CN)_6]$), induciendo su oxidación/reducción está relacionada con E_f , el cual a su vez está asociado con el potencial de intercalación, término más usado en aplicaciones como las baterías. Los valores de E_f para CuHCF, NiHCF e InHCF en presencia de iones K^+ obtenidos en este trabajo se muestran en la **Tabla 4**. Los resultados indican que, los cátodos de PBAs en presencia de iones Ni^{2+} , con menor radio de Shannon y un Φ_{ME} intermedio, alcanzan cinéticas más rápidas y además un menor consumo de energía para la inserción de iones K^+ .

Los iones K^+ presentan un menor Φ_A^+ , en comparación con otros iones alcalinos tales como Li^+ o Na^+ [91, 101-102]. Además, debido a la ubicación de los iones K^+ en los sitio 8c de la estructura, **Figura 30a**, pueden presentarse menores interacciones ion-estructura en

comparación con los iones Li^+ , los cuales ocupan una ubicación preferente en los sitio 24d, más cercana del ligando cianuro [103-104].

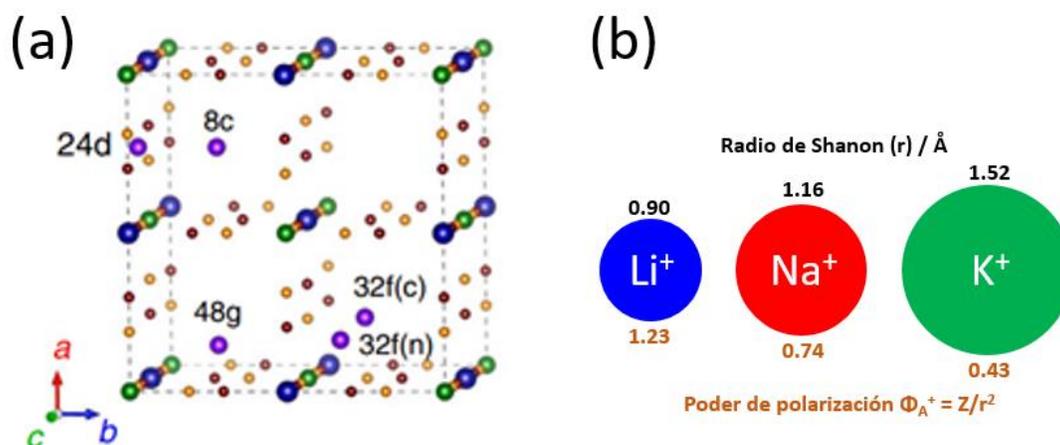


Figura 30. Representación gráfica para: a) sitios que pueden ocupar los iones alcalinos (Li^+ , Na^+ y K^+) dentro de la estructura de PBAs, seleccionado y modificado de la referencia [65]; y (b) tamaño del ion y Φ_A^+ para los iones alcalinos Li^+ , Na^+ y K^+ , modificado de las referencias [90-91].

Debido a la baja polarización y una menor interacción ion-estructura de los iones K^+ , ver **Figura 30b**, existe un menor cambio sobre la densidad de carga que permanece localizada en el átomo de nitrógeno del ligando cianuro. Entonces, se esperaría una baja remoción de carga desde los centros de hierro de bajo espín a través de interacciones pi (π), es decir a través de la retrodonación π . Por lo tanto, la extracción de carga a través del enlace cinco sigma (5σ) entre M_I y el ligando cianuro (Fe-CN) durante el proceso de oxidación, decrecerá la energía absoluta de los orbitales ocupados t_{2g} de los centros de hierro. Tal decremento en la energía de los orbitales t_{2g} , ahora parcialmente poblados, inhibe la transferencia de carga entre los orbitales t_{2g} de menor energía y los orbitales e_g de mayor energía, provocando que el potencial de intercalación, es decir E_f para la inserción de iones K^+ , ocurra a altos voltajes, con respecto a la inserción de iones Li^+ [55].

Debido al fenómeno descrito anteriormente, se encontró de forma general que los tres PBAs, CuHCF , NiHCF e InHCF , presentan mayores valores de E_f , en comparación con los obtenidos para la inserción de iones Li^+ en estas mismas estructuras. La inserción de iones K^+ a mayores potenciales también ha sido observada en otros PBAs, usando electrolitos

diferentes, tal como fue reportado por Zheng et al. Ellos mostraron que, al evaluar NiHCF en un electrolito de EC/DMC en presencia de mezcla de iones Li^+ y K^+ ; los iones K^+ se insertaron en la estructura a altos potenciales (4.3V vs K^+/K^0) en comparación con los iones Li^+ (2.28 V vs K^+/K^0), además una mayor selectividad para su inserción [98]. Mientras que, Tang et al., en estudios con hexacianoferrato de manganeso (MnHCF), encontraron que la inserción se lleva a cabo a un alto potencial de 3.8 V vs K^+/K^0 en un electrolito de EC/DEC [67]. Por otro lado, Lee et al., también obtuvieron un resultado similar, empleando NiHCF en un electrolito de PC. Estos autores encontraron que el potencial necesario para la inserción de iones K^+ fue de 3.54 V vs K^+/K^0 , superior al potencial necesario para insertar iones Li^+ o Na^+ [64]. En adición, para complementar el fenómeno de inserción a altos potenciales para iones K^+ , los trabajos de Chen et al., fueron esenciales para la comprensión del fenómeno anteriormente mencionado, debido a que compararon resultados obtenidos con cálculos teóricos con datos experimentales, empleando electrolitos acuosos. Ellos establecieron que, para un mayor tamaño del ion alcalino y un menor Φ_A^+ , tal como ocurre con los iones K^+ , se necesita un mayor trabajo eléctrico para ser insertados en la estructura de PBAs, en comparación con iones Li^+ y Na^+ [65, 82].

Con el objetivo de evaluar el comportamiento de carga/descarga de los PBAs aquí estudiados, experimentos galvanostáticos fueron llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $\text{K}^0/1 \text{ M KPF}_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs ((i) CuHCF, (ii) NiHCF o (iii) InHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.2 V vs K^+/K^0 (**Figura 31a**). Debido a la inserción parcial de iones K^+ en la estructura de los PBAs durante la síntesis, algunos centros de hierro quedan en su estado oxidado, por lo tanto, los cátodos fueron transformados hasta un estado cargado, obteniéndose una estructura sin ion alcalino de inserción, de acuerdo con los resultados de caracterización de composición química y espectros de infrarrojo. Lo anterior puede ser verificado debido a que, el potencial de descarga en los experimentos galvanostáticos inicia en el mismo valor. Posteriormente, los cátodos fueron descargados, permitiendo el ingreso de iones K^+ en la estructura de los PBAs.

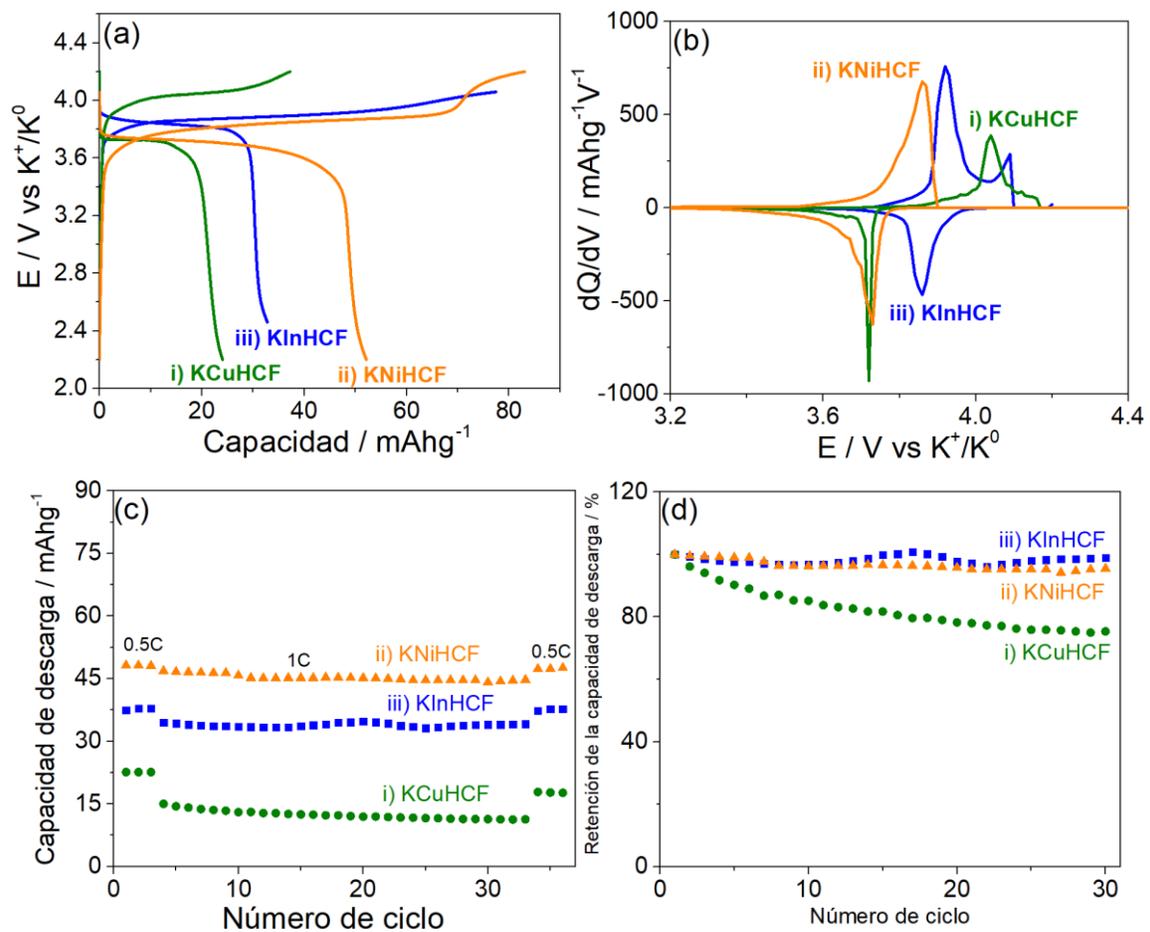


Figura 31. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBA's ((i) CuHCF, (ii) NiHCF o (iii) InHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.2 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden para: (a) curvas GCD obtenidas a 0.1C, (b) curvas dQ/dV obtenidas de las mediciones GCD, (c) comportamiento de GCD a diferentes velocidades (0.5C y 1C) y (d) porcentaje de retención de la capacidad para 30 ciclos a 1C.

Una vez obtenidos los ciclos de carga/descarga, los datos fueron tratados para obtener las curvas dQ/dV mostradas en la **Figura 31b**, las cuales se emplearon para conocer los valores de E_f . Los valores de E_f obtenidos a través de este método son reportados en la **Tabla 5**. Estos valores son similares entre ellos, e incluso, en el caso de CuHCF y NiHCF son iguales a los obtenidos desde mediciones de VC, manteniéndose la tendencia observada para intercalación de K^+ con la modificación del Φ_{ME} . Además, las curvas dQ/dV , como también las curvas de carga/descarga, muestran que la polarización galvanostática en presencia de iones K^+ provoca un comportamiento irreversible de la capacidad, es decir menor capacidad

específica en la descarga en comparación a la carga, como se mencionó en las mediciones VC de la **Figura 28**. Esta irreversibilidad se observa como una falta de simetría en las curvas dQ/dV . La ocurrencia de este efecto obedece posiblemente a: i) diferentes procesos de oxidación que tiene lugar durante el proceso de carga, ii) a la inserción parcial de potasio en la estructura de PBAs, es decir, menos de un mol de iones K^+ por fórmula química son insertados en la estructura o iii) a la naturaleza de los electrolitos no acuosos basados en carbonatos. En este último punto, Hosaka et al., demostraron que al cambiar la composición del electrolito, pasando de mezclas de compuestos de carbonato a un electrolito basado en 1,2- dimetoxietano (DME), es posible modificar el comportamiento irreversible de PBAs en presencia de iones K^+ [14, 105].

Tabla 4. Valores de E_f obtenidos a partir de mediciones de VC y GCD en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF).

PBAs	E_f / V vs K^+/K^0	
	VC	dQ/dV
CuHCF	3.87	3.87
NiHCF	3.80	3.80
InHCF	3.92	3.90

A pesar de la irreversibilidad que presentan los diferentes cátodos de PBAs evaluados en un electrolito no acuoso de potasio, mediciones para diferentes densidades de corriente, mostradas en la **Figura 31c**, fueron usadas para conocer la estabilidad de los PBAs. Las densidades de corriente seleccionadas revelaron que entre los tres PBAs de estudio, el NiHCF presenta la más alta capacidad específica en comparación con InHCF y CuHCF, para la mayoría de los ciclos evaluados. El comportamiento observado entre el NiHCF y CuHCF, también ha sido reportado en otro trabajo en donde usaron un electrolito no acuoso en presencia de iones K^+ [106]. Una mayor capacidad específica para NiHCF se debe a la naturaleza química que presenta el ion Ni^{2+} , que mejora la electro-donación σ y π , permitiendo sustraer con mayor facilidad la carga desde el ligando cianuro y M_i ,

respectivamente. También puede deberse al decremento de la barrera de energía para la difusión iónica como fue propuesto a través de cálculos teóricos por Targholi et al., [107].

En todos los casos, los valores de capacidad específica son inferiores respecto a la capacidad específica teórica, es decir para el caso ideal de inserción/des inserción de un mol de K^+ por fórmula para estos PBAs, como se muestra en la **Tabla 6**. Es importante mencionar que, aunque se removió gran parte del agua de la estructura para evitar enmascaramiento de las interacciones ion-estructura, el agua superficial es difícilmente removida debido a las características higroscópicas de los PBAs [108]. La presencia de este tipo de agua provoca, no sólo reacciones que conducen a la descomposición del electrolito [109], sino también a la disolución del colector de corriente de aluminio [22], que en conjunto conducen a corrientes parásitas durante la carga, es decir una reacción de oxidación prolongada, y podrían ser las responsables de la irreversibilidad observada en las mediciones VC y GCD. Entonces, las corrientes parásitas consumen carga, reflejándose en una menor inserción de iones K^+ , debido a la competencia entre la oxidación de los centros electroquímicamente activos en los PBAs y las reacciones asociadas con estas corrientes parásitas. Además, en el caso de CuHCF no sólo la irreversibilidad afecta la capacidad específica alcanzada; también la ocurrencia de la distorsión Jahn-Teller para los iones Cu^{2+} , como fue discutido en los resultados de DRX, conduce a la degradación de la estructura, presentando un menor número de sitios activos para los procesos redox. Lo anterior corrobora la baja capacidad específica alcanzada por cátodos de CuHCF.

Tabla 5. Valores de capacidad específica teórica y de mediciones experimentales para InHCF, CuHCF y NiHCF. Los valores experimentales fueron obtenidos desde curvas GCD en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC /PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF).

PBAs	Capacidad teórica (CT) / $mAhg^{-1}$	Capacidad experimental (0.5C) / $mAhg^{-1}$	Capacidad experimental (1C) / $mAhg^{-1}$
CuHCF	75.8	22.58	15.0
NiHCF	77	48.16	46.8
InHCF	73.2	37.85	34.5

Adicionalmente, los cátodos de PBAs se evaluaron durante 30 ciclos de carga/descarga para una velocidad de 1C, **Figura 31d**, en donde se evidenció que el InHCF y NiHCF son los dos PBAs que retienen el mayor porcentaje de la capacidad, cercano al 100 por ciento, alcanzándose una sobresaliente estabilidad al ciclado.

Para un mejor conocimiento sobre las modificaciones que se llevan a cabo en la estructura cristalina ocasionadas por la inserción de los iones K^+ , los electrodos fueron evaluados a través de mediciones de FT-IR y DRX ex situ en el estado descargado del material (i.e. KCuHCF), que previamente habían sido sometidos a un proceso de carga, con el objetivo de remover los iones K^+ de la estructura. Las mediciones son comparadas con respecto a los compuestos sin modificar (i.e. CuHCF).

Los espectros de infrarrojo para KCuHCF (**Figura 32a ii**) y KNiHCF (**Figura 32b iv**) muestran el modo de vibración de estiramiento, relacionado con la coordinación de Fe (II) al ligando cianuro en 2072.47 cm^{-1} y 2088.10 cm^{-1} . Las mediciones IR de la **Figura 32c vi**, han revelado que en el caso del InHCF, cuando los iones K^+ son insertados al interior de la estructura, dos modos vibracionales son observados en 2090 cm^{-1} y en 2186 cm^{-1} , relacionados con la coordinación del ligando cianuro a dos centros de hierro con diferentes estados de oxidación, Fe (II) y Fe (III), respectivamente. El anterior fenómeno para el InHCF, seleccionado como modelo, sugiere que no todos los átomos de hierro presentes en la estructura de los PBAs participan de los procesos de reducción durante la descarga. Esto es confirmado por las curvas galvanostáticas GCD en la **Figura 31a** para los diferentes PBAs, en donde la capacidad específica durante la descarga alcanza valores de 32.7, 24.05 y 52.13 mAhg^{-1} para InHCF, CuHCF y NiHCF, respectivamente. Valores experimentales que son en todos los casos inferiores a los correspondientes teóricos de 73.2, 75.8 y 77 mAhg^{-1} para InHCF, CuHCF y NiHCF, respectivamente.

Otra característica que puede ser observada en los espectros de infrarrojo corresponde a la deformación, es decir, asimetría, en la vibración para el enlace entre el ligando cianuro con el metal del bloque molecular. Comportamiento que puede observarse en otro trabajo con cátodos de PBAs [110]. Esta asimetría para la vibración de enlace puede estar relacionada

con los cambios en la geometría octaédrica de los PBAs al ser insertados los iones K^+ , tal como lo indica el trabajo de Soek et al., [111]. Debido a la ubicación de los iones K^+ en los sitios 8c dentro de la estructura, la interacción ion-estructura es de esperarse sea menor, por lo que, las desviaciones observadas en la simetría de los espectros de infrarrojo, podrían estar asociadas más bien con las interacciones ion-ion ($K^+ - K^+$), es decir, a las interacciones entre vecinos próximos, dado al gran tamaño de los iones K^+ como ha sido reportado [84]. Estas interacciones, aunque en menor magnitud que las interacciones ion-estructura, podrían ser censadas a través de mediciones de infrarrojo. Esta propuesta es confirmada, ya que el NiHCF es la muestra que alcanza una mayor capacidad específica (ver mediciones GCD de la **Figura 31a**), lo que está relacionado con una mayor inserción de iones K^+ en la estructura para compensar la carga eléctrica que es introducida en el sólido. Por lo que, un mayor número de interacciones $K^+ - K^+$ estarían relacionadas con la deformación observada en la vibración de enlace en 2082 cm^{-1} .

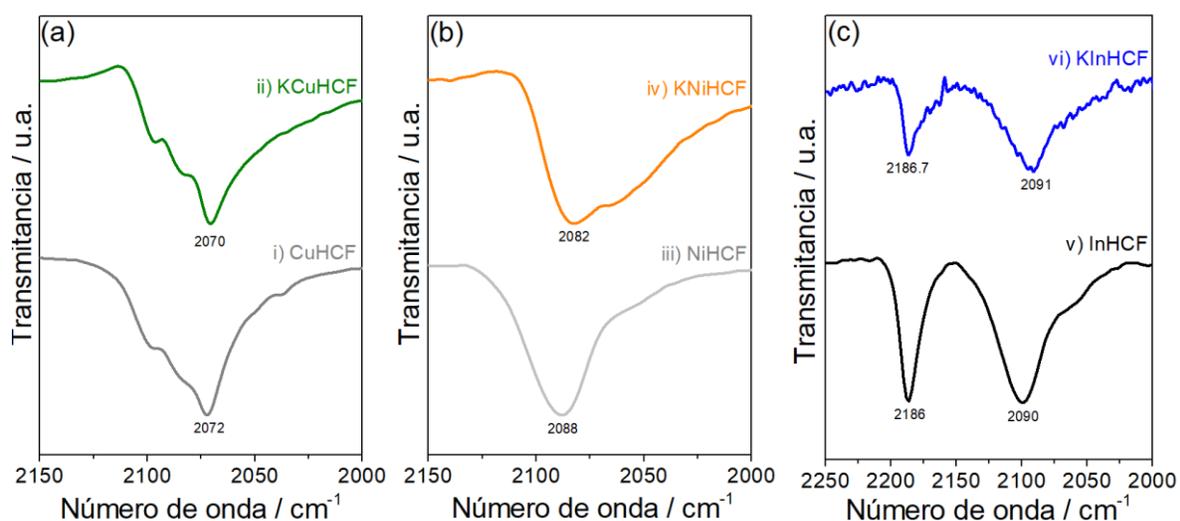


Figura 32. Espectros de infrarrojo *ex situ* para: (a) CuHCF antes (i) y después (ii) de la descarga a 0.1C, (b) NiHCF antes (iii) y después (iv) de la descarga a 0.1C, y (c) InHCF antes (v) y después (vi) de la descarga a 0.1C. Se presenta el modo de vibración para el enlace del ligando cianuro para una coordinación octaédrica con metales.

Para continuar con más detalle, en el análisis de las interacciones al insertarse los iones alcalinos K^+ , los patrones de difracción de rayos-X en la **Figura 33a-c**, revelan que la estructura cristalina cúbica para KNiHCF (**Figura 33a iv**) y InHCF (**Figura 33c vi**) es preservada

cuando los iones K^+ son insertados. Mientras que, CuHCF experimenta transformaciones de fase, como se muestra en la **Figura 33b ii**, en donde la estructura cambia de una fase cúbica a una monoclinica; cambiando igualmente de un grupo espacial $Fm3m$ a $P21/n$. En todos los casos, incluyendo al CuHCF con las transformaciones de fase ocurridas, se observaron desplazamientos a mayores ángulos 2θ para los picos de difracción indicando que la red cristalina se contrae, de acuerdo con lo reportado en la literatura [82]. Tal contracción, que, sumada a un tamaño de celda menor para CuHCF y NiHCF, como se discutió al inicio del capítulo en las mediciones de DRX, indicaría que estos PBAs pueden llegar a experimentar mayores esfuerzos en la red cristalina en comparación con InHCF.

La contracción en la red cristalina ya ha sido previamente reportada para la inserción de iones K^+ en la estructura de hexacianoferrato de hierro (FeHCF), condición establecida mediante cálculos teóricos [84]. Por otro lado, Ojwang et al., [104] demostraron que la contracción de la red cristalina puede estar asociada con la disminución en la distancia de enlace entre M_I y los átomos de carbono (M_I-C); así como también, en la distancia de enlace entre los centros del M_E y los átomos de nitrógeno (M_E-N). Lo anterior sugiere que, las contracciones que modifican la distancia de enlace pueden llegar a tener efecto sobre la coordinación, pudiendo impactar los ángulos de enlace debido a las interacciones entre los iones de inserción y la estructura.

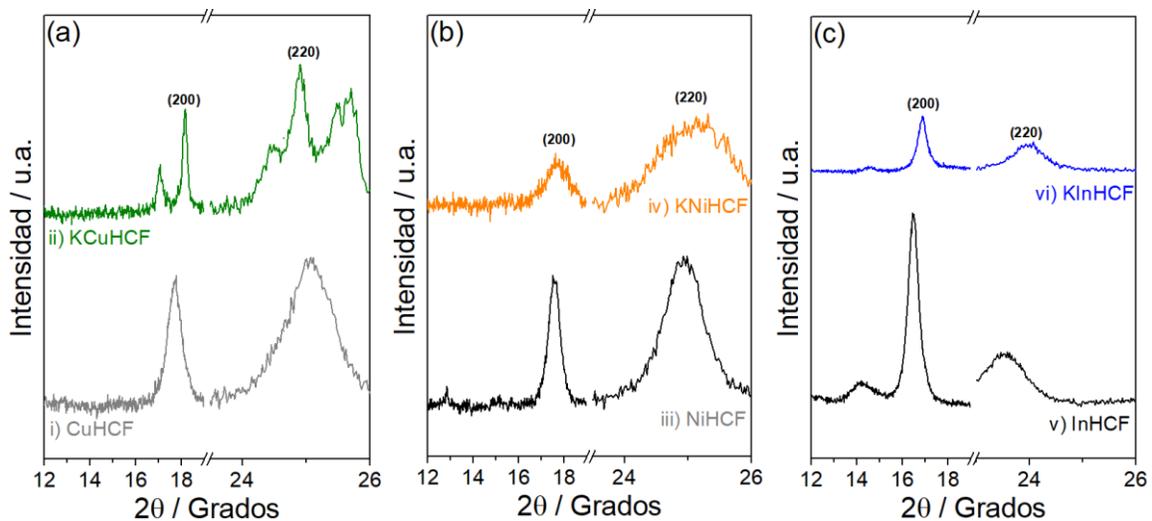


Figura 33. Patrones de difracción de rayos-X ex situ para: (a) CuHCF antes (i) y después (ii) de la descarga a 0.1C, (b) NiHCF antes (iii) y después (iv) de la descarga a 0.1C, y (c) InHCF antes (v) y después (vi) de la descarga a 0.1C. Se hace seguimiento a los dos picos principales correspondientes a los planos (200) y (220) mostrados en la figura.

Los resultados anteriores en conjunto son evidencia de las interacciones ion-estructura y las interacciones ion-ion, las cuales son responsables del comportamiento electroquímico observado. Lo anterior es una validación experimental abordada por primera vez para corroborar lo propuesto teóricamente por Ling et al., [84], acerca de la contribución de tales interacciones sobre E_f . Además, la causa del desplazamiento en el valor de E_f para NiHCF a menores potenciales en comparación con InHCF y CuHCF, puede estar relacionada con una mejora en el número de interacciones ion-estructura y ion-ion para este tipo de PBAs.

Finalmente, la capacidad específica, ciclabilidad, E_f y cinética de inserción de iones K^+ en la estructura de tres PBAs de estudio, fueron evaluadas en dos electrolitos no acuosos diferentes, uno de mezcla de carbonatos de EC/DEC y otro de EC/DEC/DMC, los resultados son reportados en el **anexo A**. El análisis del comportamiento de los PBAs en los diferentes electrolitos muestra que, es posible obtener mayores capacidades específicas y mejor ciclabilidad al evaluar los PBAs en un electrolito de EC/DEC. Por otro lado, E_f sólo es impactado significativamente en el caso de CuHCF, desplazándose hacia potenciales menos positivos, cuando se cambia de un electrolito de EC/DEC/DMC a uno de EC/DEC, indicando un menor trabajo eléctrico para la inserción de iones K^+ en la estructura del PBA. Por otra

parte, la cinética de inserción de iones K^+ en la estructura de los tres PBAs es mejorada, en especial para CuHCF, obteniéndose la mayor disminución del valor de ΔE_p cuando un electrolito de EC/DEC es empleado.

2.3 Conclusiones

En este capítulo, el efecto de las interacciones directas del ion-estructura (K^+ -PBAs) y ion-ion (K^+ - K^+) en los PBAs de InHCF, CuHCF y NiHCF sobre el E_f y ΔE_p fueron estudiadas, empleando materiales, en los cuales, las moléculas de agua fueron removidas previamente de la estructura cristalina. En todos los casos, se utilizó un electrolito no acuoso de EC/DEC/DMC. Los resultados sugieren que, posterior a la inserción de los iones K^+ en las estructuras de PBAs, las interacciones K^+ - K^+ , no estudiadas hasta ahora, pueden jugar un rol importante sobre la asimetría del modo de vibración para el ligando cianuro, provocándose, para el caso del NiHCF, la distorsión en la cadena, asociada con modificaciones en los enlaces Ni (II)-N y Fe (II)-C, llegando a afectar la coordinación octaédrica. Las interacciones que se llevan a cabo modifican los niveles de energía t_{2g} y el nivel de Fermi de los PBAs, alterando la transferencia de carga y promoviendo que la inserción de iones K^+ ocurra a potenciales mayores a los presentados cuando se emplea como ion de intercalación al litio; además, de influir sobre la cinética de inserción. La magnitud de tales interacciones puede estar asociada con el Φ_{ME} , en donde se estableció que Ni^{2+} , presenta un valor intermedio entre los PBAs estudiados, conduciendo a valores menores para E_f y ΔE_p . Estos resultados indicarían que se requiere de un trabajo eléctrico menor y una cinética más rápida para la inserción de iones K^+ en esta estructura. Finalmente, al cambiar la naturaleza del electrolito no acuoso a uno de EC/DEC, se reveló que sólo se impactan los valores de ΔE_p . Esto demuestra que las cinéticas de inserción de iones K^+ en las diferentes estructuras de PBAs son mejoradas debido a los cambios en la energía de solvatación del potasio durante el proceso de inserción, confirmando que los cambios en los E_f sólo se deben al Φ_{ME} .

CAPÍTULO 3

Efecto de la sustitución iónica en análogos de azul de Prusia sobre el comportamiento electroquímico de baterías de ion Potasio

Resumen

Este capítulo se centra en el estudio del efecto de la sustitución iónica de los centros redox de Fe^{HS} con centros de Mn^{HS} , Co^{HS} , Ni^{HS} o Cu^{HS} en el PB, sobre las propiedades estructurales y comportamiento electroquímico. La influencia de estos iones metálicos, que ha sido estudiada con anterioridad para cada metal de transición por separado [73, 75, 79, 81, 112], aún no ha sido abordada en conjunto, es decir involucrando a más de dos de los metales en una misma sustitución, en donde sea posible modular las propiedades electroquímicas de cátodos de hexacianoferrato de hierro (FeHCF). Además, la sustitución parcial permite por primera vez, indagar sobre la influencia del Φ_{ME} y el tamaño del ion empleado en la sustitución en la participación de los centros de Fe^{HS} y de Fe^{LS} en el almacenamiento de energía.

Los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) determinaron que, debido al método de síntesis aquí empleado, se condujo a la formación de partículas de gran tamaño [109, 113]. Mientras que, mediciones de DRX mostraron que en todos los casos se conduce a la formación de una fase cristalina cúbica, por lo que podrían presentar un comportamiento electroquímico sobresaliente, como ha sido reportado [114–117]. Por otra parte, mediciones de FT-IR, TGA, análisis elemental y MP-AES mostraron que, los cátodos con diferentes sustituciones iónicas, menores al 10%, presentan altos contenidos de agua atrapada dentro de la estructura, además de vacancias, por la ausencia del bloque molecular.

Los resultados de DRX, FT-IR y adsorción-desorción de nitrógeno, indican que la magnitud de las sustituciones iónicas llevadas a cabo, no modifican ninguna de las propiedades

estructurales tales como parámetros de red, vibración de enlace para el ligando cianuro, superficie específica o distribución de poro. Entonces, para la metodología aquí implementada, el Φ_{ME} y tamaño de los iones empleados en las sustituciones, no presentan ningún efecto sobre las propiedades mencionadas anteriormente.

Por el contrario, el comportamiento electroquímico está notablemente influenciado por el tipo de sustitución. En donde se encontró una ligera mejora al llevarse a cabo la sustitución con iones Mn^{2+} , observándose un incremento en el almacenamiento de energía relacionado con mayor capacidad específica y en la estabilidad para un número de ciclos en mediciones GCD. Una evaluación voltamperométrica, posterior al ciclado GCD, demostró que la estabilidad de los cátodos de $MnFeHCF$ está comprometida para un ciclado extenso, observándose variaciones contundentes en la simetría y reversibilidad de las curvas CV, en especial para el proceso redox asociado con los centros Fe^{HS} , el cual tiende a desaparecer.

Adicionalmente se estudió el efecto de la sustitución iónica múltiple con $Co^{2+}-Mn^{2+}$ ($CoMnFeHCF$), $Ni^{2+}-Mn^{2+}$ ($NiMnFeHCF$) o $Cu^{2+}-Mn^{2+}$ ($CuMnFeHCF$), sobre el comportamiento electroquímico para el almacenamiento de energía, a través de la inserción de iones K^+ en cátodos para KIBs. Los resultados electroquímicos muestran que, a pesar de que los iones Co^{2+} presentan un Φ_{ME} mayor en comparación con los iones Fe^{2+} , la sustitución múltiple de los centros redox Fe^{HS} con los iones $Co^{2+}-Mn^{2+}$, no presentan una mejora en la capacidad de descarga, ni en la estabilidad al ciclado de cátodos de $CoMnFeHCF$, en comparación con cátodos de $MnFeHCF$.

Finalmente, la sustitución múltiple de los centros Fe^{HS} con los iones $Ni^{2+}-Mn^{2+}$ ($NiMnFeHCF$) o $Cu^{2+}-Mn^{2+}$ ($CuMnFeHCF$), presentaron un mejor comportamiento electroquímico, es decir, una mayor capacidad y estabilidad al ciclado en comparación con cátodos de $MnFeHCF$. Para estas sustituciones, se encontró que debido a que los iones Ni^{2+} y Cu^{2+} presentan un mayor Φ_{ME} que los iones Fe^{2+} , hay un efecto marcado sobre la sustracción de carga desde los centros de hierro. Por lo tanto, el trabajo desarrollado permitió establecer que es posible modular la sustitución iónica para mejorar el comportamiento electroquímico de PBAs para el almacenamiento de energía.

3.1 Metodología

3.1.1 Síntesis

3.1.1.1 Síntesis de FeHCF

Polvos de FeHCF fueron sintetizados a través del método de co-precipitación, con algunas modificaciones de los reportes en la literatura [76, 81]. Para la formación de FeHCF, se inició con una solución A, conteniendo 20 mmol de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) y 20 mmol de cloruro de hierro ($FeCl_2$) en 100 mL de agua desionizada. Entonces, otra solución, etiquetada como B, conteniendo 20 mmol de ferrocianuro de potasio ($K_4[Fe(CN)_6]$) y 20 mmol de citrato de potasio ($C_6H_5K_3O_7$) en 100 mL de agua desionizada fue preparada. Posteriormente, la solución A fue adicionada gota a gota a la solución B y se mantuvo bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente, durante 6 h. Los precipitados resultantes fueron lavados varias veces con agua desionizada y separados por centrifugación a 8000 rpm. Finalmente, los precipitados fueron secados en aire a 70 °C durante 8 h y sometidos a molienda mecánica en un mortero.

3.1.1.2 Síntesis de PBA con sustitución simple (MnFeHCF)

Para la síntesis de la sustitución simple de PBAs (MnFeHCF), una solución A como la descrita en la preparación de FeHCF de la sección anterior, fue preparada disolviendo 1 mmol $Mn(ClO_4)_2$ y 19 mmol $FeCl_2$ en 100 mL de agua desionizada. Todas las demás condiciones, tales como cantidad de $C_6H_8O_6$ y el volumen de la solución A, al igual que todos los pasos para la solución B, lavado y purificación usados en la síntesis de FeHCF, fueron preservados.

3.1.1.3 Síntesis de PBAs con sustitución múltiple (CoMnFeHCF, NiMnFeHCF y CuMnFeHCF)

La síntesis de los PBAs con sustitución múltiple de CoMnFeHCF, NiMnFeHCF y CuMnFeHCF, fue preparada de acuerdo con los pasos previos para la síntesis de MnFeHCF y con algunas modificaciones de las estrategias informadas en la literatura [76, 116, 118]. La concentración de la solución etiquetada como A, fue preparada disolviendo 19 mmol $FeCl_2$,

20 mmol $C_6H_8O_6$, 0.5 mmol $Mn(ClO_4)_2$, y 0.5 mmol x ($x=Co(ClO_4)_2$, $NiCl_2$ o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) en 100 mL de agua desionizada, dependiendo del caso. Todas las demás condiciones para la solución B y pasos de purificación fueron similares a la preparación de $MnFeHCF$.

3.1.2 Caracterización elemental y estructural

La composición química de los compuestos sintetizados fue determinada a través de mediciones de análisis elemental, empleando un Analizador Elemental Perkin Elmer PE2400; y de mediciones de espectroscopia de emisión atómica (MP-AES) conducidas en un MP-AES Instruments. Características de la red cristalina de $FeHCF$ y sus análogos, fueron obtenidas a través de mediciones de DRX, en un equipo Bruker D8 Advance diffractometer con una fuente de radiación $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos en un intervalo 2θ de 5 a 70° con un paso de 0.020415° para 38.4 s por punto, a temperatura ambiente. Espectros de infrarrojo para polvos de $FeHCF$ y sus análogos fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Alpha FT-IR en el intervalo de 400 y 4000 cm^{-1} . Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron obtenidas en un equipo Minisorp II Bel-Japan en una atmósfera de nitrógeno a 77 K. Características morfológicas fueron obtenidas a través de mediciones SEM en un equipo JEOL JMS-7600F.

3.1.3 Caracterización electroquímica

Pinturas de $FeHCF$ y sus análogos fueron preparadas, primero, mezclando material activo (PBAs), aditivo conductor electrónico de carbón súper P (SP) y aglomerante basado en fluoruro de polivilidieno (PDVF), con una relación 70:20:10 (% p/p) para PBAs: SP: PDVF, en cantidad apropiada de N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. Los cátodos fueron obtenidos mediante la deposición de las pinturas sobre colectores de corriente de aluminio, a través del método doctor Blade, secadas a $70^\circ C$ durante 12 h en vacío y cortados en discos de 1.3 cm de diámetro. Todos los experimentos electroquímicos fueron llevados a cabo en una celda combi ECC-std (EL-CELL) a temperatura ambiente, con una configuración de media celda, usándose discos de potasio metálico como contra electrodo, mientras que, los cátodos fueron usados como electrodos de trabajo. Las celdas fueron ensambladas en una

caja de guantes (MBRaun), preservando condiciones de concentración de oxígeno y humedad inferiores a 0.5 ppm. Un electrolito orgánico de 1 M KPF_6 en una mezcla de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietilo (DEC) en una relación 1:1 (v/v) fue empleado para todos los ensayos. Los potenciales de inversión fueron conducidos a través de mediciones CV, para tres ventanas de potencial diferentes a una velocidad de barrido de 0.1 mVs^{-1} . Las mediciones GCD fueron obtenidas en una ventana de potencial de 2.2 a 4.4 V vs K^+/K^0 , empleando diferentes densidades de corriente desde 0.2 a 2C. Mientras que, la estabilidad al ciclado fue evaluada para varios ciclos GCD a 0.5 C y 1C; y a través de mediciones de CV, antes y después de la perturbación galvanostática.

3.2 Resultados

3.2.1 Caracterización Elemental

La composición química de los diferentes compuestos usados como cátodos en KIBs fue determinada con mediciones de análisis elemental y MP-AES, como se reporta en la **Tabla 6**. En todos los casos, los centros de Fe^{HS} están presentes en dos estados de oxidación diferentes, tal como Fe^{HS} (II) y Fe^{HS} (III). Mientras que, las diferentes sustituciones iónicas no superaron el 10 por ciento de reemplazo de los centros de Fe^{HS}. Por otro lado, las tres sustituciones múltiples estudiadas, tales como CoMnFeHCF, NiMnFeHCF y CuMnFeHCF, condujeron a mayores contenidos de agua en la estructura. Mientras que, los PBAs de NiMnFeHCF y CuMnFeHCF presentaron los mayores contenidos de vacancias (representadas en cada fórmula química con el símbolo de □).

Tabla 6. Fórmulas químicas obtenidas a través de mediciones de análisis elemental y MP-AES para FeHCF y sus análogos, mostrándose el contenido de potasio, agua y vacancias en la estructura (□).

PBAs	Fórmula química
FeHCF	$K_{1.8}Fe^{2+}_{0.9}Fe^{3+}_{0.1}[Fe^{II}(CN)_6]_{0.975} \cdot \square_{0.025} \cdot 1.39H_2O$
MnFeHCF	$K_{1.83}Mn_{0.05}Fe^{2+}_{0.9}Fe^{3+}_{0.05}[Fe^{II}(CN)_6]_{0.97} \cdot \square_{0.03} \cdot 1.31H_2O$
CoMnFeHCF	$K_{1.87}Co_{0.04}Mn_{0.05}Fe^{2+}_{0.85}Fe^{3+}_{0.05}[Fe^{II}(CN)_6]_{0.975} \cdot \square_{0.025} \cdot 1.56H_2O$
NiMnFeHCF	$K_{1.71}Ni_{0.05}Mn_{0.05}Fe^{2+}_{0.85}Fe^{3+}_{0.05}[Fe^{II}(CN)_6]_{0.94} \cdot \square_{0.06} \cdot 2.21H_2O$
CuMnFeHCF	$K_{1.50}Cu_{0.05}Mn_{0.05}Fe^{2+}_{0.75}Fe^{3+}_{0.15}[Fe^{II}(CN)_6]_{0.912} \cdot \square_{0.088} \cdot 1.49H_2O$

Caracterización estructural

La nucleación rápida, debida al método de síntesis empleado, genera la formación de aglomerados gruesos, como resultado de la asociación de partículas más pequeñas [69, 113]. Estas aglomeraciones de partículas presentan formas irregulares como se reporta en la **Figura 34a-b**, para la muestra base de FeHCF y una muestra con sustitución tal como CuMnFeHCF. La tendencia anterior se presentó para las demás sustituciones iónicas. Los límites de partícula no están definidos, en comparación a los reportados para cubos [71, 119] nano tubos [120] o nano flores [121]; además, el tamaño de partícula no presenta una distribución uniforme. Por otro lado, a diferencia de lo reportado por Wang et al., [73], el método de síntesis aquí utilizado, no presenta segregación, es decir un gradiente de concentración a través de las partículas de los metales de transición. Las imágenes correspondientes al mapeo químico elemental obtenidas por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) de la **Figura 34c**, como ejemplo para polvos de CuMnFeHCF [73, 80-81, 122], muestran la adecuada dispersión de los metales en las partículas, como también son un indicativo que la sustitución iónica se llevó a cabo.

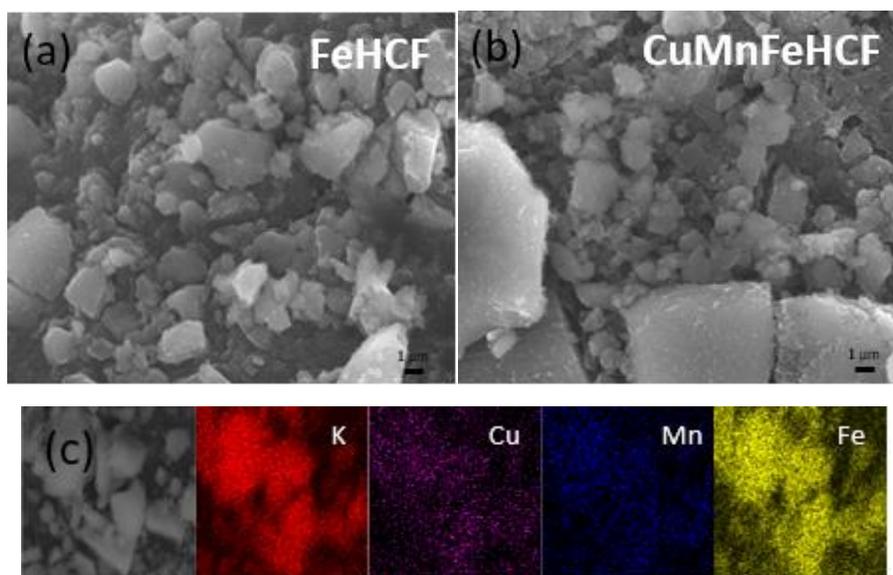


Figura 34. Micrografías SEM para polvos de: (a) FeHCF y (b) CuMnFeHCF; y (c) mapeo de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para CuMnFeHCF.

Los patrones de difracción de rayos-X mostrados en la **Figura 35** para FeHCF y sus análogos, indican que los sólidos sintetizados cristalizan en una fase cúbica con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [115, 120]. Los planos cristalográficos señalados en la figura fueron asignados de acuerdo con el trabajo reportado por Chong et al., [83]. Por otro lado, no se evidenciaron desplazamientos de los planos cristalográficos para las muestras con sustitución iónica respecto a FeHCF, como se muestra a mayor detalle para el pico principal, en el ángulo 2θ de 25° (inserto de **Figura 35**). Este comportamiento es contrario a lo observado en otros trabajos, en donde incluso para bajas cantidades de metal de sustitución, es decir entre 2 a 5 % en mol del metal de ensamble, informaron una contracción de la red cristalina asociada a desplazamientos de los diferentes planos de difracción hacia mayores ángulos [80, 122]. Además, cabe mencionar que no se identificó la formación de fases secundarias asociadas con óxidos u otro tipo de compuesto relacionado con los metales de transición añadidos.

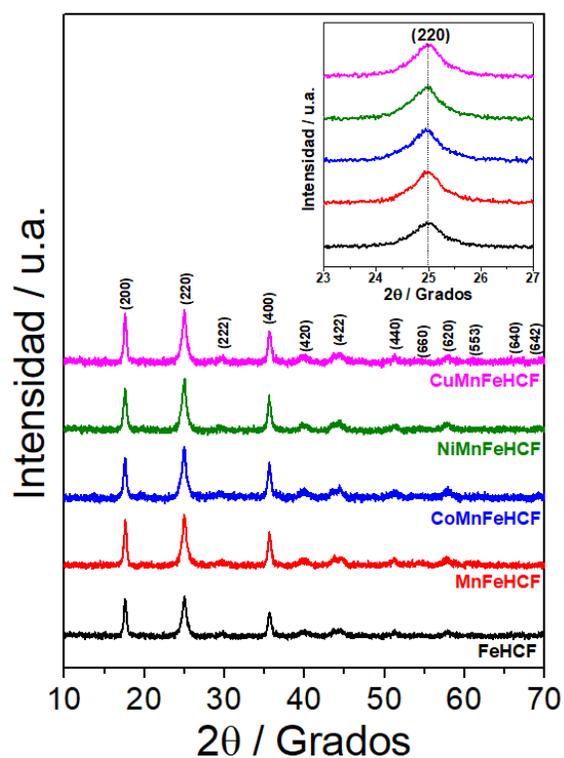


Figura 35. Patrones de difracción de rayos-X para FeHCF y sus análogos señalados en la figura. En el inserto de la figura se muestra la señal para el pico principal de difracción relacionado con el plano (220).

Los valores de parámetro de red fueron obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos-X de la **Figura 35**, empleando el programa cristalográfico Fullprof, los cuales son reportados en la **Tabla 7**. En todos los casos los valores calculados son similares, explicando la ausencia de desplazamientos en los patrones DRX.

Tabla 7. Valores de parámetro de celda para FeHCF y sus análogos obtenidos desde mediciones de DRX.

Muestra	Parámetro de celda (Å)
FeHCF	10.07
MnFeHCF	10.08
CoMnFeHCF	10.05
NiMnFeHCF	10.08
CuMnFeHCF	10.07

Con base en los resultados hasta ahora aquí discutidos acerca de las sustituciones iónicas llevadas a cabo, en la **Figura 36** se esquematiza la coordinación que se puede alcanzar para los iones Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Cu^{2+} al ser introducidos en la estructura del FeHCF, tomándose en consideración la estructura cristalina cúbica obtenida.

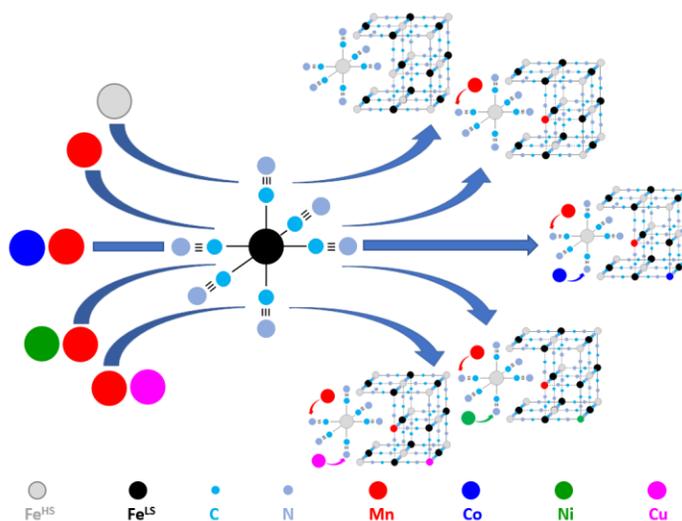


Figura 36. Esquema de la coordinación que podrían alcanzar los iones Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Cu^{2+} al llevarse a cabo la sustitución iónica en el FeHCF.

Por otro lado, debido a que los patrones de difracción de rayos-X no mostraron modificaciones en el tamaño de celda, se llevaron a cabo mediciones de FT-IR, para evaluar variaciones en las vibraciones de enlace relacionadas con el ligando cianuro. Estas modificaciones pueden estar relacionadas con cambios en la densidad de carga de M_E , que a su vez modifican la densidad de carga de M_I . En la **Figura 37** se muestra la vibración de estiramiento para el enlace del ligando cianuro en 2062 cm^{-1} y para la vibración de estiramiento del enlace entre el ligando cianuro y M_I , de la forma Fe-CN , en 591 cm^{-1} [83], [94].

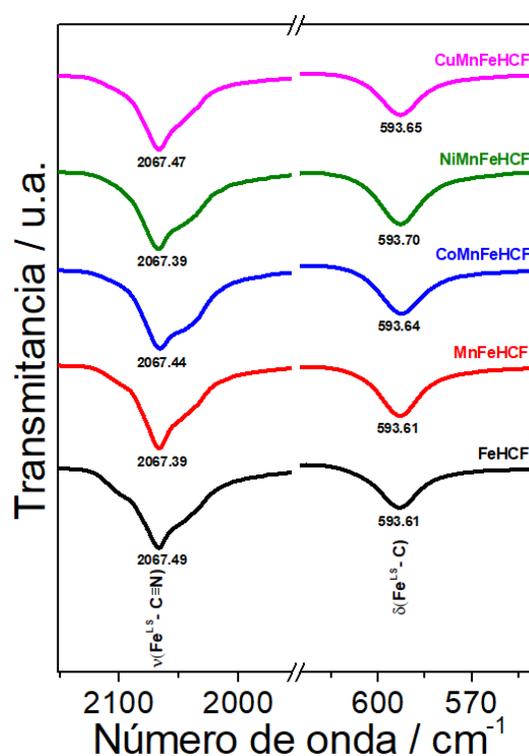


Figura 37. Espectros de infrarrojo para los modos de vibración asociados con los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{Fe}^{LS}\text{-C}$ en FeHCF y sus análogos.

Los resultados de FTIR muestran que las diferentes sustituciones iónicas no provocan desplazamientos apreciables sobre las señales para los dos modos de vibración. Tal comportamiento difiere al presentado por otros PBAs, los cuales incluso presentan menores porcentajes de sustitución que el empleado en este trabajo [80, 123]. Esto puede ser atribuido al efecto del hierro de la esfera externa, el cual se encuentra en estado de

oxidación tres más (Fe^{3+}), presentando un Φ_{ME} mayor que los metales de sustitución empleados en este estudio, ver la **Tabla 8**.

Tabla 8. Valores para el radio de Shannon y Φ_{ME} obtenidos de las referencias [90-91] para los metales de transición empleados en las sustituciones iónicas.

Metal de transición	Radio de Shannon / Å	$\Phi=z/r^2$ (M^{2+})	$\Phi=z/r^2$ (M^{3+})
Mn	0.83	2.90	4.81
Fe	0.78	3.29	4.81
Co	0.745	3.60	5.37
Ni	0.69	4.20	
Cu	0.73	3.75	

En los espectros de infrarrojo de las **Figuras 38a-b** se reportaron las vibraciones del enlace para O-H en 1616 cm^{-1} y 3414 cm^{-1} , las cuales están relacionadas con el agua superficial e intersticial, como ha sido sugerido [124–127]. La eliminación de estos tipos de agua ocurre a una temperatura cercana a los $200 \text{ }^\circ\text{C}$, como se reporta en las curvas TGA de la **Figura 38c** [69, 128–131]. Por otro lado, el agua coordinada requiere de una mayor temperatura para su eliminación, cercana a los $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 38c**). El modo de vibración asociado con el enlace O-H para este tipo de agua, fue observado en 1680 cm^{-1} y 3735 cm^{-1} , como ha sido reportado [124, 132]. En todos los casos en donde se llevó a cabo la sustitución iónica, los porcentajes de agua superan el 10%, ver **Tabla 9**, valores similares a los reportados en otros trabajos [115, 122, 133].

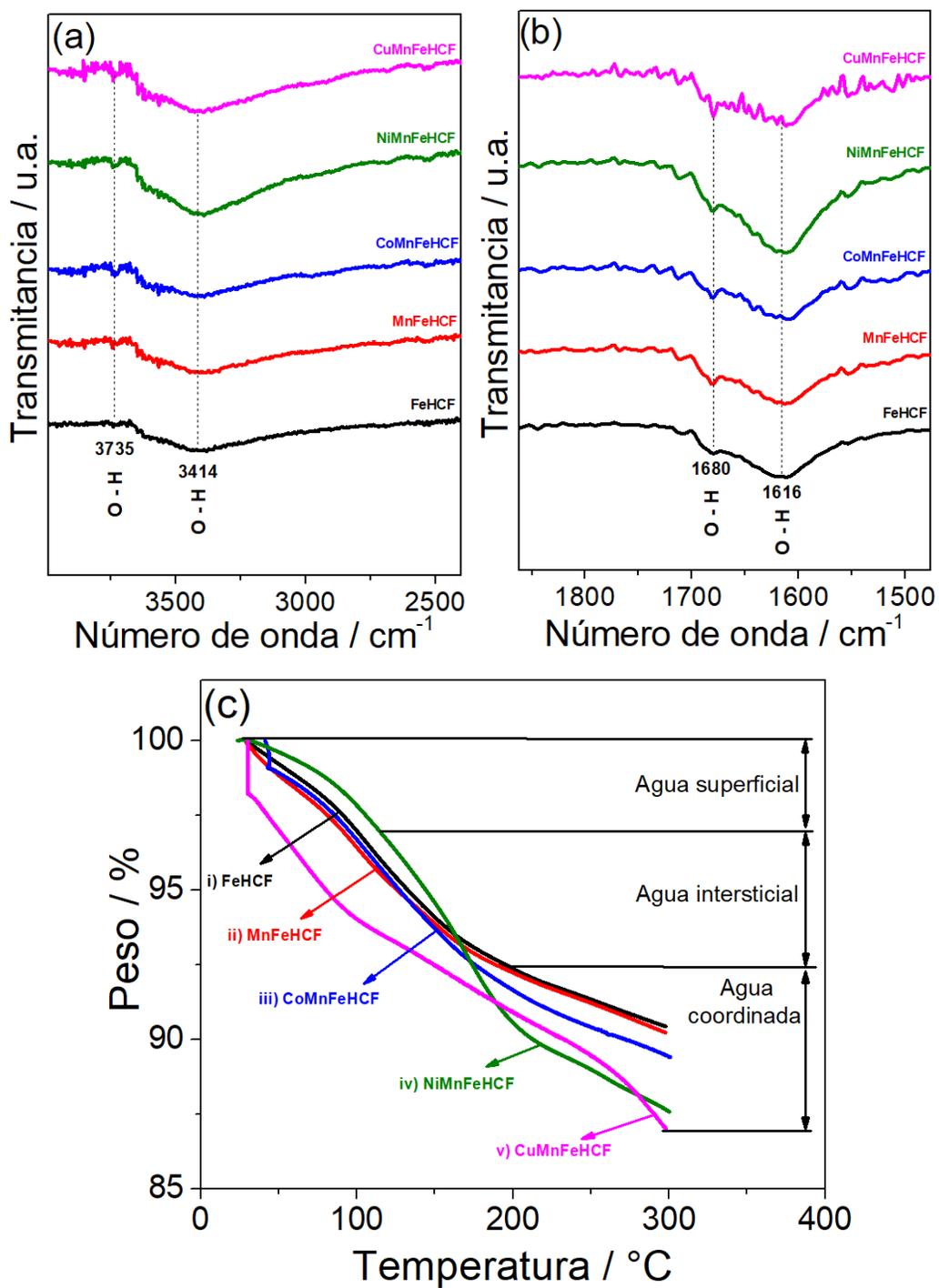


Figura 38. (a-b) Espectros de infrarrojo para la vibración de enlace O-H asociado con la presencia de agua superficial e intersticial (1616 cm^{-1} y 3414 cm^{-1}); y agua coordinada (1680 cm^{-1} y 3735 cm^{-1}); y (c) curvas TGA indicando los intervalos de temperatura para los cuales se elimina cada tipo de agua en FeHCF y sus análogos.

Tabla 9. Contenidos en porcentaje de agua superficial, intersticial y coordinada obtenidos de las curvas TGA para FeHCF y sus análogos.

PBAs	Agua superficial	Agua intersticial	Agua coordinada	Agua Total
	/ %	/ %	/ %	/ %
FeHCF	3	4.6	2	9.6
MnFeHCF	3.6	4.2	2	9.8
CoMnFeHCF	3.3	5	2.2	10.5
NiMnFeHCF	2.2	7.2	2.9	12.3
CuMnFeHCF	6	3.1	3.9	13

Cabe mencionar que únicamente el agua coordinada está relacionada con la generación de vacancias en la estructura [73, 128], entonces los resultados de TGA concuerdan con lo reportado en la caracterización elemental, ver **Tabla 6**, en donde se observó que NiMnFeHCF y CuMnFeHCF son las muestras con mayor contenido de agua coordinada y vacancias en la estructura.

Para complementar la caracterización estructural, se empleó el método BET en mediciones de fisisorción de nitrógeno. Las isothermas de adsorción-desorción que se muestran en la **Figura 39a**, indican que los valores de superficie específica, ver la **Tabla 10**, concuerdan con valores publicados [73, 121]. Además, no se observaron modificaciones significativas al llevarse a cabo las sustituciones iónicas, comportamiento diferente al observado en otro trabajo reportado por Gong et al., [134]. En este trabajo mencionan que al introducir contenidos de Fe en una estructura de MnHCF, modificaron el área específica desde un valor de $26.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a un valor de $73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Por otro lado, la forma de las isothermas de adsorción-desorción para las diferentes muestras aquí estudiadas, pueden ser clasificadas como tipo II, y Tipo H3 por la forma de la histéresis según la clasificación IUPAC [135]. Además, se encontró que no hay cambios relevantes en los valores de distribución de poro obtenidos a través de la técnica BJH (**Figura 39b**); en donde el diámetro de los poros para todas las muestras, se encuentra en el intervalo de 2.42 a 44.46 nm, valores característicos para definir una estructura meso porosa, según la clasificación IUPAC [135].

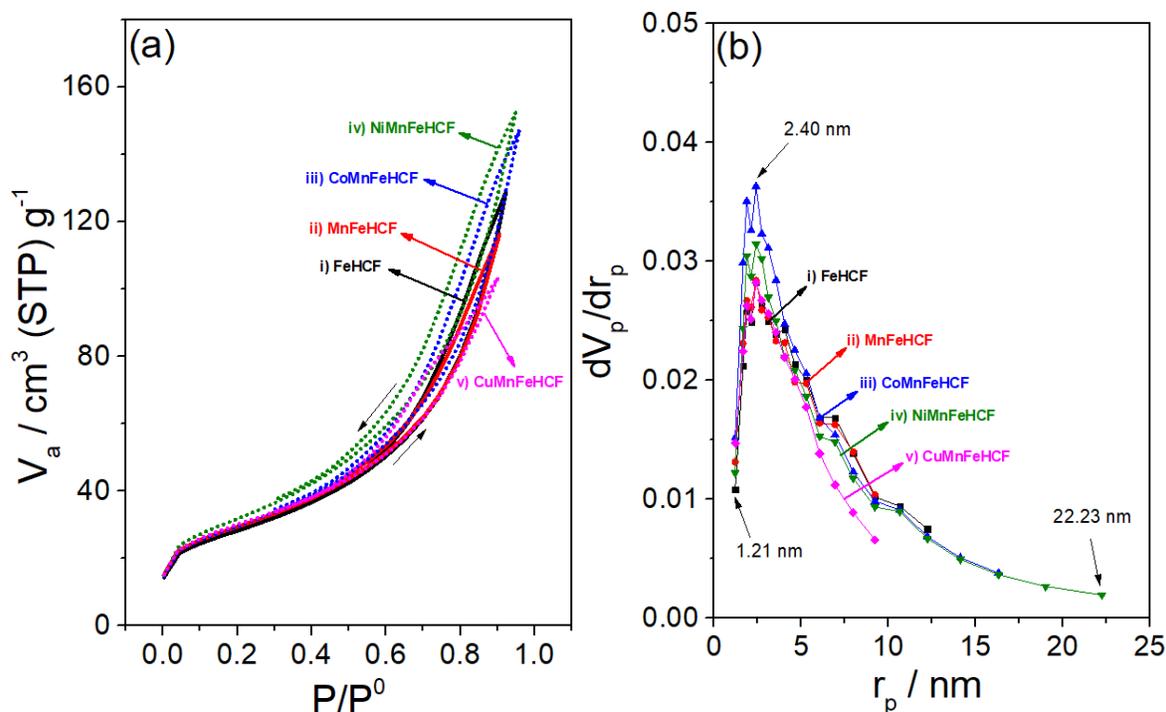


Figura 39. Caracterización estructural a través de: (a) mediciones de: adsorción-desorción de nitrógeno y (b) distribución de poro, para FeHCF y sus análogos.

Tabla 10. Valores de área específica para FeHCF y sus análogos obtenidos de las mediciones de adsorción-desorción de nitrógeno.

Muestra	Área específica (m^2g^{-1})
FeHCF	98.3
MnFeHCF	102.7
CoMnFeHCF	103.4
NiMnFeHCF	112.1
CuMnFeHCF	105.3

Las diferentes técnicas de caracterización en conjunto, indican que las propiedades estructurales de FeHCF y sus análogos no son impactadas por el tipo de sustitución iónica, en donde la naturaleza química del ion de sustitución, tal como tamaño iónico y Φ_{ME} , no tienen un rol importante para diferenciar los cambios en alguna de estas propiedades; esto puede ser asociado a la presencia de Fe (III) de alto espín, el cual presenta un mayor Φ_{ME} ,

por lo que probablemente la densidad de carga de la estructura se concentra principalmente alrededor de este átomo.

3.2.2 Caracterización electroquímica

Una caracterización electroquímica extensa fue llevada a cabo para evaluar el impacto de las diferentes sustituciones sobre las propiedades electrónicas de FeHCF y sus análogos. Primero, fue evaluada la estabilidad mediante mediciones de OCP para FeHCF y MnFeHCF empleando una configuración de media celda, de la forma K^0 /electrolito/PBAs, en donde se utilizó un electrolito no acuoso de mezcla de carbonatos (EC:DEC en relación 1:1 v/v) con presencia de iones K^+ (1 M KPF_6), ver **Figura 40**. Durante la percolación del electrolito en el cátodo de FeHCF (**Figura 40 i**), al cabo de la primera hora de inmersión, se alcanzó un estado estacionario hasta finalizar el tiempo de ensayo. Mientras que, tal condición no fue lograda cuando se modifica el PBA de FeHCF con contenidos de Mn en la estructura (**Figura 40 ii**); observándose un proceso de reducción continuo, fenómeno parecido al observado en una investigación previa llevada a cabo por nuestro grupo con ánodos de PBAs [136]. La reducción observada en los cátodos está relacionada con la transformación química de los centros de hierro, de la forma Fe (III) a Fe (II); acompañada de la oxidación del electrolito para formar una interfase de electrolito sólida. Este fenómeno que ha sido ampliamente estudiado en la formación de una SEI en el ánodo [39, 137], ahora ha sido de interés de estudio en los últimos años para cátodos [40].

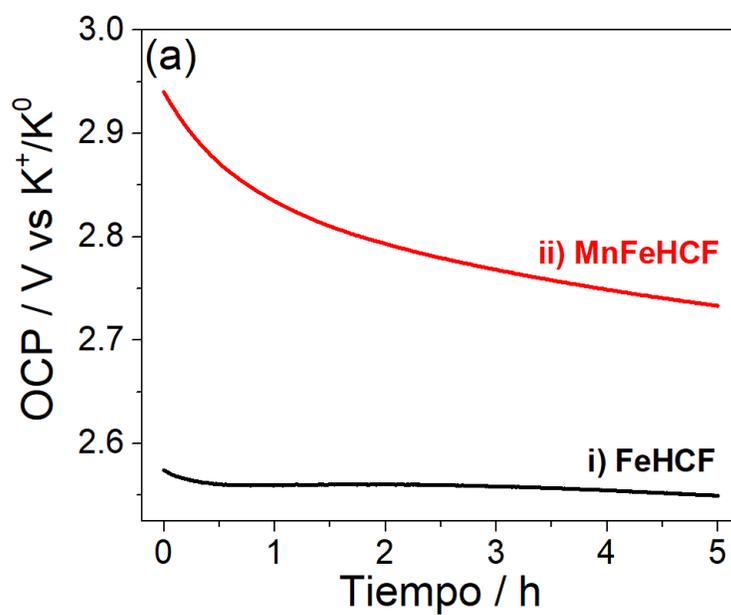


Figura 40. Variaciones del potencial a circuito abierto (OCP) con el tiempo de inmersión en el electrolito para: (i) FeHCF y (ii) MnFeHCF, medidos en una celda electroquímica de 2-electrodos, con la configuración: K⁰/1 M KPF₆ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs (FeHCF o MnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m).

La **Figura 41** muestra los voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración K⁰/1 M KPF₆ en 1:1 (% v/v) EC: DEC / PBAs: (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), para los cátodos de FeHCF y MnFeHCF en los potenciales de inversión (E_{λ}) de 3.6, 4.0 y 4.4. V vs K⁺/K⁰. El barrido de potencial se inició desde OCP en la dirección anódica hasta alcanzar el E_{λ} de 3.6 V vs K⁺/K⁰, **Figura 41 a-b i**, en donde se observó un proceso redox, relacionado con un pico de oxidación y uno de reducción en ambos cátodos. Este proceso es atribuido al par redox Fe³⁺/Fe²⁺ para los átomos de hierro de alto spin (Fe^{HS}). La presencia de Mn como elemento de sustitución, disminuye el ΔE_p , ver **Tabla 11**, sugiriendo un aumento en la cinética de transferencia de carga. Cuando se evaluó el E_{λ} de 4.0 V vs K⁺/K⁰, **Figura 41 a-b ii**, se observó que el proceso reducción para Fe^{III (HS)} a Fe^{II (HS)} ocurre a potenciales menos positivos para FeHCF (3.18 V vs K⁺/K⁰) en comparación con MnFeHCF (3.20 V vs K⁺/K⁰), indicando que el proceso electroquímico del par redox es más irreversible para este cátodo. Esto puede estar asociado con la velocidad de inserción del potasio dentro de la red cristalina de FeHCF, la cual puede ser modificada, induciéndose un trabajo eléctrico adicional para insertar electrones en los orbitales *d* de los centros de Fe^{HS}.

Cuando el E_λ fue de 4.4 V vs K^+/K^0 , **Figura 41 a-b iii**, se observó la presencia de un segundo proceso redox atribuido al par redox Fe^{III}/Fe^{II} de bajo espín para ambos cátodos de FeHCF y MnFeHCF. La presencia de Mn en la red de MnFeHCF, inhibe el desplazamiento del pico de reducción de Fe^{HS} a potenciales menos positivos, como ocurre en el cátodo de FeHCF, ver **Figura 41a iii**, en donde se determinó que este pico de reducción continúa modificándose, lo anterior sugiere que la sustitución con Mn inhibe el efecto que el proceso redox del Fe^{LS} produce sobre el Fe^{HS} .

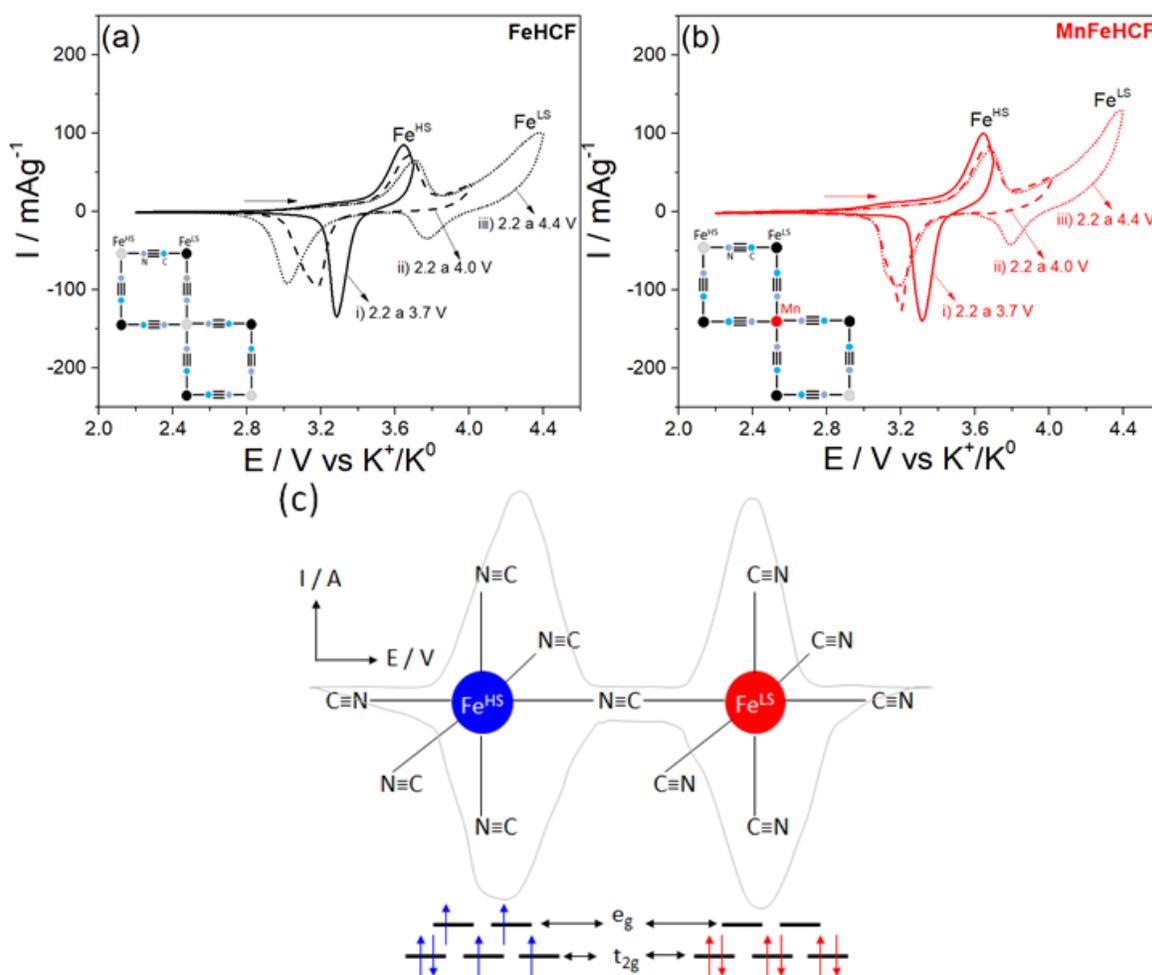


Figura 41. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 \text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC / PBAs: (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), para (a) FeHCF y (b) MnFeHCF. Mientras que, en (c) se representa gráficamente la posición de los centros Fe^{HS} y Fe^{LS} en una medición CV, además se indica la coordinación octaédrica y posición de los niveles de energía e_g y t_{2g} .

El comportamiento electroquímico de cátodos de FeHCF y MnFeHCF adicionalmente fue estudiado a través de mediciones de carga/descarga como las reportadas en la **Figura 42a**. Al comparar las curvas GCD para FeHCF (**Figura 42a i**) con MnFeHCF (**Figura 42a ii**), se observa que ambas muestras presentan los dos procesos redox asociados con los centros Fe^{HS} y Fe^{LS} , los cuales fueron discutidos en la sección de CV. Los resultados además indican que al introducir Mn en la estructura de FeHCF, se mejora la capacidad de descarga, comportamiento también observado para 40 ciclos GCD a 1C (**Figura 42b ii**). Lo anterior está asociado con: i) la participación del par redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ en los procesos electroquímicos de almacenamiento de energía, o ii) debido a activación de sitios de hierro por la presencia de Mn. Por otro lado, para evaluar la estabilidad al ciclado de cátodos de FeHCF y MnFeHCF, se estimaron los porcentajes de retención de la capacidad de descarga para 40 ciclos a 1C, **Figura 42c**. Los resultados indican que MnFeHCF presenta un comportamiento similar a FeHCF en la retención de la capacidad de descarga, por lo que el incremento en la capacidad específica puede ser atribuido sólo a la activación de los sitios de hierro, ya que, si existiera una contribución redox debido al manganeso, al formarse Mn^{3+} el cual presenta efecto Jahn-Teller, se promovería al colapso en la celda cristalina.

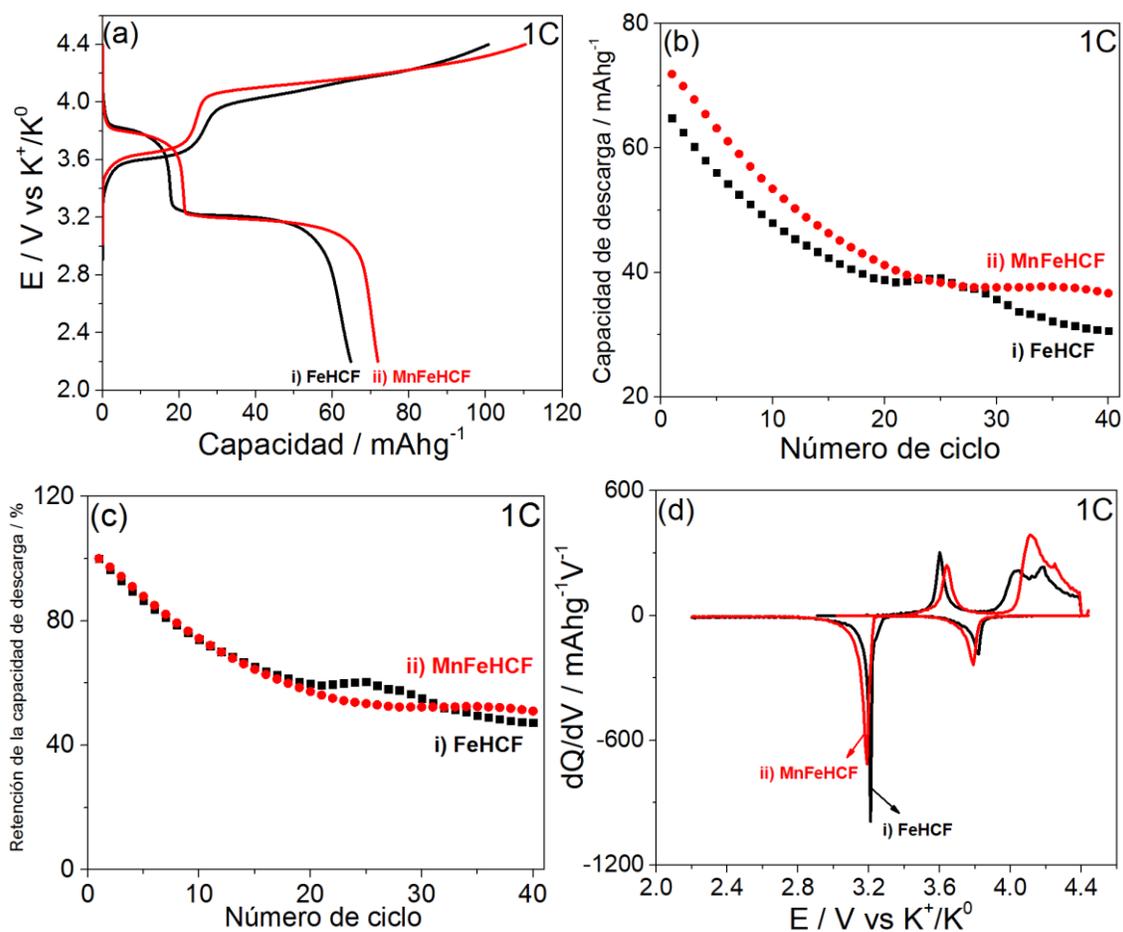


Figura 42. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs ((i) FeHCF y (ii) MnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.4 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden para: (a) curvas carga y descarga a 1C, (b) capacidad de descarga a 1C, (c) porcentaje de retención de la capacidad para 40 ciclos a 1C y (d) curvas dQ/dV obtenidas a 1C para FeHCF (i) y MnFeHCF (ii).

Los valores de E_f y ΔE_p fueron obtenidos desde las curvas dQ/dV de la **Figura 42d** y son reportados en la **Tabla 11**. El análisis de E_f indica que la sustitución con Mn, sólo modifica 20 mV el potencial redox de ambos centros de hierro, Fe^{HS} y Fe^{LS} . Mientras que, el ΔE_p si presenta una modificación importante por la presencia de Mn, debido a que se incrementa la separación pico a pico conduciendo a una complicación en la cinética de inserción de los iones K^+ .

Tabla 11. Valores de E_f y ΔE_p obtenidos de las curvas dQ/dV para los centros Fe^{HS} y Fe^{LS} en $FeHCF$ y $MnFeHCF$.

PBAs	Fe^{HS}		Fe^{LS}	
	$\Delta E_p / V$ vs K^+/K^0	E_f / V vs K^+/K^0	$\Delta E_p / V$ vs K^+/K^0	E_f / V vs K^+/K^0
FeHCF	0.39	3.40	0.23	3.93
MnFeHCF	0.45	3.42	0.32	3.95

Además, los ciclos de GCD fueron empleados para obtener la relación carga catódica/carga anódica (Q_c/Q_a) para los centros redox de Fe^{HS} y Fe^{LS} , como se reporta en la **Figura 43**. Los resultados revelan que la Q_c/Q_a para el Fe^{LS} es menor a un valor de 1, indicando que sólo se recupera una fracción de la carga de oxidación, esto puede ser atribuido a la presencia reacciones parásitas irreversibles que consumen la carga extraída desde los centros de hierro como lo son: i) la oxidación de agua y ii) la formación de la SEI [70]. Mientras que para el caso de los centros de Fe^{HS} la relación es mayor a 1, comportamiento asociado a la presencia de hierro en dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} , en configuración de alto espín.

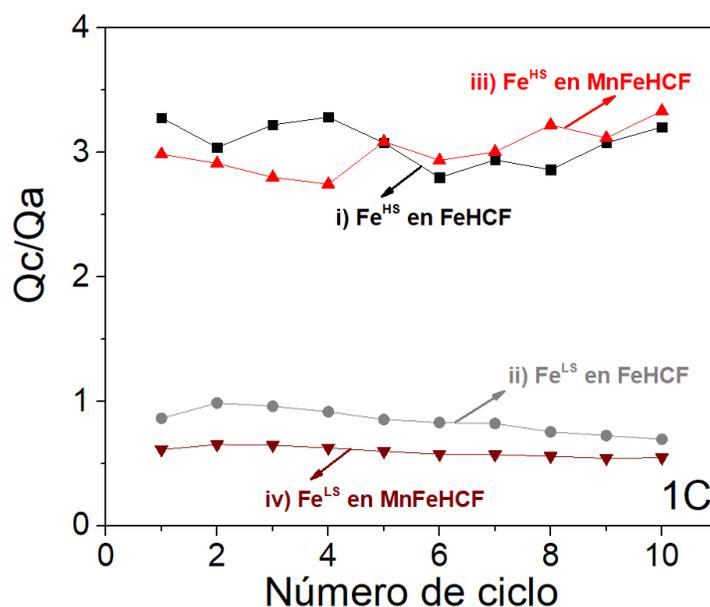


Figura 43. Relación Q_c/Q_a para 10 ciclos de GCD a 1C para los centros Fe^{HS} en $FeHCF$ (i) y $MnFeHCF$ (iii); y para los centros Fe^{LS} en $FeHCF$ (ii) y en $MnFeHCF$ (iv).

Debido a los cambios observados en los cátodos de MnFeHCF durante mediciones GCD; se llevaron a cabo, mediciones CV, antes y después de someter las muestras a ciclos de carga/descarga (**Figura 44a-b**). Antes de la perturbación galvanostática, **Figura 44a**, los voltamperogramas muestran la presencia de los dos procesos redox asociados con los centros redox Fe^{HS} y para Fe^{LS} mencionados anteriormente. El proceso redox para los centros Fe^{HS} es más estable y reversible para los tres ciclos de estudio, en comparación con los centros Fe^{LS} . Además, el potencial para la ocurrencia del proceso redox asociado con los centros Fe^{LS} se desplaza hacia valores menos positivos de potencial con cada ciclo consecutivo. Una vez que las muestras han sido sometidas a 40 ciclos GCD, **Figura 44b**, el primer ciclo de CV muestra que la reversibilidad es mejorada para ambos centros de hierro, Fe^{HS} y Fe^{LS} . Sin embargo, al llevarse a cabo los ciclos 2 y 3 de CV, curvas con líneas a trazos y punteadas, se observa la deformación de los voltamperogramas para los centros Fe^{HS} y Fe^{LS} , los cuales experimentan una marcada irreversibilidad, y en especial el proceso redox asociado con los centros de Fe^{HS} tiende a desaparecer. Esta inestabilidad observada únicamente a través de mediciones CV, indicaría que la inserción de Mn^{2+} en el FeHCF no mejora el comportamiento electroquímico de los cátodos; lo que puede estar asociado con el daño en la estructura debido a presencia de vacancias y agua intersticial, como ya ha sido discutido [70, 114].

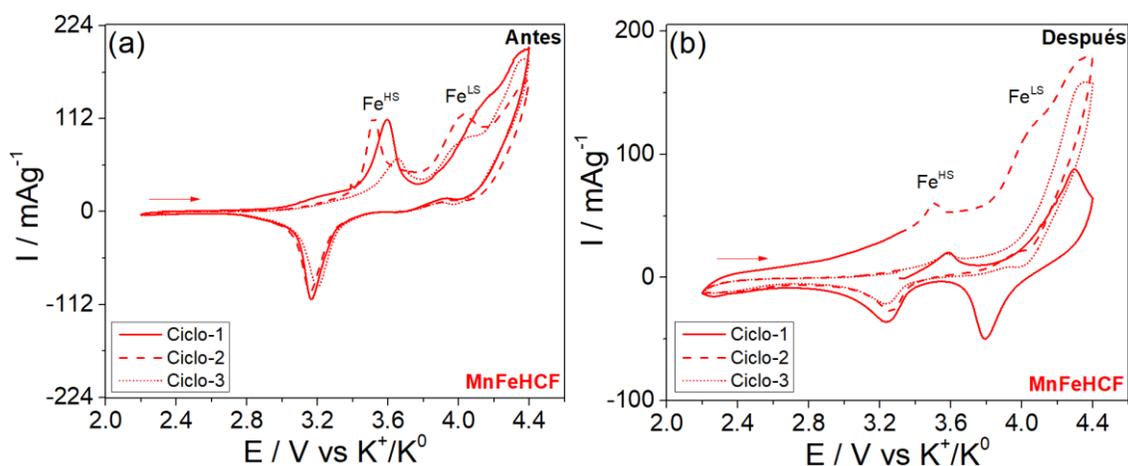


Figura 44. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $\text{K}^0/1 \text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC / MnFeHCF: (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m). Obtenidos antes (a) y después (b) de mediciones GCD.

Un camino posible para mejorar la estabilidad de PBAS, propuesto en la literatura, corresponde a la sustitución iónica con Co [74, 75], Ni [78, 80, 123, 138, 139] o Cu [72, 73]. En línea con lo anterior, en el presente trabajo se propusieron algunas estrategias para la inserción de cantidades de Co, Ni o Cu en un PBA, con el objetivo de estudiar la estabilidad y comportamiento electroquímico de MnFeHCF [76, 116, 118, 140].

Para un mejor entendimiento del efecto de la sustitución iónica múltiple, inicialmente se evaluó el comportamiento electroquímico a través de mediciones GCD a una velocidad de 0.5 C para cátodos de MnFeHCF con inserción de iones Co^{2+} (**Figura 45a**). La sustitución de los centros Fe^{HS} con Co^{2+} en la estructura de MnFeHCF, denotada como CoMnFeHCF (**Figura 45a ii**), muestra que su presencia disminuye la capacidad de descarga en comparación con MnFeHCF (**Figura 45a i**). Además, esta misma condición fue observada para 20 ciclos a la misma velocidad de carga-descarga, como se reporta en la **Figura 45b ii**, en donde, adicionalmente, se encontró que no se proporciona estabilidad a la estructura durante el ciclado, decreciendo la capacidad de descarga con el número de ciclos. Este fenómeno de inestabilidad puede estar asociado con la competencia entre el mejoramiento en la sustracción de carga que induce el Φ_{ME} de los iones Co^{2+} , ver **Tabla 9**; y las desventajas propias de los efectos negativos de las vacancias y agua en la estructura, como fue discutido con anterioridad. Por esta razón, la caracterización electroquímica adicional fue llevada a cabo solo con cátodos de NiMnFeHCF y CuMnFeHCF.

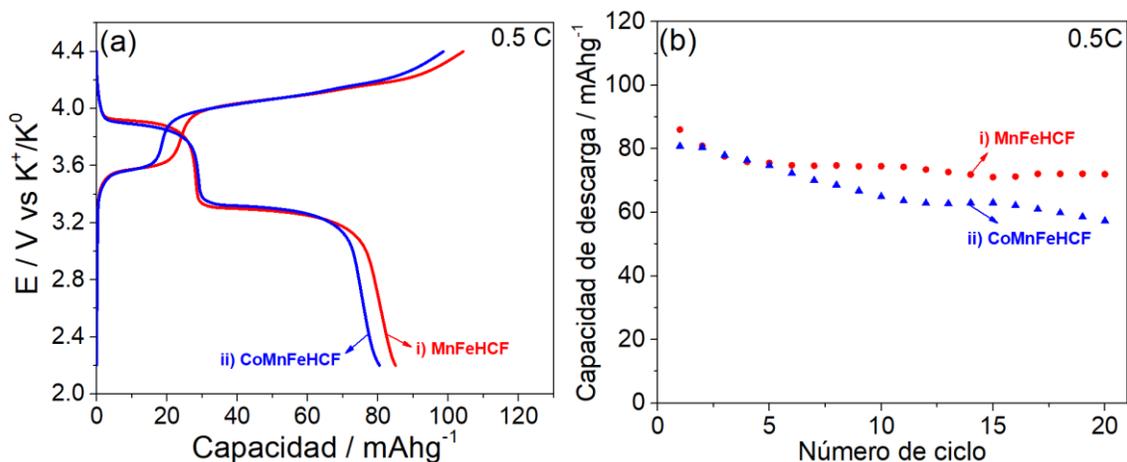


Figura 45. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: K⁰/1 M KPF₆ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs ((i) MnFeHCF, (ii) CoMnFeHCF, (iii) NiMnFeHCF o (iv) CuMnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.4 V vs K⁺/K⁰. Los experimentos corresponden para: (a) curvas GCD obtenidas a 0.5C y (b) capacidades de descarga para 20 ciclos a 0.5C para MnFeHCF (i) y CoMnFeHCF (ii).

Seguido se estudió el efecto de la inserción de iones Ni²⁺ o Cu²⁺ en la estructura de MnFeHCF sobre el comportamiento electroquímico, **Figuras 46a-c**. Los ensayos se llevaron a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: K⁰/1 M KPF₆ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs: (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.4 V vs K⁺/K⁰. Las capacidades de descarga para las diferentes velocidades entre 0.2C a 2C, ver **Figura 46a**, muestran que la presencia de Ni o Cu en MnFeHCF, para formar NiMnFeHCF y CuMnFeHCF, respectivamente, conducen a un incremento en la capacidad específica de descarga para ambos casos en comparación al comportamiento observado para MnFeHCF en la **Figura 45a i**. Este comportamiento es similar al reportado para la inserción de estos iones en otras estructuras de PBAs [72-73, 78, 123, 138-139]. Para entender a mayor detalle el efecto que tiene la incorporación de iones Ni²⁺ o Cu²⁺ en MnFeHCF, se obtuvieron las capacidades de descarga por separado para cada centro redox de Fe^{HS} y Fe^{LS} a diferentes velocidades de ciclado, como se reporta en la **Figura 46b-c**. Para el proceso a bajo potencial, asociado con los centros redox de Fe^{HS}, se estableció que sólo la sustitución con iones de Cu²⁺ en MnFeHCF (**Figura 46b iii**), presenta una mejora en la capacidad de descarga. Por lo tanto, los iones Cu²⁺ activan los centros de Fe^{HS} que antes no tenían participación en el proceso

redox. Mientras que, la inserción de iones Ni^{2+} o Cu^{2+} en MnFeHCF , **Figura 46b-c ii y iii**, respectivamente, presentan un fenómeno de activación de los centros redox de Fe^{LS} que antes no tenían participación en el proceso redox, mejorando la capacidad de descarga alcanzada.

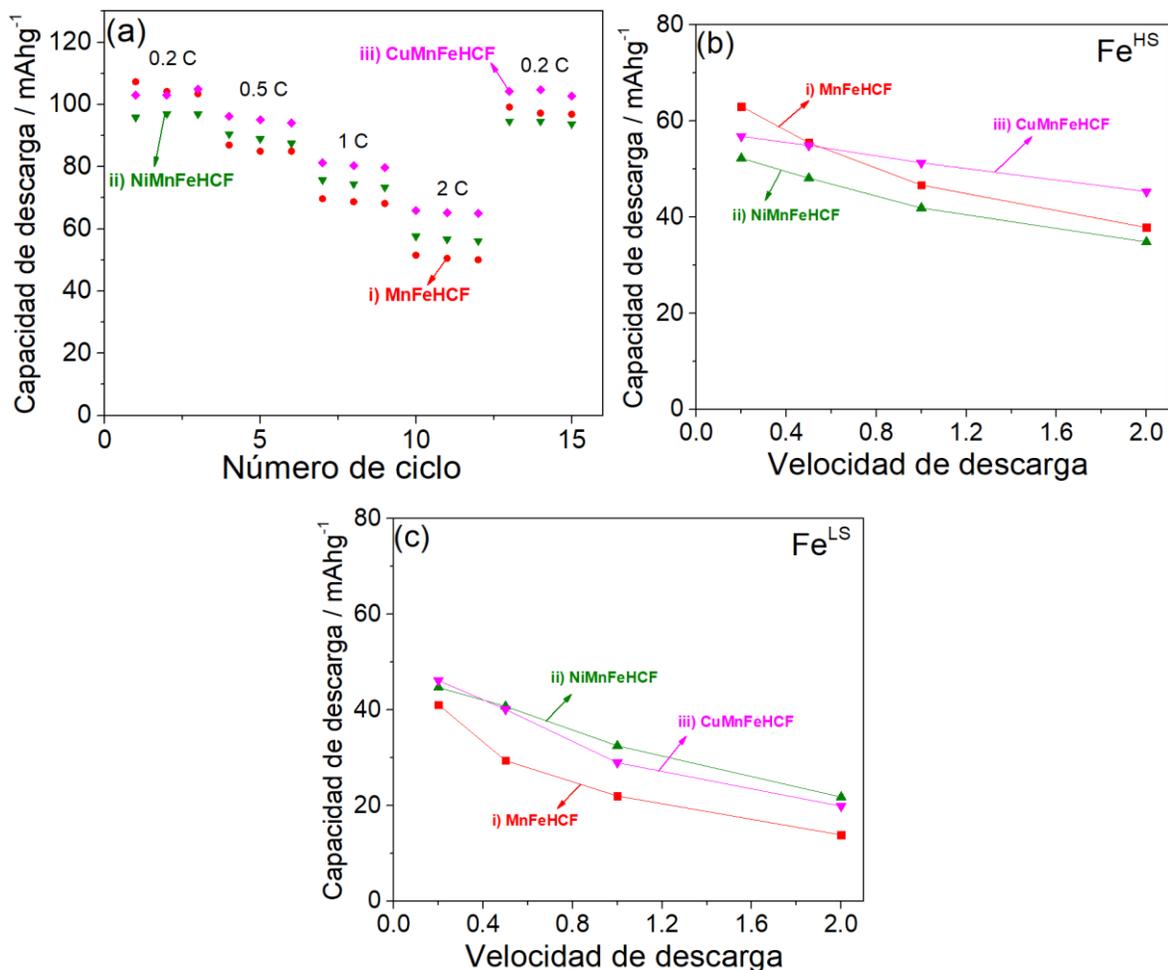


Figura 46. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $\text{K}^0/1 \text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs ((i) MnFeHCF , (ii) NiMnFeHCF o (iii) CuMnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.4 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden para: (a) comportamiento de GCD a diferentes velocidades (0.2C a 2C), (b) capacidades de descarga asociadas con los centros Fe^{HS} y (c) capacidades de descarga asociadas con los centros Fe^{LS} .

Una vez conocido el efecto de los iones Ni^{2+} o Cu^{2+} sobre la capacidad de descarga de cátodos de MnFeHCF , se evaluó la estabilidad mediante 20 ciclos a 0.5C, como se reporta en la **Figura 47**. La activación de los centros Fe^{HS} y Fe^{LS} por la presencia de los iones Ni^{2+} o

Cu^{2+} , no sólo lleva a la obtención de mayores capacidades, sino que también proporcionan estabilidad durante el ciclado, presentando menores variaciones en la capacidad de descarga para los cátodos de NiMnFeHCF y CuMnFeHCF, en comparación con lo observado para el cátodo de MnFeHCF.

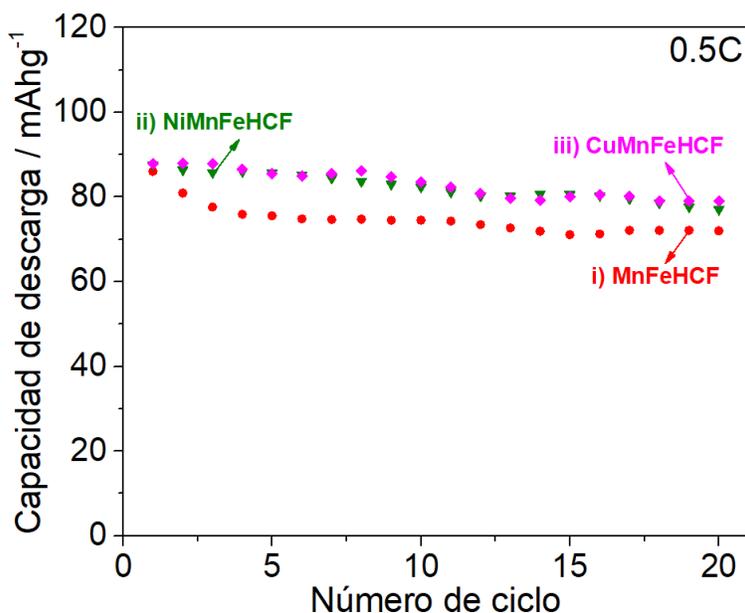


Figura 47. Experimentos electroquímicos llevados a cabo en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC /PBAs ((i) MnFeHCF, (ii) CoMnFeHCF, (iii) NiMnFeHCF o (iv) CuMnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una ventana de potencial de 2.0 a 4.2 V vs K^+/K^0 . Los experimentos corresponden a capacidad de descarga para 20 ciclos de GCD.

Para corroborar la estabilidad mostrada por NiMnFeHCF y CuMnFeHCF en las mediciones GCD, se realizaron mediciones de CV antes y después de mediciones galvanostáticas, ver las **Figuras 48a-d**. Las mediciones de CV antes de someter los diferentes cátodos a una densidad de carga constante, **Figuras 48 a y c**, muestran que el trabajo eléctrico para poblar/despoblar con electrones los niveles de energía e_g en Fe^{HS} y t_{2g} en Fe^{LS} en NiMnFeHCF y CuMnFeHCF, es similar para los tres ciclos ensayados. Además, el proceso redox para los centros de Fe^{HS} , es más reversible, en comparación a la respuesta mostrada por los centros de Fe^{LS} para los tres ciclos de CV. Posteriormente, se obtuvieron las curvas CV después de haber sometido a las estructuras a GCD, ver las **Figuras 48 b y d**. Los potenciales de los picos de reducción permanecen constantes con el incremento en el número de ciclos. Además,

el trabajo eléctrico para modificar la ocupación con electrones los niveles de energía e_g en Fe^{HS} y t_{2g} en Fe^{LS} en cátodos de NiMnFeHCF y CuMnFeHCF, **Figuras 48 b y d**, es constante con el número de ciclos, en comparación con lo observado en cátodos de MnFeHCF de la **Figura 44b**. Estos resultados indican que la inserción de Ni^{2+} y Cu^{2+} en el MnFeHCF, proporcionan estabilidad estructural durante el ciclado, corroborando lo discutido en las mediciones GCD de la **Figura 46**.

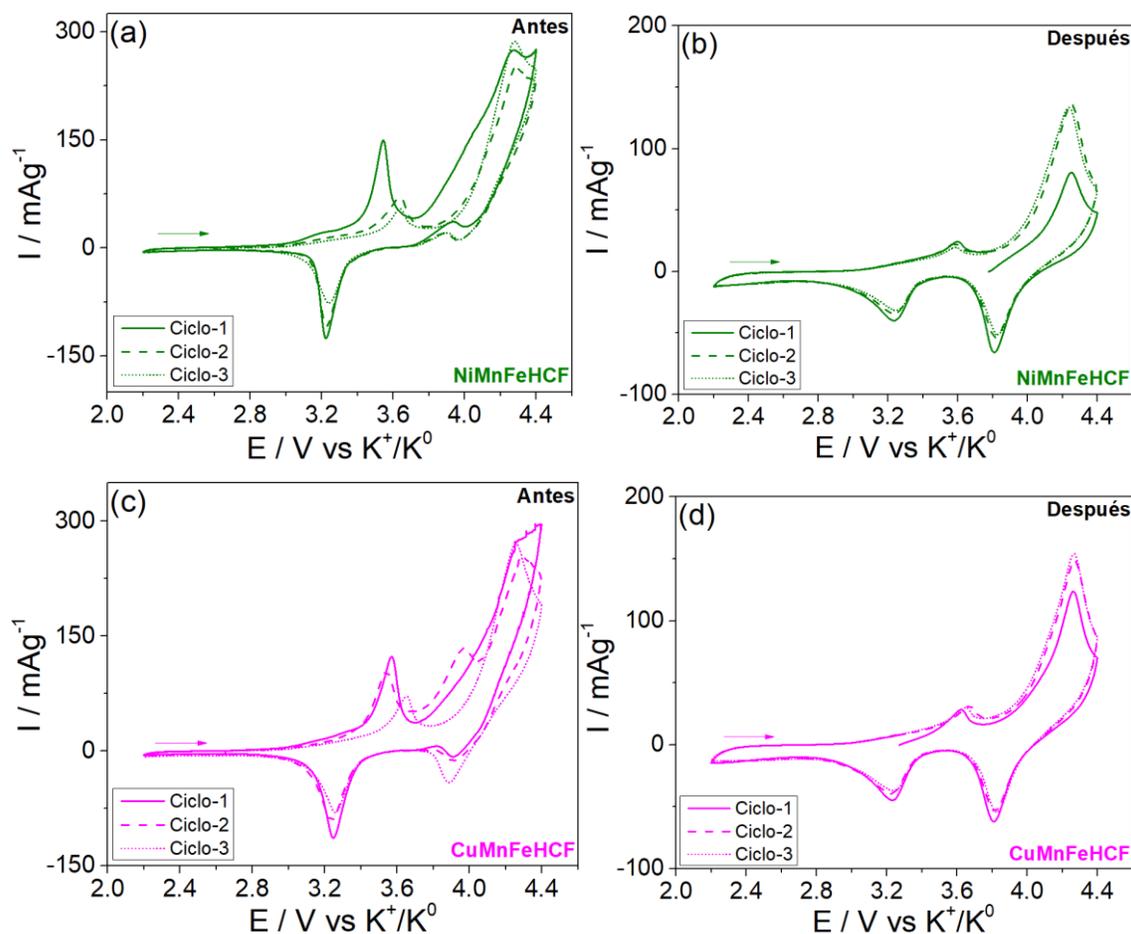


Figura 48. Voltamperogramas cíclicos ($v = 0.1 mVs^{-1}$) obtenidos en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1 M KPF_6$ en 1:1 (% v/v) EC: DEC / PBAs (NiMnFeHCF o CuMnFeHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m). Obtenidos antes (a-c) y después (b-d) de mediciones GCD.

A pesar de las evidentes desventajas que puede presentar una estructura cristalina cúbica [29, 70, 87, 141], tales como alto contenido de vacancias y agua intersticial, el presente estudio permitió establecer que los iones Ni^{2+} o Cu^{2+} pueden modular las densidades

electrónicas alrededor de los centros redox Fe^{HS} y Fe^{LS} , **Tabla 9**, ya que se favorecen los procesos de transferencia de carga a través de las interacciones π del enlace $\text{Fe}^{\text{LS}}\text{-CN}$ y σ del enlace $\text{Fe}^{\text{HS}}\text{-CN}$, en estructuras de MnFeHCF , mejorando la capacidad y estabilidad al ciclado.

3.3 Conclusiones

El efecto de la sustitución iónica de los centros redox Fe^{HS} con iones de metales de transición de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} o Cu^{2+} en la cadena $\text{Fe}^{\text{LS}}\text{-C}\equiv\text{N-Fe}^{\text{HS}}$, sobre las propiedades estructurales y comportamiento electroquímico fue estudiado. Las propiedades estructurales tales como parámetro de red, vibración de los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{Fe}^{\text{LS}}\text{-C}$, área superficial y distribución de poro no presentan tendencia alguna respecto al Φ_{ME} y tamaño de los iones empleados para las diferentes sustituciones. Entonces, las propiedades fisicoquímicas son gobernadas por la naturaleza química de los centros de Fe (II) y Fe (III) que corresponden a la matriz de los PBAs, debido a que el Fe (III) presenta un mayor Φ_{ME} que los metales de sustitución. Por otro lado, la sustitución con Mn en FeHCF para la obtención de MnFeHCF , mostró que los centros de Mn proporcionan una mejora en la capacidad de descarga, pero no brindan estabilidad a la estructura durante el ciclado. La inserción de los iones Co^{2+} en la estructura de MnFeHCF , no mejora el comportamiento electroquímico de cátodos de CoMnFeHCF , debido a que no se obtuvieron mayor capacidad de descarga, ni estabilidad durante el ciclado. A diferencia de lo anterior, la inserción de Ni^{2+} y Cu^{2+} , identificados como NiMnFeHCF y CuMnFeHCF , respectivamente, a pesar de presentar un mayor contenido de agua y vacancias en la estructura de los PBAs, mostraron resultados sobresalientes en la capacidad de descarga y estabilidad al ciclado. Este comportamiento está relacionado con el Φ_{ME} de los iones Ni^{2+} y Cu^{2+} , que favorece los procesos de transferencia de carga a través de las interacciones π del enlace $\text{Fe}^{\text{LS}}\text{-CN}$ y σ del enlace $\text{Fe}^{\text{HS}}\text{-CN}$, que en general activaron los centros redox Fe^{HS} y Fe^{LS} en MnFeHCF . Por lo tanto, la inserción de Ni^{2+} y Cu^{2+} en la estructura de MnFeHCF , modulan la densidad de carga sobre los sitios redox para mejorar el almacenamiento de energía a través de la inserción de iones K^+ en la estructura de PBAs.

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

Los análogos de azul de Prusia (PBAs) son de gran interés para ser utilizados como materiales catódicos en baterías de inserción, debido a su fácil síntesis, bajo costo de producción, control en la composición, y en especial, debido a su estructura porosa tridimensional, la cual presenta canales y sitios intersticiales idóneos para la difusión de iones de gran tamaño como el K^+ . El potencial formal (E_f), indica cuánta energía o trabajo eléctrico se necesita para insertar iones en la estructura de un sólido y promover la transferencia de carga en los sitios redox y es determinante en el voltaje generado por celdas. El estudio del E_f ha sido ampliamente explorado para diferentes PBAs en electrolitos acuosos; sin embargo, ha sido poco discutido su comportamiento para PBAs en electrolitos no-acuosos. En esta investigación, se estudió el efecto del poder polarización del metal de ensamble en el PBAs (Φ_{ME}) sobre el comportamiento de E_f en un electrolito de mezcla de carbonatos (EC: DEC: DMC). Los PBAs considerados en este estudio son del tipo $A_x M_E [M_I(CN)_6]_{1-y} \cdot \square_y \cdot nH_2O$ ($0 \leq x \leq 2$; $y \leq 1$), en donde A_x es un ion de inserción (K^+), \square_y es el número de vacancias, nH_2O es la cantidad de agua. El bloque molecular, constituido principalmente por un metal interno (Fe (III) o Fe (II)) enlazado al grupo cianuro a través del átomo de carbono, el M_E (Cu, Ni, In) se coordina a través del átomo de nitrógeno.

Los PBAs de CuHCF, NiHCF e InHCF fueron obtenidos por co-precipitación, y tratados térmicamente para decrecer los contenidos de agua en la estructura. El análisis estructural muestra que, al incrementar el Φ_{ME} como en el caso de InHCF, se obtiene una celda unidad con mayor parámetro de red, canales más grandes para la difusión de los iones K^+ y un desplazamiento en la vibración de enlace para el ligando cianuro hacia mayores números de onda. Esto sugiere una mayor sustracción de carga desde el hierro interno a través del ligando cianuro en comparación con la respuesta para el PBAs con menor Φ_{ME} tal como CuHCF.

La remoción de agua presente al interior de la estructura cristalina permitió evidenciar que el E_f sólo se modifica debido al Φ_{ME} y no al electrolito acuoso empleado, el cual sólo modula la cinética de inserción. Por otro lado, en el caso de cátodos de NiHCF, debido a su valor de Φ_{ME} , se observa una mayor interacción entre los iones K^+ dentro de la estructura, provocando distorsión de la coordinación octaédrica, como fue establecido en mediciones de espectroscopia de infrarrojo. Además, exhibe un mejor comportamiento electroquímico, en donde es posible aumentar la capacidad específica y la estabilidad al ciclado, debido a las modificaciones que provoca sobre la densidad electrónica alrededor de los centros de Fe^{LS} .

La modificación gradual del metal externo en la estructura del azul de Prusia (PB) para sintonizar sus propiedades electroquímicas, fue investigada. El estudio se centró en el efecto del Φ_{ME} y el agua en la estructura de los PBAs, sobre las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas. Después de este estudio, se estableció que, las sustituciones iónicas llevadas a cabo no modifican ninguna de las propiedades estructurales de los diferentes PBAs, debido al efecto preponderante del Φ_{ME} de los centros de Fe^{HS} en la matriz del PB, los cuales gobiernan la sustracción de carga sobre el Fe^{LS} y con ello, las propiedades estructurales de los diferentes PBAs aquí estudiados.

El comportamiento electroquímico se encuentra influenciado por la naturaleza del metal de ensamble empleado en la sustitución. Durante la sustitución simple de los centros Fe^{HS} con Mn en PBA, las capacidades específicas alcanzadas fueron mayores; sin embargo, su presencia no mejora la estabilidad al ciclado, sobreponiéndose los efectos de degradación de la estructura, causada principalmente por la presencia de agua coordinada y vacancias.

Por otro lado, cuando la sustitución múltiple es llevada a cabo, donde los centros Fe^{HS} son reemplazados con las combinaciones Mn-Ni y con Mn-Cu, se mejora la capacidad específica. Esto se atribuye a que el Ni y el Cu presentan un Φ_{ME} más alto entre los diferentes metales de transición aquí estudiados, provocando la activación de centros Fe^{HS} y Fe^{LS} que no tenían participación en los procesos de transferencia de carga. Además, la estabilidad al ciclado es mejorada, a pesar de que, específicamente estos materiales presentan los mayores

contenidos de agua y vacancias en la estructura. Entonces el estudio aquí realizado indica que la presencia de Ni y Cu en la estructura modula la densidad de carga alrededor de los sitios redox de hierro para mejorar el comportamiento electroquímico de PBAs.

Las estrategias aquí propuestas para evaluar el efecto del Φ_{ME} y del agua en la estructura, sobre las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de PBAs, podrían ser utilizadas en futuros estudios, en donde se evalúe el efecto que tiene la modificación del ion de inserción y el metal del bloque molecular sobre el comportamiento electroquímico de PBAs. De esta manera, se obtiene un panorama más completo de las implicaciones que tiene el Φ_{ME} de cada una de estas componentes sobre el comportamiento electroquímico de los PBAs. Otro aspecto de interés que se propone es el estudio del efecto de la modulación de la sustitución iónica en ausencia completa de moléculas de agua en la estructura, permitiendo conocer por completo las implicaciones que pueden tener su presencia sobre el comportamiento electroquímico de los PBAs.

REFERENCIAS

- [1] N. Mohamed and N. K. Allam, "Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 37, pp. 21662–21685, 2020, doi: 10.1039/d0ra03314f.
- [2] A. Noori, M. F. El-Kady, M. S. Rahmanifar, R. B. Kaner, and M. F. Mousavi, "Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 5, pp. 1272–1341, 2019, doi: 10.1039/c8cs00581h.
- [3] B. D. McCloskey, "Expanding the Ragone Plot: Pushing the Limits of Energy Storage," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 18, pp. 3592–3593, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b01813.
- [4] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, and Y. Gogotsi, "Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 39, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1002/aenm.201902007.
- [5] A. Manthiram, "A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15355-0.
- [6] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, and B. Li, "A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards," *J. Energy Chem.*, vol. 59, pp. 83–99, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.10.017.
- [7] L. Fabbrizzi, "Strange Case of Signor Volta and Mister Nicholson: How Electrochemistry Developed as a Consequence of an Editorial Misconduct," *Angew. Chemie*, vol. 131, no. 18, pp. 5868–5880, 2019, doi: 10.1002/ange.201813519.
- [8] P. Kurzweil, "Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery-The genesis of the first practical rechargeable battery," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 14, pp. 4424–4434, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.126.
- [9] S. Mandal, S. Thangarasu, P. T. Thong, S. C. Kim, J. Y. Shim, and H. Y. Jung, "Positive electrode active material development opportunities through carbon addition in the lead-acid batteries: A recent progress," *J. Power Sources*, vol. 485, p. 229336, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229336.
- [10] M. Whittingham, "Electrical Energy storage and Intercalation Chemistry," *Science*, vol. 192, pp. 1126–1127, 1976, doi.wiley.com/10.1002/c.
- [11] 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," *Solid State Ionics*, vol. 3–4, pp. 171–174, 1980, doi: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [12] A. Yoshino, "The birth of the lithium-ion battery," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 24, pp. 5798–5800, 2012, doi: 10.1002/anie.201105006.
- [13] J. B. Goodenough, "How we made the Li-ion rechargeable battery," *Nat. Electron.*, vol. 1, no. 3, p. 204, 2018, doi: 10.1038/s41928-018-0048-6.
- [14] T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed, and S. Komaba, "Research Development on K-Ion Batteries," *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 14, pp. 6358–6466, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00463.
- [15] C. Heubner, T. Lein, M. Schneider, and A. Michaelis, "Intercalation materials for secondary batteries based on alkali metal exchange: Developments and perspectives," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 33, pp. 16854–16883, 2020, doi: 10.1039/d0ta03115a.
- [16] M. D. Bhatt and J. Y. Lee, "High capacity conversion anodes in Li-ion batteries: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 21, pp. 10852–10905, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.015.
- [17] H. Wang, S. Chen, C. Fu, Y. Ding, G. Liu, Y. Cao, and Zhongxue Chen, "Recent Advances in Conversion-Type Electrode Materials for Post Lithium-Ion Batteries," *ACS Mater. Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 956–977, 2021, doi: 10.1021/acsmaterialslett.1c00043.

- [18] C. Ling, R. Zhang, T. S. Arthur, and F. Mizuno, "How General is the Conversion Reaction in Mg Battery Cathode: A Case Study of the Magnesium of α -MnO₂," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 16, pp. 5799–5807, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02488.
- [19] F. Liu, T. Wang, X. Liu, N. Jiang, and L. Z. Fan, "High-performance heterojunction Ti₃C₂/CoSe₂ with both intercalation and conversion storage mechanisms for magnesium batteries," *Chem. Eng. J.*, vol. 426, no. May, p. 130747, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130747.
- [20] H. D. Yoo, E. Markevich, G. Salitra, D. Sharon, and D. Aurbach, "On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion," *Mater. Today*, vol. 17, no. 3, pp. 110–121, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.02.014.
- [21] D. Wang, Y. Zhao, R. Lian, D. Yang, D. Zhang, X. Meng, Y. Liu, Y. Wei, and Gang Chen, "Atomic insight into the structural transformation and anionic/cationic redox reactions of VS₂ nanosheets in sodium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 33, pp. 15985–15992, 2018, doi: 10.1039/c8ta05396k.
- [22] T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed, and S. Komaba, "Research Development on K-Ion Batteries," *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 14, pp. 6358–6466, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00463.
- [23] A. Ponrouch, J. Bitenc, R. Dominko, N. Lindahl, P. Johansson, and M. R. Palacin, "Multivalent rechargeable batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 20, pp. 253–262, 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2019.04.012.
- [24] H. Ye and Y. Li, "Review on multivalent rechargeable metal–organic batteries," *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 9, pp. 7624–7636, 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c00860.
- [25] P. Zhu, D. Gastol, J. Marshall, R. Sommerville, V. Goodship, and E. Kendrick, "A review of current collectors for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 485, p. 229321, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229321.
- [26] H. Cheng, J. G. Shapter, Y. Li, and G. Gao, "Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries," *J. Energy Chem.*, vol. 57, pp. 451–468, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.056.
- [27] H. Zhang, Y. Huang, H. Ming, G. Cao, W. Zhang, J. Ming, and R. Chen, "Recent advances in nanostructured carbon for sodium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 4, pp. 1604–1630, 2020, doi: 10.1039/c9ta09984k.
- [28] C. Zhang, H. Zhao, and Y. Lei, "Recent Research Progress of Anode Materials for Potassium-ion Batteries," *Energy Environ. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 105–120, 2020, doi: 10.1002/eem2.12059.
- [29] A. Zhou, W. Cheng, W. Wang, Q. Zhao, J. Xie, W. Zhang, H. Gao, L. Xue, and J. Li, "Hexacyanoferrate-Type Prussian Blue Analogs: Principles and Advances Toward High-Performance Sodium and Potassium Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2000943, pp. 1–35, 2020, doi: 10.1002/aenm.202000943.
- [30] G. G. Eshetu, G. A. Elia, M. Armand, M. Forsyth, S. Komaba, T. Rojo, and S. Passerini, "Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives," *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 20, 2020, doi: 10.1002/aenm.202000093.
- [31] S. Luiso and P. Fedkiw, "Lithium-ion battery separators: Recent developments and state of art," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 20, pp. 99–107, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.05.011.
- [32] V. A. Nguyen and C. Kuss, "Review—Conducting Polymer-Based Binders for Lithium-Ion Batteries and Beyond," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 6, p. 065501, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab856b.
- [33] H. Sun, J. Zhu, D. Baumann, L. Peng, Y. Xu, I. Shakir, Y. Huang, and X. Duan, "Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 45–60, 2019, doi: 10.1038/s41578-018-0069-9.
- [34] J. B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for rechargeable Li batteries," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 587–603, 2010, doi: 10.1021/cm901452z.

- [35] J. B. Goodenough and K. S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: A perspective," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1167–1176, 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [36] S. M. Ahmed, G. Suo, W. A. Wang, K. Xi, and S. Bin Iqbal, "Improvement in potassium ion batteries electrodes: Recent developments and efficient approaches," *J. Energy Chem.*, vol. 62, pp. 307–337, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.03.032.
- [37] R. Borah, F. R. Hughson, J. Johnston, and T. Nann, "On battery materials and methods," *Mater. Today Adv.*, vol. 6, p. 100046, 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100046.
- [38] C. Yang, S. Xin, L. Mai, and Y. You, "Materials Design for High-Safety Sodium-Ion Battery," *Adv. Energy Mater.*, vol. 11, no. 2, pp. 1–17, 2021, doi: 10.1002/aenm.202000974.
- [39] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, and Y. Qi, "Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries," *npj comput. mater.*, vol. 4, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41524-018-0064-0.
- [40] Z. Zhang, J. Yang, W. Huang, H. Wang, W. Zhou, Y. Li, Y. Li, J. Xu, W. Huang, W. Chiu, and Y. Cui, "Cathode-Electrolyte Interphase in Lithium Batteries Revealed by Cryogenic Electron Microscopy," *Matter*, vol. 4, no. 1, pp. 302–312, 2021, doi: 10.1016/j.matt.2020.10.021.
- [41] P. Peljo and H. H. Girault, "Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 9, pp. 2306–2309, 2018, doi: 10.1039/c8ee01286e.
- [42] T. Kim, W. Song, D. Y. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, "Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 7, pp. 2942–2964, 2019, doi: 10.1039/C8TA10513H.
- [43] J. Ma, Y. Li, N. S. Grundish, J. B. Goodenough, Y. Chen, L. Guo, Z. Peng, X. Qi, F. Yang, and L. Qie, "The 2021 battery technology roadmap," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 54, no. 18, 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abd353.
- [44] M. Sha, L. Liu, H. Zhao, and Y. Lei, "Review on Recent Advances of Cathode Materials for Potassium-ion Batteries," *Energy Environ. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 56–66, 2020, doi: 10.1002/eem2.12060.
- [45] Y. Xu, S. Guo, X. Tao, Y. Sun, J. Ma, C. Liu, and A. Cao, "High-Performance Cathode Materials for Potassium-Ion Batteries: Structural Design and Electrochemical Properties," *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 36, pp. 1–31, 2021, doi: 10.1002/adma.202100409.
- [46] R. Rajagopalan, Y. Tang, X. Ji, C. Jia, and H. Wang, "Advancements and Challenges in Potassium Ion Batteries: A Comprehensive Review," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 12, pp. 1–35, 2020, doi: 10.1002/adfm.201909486.
- [47] X. Min, J. Xiao, M. Fang, W. Wang, Y. Zhao, Y. Liu, M. Abdelkader, K. Xi, R. V. Kumarb, and Z. Huang, "Potassium-ion batteries: Outlook on present and future technologies," *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 4, pp. 2186–2243, 2021, doi: 10.1039/d0ee02917c.
- [48] Q. Liu, Z. Hu, M. Chen, C. Zou, H. Jin, and S. Wang, "Recent Progress of Layered Transition Metal Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries," vol. 1805381, pp. 1–24, 2019, doi: 10.1002/sml.201805381.
- [49] M. Chen, Q. Liu, Y. Zhang, G. Xing, S. L. Chou, and Y. Tang, "Emerging polyanionic and organic compounds for high energy density, non-aqueous potassium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 32, pp. 16061–16080, 2020, doi: 10.1039/c9ta11221a.
- [50] F. Wang, Y. Liu, H. Wei, T. Li, X. Xiong, S. Wei, F. Ren, and A. Volinsky, "Recent advances and perspective in metal coordination materials-based electrode materials for potassium-ion batteries," *Rare Met.*, vol. 40, no. 2, pp. 448–470, 2021, doi: 10.1007/s12598-020-01649-1.
- [51] S. Zhao, Z. Guo, K. Yan, X. Guo, S. Wan, F. He, B. Sun, and G. Wang, "The Rise of Prussian Blue Analogs: Challenges and Opportunities for High-Performance Cathode Materials in Potassium-Ion Batteries," *Small Struct.*, vol. 2, no. 1, p. 2000054, 2021, doi: 10.1002/sstr.202000054.

- [52] S. Qiu, Y. Xu, X. Wu, and X. Ji, "Prussian Blue Analogues as Electrodes for Aqueous Monovalent Ion Batteries," *Electrochem. Energy Rev.*, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s41918-020-00088-x.
- [53] H. Yi, R. Qin, S. Ding, Y. Wang, S. Li, Q. Zhao, and F. Pan, "Structure and Properties of Prussian Blue Analogues in Energy Storage and Conversion Applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 1–25, 2021, doi: 10.1002/adfm.202006970.
- [54] J. Shi, D. Xiao, M. Ge, X. Yu, Y. Chu, X. Huang, X. Zhang, Y. Yin, X. Yang, Y. Guo, L. Gu, and L. Wan, "High-Capacity Cathode Material with High Voltage for Li-Ion Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 9, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1002/adma.201705575.
- [55] F. Scholz and A. Dostal, "The Formal Potentials of Solid Metal Hexacyanometalates," *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 34, no. 23–24, pp. 2685–2687, 1996, doi: 10.1002/anie.199526851.
- [56] D. Ellis, M. Eckhoff, and V. D. Neff, "Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue," *J. Phys. Chem.*, vol. 85, no. 9, pp. 1225–1231, 1981, doi: 10.1021/j150609a026.
- [57] A. B. Bocarsly and S. Sinha, "Effects of surface structure on electrode charge transfer properties: Induction of ion selectivity at the chemically derivatized interface," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 140, no. 1, pp. 167–172, 1982, doi: 10.1016/0368-1874(82)85310-0.
- [58] S. Sinha, B. D. Humphrey, and A. B. Bocarsly, "Reaction of Nickel Electrode Surfaces with Anionic Metal-Cyanide Complexes: Formation of Precipitated Surfaces," *Inorg. Chem.*, vol. 23, no. 2, pp. 203–212, 1984, doi: 10.1021/ic00170a018.
- [59] J. W. McCargar and V. D. Neff, "Thermodynamics of mixed-valence intercalation reactions: The electrochemical reduction of Prussian blue," *J. Phys. Chem.*, vol. 92, no. 12, pp. 3598–3604, 1988, doi: 10.1021/j100323a055.
- [60] H. Düssel, A. Dostal, and F. Scholz, "Hexacyanoferrate-based composite ion-sensitive electrodes for voltammetry," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 355, no. 1, pp. 21–28, 1996, doi: 10.1007/s0021663550021.
- [61] M. Bárcena Soto and F. Scholz, "The thermodynamics of the insertion electrochemistry of solid metal hexacyanometalates," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 521, no. 1–2, pp. 183–189, 2002, doi: 10.1016/S0022-0728(02)00710-6.
- [62] C. D. Wessells, S. V. Peddada, M. T. McDowell, R. A. Huggins, and Y. Cui, "The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 2, pp. A98–A103, 2011, doi: 10.1149/2.060202jes.
- [63] C. H. Li, Y. Nanba, D. Asakura, M. Okubo, and D. R. Talham, "Li-ion and Na-ion insertion into size-controlled nickel hexacyanoferrate nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 48, pp. 24955–24961, 2014, doi: 10.1039/c4ra03296a.
- [64] H. Lee, M. Pasta, R. Y. Wang, R. Riccardo, and Y. Cui, "Effect of the alkali insertion ion on the electrochemical properties of nickel hexacyanoferrate electrodes," *Faraday Discuss.*, vol. 176, no. 69, pp. 69–81, 2014, doi: 10.1039/C4FD00147H.
- [65] L. Chen, H. Shao, X. Zhou, G. Liu, J. Jiang, and Z. Liu, "Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics," *Nat. Commun.*, vol. 7, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1038/ncomms11982.
- [66] R. Bors, J. Yun, P. Marzak, J. Fichtner, D. Scieszka, and A. S. Bandarenka, "Chromium (II) Hexacyanoferrate-Based Thin Films as a Material for Aqueous Alkali Metal Cation Batteries," *ACS Omega*, vol. 3, no. 5, pp. 5111–5115, 2018, doi: 10.1021/acsomega.8b00273.
- [67] Y. Tang, W. Li, P. Feng, M. Zhou, K. Wang, and K. Jiang, "Investigation of Alkali-Ion (Li, Na and K) Intercalation in Manganese Hexacyanoferrate $K_xMnFe(CN)_6$ as Cathode Material," *Chem. Eng. J.*, vol. 396, p. 125269, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125269.

- [68] B. Wang, Y. Han, X. Wang, N. Bahlawane, H. Pan, M. Yan, and Y. Jiang, "Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries," *ISCIENCE*, vol. 3, pp. 110–133, 2018, doi: 10.1016/j.isci.2018.04.008.
- [69] X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara, and S. Komaba, "Synthesis and electrochemical properties of Na-rich Prussian blue analogues containing Mn, Fe, Co, and Fe for Na-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 378, pp. 322–330, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.12.052.
- [70] Y. Li, K. H. Lam, and X. Hou, "CNT-modified two-phase manganese hexacyanoferrate as a superior cathode for sodium-ion batteries," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 8, no. 7, pp. 1819–1830, 2021, doi: 10.1039/d0qi01480j.
- [71] X. Wu, M. Shao, C. Wu, J. Qian, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, "Low Defect FeFe(CN)₆ Framework as Stable Host Material for High Performance Li-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 23706–23712, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b06880.
- [72] M. Okubo and I. Honma, "Ternary metal Prussian blue analogue nanoparticles as cathode materials for Li-ion batteries," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 45, pp. 15881–15884, 2013, doi: 10.1039/c3dt51369f.
- [73] Z. Wang, Y. Huang, R. Luo, F. Wu, L. Li, M. Xie, J. Huang, and R. Chen, "Ion-exchange synthesis of high-energy-density prussian blue analogues for sodium ion battery cathodes with fast kinetics and long durability," *J. Power Sources*, vol. 436, no. March, p. 226868, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226868.
- [74] M. Pasta, R. Y. Wang, R. Ruffo, R. Qiao, H. Lee, B. Shyam, M. Guo, Y. Wang, L. A. Wray, W. Yang, M. F. Toney, and Yi Cui, "Manganese–cobalt hexacyanoferrate cathodes for sodium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 4211–4223, 2016, doi: 10.1039/c5ta10571d.
- [75] X. Jiang, H. Liu, J. Song, C. Yin, and H. Xu, "Hierarchical mesoporous octahedral K₂Mn_{1-x}Co_xFe(CN)₆ as a superior cathode material for sodium-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 41, pp. 16205–16212, 2016, doi: 10.1039/c6ta06658e.
- [76] M. Oliver-Tolentino, M. González, H. Osiry, G. Ramos-Sánchez, and I. González, "Electronic density distribution of Mn-N bonds by a tuning effect through partial replacement of Mn by Co or Ni in a sodium-rich hexacyanoferrate and its influence on the stability as a cathode for Na-ion batteries," *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 46, pp. 16492–16501, 2018, doi: 10.1039/C8DT03595D.
- [77] D. Yang, J. Xu, X. Z. Liao, Y. S. He, H. Liu, and Z. F. Ma, "Structure optimization of Prussian blue analogue cathode materials for advanced sodium ion batteries," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 87, pp. 13377–13380, 2014, doi: 10.1039/c4cc05830e.
- [78] S. Yu, Y. Li, Y. Lu, B. Xu, Q. Wang, M. Yan, and Y. Jiang, "A promising cathode material of sodium iron-nickel hexacyanoferrate for sodium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 45–49, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.196.
- [79] H. Fu, C. Liu, C. Zhang, W. Ma, K. Wang, Z. Li, X. Lu, and G. Cao, "Enhanced sodium ion storage in Prussian blue cathode material through nickel doping," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 9604–9610, 2017, doi: 10.1039/C7TA00132K.
- [80] B. Huang, Y. Liu, Z. Lu, M. Shen, J. Zhou, J. Ren, X. Li, and S. Liao, "Prussian Blue [K₂FeFe(CN)₆] Doped with Nickel as a Superior Cathode: An Efficient Strategy to Enhance Potassium Storage Performance," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 19, pp. 16659–16667, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b04012.
- [81] B. Xie, P. Zuo, L. Wang, J. Wang, H. Huo, M. He, J. Shu, H. Li, S. Lou, and G. Yin, "Achieving long-life Prussian blue analogue cathode for Na-ion batteries via triple-cation lattice substitution and coordinated water capture," *Nano Energy*, vol. 61, no. March, pp. 201–210, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.04.059.
- [82] P. Jiang, H. Shao, L. Chen, J. Feng, and Z. Liu, "Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 32, pp. 16740–16747, 2017, doi: 10.1039/c7ta04172a.

- [83] S. Chong, Y. Chen, Y. Zheng, Q. Tan, C. Shu, Y. Liu, and Z. Guo “Potassium ferrous ferricyanide nanoparticles as a high capacity and ultralong life cathode material for nonaqueous potassium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 43, pp. 22465–22471, 2017, doi: 10.1039/c7ta08139a.
- [84] C. Ling, J. Chen, and F. Mizuno, “First-Principles Study of Alkali and Alkaline Earth Ion Intercalation in Iron Hexacyanoferrate : The Important Role of Ionic Radius,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 41, pp. 21158–21165, 2013.
- [85] R. Rehman, J. Peng, H. Yi, Y. Shen, J. Yin, C. Li, C. Fang, Q. Li, and J. Ha, “Highly crystalline nickel hexacyanoferrate as a long-life cathode material for sodium-ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 45, pp. 27033–27041, 2020, doi: 10.1039/d0ra03490h.
- [86] L. Shen, Y. Jiang, Y. Liu, J. Ma, T. Sun, and N. Zhu, “High-stability monoclinic nickel hexacyanoferrate cathode materials for ultrafast aqueous sodium ion battery,” *Chem. Eng. J.*, vol. 388, no. January, p. 124228, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124228.
- [87] Z. Shen, S. Guo, C. Liu, Y. Sun, Z. Chen, J. Tu, S. u Liu, J. Cheng, J. Xie, G. Cao, and X. Zhao, “Na-Rich Prussian White Cathodes for Long-Life Sodium-Ion Batteries,” *ACS Sustain. Chem. Eng*, vol. 6, no. 12, pp. 16121–16129, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02758.
- [88] M. A. Halcrow, “Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 4, pp. 1784–1795, 2013, doi: 10.1039/c2cs35253b.
- [89] Y. Shang, X. Li, J. Song, S. Huang, Z. Yang, Z. Xu, and H. Yang, “Unconventional Mn Vacancies in Mn–Fe Prussian Blue Analogs: Suppressing Jahn-Teller Distortion for Ultrastable Sodium Storage,” *Chem*, vol. 6, no. 7, pp. 1804–1818, 2020, doi: 10.1016/j.chempr.2020.05.004.
- [90] B. Shannon, M. Baur, O. Gibbs, M. Eu, and V. Cu, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, pp. 751–767, 1976, doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [91] Y. Zhang, “Electronegativities of Elements in Valence States and Their Applications. 2. A Scale for Strengths of Lewis Acids,” *Inorg. Chem.*, vol. 21, no. 11, pp. 3889–3893, 1982, doi: 10.1021/ic00141a006.
- [92] N. Kuperman, A. Cairns, G. Goncher, and R. Solanki, “Structural water enhanced intercalation of magnesium ions in copper hexacyanoferrate nonaqueous batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 362, p. 137077, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137077.
- [93] L. D. Reed, S. N. Ortiz, M. Xiong, and E. J. Menke, “A rechargeable aluminum-ion battery utilizing a copper hexacyanoferrate cathode in an organic electrolyte,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 76, pp. 14397–14400, 2015, doi: 10.1039/c5cc06053b.
- [94] J. Liab, L. Heac, J. Jiang, Z. Xua, M. Liu, X. Liu, H. Tonge, Z. Liu, and D. Qian, “Facile syntheses of bimetallic Prussian blue analogues ($K_xM[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$, $M=Ni, Co$, and Mn) for electrochemical determination of toxic 2-nitrophenol,” *Electrochim. Acta*, vol. 353, p. 136579, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136579.
- [95] Q. Wang, N. Wang, S. He, J. Zhao, J. Fang, and W. Shen, “Simple synthesis of Prussian blue analogues in room temperature ionic liquid solution and their catalytic application in epoxidation of styrene,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 28, pp. 12878–12883, 2015, doi: 10.1039/c5dt01762a.
- [96] D. Asakura, C. H. Li, Y. Mizuno, M. Okubo, H. Zhou, and D. R. Talham, “Bimetallic cyanide-bridged coordination polymers as lithium ion cathode materials: Core@Shell nanoparticles with enhanced cyclability,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 7, pp. 2793–2799, 2013, doi: 10.1021/ja312160v.
- [97] C. Gao, Y. Liu, L. Zheng, E. Feng, S. Sim, Y. Kim, J. Yun, M. Kim, and S. Lee, “The Effect of Electrolyte Type on the Li Ion Intercalation in Copper Hexacyanoferrate,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 10, pp. A1732–A1737, 2019, doi: 10.1149/2.0331910jes.

- [98] J. Zheng, W. Deng, Z. Hu, Z. Zhuo, F. Liu, H. Chen, Y. Lin, W. Yang, K. Amine, R. Li, J. Lu, and F. Pan, "Asymmetric K/Li-Ion Battery Based on Intercalation Selectivity," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 65–71, 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.7b01021.
- [99] V. Rojas, G. Cáceres, S. López, R. Henríquez, P. Grez, R. Schrebler, E. Navarrete, F. Herrera, Á. Caballero, and J. Cámer, "Rechargeable Lithium-Ion Battery Based on a Cathode of Copper Hexacyanoferrate," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 8, p. 080515, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac1a53.
- [100] M. Omarova, A. Koishybay, N. Yesibolati, A. Mentbayeva, I. Kurmanbayeva, and Z. Bakenov, "Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles as a Low Cost Cathode Material for Lithium-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 184, pp. 58–63, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.10.031.
- [101] W. B. Jensen, "The quantification of electronegativity: Some precursors," *J. Chem. Educ.*, vol. 89, no. 1, pp. 94–96, 2012, doi: 10.1021/ed1011822.
- [102] C. Islas, A. Guevara, M. Oliver, G. Ramos, I. González, and M. Galván, "Experimental and Theoretical Investigation on the Origin of the High Intercalation Voltage of $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ Cathode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 3, pp. 5139–5145, 2019, doi: 10.1149/2.0231903jes.
- [103] L. Chen, H. Shao, X. Zhou, G. Liu, J. Jiang, and Z. Liu, "Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 11982, 2016, doi: 10.1038/ncomms11982.
- [104] D. Ojwang, J. Grins, D. Wardecki, M. Valvo, V. Renman, L. Häggström, T. Ericsson, T. Gustafsson, A. Mahmoud, R. P. Hermann, and G. Svensson, "Structure Characterization and Properties of K-Containing Copper Hexacyanoferrate," *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 12, pp. 5924–5934, 2016, doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b00227.
- [105] H. Onuma, K. Kubota, S. Muratsubaki, T. Hosaka, R. Tatara, T. Yamamoto, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Oji, S. Yasuno, and S. Komaba, "Application of ionic liquid as K-ion electrolyte of graphite// $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ cell," *ACS Energy Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 2849–2857, 2020, doi: 10.1021/acsenergylett.0c01393.
- [106] X. Wu, Z. Jian, Z. Li, and X. Ji, "Electrochemistry Communications Prussian white analogues as promising cathode for non-aqueous potassium-ion batteries," *Electrochem. commun.*, vol. 77, pp. 54–57, 2017, doi: 10.1016/j.elecom.2017.02.012.
- [107] E. Targholi, S. M. Mousavi-Khoshdel, M. Rahmanifara, and M. Z. A. Yahya, "Cu- and Fe-hexacyanoferrate as cathode materials for Potassium ion battery: A First-principles study," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 687, pp. 244–249, 2017, doi: 10.1016/j.cplett.2017.09.029.
- [108] Q. Gao, J. Chen, Q. Sun, D. Chang, Q. Huang, H. Wu, A. Sanson, R. Milazzo, H. Zhu, Q. Li, Z. Liu, J. Deng, and X. Xing, "Switching Between Giant Positive and Negative Thermal Expansions of a $YFe(CN)_6$ -based Prussian Blue Analogue Induced by Guest Species," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 31, pp. 9023–9028, 2017, doi: 10.1002/anie.201702955.
- [109] X. Bie, K. Kubota, T. Hosaka, K. Chihara, and S. Komaba, "A novel K-ion battery: hexacyanoferrate(ii)/graphite cell," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 9, pp. 4325–4330, 2017, doi: 10.1039/c7ta00220c.
- [110] A. Rudola, K. Du, and P. Balaya, "Monoclinic Sodium Iron Hexacyanoferrate Cathode and Non-Flammable Glyme-Based Electrolyte for Inexpensive Sodium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 6, pp. 1098–1109, 2017, doi: 10.1149/2.0701706jes.
- [111] R. N. Soek, A. Schmidt, H. Winnischofer, and M. Vidotti, "Anisotropic behavior of layer-by-layer films using highly disordered copper hexacyanoferrate(II) nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 378, pp. 253–258, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.199.
- [112] G. Ni, X. Xu, Z. Hao, W. Wang, C. Li, Y. Yang, C. Zhou, L. Qin, W. Chen, X. Yao, and J. Cai, "Tuning the Electrochemical Stability of Zinc Hexacyanoferrate through Manganese Substitution for

Aqueous Zinc-Ion Batteries,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 602–610, 2021, doi: 10.1021/acsaem.0c02496.

[113] Y. You, X. Wu, Y. Yin, and Y. Guo, “High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries,” *energy Enviromental Sci.*, vol. 7, pp. 1643–1647, 2014, doi: 10.1039/c3ee44004d.

[114] J. Li, X. He, S. Ostendorp, L. Zhang, X. Hou, D. Zhou, B. Yan, D. Meira, Y. Yang, H. Jia, G. Schumacher, J. Wang, E. Paillard, G. Wilde, M. Winter, and J. Li, “Tin modification of sodium manganese hexacyanoferrate as a superior cathode material for sodium ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 342, p. 135928, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.135928.

[115] W. Gong, M. Wan, R. Zeng, Z. Rao, S. Su, and L. Xue, “Ultrafine Prussian Blue as a High-Rate and Long-Life Sodium-Ion Battery Cathode,” *Energy Technol.*, vol. 1900108, no. 1, pp. 1–5, 2019, doi: 10.1002/ente.201900108.

[116] Y. Moritomo, S. Urase, and T. Shibata, “Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution,” *Electrochim. Acta*, vol. 210, pp. 963–969, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.205.

[117] Y. Tang, W. Li, P. Feng, M. Zhou, K. Wang, Y. Wang, K. Zaghbi, and K. Jian, “High-Performance Manganese Hexacyanoferrate with Cubic Structure as Superior Cathode Material for Sodium-Ion Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 10, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1002/adfm.201908754.

[118] Q. Zhao, W. Wang, Y. Li, N. Wu, Y. Guo, W. Cheng, W. Sun, J. Li, and A. Zhou, “Ion-exchange surface modification enhances cycling stability and kinetics of sodium manganese hexacyanoferrate cathode in sodium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 390, p. 138842, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138842.

[119] Q. Xue, L. Li, Y. Huang, R. Huang, F. Wu, and R. Chen, “Polypyrrole-Modified Prussian Blue Cathode Material for Potassium Ion Batteries via In Situ Polymerization Coating,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, pp. 22339–22345, 2019, doi: 10.1021/acsaami.9b04579.

[120] W. Ren, Z. Zhu, M. Qin, S. Chen, X. Yao, Q. Li, X. Xu, Q. Wei, L. Mai, and C. Zhao, “Prussian White Hierarchical Nanotubes with Surface-Controlled Charge Storage for Sodium-Ion Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 15, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1002/adfm.201806405.

[121] M. Qin, W. Ren, J. Meng, X. Wang, X. Yao, Y. Ke, Q. Li, and L. Mai, “Realizing Superior Prussian Blue Positive Electrode for Potassium Storage via Ultrathin Nanosheet Assembly,” 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01454.

[122] H. Fu, C. Liu, C. Zhang, W. Ma, K. Wang, Z. Li, X. Lu, and G. Cao, “Enhanced storage of sodium ions in Prussian blue cathode material through nickel doping,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 20, pp. 9604–9610, 2017, doi: 10.1039/c7ta00132k.

[123] H. Fu, M. Xia, R. Qi, X. Liang, M. Zhao, and Z. Zhang, “Improved rate performance of Prussian blue cathode materials for sodium ion batteries induced by ion-conductive solid-electrolyte interphase layer,” *J. Power Sources*, vol. 399, no. July, pp. 42–48, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.071.

[124] L. Feng, J. Shen, X. Li, and J. Zhu, “Electrochemical Controllable Synthesis of Bismuth Hexacyanoferrate (II) Nanoplates and Its Application in Electrocatalysis,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 3, pp. 7617–7623, 2008.

[125] Y. Qiao, G. Wei, J. Cui, M. Zhang, X. Cheng, D. He, S. Li, and Y. Liu, “Prussian blue coupling with zinc oxide as a protective layer: An efficient cathode for high-rate sodium-ion batteries,” *Chem. Commun.*, vol. 55, no. 4, pp. 549–552, 2019, doi: 10.1039/c8cc07951j.

[126] Y. Tang, J. Hu, H. Tao, Y. Li, W. Li, H. Li, M. Zhou, K. Wang, and K. Jiang, “Rational design of Prussian blue analogues as conversion anodes for lithium-ion batteries with high capacity and long cycle life,” *J. Alloys Compd.*, vol. 891, p. 161867, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161867.

- [127] Xi. Zhang, P. He, X. Zhang, C. Li, H. Liu, S. Wang, and F. Dong, "Manganese hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: Facile synthesis, characterization and application to high performance supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 276, pp. 92–101, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.129.
- [128] W. J. Li, C. Han, G. Cheng, S. L. Chou, H. K. Liu, and S. X. Dou, "Chemical Properties, Structural Properties, and Energy Storage Applications of Prussian Blue Analogues," *Small*, vol. 15, no. 32, pp. 1–21, 2019, doi: 10.1002/smll.201900470.
- [129] C. Zhang, Y. Xu, M. Zhou, L. Liang, H. Dong, and M. Wu, "Potassium Prussian Blue Nanoparticles : A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, p. 1604307, 2017, doi: 10.1002/adfm.201604307.
- [130] E. V. Shkreba, R. V. Apraksin, E. G. Tolstopjatova, and V. V. Kondratiev, "Cathode material for sodium-ion batteries based on manganese hexacyanoferrate: the role of the binder component," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 24, no. 11–12, pp. 3049–3057, 2020, doi: 10.1007/s10008-020-04746-4.
- [131] W. Jiang, W. Qi, Q. Pan, Q. Jia, C. Yang, and B. Cao, "Potassium ions stabilized hollow Mn-based prussian blue analogue nanocubes as cathode for high performance sodium ions battery," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 5, pp. 4252–4258, 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.260.
- [132] Q. Zhang, L. Fua, J. Luan, X. Huang, Y. Tang, H. Xie, and H. Wang, "Surface engineering induced core-shell Prussian blue @ polyaniline nanocubes as a high-rate and long-life sodium-ion battery cathode," *J. Power Sources*, vol. 395, no. April, pp. 305–313, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.085.
- [133] Y. Liu, G. Wei, M. Ma, and Y. Qiao, "Role of Acid in Tailoring Prussian Blue as Cathode for High-Performance Sodium-Ion Battery," *Chem. Eur. J*, vol. 23, pp. 15991–15996, 2017, doi: 10.1002/chem.201703081.
- [134] W. Gong, R. Zeng, S. Su, and M. Wan, "Ball-milling synthesis of ultrafine $\text{Na}_y\text{Fe}_x\text{M}_{n1-x}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ as high-performance cathode in sodium-ion batteries," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 21, no. 274, pp. 1–8, 2019.
- [135] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Reinoso, J. Rouquerol, and K. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [136] E. Canto, M. Oliver, G. Ramos, and I. González, "Effect of the external metal on the electrochemical behavior of $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (M: Co, Ni, Cu, Zn), towards their use as anodes in potassium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 371, p. 137828, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.137828.
- [137] R. Dugas, J. D. Forero-Saboya, and A. Ponrouch, "Methods and Protocols for Reliable Electrochemical Testing in Post-Li Batteries (Na, K, Mg, and Ca)," *Chem. Mater.*, no. Cv, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b02776.
- [138] T. Huang, G. Du, Y. Qi, J. Li, W. Zhong, Q. Yang, X. Zhang, and M. Xu, "A Prussian blue analogue as a long-life cathode for liquid-state and solid-state sodium-ion batteries," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, no. 20, pp. 3938–3944, 2020, doi: 10.1039/d0qi00872a.
- [139] J. Wang, C. Mi, P. Nie, S. Dong, S. Tang, and X. Zhang, "Sodium-rich iron hexacyanoferrate with nickel doping as a high performance cathode for aqueous sodium ion batteries," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 818, no. 2017, pp. 10–18, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.04.011.
- [140] Y. Zhu, B. Wang, Q. Gan, Y. Wang, Z. Wang, J. Xie, S. Gu, Z. Li, Y. Li, Z. Ji, H. Cheng, and Z. Lu, "Selective edge etching to improve the rate capability of Prussian blue analogues for sodium ion batteries," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, pp. 1361–1366, 2013, doi: 10.1039/C9QI00090A.

- [141] Z. Yu, H. Cheng, Y. Lyu, Y. Liu, J. Zhou, R. Chen, and B. Guo, "A vacancy-free sodium manganese hexacyanoferrate as cathode for sodium-ion battery by high-salt-concentration preparation," *J. Alloys Compd.*, vol. 887, p. 161388, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161388.
- [142] T. A. Pham, K. E. Kweon, A. Samanta, V. Lordi, and J. E. Pask, "Solvation and Dynamics of Sodium and Potassium in Ethylene Carbonate from ab Initio Molecular Dynamics Simulations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 40, pp. 21913–21920, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b06457.
- [143] A. Rudola, K. Du, and P. Balaya, "Monoclinic Sodium Iron Hexacyanoferrate Cathode and Non-Flammable Glyme-Based Electrolyte for Inexpensive Sodium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 6, pp. A1098–A1109, 2017, doi: 10.1149/2.0701706jes.
- [144] M. J. Piernas-Muñoz, E. Castillo-Martínez, J. L. Gómez-Cámara, and T. Rojo, "Optimizing the electrolyte and binder composition for Sodium Prussian," *Electrochim. Acta*, vol. 200, pp. 123–130, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.02.188.
- [145] J. Liao, Q. Hu, Y. Yu, H. Wang, Z. Tang, Z. Wen, and C. Chen, "A potassium-rich iron hexacyanoferrate/dipotassium terephthalate@carbon nanotube composite used for K-ion full-cells with an optimized electrolyte," *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 5, pp. 19017–19024, 2017, doi: 10.1039/C7TA05460B.
- [146] M. Okoshi, Y. Yamada, S. Komaba, A. Yamada, and H. Nakai, "Theoretical Analysis of Interactions between Potassium Ions and Organic Electrolyte Solvents: A Comparison with Lithium, Sodium, and Magnesium Ions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 2, pp. A54–A60, 2017, doi: 10.1149/2.0211702jes.
- [147] M. Shakourian, G. Kamath, and S. Sankaranarayanan, "Evaluating the Free Energies of Solvation and Electronic Structures of Lithium-Ion Battery Electrolytes," *ChemPhysChem*, pp. 2916–2930, 2016, doi: 10.1002/cphc.201600338.

Anexo A

Efecto del tipo de electrolito no acuoso sobre el comportamiento electroquímico de PBAs como cátodos en baterías de ion potasio

Scholz et al., [55, 61], propusieron que E_f tiene contribuciones de las energías libres de solvatación del ion alcalino en el electrolito y al interior de las estructuras de los PBAs, propuesta confirmada además, en el trabajo desarrollado por Lee et al., [64]. En ese contexto, Pham et al., han propuesto que la energía libre de solvatación del ion en el electrolito, claramente dependiente de su naturaleza, definirá entonces en una parte el comportamiento del E_f [142]. En este sentido han sido reportados algunos trabajos que apoyan la anterior hipótesis del efecto del tipo de electrolito sobre las energías necesarias para la inserción de iones alcalinos [143–145].

Con el objetivo de analizar las variaciones de E_f al cambiar la composición del electrolito, se llevaron a cabo mediciones GCD en dos electrolitos diferentes, (**Figura 49a-c**), uno conformado por mezcla de tres carbonatos (EC/DEC/DMC), **Figura 49a-c i**, y otro en donde sólo se mezclaron dos carbonatos (EC/DEC), **Figura 49a-c ii**, ambos electrolitos en presencia de iones potasio.

Los resultados indican como primera evidencia que existen diferencias en las capacidades específicas alcanzadas con el tipo de electrolito de estudio, obteniéndose mayores valores de capacidad específica, en especial para InHCF, al emplear un electrolito de EC/DEC, para las velocidades de 0.5C y 1C. Además, la estabilidad al ciclado de los diferentes PBAS en ambos electrolitos se conserva a 1C (**Figura 49a-c ii**). Tal comportamiento observado en electrolitos de EC/DEC puede estar relacionado con cambios en la conductividad iónica, solubilidad de la sal de potasio, estabilidad del electrolito, entre otros orígenes, como ha sido propuesto en la literatura [22], los cuales en el presente trabajo no fueron estudiados.

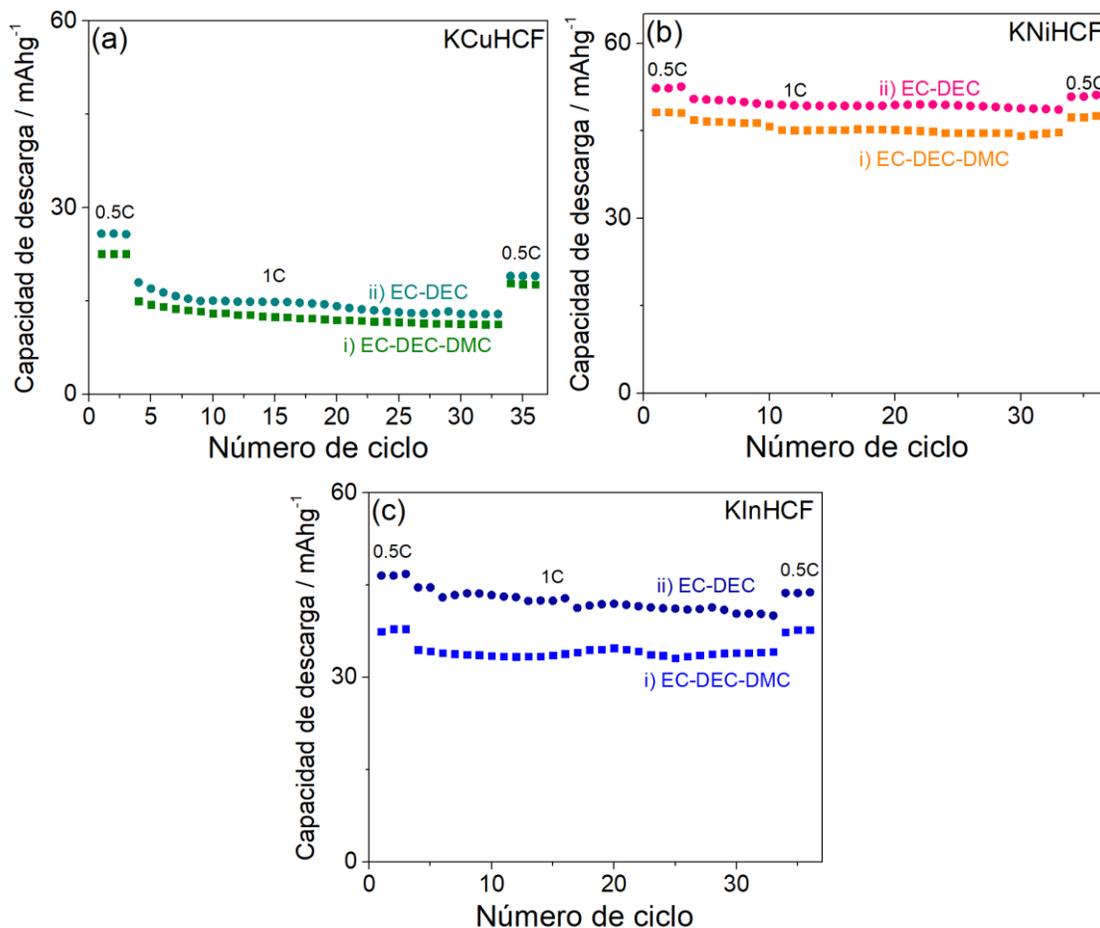


Figura 49. Experimentos electroquímicos en una celda de 2-electrodos, con la configuración: $K^0/1\text{ M KPF}_6$ en (i) 1:1:1 (% v/v) EC: DEC: DMC o (ii) 1:1 (% v/v) EC: DEC/PBAs (CuHCF, NiHCF o InHCF): (SP): (PVDF) 70:20:10 (% m/m), en una venta de potencial de 2.0 a 4.2 V vs K^+/K^0 . Capacidades de descarga para las velocidades de 0.5C y 1C, para: (a) CuHCF, (b) NiHCF e (c) InHCF.

La segunda evidencia corresponde a modificaciones en las curvas dQ/dV , (**Figuras 50a-c**), con el cambio de la composición del electrolito. Las curvas dQ/dV para InHCF y NiHCF, **Figuras 50a y c**, presentan un comportamiento similar, independiente del tipo de electrolito empleado en los ensayos GCD, es decir, las curvas i son parecidas a las curvas ii. Por otro lado, las mayores modificaciones ocurren en los cátodos de CuHCF al ser evaluados en un electrolito de EC/DEC, **Figura 50b ii**, en donde la señal asociada con la oxidación (carga) se desplaza a potenciales menos positivos. Mientras que, la señal asociada con la reducción (descarga) se desplaza hacia potenciales más positivos, en comparación a la señal en la

curva dQ/dV obtenida en un electrolito EC/DEC/DMC, (**Figura 50b i**). Por otro lado, los valores de ΔE_p fueron obtenidos de las curvas dQ/dV y reportados en la **Tabla 12**.

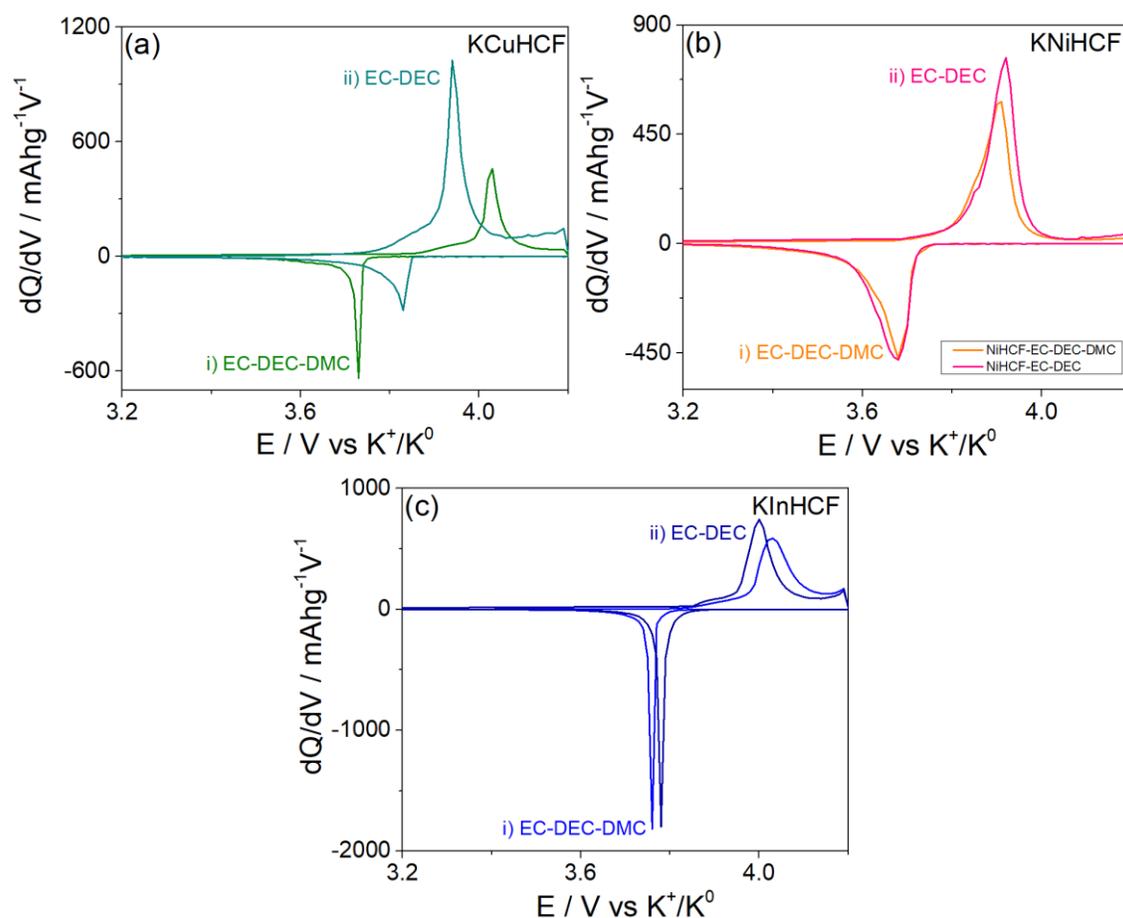


Figura 50. Influencia del electrolito en el comportamiento de las curvas dQ/dV para: (a) CuHCF, (b) NiHCF y (c) InHCF.

Tabla 12. Valores de ΔE_p y E_f para CuHCF, NiHCF e InHCF obtenidos de las mediciones dQ/dV .

Ion	Radio de Shannon / Å	Φ_{ME}	EC-DEC-DMC		EC-DEC	
			ΔE_p / V vs K^+/K^0	E_f / V vs K^+/K^0	ΔE_p / V vs K^+/K^0	E_f / V vs K^+/K^0
Cu^{2+}	0.73	3.75	0.26	3.87	0.11	3.83
Ni^{2+}	0.69	4.20	0.25	3.80	0.24	3.80
In^{3+}	0.92	3.54	0.46	3.92	0.44	3.92

Los resultados de ΔE_p indican que se favorece la inserción de los iones al emplear una mezcla de EC/DEC (**Tabla 12**), es decir, la cinética de los procesos de inserción aumenta, esto puede ser asociado a una menor energía de solvatación en esta mezcla de solventes, siendo un efecto más marcado para el caso de CuHCF. A pesar de que CuHCF presenta cinéticas más rápidas, esta muestra no alcanza la mayor capacidad específica en ninguno de los dos electrolitos estudiados, ver **Figura 49a-c**. Lo anterior se debe posiblemente a la competencia entre las vacancias y la cinética de inserción. Las vacancias deterioran la estructura menguando el número de sitios electroquímicamente activos, como se discutió en la sección de resultados en el capítulo 2, a pesar de que presente una cinética rápida. Cabe mencionar que las vacancias pueden tener un rol importante sobre las capacidades obtenidas; sin embargo, éstas no fueron objeto de estudio en el presente trabajo.

Finalmente, se estableció que el cambio de electrolito de EC/DEC/DMC a EC/DEC modifica significativamente sólo el valor de E_f para CuHCF (**Tabla 12**). Aunque no han sido reportados los valores de energía de solvatación para los electrolitos aquí estudiados, con base en los trabajos de la literatura para las componentes por separado [146, 147]; se observa que los diferentes carbonatos empleados tienen valores de energía de solvatación cercanos. Entonces, lo anterior puede ser una de las posibles razones del porque no se observan cambios netos sobre el E_f para los PBAs de InHCF y NiHCF al cambiar el electrolito de estudio. Con base en lo anterior, se establece que existe la necesidad de abordar en futuros trabajos las características de los electrolitos para entender mejor el fenómeno detrás del efecto de la energía de solvatación sobre el comportamiento del E_f de PBAs.





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00175

Matrícula: 2173802476

Estudio de análogos de Azul de Prusia como materiales para baterías de intercalación de ion potasio: efecto del metal externo sobre el comportamiento electroquímico



Con base en la Legislación de la Universidad Autónoma Metropolitana, en la Ciudad de México se presentaron a las 9:00 horas del día 4 del mes de marzo del año 2022 POR VÍA REMOTA ELECTRÓNICA, los suscritos miembros del jurado designado por la Comisión del Posgrado:

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ
DR. EDUARDO MAXIMIANO SANCHEZ CERVANTES
DR. MAXIMILIANO BARCENA SOTO
DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVE
DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: JHON HARRISON SIERRA URIBE

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

JHON HARRISON SIERRA URIBE
ALUMNO

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. IGNACIO GONZALEZ MARTINEZ

VOCAL

DR. EDUARDO MAXIMIANO SANCHEZ CERVANTES

VOCAL

DR. MAXIMILIANO BARCENA SOTO

VOCAL

DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVE

SECRETARIO

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

El presente documento cuenta con la firma –autógrafa, escaneada o digital, según corresponda- del funcionario universitario competente, que certifica que las firmas que aparecen en esta acta – Temporal, digital o dictamen- son auténticas y las mismas que usan los c.c. profesores mencionados en ella