



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD SALTILLO

Título de la Tesis :

**Estudio de compósitos de nanofibras de carbono/calco genuros de
Sb-Sn para su aplicación en baterías de ion sodio.**

Tesis que presenta:

Ing. Luis Alberto Rodríguez Guadarrama

Para obtener el grado de

Maestro en ciencias

En la especialidad de

Sustentabilidad de los recursos naturales y energía

Directores de tesis:

Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus

Dr. José Escorcía García

Agradecimientos

A SENER-CONACYT por la beca de maestría otorgada durante estos dos años, sin la cual no hubiera sido posible el desarrollo del proyecto.

Al centro de investigación CINVESTAV Unidad Saltillo por haberme brindado la oportunidad y la facilidad de realizar mi proyecto de investigación.

Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) y a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), por facilitarme el uso de las instalaciones y equipos, por eso siempre estaré profundamente agradecido.

A mis asesores, la Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus y el Dr. José Escorcía García, por sus enseñanzas y tiempo brindado durante el desarrollo de mi tesis, pero sobre todo por la oportunidad de abrirme camino en el mundo de la investigación.

A mis revisores, Dra. María de Lourdes V. Díaz Jiménez (CINVESTAV-Saltillo), Dr. Gregorio Vargas Gutiérrez (CINVESTAV-Saltillo) y Dr. Enrique Quiroga González (BUAP), por sus aportaciones y consejos que fueron importantes para el desarrollo de mi proyecto, así como el tiempo invertido en la revisión de esta tesis.

A los técnicos, M.C. Sergio Rodríguez Arias (CINVESTAV-Saltillo), la Dra. Martha Elena Rivas Aguilar y el M.C. José Campos Álvarez (IER-UNAM) por el apoyo con los equipos y mediciones necesarias para la realización del proyecto.

A los proyectos, CB-2015-250632 y CB-2016/286160, por el financiamiento de las estancias de investigación y congresos realizados en la maestría. También, al proyecto INFRA-2015-251603 por el apoyo con la infraestructura de DRX.

Amigos y compañeros de laboratorio que hicieron muy agradables estos años, especialmente Aylin, Eliud, Tania, Melani, Juniet, Andrea y Perla.

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1 ¿Qué es la energía?	2
2.1.1 Clasificación de las fuentes de energía	2
2.2 Sistemas de almacenamiento de energía	3
2.2.1 Baterías	3
2.3 Baterías de ion sodio y su mecanismo de almacenamiento	6
2.3.1 Mecanismo de almacenamiento de los iones Na⁺ en los materiales	7
2.4 Componentes de una BIS	9
2.4.1 Materiales para ánodos basados en Sn y Sb	10
2.5 ¿Qué son los calcogenuros metálicos?	10
2.6 Soportes de carbono	11
2.6.1 Nanofibras de carbono (NFC)	11
2.7 Método de Electrohilado	12
2.8 ¿Qué es un compósito?	13
2.9 Depósito por baño químico	15
2.9.1 Recubrimientos de calcogenuros metálicos	18
3. Justificación	19
4. Hipótesis	19
5. Objetivos	19
5.1. Objetivo general	19
5.2. Objetivos particulares	20
6. Metodología científica.	20
6.1. Materiales y reactivos.	20

6.2 Síntesis de nanofibras de carbono (NFC)	21
6.3. Síntesis química de los calcogenuros de Sb y Sn por la técnica DBQ.	23
6.3.1 Preparación de sustratos.	23
6.3.2 Síntesis del recubrimiento de SnS.	23
6.3.3 Síntesis del recubrimiento de Sb₂S₃	24
6.3.4 Síntesis del ternario de Sn_xSb_yS_z	24
6.4 Síntesis de los compósitos de NFC/calcogenuros de Sb y Sn.	24
6.5 Métodos de caracterización	26
6.5.1 Caracterización fisicoquímica	26
6.5.2 Caracterización electroquímica	27
7. Resultados y discusiones	30
7.1 Nanofibras de carbono (NFC)	30
7.2. Obtención del sulfuro de estaño (SnS)	31
7.2.1 Efecto de la cantidad de acomplejante y el tiempo de depósito.	31
7.2.2 Efecto del pH	33
7.2.3 Efecto del tratamiento térmico en la morfología del SnS	36
7.2.4 Efecto del aumento de la cantidad de S en los recubrimientos de SnS	38
7.2.5 Estudio de las propiedades optoelectricas de los recubrimientos de SnS.	40
7.3 Obtención del sulfuro de antimonio (Sb₂S₃)	43
7.3.1 Efecto del tiempo de depósito en la microestructura de los recubrimientos de Sb₂S₃	43
7.3.2 Efecto del aumento de la cantidad de S y el tratamiento térmico en los recubrimientos Sb₂S₃	45
7.4 Obtención del ternario de Sn-Sb-S	46
7.4.1 Efecto del aumento de la cantidad de S en el material ternario	48

7.4.2 Efecto del tratamiento térmico en la morfología de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	49
7.4.3 El efecto de la disminución de Sn en los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	52
7.4.4 El efecto del aumento de la concentración de azufre al recubrimiento con una concentración de 2.23 mmol Sn	53
7.5 Difractogramas del material ternario de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	54
7.5.1 DRX de los recubrimientos con una disminución en la concentración de Sn	57
7.6 Estudio las propiedades optoelectricas de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	60
7.6.1 Conductividad eléctrica de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	60
7.7 Compósitos de NFC/ calcogenuros de Sb y Sn.....	64
7.7.1 Microestructura de los compósitos.....	64
7.8 Rendimiento electroquímico del compuesto de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z/\text{NFC}$ como material anódico en BIS.....	70
8. Conclusiones.....	77
9. Glosario	79
10. Apéndice	80
11. Bibliografía.....	81

Índice de figuras

Figura 1. Mecanismo de carga/descarga de una batería de ion sodio.	6
Figura 2. a) Cambio de volumen de una nanopartícula de estaño durante la inserción de Na ⁺ y b) deterioro del material activo durante la introducción del Na ⁺ , adaptado de [40]. .	10
Figura 3. Esquema del equipo de electrohilado, modificada de [82].	13
Figura 4. Sección transversal de los tres diferentes compósitos, modificada de [84].	14
Figura 5. Esquema de la técnica de depósito por baño químico.	15
Figura 6. Proceso de nucleación y crecimiento de un material por DBQ.	16
Figura 7. Esquemas de los tipos de nucleación [55].	17
Figura 8. Mecanismo de crecimiento a) ion-por-ion y b) clúster [55].	17
Figura 9. Diagrama de fases binarias para la formación de un material ternario [99].	18
Figura 10. Proceso de electrohilado.	21
Figura 11. Preparación de las nanofibras poliméricas.	21
Figura 12. Proceso de estabilización de las NFP.	22
Figura 13. Etapa de carbonización de las NFP.	22
Figura 14. Proceso para la obtención de los compósitos.	26
Figura 15. Procedimiento para la elaboración del electrodo de trabajo.	27
Figura 16. Componentes de una celda de prueba de baterías modelo ECC-AIR, modificada de [116].	28
Figura 17. NFC carbonizadas a 700 °C a diferentes flujos a) 0.5 ml h ⁻¹ , b) 0.7 ml h ⁻¹ y c) 1 ml h ⁻¹	30
Figura 18. Efecto de la concentración del acomplejante y tiempo de depósito en los recubrimientos de SnS.	31
Figura 19. Efecto del tiempo de depósito en la morfología de SnS: a) 2 h, b) 4 h y c) 6 h. recubrimientos sintetizados con una concentración de acomplejante 30 mmol de C ₄ H ₆ O ₆ y a un pH 8.	32
Figura 20. Efecto del pH en los recubrimientos de SnS: a) pH 8, b) pH 7, c) pH 6 y d) pH 5.	34
Figura 21. Imágenes de MEB de los recubrimientos de SnS: a) pH 8, b) pH 7, c) pH 6 y d) pH 5.	35

Figura 22. Micrografías de los recubrimientos de SnS con tratamiento térmico a 250 °C a diferentes pH a) 8, b) 7, c) 6 y d) 5.	36
Figura 23. Micrografías de los recubrimientos de SnS con una cantidad de tioacetamida de 3 mmol a) 2 h y b) 6 h; 6 mmol c) 2 h y d) 6 h; y 12 mmol e) 2 h y f) 6 h.	38
Figura 24. Conductividad eléctrica a) función del tiempo de depósito y b) pH.....	40
Figura 25. Efecto del tratamiento térmico y concentración de S en la conductividad de los recubrimientos de SnS.....	41
Figura 26. Gráficos de Tauc de los recubrimientos de SnS a) en función del tiempo de depósito y b) pH.	42
Figura 27. Gráficos de Tauc de los recubrimientos de SnS a) 250 °C y b) concentración de S.....	42
Figura 28. Recubrimientos de Sb ₂ S ₃ variando la cantidad de acompléjate y pH.....	43
Figura 29. Efecto del tiempo de depósito en la microestructura de los recubrimientos de Sb ₂ S ₃ a) 1 h y b) 2 h.	44
Figura 30. El efecto de la concentración de S y tratamiento térmico en la morfología de los recubrimientos de Sb ₂ S ₃ , a) previo al tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 300 °C.....	45
Figura 31. Efecto de tiempo de depósito en los recubrimientos del material ternario de Sn _x Sb _y S _z	46
Figura 32. Morfología del recubrimiento de Sn _x Sb _y S _z : a) 2 h, b) 4 h y c) 6 h de tiempo depósito.	47
Figura 33. Morfología del recubrimiento del material ternario con una cantidad de 25 mmol CH ₃ SCNH ₂ a) 2 h y b) 4 h.	49
Figura 34. Efecto de la concentración S y el tratamiento térmico en la superficie de los recubrimientos de Sn _x Sb _y S _z : a) 12.5 mmol 300 °C, b) 25 mmol 300 °C, c) 12.5 mmol 400 °C y d) 25 mmol 400°C.....	50
Figura 35. Morfología de los recubrimientos de Sn _x Sb _y S _z en función de la concentración de estaño, 1.79 mmol de SnCl ₂ *H ₂ O a) 2 h , c) 4 h y e) 6 h; 2.23 mmol de SnCl ₂ *H ₂ O b) 2 h, d) 4 h y f) 6 h.....	52

Figura 36. recubrimientos de $Sb_xSb_yS_z$ con una cantidad de 25 mmol de CH_3CSNH_2 , 2.23 mmol de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y con un tiempo de 2 h, a) sin tratamiento térmico y b) 300 °C, durante 1 h en atmosfera de N_2	54
Figura 37. Difractogramas del material ternario en función del tiempo de depósito a) sin tratamiento térmico y a) 300 °C en N_2	55
Figura 38. Difractogramas de los recubrimientos con exceso de S a) sin tratamiento térmico y a) 300 °C.	56
Figura 39. Difractogramas de los recubrimientos de $Sn_xSb_yS_z$ con un tiempo de depósito de 4 h, tratamiento térmico a 400 °C y una cantidad CH_3CSNH_2 de 12.50 (4hNS) y 25 mmol (4hDS).	57
Figura 40. Patrones de DRX de los recubrimientos de $Sn_xSb_yS_z$ con una disminución en la concentración de Sn a) 1.795 mmol y b) 2.23 mmol.	58
Figura 41. Difractograma del recubrimiento de $Sn_xSb_yS_z$ con una concentración de 2.23 mmol de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y de 25 mmol de CH_3CSNH_2	59
Figura 42. Fotoconductividad en función del tiempo de depósito, tratamiento térmico y la concentración de S a) 12.5 mmol y b) 25 mmol.	60
Figura 43. Conductividad en función de la concentración de Sn a) 1.79 mmol y b) 2.23 mmol.	61
Figura 44. Coeficiente de absorción óptica a) 12.5 mmol, b) 25 mmol y gráficos de Tauc c) 12.5 mmol, d) 25 mmol en función de la concentración de azufre.	63
Figura 45. Micrografías de los compósitos de NFC/SnS a) sin tratamiento térmico y b) 300 °C; NFC / Sb_2S_3 c) sin tratamiento térmico y d) 300 °C y NFC / $Sn_xSb_yS_z$ e) sin tratamiento térmico y f) 300 °C.	64
Figura 46. Difractograma de los polvos a) polvos cristalizados de SnS, b) NFC, compósito de NFC/SnS, c) sin tratamiento térmico y d) 300 °C.....	66
Figura 47. Difractograma de los a) polvos cristalizados de Sb_2S_3 , b) NFC, compósito de NFC/ Sb_2S_3 , c) sin tratamiento térmico y d) 300 °C.....	67
Figura 48. Difractograma de los a) polvos cristalizados de $Sn_xSb_yS_z$, b) NFC, compósito de NFC/ $Sn_xSb_yS_z$, c) sin tratamiento térmico y d) 300 °C.....	68
Figura 49. Voltamperometría cíclica de las NFC en una ventana de potencial de 0 a 2.50 V con una velocidad de barrido de 0.08 mV s ⁻¹	70

Figura 50. Voltamperometría cíclica del compuesto de NFC/Sn _x Sb _y S _z en una ventana de potencial de 0 a 2.50 V con una velocidad de barrido de 0.08 mV s ⁻¹	71
Figura 51. Curvas de carga y descarga del electrodo con NFC.	72
Figura 52. Curvas de carga y descarga del compuesto de NFC/Sn _x Sb _y S _z	73
Figura 53. Gráficos de Nyquist (impedancia real vs imaginaria) de las NFC y el compuesto de NFC/Sn _x Sb _y S _z	74

Índice de tablas

Tabla 1. Baterías recargables más importantes de acuerdo con su volumen de ventas, adaptada de [3].	5
Tabla 2. Desempeño electroquímico de los compósitos de NFC/ calcogenuros Sb-Sn como ánodos para BIS.	12
Tabla 3. formulaciones químicas del SnS, Sb ₂ S ₃ y Sn _x Sb _y S _z para el recubrimiento de las NFC.	25
Tabla 5. Diámetros de las NFC en sus diferentes etapas de síntesis.	30
Tabla 6. Composición elemental de los recubrimientos de SnS en función del tiempo de depósito.	33
Tabla 7. Efecto del pH en el espesor de los recubrimientos SnS.	34
Tabla 8. Composición elemental de los recubrimientos de SnS en función del pH.	36
Tabla 9. Efecto del tratamiento térmico en los recubrimientos de SnS.	37
Tabla 10. Tamaño de partícula y espesor de los recubrimientos de SnS en función de la concentración de CH ₃ CSNH ₂ .	39
Tabla 11. Composición elemental de los recubrimientos de SnS en función de la concentración de S.	39
Tabla 12. Composición elemental de los recubrimientos de Sb ₂ S ₃ en función del tiempo de depósito.	44
Tabla 13. Composición elemental de los recubrimientos del material ternario de Sn _x Sb _y S _z en función del tiempo depósito.	48
Tabla 14. Espesor y composición elemental de los recubrimientos de Sn _x Sb _y S _z antes y después del horneado.	51
Tabla 15. Tamaño de partícula y composición elemental de los recubrimientos de Sn _x Sb _y S _z en función de la concentración de Sn.	53
Tabla 16. Resultados de los análisis de composiciones elementales de los compósitos de NFC /calcogenuros de Sb-Sn.	65
Tabla 17. Valores de los componentes del circuito equivalente.	75

Resumen

Los sistemas de almacenamiento de energía han mejorado las condiciones de vida de la humanidad, debido a que se utilizan en una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo, las baterías de ion litio (BIL) han desempeñado un papel importante en el desarrollo de dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos. A pesar de ello, la aplicación de las BIL en sistemas de almacenamiento de energía a gran escala se puede ver obstaculizada por la baja abundancia del litio en la corteza terrestre. Por lo tanto, las baterías de ion sodio (BIS) se han convertido en una alternativa prometedora para el almacenamiento de energía. En este trabajo, se logró preparar por primera vez un compuesto de Nanofibras de carbono (NFC)/ $Sb_xSb_yS_z$ utilizando métodos de síntesis de bajo costo. Primeramente, se obtuvieron Nanofibras poliméricas mediante la técnica de electrohilado, que fueron carbonizadas a 700 °C. Posteriormente, se depositó un recubrimiento de $Sb_xSb_yS_z$ sobre las NFC mediante la técnica de depósito por baño químico. Para promover la cristalización de material ternario de $Sb_xSb_yS_z$ del compuesto, se realizó un tratamiento térmico a 300°C en atmósfera de nitrógeno. El compuesto resultante exhibió una capacidad de descarga reversible de 261.18 mAh g⁻¹ y una eficiencia coulombica de 61.4% después de 9 ciclos, logrando una excelente estabilidad cíclica cuando se utiliza como material anódico para BIS. Por otro lado, la conductancia eléctrica de NFC aumenta de 8.72×10^{-3} a 1.31×10^{-2} S debido a la incorporación de nanopartículas de $Sb_xSb_yS_z$. Este estudio proporciona una ruta fácil y barata para la síntesis de un compuesto de NFC/ $Sb_xSb_yS_z$ con un gran potencial como material anódico para BIS.

Abstract

Energy storage plays a key role for improved quality of life. In this regard, lithium-ion batteries (LIBs) are widely used for portable devices and electric vehicles. However, it is estimated that global lithium reserves will not meet market demand. Therefore, sodium-ion batteries (SIBs) have emerged as a promising alternative for energy storage. In this work, it has been synthesized for the first time a composite material of $Sb_xSb_yS_z$ / carbon nanofiber (CNFs) using low-expensive synthesizing methods. First, CNFs have been obtained by electrospinning method with subsequent calcination at 700°C . Afterward, a Sb_xSb_yS thin coating is deposited on the CNFs by chemical bath deposit technique to obtain the $Sb_xSb_yS_z$ /CNF. In order to promote the crystallization of $Sb_xSb_yS_z$ material, the composite is heated at 300°C in nitrogen atmosphere. The evaluation of the resulting composite as the anode in SIBs has a reversible discharge capacity of 261.18 mAh g^{-1} and a coulombic efficiency of 61.4% after 9 cycles, achieving a high stability and excellent cycling performance. On the other hand, the electrical conductivity of the NFC increases from 8.72×10^{-3} to 1.31×10^{-2} S due to the incorporation of $Sb_xSb_yS_z$ nanoparticles in the CNFs. Finally, an easy and inexpensive route has been proposed for the synthesis of $Sb_xSb_yS_z$ /CNF composite with great potential for its use as an anode material for SIBs.

1. Introducción

El consumo de combustibles fósiles ha aumentado constantemente debido al crecimiento de la demanda de energía en los sectores industriales y domésticos. Sin embargo, estos suministros afrontan graves problemas, tales como el agotamiento de las reservas mundiales, los precios elevados y la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). Para hacer frente a estas dificultades, se han estudiado diversas fuentes de energías renovables, tales como la energía solar, hidráulica y eólica que puedan reemplazar el uso de combustibles fósiles [1, 2].

La generación de energía eléctrica a partir de fuentes de energías renovables (FER) es intermitente y difusa, lo que dificulta el abastecimiento continuo de energía eléctrica en aplicaciones prácticas. Lo anterior ha generado la necesidad de desarrollar sistemas eficientes de almacenamiento de energía, a fin de garantizar el abastecimiento constante a partir de las FER [3].

Las baterías de ion litio (BIL) han tenido un amplio desarrollo a nivel mundial, encontrando un nicho importante en el mercado automotriz y dispositivos portátiles. Sin embargo, debido a la escasez del litio y a los precios elevados de producción, se han estudiado diversas baterías que tengan el potencial de almacenar grandes cantidades de energía y a la vez sean factibles en su producción a gran escala para reemplazar a las BIL.

La batería de ion sodio (BIS) es una alternativa muy prometedora para el almacenamiento de energía en dispositivos electrónicos y automóviles eléctricos, debido a la abundancia del sodio, a los bajos costos de producción y a su alta seguridad de almacenamiento.

Por otra parte, los materiales basados en los calcogenuros metálicos de antimonio y estaño han captado la atención para ser usados como ánodos en las BIS, debido a su gran capacidad teórica y un bajo potencial en relación con el ion Na^+ . Sin embargo, estos calcogenuros experimentan una expansión volumétrica, provocada por la sodiación. Esto se puede evitar mediante el uso de soportes jerárquicos de carbono [4].

En este documento se presentan los resultados de la síntesis de los recubrimientos de SnS y Sb_2S_3 , en los cuales se estudió el efecto del pH, el tiempo de depósito, concentraciones de azufre y acomplejante, así como la temperatura de cristalización de los materiales. Estos resultados sirvieron como base para fijar las condiciones de síntesis del material ternario de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$.

También, se muestran los resultados de las síntesis de las nanofibras de carbono obtenidas a diferentes tasas de flujo polimérico. Finalmente se presenta el desarrollo del compuesto de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z/\text{NFC}$, así como su rendimiento electroquímico como material anódico en las BIS.

2. Antecedentes

2.1 ¿Qué es la energía?

La energía se define como la capacidad que tiene un sistema para producir transformaciones de un estado a otro.

Ésta se puede manifestar en diversas formas tales como: energía electromagnética (energía almacenada en una región del espacio por la presencia de un campo electromagnético), energía electrostática (por la atracción o repulsión de dos cargas eléctricas entre sí), energía cinética (debido al movimiento de una masa), energía gravitacional (por la atracción de dos masas entre sí), energía nuclear (a causa de las fuerzas que mantiene unidos a los protones y los neutrones en un núcleo) y la energía eléctrica se origina por el movimiento de electrones, debido a una diferencia de potencial que se forma entre dos puntos [5, 6].

2.1.1 Clasificación de las fuentes de energía

Las fuentes de energía eléctrica se clasifican en renovables y no renovables:

- Las fuentes de energías renovables (FER) son aquellas cuyo potencial es inagotable, ya que tiene la capacidad de regenerarse de manera natural. Además, provienen de manera directa o indirecta de la energía que llega de forma continua a la tierra, como resultado de la atracción gravitacional de la luna y la radiación solar. Entre las distintas FER se encuentran la energía hidráulica, eólica, biomasa, geotérmica, solar y las marinas.
- Las fuentes de energías no renovables son aquellas que se hallan en la naturaleza en una cantidad limitada. En la actualidad, la velocidad de consumo es mayor que la de su regeneración, por lo tanto, se han ido agotando. Existen diversas fuentes de energía no renovables, tales como: el carbón, el petróleo, el gas natural y el uranio [5,6].

El uso de las energías renovables se ha considerado una alternativa prometedora para hacer frente a las problemáticas de los combustibles fósiles, tales como el agotamiento de las reservas mundiales, la elevación de sus precios y la emisión de grandes cantidades de gases de efecto

invernadero (GEI). Sin embargo, la principal desventaja que presenta las energías renovables es la producción intermitente de la energía eléctrica, lo que conduce a la necesidad de sistemas eficientes de almacenamiento [1, 2].

2.2 Sistemas de almacenamiento de energía

Actualmente, la necesidad de desarrollar sistemas de almacenamiento de energía (SAE) se ha dado por el desfase que existe entre la generación y los picos de consumo de energía que ocurren a lo largo del día. Por esta razón, los SAE se presentan como una opción flexible para almacenar y suministrar energía. Además, la integración de SAE a tecnologías que aprovechen las fuentes de energía renovables da cabida al desarrollo de redes inteligentes de distribución eléctrica, que puede derivar en servicios de abastecimiento eficientes, económicos y sostenibles [7]. Los sistemas de almacenamiento de energía se clasifican en:

- Sistemas mecánicos: sistemas de almacenamiento hidráulico por bombeo, sistemas de energía de aire comprimido y adiabático.
- Sistemas eléctricos: capacitores.
- Sistemas térmicos: almacenamiento sensible y calor latente.
- Sistemas químicos: producción de hidrógeno.
- Sistemas electroquímicos: baterías y supercapacitores.

Todos estos SAE permiten garantizar el suministro constante de energía eléctrica a partir de las FER [7].

2.2.1 Baterías

Entre las distintas tecnologías de almacenamiento de energía las baterías juegan un papel importante en el desarrollo de dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos [8]. Las baterías primarias (desechables) y secundarias (recargables) son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en energía eléctrica a partir de reacciones reversibles de reducción-oxidación (redox), que ocurren entre los electrodos. Las características más importantes de estos sistemas de almacenamiento son su valor constante de voltaje de salida y su alta densidad de energía específica [9, 10].

Los principales parámetros que definen las especificaciones de las baterías son los siguientes:

Diferencia de potencial o voltaje (V): Se define como la magnitud física que impulsa a los electrones dentro de un circuito eléctrico. Este parámetro se fija de acuerdo con el potencial de reducción de la batería. Por lo tanto, el voltaje de una batería se expresa matemáticamente como:

$$V_{\text{CARGA}} = V_{\text{OC}} - I \cdot R_{\text{INTERNA}} \quad \text{(ecuación 1)}$$

en donde

V_{CARGA} (V) es el voltaje medido entre las terminales, V_{OC} (V) es el voltaje a circuito abierto, I (A) es la corriente que puede generar la batería y R_{INTERNA} (Ω) es la resistencia interna de la batería.

Esta ecuación nos dice que al aumentar la intensidad de corriente suministrada el voltaje disminuye. Por lo tanto, se busca que el valor de la resistencia interna de la batería sea lo más bajo posible.

Capacidad: Se refiere a la corriente eléctrica que puede extraerse de una batería antes de que está se descargue. Sus unidades son Amper-hora (Ah).

Estado de carga: Indica el porcentaje de carga de la batería cuando tiene almacenada la máxima energía posible.

Profundidad de descarga: Es el porcentaje de energía que ha suministrado una batería durante un ciclo de descarga. Teóricamente, el recorrido de un ciclo de carga/descarga de una batería es de 0-100%. En la práctica, las baterías se descargan hasta un 20-30% de su energía almacenada .

Autodescarga: se define como la pérdida de capacidad de una batería, cuando no está en uso. Regularmente, se expresa en términos de porcentaje.

Densidad de energía: Se refiere a la energía que almacena una batería por unidad de volumen (Wh L^{-1}).

Densidad de potencia: Es la potencia que puede entregar una batería por unidad de volumen (W L^{-1}).

Energía específica: Se refiere a la energía que puede almacenar una batería por unidad de masa (Wh kg^{-1}).

Potencia específica: Es la potencia que puede entregar una batería por unidad de masa (Wh kg^{-1}).

Número de ciclos: Se define como el número de veces que la batería puede ser recargada, sin perder su capacidad de almacenamiento.

Las baterías están constituidas por dos electrodos (ánodo y cátodo) que se encuentran inmersos en un electrolito (líquido o sólido) y están separados por un material aislante, el cual solo permite el paso de iones. Al conectar los dos electrodos a una resistencia externa se produce una reacción de oxidación en el ánodo (electrodo positivo), mientras que en el cátodo (electrodo negativo) se lleva a cabo una reacción de reducción.

En las baterías primarias las reacciones redox no son reversibles, por lo que, estas no son recargables, debido a que los materiales activos no tienen la capacidad de regenerarse a su estado inicial. Por lo tanto, resulta en el uso de una sola vez y luego de desecharla. Dentro de esta categoría se encuentran las baterías de zinc-carbono y las alcalinas, las cuales son baratas, tienen un tiempo de vida corto y se consideran muy contaminantes, además de que no tienen la capacidad de almacenar grandes cantidades de energía [11, 12].

Por otra parte, en las baterías secundarias se llevan a cabo reacciones reversibles. Por lo tanto, una vez que se descargan es posible recargarlas, mediante el paso de una corriente eléctrica que fluya en sentido contrario a la descarga. En la actualidad, se producen una gran variedad de baterías recargables, tales como la de plomo-ácido (Pb/ácido), níquel-cadmio (Ni/Cd), hidruros metálicos de níquel (Ni/MH) y baterías de ion litio (BIL). En la tabla 1, se pueden apreciar algunas especificaciones de este tipo de baterías.

Tabla 1. Baterías recargables más importantes de acuerdo con su volumen de ventas, adaptada de [3].

Tipo	Voltaje (V)	Densidad de energía (Wh kg⁻¹)	Potencia específica (W kg⁻¹)	Tiempo de descarga (h)	Número de ciclos
Ni-Cd	1.20	40-60	150	0.30	1500
Ni-MH	1.20	30-80	250-1000	0.30	1000
Pb/ácido	2.10	30-40	180	3-4	500-800
BIL	3.60	160	1800	5-10	1000-1200

Durante los años de 1970 las baterías de Pb/ácido, Ni/Cd y Ni/MH fueron componentes importantes en los dispositivos electrónicos, debido a su bajo costo de fabricación, fácil manejo y bajo

mantenimiento. Sin embargo, experimentan fenómenos de autodescarga, bajas densidades de energía ($<50 \text{ Wh kg}^{-1}$) y generan residuos tóxicos [3].

Durante las últimas décadas, las BIL se han utilizado en muchos dispositivos electrónicos, debido a que tienen alta densidad de energía y presentan fenómenos de autodescarga relativamente bajos en comparación con las baterías ya mencionadas [13, 14].

Sin embargo, en la actualidad las BIL tienen limitantes, tales como el sobrecalentamiento en sistemas de alta potencia y energía, la alta toxicidad y los altos precios de fabricación [15]. Recientemente, las baterías de ion sodio (BIS) se han convertido en una alternativa prometedora para sustituir las BIL [16, 17].

2.3 Baterías de ion sodio y su mecanismo de almacenamiento

Las BIS se consideran una alternativa prometedora para el almacenamiento de energía a pequeña y a gran escala, por tener propiedades químicas similares a las BIL, por su bajo costo de fabricación debido a la abundancia del sodio y a la alta seguridad de almacenamiento [18].

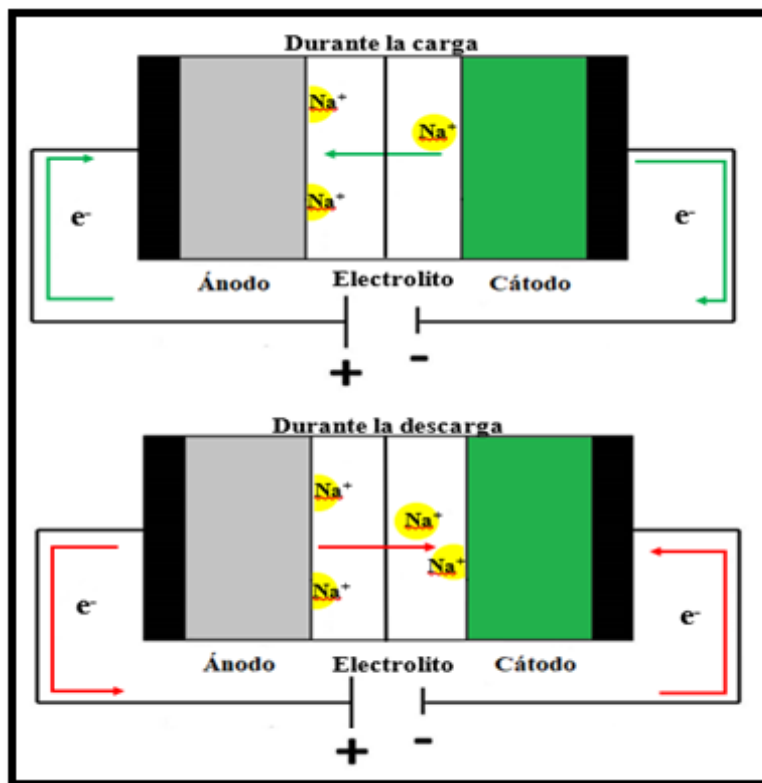


Figura 1. Mecanismo de carga/descarga de una batería de ion sodio.

El principio de carga/descarga de las BIS es similar al de las BIL. Durante el proceso de carga, se aplica una corriente externa que promueve el transporte de los iones Na^+ desde el cátodo hacia el ánodo a través del electrolito. En el ánodo los iones Na^+ son insertados dentro de la estructura cristalina del material activo, mientras los electrones viajan a través del circuito externo (Ver figura 1).

En la descarga el proceso es inverso, los iones Na^+ y los electrones son liberados espontáneamente desde el ánodo. Los iones del Na^+ son transportados a través del electrolito hacia el cátodo, mientras los electrones se transportan a través de un circuito externo para volver a su estado inicial [19-21].

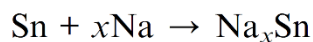
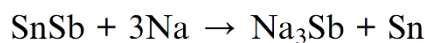
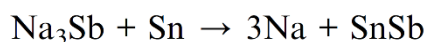
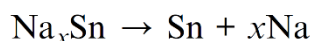
2.3.1 Mecanismo de almacenamiento de los iones Na^+ en los materiales

Existen tres tipos de mecanismos de almacenamiento del ion Na^+ para materiales anódicos, tales como la intercalación, aleación y conversión. Los ánodos basados en carbono están asociados con los mecanismos de intercalación del ion Na^+ (p. ej. $\text{Na} + \text{C}_6 \rightarrow \text{NaC}_6$ y $\text{Na} + \text{C}_8 \rightarrow \text{NaC}_8$).

Esto se puede llevar a cabo por la formación de sitios activos (O, N, P, S, etc.) y defectos, nanoporos y por la intercalación de capas de materiales de carbono (Na_xC), que ofrecen un excelente rendimiento electroquímico [22, 23]. Sin embargo, se caracterizan por tener baja capacidad específica ($<300 \text{ mAh g}^{-1}$) [24].

Los materiales que han mostrado un alto rendimiento electroquímico en términos de capacidad son aquellos que emplean los mecanismos de aleación, conversión y su combinación (conversión-aleación), tales como materiales nanoestructurados (1–100 nm), aleaciones (SnSb) y calcogenuros (SnS, Sb_2S_3) [25].

Los materiales que han formado aleaciones con el Na, tales como el Na_xSn (NaSn , NaSn_3 , Na_9Sn_4 y $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$) y Na_3Sb (Ver reacción 1) han atraído la atención debido a la alta capacidad específica teórica ($600\text{-}847 \text{ mAh g}^{-1}$) como resultado del intercambio múltiple de electrones, como se muestra en la siguiente reacción química [25]:

Sodiación:**(reacción 1)****Desodiación:****(reacción 2)**

Sin embargo, es bien conocido que sufren cambios estructurales severos durante los ciclos de sodiación/desodiación [26].

El diseño de materiales con reacciones de conversión se ha estudiado desde finales de los años 70, debido al alto rendimiento electroquímico [26]. Las reacciones de conversión generalmente ocurren en compuestos con metales de transición, que implica un intercambio múltiple de electrones, como se muestra en la siguiente reacción (2):

En donde:



M representa un metal (Sn, Sb, Ag, Cu etc.) y X un no metal (como S, F, P, N, H, O).

El mecanismo de conversión durante la carga implica la reducción del material activo en su estado metálico. La capacidad específica de estos materiales depende del estado de oxidación del metal. Además, el potencial electroquímico de la batería está directamente relacionada con la ionización del enlace M-X.

Por lo general, los óxidos, sulfuros, nitruros y fosfuros de metales de transición son materiales con reacciones de conversión, que se han explorado tanto para BIL como para BIS. Sin embargo, sufren de baja eficiencia coulombica, baja estabilidad y bajas densidades de energía [25, 27].

Uno de los retos a resolver es el desarrollo de materiales que tengan la capacidad de alojar y transferir iones Na^+ [28], debido a que el tamaño del radio del ion Na^+ (0.95 Å) es mayor que el del ion litio (0.69 Å) [20, 21]. Además, las reacciones redox en el Na se llevan a cabo a potenciales más positivos (-2.71 V vs. NHE) en comparación con el Li (-3.05 V vs. NHE) [29]. Por lo tanto,

se están estudiando una gran variedad de materiales, tales como los óxidos de titanio, aleaciones metálicas y materiales basados en carbono.

2.4 Componentes de una BIS

Al igual que todas las baterías, la BIS está compuesta por un electrodo positivo (ánodo) y un electrodo negativo (cátodo), así como un electrolito con alta conductividad iónica. Ambos electrodos se componen de materiales que permiten la inserción y extracción reversible de los iones Na^+ .

Los principales materiales que se han utilizado para el desarrollo de cátodos son óxidos metálicos y compuestos polianiónicos, tales como nanobarras de grafeno con VO_2 (100 mA h g^{-1} , 18 A g^{-1} y 1500 ciclos) [30], VO_2 (160 mA h g^{-1} , 1 A g^{-1} a 200 ciclos) [31], nanobarras de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (78 mA h g^{-1} a 2000 ciclos) [32] y $\text{Na}_{6.24}\text{Fe}_{4.88}(\text{P}_2\text{O}_7)_4@\text{C}@r\text{GO}$ (99 mAh g^{-1} , 40 mA g^{-1} a 320 ciclos) [33].

Para el caso del ánodo se han utilizado materiales basados en carbón, titanio, aleaciones (SnSb, CuSb), óxidos metálicos, sulfuros y compuestos fosfóricos, tales como materiales de carbono dopados con Nitrógeno (377 mA h g^{-1} , 100 mA g^{-1} a 100 ciclos) [34], $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ (130 mA h g^{-1} , 1 A g^{-1} a 200 ciclos)[35], $\text{TiO}_2\text{-Sn}@C$ (413 mA h g^{-1} , 100 mA g^{-1} a 400 ciclos) [36] y $\text{CuCo}_2\text{O}_4@\text{C}$ (314 mA h g^{-1} , 1 A g^{-1} a 1000 ciclos) [37].

Las BIS requieren que los electrolitos tengan alta conductividad iónica, baja volatilidad, estabilidad térmica, baja toxicidad y bajo costo de producción. Por esta razón, se han utilizado una variedad de electrolitos orgánicos, tales como NaPF_6 , NaClO_4 y NaTf , líquidos iónicos ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) y electrolitos sólidos (polímeros en gel, polimetilmetacrilato, etc.) [38, 39], que exhiben una estabilidad cíclica superior a los electrolitos líquidos convencionales. Por ejemplo, las celdas de carbón con NaClO_4 mostraron altas capacidades específicas (200 mA h g^{-1}) [28].

2.4.1 Materiales para ánodos basados en Sn y Sb

Los materiales basados en los elementos del grupo IVA y VA han atraído la atención debido a sus altas capacidades teóricas y bajos potenciales en relación con el Na, tales como el Sb (660 mA h g^{-1}) [40], Sn (847 mA h g^{-1}) [41] y P (2596 mA h g^{-1}) [37]. Sin embargo, tienen el inconveniente de expandirse durante la inserción del ion Na^+ (Sn 420% y Sb 390%) [42], lo que resulta en la pulverización del electrodo y en la pérdida de contacto eléctrico (Ver figura 2 a) y b)).

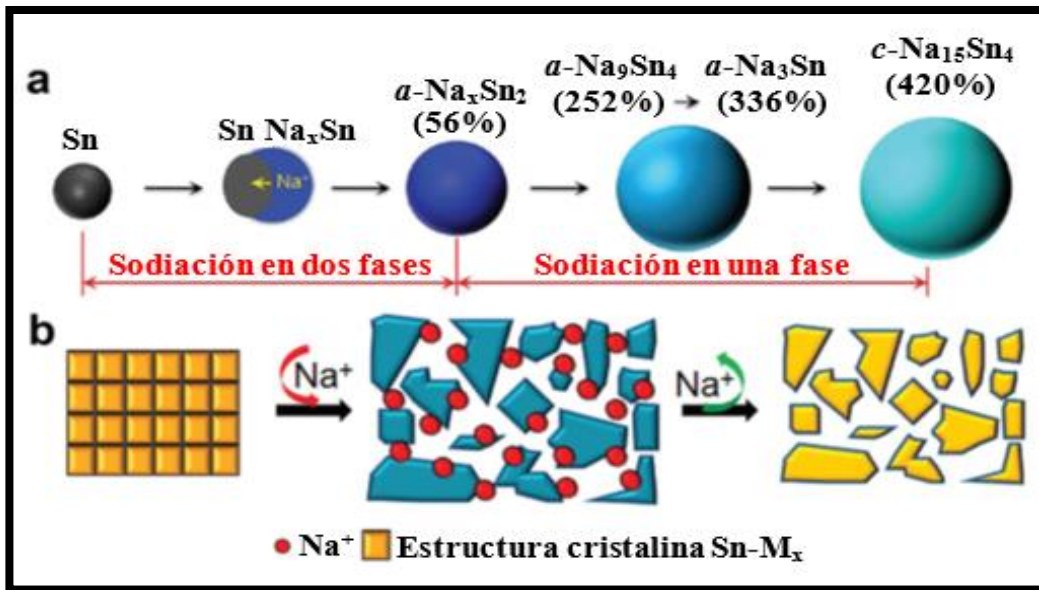


Figura 2. a) Cambio de volumen de una nanopartícula de estaño durante la inserción de Na^+ y b) deterioro del material activo durante la introducción del Na^+ , adaptado de [40].

Una de las principales estrategias para mejorar el rendimiento de las BIS, es el desarrollo de materiales con altas capacidades reversibles y bajos cambios de volumen, tales como los calcogenuros metálicos (SnS , SnS_2 , Sb_2S_3 , SnSe , Sb_2Se_3 y compuestos ternarios Sn-Sb-S) [15, 43-47], óxidos metálicos (SnO_2 y Sb_2O_3) [48, 49] y aleaciones (SnP , BiSb , SnGeSb) [50-52].

2.5 ¿Qué son los calcogenuros metálicos?

Los calcogenuros metálicos (CM) son compuestos inorgánicos que están formados por la unión de un metal y un elemento del grupo 16 de la tabla periódica [53-55]. Estos compuestos son de gran interés en el área de la catálisis, óptica, electrónica, conversión (celdas solares y termoeléctricos) y almacenamiento de energía (baterías y supercapacitores) [56, 57].

Particularmente, los calcogenuros metálicos de Sb-Sn, se han utilizado como materiales anódicos para BIS y BIL, debido a que tienen mayores capacidades teóricas en comparación con los bromuros, fluoruros, yoduros y cloruros. Sin embargo, experimentan cambios de volumen durante los ciclos de carga /descarga, lo que resulta en el deterioro del material. Por lo tanto, una alternativa para minimizar la expansión volumétrica de estos materiales es el uso de soportes de carbono. Además, tienen un efecto positivo en la cinética de reacción y la transferencia de electrones [58, 59].

2.6 Soportes de carbono

Un soporte de carbono es un material sólido con alta estabilidad química, excelente superficie específica y alta porosidad, también presentan excelentes conductividades eléctricas y diferentes morfologías (p.ej. tubos, fibras, esferas, grafeno, alambres, estructuras jerárquicas de carbono, entre otras).

Los soportes de carbono con estructuras jerárquicas son nanomateriales con formas complejas tanto internas como externas [60, 61]. Por ejemplo las nanofibras (NF) [62], nanoesferas (NE) [63] y nanotubos (NT) [64] con modificaciones superficiales (como formación de poros, rugosidad, etc.) , han demostrado ser candidatos prometedores para el desarrollo de ánodos de BIS, ya que, aumentan el área de contacto de electrodo/electrolito, mejoran la difusión del ion Na^+ y minimizan la expansión volumétrica del material activo durante los procesos de sodiación/desodiación [15, 65].

Generalmente, el valor de la capacidad reversible para estos materiales de carbono es de 200-500 mAh g^{-1} [66, 67].

2.6.1 Nanofibras de carbono (NFC)

Las NFC se han utilizado en diversas aplicaciones, tales como catálisis, absorción de metales pesados, aislamiento térmico, ingeniería del tejido óseo y en sistemas de generación y almacenamiento de energía por mencionar algunas [68, 69]. Las NFC se han evaluado como materiales para ánodos de BIS, así como en compósitos de NFC con calcogenuros metálicos, los cuales han proporcionado capacidades reversibles elevadas, ciclos de vida largos y altas densidades de energía específica (Ver tabla 2) [42, 70]. Además, se ha reportado que el uso de NFC minimiza la expansión volumétrica y facilita el transporte de electrones [71].

Tabla 2. Desempeño electroquímico de los compósitos de NFC/ calcogenuros Sb-Sn como ánodos para BIS.

Mariales para ánodos	Desempeño electroquímico	REF.
Carbono	233 mAh g ⁻¹ , 50 mA g ⁻¹	[72]
Sb/NFC	350 mAh g ⁻¹ , 0.1 A g ⁻¹ después 100 ciclos	[73]
Sn/NFC	438 mAh g ⁻¹ , 2 A g ⁻¹ después 1300 ciclos	[74]
SnSb	500 mAh g ⁻¹ después 100 ciclos	[29]
SnSbS _x /NFC	566.70 mAh g ⁻¹ , 200m A g ⁻¹ después 80 ciclos	[15]

Por otra parte, el desempeño electroquímico de las NFC se ha mejorado con la incorporación de azufre en su estructura. Esto promueve el aumento de la cantidad de la energía almacenada y a su vez favorece la cinética de reacción. [67, 75].

Las NFC se han sintetizado por diversos métodos, tales como electrohilado, depósito químico de vapor, autoensamblaje (*self-assembly*, en inglés) y soplado en masa fundida (*melt blowing*, en inglés) [76-78]. En este documento se explica únicamente en que consiste la técnica de electrohilado, debido a que fue el método empleado para la síntesis de nanofibras.

2.7 Método de Electrohilado

La técnica de electrohilado es el método más versátil, rentable y de fácil manejo para el desarrollo de NFC continuas con diámetros que van desde los nanómetros hasta micrómetros con altas superficies específicas [79].

La técnica consiste en generar un campo eléctrico a través de una diferencia de alto voltaje del orden de 12 a 20 kV. En donde, la punta de la jeringa que contiene la solución polimérica se polariza positivamente, mientras que el colector metálico se polariza negativamente.

Al aplicar una diferencia de potencial, se forma un campo eléctrico que promueve el flujo de la solución polimérica desde la boquilla de la jeringa hacia el colector metálico. Durante el proceso, el flujo se acelera y el disolvente se evapora para dar lugar a una fibra sólida (Ver figura 3) [80, 81].

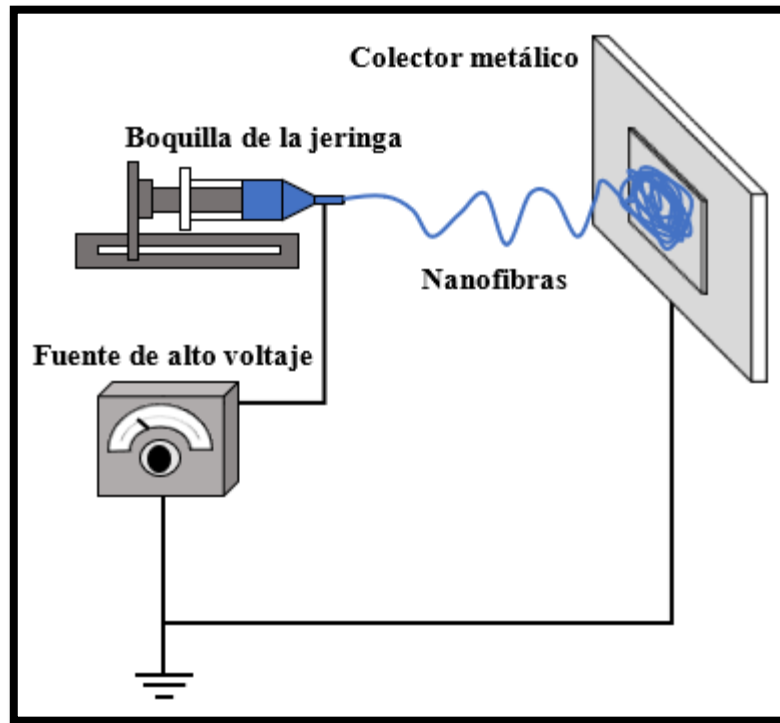


Figura 3. Esquema del equipo de electrohilado, modificada de [82].

Los parámetros que afectan el tamaño del diámetro de las nanofibras son la viscosidad, la distancia del colector metálico, la tasa del flujo y el valor del potencial [71, 82].

La solución polimérica se compone de un disolvente y un polímero; algunos polímeros son solubles en agua como el polivinilpirrolidona (PVP), el óxido de polietileno (PEO) y alcohol de polivinilo (PVA). Otros polímeros ampliamente usados en la síntesis de nanofibras que no son solubles en agua son: el poliacrilonitrilo (PAN), poliestireno (PS), polimida (PI), fluoruro de polivinilideno, polimetilmetacrilato (PMMA) y cloruro de polivinilo [28]. Además, se han desarrollado NFC con polímeros orgánicos, provenientes de los residuos de las zanahorias [83].

2.8 ¿Qué es un compuesto?

Es un material complejo que está formado por dos o más componentes con propiedades físicas y químicas diferentes en su composición, las cuales se combinan para desarrollar un nuevo material con propiedades superiores a cualquiera de los componentes individuales, por ejemplo,

metales/polímeros, metales/cerámicos, polímeros/cerámicos y carbono/metales. Por lo general, en un material compuesto, el material primario se le llama matriz y el material o materiales que están adheridos a él se le llaman materiales reforzantes.

Los expertos han clasificado a los compósitos por la forma de los materiales reforzantes (partículas, láminas o fibras) que están unidos a la matriz [84]. Por lo tanto, se les denomina como compósitos particulados, laminados y fibrosos (Ver figura 4).

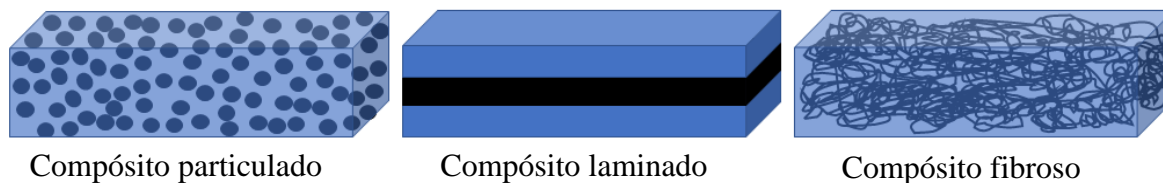


Figura 4. Sección transversal de los tres diferentes compósitos, modificada de [84].

Los compósitos se pueden encontrar de manera natural y artificial. Además, pueden estar formados por materiales naturales o sintéticos o una combinación de ambos [83].

Existe una gran variedad de técnicas físicas y químicas para el desarrollo de compósitos de calcogenuros metálicos y materiales basados en carbono, entre las cuales se encuentran: el depósito por baño químico (DBQ) [85], electrodeposición [86], evaporación térmica [87], pirólisis, erosión catódica [87], evaporización por haz de electrones [86], depósito químico en fase de vapor [88], depósito por rotación [89], método solvotérmico [87], método sucesivo de adsorción y reacción de la capa iónica [87] y método hidrotérmico [90].

En este trabajo se explica únicamente en que consiste la técnica de depósito por baño químico (DBQ) debido a que fue el método empleado para la síntesis del compósito $\text{NFC}/\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$.

2.9 Depósito por baño químico

La técnica de depósito por baño químico implica procesos baratos, escalables y de bajo consumo energético (procedimientos con temperaturas que no superan los 100 °C). Además, se generan niveles de contaminación relativamente bajos. Con este método se pueden obtener recubrimientos uniformes y compactos, como los que se obtiene por métodos más complejos y costosos (p.ej. Evaporación térmica, etc.) [91, 92].

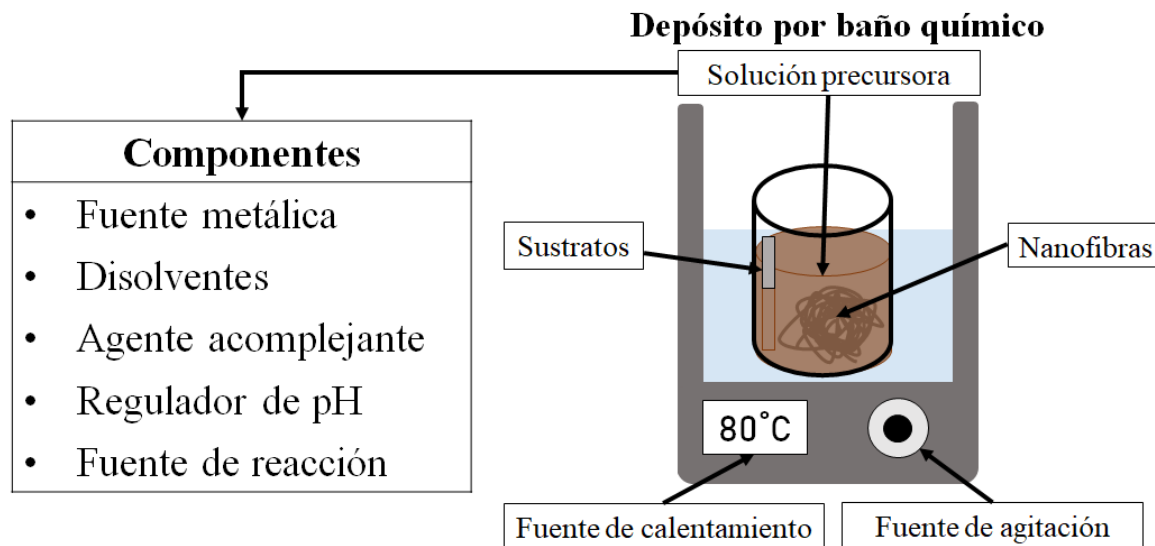


Figura 5. Esquema de la técnica de depósito por baño químico.

La técnica de DBQ consiste en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo en una solución acuosa que contiene iones metálicos, un agente acomplejante (controla la liberación del ion metálico) y una fuente de reacción (iones de azufre, selenio, etc.) (Ver figura 5), en donde, un sustrato sólido es sumergido en la solución química para llevar a cabo el recubrimiento.

La formación de éste se dará por medio de un proceso de solidificación (nucleación y crecimiento), ver figura 6.

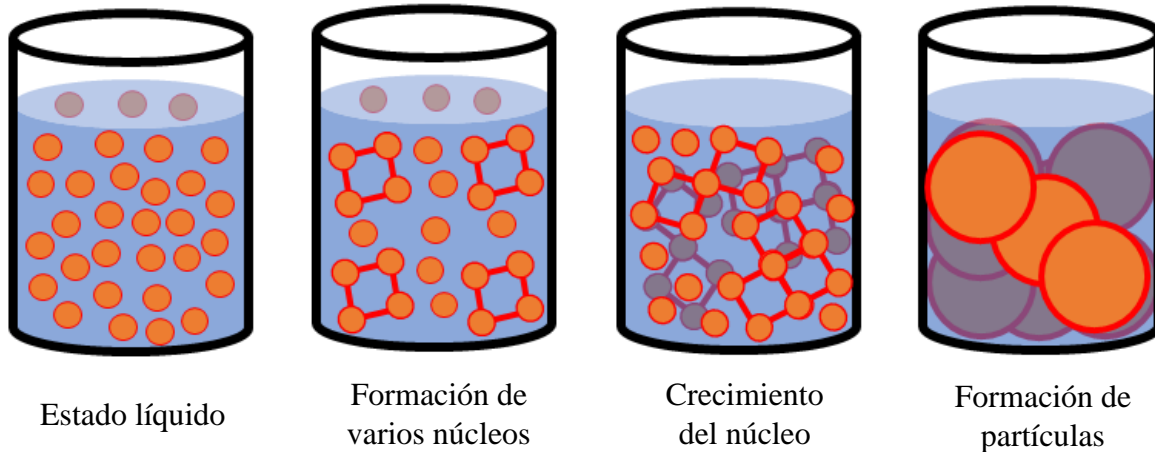


Figura 6. Proceso de nucleación y crecimiento de un material por DBQ.

Durante el proceso de solidificación suceden dos fenómenos de transferencia de energía:

1. Los átomos que pasan del estado líquido al sólido liberan energía.
2. Los átomos que se forman en la superficie del sólido absorben la energía.

Este fenómeno es controlado por la temperatura, pH, velocidad de agitación y la concentración de los reactivos involucrados [93-95].

Durante el crecimiento del recubrimiento, primero se depositan complejos sobre la superficie del sustrato, provocando la formación de núcleos por reacciones de intercambio iónico. Este proceso puede llevarse a cabo de dos maneras :

Nucleación homogénea: Se produce cuando la energía libre de Gibbs de la nueva fase es menor que la fase inicial (formación de complejos). Por lo tanto, la formación de núcleos se produce aleatoriamente por las colisiones entre iones, moléculas y complejos que se encuentran en la solución. A medida que los núcleos generados colisionan entre sí; se inicia la formación de aglomerados que finalmente precipitan o forman un recubrimiento.

Nucleación heterogénea: no ocurre en el seno de la solución de la fase inicial, sino en la interfaz [96]. Por lo siguiente, se pueden crear núcleos a partir de impurezas, límites de grano y por la difusión en la superficie del sustrato. La energía requerida para este tipo de nucleación es menor

que la que se necesita para la nucleación homogénea, debido a que el área de la superficie del núcleo heterogéneo es menor (Ver figura 7).

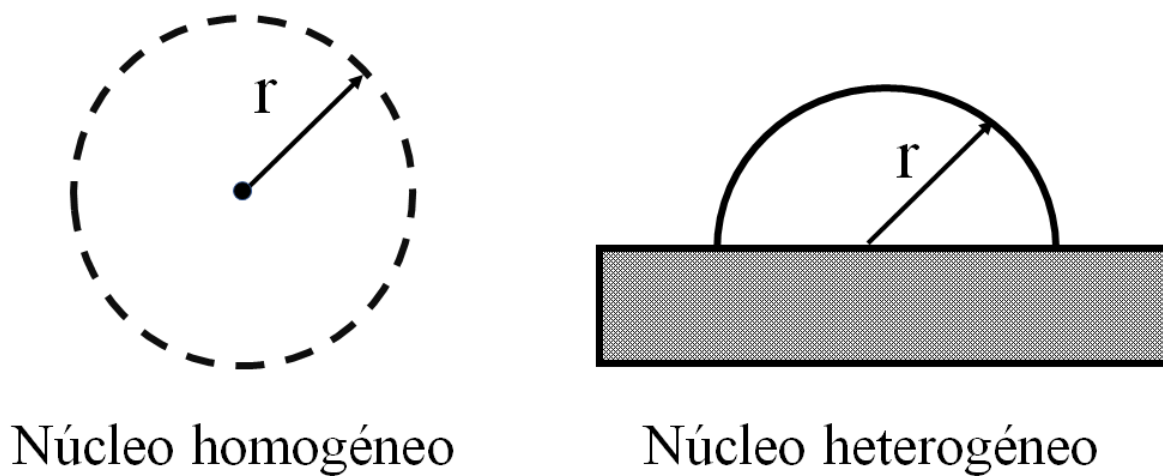


Figura 7. Esquemas de los tipos de nucleación [55].

La mayoría de los recubrimientos que utilizan la técnica de DBQ inician con una nucleación heterogénea y finalizan con la nucleación homogénea, debido al agotamiento del acomplejante [55]. Una vez formados los núcleos, un cierto grupo de ellos crecerán, de modo que el recubrimiento se formará. Se pueden encontrar dos tipos de crecimientos: ion-por-ion y por clúster-por-clúster.

El crecimiento de un recubrimiento a través del proceso de ion-por-ion es un mecanismo que ocurre en reacciones iónicas secuenciales principalmente en la superficie del sustrato, sin involucrar procesos de precipitación (Ver figura 8a).

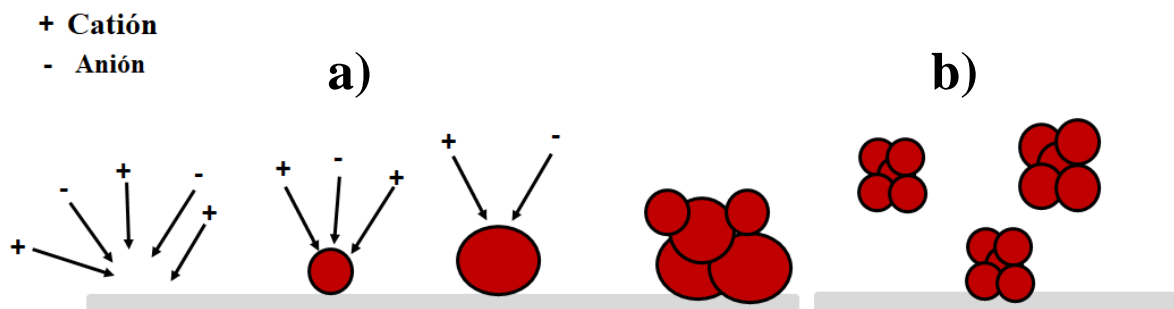


Figura 8. Mecanismo de crecimiento a) ion-por-ion y b) clúster [55].

Este mecanismo está controlado por el agente acomplejante, debido a que mantiene el ion metálico en solución y evita que se precipite. Mientras, el mecanismo de crecimiento por clúster se inicia

cuando el material se forma en la solución y se difunde hacia a la superficie del sustrato, antes de que precipite en pequeñas partículas (Ver figura 8b) [55].

2.9.1 Recubrimientos de calcogenuros metálicos

Un recubrimiento se define como una estructura sólida en dos dimensiones con un espesor que va desde 0.100 μm hasta 300 μm , creadas por la nucleación aleatoria y procesos de crecimiento de compuestos atómicos, iónicos o moleculares sobre un sustrato.

Por ejemplo, los recubrimientos de sulfuro de estaño (SnS), sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) y materiales ternarios de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, son materiales no tóxicos, económicos, de simple síntesis, con alta estabilidad química y ambiental. Además, involucra elementos abundantes en la corteza terrestre (2.2 ppm de Sn, 0.2 ppm de Sb y 260 ppm de S) [96, 97].

Los recubrimientos de calcogenuros de antimonio y estaño han atraído la atención de los investigadores, debido a sus excelentes propiedades estructurales y optoelectrónicas para aplicaciones fotovoltaicas y baterías [17, 87, 98].

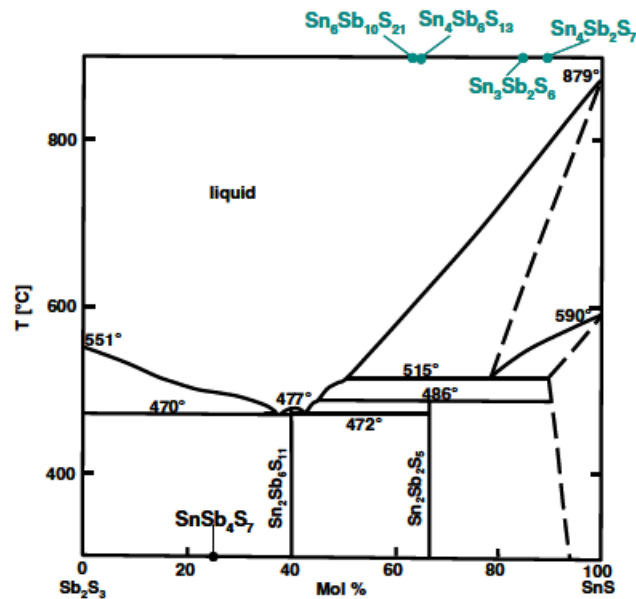


Figura 9. Diagrama de fases binarias para la formación de un material ternario [99].

Especialmente los materiales con fase ternaria de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ (SnSb_2S_4 , SnSb_4S_7 , $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$, $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$, $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$,) [99] son materiales multifuncionales, puesto que las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales se pueden modificar mediante tratamientos térmicos y variación de la concentración de Sn, Sb y S. En la figura 9 se muestra el diagrama de fases de los materiales de

$\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ [100-102]. Actualmente, el SnS, Sb_2S_3 y $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ han permitido un progreso importante en el desarrollo de materiales anódicos para BIS, materiales fotovoltaicos y termoelectrónicos [42, 59, 103].

3. Justificación

El gran reto que enfrenta en la actualidad la humanidad es la generación y almacenamiento de energía, debido a que las tecnologías existentes utilizan materiales costosos, deficientes y altamente contaminantes.

Por lo tanto, la BIS es una alternativa prometedora para el almacenamiento de energía a pequeña y gran escala, debido a la baja toxicidad y a la abundancia del sodio. Sin embargo, las BIS presentan el reto de desarrollar materiales anódicos con alta estabilidad química y capacidad específica durante los ciclos de carga/descarga.

Por esta razón, se desarrolló un compuesto de NFC/ $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, puesto que ha demostrado un excelente rendimiento electroquímico como material anódico, resolviendo el inconveniente de la expansión volumétrica del material ternario durante el ciclo de carga, lo que resulta en la pulverización del electrodo. Además, las NFC mejoran la difusión de las cargas y aumentan el área de contacto del electrodo/electrolito.

Para la síntesis del compuesto de NFC/ $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ se utilizaron técnicas baratas, escalables y de fácil manejo tales como: electrohilado y DBQ . Además, implican procesos de bajo impacto ambiental.

4. Hipótesis

El uso de un compuesto basado en nanofibras de carbono/material ternario de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ mejorará la capacidad específica y estabilidad cíclica de los ánodos de las BIS, en comparación con los calcogenuros metálicos de SnS y Sb_2S_3 .

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un compuesto de nanofibras de carbono y calcogenuros metálicos de Sb-Sn para su evaluación como ánodos de BIS.

5.2. Objetivos particulares

- Determinar los parámetros idóneos para obtener nanofibras de carbono (NFC) con diámetros menores a 200 nm por la técnica de electrohilado.
- Evaluar el efecto de las condiciones de síntesis por la técnica de depósito por baño químico (ej. pH, concentración de acomplejante, tiempo de depósito, concentración de la fuente de azufre) sobre las propiedades fisicoquímicas de los recubrimientos de calcogenuros metálicos de SnS, Sb₂S₃ Sn_xSb_yS_z.
- Determinar las condiciones para la obtención de compósitos de NFC/calcogenuros metálicos de Sb y Sn.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de las NFC y de los calcogenuros metálicos de Sb y Sn, así como de los compósitos de NFC/calcogenuros metálicos de Sb y Sn por las técnicas de DRX y MEB.
- Determinar las propiedades optoelectricas de los calcogenuros metálicos de SnS, Sb₂S₃ y Sn_xSb_yS_z, mediante las técnicas de espectroscopia de UV-visible y método a dos puntas.
- Determinar el desempeño electroquímico del compósito de NFC/Sn_xSb_yS_z como ánodo en BIS, mediante ciclos de carga/descarga, voltamperometrías cíclicas y espectroscopia de impedancia electroquímica.

6. Metodología científica.

6.1. Materiales y reactivos.

Durante el desarrollo del proyecto se utilizaron los siguientes reactivos: poliacrilonitrilo (PAN, P.M. 150,000 g mol⁻¹, Sigma Aldrich), polimetilmetacrilato (PMMA, P.M. 350,000 g mol⁻¹, Sigma Aldrich), dimetilformamida (DFM, 98.80%, Sigma Aldrich), cloruro estañoso (SnCl₂*2H₂O, 98%, MEYER), tricloruro de antimonio (SbCl₃, 99%, Sigma Aldrich) ácido tartárico (C₄H₆O₆, 99%, MEYER), tioacetamida (CH₃CSNH₂, 98.50%, Sigma Aldrich), hidróxido de amonio (NH₄OH, 28%, J.T. Baker), ácido clorhídrico (HCl, 38%, J.T. Baker), etanol (CH₃CH₂OH, 95.00%, MEYER), acetato de zinc (Zn(CH₃COO)₂*2H₂O, 98%, MEYER), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA, 99.80%, Sigma Aldrich), perclorato de sodio (NaClO₄, 98%, Sigma Aldrich), carboximetilcelulosa (CMC, 99.50%, Sigma Aldrich), carbón Vulcan XC-72 (E-tek), carbonato de propileno (CP, 99.70%, Sigma-Aldrich) y portaobjetos (vidrio Soda-cal, Sigma Aldrich).

6.2 Síntesis de nanofibras de carbono (NFC)

La preparación de las NFC se llevó a cabo con la modificación del método reportado por Bo-Hye *et al.* [104]. Primero, se preparó una solución polimérica de PAN/PMMA con una relación molar de 7:1 al 7% e.p. usando como solvente DMF. Para la preparación de 10 ml de solución polimérica, se pesaron 88.4 mg de PAN y 612 mg de PMMA en dos vasos de precipitado de 50 ml y en cada vaso se añadieron 5 ml de DMF. Además, se mantuvieron en agitación constante durante 1 h a 70 °C.

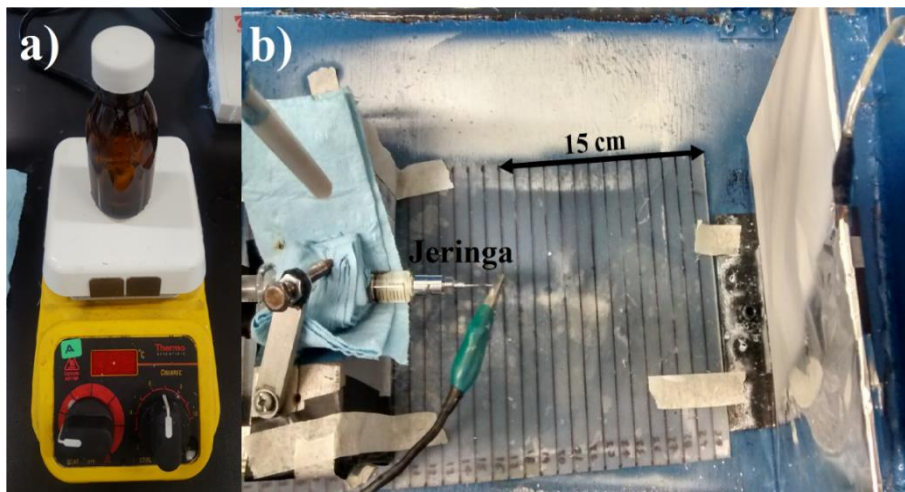


Figura 10. Proceso de electrohilado.

Después, ambas soluciones se mezclaron en un frasco de vidrio ámbar de 90 ml (Ver figura 10a), manteniéndose en agitación constante durante 16 h, a temperatura ambiente.

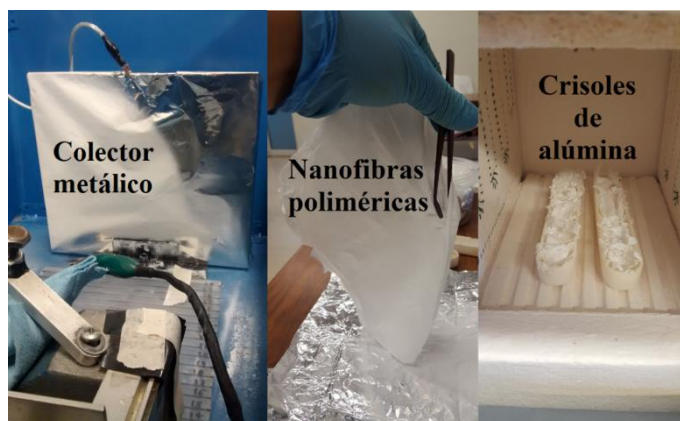


Figura 11. Preparación de las nanofibras poliméricas.

La solución polimérica resultante se colocó en una jeringa de vidrio con punta de acero inoxidable. Posteriormente, el electrohilado se realizó a un potencial de 15 kV, a diferentes tasas de flujo de solución polimérica (0.50, 0.70 y 1.00 ml h⁻¹) manteniendo constante la distancia entre la punta de la aguja y el colector metálico de 15 cm (Ver figura 10b). Las nanofibras poliméricas (NFP) resultantes se retiraron del colector metálico (papel aluminio), con la ayuda de unas pinzas de laboratorio, y se colocaron en un crisol de alúmina para su estabilización (Ver figura 11).



Figura 12. Proceso de estabilización de las NFP.

Las NFP se estabilizaron dentro de una mufla (*THERMOLYNE*), a una temperatura de 250 °C durante 3 h, con una rampa de calentamiento de 1 °C min⁻¹ en presencia de oxígeno. Una vez terminado este proceso, se dejaron enfriar en el interior de la mufla a temperatura ambiente para



Figura 13. Etapa de carbonización de las NFP.

retirarlas (Ver Figura 12). Enseguida, se realizó la carbonización de las NFP estabilizadas dentro

de un horno tubular a una temperatura de 700 °C en una atmósfera de N₂ durante 90 min, con una tasa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ (Ver figura 13).

6.3. Síntesis química de los calcogenuros de Sb y Sn por la técnica DBQ.

6.3.1 Preparación de sustratos.

Para la síntesis de los recubrimientos de calcogenuros de Sb y Sn, se emplearon portaobjetos de vidrio con las dimensiones de 25 mm x 75 mm y con un espesor de 1 mm.

El procedimiento de limpieza de los sustratos consistió en tres pasos:

i) Se lavaron con detergente y abundante agua, ii) los sustratos se sumergieron en una solución de 1 M de HCl durante 15 min y iii) finalmente, éstos se enjuagaron con agua destilada y se secaron individualmente bajo un flujo de aire caliente.

6.3.2 Síntesis del recubrimiento de SnS.

La síntesis de los recubrimientos de SnS se llevó a cabo con la preparación de la solución del baño químico, adicionando 5.36 mmol de SnCl₂*2H₂O a una solución de HCl y etanol en una relación de volumen 1:9; inmediatamente, se añadió el agente acomplejante (C₄H₆O₆) en dos concentraciones distintas (18 y 30 mmol). Posteriormente, se agregó agua destilada e hidróxido de amonio concentrado para regular el pH (en un rango de 5 hasta 8). Por último, se adicionó la fuente de azufre (CH₃CSNH₂) en diferentes concentraciones (3, 6 y 12 mmol).

Cada formulación de la solución química se mantuvo a una temperatura de 80 °C, mientras se llevaba a cabo el recubrimiento sobre el sustrato, se evaluaron distintos tiempos de depósito (1, 2, 4 y 6 h).

Los sustratos recubiertos se enjuagaron con agua destilada y se secaron bajo un flujo de aire caliente. Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos a una temperatura de 250 °C durante 30 min en atmósfera de N₂ con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

Cabe señalar que una vez que se fijaron los valores óptimos de la concentración del agente acomplejante y el pH del baño, se evaluó el efecto de la concentración de la fuente de azufre y del tiempo de depósito, como más adelante se justificará en la sección de resultados y discusiones.

6.3.3 Síntesis del recubrimiento de Sb_2S_3

La síntesis del recubrimiento de Sb_2S_3 se llevó a cabo con la modificación de la formulación reportada por J. Escorcía *et al.* [105]. La solución del baño consistió en la adición de 1.5 mmol de SbCl_3 una solución de HCl y etanol en una relación de volumen 1:2. Después, se agregó $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ variando la concentración en 16 y 20 mmol. Enseguida, se reguló el pH agregando agua destilada e hidróxido de amonio (pH de 8 hasta 9.5). Finalmente, se adicionó CH_3CSNH_2 en dos concentraciones distintas (3 mmol y 6 mmol). Una vez realizado lo anterior, se colocaron los sustratos limpios dentro de la solución.

Durante el recubrimiento el baño se mantuvo a una temperatura de 80 °C durante 2 h. Los sustratos recubiertos se enjuagaron con agua destilada y posteriormente se secaron bajo un flujo de aire caliente. Después, se realizaron tratamientos térmicos a 300 °C durante 30 min en atmósfera de N_2 con una rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} .

6.3.4 Síntesis del ternario de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$

Para llevar a cabo la síntesis del material ternario de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, se evaluaron los resultados obtenidos para las síntesis de los recubrimientos de SnS y Sb_2S_3 seleccionando las siguientes condiciones: a una solución de HCl y etanol en una relación en volumen 1:4 se agregó $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en diferentes cantidades (2.68, 2.23 y 1.79 mmol) y 2.67 mmol de SbCl_3 hasta disolverse. A la solución resultante se adicionaron 30 mmol de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, agua destilada e hidróxido de amonio concentrado para obtener un pH de 8. Por último, se varió la cantidad de CH_3CSNH_2 en 12.50 mmol y 25 mmol. Entonces, se colocaron sustratos limpios dentro de la solución.

Los recubrimientos se realizaron en un baño maría a una temperatura de 80 °C con un tiempo de depósito de 2 hasta 8 h. Los sustratos recubiertos obtenidos se enjuagaron con agua destilada y posteriormente se secaron. Por último, éstos fueron tratados térmicamente a diferentes temperaturas (300 y 400 °C) durante 30 min en atmósfera de N_2 con una rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} .

6.4 Síntesis de los compósitos de NFC/calco genuros de Sb y Sn.

La preparación de los compósitos consistió en el recubrimiento de la superficie de las NFC con cada uno de los calcogenuros binarios (NFC-SnS y NFC- Sb_3S_2) y el material ternario (NFC- $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$) por la técnica de DBQ. Las formulaciones químicas empleadas en cada compósito se

resumen en la tabla 3. En todos los casos se utilizó 100 mg de NFC y una temperatura de depósito de 60 °C durante 4 h.

Tabla 3. Formulaciones químicas del SnS, Sb₂S₃ y Sn_xSb_yS_z para el recubrimiento de las NFC.

Reactivos	SnS	Sb ₂ S ₃	Sn _x Sb _y S _z
SnCl ₂ *2H ₂ O	5.36 mmol	-	2.23 mmol
SbCl ₃	-	1.50 mmol	2.67 mmol
HCl	26.05 mmol	26.05 mmol	52.11 mmol
CH ₃ CH ₂ OH	77.06 mmol	34.25 mmol	68.50 mmol
C ₄ H ₆ O ₆	30 mmol	16 mmol	30 mmol
H ₂ O	Para ajustar el volumen total en 80 ml		
NH ₄ OH	Regular a un pH 8		
CH ₃ CSNH ₂	6 mmol	6 mmol	25 mmol

Al finalizar el recubrimiento de las nanofibras, se filtraron y lavaron, con la ayuda de un embudo de vidrio, papel filtro y agua destilada (2 L). Una vez que los compósitos estuvieron limpios y secos se dejaron secar a una temperatura de 100 °C durante 14 h, finalmente los compósitos fueron molidos manualmente en un mortero de ágata (Ver figura 14).

Los compósitos obtenidos fueron sometidos a tratamiento térmico a una temperatura de 300 °C en atmósfera de N₂, durante 1 h con una rampa de 15 °C min⁻¹, para asegurar la cristalización de los calcogenuros de Sb y Sn. En seguida, se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

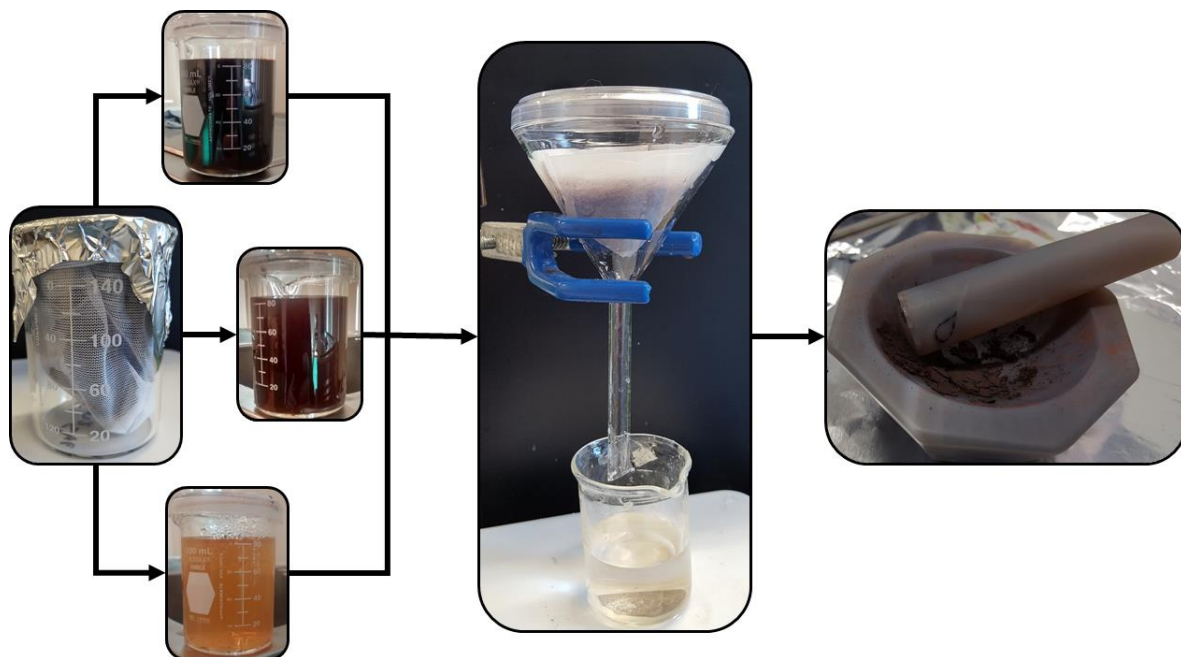


Figura 14. Proceso para la obtención de los compósitos.

6.5 Métodos de caracterización

6.5.1 Caracterización fisicoquímica

Para el estudio de la morfología y la composición elemental de las muestras en bulto, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (FIELD EMISSION JEOL 7800F, acoplado un detector EDAX Oxford X-act, operando a 5 y 10 kV). El espesor de los recubrimientos fue medido con un perfilómetro de la marca Ambios Technology XP- 200.

La estructura cristalina de los recubrimientos se caracterizó mediante la técnica de haz rasante de difracción de rayos X (DRX). Para este análisis, se utilizó un difractómetro (Bruker D8Advance) de rayos-X de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) en un rango de 2θ de 10 a 70° a una velocidad de barrido 1.5° por minuto y con un ángulo de haz rasante de 0.8 - 1.0° . Los análisis de DRX de los compósitos y las NFC, se realizaron por la técnica Bragg-Brentano en un rango de 2θ de 10 a 70° a una velocidad de barrido de 1° por minuto, una rejilla de 0.6 mm y portamuestra de Si. Para los análisis de semicuantificación de las fases cristalinas se utilizó el programa X Powder12.

Las propiedades ópticas de los recubrimientos fueron medidas con un espectrofotómetro de UV-Visible (Jasco V-760, UV-VIS) en un rango de longitud de onda de 250 nm a 2500 nm . La fotoconductividad eléctrica de los recubrimientos se evaluó con el método de las dos puntas

(consiste en medir la caída de voltaje que ocurre a lo largo de la muestra, debido al paso de una corriente conocida), utilizando un electrómetro Keithley 619 con una fuente de voltaje programable Keithley 230, así como una lámpara de tungsteno- halógeno (con una radiación de 1000 W/m^2).

6.5.2 Caracterización electroquímica

Para evaluar el desempeño electroquímico de los compósitos de NFC/calcogenuros de Sb y Sn en media celda, se mezcló material activo (compósito) con carbón Vulcan y alginato de sodio con una relación 3:6:1 en peso, respectivamente, formando una suspensión homogénea con la adición de agua desionizada. Enseguida, se depositó sobre una lámina circular de cobre con un diámetro de 18 mm, seguido del secado a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 h para la formación del electrodo de trabajo (Ver figura 15).

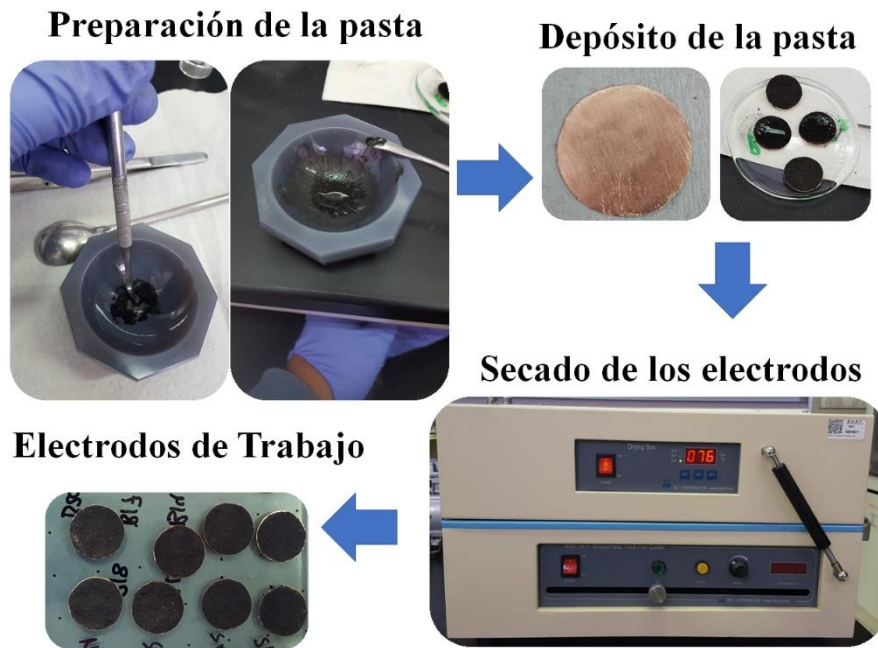


Figura 15. Procedimiento para la elaboración del electrodo de trabajo.

Posteriormente, la media celda (modelo ECC-Air) [106] se ensambla dentro de una cámara de guantes en ambiente de Argón, como se muestra en la figura 16, colocando el electrodo de trabajo en el fondo de la celda y en la parte superior el contraelectrodo (Sodio metálico), usando como separador fibra de vidrio (diámetro= 18 mm, espesor= 1.55 mm) impregnadas del electrolito (0.005M NaClO_4 disuelto en carbonato de propileno).

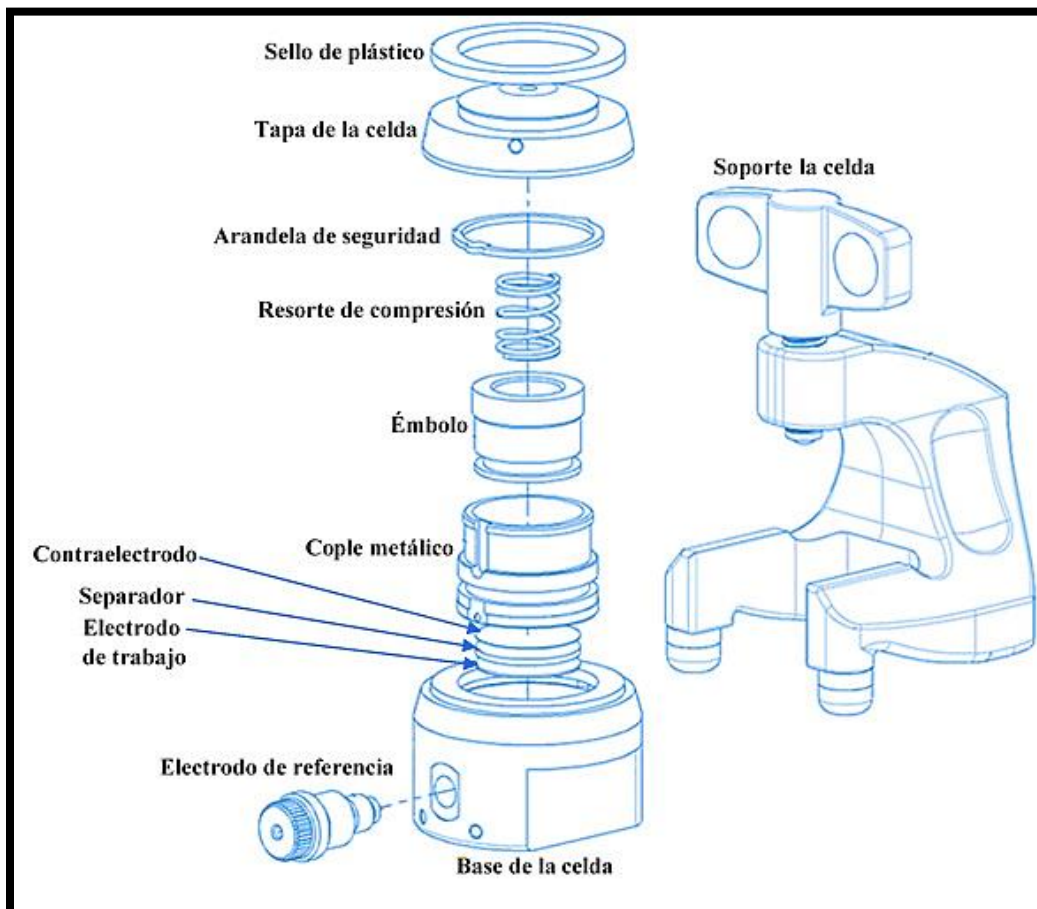


Figura 16. Componentes de una celda de prueba de baterías modelo ECC-Air, modificada de [116].

Las mediciones de voltamperometría cíclica (VC) se llevaron a cabo en un potenciostato de la marca Bio-Logic modelo VSP-300, en una ventana de potencial de 2.50 a 0.02 V a una velocidad de barrido de 0.08 mV s^{-1} durante 3 ciclos. La espectroscopia de impedancia electroquímica se midió dentro de un rango de frecuencia de 500 kHz en 200 mHz a una amplitud de 50 mV. Para realizar los ciclos de carga/descarga, se utilizó un analizador de baterías de 8 canales (MTI, modelo BST8-MA) en un rango de voltaje de 0.80-2.50 V, a una corriente constante de 0.0001 A.

La capacidad específica de las baterías se calculó con la siguiente ecuación:

$$C_{\text{esp}} = (C \times 1000) / W_{\text{MA}}$$

En donde C_{esp} es la capacidad específica (mAh g^{-1}), C es la capacidad eléctrica en Ah, y W_{MA} es el peso total del compósito. Cabe resaltar que la capacidad de almacenamiento de energía de una

batería está definida por la masa total del material activo. Para determinar W_{MA} en los electrodos, se utilizó la siguiente expresión :

$$W_{MA} = (W_{e_{final}} - W_{e_{inicial}}) (\% MA.)$$

Donde:

$W_{e_{inicial}}$ = Peso inicial de electrodo (mg)

$W_{e_{final}}$ = Peso final del electrodo (mg)

$\% MA$ = Porción del material activo en la pasta

7. Resultados y discusiones

7.1 Nanofibras de carbono (NFC)

Como se ha mencionado en la sección 6.2, la síntesis de las NFC se llevó a cabo en tres etapas, donde primeramente se obtuvieron nanofibras poliméricas, después se sometieron a un proceso de estabilización térmica y finalmente fueron carbonizadas.

En la tabla 4 se puede observar que el diámetro de las nanofibras fue disminuyendo en cada una de sus etapas de síntesis, lo anterior es debido a la contracción de las nanofibras por efecto de la temperatura de estabilización y carbonización. Sin embargo, los diámetros de las nanofibras que se obtuvieron a 0.5 ml h^{-1} fueron más constantes en comparación con los otros dos flujos poliméricos (0.7 y 1 ml h^{-1}).

Tabla 4. Diámetros de las NFC en sus diferentes etapas de síntesis.

Flujo (ml h^{-1})	Diámetro (nm)		
	NF poliméricas	NF estabilizadas	NF carbonizadas
0.50	70 - 120	70 - 110	40 - 90
0.70	80 - 130	90 - 130	20 - 130
1.00	100 - 248	90 - 130	90 - 110

En la figura 17, se pueden observar las micrografías de las nanofibras sintetizadas a diferentes tasas de flujo polimérico (0.50 , 0.70 y 1.00 ml h^{-1}) las cuales fueron carbonizadas a una temperatura de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmosfera de N_2 . Las NFC obtenidas a un de flujo polimérico de 0.50 ml h^{-1} (Ver figura 17a), presentaron una mayor cantidad de cúmulos poliméricos de aproximadamente 392 nm , en comparación con las nanofibras sintetizadas a mayores flujos. A pesar de esto, las nanofibras siguen manteniendo su morfología característica.

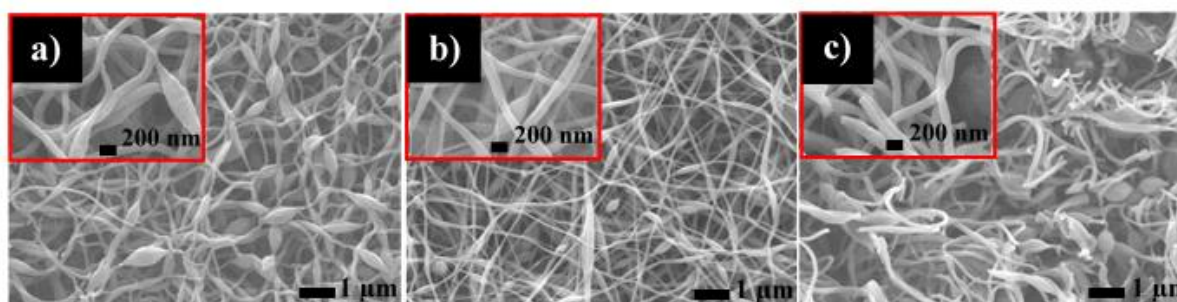


Figura 17. NFC carbonizadas a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes flujos a) 0.5 ml h^{-1} , b) 0.7 ml h^{-1} y c) 1 ml h^{-1} .

Por otro lado, las NFC obtenidas a 0.70 ml h^{-1} parecieran tener mayor estabilidad tras los tratamientos térmicos a los que fueron sometidos, debido a que se mantuvieron fibras continuas y homogéneas después de la carbonización (Ver figura 17b). Esto podría evitar la pulverización del electrodo durante el proceso de carga/descarga [107, 108]. En cambio, las NFC producidas a 1.00 ml h^{-1} exhibieron fibras discontinuas a causa de la inestabilidad térmica que presentan (Ver figura 17c)

7.2. Obtención del sulfuro de estaño (SnS)

7.2.1 Efecto de la cantidad de acomplejante y el tiempo de depósito.

En la figura 18 se muestran las fotografías de los sustratos de vidrio recubiertos con SnS sintetizados a dos diferentes concentraciones de agente complejante (18 y 30 mmol $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), a distintos tiempos de depósito y diferentes pH de la solución del baño químico.

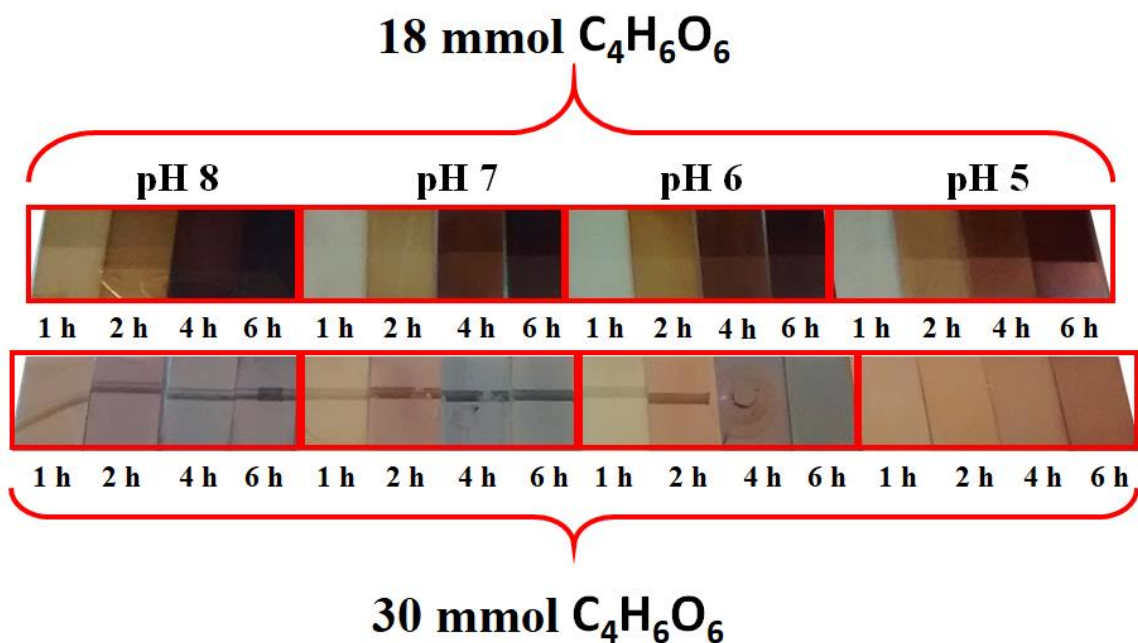


Figura 18. Efecto de la concentración del acomplejante y tiempo de depósito en los recubrimientos de SnS.

En todos los casos se obtuvieron recubrimientos uniformes y con buena adherencia al sustrato. Además, se puede percibir que la coloración de los recubrimientos se vuelve más oscura al aumentar el tiempo de depósito.

En cuanto al efecto de la cantidad de acomplejante, se observó que los recubrimientos realizados con una cantidad de 30 mmol de $C_4H_6O_6$ son más especulares y ligeramente más oscuras en comparación con los realizados con una concentración de 18 mmol $C_4H_6O_6$. Estos efectos están asociados a la dispersión de la luz provocado por el tamaño de partícula y el espesor de los recubrimientos, como puede corroborarse al observar la figura 19 [109].

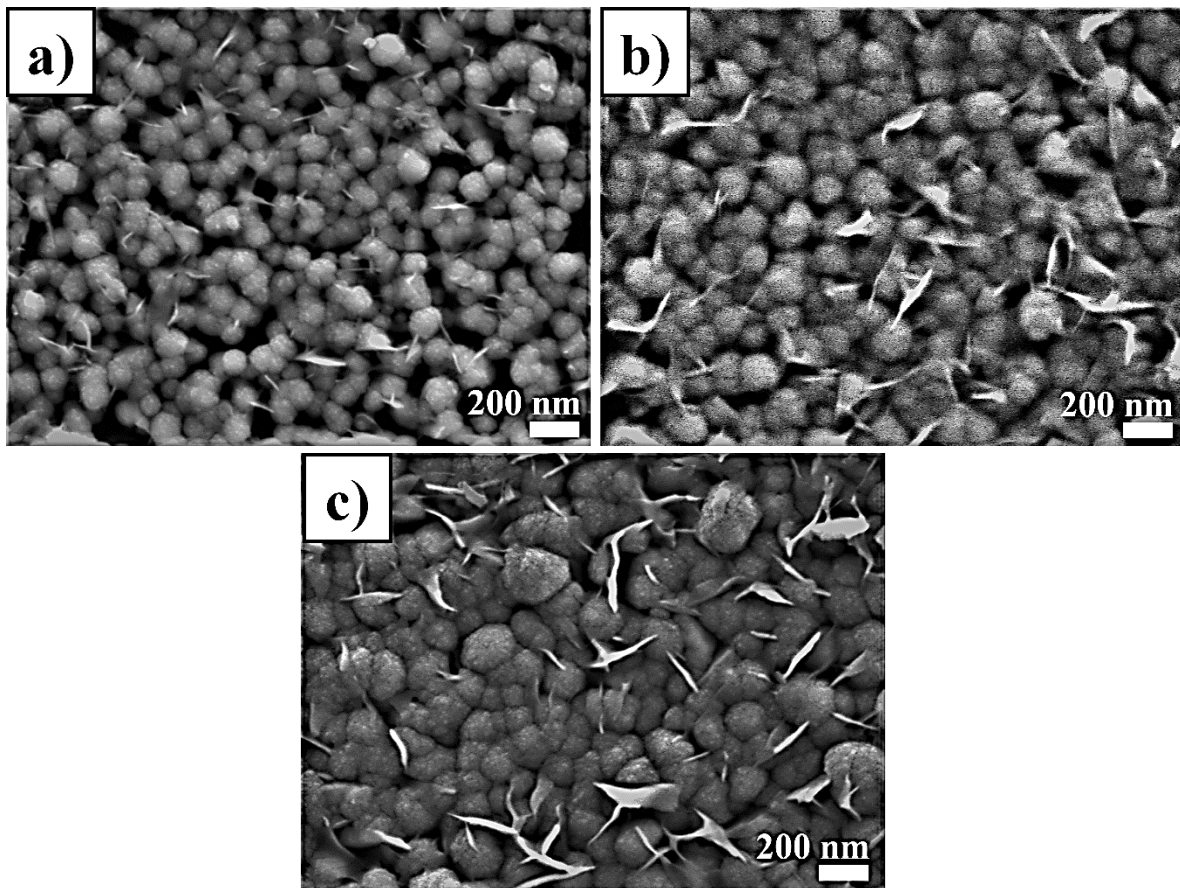


Figura 19. Efecto del tiempo de depósito en la morfología de SnS: a) 2 h, b) 4 h y c) 6 h. Recubrimientos sintetizados con una concentración de acomplejante 30 mmol de $C_4H_6O_6$ y a un pH 8.

En las micrografías de la figura 19 se muestran los recubrimientos de SnS depositados a diferentes tiempos, se puede observar que todos los recubrimientos están compuestos por partículas esféricas, independientemente del tiempo de depósito. Sin embargo, la micrografía del recubrimiento depositado a un tiempo de 6 h presentó partículas grandes y compactas a diferencia de los recubrimientos con un menor tiempo de depósito (Ver Figura 19c).

Este hecho es de esperarse, debido a que, a mayor tiempo de depósito se incorpora una mayor cantidad SnS. El tamaño de partícula de estos recubrimientos se encuentra en un rango de 100 a 200 nm. La composición elemental de los recubrimientos de SnS a diferentes tiempos de depósito, reveló solo la presencia de azufre y estaño, además de los elementos del sustrato. En la tabla 5 se muestran los porcentajes y relaciones atómicas de Sn/S en función del tiempo de depósito.

Tabla 5. Composición elemental de los recubrimientos de SnS en función del tiempo de depósito.

Tiempo (h)	Sn (% at.)	S (% at.)	Sn/S
2	64.12	35.88	0.69
4	52.62	47.38	0.90
6	58.90	41.10	0.74

Como se puede ver, el valor más alto de la relación atómica ($R_{Sn/S}$), se obtiene para el recubrimiento depositado a un tiempo de 4 h, debido a una mayor presencia de azufre en los recubrimientos. Por lo tanto, este tiempo de depósito permite obtener una estequiometría muy cercana a la teórica.

7.2.2 Efecto del pH

Para la evaluación del efecto del pH en los recubrimientos de SnS, se fijaron las cantidades de acomplexante y tiempo de depósito en 30 mmol de $C_4H_6O_6$ y 4 h, respectivamente. Se observó que la mayoría de los sustratos están recubiertos por una capa especular y homogénea de SnS, independientemente del pH (Ver figura 20).

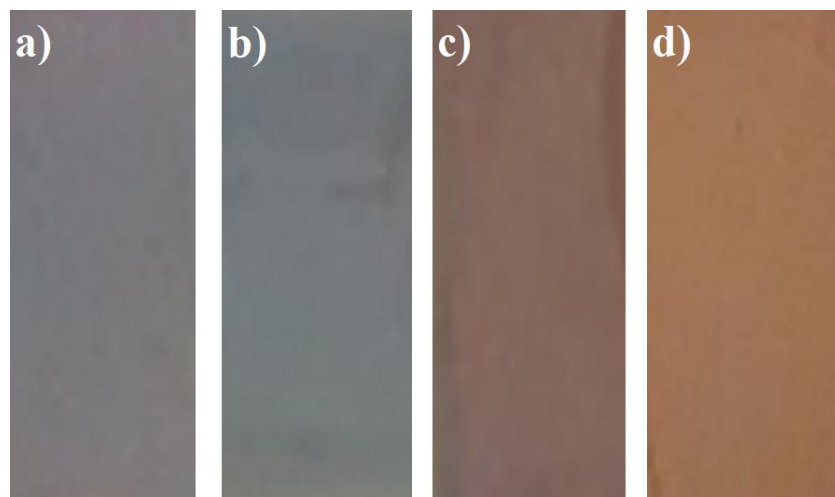


Figura 20. Efecto del pH en los recubrimientos de SnS: a) pH 8, b) pH 7, c) pH 6 y d) pH 5.

Sin embargo, se determinó que los recubrimientos depositados a pH ácidos tienen un menor espesor que los depositados a pH neutros y básicos, como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Efecto del pH en el espesor de los recubrimientos SnS.

pH	Rango de espesores de las películas SnS (nm)
5	40-80
6	70-100
7	90-110
8	140-180

Esto se puede deber que a pH básicos se forma un complejo químico que permita la liberación controlada de los iones metálicos, los cuales posteriormente reaccionan con los iones de azufre. Por lo tanto, se promueve la nucleación sobre la superficie de los sustratos, evitando la precipitación espontánea [110].

Se examinaron las superficies de los recubrimientos de SnS, mediante MEB. La figura 21 muestra las micrografías de los recubrimientos de SnS, que fueron realizados a diferentes pH. En todas las muestras se observaron partículas esféricas (independientemente del pH de la solución), la cuales

son características del SnS depositado por baño químico y con estructura cristalina cúbica [92, 111]. Sin embargo, se percibió que el tamaño de partícula varía con el pH de la solución química.

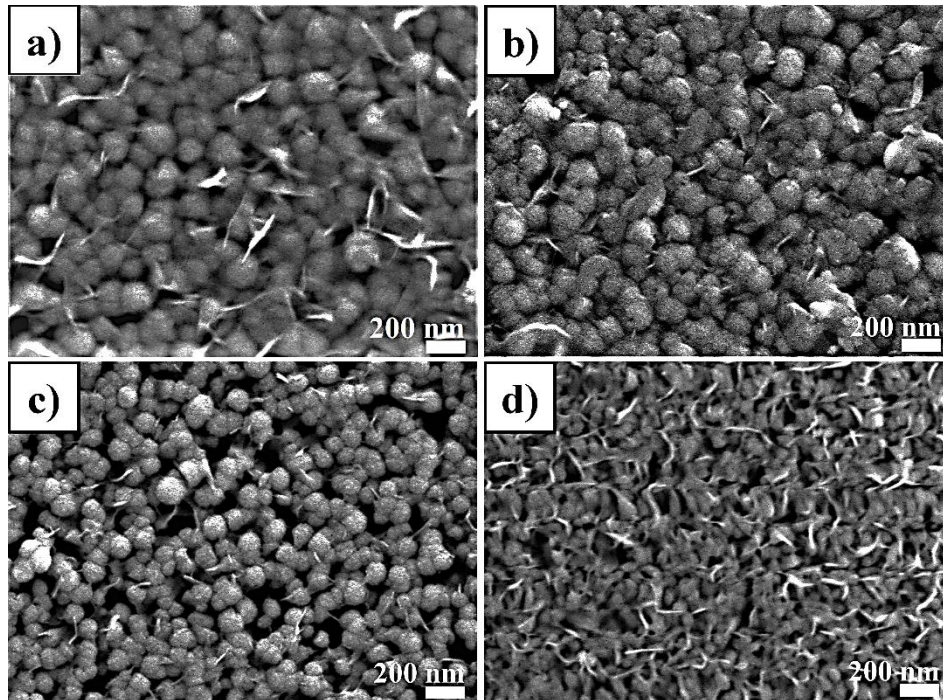


Figura 21. Imágenes de MEB de los recubrimientos de SnS: a) pH 8, b) pH 7, c) pH 6 y d) pH 5.

Por ejemplo, en las figuras 21a y 21b se muestra la morfología de los recubrimientos realizados a un pH de 8 y 7, respectivamente. En ambos casos se obtuvieron recubrimientos compactos con un tamaño de partícula entre 158– 162 nm, mientras que los recubrimientos sintetizados a pH ácidos exhibieron un menor tamaño de partícula (76 – 109 nm) y una superficie menos compacta (Ver figuras 21c y 21d).

Adicionalmente, se determinó la composición química elemental de los recubrimientos de SnS obtenidos a diferentes pH. Como se puede observar en la tabla 7, todas las muestras están compuestas de Sn y S, sin que se haya detectado la presencia de otros elementos. Los valores de la relación atómica S/Sn a diferentes pH, también fueron calculados. Como se puede ver, la muestra con la relación atómica S/Sn más próximo a 1, es la sintetizada a un pH de 8. Lo anterior podría indicar que este valor de pH favorece la formación de la fase deseada que es SnS.

Tabla 7. Composición elemental de los recubrimientos de SnS en función del pH.

pH	Sn (%at.)	S (%at.)	Relación a atómica (S/Sn)
5	53.07	46.93	0.88
6	60.41	39.59	0.65
7	57.19	42.81	0.74
8	52.62	47.38	0.90

7.2.3 Efecto del tratamiento térmico en la morfología del SnS

En la figura 22 se muestran las micrografías de los recubrimientos de SnS (sintetizados a diferentes pH) que fueron sometidos a tratamiento térmico de 250 °C en atmosfera de N₂.

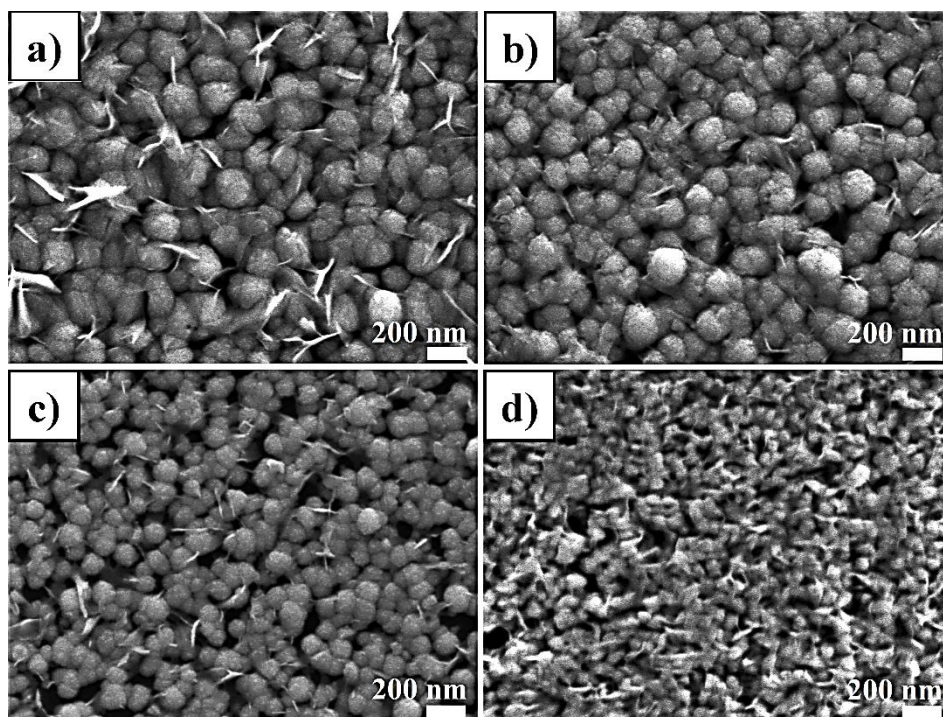


Figura 22. Micrografías de los recubrimientos de SnS con tratamiento térmico a 250 °C a diferentes pH a) 8, b) 7, c) 6 y d) 5.

Se puede observar que los recubrimientos de SnS no presentaron una modificación significativa en su morfología después del tratamiento térmico. Sin embargo, todas las muestras experimentaron un crecimiento en el tamaño de partícula. El recubrimiento que fue sintetizado a un pH 8 experimentó un mayor aumento en el tamaño de las partículas tras el tratamiento térmico, en comparación con los recubrimientos que se realizaron a pH más ácidos (Ver tabla 8).

El aumento en el tamaño de partícula se debe a que los recubrimientos al ser sometidos a un tratamiento térmico aumentan su cristalinidad [112]. Además, la composición química de los recubrimientos de SnS se modificó tras el tratamiento térmico, evidenciando la pérdida de azufre debido a que su punto de fusión (115 °C) es menor que la temperatura de tratamiento térmico.

Por otra parte, se observó que la muestra más estable en cuanto a la relación atómica de S/Sn es la sintetizada a un pH 7, la cual varió de 0.74 a 0.73 (sólo cambio un 1.3%). Los recubrimientos sintetizados a pH ácidos mostraron los mayores cambios en la relación atómica S/Sn, debido a que presentaron mayores pérdidas de S, en comparación con los recubrimientos sintetizados a pH básicos.

Tabla 8. Efecto del tratamiento térmico en los recubrimientos de SnS.

pH	Tamaño de partícula antes del tratamiento térmico (nm)	Tamaño de partícula después del tratamiento térmico a 250 °C (nm)	Relación atómica (S/Sn) después del tratamiento térmico
5	76	93	0.73
6	109	127	0.59
7	158	165	0.73
8	162	180	0.76

Ahora bien, el recubrimiento de SnS obtenido a un pH 8 experimentó un cambio de 15.50% en la relación S/Sn con respecto al valor obtenido antes del tratamiento térmico (S/Sn= 0.90). Esto indica que el recubrimiento que se sintetizó a este pH resulta menos estable tras el tratamiento térmico, en comparación con el recubrimiento que se obtuvo a un pH 7.

Los resultados anteriores permitieron fijar algunos parámetros para la síntesis del recubrimiento de SnS, tales como un pH= 8 y la concentración de acomplexante de 30 mmol. Sin embargo, se sintetizaron recubrimientos de SnS aumentando la concentración de la fuente de azufre (tioacetamida) a fin de compensar la pérdida de este elemento tras el tratamiento térmico. Los resultados de estos experimentos se presentan en la siguiente sección.

7.2.4 Efecto del aumento de la cantidad de S en los recubrimientos de SnS

En vista de que los recubrimientos de SnS mostraron una composición rica en Sn y pobre en S ($S/Sn < 1$), se aumentó la cantidad de azufre adicionando directamente en la solución del baño químico evaluando tres concentraciones diferentes de CH_3CSNH_2 (3 mmol a 6 y 12 mmol) y se varió el tiempo de depósito en 2 y 6 h. La figura 23 presenta las micrografías de los recubrimientos de SnS con exceso de azufre.

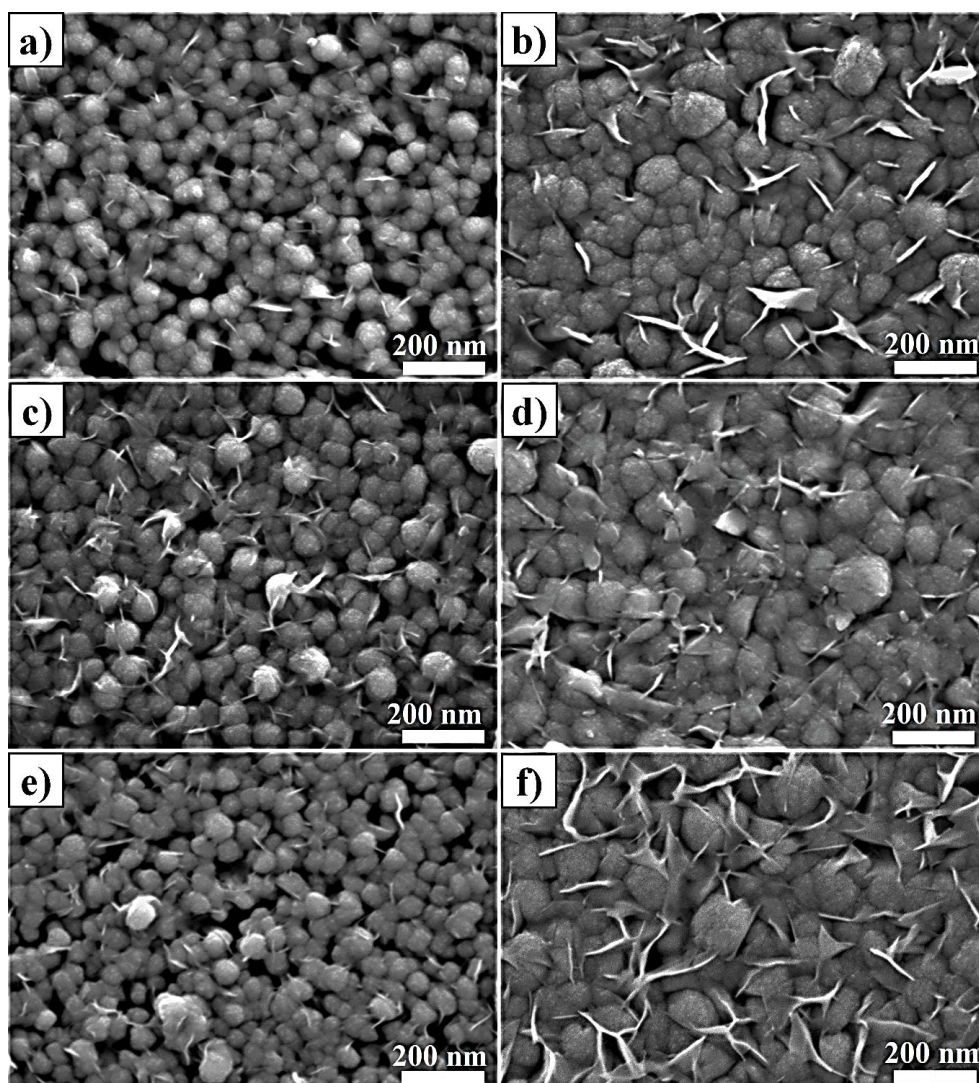


Figura 23. Micrografías de los recubrimientos de SnS con una cantidad de tioacetamida de 3 mmol a) 2 h y b) 6 h; 6 mmol c) 2 h y d) 6 h; y 12 mmol e) 2 h y f) 6 h.

Todas las muestras están conformadas por partículas esféricas, independientemente de la concentración de S. Sin embargo, al adicionar una mayor cantidad de tioacetamida se promovió el

incremento en el tamaño de las partículas (Ver tabla 9). Este efecto podría estar relacionado con la mayor presencia de azufre en la solución precursora de SnS [109].

Tabla 9. Tamaño de partícula y espesor de los recubrimientos de SnS en función de la concentración de CH₃CSNH₂.

Concentración de CH ₃ CSNH ₂ (mmol)	Tamaño de partícula (nm)		Espesor (nm)	
	2 h	6 h	2 h	6 h
3	114	176	94	170
6	143	193	100	256
12	126	213	140	160

De acuerdo con los valores de la tabla 10, se puede observar que el tamaño de la partícula se incrementa al aumentar el tiempo de depósito y a la cantidad de azufre. Por otra parte, las muestras que fueron sintetizadas con una concentración de 12 mmol y 6 h de depósito de tioacetamida tienen un espesor menor comparado con los recubrimientos obtenidos a 3 y 6 mmol de CH₃CSNH₂. Esta pérdida de espesor es debido a la redisolución del recubrimiento de SnS en la solución, ya que, el aumento de la concentración de S modifica el tiempo de depósito.

Por otra parte, se llevó a cabo el análisis de composición química elemental. Se determinó que el valor más alto de la relación de S/Sn, se obtuvo para el recubrimiento que fue sintetizado a una cantidad de 12 mmol de CH₃CSNH₂ y un tiempo de depósito de 6 h, a pesar de la pérdida de la pérdida de espesor (Ver tabla 10).

Tabla 10. Composición elemental de los recubrimientos de SnS en función de la concentración de S.

Concentración de la fuente de S (mmol)	Sn (%at.)		S (%at)		Relación atómica (S/Sn)	
	2 h	6 h	2 h	6 h	2 h	6 h
3	64.12	58.90	35.88	41.10	0.55	0.69
6	57.15	57.40	42.68	42.60	0.74	0.74
12	63.26	52.46	36.74	47.54	0.58	0.90

7.2.5 Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los recubrimientos de SnS.

7.2.5.1 Conductividad eléctrica de los recubrimientos de SnS.

En la figura 24 se muestran las mediciones de fotoconductividad de los recubrimientos de SnS en función del tiempo de depósito y el pH. La fotoconductividad (σ) y la fotosensibilidad de los recubrimientos fue incrementando con el tiempo de depósito (Ver figura 24a). La muestra que fue depositada con un tiempo de 6 h presentó los valores más altos de σ_{obs} ($2.39 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y σ_{luz} ($3.18 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) en comparación con la muestra de 2 h.

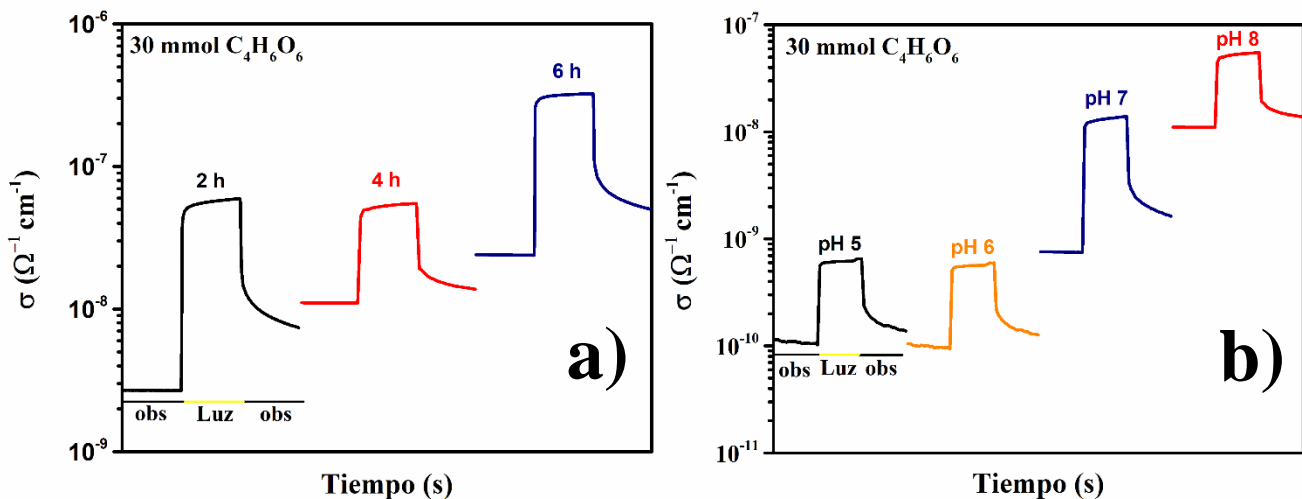


Figura 24. Conductividad eléctrica a) función del tiempo de depósito y b) pH.

El recubrimiento que fue sintetizado a un pH 8 mostró una mayor conductividad (σ_{obs} de $1.10 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, σ_{luz} de $5.33 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y una menor sensibilidad en comparación con el recubrimiento que fue sintetizado a un pH 7 (Ver figura 24b).

La tendencia en el aumento de la fotoconductividad está directamente relacionada con el espesor y lo compacto de las partículas de los recubrimientos. Por lo tanto, los recubrimientos que fueron sintetizados a un tiempo de depósito de 6 h y un pH 8, presentaron altos valores de conductividad eléctrica.

Otro factor que afecta la fotoconductividad de los recubrimientos es el tratamiento térmico (Ver figura 25a). Como se puede observar, todas las muestras experimentaron un mejoramiento en la conductividad y fotosensibilidad, debido a la cristalización del SnS.

Sin embargo, los recubrimientos presentaron fotoconductividades muy bajas, debido a la pérdida de azufre, durante el tratamiento térmico. Por lo tanto, la adición de una mayor cantidad de

CH_3CSNH_2 en la solución precursora, disminuyó la resistividad de los recubrimientos de SnS (Ver Figura 25b).

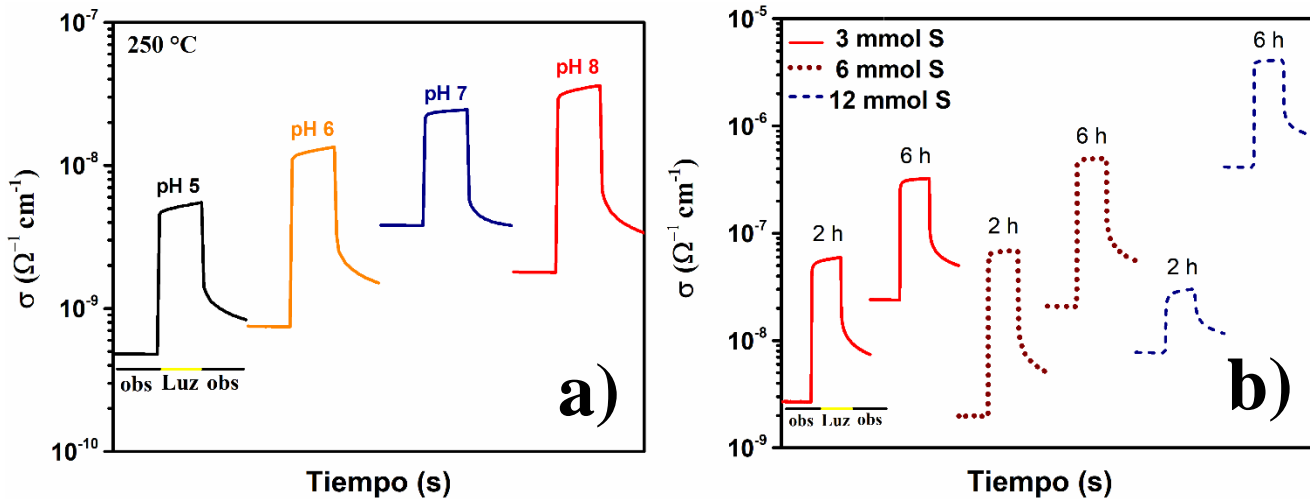


Figura 25. Efecto del tratamiento térmico y concentración de S en la conductividad de los recubrimientos de SnS.

7.2.5.2 Brecha de energía (E_g) de los recubrimientos de SnS

Se utilizó espectroscopía de UV-visible para determinar las propiedades ópticas de los recubrimientos de SnS. Los gráficos de Tauc de los recubrimientos de SnS en función del tiempo de depósito y pH se muestran en la figura 26, los cuales se determinaron utilizando las mediciones de transmitancia, reflectancia y el espesor de los recubrimientos de acuerdo con la metodología dada. Los intervalos de las brechas de energía en los gráficos de Tauc, considerando las transiciones directas permitidas ($n=2$), disminuyen de 1.90 a 1.73 eV (Ver figura 26a) y 2.01 a 1.76 eV (Ver figura 26b) al aumentar el tiempo de depósito y el pH, respectivamente. Este efecto se atribuye al aumento del tamaño de partícula y el espesor de los recubrimientos.

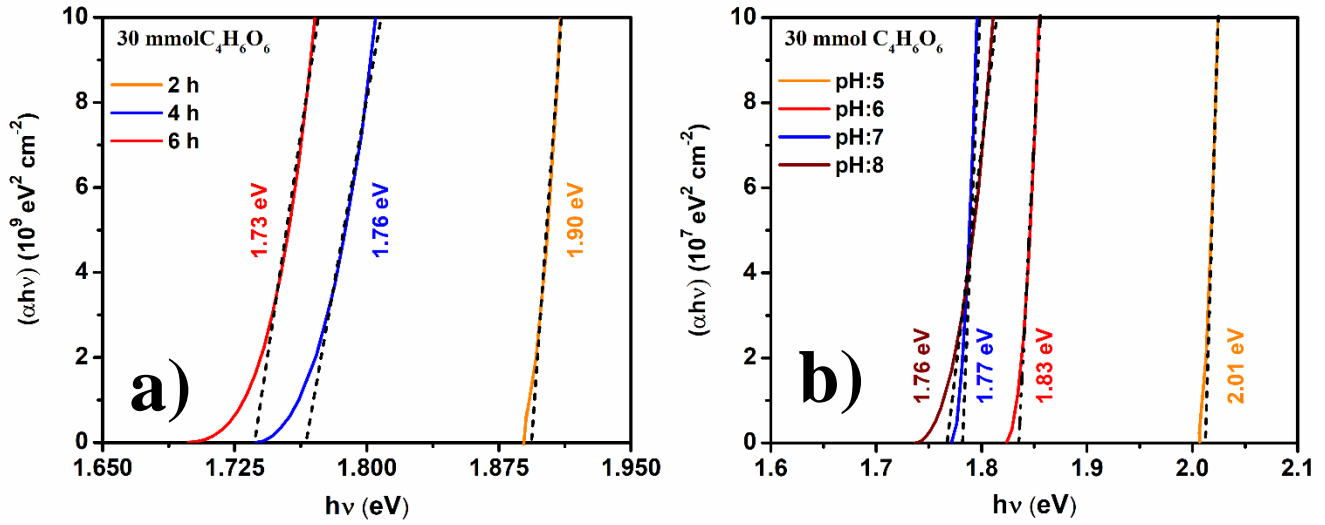


Figura 27. Gráficos de Tauc de los recubrimientos de SnS a) en función del tiempo de depósito y b) pH.

En la figura 28 se presentan los gráficos de Tauc ($n=2$) para los recubrimientos con tratamiento térmico y aumentando la concentración de azufre. A partir de estos resultados, los valores de E_g para las muestras con tratamiento termico ($250\text{ }^\circ\text{C}$) disminuyeron de 2.00 a 1.53 eV (Ver figura 27a), mientras que los recubrimientos con una cantidad mayor de S fueron de 1.90 a 1.48 eV (Ver figura 27b). Esta ligera variación en los valores de E_g se debe a la cristalización y composición de los recubrimientos de SnS. Estos valores de E_g concuerdan con los valores obtenidos para el SnS

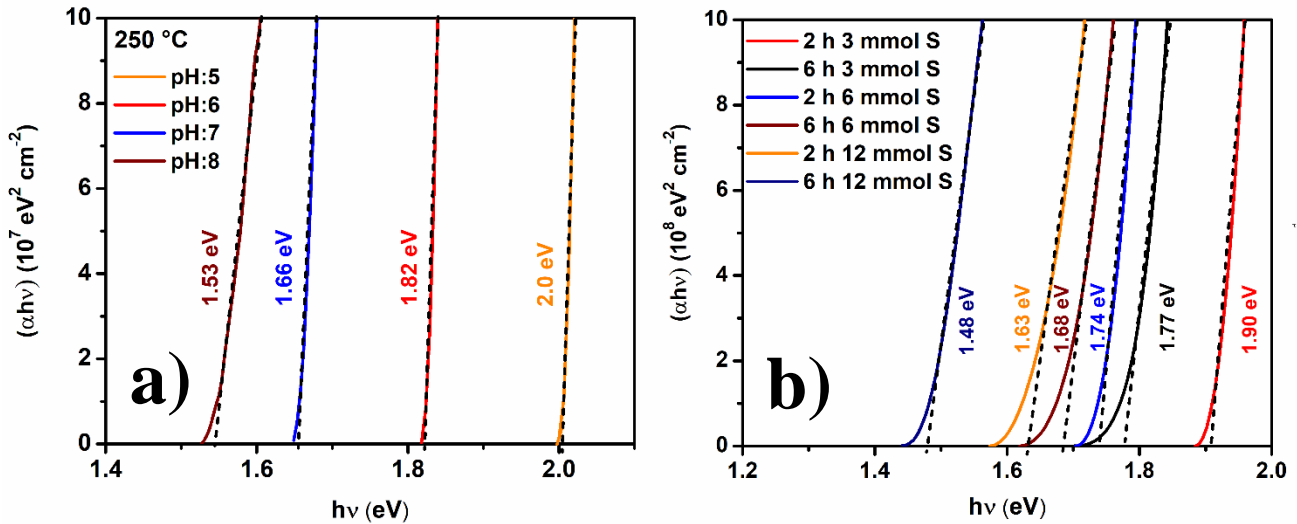


Figura 26. Gráficos de Tauc de los recubrimientos de SnS a) $250\text{ }^\circ\text{C}$ y b) Concentración de S.

con estructura cristalina cúbica. Además, podrían ser adecuados para su aplicación en celdas solares.

7.3 Obtención del sulfuro de antimonio (Sb_2S_3)

En la solución precursora de Sb_2S_3 , se varió la cantidad de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (16 y 20 mmol) y el pH (8 y 9.5). Como se puede ver en la figura 28, se obtuvieron recubrimientos homogéneos y uniformes de Sb_2S_3 , independientemente de la cantidad de $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ y el valor del pH. Los recubrimientos resultantes fueron muy similares en apariencia y coloración (anaranjado, color característico del Sb_2S_3 amorfo) [113, 114].

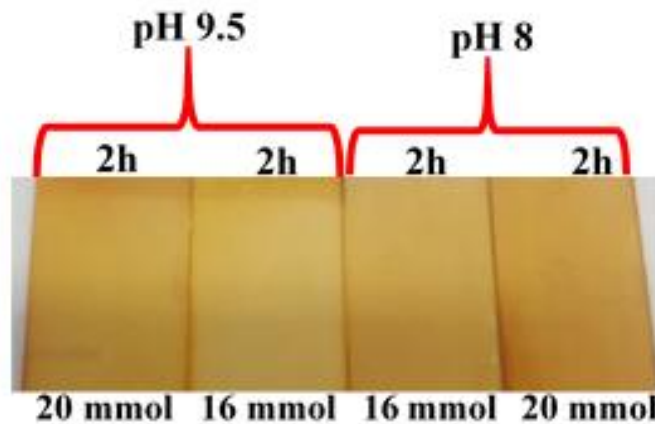


Figura 28. Recubrimientos de Sb_2S_3 variando la cantidad de acomplejante y pH.

Sin embargo, los recubrimientos que fueron sintetizados a un pH 8 son más homogéneos y especulares, en comparación con los recubrimientos a un pH 9.5. En este caso no se mantuvo la tendencia observada en los recubrimientos de SnS , debido a que, a pH alcalinos no se favoreció la formación de un complejo que permita la liberación lenta y controlada de los iones Sb^{3+} .

7.3.1 Efecto del tiempo de depósito en la microestructura de los recubrimientos de Sb_2S_3

El estudio de la morfología de los recubrimientos de Sb_2S_3 se llevó a cabo en las muestras que se sintetizaron a un pH 8 y una concentración de acomplejante de 20 mmol. En la figura 29 se presentan las micrografías de los recubrimientos de Sb_2S_3 a dos diferentes tiempos de depósito.

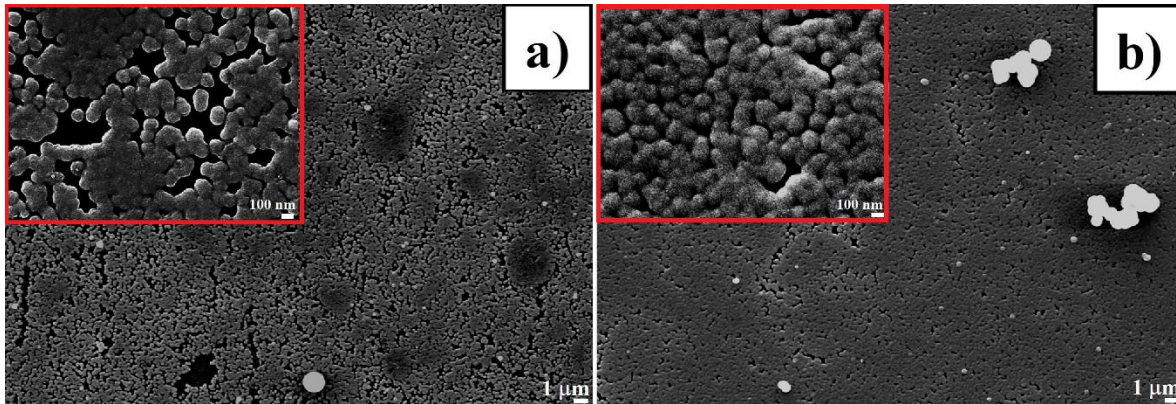


Figura 29. Efecto del tiempo de depósito en la microestructura de los recubrimientos de Sb_2S_3 a) 1 h y b) 2 h.

Se observó que ambas muestras presentaron partículas esféricas similares a las de SnS , a pesar de ello, los recubrimientos de Sb_2S_3 a un tiempo de depósito de 1 h (Ver figura 29a) presentaron una disminución en la compactibilidad de sus partículas, a diferencia de la depositada a 2 h (Ver figura 29b). Sin embargo, se pueden observar zonas sin recubrimiento, debido a que, la velocidad de reacción del Sb_2S_3 es mayor que la del SnS . Por lo tanto, el crecimiento de los recubrimientos no es homogéneo y compacto.

Adicionalmente, se determinó la composición química elemental de los recubrimientos de Sb_2S_3 obtenidos a dos diferentes tiempos de depósito. Se analizó que todas las muestras están compuestas de Sb y S, sin que se haya detectado la presencia de otros elementos (Ver tabla 11). La relación atómica de Sb/S es de 0.66

Tabla 11. Composición elemental de los recubrimientos de Sb_2S_3 en función del tiempo de depósito.

Tiempo (h)	Sb (% at.)	S (% at.)	Relación Sb/S
1	47.85	52.15	0.91
2	39.65	60.35	0.65

Como se puede ver, la muestra con la relación atómica más cercana a los valores teóricos es la obtenida a un tiempo de 2 h. Lo anterior podría indicar que a este tiempo se favorece la formación del Sb_2S_3 .

7.3.2 Efecto del aumento de la cantidad de S y el tratamiento térmico en los recubrimientos Sb_2S_3

En la figura 30, se presenta la micrografía del recubrimiento de Sb_2S_3 con un exceso de azufre (32 mmol de CH_3CSNH_2), antes y después del tratamiento térmico.

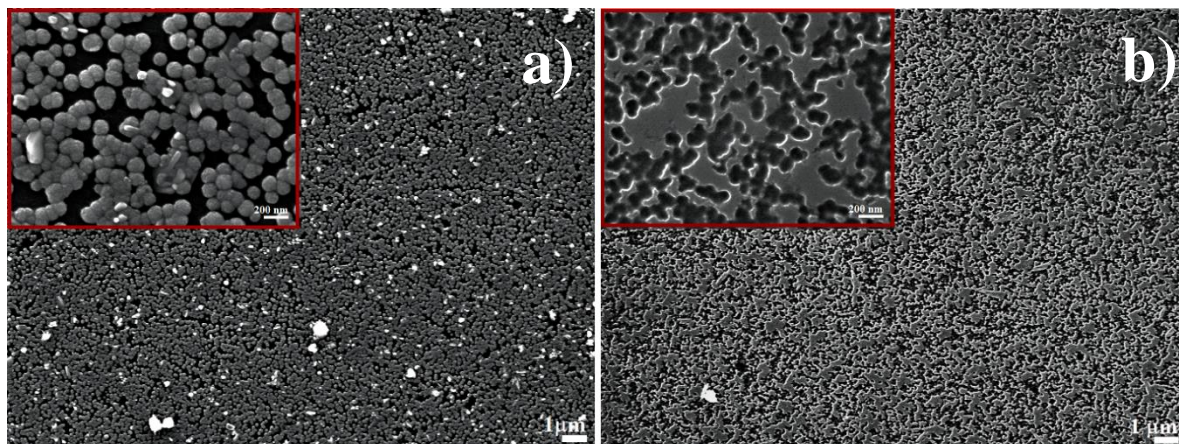


Figura 30. El efecto de la concentración de S y tratamiento térmico en la morfología de los recubrimientos de Sb_2S_3 , a) previo al tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 300 °C.

Se puede observar que la muestra está conformada por partículas esféricas, aun con el aumento de la concentración de tioacetamida de 20 a 32 mmol (Ver figura 30a). Sin embargo, al adicionar una mayor concentración de S, se observaron más zonas sin crecimiento, debido a la aceleración de la reacción química de la solución, lo anterior promovió un crecimiento desordenado y poco compacto en los recubrimientos (Ver figura 30b).

7.4 Obtención del ternario de Sn-Sb-S

Con base a los resultados anteriores, se determinaron las condiciones de síntesis para obtener el material ternario, las cuales fueron a un pH 8 y una cantidad de acomplejante de 30 mmol $C_4H_6O_6$. En la figura 31 se muestran las fotografías de los recubrimientos de $Sn_xSb_yS_z$ a diferentes tiempos de depósito.

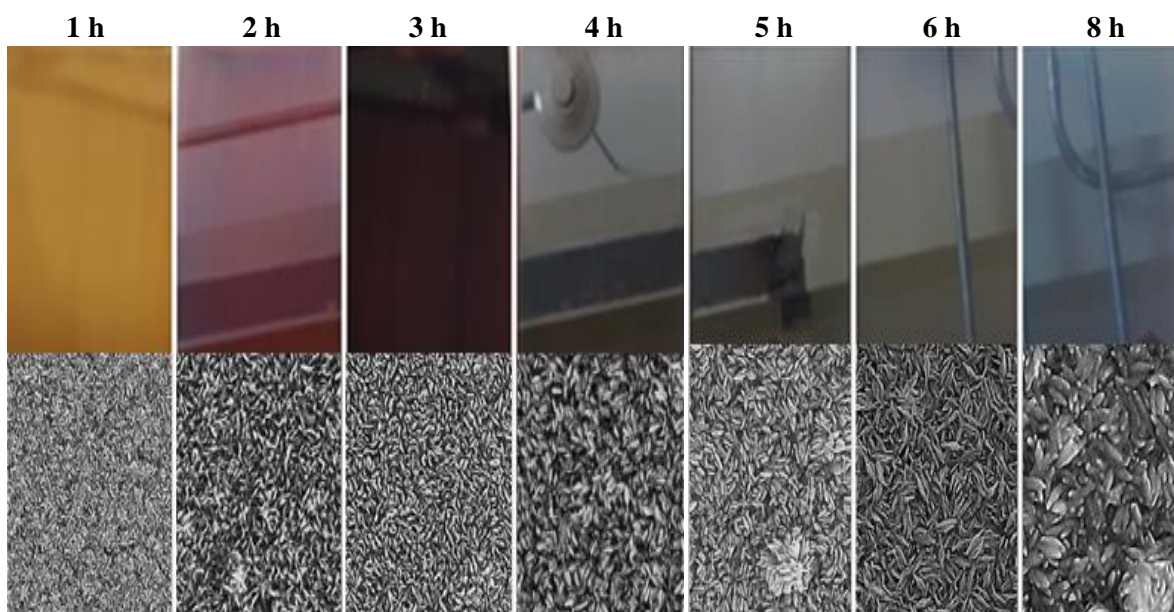


Figura 31. Efecto de tiempo de depósito en los recubrimientos del material ternario de $Sn_xSb_yS_z$.

En todos los casos, se obtuvieron recubrimientos uniformes y con buena adherencia. Sin embargo, la coloración de los recubrimientos cambió al transcurrir el tiempo de depósito, debido a dos eventos: i) el primero se debe a la dispersión de la luz provocada por el recubrimiento, que cambia en función del espesor y el tamaño de las partículas, y ii) el segundo es debido a la formación de las dos fases binarias de Sb_2S_3 y SnS , durante la síntesis del $Sn_xSb_yS_z$ [103]. Esto es de esperarse, ya que se encuentran disueltos iones de Sb^{3+} y Sn^{2+} en presencia de S^{2-} .

Por otra parte, en la figura 32 se presentan las micrografías de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ a tres diferentes tiempos de depósito (2, 4 y 6 h). Todas las muestras exhibieron una morfología compacta y homogénea, con tamaño de partícula de 73 a 183 nm. A diferencia de las morfologías que presentan los recubrimientos de SnS y Sb_2S_3 , el material ternario tiene una geometría elíptica; este efecto se puede atribuir a la formación de las fases binarias de SnS y Sb_2S_3 , durante el crecimiento del recubrimiento de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ [102, 103, 115].

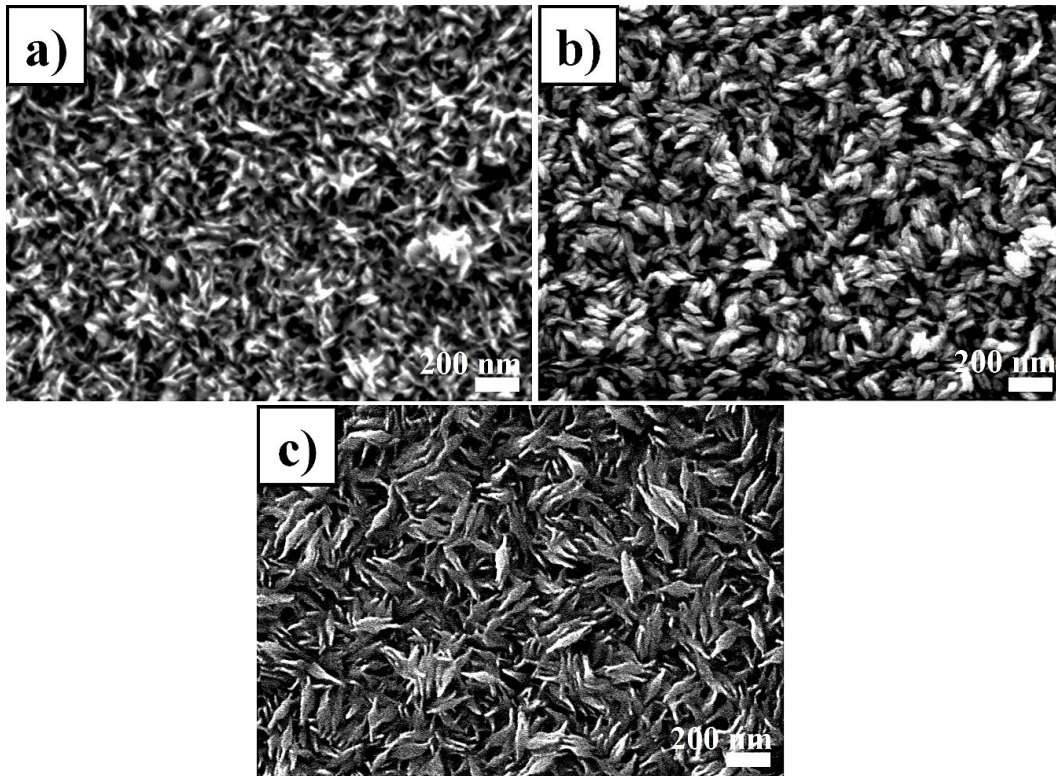


Figura 32. Morfología del recubrimiento de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$: a) 2 h, b) 4 h y c) 6 h de tiempo depósito.

El espesor de estos recubrimientos fue de 117, 307 y 500 nm, para un tiempo de depósito de 2, 4 y 6 horas, respectivamente. Adicionalmente se determinó la composición química elemental de estas muestras (Ver tabla 12).

Se puede notar que la muestra con un tiempo de depósito de 2 h (Ver figura 32a), exhibió un porcentaje elevado de Sb, en comparación con los recubrimientos que fueron sintetizados a 4 y 6 h, debido a que tiene una mayor concentración de Sb_2S_3 [116]. Sin embargo, al aumentar el tiempo de depósito los recubrimientos se tornaron de un color rojizo a un negro mate, ya que, predomina

la formación del SnS, confirmando el mayor porcentaje de Sn en los recubrimientos de 4 y 6 h (Ver figuras 32b y c).

Tabla 12. Composición elemental de los recubrimientos del material ternario de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ en función del tiempo depósito.

Tiempo depósito (h)	Sn (%at)	Sb (% at)	S (% at)
2	33.00	26.44	40.56
4	32.10	22.11	45.79
6	28.90	21.20	49.90

Estos resultados, fueron comparados con la composición elemental teórica de las fases ternarias de $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (22% Sn, 22% Sb, 56% S) y SnSb_2S_5 (14 % Sn, 29% Sb, 57% S). Por lo tanto, los recubrimientos obtenidos presentaron un porcentaje alto de estaño y una porción baja en azufre, para la formación de estas fases.

7.4.1 Efecto del aumento de la cantidad de S en el material ternario

Con base en los resultados anteriores, se aumentó la cantidad de 12.5 a 25 mmol de CH_3CSNH_2 , con el objetivo de aumentar la concentración de S en la solución precursora, y asegurar la formación del material ternario de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$. En la figura 33, se muestran las micrografías de los recubrimientos a 25 mmol de CH_3CSNH_2 , y a dos distintos tiempos de depósito.

Se pueden percibir partículas de dos distintas morfologías en la superficie del recubrimiento con un tiempo de depósito de 2 h (Ver figura 33a). Esto puede estar relacionado con la formación simultánea de las dos fases binarias de Sb_2S_3 y SnS. De manera que, al aumentar la cantidad de S, los mecanismos de reacción de los materiales se ven afectados.

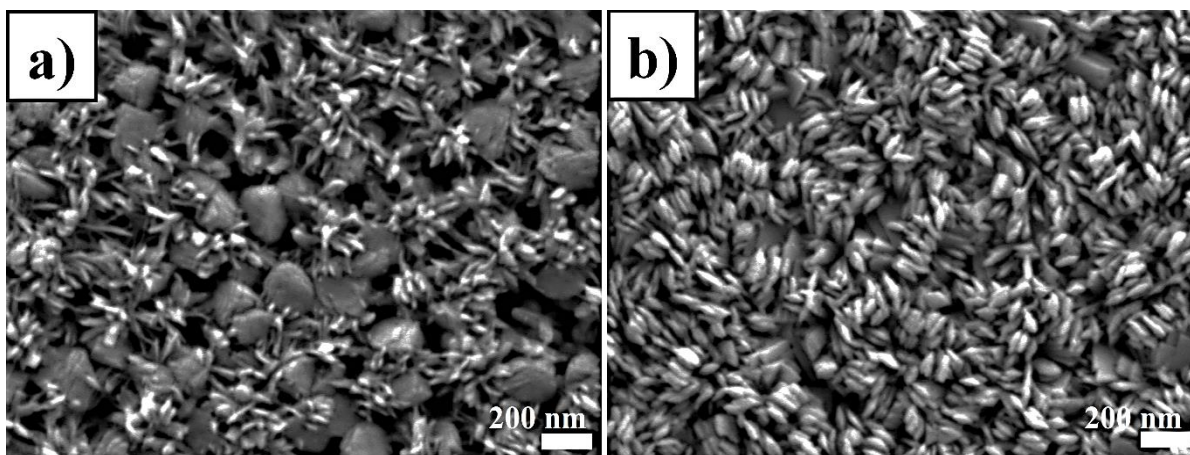


Figura 33. Morfología del recubrimiento del material ternario con una cantidad de 25 mmol CH_3SCNH_2 a) 2 h y b) 4 h.

Una de las principales razones, es que ambos materiales tienen diferentes constantes de solubilidad (K_{sp}), cuyos valores son 10^{-28} y $10^{-92.77}$ [117] para el SnS y Sb_2S_3 , respectivamente. Por lo tanto, al aumentar el tiempo de depósito la morfología cambia y predominan las partículas con una geometría elíptica (Ver figura 33b). D. Abdelkader et al. [103], reportaron una morfología similar para las fases ternarias $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ y $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$.

En los análisis de composición elemental de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ con exceso de azufre, exhibieron un porcentaje atómico de 38.57 % S, 36.64 % Sn y 24.79 % Sb, para el caso de la muestra que fue sintetizada a un tiempo de 2 h, mientras que la composición química del recubrimiento que fue sintetizado a un tiempo de 4 h, se obtuvo 47.52% S, 34.85% Sn y 17.63 % Sb. Por lo tanto, se sugiere que el mecanismo de reacción de la solución química inicia con la formación del Sb_2S_3 , después de cierto tiempo, dentro de la solución se lleva a cabo una mezcla de fases binarias de SnS- Sb_2S_3 , para finalmente predominar la fase binaria SnS [102, 103].

7.4.2 Efecto del tratamiento térmico en la morfología de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$.

Las micrografías de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ después del tratamiento térmico se muestran en la figura 34. A partir de las imágenes de MEB, se puede observar que todas las muestras con tratamiento térmico presentan diferentes morfologías y tamaño de partícula, a medida que se incrementa la temperatura y la concentración de S.

Los recubrimientos con tratamiento térmico a 300 °C exhibieron una morfología compacta y una distribución uniforme en el tamaño de la partícula entre 67 a 97 nm, independientemente de la

concentración de S (Ver figura 34a y b). La geometría de las partículas resultantes a esta temperatura se debe a la formación simultánea de las fases cristalinas de SnS, Sn₂S₃, Sb₂S₃ y SnSb₂S₄, durante el tratamiento térmico [103,115,114]. Esto puede deberse a que tanto el tiempo como la temperatura no fueron suficientes para lograr la reacción completa de los materiales binarios precursores [103].

Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 400 °C, los recubrimientos de Sn_xSb_yS_z experimentaron un cambio en la morfología y un aumento en el tamaño de partícula de 1.50 -1.80 μm (Ver figura 35c y b). Estos efectos se atribuyen a la difusión de las fases binarias durante el tratamiento térmico [118-120]. Además, estudios previos revelan que la concentración de S, tiempo de depósito y tratamiento térmicos son factores que modifican el tamaño de partícula [121].

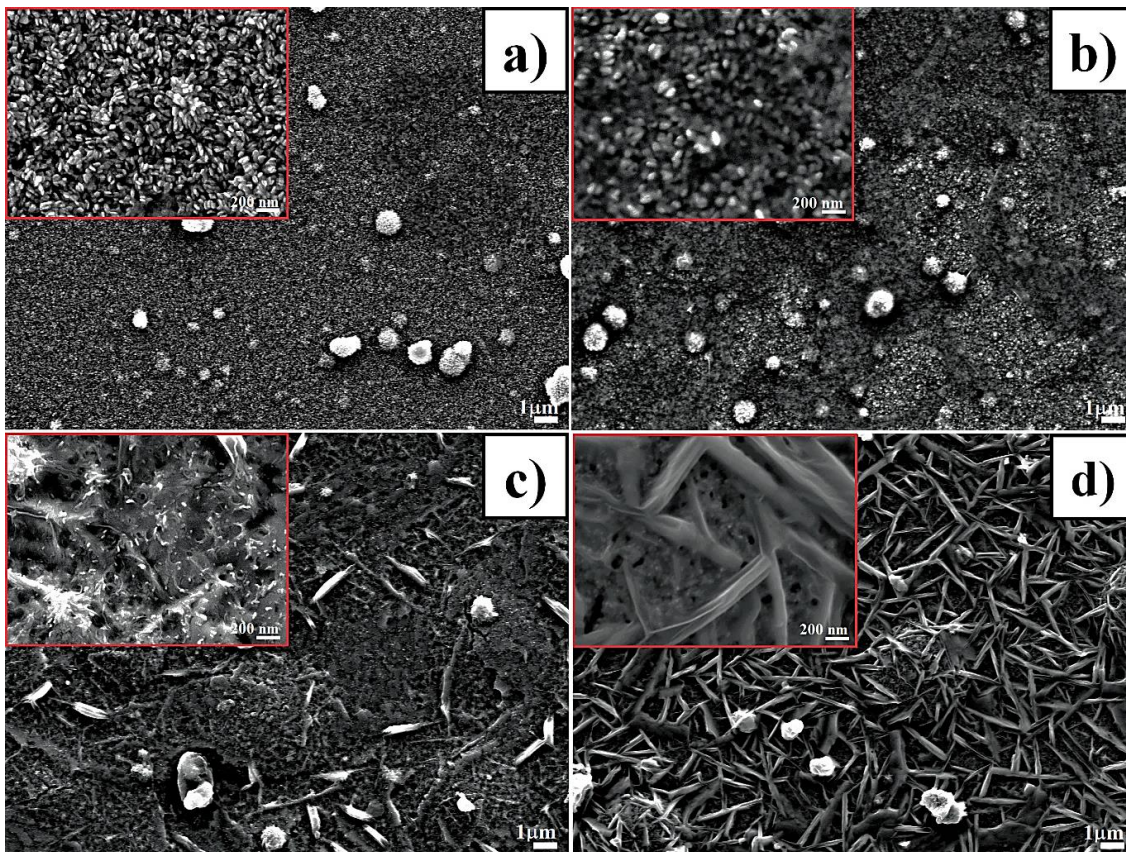


Figura 34. Efecto de la concentración S y el tratamiento térmico en la superficie de los recubrimientos de Sn_xSb_yS_z: a) 12.5 mmol 300 °C, b) 25 mmol 300 °C, c) 12.5 mmol 400 °C y d) 25 mmol 400°C.

Adicionalmente, se realizaron análisis de composición elemental para determinar la concentración de los elementos de Sn, Sb y S en los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, antes y después del tratamiento térmico. Estos resultados se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Espesor y composición elemental de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ antes y después del horneado.

Muestra	Espesor (nm)	Sn (% at)	Sb (% at)	S (% at)
12.5 mmol Sin TT	307	32.10	22.11	47.79
12.5 mmol 300 °C	280	35.75	17.20	47.05
12.5 mmol 400 °C	257	45.78	16.46	37.76
25 mmol Sin TT	267	34.85	17.63	47.52
25 mmol 300 °C	217	34.64	18.61	46.75
25 mmol 400 °C	210	37.82	18.41	43.77

Como se puede observar, las muestras con tratamiento térmico experimentaron una pérdida de azufre y espesor, a causa de la volatilización del S (Punto de fusión de 115 °C). Sin embargo, todas las muestras presentaron un alto porcentaje de Sn y un bajo porcentaje de Sb y S para la obtención de la fase ternaria $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (22.22 % Sn, Sb 22.22%, 55.56 %). Por lo tanto, se redujo la concentración de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 1.79 y 2.23 mmol.

7.4.3 El efecto de la disminución de Sn en los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$.

En la figura 35 se muestran las micrografías de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, variando la concentración de estaño. Como se puede percibir, la morfología y tamaño de partícula de las muestras cambia en función de la concentración Sn y el tiempo de depósito.

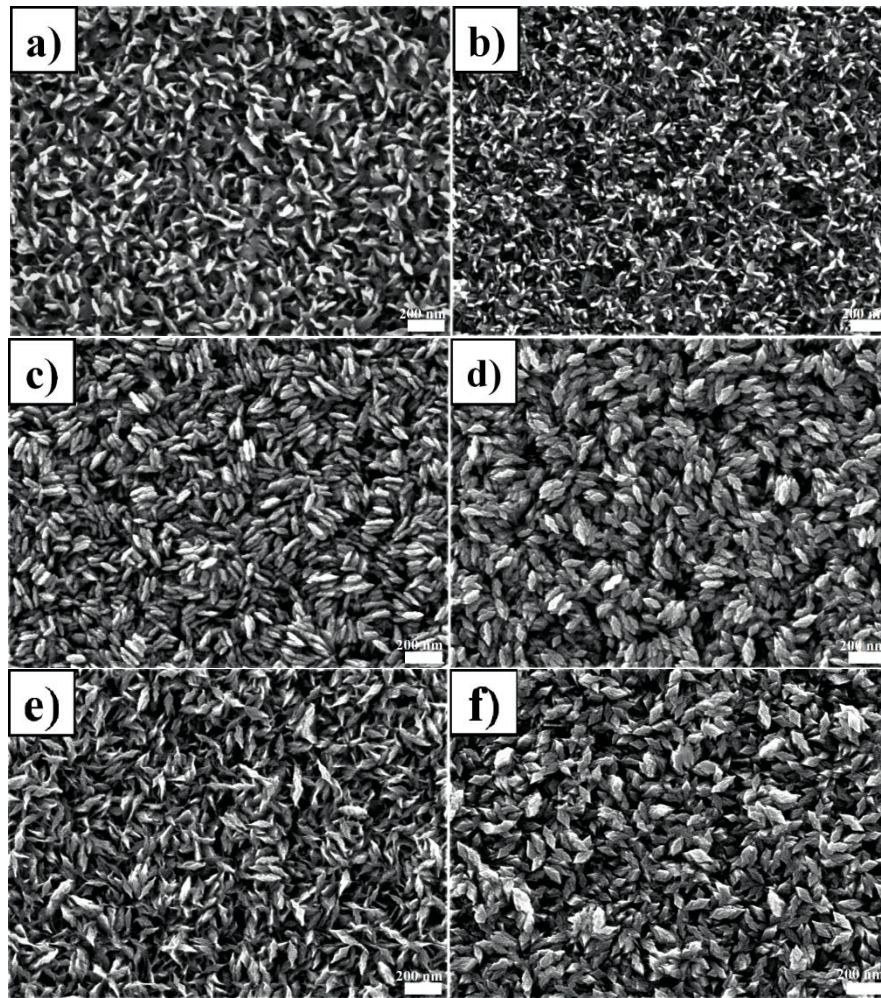


Figura 35. Morfología de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ en función de la concentración de estaño, 1.79 mmol de $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a) 2 h , c) 4 h y e) 6 h; 2.23 mmol de $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ b) 2 h, d) 4 h y f) 6 h.

Al disminuir la cantidad de $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 1.795 mmol y con un tiempo de depósito de 2 h , las muestras presentaron partículas en forma de escamas con un tamaño de partícula mayor a 100 nm (Ver figura 35a). Sin embargo, al adicionar una cantidad de 2.23 mmol de $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, las muestras experimentaron una disminución en el tamaño de partícula (Ver Figura 35b).

Los recubrimientos que se realizaron a un tiempo de 4 h tienen una morfología uniforme y compacta con forma de romboide (Ver figura 35c y d). Al aumentar el tiempo de depósito, las muestras exhibieron un incremento en el tamaño de las partículas (Ver figura 35e y f); estos fenómenos se deben únicamente a la incorporación del Sn en los recubrimientos [102, 119, 121].

Tabla 14. Tamaño de partícula y composición elemental de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ en función de la concentración de Sn.

Muestra	Tamaño de partícula (nm)	Sn (% at)	Sb (% at)	S (% at)
1.79 mmol 2 h	68	36.92	22.29	40.79
1.79 mmol 4 h	93	33.78	18.92	47.31
1.79 mmol 6 h	140	33.78	18.92	47.31
2.23 mmol 2 h	104	34.48	22.42	43.10
2.23 mmol 4 h	107	35.55	17.27	47.18
2.23 mmol 6 h	130	34.73	18.00	47.27

La composición elemental de estas muestras se presenta en la tabla 14. Al aumentar el tiempo de depósito y la concentración de Sn, los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ experimentaron una ligera reducción en el porcentaje atómico del Sb. En general, todas las muestras exhibieron una estequiometría muy parecida.

7.4.4 El efecto del aumento de la concentración de azufre al recubrimiento con una concentración de 2.23 mmol Sn

En vista de que los recubrimientos mostraron una composición rica en Sn y pobre en S, se decidió incrementar la cantidad de 12.50 a 25 mmol de CH_3CSNH_2 , así como de fijar la cantidad de 2.23 mmol de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el tiempo de depósito en 4 h a 60 °C. En la figura 36, se muestra la morfología del recubrimiento resultante, antes y después del tratamiento térmico.

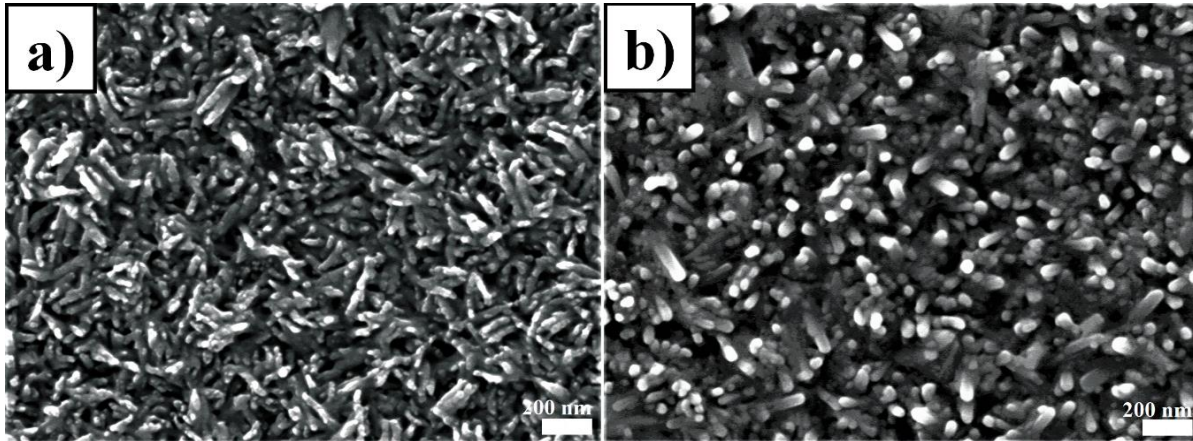


Figura 36. Recubrimientos de $Sb_xSb_yS_z$ con una cantidad de 25 mmol de CH_3CSNH_2 , 2.23 mmol de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y con un tiempo de 2 h, a) Sin tratamiento térmico y b) 300 °C, durante 1 h en atmosfera de N_2 .

Como se puede observar, se obtuvo un recubrimiento uniforme y compacto con un tamaño de partícula de 184 nm (Ver figura 36a). Sin embargo, al realizarle un tratamiento térmico, las partículas individuales se sinterizaron para formar partículas de mayor tamaño (Ver figura 36b).

Los análisis de composición elemental de estos recubrimientos presentaron un porcentaje atómico de 21.12 % Sn, 27.20 % Sb y 51.68 % S, para la muestra sin tratamiento térmico, mientras que la composición del recubrimiento que fue tratada a 300 °C fue de 21.69 % Sn, 26.89 % Sb y 51.42 % S. Estos porcentajes atómicos están muy cercanos a los valores teóricos de los ternarios de $Sn_2Sb_2S_5$ (22.22 % Sn, Sb 22.22%, 55.56 %) y $SnSb_2S_4$ (16.66 % Sn, 33.33 % Sb, 50.01% S).

7.5 Difractogramas del material ternario de $Sn_xSb_yS_z$

En la figura 37 se muestran los patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los recubrimientos del material ternario antes y después del tratamiento térmico a 300 °C. Las muestras presentaron picos definidos y de naturaleza policristalina, que corresponden a las fases cristalinas de herzenberguita (PDF#39-0354), SnS cúbico (PDF#77-3356), estibnita (PDF#42-1393) y ottemanita (PDF#14-0619). Además, se observaron los picos de mayor intensidad en los ángulos 2θ de 23.37, 31.57 y 55.97° que corresponden a los planos (2 2 0), (1 1 1), y (6 1 1) para las fases binarias de Sn_2S_3 , SnS y Sb_2S_3 , respectivamente (Ver figura 37a).

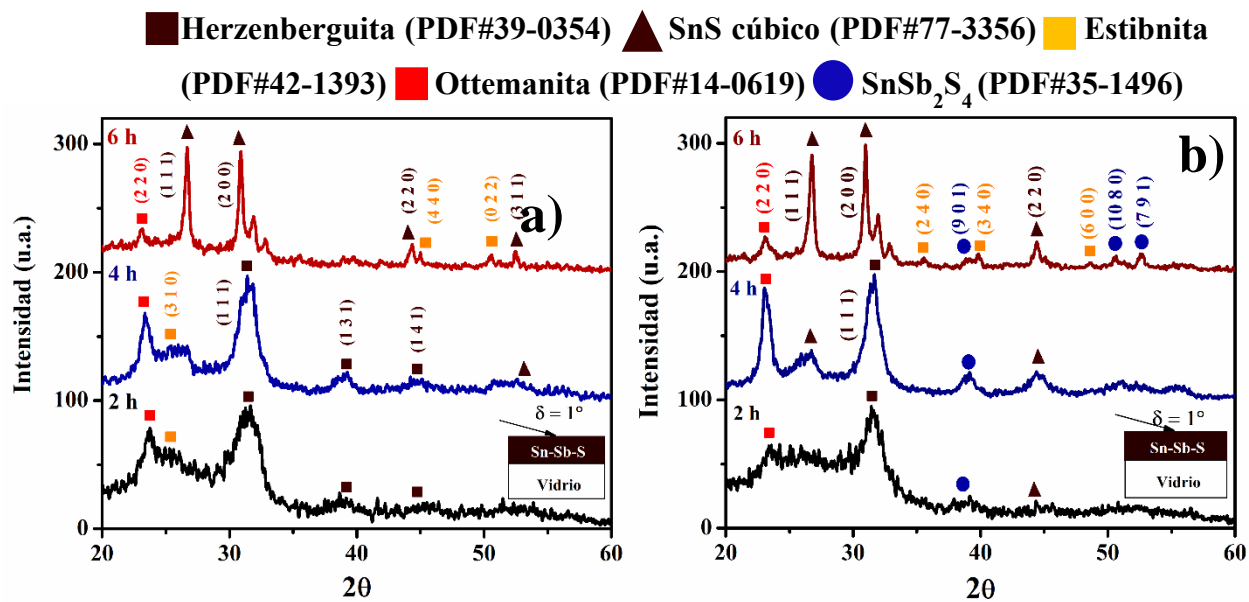


Figura 37. Difractogramas del material ternario en función del tiempo de depósito a) sin tratamiento térmico y b) 300 °C en N₂.

La muestra con un tiempo de 6 h presentó los picos característicos del SnS cúbico en los ángulos 2θ de 26.70, 30.87, 44.35 y 52.50° que corresponden a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1), respectivamente. Esto confirma los resultados de composición química, debido al mayor porcentaje de Sn en los recubrimientos.

Los recubrimientos con un calentamiento a 300 °C exhibieron picos más intensos y definidos (Ver figura 37b), en comparación con los recubrimientos con menor tiempo y sin tratamiento térmico. Sin embargo, se encontraron picos de baja intensidad correspondientes a la fase ternaria de SnSb₂S₄. Herbert Ditrich *et al.* [122], hace referencia a la necesidad de realizar tratamientos térmicos a mayor temperatura (entre 400 y 475 °C) para llevar a cabo la formación de la fase ternaria de SnSb₂S₄.

En figura 38 se muestran los difractogramas de los recubrimientos con una concentración de 25 mmol de CH₃CSNH₂, antes y después del tratamiento térmico. Los recubrimientos sin tratamiento térmico (Ver figura 38a) se presentaron dos picos intensos a $2\theta = 23.15$ y 31.45° asociados al Sn₂S₃ y SnS respectivamente [123].

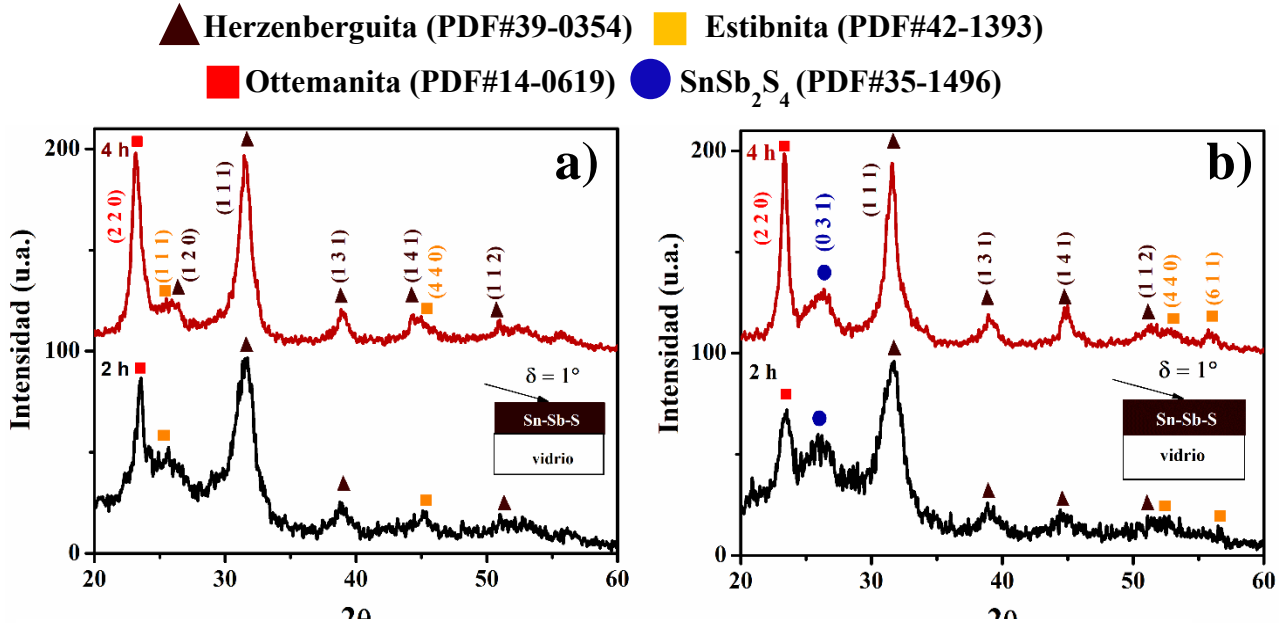


Figura 38. Los difractogramas de los recubrimientos con exceso de S a) sin Tratamiento térmico y a) 300 °C.

El tamaño de cristalita se determinó utilizando la ecuación de Scherrer, dando como resultado 12 y 9 nm para el Sn_2S_3 y SnS , respectivamente. Además, no se detectaron picos intensos para el Sb_2S_3 , debido a su naturaleza amorfa, ya que, estudios previos han demostrado que los recubrimientos de Sb_2S_3 obtenidos por el método DBQ, por lo general, son amorfos. Por lo tanto, se requiere un tratamiento térmico para su cristalización [105].

Los recubrimientos tratados a 300 °C mostraron la presencia de picos correspondientes a las fases ternarias de SnSb_2S_4 [118-121], a pesar de ello se formaron fases secundarias de Sn_2S_3 , SnS en su mayoría y Sb_2S_3 (Ver figura 38b).

Con base en estos resultados se aumentó la temperatura de tratamiento térmico a 400 °C, para garantizar la formación del material ternario (Ver figura 39). La muestra con una concentración de 12.50 mmol de CH_3CSNH_2 (4hNS) presentó picos a 26.50, 33.67 y 51.57°, debido a los planos (0 3 1), (6 3 1) y (14 3 0), respectivamente. Sin embargo, también se presentaron picos de las fases ottemanita, estibnita y SnS cúbico.

El tamaño de cristalita para el material ternario fue de 11 nm. Al incrementar la concentración de CH_3CSNH_2 a 25 mmol se mejoró la cristalinidad del recubrimiento resultante (4hDS). Para determinar el porcentaje de la fase SnSb_2S_4 presente en esta muestra, se llevó a cabo un análisis

semicuantitativo de los patrones XRD a través del software X Powder12. Los resultados muestran un contenido de fase de 39.5, 41.8 y 12.9% para SnSb_2S_4 , SnS y Sb_2S_3 , respectivamente. Resultados similares han sido reportados por Mellouki et al. [124].

▲ Herzenberguita (PDF#39-0354) ■ Estibnita (PDF#42-1393) ■ Ottemanita (PDF#14-0619) ● SnSb_2S_4 (PDF#35-1496)

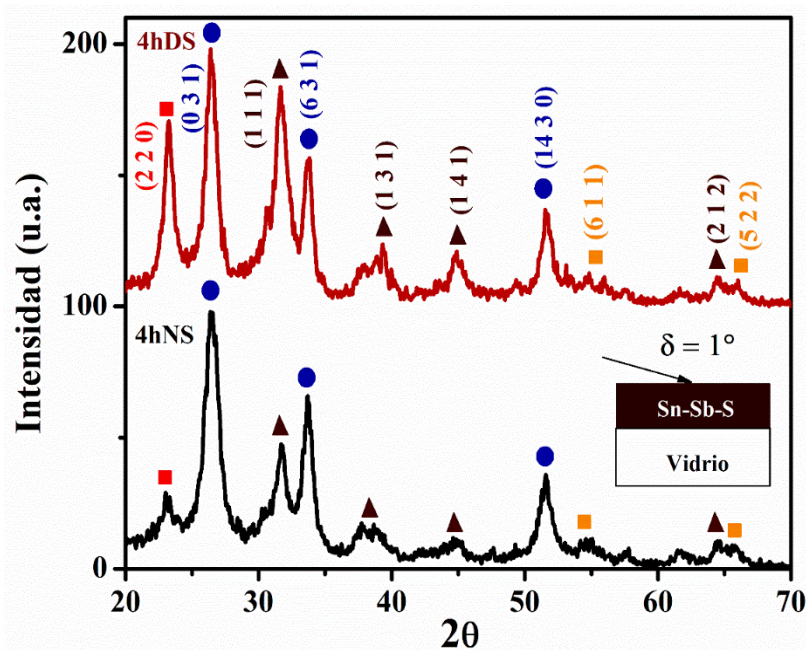


Figura 39. Difractogramas de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ con un tiempo de depósito de 4 h, tratamiento térmico a 400 °C y una cantidad CH_3CSNH_2 de 12.50 (4hNS) y 25 mmol (4hDS).

7.5.1 DRX de los recubrimientos con una disminución en la concentración de Sn

La figura 40 muestra los difractogramas de los recubrimientos en función de la concentración de Sn antes y después del tratamiento térmico a 300 y 400 °C. La muestra depositada a una concentración de 1.795 mmol de $\text{SnC}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sin tratamiento térmico) exhibió dos picos bien definidos a 23.40 y 31.52°, que corresponden a los planos (2 2 0) y (1 1 1) de las fases cristalinas de Sn_2S_3 y SnS , respectivamente.

Además, se detectaron picos con menor intensidad a 15.80 y 51.42°, que se asignan a los planos (0 2 0) y (6 3 1) de la fase cristalina Sb_2S_3 (Ver figura 40a).

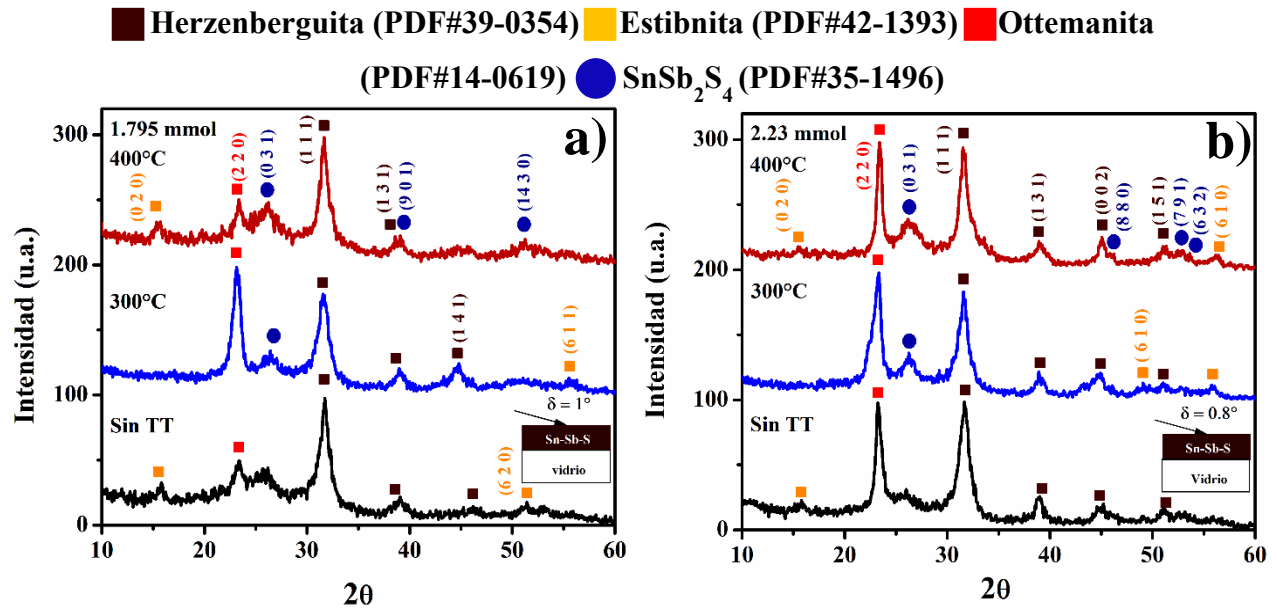


Figura 40. Patrones de DRX de los recubrimientos de Sn_xSb_yS_z con una disminución en la concentración de Sn a) 1.795 mmol y b) 2.23 mmol.

En el caso de las muestras con una concentración de 2.23 mmol de SnCl₂*2H₂O, la intensidad de los picos a 23.40 y 31.52°, es mayor que la observada para la muestra con una menor concentración de Sn, lo que indica un aumento en la cristalinidad del material en los planos (2 2 0) y (1 1 1) para Sn₂S₃ y SnS, respectivamente. Además, se identificaron reflexiones adicionales a 39.07 y 45.17°, que corresponden a los planos (1 3 1) y (0 0 2) correspondiente al SnS (Ver figura 40b). Esto se puede atribuir al mayor porcentaje de Sn en los recubrimientos de Sn_xSb_yS_z.

Las muestras que fueron tratadas a 300°C experimentaron un aumento en la intensidad de los picos a 23.35 y 31.72°, lo que indica un incremento en la cristalinidad de los recubrimientos en los planos (2 2 0) y (1 1 1) correspondientes al Sn₂S₃ y SnS, respectivamente. Además, se identificaron dos reflexiones adicionales a 26.40, 44.80 y 55.52°, asignadas a las fases SnSb₂S₄ [105, 122, 125], SnS y Sb₂S₃.

Un aumento en la temperatura del tratamiento térmico a 400 °C da como resultado una mejor cristalización de la fase SnSb₂S₄, dando a las reflexiones a 26.45, 33.75 y 51.60 ° debido a los planos (0 3 1), (6 3 1) y (14 3 0), respectivamente. A pesar de ello, se observaron algunas reflexiones de los compuestos binarios como SnS, Sn₂S₃ y Sb₂S₃.

En la figura 41 muestra el difractograma del recubrimiento de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ con una concentración de 2.23 mmol de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 25 mmol de CH_3CSNH_2 y un tratamiento térmico a 300 °C en atmosfera de N_2 durante 1 h. Un aumento de la concentración de S y tiempo de calentamiento resultó en un mejoramiento de la cristalización de la fase SnSb_2S_4 , lo cual resultó en picos intensos a 23.42, 29.17 y 31.62° debido a los planos (2 1 1), (5 1 1) y (5 3 1), respectivamente. Además, se observaron algunas reflexiones de los compuestos binarios de SnS, Sn_2S_3 y Sb_2S_3 .

■ Herzenberguita (PDF#39-0354) ■ Estibnita (PDF#42-1393) ■ Ottemanita (PDF#14-0619) ● SnSb_2S_4 (PDF#35-1496)

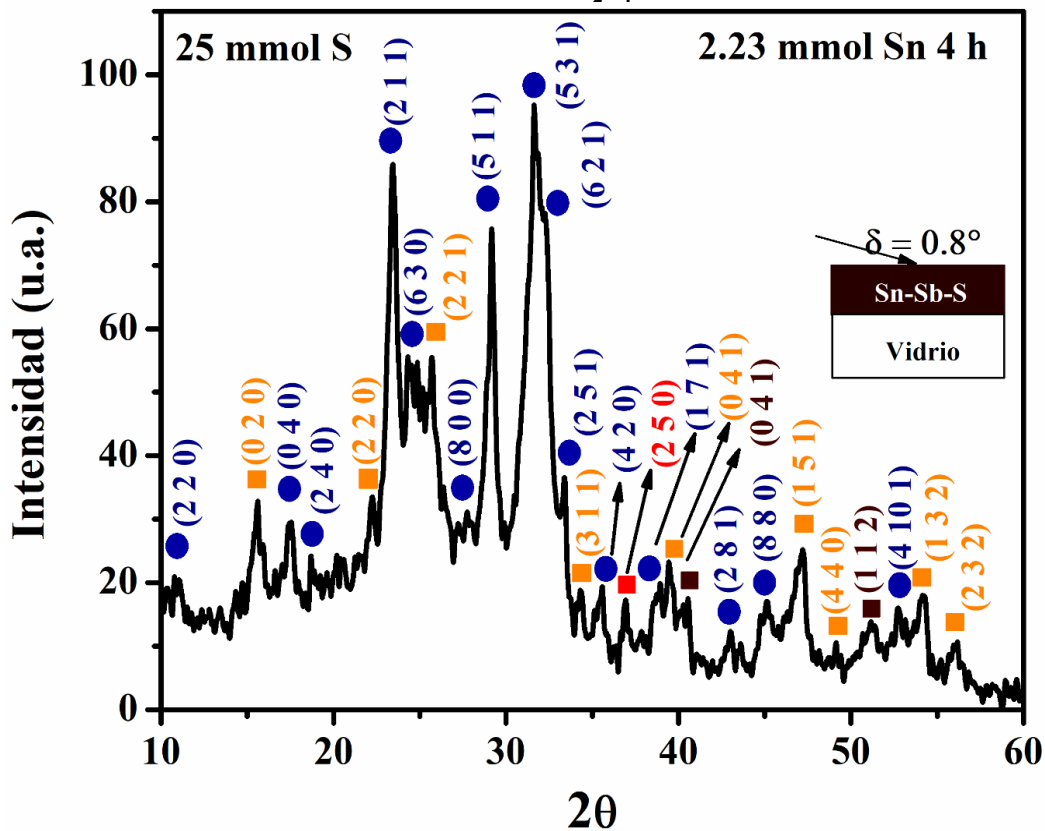


Figura 41. Difractograma del recubrimiento de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ con una concentración de 2.23 mmol de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de 25 mmol de CH_3CSNH_2 .

El contenido de las fases presentes en los recubrimientos fue de 49.20, 36.10 y 14.60 % para SnSb_2S_4 , SnS y Sb_2S_3 , respectivamente. Los resultados muestran un mayor porcentaje de la fase ternaria en comparación con la muestra “4hDS”.

7.6 Estudio las propiedades optoeléctricas de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$.

7.6.1 Conductividad eléctrica de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$.

La fotoconductividad eléctrica de los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ se presenta en la figura 42. Como se puede ver, los recubrimientos con y sin tratamiento térmico son fotosensibles, siendo la más sensible la muestra que fue tratada a 300 °C con 12.50 mmol de CH_3CSNH_2 (Ver figura 42a).

La conductividad en oscuridad del recubrimiento con un tiempo de depósito de 2 h fue de $2.60 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, que aumenta a $4.81 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ después de 4 h. Se observó una tendencia similar en la fotoconductividad de las muestras, que aumentan de 2.89×10^{-8} a $5.21 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para los recubrimientos con un tiempo de 2 y 4 h, respectivamente. Este efecto se atribuye al aumento del espesor y tamaño de las partículas.

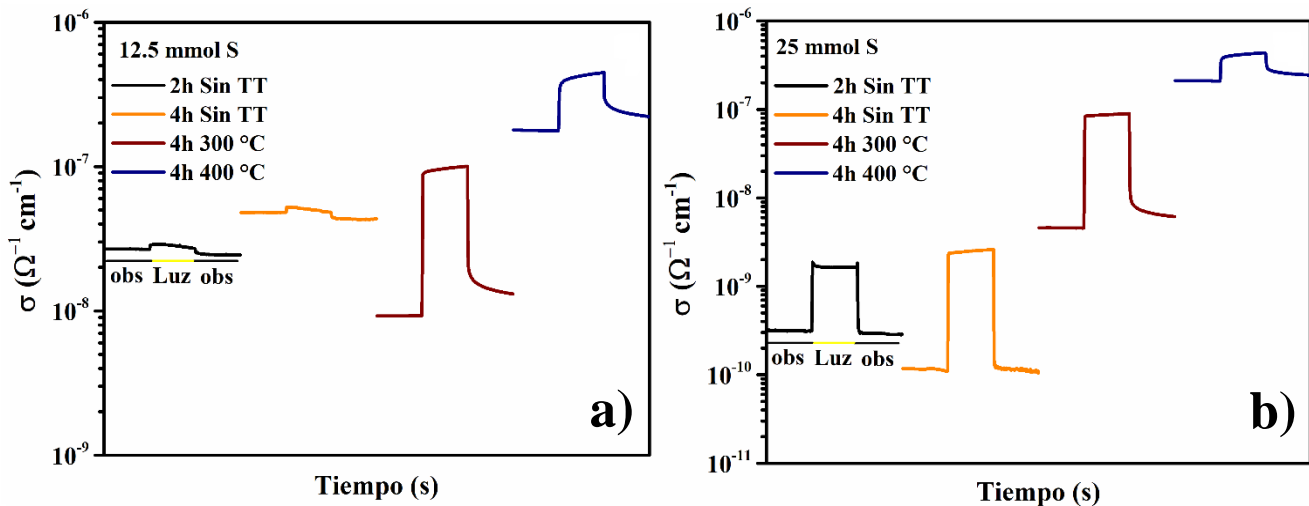


Figura 42. Fotoconductividad en función del tiempo de depósito, tratamiento térmico y la concentración de S a) 12.5 mmol y b) 25 mmol.

Por otro lado, la conductividad en oscuridad de los recubrimientos con tratamiento térmico de 300 y 400 °C fue de 9.23×10^{-9} y 1.78×10^{-7} , respectivamente. Se percibió un incremento en la fotoconductividad de los recubrimientos con tratamiento térmico, que va de 9.84×10^{-8} a $4.45 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para los calentamientos a 300 y 400 °C, respectivamente. Este fenómeno se atribuye al aumento de la cristalinidad y compactibilidad de los recubrimientos después del tratamiento térmico.

En la figura 42b se muestra la fotoconductividad eléctrica de los recubrimientos con exceso de S. Como se puede observar, los recubrimientos con una mayor concentración de S son más

fotosensibles, siendo la más sensible la muestra con un tiempo de depósito de 4 h sin tratamiento térmico. La conductividad en oscuridad del recubrimiento depositado a 2 h fue de $3.18 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, que disminuye a $1.15 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ después de 4 h. Mientras tanto la fotoconductividad aumenta de 1.63×10^{-9} a $2.54 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para los recubrimientos con un tiempo de depósito de 2 y 4 h, respectivamente.

Por otro lado, la conductividad en oscuridad de los recubrimientos aumenta a 4.58×10^{-9} y $2.10 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ después del calentamiento a 300 y 400 °C, respectivamente. Además, se observó un comportamiento similar en la fotoconductividad de las muestras, la cual aumenta de 8.68×10^{-8} (300 °C) a $4.32 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (400 °C). Este efecto se atribuye a la mejora de la cristalinidad del material ternario con el aumento de la concentración de S.

El resultado de la fotoconductividad eléctrica de los recubrimientos con una disminución en la concentración de Sn se presenta en la figura 43. Como se muestran en los gráficos, la muestra con mayor fotoconductividad fue sintetizada a una concentración de 1.79 mmol de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ver figura 43a), mientras que la muestra más fotosensible se obtuvo a una concentración de 2.23 mmol Sn (Ver figura 43b), ambas muestras fueron horneadas a 300 °C.

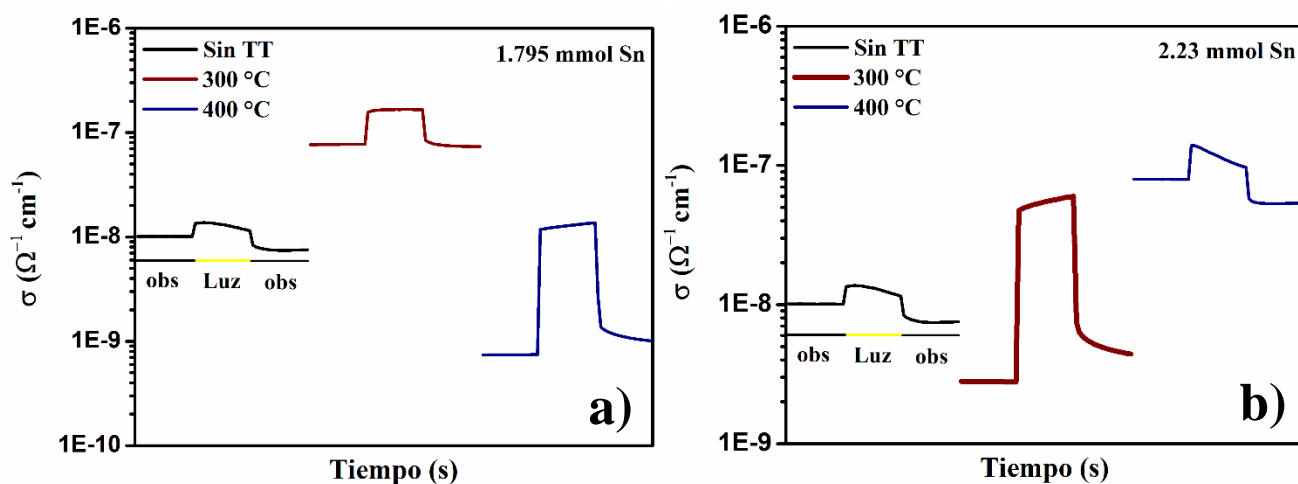


Figura 43. Conductividad en función de la concentración de Sn a) 1.79 mmol y b) 2.23 mmol.

La conductividad en oscuridad de la muestra sin tratamiento térmico es de $1.0 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (1.795 mmol de Sn), que aumentó a $7.72 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ después del tratamiento térmico (300 °C). En cambio, en la muestra que fue tratada a 400 °C disminuyó a $7.41 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. A pesar de

ello, fue el recubrimiento más fotosensible en comparación con las demás muestras . Se observó una tendencia similar en la fotoconductividad de los recubrimientos con una concentración de 2.23 de mmol de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que aumentan de 1.27×10^{-9} a $1.66 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para la muestra sin tratamiento térmico y el calentamiento a 300°C , respectivamente.

Esta disminución en la conductividad posiblemente se debió a la pobre cristalinidad de los recubrimientos [124], como se puede ver en los difractogramas (Ver figura 40a). Además, con la disminución de la concentración de Sn de 2.68 a 2.23 y 1.79 mmol, la conductividad en oscuridad decreció de 4.90×10^{-8} a $1.0 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $1.15 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Mientras que la fotoconductividad presentó una ligera disminución de $5.21 \times 10^{-8} \Omega^{-1}$ a 1.37×10^{-8} y $1.36 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Los cálculos del coeficiente de absorción óptica (α) y los gráficos de Tauc de los recubrimientos (variando la concentración de S, tiempo de depósito y temperatura de calentamiento) se muestran en la figura 44. Estos valores se determinan a partir de las mediciones de transmitancia, reflectancia y espesor de la película de acuerdo con la metodología dada en [126, 127].

Todos los recubrimientos de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ tienen valores de coeficiente de absorción superiores a 10^5cm^{-1} (Ver figuras 44a y b), mientras tanto los valores de las brechas de energía óptica (E_g), considerando una transición directa permitida ($n = 2$) para todas las muestras, se puede observar que el E_g disminuye de 1.79 a 1.56 eV con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico y tiempo de depósito (Ver figura 44c y d). Al aumentar la concentración de CH_3CSNH_2 a 25 mmol, los valores del E_g disminuyeron de 1.59 a 1.37 eV.

Este desplazamiento en el intervalo de la brecha de energía óptica es resultado de la recristalización de los recubrimientos, así como la formación del material ternario de SnSb_2S_4 , como se discute en la sección DRX. Estas propiedades ópticas hacen que los recubrimientos sean apropiados para su

aplicación como capa absorbedora en las celdas solares [128, 129], ya que solo es necesaria una película gruesa de 300 nm para absorber el 95% de la radiación solar.

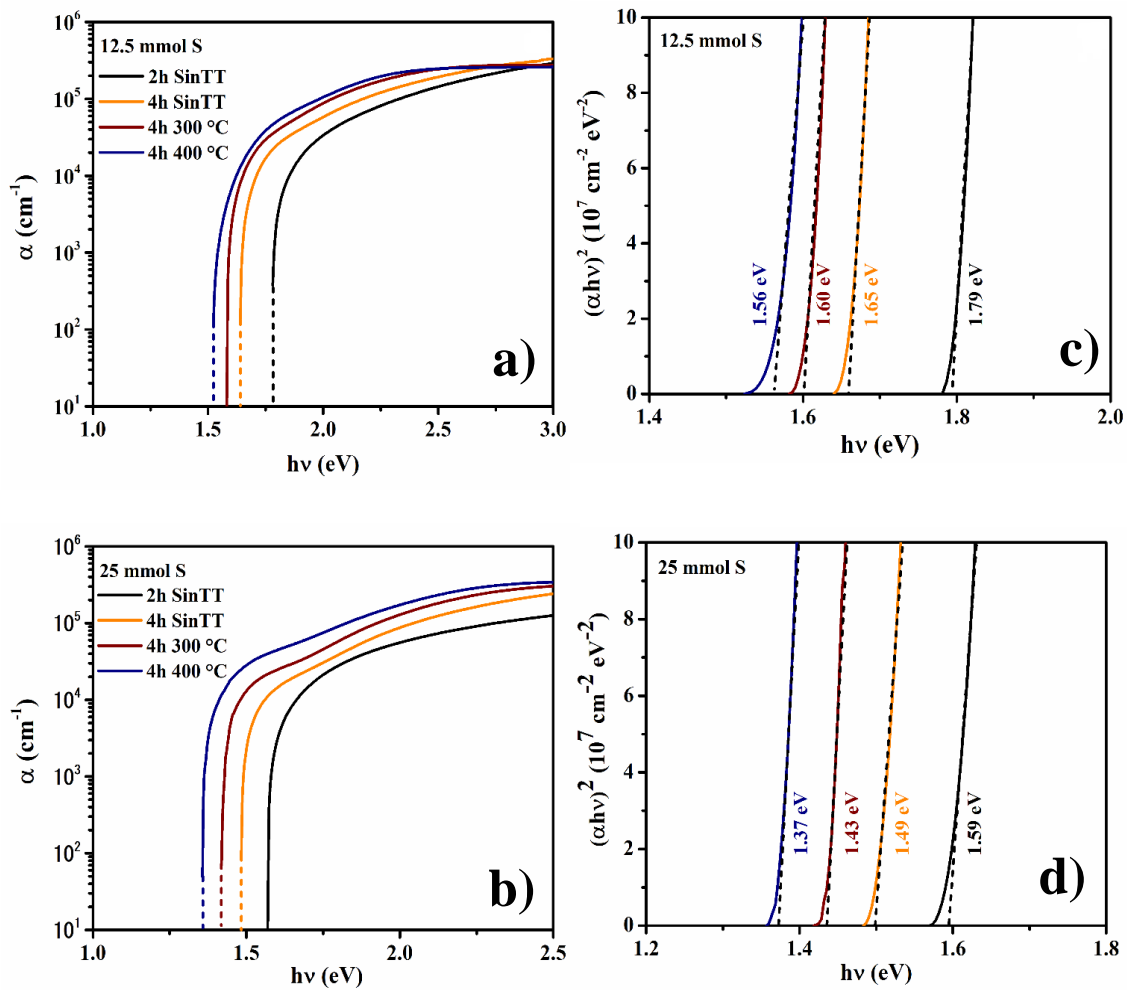


Figura 44. Coeficiente de absorción óptica a) 12.5 mmol, b) 25 mmol y gráficos de Tauc c) 12.5 mmol, d) 25 mmol en función de la concentración de azufre.

7.7 Compósitos de NFC/ calcogenuros de Sb y Sn

7.7.1 Microestructura de los compósitos

Las muestras obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido. En la figura 45, se muestran las micrografías de los compósitos de NFC/calcogenuros de Sb y Sn.

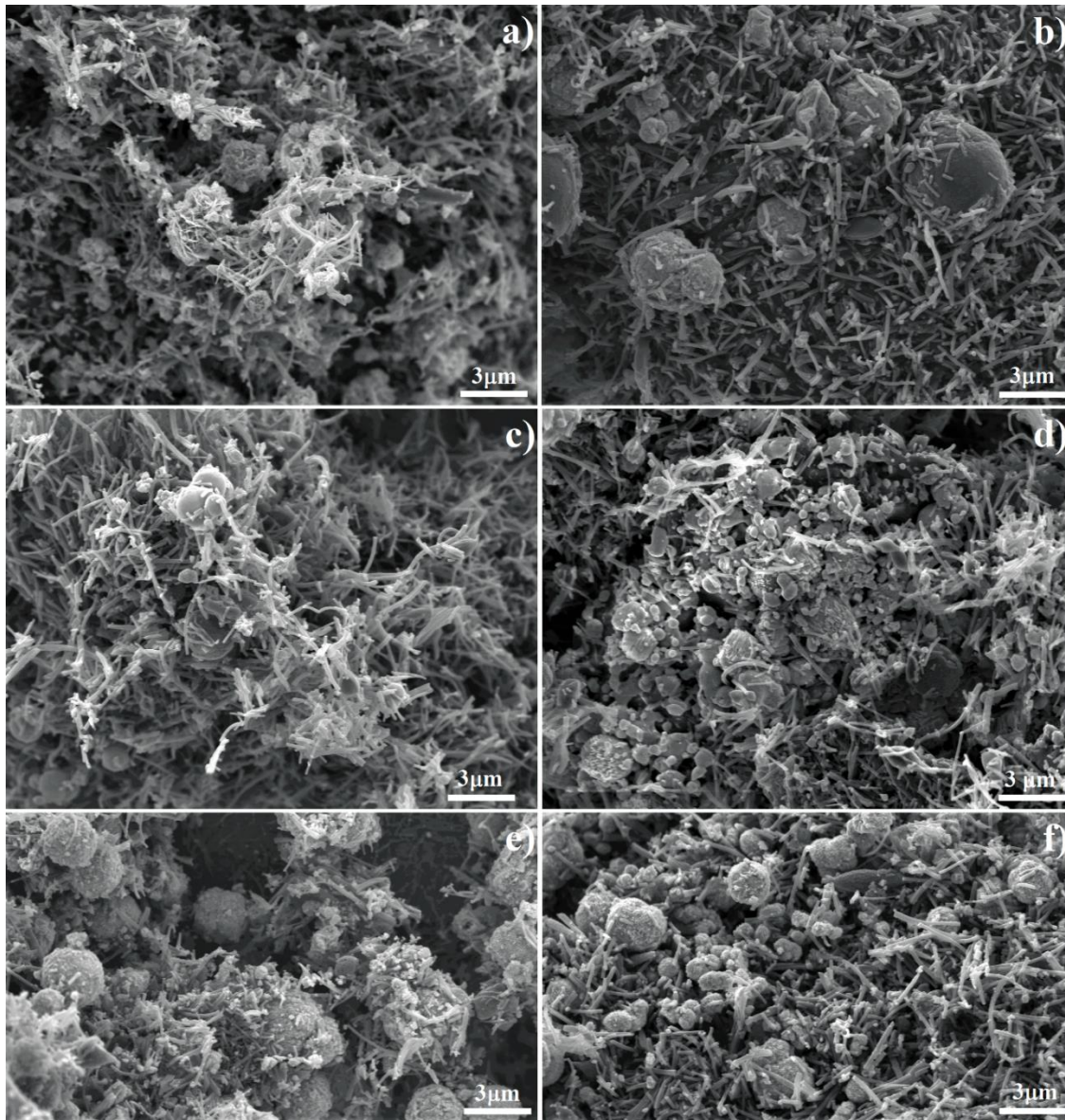


Figura 45. Micrografías de los compósitos de NFC/SnS a) sin tratamiento térmico y b) 300 °C); NFC /Sb₂S₃ c) sin tratamiento térmico y d) 300 °C y NFC /Sn_xSb_yS_z e) Sin tratamiento térmico y f) 300 °C.

Las nanofibras recubiertas antes del tratamiento térmico presentaron una superficie rugosa con diámetros de aproximadamente de 117-200 nm (Ver figuras 46a, c y e). Sin embargo, los

compósitos con tratamiento térmico mostraron nanofibras lisas con un diámetro de 197-232 nm (Ver figuras 45b, d y f) y partículas esféricas en todos los casos. A pesar de ello, presentaron aglomeraciones de partículas.

Esta acumulación de partículas durante la síntesis del compósito se debe probablemente a la cinética de reacción y a la temperatura de cristalización de los calcogenuros de Sb y Sn (SnS , Sb_2S_3 y $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$). Por lo siguiente, se observaron diferentes morfologías [130, 131]. En la tabla 16 se presentan los resultados de composición elemental de 5 zonas de los compósitos antes y después del tratamiento térmico.

Tabla 15. Resultados de los análisis de composiciones elementales de los compósitos de NFC /calcogenuros de Sb-Sn.

Muestra	C	Sn	Sb	O	S
M1 NFC/SnS Sin TT	92.16	2.01	-	4.26	1.56
M2 NFC/Sb ₂ S ₃ Sin TT	94.32	-	4.64	1.88	2.88
M3 NFC/Sn _x Sb _y S _z Sin TT	83.86	3.59	3.27	3.47	5.78
M4 NFC/SnS 300 °C	93.02	0.74	-	3.58	0.64
M5 NFC/Sb ₂ S ₃ 300 °C	97.33	-	1.03	-	1.62
M6 NFC/Sn _x Sb _y S _z 300 °C	91.26	1.70	1.31	2.07	3.44

Los resultados de los análisis de composición elemental de los compósitos mostraron un mayor porcentaje de carbono y la presencia de oxígeno, en todos los casos, excepto en la muestra M5, debido al desplazamiento del O, durante el tratamiento térmico. Los análisis de composición elemental por zonas confirmaron el depósito uniforme de los calcogenuros de SnS , Sb_2S_3 y $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ sobre la superficie de las NFC.

7.7.2 Difracción de rayos-X de los compósitos de NFC/ calcogenuros de Sb y S.

La figura 46 muestran los patrones de DRX de las NFC y el compuesto de NFC/SnS antes y después del tratamiento térmico, así como los polvos de SnS.

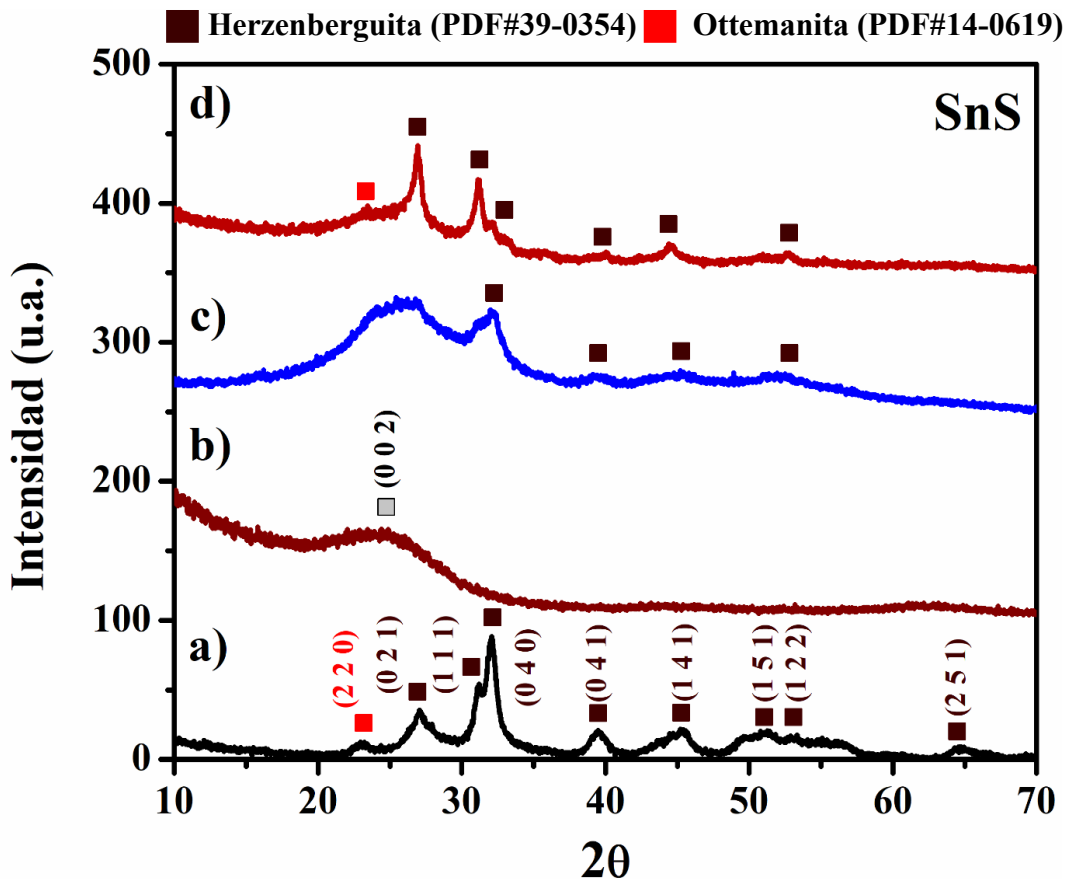


Figura 46. Difractograma de los polvos a) polvos cristalizados de SnS, b) NFC, compuesto de NFC/SnS, c) sin Tratamiento térmico y d) 300 °C.

El difractograma de los polvos de SnS con tratamiento térmico (300 °C) exhibieron picos intensos a 27.07, 31.21, 32.07, 39.48 y 45.23, que corresponde a los planos (0 2 1), (1 1 1), (0 4 0), (0 4 1) y (1 4 1) de la fase cristalina herzenberguita (PDF#39-0354), que confirma la formación de SnS en la superficie de las NFC. Además, se identificó una reflexión a 22.97° que corresponde al plano (2 2 0) de la fase Sn_2S_3 . Mientras tanto, en las NFC se observó un pico amplio a 24.41°, que es asignado al plano (002) que corresponde a los materiales grafitizados [132, 133].

El compósito de NFC/SnS sin tratamiento térmico presentó el pico amplio característico del grafito. Además, exhibió reflexiones de baja intensidad en 32.12, 39.48, 45.23 y 53.34°, que corresponden a los planos (0 4 0), (0 4 1), (1 4 1) y (1 2 2) del SnS, lo que confirma la formación del compósito.

En el caso del compósito de NFC/ SnS después del tratamiento térmico (300 °C) experimentó un incremento en la intensidad de los picos a 26.93 y 31.13°, lo que indica un aumento de la cristalinidad del compósito a lo largo de los planos (0 2 1) y (1 1 1) del SnS. Además, se obtuvo una reflexión adicional en 22.96° que corresponde al plano (2 2 0) de la fase Sn₂S₃. La formación de este compuesto binario se debe al mayor porcentaje de S en los recubrimientos de SnS, como se muestra en secciones anteriores.

En la figura 47 se muestran los difractogramas de los polvos y del compósito de NFC/Sb₂S₃ antes y después del tratamiento térmico (300 °C). Como se puede observar los polvos presentaron picos de mayor intensidad a 25.57, 29.28, 32.97, 34.02, 36.12, 47.42 y 54.78, que son asignados a los

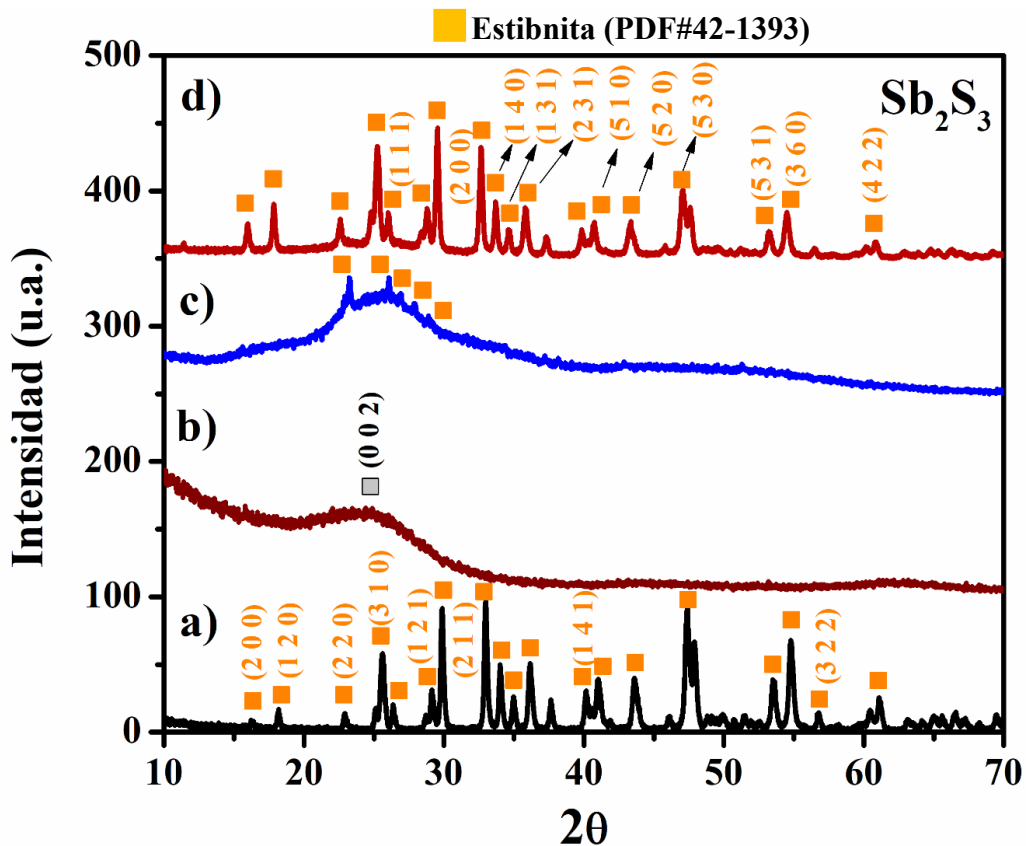


Figura 47. Difractograma de los a) polvos cristalizados de Sb₂S₃, b) NFC, compósito de NFC/Sb₂S₃, c) sin Tratamiento térmico y d) 300 °C.

planos (3 1 0), (1 2 1), (2 1 1), (1 4 0), (2 3 1), (5 3 0) y (3 6 0) de la fase binaria Sb_2S_3 , debido a su naturaleza cristalina después del calentamiento a 300°C .

El compuesto de $\text{NFC}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ sin tratamiento térmico presentó picos de menor intensidad a 22.96 , 26.05 , 26.89 y 28.89° , que corresponden a los planos (2 2 0), (3 1 0), (1 1 1) y (1 2 1) de la fase estibnita. Además, exhibió el halo amorfo característicos de las nanofibras carbonizadas, confirmando la síntesis del compuesto. Mientras tanto la intensidad de los picos a 26.05 y 28.89° aumentaron después del tratamiento térmico a 300°C , lo que indica un aumento de la cristalinidad del compuesto a lo largo de los planos (3 1 0) y (1 1 1) del binario Sb_2S_3 .

Los patrones de DRX del compuesto de $\text{NFC}/\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ antes y después del tratamiento térmico

■ Herzenberguita (PDF#39-0354) ■ Estibnita (PDF#42-1393) ● SnSb_2S_4 (PDF#35-1496)

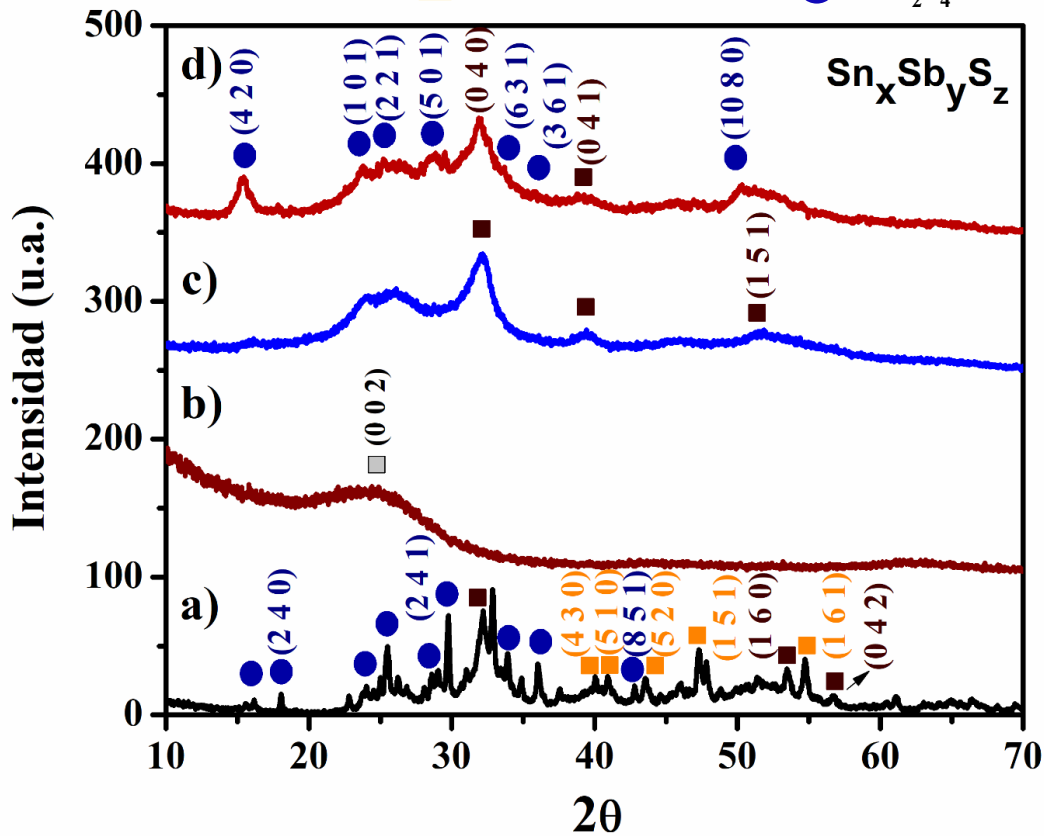


Figura 48. Difractograma de los a) polvos cristalizados de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, b) NFC, compuesto de $\text{NFC}/\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ c) sin tratamiento térmico y d) 300°C .

(300°C) se muestran en la figura 48. Adicionalmente se presenta los difractogramas de las NFC y los polvos del ternario SnSb_2S_4 .

Los resultados de DRX de los polvos mostraron una mezcla de fases cristalinas de SnS, Sb₂S₃ y SnSb₂S₄. Esto podría estar relacionado con la estequiometría de los polvos, debido a que una porción del material se deposita en las nanofibras y la otra precipita.

El compósito sin tratamiento térmico, presentó tres picos alrededor de 32.12, 39.43 y 51.43° que corresponde a los planos (0 4 0), (0 4 1) y (1 5 1), respectivamente. Asimismo, se observó el halo amorfo característico de los materiales basados en carbono. El compósito no exhibió picos relacionados a la fase Sb₂S₃, debido a que requiere un tratamiento térmico para su cristalización.

El compósito de NFC/Sn_xSb_yS_z con tratamiento térmico presentó reflexiones a 23.79, 25.20, 28.86 y 50.3° correspondientes a los planos (1 0 1), (2 2 1), (5 0 1) y (10, 8 0) de la fase ternaria SnSb₂S₄. Además, se obtuvieron picos intensos a 15.26 y 31.92°, debido a los planos (2 0 0) y (1 2 0) de las fases cristalinas de Sb₂S₃ y SnS, respectivamente. También, se analizó que la intensidad de los picos incrementa con el tratamiento térmico, al igual que la aparición del ternario SnSb₂S₄.

7.8 Rendimiento electroquímico del compuesto de $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z/\text{NFC}$ como material anódico en BIS

Los rendimientos electroquímicos de las NFC y el compuesto de $\text{NFC}/\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ fueron evaluados por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), voltamperometrías cíclicas (VC) y ciclos de carga/descarga. Las VC se realizaron para estudiar el mecanismo de almacenamiento de energía (sodiación/desodiación). En la figura 49, se muestran las curvas de VC de las NFC y el compuesto de $\text{NFC}/\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ a una velocidad de barrido de 0.08 mV s^{-1} .

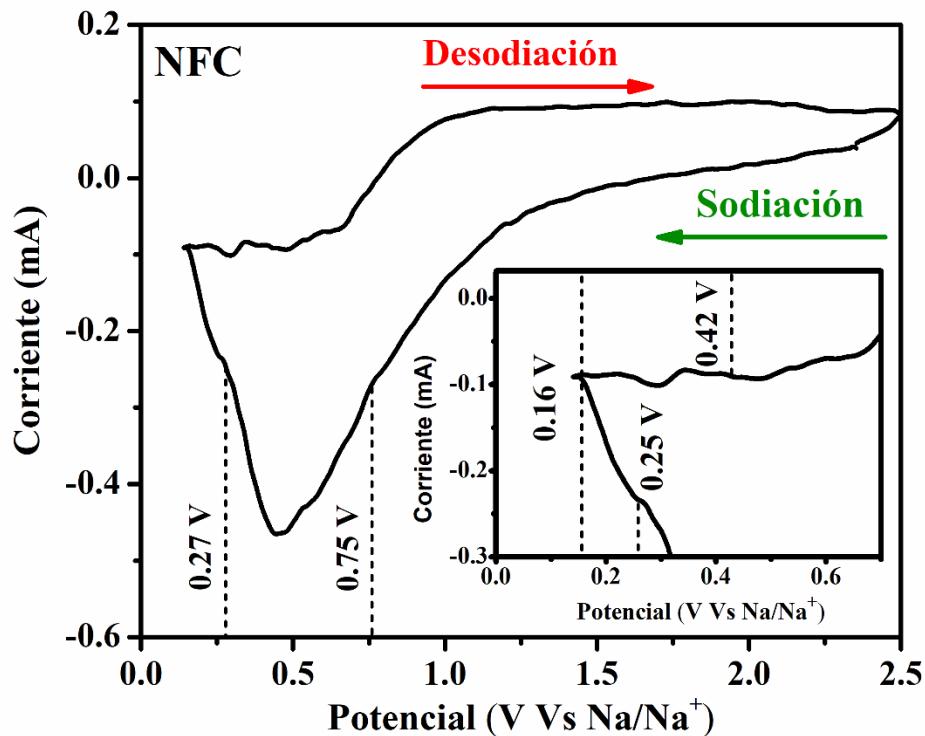


Figura 49. Voltamperometría cíclica de las NFC en una ventana de potencial de 0 a 2.50 V con una velocidad de barrido de 0.08 mV s^{-1} .

Durante el barrido catódico de las NFC se observó un pico ancho de aproximadamente 0.79 a 0.32 V vs Na/Na^+ que se atribuye a la formación de la película ISE (interfaz sólida del electrolito) y la descomposición del electrolito, estos fenómenos se han reportado que se llevan a cabo en una ventana de potencial de 0.75 a 0.27 V vs Na/Na^+ [134, 135]. Mientras tanto la intercalación de los iones Na^+ en la superficie de las NFC se lleva a cabo en un rango de potencial de 0.25 a 0.16 V vs Na/Na^+ , especialmente a 0.5 V [136, 137]. En el proceso anódico, la desintercalación los iones Na^+ de las

NFC tiene lugar en un rango de potencial de 0.16 a 1 V [135]. En la figura 50, se muestran las curvas de VC del compuesto de NFC/Sn_xSb_yS_z a una velocidad de barrido de 0.08 mV s⁻¹.

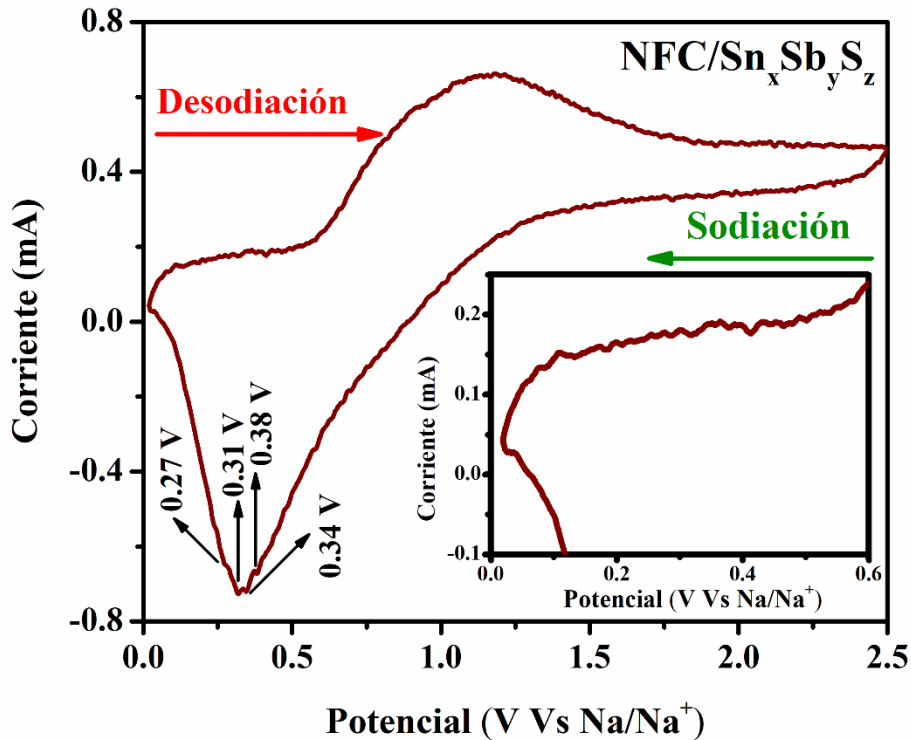


figura 50. Voltamperometría cíclica del compuesto de NFC/Sn_xSb_yS_z en una ventana de potencial de 0 a 2.50 V con una velocidad de barrido de 0.08 mV s⁻¹

Para el proceso catódico del compuesto de NFC/Sn_xSb_yS_z se observaron picos a los potenciales 0.27, 0.31, 0.34 y 0.38 V, que están asociados al proceso de aleación de Na-Sn y Na-Sb que forman los compuestos Na₁₅Sn₄ y Na₃Sb, mientras tanto en el intervalo de potencial de 1 a 1.5 V se pueden observar pequeños picos que se atribuyen al Na_xS [15, 138-141]. Además, se observaron pequeños picos a 0.02 y 0.5 V que son asignados a la intercalación de los iones Na⁺ sobre la superficie de los materiales de carbono [135].

Los picos que se encuentran en el rango de 0.05 a 0.12 V representan el proceso de desintercalación de los iones Na⁺ de las NFC [72, 135, 142]. Los picos localizados a los potenciales 0.30 y 0.38 V están asociados a las reacciones de oxidación (desodación) de los compuestos Na₁₅Sn₄ y Na₃Sb a Sn y Sb metálicos. Sin embargo, se detectó un amplio pico de oxidación a 0.58 - 1.80 V, que se pueden asignar a la sulfuración de los metales Sn y Sb a SnS y Sb₂S₃, respectivamente [142, 143]. Además, de la recuperación del compuesto ternario de SnSb₂S₄ [144].

Esto es de esperarse, debido a que el compuesto presentó una mezcla de fases cristalinas (descritas en los DRX del capítulo anterior) de herzenberguita, estibnita y SnSb_2S_4 .

Para determinar la capacidad específica de las NFC y del compuesto de $\text{NFC}/\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$, se realizaron pruebas de ciclos de carga/descarga a corriente constante de 0.01 mA.

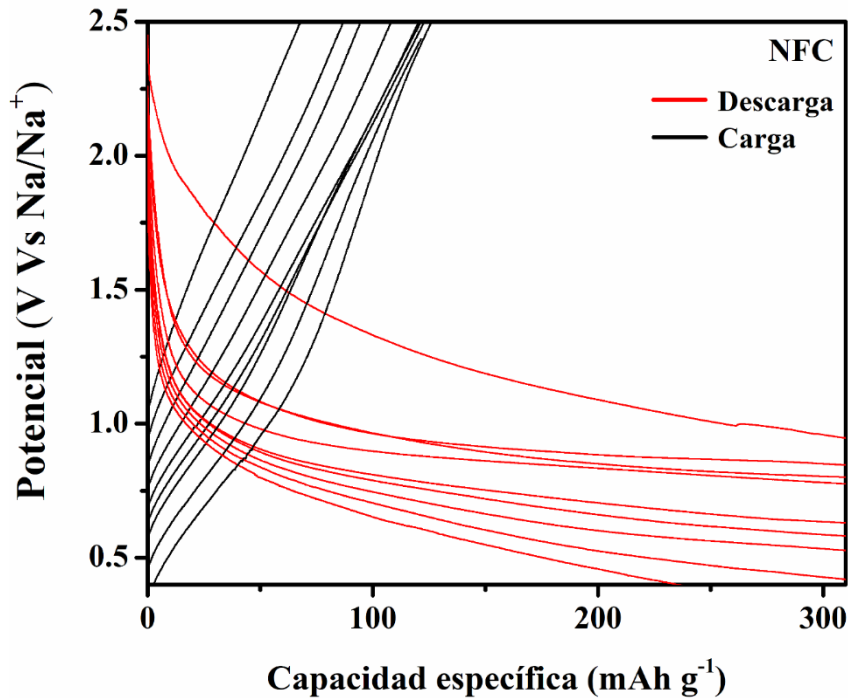


Figura 51. Curvas de carga y descarga del electrodo con NFC.

Como se muestra en la figura 51, la capacidad de carga y descarga de las NFC durante el primer ciclo fue de 67.91 y 366.66 mAh g^{-1} , respectivamente, con una eficiencia coulombica de 18.50%. Después de 9 ciclos, la capacidad durante la carga y descarga fue de 125.54 y 366.66 mAh g^{-1} , respectivamente, mientras la eficiencia coulombica aumenta hasta 34.26.

En la figura 52 se muestran las curvas de carga y descarga del compuesto de $\text{NFC}/\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$. Durante el primer ciclo de carga y descarga se obtuvo una capacidad de 160.43 y 700.39 mAh g^{-1} , respectivamente, correspondiente a una eficiencia coulombica de 2.34%. La baja eficiencia coulombica es causada por la descomposición del electrolito y formación de la película ISE durante la carga [135]. Por otro lado, la capacidad de carga y descarga después de 9 ciclos fue de 160.43 y 261.18, respectivamente, con una eficiencia de 61.40% (Ver figura 52a).

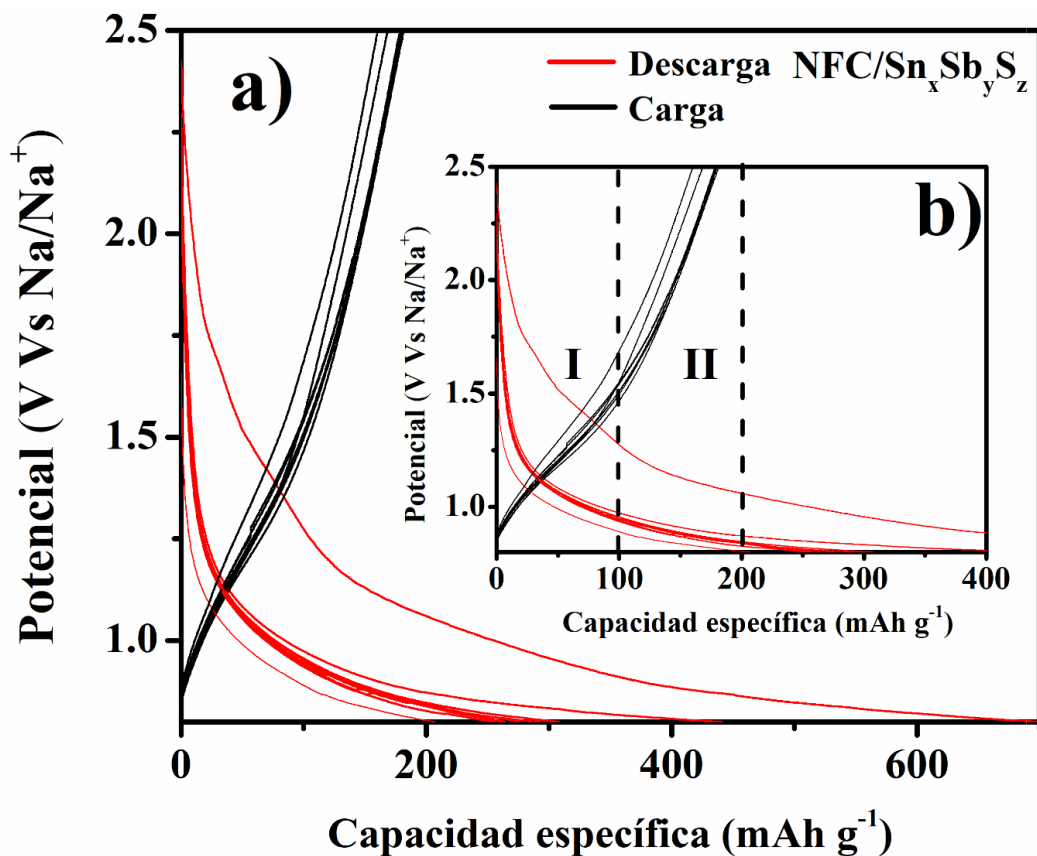


Figura 52. Curvas de carga y descarga del compuesto de NFC/Sn_xSb_yS_z.

Se observó que la eficiencia coulombica del NFC/Sn_xSb_yS_z es mayor que las NFC después de los 9 ciclos. Este fenómeno fue observado tanto por Chen et al. [15] y Zhong et al. [145], ya que, ellos obtuvieron un aumento de la eficiencia Coulombica después de los ciclos de carga/descarga. Sin embargo, se obtuvieron valores bajos de capacidad específicas durante la carga y descarga en comparación a estos trabajos, debido al mayor contenido de carbono que presenta el electrodo.

La capacidad reversible del compuesto es ligeramente mayor que las nanofibras de carbono, debido por la presencia del material ternario proporciona sitios activos para el almacenamiento de sodio, lo que resulta en un mejor rendimiento en el proceso de sodiación/desodiación. También está asociado al contenido de S del material ternario, debido a que facilita la trasferencia de los electrones y la cinética del ion Na⁺ [145].

Es notable el aumento de la capacidad específica con la incorporación del material ternario, debido a que existen dos mecanismos de almacenamiento (Ver figura 52b). En la zona 1 (0 a 100 mAh g⁻¹) se observaron dos pendants que corresponden a la intercalación de los iones Na⁺ en los materiales de carbono (NFC y Carbon Vulcan), la segunda zona exhibió un pendiente (100 a 200 mAh g⁻¹), que se atribuye al proceso de sodiación del material ternario.

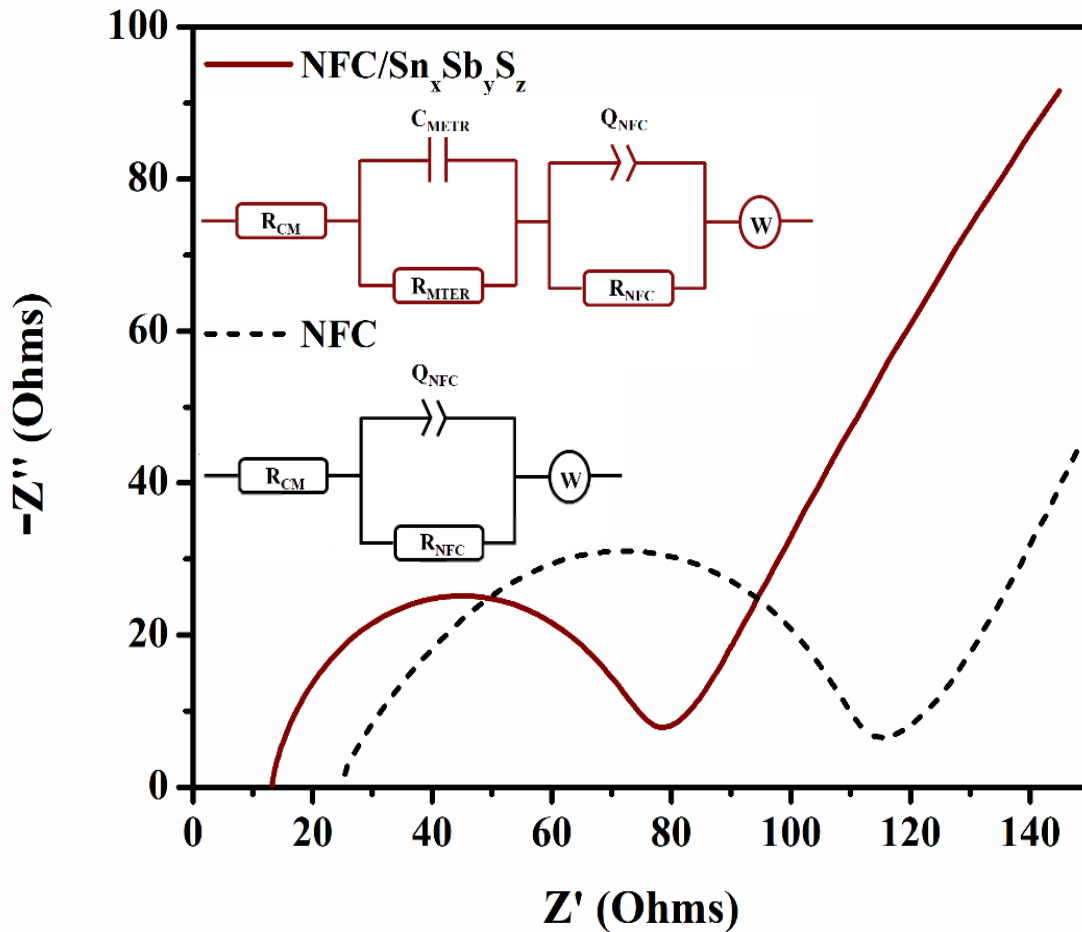


Figura 53. Gráficos de Nyquist (Impedancia real vs imaginaria) de las NFC y el compuesto de $\text{NFC/Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$.

Se llevaron a cabo mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) tanto del ánodo de NFC y del compuesto de $\text{NFC/Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ para obtener los gráficos de Nyquist y determinar el circuito equivalente que proporcione información acerca de las propiedades eléctricas de estos materiales (Ver figura 53).

Los dos gráficos presentaron un semicírculo en la región de la media y alta frecuencia. Particularmente, el diámetro del semicírculo para el compuesto fue menor en comparación al de las NFC, debido a que tiene una resistencia baja a (75Ω para el compuesto y 114.58Ω para las NFC), lo que demuestra una mejor transferencia de carga (iones y electrones) entre electrolito y electrodo. Además de una pendiente en la baja frecuencia, que es dominado por la difusión y transporte de masa.

También, se presentan los componentes de los circuitos equivalentes para las NFC y NFC/Sn_xSb_yS_z en donde los parámetros eléctricos de R_{CM}, R_{MTER} y R_{NFC} representan la resistencia interna del colector metálico de Cu, del ternario y las NFC, respectivamente. Mientras tanto la capacitancia compuesta por fenómenos en la doble capa y pseudocapacitancia del material ternario y los materiales de carbono están representadas por C_{MTER} y Q_{MC} (elemento de fase constante), respectivamente. Finalmente, los parámetros W y G representan el elemento de difusión de Warburg (está asociado con la difusión y transporte de masa) y la conductancia eléctrica, respectivamente (Ver Tabla 16).

Tabla 16. Valores de los componentes del circuito equivalente.

Componentes eléctricos	NFC	NFC/Sn _x Sb _y S _z
R _{CM} (Ω)	25.11	13.27
C _{MTER} (F)	-	0.01
R _{MTER} (Ω)	-	87.56
Q _{NFC} (F s ^(a-1))	11.01	8.02x10 ⁻⁶
A	0.74	0.86
R _{NFC} (Ω)	88.26	61.76
W (Ω s ^{1/2})	42.7	63.9
G (S)	8.72x10 ⁻³	1.31x10 ⁻²

Se puede observar que el valor de capacitancia calculado a partir del elemento de fase constante disminuyó de 11.01 a 8.024x10⁻⁶ F s^(a-1) al incorporar el material ternario, debido a la reducción de sitios disponibles en el material de carbono que están en contacto con el electrolito (disminución de la capacitancia por la doble capa electroquímica). Asimismo, el compuesto presento un elemento capacitivo, debido a que los materiales sulfurados (SnS, Sb₂S₃ y Sn_xSb_yS_z) exhiben procesos

pseudocapacitivos durante el almacenamiento de energía. Finalmente, la conductancia eléctrica se incrementa con el depósito del material ternario, la cual aumenta de 8.72×10^{-3} (para la NFC) hasta 1.31×10^{-2} S para el material ternario, lo que lleva a una mayor capacitancia reversible.

8. Conclusiones

- Se obtuvieron satisfactoriamente nanofibras de carbono continuas y con diámetros menores a 200 nm por la técnica de electrohilado. Sin embargo, se recomienda tener en cuenta la disolución completa de los polímeros, para evitar la formación de cúmulos poliméricos no disueltos.
- Se desarrolló un recubrimiento de SnS por depósito de baño químico con una morfología compacta y uniforme a un pH 8 y una cantidad de 30 mmol de ácido tartárico, con una relación atómica de 0.90 (S/Sn), valor muy cercano al valor estequiométrico del SnS (S/Sn =1). Además, se obtuvo por primera vez el Sb₂S₃ por la técnica de depósito de baño químico a 80 °C, utilizando SbCl₃ como fuente metálica de Sb y ácido tartárico como acomplejante.
- Se logró obtener por primera vez un recubrimiento del material ternario Sn_xSb_yS_z por depósito por baño químico, utilizando como acomplejante ácido tartárico.
- Mediante DRX, se confirmó la formación de fases binarias de SnS, Sb₂S₃ y Sn₂S₃ en los recubrimientos Sn_xSb_yS_z sin tratamiento térmico. Después de tratamientos térmicos a 300 y 400 °C, se promovió la formación de la fase ternaria de SnSb₂S₄ con fases secundarias de Herzenberguita, logrando obtener un 49.20 % de la fase SnSb₂S₄ con una concentración de 2.23 mmol de SnCl₂*2H₂O y 25 mmol de CH₃CSNH₂, con un tratamiento térmico de 300 °C durante 1 h.
- Los recubrimientos de SnS, Sb₂S₃ y Sn_xSb_yS_z mostraron morfologías compactas y uniformes, similar a los recubrimientos reportados por técnicas físicas. Además, se mejoraron el tamaño de partículas y la cristalinidad de las películas de SnS y Sn_xSb_yS_z, mediante el aumento de la concentración de S en la solución precursora. Esto, fue confirmado por DRX y MEB.
- Los recubrimientos de SnS, Sb₂S₃ y Sn_xSb_yS_z exhibieron excelentes propiedades ópticas y eléctricas para el desarrollo de celdas solares económicas, eficientes y de bajo impacto ambiental.
- Mediante voltamperometrías cíclicas se establecieron los posibles mecanismos de sodiación/desodiación en el material compuesto de Sn_xSb_yS_z / NFC, los cuales se llevan a cabo por los mecanismos de aleación e inserción de los iones Na⁺. Además, se obtuvo una capacidad específica mayor para el compuesto en comparación con las NFC. Sin embargo,

este valor obtenido es relativamente bajo en comparación a otros materiales anódicos, debido al mayor porcentaje de material carbonoso en la pasta.

- Con la ayuda de espectroscopia de impedancia electroquímica, se demostró que la resistividad de las NFC disminuye con la incorporación del material ternario.

9. Glosario

BIL. Baterías de ion litio

BIS. Baterías de ion sodio

CM. Calcogenuros metálicos

C₄H₆O₆. Ácido tartárico

CH₃CSNH₂. Tioacetamida

DBQ. Depósito por baño químico

DFM. Dimetilformamida

DRX. Difracción de rayos-x

EIE. Espectroscopía de impedancia electroquímica

FER. Fuentes de energías renovables

GEI. Gases de efecto invernadero

HCl. Ácido clorhídrico

ISE. Interfaz sólida del electrolito

MEB. Microscopía electrónica de barrido

NH₄OH. Hidróxido de amonio

NFP. Nanofibras poliméricas

NFC. Nanofibras de carbono

NF. Nanofibras

NE. Nanoesferas

NT. Nanotubos

PAN. Poliacrilonitrilo

PMMA. Polimetilmetacrilato

SAE. Sistemas de almacenamiento de energía

VC. Voltamperometría cíclica

10. Apéndice

Publicaciones y actividades de difusión de la ciencia

- Artículo científico

Autor en el Novel SnSb₂S₄ Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition using Tartaric Acid as Complexing Agent for Their Application as Absorber in Solar Cells, aceptado por la revista MRS Advances (2019) 1–8, por la participación en la elaboración del artículo, publicado el 11 julio del 2019.

- Participación en congresos internacionales

Tin antimony sulfide thin films by in-situ chemical solution deposition for their application as absorber in solar cells, 2019 MRS SPRING MEETING & EXHIBIT, 22- 26 de abril del 2019, Phoenix, Arizona.

- Participación en congresos nacionales

Estudio de compósitos de Nanofibras de carbono/calcogenuros de Sb-Sn para su aplicación en baterías de ion sodio, Baja Dimensionalidad 2019, 19-20 de junio del 2019, Puebla de Zaragoza, México.

Study of the Sn_xSb_yS_z / carbon nanofibers composite as anode of sodium ion batteries, Energy Storage Discussions 2019 ,15-16 de octubre del 2019, Ciudad de México, México.

11. Bibliografía

1. N. Liu, Z.D. Lua, J. Zhao, M.T. Mc Dowell, H.W. Lee, W.T. Zhao, Y. Cui. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 187-192.
2. J.L. Liu, C.X. Guo, A. Vasileff, S.Z. Qiao. Nanostructured 2D Materials: Prospective Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction. *Small Methods.* 1 (2017) 1-7.
3. C. Zhang, Y.L. Wei, P.F. Cao, M.C. Lin. Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 82 (2018) 3091-3106.
4. J.Q. Deng, W.B. Luo, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou. Sodium-Ion Batteries: From Academic Research to Practical Commercialization. *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1-17.
5. J.A.C. González, R.C. Pérez, A.C. Santos, G.C.M. Alonso. Central de energías renovables generación eléctrica con energías renovables, 1^a.ed. Pearson, España, 2009.
6. J.C.S. Rodríguez, G.P. Izquierdo, C.H. Rodríguez, P.U. Falcón, R.G. Déniz, M.D. Torres, D.C. Pérez, G.M. Rodríguez, J.P. Fariña, V.S. Ortin, Energías renovables y eficiencia energética, 1^a. ed. Instituto Tecnológico de Canarias S.A., España, 2008.
7. M. Baumann, M. Weila, J.F. Peters, N. Chibeles-Martins, A.B. Moniz. A review of multi-criteria decision making approaches for evaluating energy storage systems for grid applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 107 (2019) 516-534.
8. M. Wang, Y.B. Tang. A Review on the Features and Progress of Dual-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1-20.
9. A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenorio. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *J. Power Sources.* 130 (2004) 291-298.
10. J.W. Jung, C.L. Lee, S. Yu, I.D. Kim. Electrospun nanofibers as a platform for advanced secondary batteries: a comprehensive review. *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 703-750.
11. C. Souza, D.C. Oliveira, J.A.S. Tenorio. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *J. Power Sources.* 103 (2001) 120-126
12. H.P. Tran, T. Schaubroeck, P. Swart, L. Six, P. Coonen, J. Dewulf. Recycling portable alkaline/ZnC batteries for a circular economy: An assessment of natural resource consumption from a life cycle and criticality perspective. *Resour. Conserv. Recycl.* 135 (2018) 265-278.

13. S.G. Zhang, H.Q. Zhao, M.M. Wu, L.C. Yue, J. Mi. One-pot solvothermal synthesis 2D SnS₂/CNTs hybrid as a superior anode material for sodium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.* 737 (2018) 92-98.
14. Z. HuandQ.N. LiuandS.L. Chou, S.X. Dou. Advances and Challenges in Metal Sulfides/Selenides for Next-Generation Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 29 (2017) 1-24.
15. C. Chen, G.Q. Lia, J.D. Zhu, Y. Lu, M.J. Jiang, Y. Hu, Z. Shen, X.W. Zhang. In-situ formation of tin-antimony sulfide in nitrogen-sulfur Co-doped carbon nanofibers as high performance anode materials for sodium-ion batteries. *Carbon.* 120 (2017) 380-391.
16. M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, S. Komaba. Negative electrodes for Na-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 15007-15028.
17. F.E.L. Ramos, C.J.D. Godines, R.S. Gonzalez, M. Pal. Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition. *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 1099-1106.
18. H.L. Pan, Y.S. Hu, L.Q. Chen. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2338-2360.
19. Z.Y. Xing, Y.T. Qi, Z.L. Jian, X.L. Ji. Polynanocrystalline Graphite: A new carbon anode with superior cycling performance for K-Ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 4343-4351.
20. S. Zhang, X.B. Yu, H.L. Yu, Y.J. Chen, P. Gao, C.Y. Li, C.L. Zhu. Growth of ultrathin MoS₂ nanosheets with expanded spacing of (002) plane on carbon nanotubes for high-performance sodium-Ion battery anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 21880-21885.
21. J.Q. Deng, W.B. Luo, S.L. Chou, H.K. Liu, S.X. Dou. Sodium-Ion batteries: from academic research to practical commercialization. *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 17.
22. S. Qiu, L.F. Xiao, M.L. Sushko, K.S. Han, Y.Y. Shao, M.Y. Yan, X.M. Liang, L.Q. Mai, J.W. Feng, Y.L. Cao, X.P. Ai, H.X. Yang, J. Liu. Manipulating adsorption-insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage. *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 11.
23. N. Sabi, A. Sarapulova, S. Indris, S. Dsoke, Z.J. Zhao, M. Dahbi, H. Ehrenberg, I. Saadoun. Evidence of a pseudo-capacitive behavior combined with an insertion/extraction

- reaction upon cycling of the positive electrode material $P_2-Na_xCo_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ for sodium-ion batteries. *Chem. Electro. Chem.* 6 (2019) 892-903.
24. Y.L. Cao, L.F. Xiao, M.L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z.M. Nie, L.V. Saraf, Z.G. Yang, J. Liu. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Lett.* 12 (2012) 3783-3787.
 25. H. Zhang, I. Hasa, S. Passerini. Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials. *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 40.
 26. E. Edison, S. Sreejith, H. Ren, C.T. Lim, S. Madhavi. Microstructurally engineered nanocrystalline Fe-Sn-Sb anodes: towards stable high energy density sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 14145-14152.
 27. P.K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, Challenges and Surprises. 57 (2018) 102-120.
 28. T. Jin, Q.Q. Han, Y.J. Wang, L.F. Jiao. 1D nanomaterials: design, synthesis, and applications in sodium-ion batteries. *Small.* 14 (2018) 1-26.
 29. P.K. Nayak, L.T. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises. *Angew. Chem.-Int. Edit.* 57 (2018) 102-120.
 30. D.L. Chao, C.R. Zhu, X.H. Xia, J.L. Liu, X. Zhang, J. Wang, P. Liang, J.Y. Li, H. Zhang, Z.X. Shen, H.J. Fan. Graphene quantum dots coated VO_2 arrays for highly durable electrodes for li and na ion batteries. *Nano Lett.* 15 (2015) 565-573.
 31. H.K. Wang, W.Z. Lia, H.F. Fei, L.P. Guo, J.K. Feng, L.J. Ci, S.L. Xiong. Facile hydrothermal growth of VO_2 nanowire, nanorod and nanosheet arrays as binder free cathode materials for sodium batteries. *RSC Adv.* 6 (2016) 14314-14320.
 32. F. Omenya, N.A. Chernova, R.B. Zhang, J. Fang, Y.Q. Huang, F. Cohen, N. Dobrzynski, S. Senanayake, W.Q. Xu, M.S. Whittingham. Why Substitution Enhances the Reactivity of $LiFePO_4$. *Chem. Mat.* 25 (2013) 85-89.
 33. Y.B. Niu, M.W. Xu, C.L. Dai, B.L. Shen, C.M. Li. Electrospun graphene-wrapped $Na_{6.24}Fe_{4.88}(P_2O_7)_4$ nanofibers as a high-performance cathode for sodium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 17270-17277.
 34. M. Wang, Y. Yang, Z.Z. Yang, L. Gu, Q.W. Chen, Y. Yu. Sodium-ion batteries: improving the rate capability of 3D interconnected carbon nanofibers thin film by boron, Nitrogen Dual-Doping. *Adv. Sci.* 4 (2017) 1-8.

35. H. Li, H.L. Fei, X. Liu, J. Yang, M.D. Wei. In situ synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ nanotubes on a Ti net substrate as a high performance anode for Na-ion batteries. *Chem. Commun.* 51 (2015) 9298-9300.
36. M.L. Mao, F.L. Yan, C.Y. Cui, J.M. Ma, M. Zhang, T.H. Wang, C.S. Wang. Pipe-wire $\text{TiO}_2\text{-Sn@Carbon}$ nanofibers paper anodes for lithium and sodium ion batteries. *Nano Lett.* 17 (2017) 3830-3836.
37. X.J. Wang, K.Z. Cao, Y.J. Wang, L.F. Jiao. Controllable N-Doped $\text{CuCo}_2\text{O}_4\text{@C}$ Film as a self-supported anode for ultrastable sodium-ion batteries. *Small.* 13 (2017) 1-8.
38. Y. Yeo, J.W. Jungand, K. Park, I.D. Kim. Graphene-Wrapped Anatase TiO_2 nanofibers as high-rate and long-cycle-life anode material for sodium ion batteries. *Sci. Rep.* 5 (2015) 1-9.
39. J.F. Ni, S.D. Fu, C. Wu, J. Maier, Y. Yu, L. Li. Self-supported nanotube arrays of sulfur-doped TiO_2 enabling ultrastable and robust sodium storage. *Adv. Mater.* 28 (2016) 2259-2265.
40. A. Darwiche, C. Marino, M.T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit. Better cycling performances of bulk Sb in na-ion batteries compared to Li-Ion systems: an unexpected electrochemical mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20805-20811.
41. W. Luo, F. Shen, C. Bommier, H.L. Zhu, X.L. Ji, L.B. Hu. Na-ion battery anodes: materials and electrochemistry. *Accounts Chem. Res.* 49 (2016) 231-240.
42. M.M. Lao, Y. Zhang, W.B. Luo, Q.Y. Yan, W.P. Sun, S.X. Dou. Alloy-based anode materials toward advanced sodium-ion batteries. *Adv. Mater.* 29 (2017) 1-23.
43. H. Xia, W. Xiong, C.K. Lim, Q.F. Yao, Y.D. Wang, J.P. Xie. Hierarchical $\text{TiO}_2\text{-B nanowire}@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanothorn core-branch arrays as superior electrodes for lithium-ion microbatteries. *Nano Res.* 7 (2014) 1797-1808.
44. X.H. Xia, J.P. Tu, Y.Q. Zhang, J. Chen, X.L. Wang, C.D. Gu, C. Guan, J.S. Luo, H.J. Fan. Porous hydroxide nanosheets on preformed nanowires by electrodeposition: branched nanoarrays for electrochemical energy storage. *Chem. Mat.* 24 (2012) 3793-3799.
45. X. Gu, L.J. Liand, Y. Wang, P.C. Dai, H.B. Wang, X.B. Zhao. Hierarchical tubular structures constructed from rutile TiO_2 nanorods with superior sodium storage properties. *Electrochim. Acta.* 211 (2016) 77-82.

46. S.S. Yao and, J. Cui and, Z.H. Lu and, Z.L. Xu and, L. Qin and, J.Q. Huang and, Z. Sadighi and, F. Ciucci, J.K. Kim. Unveiling the Unique Phase Transformation Behavior and Sodiation Kinetics of 1D van der Waals Sb_2S_3 Anodes for Sodium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1-11.
47. A.I. Hochbaum, R. Fan, R.R. He, P.D. Yang. Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration. *Nano Lett.* 5 (2005) 457-460.
48. M. Dirican, Y. Lu, Y.Q. Ge, O. Yildiz, X.W. Zhang. Carbon-confined SnO_2 -Electrodeposited porous carbon nanofiber composite as high-capacity sodium-ion battery anode material. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 18387-18396.
49. P. Li, Y. Liu, J.Y. Liu, Z.T. Li, G.L. Wu, M.B. Wu. Facile synthesis of ZnO/mesoporous carbon nanocomposites as high-performance anode for lithium-ion battery. *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 173-179.
50. Q. Li, Z.Q. Li, Z.W. Zhang, C.X. Li, J.Y. Ma, C.X. Wang, X.L. Ge, S.H. Dong, L.W. Yin. Low-Temperature Solution-Based phosphorization reaction route to Sn_4P_3 /Reduced graphene oxide nanohybrids as anodes for sodium ion batteries. *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1-10.
51. Y.B. Zhao, A. Manthiram. High-Capacity, High-Rate Bi-Sb alloy anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Chem. Mat.* 27 (2015) 3096-3101.
52. B. Farbod, K. Cui, W.P. Kalisvaart, M. Kupsta, B. Zahiri, A. Kohandehghan, E.M. Lotfabad, Z. Li, E.J. Lubber, D. Mitlin. Anodes for sodium ion batteries based on tin-germanium-antimony alloys. *ACS Nano.* 8 (2014) 4415-4429.
53. Z.W. Junda Huang, Jiaqin Liao, Wei Ni, Caiyun Wang, Jianmin Ma. Molybdenum and tungsten chalcogenides for lithium/sodium-ion batteries: Beyond MoS_2 . *Energy Chemistry.* 33 (2019) 100-124.
54. A. Robert, W. Dryfe. 2D transition metal chalcogenides and van der Waals heterostructures: Fundamental aspects of their electrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry.* 13 (2019) 119-124.
55. G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, 1st ed., Marcer Derkker, New York, 2002.
56. T. Zhang, L. Zhang, Y. Yin, C. Jiang, S.a. Li, C. Zhu, T. Chen. A thiol-amine mixture for metal oxide towards device quality metal chalcogenides. *Energy Chemistry.* 62 (2019) 899-906.

57. J. Yan, L. Rasenthiram, H. Fang, R. Tjandra, L. Wang, L. Wang, Y. Zhang, L. Zhang, A. Yu. From amorphous to crystalline: in situ growth Ni-Co chalcogenides hybrid nanostructure on carbon cloth for supercapacitor. *25* (2019) 675-683.
58. J.J. Li, L. Shi, J.Y. Gao, G.Q. Zhang. General one-pot synthesis of transition-metal phosphide/nitrogen-doped carbon hybrid nanosheets as ultrastable anodes for sodium-ion batteries. *Chem.-Eur. J.* *24* (2018) 1253-1258.
59. Y. Zhang, Q. Zhou, J.X. Zhu, Q.Y. Yan, S.X. Dou, W.P. Sun. Nanostructured metal chalcogenides for energy storage and electrocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* *27* (2017) 1-34.
60. P. Zhang, H. Zhu, S. Dai. Porous carbon supports: recent advances with various morphologies and compositions. *7* (2015) 2788-2805.
61. Y. Liang, W.H. Lai, Z. Miao, S.L. Chou. Nanocomposite materials for the sodium-ion battery: a review. *14* (2018) 170-514.
62. D.H. Nam, K.S. Hong, S.J. Lim, M.J. Kim, H.S. Kwon. High-performance Sb/Sb₂O₃ anode materials using a polypyrrole nanowire network for na-ion batteries. *small.* *11* (2015) 2885-2892.
63. H.S. Hou, X.Q. Qiu, W.F. Wei, Y. Zhang, X.B. Ji. Carbon anode materials for advanced sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.* *7* (2017) 1-30.
64. S. Yuan, X.L. Huang, D.L. Ma, H.G. Wang, F.Z. Meng, X.B. Zhang. Engraving copper foil to give large-scale binder-free porous CuO arrays for a high-performance sodium-ion battery anode. *Adv. Mater.* *26* (2014) 2273-2279.
65. H.G. Wang, S. Yuan, D.L. Ma, X.B. Zhang, J.M. Yan. Electrospun materials for lithium and sodium rechargeable batteries: from structure evolution to electrochemical performance. *Energy Environ. Sci.* *8* (2015) 1660-1681.
66. M.S. Balogun, Y. Luo, W.T. Qiu, P. Liu, Y.X. Tong. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes. *Carbon.* *98* (2016) 162-178.
67. J.R.S. Brownson, C. Georges, G. Larramona, A. Jacob, B. Delatouche, C.L. Clement. Chemistry of tin monosulfide (δ -SnS) electrodeposition effects of pH and temperature with tartaric acid. *J. Electrochem. Soc.* *155* (2008) D40-D46.
68. M. Ignatova, N. Manolova, N. Markova, I. Rashkov. Electrospun non-woven nanofibrous hybrid mats based on chitosan and pla for wound-dressing. *Appli.* *9* (2009) 102-111.

69. W.L. Ji, H.Y. Wei, Y. Cui, Y.N. Wei, J.L. Bu, Z.Y. Feng, P. Wang, H. Li, L. Luo. Facile synthesis of porous forsterite nanofibres by direct electrospinning method based on the Kirkendall effect. *Mater. Lett.* 211 (2018) 319-322.
70. Y.R. Liang, W.H. Lai, Z.C. Miao, S.L. Chou. Nanocomposite materials for the sodium-ion battery: a review. *Small.* 14 (2018) 1-20.
71. B.Y.M Keskinates, Y. Ulusu, M. Bayrakci. Electrospinning of novel calixarene-functionalized PAN and PMMA nanofibers: Comparison of fluorescent protein adsorption performance. *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 522-529.
72. T.Q. Chen, Y. Liu, L.K. Pan, T. Lu, Y.F. Yao, Z. Sun, D.H.C. Chua, Q. Chen. Electrospun carbon nanofibers as anode materials for sodium ion batteries with excellent cycle performance. *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 4117-4121.
73. S. Yuan, Y.B. Liu, D. Xu, D.L. Ma, S. Wang, X.H. Yang, Z.Y. Cao, X.B. Zhang. Pure single-crystalline $\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$ Nanobelts as superior cathode materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Adv. Sci.* 2 (2015) 1-6.
74. Y.C. Liu, N. Zhang, L.F. Jiao, J. Chen. Tin nanodots encapsulated in porous nitrogen-doped carbon nanofibers as a free-standing anode for advanced sodium-ion batteries. *Adv. Mater.* 27 (2015) 6702-6707.
75. X.L. Wang, G. Li, F.M. Hassan, J.D. Li, X.Y. Fanand, R. Batmazand, X.C. Xiao, Z.W. Chen. Sulfur covalently bonded graphene with large capacity and high rate for high-performance sodium-ion batteries anodes. *Nano Energy.* 15 (2015) 746-754.
76. C.C. Li, X.M. Yin, L.B. Chen, Q.H. Li, T.H. Wang. Porous carbon nanofibers derived from conducting polymer: synthesis and application in lithium-ion batteries with high-rate capability. *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 13438-13442.
77. C.J. Ellison, A. Phatak, D.W. Giles, C.W. Macosko, F.S. Bates. Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. *Polymer.* 48 (2007) 3306-3316.
78. A.R. Rabiatalul, Y. Lokanathan, C.M. Rohaina, S.R. Chowdhury, B.S. Aminuddin, B.H.I. Ruzymah. Surface modification of electrospun poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofibers for the development of in vitro respiratory epithelium model. *J. Biomater. Sci.-Polym. Ed.* 26 (2015) 1297-1311.

79. B. Liu, X.L. Hu, H.H. Xu, W. Luo, Y.M. Sun, Y.H. Huang. Encapsulation of MnO nanocrystals in electrospun carbon nanofibers as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Sci. Rep.* 4 (2014) 1-6.
80. G. Amariei, J.S. Morales, K. Boltes, P. Leton, I. Iriepa, I. Moraleda, A.R.F. Alba, R. Rosal. Dendrimer-functionalized electrospun nanofibres as dual-action water treatment membranes. *Sci. Total Environ.* 601 (2017) 732-740.
81. K. Starost, E. Frijns, J. Van Laer, N. Faisal, A. Egizabal, C. Elizextea, M. Blazquez, I. Nelissen, J. N. juguna. Assessment of nanoparticles release into the environment during drilling of carbon nanotubes/epoxy and carbon nanofibres/epoxy nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* 340 (2017) 57-66.
82. L.M.D. Sánchez, L. Rodriguez, M. López. Electrospinning: la era de las nanofibras. *Ibero. Polímeros.* 14 (2012) 1-18.
83. S. Varanasi, L. Henzel, S. Sharman, W. Batchelor, G. Garnier. Producing nanofibres from carrots with a chemical-free process. *Carbohydr. Polym.* 184 (2018) 307-314.
84. L.W. Matthew, T. Ken, compósitos, 1ª ed. , N. University, Chihuahua, 2013.
85. W.H. Ryu, H. Wilson, S. Sohn, J.Y. Li, X. Tong, E. Shaulsky, J. Schroers, M. Elimelech, A.D. Taylor. Heterogeneous WSX/WO₃ thorn-bush nanofiber electrodes for sodium-ion batteries. *Acs. Nano.* 10 (2016) 3257-3266.
86. S. Kabouche, Y. Louafi, B. Bella, M. Trari. Electrochemical growth of SnS thin film: application to the photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 123 (2017) 1-8.
87. A. Bhorde, A. Pawbake, P. Sharma, S. Nair, A. Funde, P. Bankar, M. More, S. Jadkar. Solvothermal synthesis of tin sulfide (SnS) nanorods and investigation of its field emission properties. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 124 (2018) 1-8.
88. A.L. Catherall, S. Harris, M.S. Hill, A.L. Johnson, M.F. Mahon. Deposition of SnS Thin Films from Sn(II) Thioamidate Precursors. *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 5544-5551.
89. J. Kim, S. Yoon, J.Y. Kang, C.W. Jeon, W. Jo. Single Phase Formation of SnS Competing with SnS₂ and Sn₂S₃ for Photovoltaic Applications: Optoelectronic Characteristics of Thin Film Surfaces and Interfaces. *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 3523-3532.
90. I.S. Naji, H.I. Mohammed, M.F.A. Alias, A.A.J. Al-Douri. Influence of heat treatment on some physical properties of Zn_{0.9}Sn_{0.1}S thin films. *Chalcogenide Lett.* 14 (2017) 97-105.

91. G.F. V. Elena, N.M. Rohini, B.M. Rafael, M.T.S. Nair, P.K. Nair,.Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures. *Thin Solid Films*. 672 (2019) 62-65.
92. U.Chalapathi, B.Poornaprakash, P. Si-Hyun. Chemically deposited cubic SnS thin films for solar cell applications. *Sol. Energy*. 139 (2016) 238-248.
93. M.O. López, A. Aguilera, V.M. Sánchez. Improved efficiency of the chemical bath deposition method during growth of ZnO thin films. *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1241-1248.
94. S.S. Tulenin, A.A. Timina, L.N. Maskaeva, V.F. Markov. Chemical bath deposition of thin nanocrystalline tin(II) sulfide films with thioacetamide. *Russ. J. Appl. Chem.* 90 (2017) 91-96.
95. N.K. Reddy, M. Devika, E.S.R. Gopal. Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* 40 (2015) 359-398.
96. M. Safonova, P.K. Nair, E. Mellikov, A.R. Garcia, K. Kerm, N. Revathi, T. Romanna, V. Mikli, O. Volobujeva. Chemical bath deposition of SnS thin films on ZnS and CdS substrates. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 25 (2014) 3160-3165.
97. S. Gedi, V.R.M. Reddy, B. Pejjai, C.W. Jeon, C. Park, K.T.R. Reddy. A facile inexpensive route for SnS thin film solar cells with SnS₂ buffer. *Appl. Surf. Sci.* 372 (2016) 116-124.
98. S.J. Yuan, H. Deng, D.D. Dong, X.K. Yang, K.K. Qiao, C. Hu, H.B. Song, H.S. Song, Z.B. He, J. Tang. Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 887-893.
99. H. Dittricha, A. Stadlera, D. Topa, H.J. Schimper, A. Basch. Progress in sulfosalt research. 206 (2009) 1034-1041.
100. A.J. D. Abdelkader, A. Larbi, A. Harizi, M. Ben Rabeh, N. Khemiri, F. Antoni, M. Kanzari.Synthesis, characterization, structural and optical absorption behavior of Sn_xSb_yS_z powders . *Adv. Powder Technol.* 27 (2016) 734-741.
101. I. Mellouki, A. Mami, N. Bennaji, Y. Fadhli. Study of doping and annealing effects on thermal properties of Sn_xSb₂S_y (1 ≤ x ≤ 3, 4 ≤ y ≤ 6) sulfosalts thin films by electro-pyroelectric technique. *Thermochim. Acta.* 670 (2018) 123-127.

102. U.Chalapathi, B.Poornaprakash, C.H. Ahn, P. Si. Large-grained Sb₂S₃ thin films with Sn-doping by chemical bath deposition for planar heterojunction solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 84 (2018) 138-143.
103. D. Abdelkader, F.C. Akkari, N. Khemiri, R. Miloua, F. Antoni, B. Gallas, M. Kanzari. Effect of SnS addition on the morphological and optical properties of (SnS)_m(Sb₂S₃)_n nanorods elaborated by glancing angle deposition. *Physica B: Condensed Matter.* 546 (2018) 33-43.
104. B.H. Kim, K.S. Yang, J.P. Ferraris. Highly conductive, mesoporous carbon nanofiber web as electrode material for high-performance supercapacitors. *Electrochim. Acta.* 75 (2012) 325-331.
105. E.G. Jose, D.D. Mara. Antimony Sulfide Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition using Tartaric Acid as Complexing Agent. *MRS Adv.* 3 (2018) 3307-3313.
106. El-CELL, Electrochemical test cell ECC-Air, 1^a ed. , Hamburg, 2016.
107. J. Xia, K. Jiang, J. Xie. Tin disulfide embedded in N-S-doped carbon nanofibers as anode material for sodium-ion batteries. *J. Chem. Eng.* 359 (2019) 1244-1251.
108. K.T. Alali , J. Liu , K. Aljebawi , Q. Liu, R. Chen. 3D hybrid Ni-Multiwall carbon nanotubes/carbon nanofibers for detecting sarin nerve agent at room temperature. *J. Alloy. Compd.* 780 (2019) 680-689.
109. N.K. Reddy , M. Devika, E.S.R. Gopal. Review on tin (II) sulfide (SnS) material: synthesis, properties, and applications. *Solid State and Mat. Scien.* 40 (2015) 359-398.
110. J.R.S. Brownson, C. Georgesa, G. Larramonac, A. Jacobc, B. Delatouchech, C. Lévy-Clémenta. Chemistry of tin monosulfide (δ-SnS) electrodeposition effects of pH and temperature with tartaric acid. *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 40-46.
111. U. Chalapathi, B. Poornaprakash, B.P. Reddy, S.H. Park. Preparation of SnS₂ thin films by conversion of chemically deposited cubic SnS films into SnS₂. *Thin Solid Films.* 640 (2017) 81-87.
112. K. Assili, K. Alouani, X. Vilanova. Impact of deposition temperature on the properties of SnS thin films grown over silicon substrate comparative study of structural and optical properties with films grown on glass substrates. *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 11.

113. C. Gao, J. Huang, H. Li , K. Sun , Y. Lai , M. Jia , L. Jiang, F. Liu. Fabrication of Sb_2S_3 thin films by sputtering and post-annealing for solar cells. *Ceram. Int.* 45 (2019) 3044-3051.
114. R.G.S. Marquina, T.G.Sanchez, N.R.Mathews, X. Mathew. Vacuum coated Sb_2S_3 thin films: thermal treatment and the evolution of its physical properties. *Mater. Res. Bull.* 90 (2017) 285-294.
115. R.G.A. Garcia, C.A.M. Avendaño, M. Pal, F.P. Delgado, N.R. Mathews. Antimony sulfide (Sb_2S_3) thin films by pulse electrodeposition: Effect of thermal treatment on structural, optical and electrical properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 44 (2016) 91-100.
116. P.A. Chate, D.J. Sathe, S.D. Lakde, V.D. Bhabad. A novel method for the deposition of polycrystalline Sb_2S_3 thin films. *J. Mat.Scie.Mat.Elect.* . 27 (2016) 12599–12603.
117. R.S. Mane, C.D. Lokhande. Thickness-dependent properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 347-354.
118. S. Nezu and G. Larramona and C. Chone and A. Jacob and B. Delatouche and D. Pere, C. Moisan. Light Soaking and Gas Effect on Nanocrystalline $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ Photovoltaic Cells following Extremely Thin Absorber Concept. *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 6854-6859.
119. S. Mushtaq, B. Ismail, M.A. Zeb, N.J.S. Kissinger, A. Zeb. Low-temperature synthesis and characterization of Sn-doped Sb_2S_3 thin film for solar cell applications. *J. Alloy. Compd.* 632 (2015) 723-728.
120. X.M. Wang, J.M. Li, W.F. Liu, S.F. Yang, C.F. Zhu, T. Chen. A fast chemical approach towards Sb_2S_3 film with a large grain size for high-performance planar heterojunction solar cells. *Nanoscale.* 9 (2017) 3386-3390.
121. B. Ismail, S. Mushtaq, R.A. Khan, A.M. Khan, A. Zeb, A.R. Khan. Enhanced grain growth and improved optical properties of the Sn doped thin films of Sb_2S_3 orthorhombic phase. *Optik.* 125 (2014) 6418-6421.
122. H. Dittrich, A. Stadler, D. Topa, H.J. Schimper, A. Basch. Progress in sulfosalt research. *Appl. Mat. Scien.* 206 (2009) 1034-1041.
123. R. G. Lua J.E. Garcia, D.P. Martinez, M.T.S. Nair, J. Campos, P.K. Nair. Stable performance of chemically deposited antimony sulfide-lead sulfide thin film solar cells under concentrated sunlight. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 (2015) 9-16.

124. I. Melloukia, A. Mamia, N. Bennajia, Y. Fadhli. Study of doping and annealing effects on thermal properties of $\text{Sn}_x\text{Sb}_2\text{S}_y$ ($1 \leq x \leq 3$, $4 \leq y \leq 6$) sulfosalts thin films by electro-pyroelectric technique. *Thermochim. Acta.* 670 (2018) 123-127.
125. N. Bennaji, R. Lahouli, Y. Fadhli, I. Mellouki, M. Kanzari, K. Khirouni, N. Yacoubi, M. Amlouk. Tuning of the electrical and thermal properties of SnSb_2S_4 sulfosalt vacuum evaporated thin films subjected to a heat treatment for thermoelectric application. *Sensors and Actuators A: Physical.* 281 (2018) 67-75.
126. Y.F. Tsay, D.K. Paul, S.S. Mitra. Electronic-structure and optical properties of amorphous Ge and Si. *Physical Review B.* 8 (1973) 2827-2832.
127. P. Sinsersuksakul L.Z. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C.X. Yang, R.G. Gordon. Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 7.
128. A. Gassoumi, M. Kanzari. Investigation of optical and thermo-electrical properties of the sulfosalt SnSb_2S_4 thin films. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12 (2010) 1052-1057.
129. I. Gaied, A. Gassoumi, M. Kanzari, N. Yacoubi, Investigation of Optical and Thermo-Electrical Properties of SnSb_2S_4 Thin Layers using the Photothermal Deflection Technique. *Solids and Liquids*, 5 (2010) 531.
130. B. Ismail, S. Mushtaq, A. Khan. Enhanced grain growth in the Sn doped Sb_2S_3 thin film absorber materials for solar cell applications. *Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 37-45.
131. S.H. Jiang, Y.M. Chen, G.G. Duan, C.T. Mei, A. Greiner, S. Agarwal. Electrospun nanofiber reinforced composites: a review. *Polymer Chemistry.* 9 (2018) 2685-2720.
132. Y Y.X. Wang, Y.W. Wang, J.L. Liu, L. Pa, W. Tian, M.B. Wu, J.S. Qiu. Preparation of carbon nanosheets from petroleum asphalt via recyclable molten-salt method for superior lithium and sodium storage. *Carbon.* 122 (2017) 344-351.
133. Q.S. Zhao, H. Xie, H. Ning, J.L. Liu, H.R. Zhang, L.H. Wang, X.B. Wang, Y.L. Zhu, S.Y. Li, M.B. Wu. Intercalating petroleum asphalt into electrospun ZnO/Carbon nanofibers as enhanced free-standing anode for lithium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.* 737 (2018) 330-336.
134. Y. Matsumura, S. Wang, J. Mondori. Mechanism leading to irreversible capacity loss in Li ion rechargeable batteries. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2914-2918.

135. Y.H. Qu, M.M. Guo, F.Y. Zeng, C.W. Zou, C.L. Yuan, X.H. Zhang, Q. Li, H. Lu. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an anode material for high performance sodium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 337 (2019) 170-177.
136. X.W. Zhong, Y. Wu, S.F. Zeng, Y. Yu. Carbon and carbon hybrid materials as anodes for sodium-ion batteries. *Chem.-Asian J.* 13 (2018) 1248-1265.
137. L.Y. Suo, J.H. Zhu, X.Y. Shen, Y.Z. Wang, X. Han, Z.Q. Chen, Y. Li, Y.R. Liu, D. Wang, Y.W. Ma. Hard carbon spheres interconnected by carbon nanotubes as high-performance anodes for sodium-ion batteries. *Carbon*. 151 (2019) 1-9.
138. H.S. Hou, M.J. Jing, Z.D. Huang, Y.C. Yang, Y. Zhang, J. Chen, Z.B. Wu, X.B. Ji. One-dimensional rod-like Sb_2S_3 -based anode for high-performance sodium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 19362-19369.
139. D.Y.W. Yu, P.V. Prikhodchenko, C.W. Mason, S.K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich and A.G. Medvedev, O. Lev. High-capacity antimony sulphide nanoparticle-decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries. *Nat. Commun.* 4 (2013) 7.
140. Y.L. Zhou, Q. Wang, X.T. Zhu, F.Y. Jiang. Three-dimensional SnS decorated carbon nano-networks as anode materials for lithium and sodium ion batteries. *Nanomaterials*. 8 (2018) 9.
141. P. Xue, N.N. Wang, Y.X. Wang, Y.H. Zhang, Y.L. Liu, B. Tang, Z.C. Bai, S.X. Dou. Nanoconfined SnS in 3D interconnected macroporous carbon as durable anodes for lithium/sodium ion batteries. *Carbon*. 134 (2018) 222-231.
142. H.S. Hou and C.E. Banks and M.J. Jing and Y. Zhang, X.B. Ji. Carbon Quantum Dots and Their Derivative 3D Porous Carbon Frameworks for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Life. *Adv. Mater.* 27 (2015) 7861-7866.
143. Y.Y. Zhu and P. Nie and L.F. Shen and S.Y. Dong and Q. Sheng and H.S. Li and H.F. Luo, X.G. Zhang. High rate capability and superior cycle stability of a flower-like Sb_2S_3 anode for high-capacity sodium ion batteries. *Nanoscale*. 7 (2015) 3309-3315.
144. J.Y. Zhong, X.Z. Xiao, Y.W. Zhang, N. Zhang, M. Chen, X.L. Fan, L.X. Chen. Rational design of Sn-Sb-S composite with yolk-shell hydrangea-like structure as advanced anode material for sodium-ion batteries. *J. Alloy. Compd.* 793 (2019) 620-626.

145. M. Ignatova, N. Manolova, N. Markova, I. Rashkov. Electrospun non-woven nanofibrous hybrid mats based on chitosan and PLA for wound-dressing applications. *Macromol. Biosci.* 9 (2009) 102-111.