

**Centro de Investigación y de Estudios
Avanzados del Instituto Politécnico Nacional
Unidad Saltillo**

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

**“Síntesis de nanocompuestos de Sb_2S_3 / nanofibras de
carbono por los métodos SILAR y electrohilado”**

T E S I S

Presenta

Melani Guadalupe Ayala Sánchez

Para obtener el grado de
**MAESTRA EN CIENCIAS EN SUSTENTABILIDAD DE LOS
RECURSOS NATURALES Y ENERGÍA**

Directores de Tesis:

Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus

Dr. José Escorcía García

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada, por la cual fue posible la realización de este proyecto de investigación. Así como al apoyo recibido a través de los proyectos CB250632 y CB286160.

A Cinvestav Unidad Saltillo, por las facilidades proporcionadas en cuanto a infraestructura, equipos de caracterización y acceso a base de datos las cuales fueron herramientas indispensables para poder realizar este proyecto de investigación.

A mis asesores de Tesis, Dra. Ivonne Liliana Alonso Lemus y Dr. José Escorcía García por compartir sus conocimientos conmigo, por su paciencia y su disposición para ayudarme durante el desarrollo de este proyecto.

A los técnicos de microscopía quienes siempre están dispuestos a ayudar a Marta Elena Rivas Aguilar.

A mis compañeros de laboratorio por su ayuda en momentos de dudas y todos los momentos que pasamos mientras trabajábamos en nuestros proyectos de investigación a Luis, Melissa, Juan Carlos, Josué, Dra. Mara.

Y a todos los que influyeron en mi vida para la realización de esta tesis.

Dedico este trabajo a mi Dios

Fil. 4:13, Salm. 1:3, Is. 41:13

A mi mamá y a mis hermanas pues son los pilares de mi vida, gracias por su apoyo incondicional, por creer en mí y acompañarme de principio a fin en cada proceso de mi vida.

En especial lo dedico a mi abuelita Paula pues en su ejemplo a quedado forjado en mí un espíritu de persistir y levantarme de los momentos difíciles, en usted he visto reflejado lo que significa trabajo duro, honestidad, nobleza y fortaleza.

1 Cor. 13:13

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	1
2	ANTECEDENTES.....	3
2.1	Almacenamiento de energía eléctrica	3
2.2	Almacenamiento de energía eléctrica en BIS	4
2.2.1	Materiales utilizados en componentes en BIS	4
2.2.2	Cátodo.....	5
2.2.3	Aglutinante	6
2.2.4	Electrolitos y aditivos	6
2.2.5	Ánodos.....	7
2.2.6	Mecanismos de almacenamiento de Na ⁺	9
2.3	Nanocompósitos basados en NFC y Sb como materiales anódicos para BIS	11
2.4	Métodos para la síntesis de nanocompósitos	13
2.4.1	Electrohilado.....	13
2.4.2	Método sucesivo de adsorción y reacción de capa iónica (SILAR).....	15
3	OBJETIVOS.....	17
3.1	Objetivo general.....	17
3.2	Objetivos específicos	17
4	HIPÓTESIS	18
5	JUSTIFICACIÓN.....	18
6	METODOLOGÍA CIENTÍFICA	19
6.1	Materiales y reactivos químicos	19
6.2	Síntesis de las NFC	19
6.3	Síntesis de los nanocompósitos de Sb ₂ S ₃ /NFC.....	20
6.4	Caracterización fisicoquímica.....	20
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
7.1	Propiedades fisicoquímicas de las NFC.....	21
7.2	Propiedades fisicoquímicas de los nanocompósitos	29
8	CONCLUSIONES	39
9	PERSPECTIVAS A FUTURO	40
10	BIBIOGRAFÍA	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Descripción general del proceso de carga de una BIS.	4
Figura 2. Ilustración de un sistema de BIS (imagen editada de referencia [14])	5
Figura 3. Visualización del crecimiento de dendritas de NA. (imagen tomada y modificada de referencia [27])	7
Figura 4. Curva de descarga observada experimentalmente. El código de color representa cualitativamente diferentes procesos durante la descarga: adsorción en sitios de superficie (negro), relleno de defectos en capas gráficas (amarillo), relleno de las capas (rojo) y adsorción en nanoporos (azul claro). El recuadro representa esquemáticamente estos procesos en la escala atómica, utilizando el código de color correspondiente para los átomos respectivos. (figura tomada de referencia [51])	10
Figura 5. Sistema de electrohilado polimérico	14
Figura 7. Representación esquemática del proceso de SILAR (imagen modificada de referencia [80])	17
Figura 8. Etapas del proceso de obtención de NFC. a) NFC después de electrohilado, b) NFC estabilizadas a 250 °C y c) NFC carbonizadas.....	21
Figura 9. Micrografías de feSEM de las muestras. a) NFC8, b) NFC9 y c) NFC10.	22
Figura 10. Histogramas de los diámetros de las NFC8, NFC9 Y NFC10.....	23
Figura 11. Patrones de DRX de las muestras NFC8, NFC9 Y NFC10.....	24
Figura 12. Espectros Raman deconvolucionados de las muestras NFC8, NFC9 Y NFC10.	25
Figura 13. a) isotermas de adsorción/desorción de N ₂ , b) distribución de tamaño de poro calculado por el método BJH.	27
Figura 15. Mapeo elemental de las NFC8, NFC9 Y NFC10.	28
Figura 16. Compósitos de Sb ₂ S ₃ /NFC a diferentes ciclos SILAR. 5 ciclos: a) Sb ₂ S ₃ /NFC8 C, b) Sb ₂ S ₃ /NFC9 C, c) Sb ₂ S ₃ /NFC10 C; y 10 CICLOS: d) Sb ₂ S ₃ /NFC8 D, e) Sb ₂ S ₃ /NFC9 D, f) Sb ₂ S ₃ /NFC10 D.	30
Figura 17. Picos XPS deconvolucionados de N 1s de las muestras a) Sb ₂ S ₃ /NFC8 D, b) Sb ₂ S ₃ /NFC9 D y c) Sb ₂ S ₃ /NFC10 D.....	32

Figura 18. Espectros xps deconvolucionados de Sb 3d y S 2p de los nanocompuestos a) Sb ₂ S ₃ /NFC8 D, b) Sb ₂ S ₃ /NFC9 D y c) Sb ₂ S ₃ /NFC10 D.....	33
Figura 19. Imagen HRTEM del Sb ₂ S ₃	35
Figura 20. Mapeo elemental del nanocompuesto de Sb ₂ S ₃ /NFC10 D.	36

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de proceso para electrohilado (tabla tomada de referencia [72]).....	13
Tabla 2. Parámetros de superficie de las NFC.....	27
Tabla 3. Porcentaje atómico de los elementos presentes en los nanocompuestos.	31
Tabla 4. Porcentaje atómico relativo de las especies de nitrógeno identificadas en los tres nanocompuestos.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
Tabla 5. Porcentaje atómico relativo de las especies identificadas del Sb 3d de los tres nanocompuestos.	34
Tabla 6. Porcentaje atómico relativo de las especies identificadas del S 2p de los tres nanocompuestos.	34
Tabla 7. % en peso y capacidades específicas teóricas calculadas de los tres nanocompuestos.	37

RESUMEN

Las baterías de ion sodio (BIS) son consideradas una alternativa prometedora de bajo costo a las baterías de ion litio (BIL). Esto se debe a la abundancia natural del sodio (Na) en la corteza terrestre que es superior al litio (Li). Ambos sistemas almacenan energía eléctrica mediante los mismos mecanismos electroquímicos. Sin embargo, presentan algunas diferencias, entre éstas la más importante es el tamaño del radio iónico del Na^+ (1.02 Å) el cual es mayor al Li^+ (0.76 Å). Esto ha dificultado encontrar materiales huéspedes apropiados para su almacenamiento.

Los materiales con mayores capacidades específicas teóricas, como es el caso del antimonio (Sb), experimentan un gran cambio de volumen durante los ciclos de carga- descarga, lo que lleva a la rápida degradación de la capacidad específica como consecuencia de la pulverización de los electrodos.

Para resolver este problema se han empleado diferentes materiales nanoestructurados de carbono que funcionen como soportes mecánicos y materiales electroactivos, tales como nanotubos, nanofibras, nanohojas etc.

En el presente trabajo se sintetizó un nanocompósito constituido por un recubrimiento de sulfuro de antimonio depositado sobre nanofibras de carbono ($\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC}$), por los métodos de electrohilado y SILAR, los cuales son considerados como métodos sustentables que se pueden llevar a escala industrial.

Las NFC fueron sintetizadas por electrohilado y posteriormente fueron carbonizadas a diferentes temperaturas (800, 900 y 1000 °C). La caracterización fisicoquímica demostró que al aumentar la temperatura de carbonización las propiedades texturales y estructurales cambiaron significativamente.

Finalmente, las NFC fueron utilizadas como sustratos para ser decoradas con el Sb_2S_3 por el método de SILAR y así formar el nanocompósito deseado. En la caracterización fisicoquímica de éste, se puede observar que el Sb_2S_3 fue depositado homogéneamente sobre las NFC, las cuales mostraron características fisicoquímicas ideales para su utilización como material anódico para BIS.

ABSTRACT

Sodium ion batteries (SIB) are considered a promising low-cost alternative to lithium ion batteries (LIB). This is due to the natural abundance of sodium (Na) in the earth that is higher than lithium (Li). Both systems store electrical energy through the same electrochemical mechanisms. However, they present some differences, among the most important being that size of the ionic radius of Na^+ (1.02 Å) which is greater than Li^+ (0.76 Å). This has made it difficult to find host materials for storage.

Materials with higher theoretical specific capacities, such as antimony (Sb), undergo a large volume change during charge-discharge cycles, leading to rapid degradation of specific capacity as a result of pulverization the electrodes.

To solve this problem, different carbon nanostructured materials have been used that function as mechanical supports and electroactive materials, such as nanotubes, nanofibers, nanoblades, etc.

In the present work, a nanocomposite consisting of an antimony sulfide coating deposited on carbon nanofibers ($\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CNF}$) was synthesized, using electrospinning and SILAR methods, which are considered sustainable methods that can be carried out on an industrial scale.

The CNF were synthesized by electrospinning and were subsequently carbonized at different temperatures (800, 900 and 1000 °C). The physicochemical characterization showed that with increasing carbonization temperature the textural and structural properties changed significantly.

Finally, the CNF were used as a substrate to be decorated with Sb_2S_3 by the SILAR method and thus form the desired nanocomposite. In its physicochemical characterization, it can be seen that Sb_2S_3 was deposited homogeneously on the CNFs, which showed ideal physicochemical characteristics for its use of anode material for SIB.

1. INTRODUCCIÓN

Como resultado del incremento en la demanda global de energía, aunado al creciente impacto ambiental provocado por las actividades antropogénicas, se ha impulsado el desarrollo de tecnologías limpias y sustentables. Por lo tanto, existe una tendencia mundial para promover el uso de fuentes de energía renovable (FER), entre las cuales se encuentran principalmente la energía solar, eólica e hidroeléctrica. Sin embargo, su naturaleza intermitente y difusa representan un desafío para satisfacer la demanda energética futura [1]. En este sentido, el almacenamiento de energía eléctrica (AEE) resulta ser fundamental para que la energía eléctrica producida a partir de las FER sea eficiente.

Actualmente, las baterías recargables son la principal alternativa para el AEE, sin embargo, para que su uso pueda extenderse se requiere de la optimización de su costo, vida útil, seguridad durante la operación, reducción del impacto ambiental y aumento en la densidad de energía y potencia. Todos estos aspectos implican retos desafiantes en el diseño de los materiales empleados en su construcción.

Las baterías de ion sodio (BIS) son una alternativa atractiva debido principalmente a la abundancia del sodio (Na) en la tierra (23 600 ppm) [2], también a que los componentes y el mecanismo de almacenamiento de estas baterías es similar a las tecnologías utilizadas actualmente; éstas son las baterías ion litio (BIL) [3].

En este trabajo se presenta la síntesis de nanocompuesto de Sb_2S_3 /nanofibras de carbono con propiedades óptimas para su posterior evaluación como ánodos de BIS. Las nanofibras de carbono (NFC) fueron sintetizadas por el método de electrohilado, las cuales posteriormente fueron utilizadas como sustrato y soporte mecánico para un recubrimiento del calcogenuro de Sb_2S_3 mediante el método sucesivo de adsorción y reacción de capa iónica (SILAR, por sus siglas en inglés).

El presente trabajo consta de ocho secciones, la primera parte trata de una revisión bibliográfica de las BIS, su situación actual y los principales desafíos que presentan. Posteriormente se menciona el alcance del presente trabajo a través del objetivo general y los objetivos específicos. Las secciones posteriores describen los detalles del diseño

experimental y las técnicas de caracterización empleadas (sección 5). Los resultados se presentan en la sección 6, donde se llevó a cabo un análisis del efecto sobre las propiedades fisicoquímicas al variar parámetros tales como la temperatura de calcinación durante la obtención de las NFC y el número de ciclos y tiempo de inmersión durante la síntesis de los nanocompuestos por el método de SILAR. Finalmente, en la sección 8 se presentan las conclusiones más relevantes de este trabajo.

2 ANTECEDENTES

2.1 Almacenamiento de energía eléctrica

Existen diferentes tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica las cuales se clasifican en eléctrica, mecánica, química y electroquímica. [4]. Entre éstas, el almacenamiento de energía electroquímica, particularmente las baterías, han captado más interés debido a que facilitarían su integración con las fuentes de energía renovables [5].

Las baterías son dispositivos que transforman la energía química en energía eléctrica a partir de reacciones de reducción-oxidación (redox). Cada batería está compuesta de dos electrodos, es decir, el cátodo (con carga positiva) donde tienen lugar las reacciones de reducción y el ánodo (con carga negativa) donde tienen lugar las reacciones de oxidación. Éstos se encuentran sumergidos en un electrolito y están separados por un material aislante, que permite la difusión de iones a través del electrolito y evita el contacto entre los electrodos. Al conectarse la batería a un circuito externo se produce un flujo de electrones, del ánodo hacia el cátodo durante la descarga y durante la carga tiene lugar el proceso inverso.

Las baterías se clasifican en primarias (desechables) y secundarias (recargables) [6]. En las baterías primarias las reacciones químicas no son reversibles y los materiales activos no pueden recuperarse a su forma inicial, por lo que estas baterías no pueden recargarse. En las baterías secundarias, las reacciones electroquímicas son electroquímicamente reversibles. Después de ser descargadas, pueden regresar a su estado original aplicando una corriente eléctrica que fluye en la dirección opuesta de cuando la celda fue descargada.

Existen varias tecnologías de baterías recargables, de las cuales solo cuatro lideran actualmente el mercado mundial: plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel-hidruro metálico y ion Li [7, 8]. Las baterías están sujetas a limitaciones económicas y operativas, ya que son sistemas degradables con una vida útil limitada. Pocas de éstas son competitivas en cuanto a precios y requieren una gran inversión inicial de capital. Esto está relacionado al tipo de material del que están hechas y a la capacidad específica que pueden entregar [9].

Las BIL han sido las más comercializadas y estudiadas en los últimos 30 años, debido a su alta capacidad específica ($\sim 372 \text{ mAh g}^{-1}$) [10], estabilidad y ciclabilidad [11]. Sin embargo,

la abundancia natural del Li en la tierra no será suficiente para abastecer la demanda energética futura, por lo que se estudian otras alternativas como son las BIS.

2.2 Almacenamiento de energía eléctrica en BIS

Las BIS se consideran una alternativa prometedora a las BIL. Como se mencionó, el sodio (Na) es el cuarto elemento más abundante en la tierra. Se calcula que su abundancia en la corteza terrestre es 26 300 ppm [12], mientras que la del Li es de tan solo 20 ppm [2].

Los componentes y el mecanismo de almacenamiento eléctrico de las BIS y BIL son básicamente los mismos. Sin embargo, hay algunas diferencias entre estos sistemas. El radio iónico del Na^+ (1.02 Å) es más grande en comparación con el Li^+ (0.76 Å), lo que dificulta encontrar materiales huéspedes apropiados para el almacenamiento de Na^+ . Éste también es más pesado que el Li^+ (23 g mol⁻¹ en comparación con 6.9 g mol⁻¹) y tiene un potencial estándar más positivo (-2.71 V vs. SHE) que el del Li (-3.02 V vs SHE) [2].

En la Figura 1, se muestra un esquema del principio de funcionamiento de una BIS. En el proceso de carga, los Na^+ viajan del cátodo hacia el ánodo a través del electrolito, mientras que los electrones (e^-) viajan a través de un circuito externo. Durante la descarga se lleva a cabo el proceso inverso.

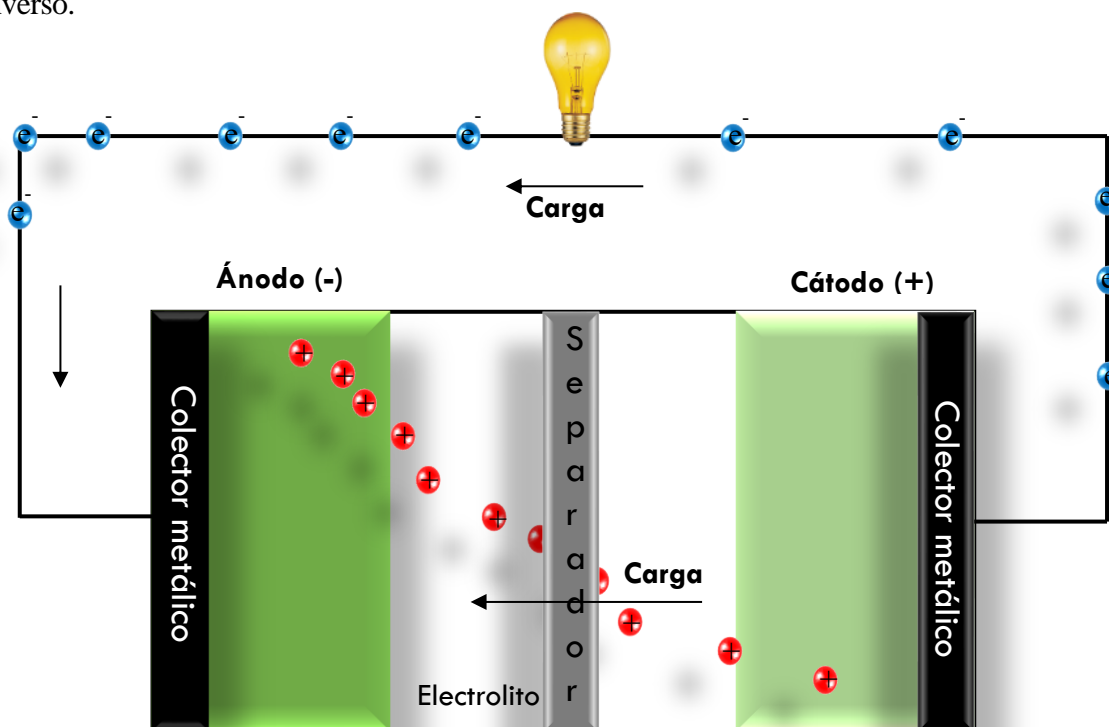


Figura 1. Descripción general del proceso de carga de una BIS.

En esta sección se mencionan los materiales que más recientemente se han evaluado en los diferentes componentes de las BIS, con especial énfasis en los materiales para ánodo, ya que son los que mayor reto representan. En la Figura 2 se puede observar una representación esquemática de algunos de los componentes que están hechos de diversos materiales que se usan en BIS [14][13].

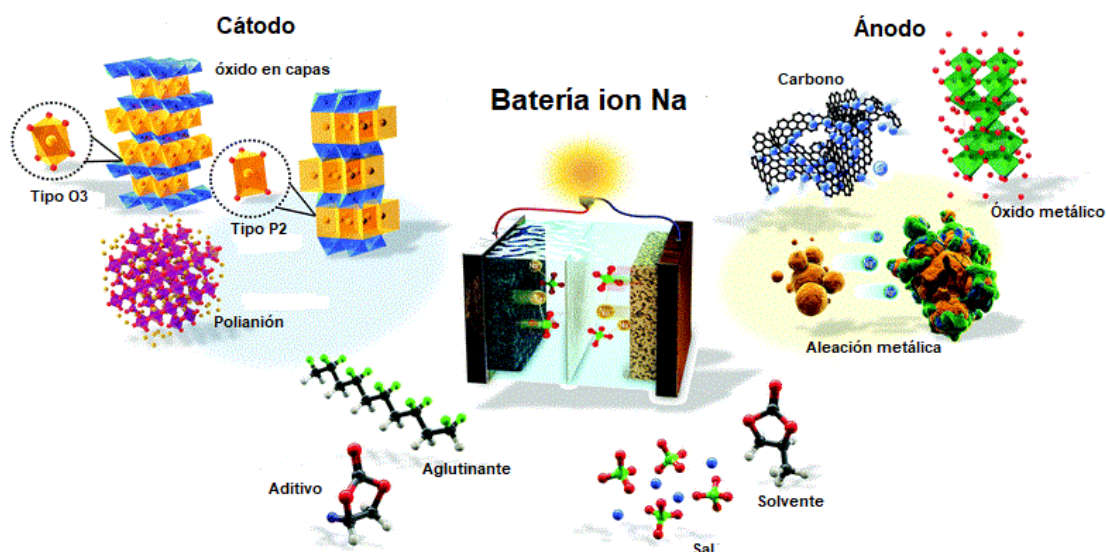


Figura 2. Ilustración de un sistema de BIS (Imagen editada de referencia [14])

2.2.2 *Cátodo*

Estos componentes son preparados con materiales que idealmente deben ser altamente reversibles, permitiendo la intercalación-desintercalación de los Na^+ en la estructura. Se clasifican principalmente en óxidos de metales de transición diseminados, $\text{Na}_{1-x}\text{MO}_2$ (M: metal de transición, i.e. $\text{NaMn}_{2/3}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_2$) [14] cuyos grupos principales son, tipo O3 y P2 [15]; y óxidos de metales de transición en capas A_xMO_2 (A: metal alcalino y M: metal de transición, por ejemplo NaCoO_2) [16]. Por otra parte, los fosfatos y fluorofosfatos basados en vanadio (V) tienen estructuras de túnel en las que los Na^+ zigzaguean para transportarse a través de la red cristalina, lo que deriva en una cinética lenta [17]. Los compuestos polianiónicos destacan como materiales catódicos de alto voltaje. La fórmula de estos compuestos se puede expresar como $\text{Na}_x\text{M}(\text{XO}_4)_3$, (M: V, Ti, Fe, Tr, Al o Nb, etc; X: P o S, x: 0-4, por ejemplo $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2$) [18].

2.2.3 *Aglutinante*

El aglutinante es utilizado en materiales activos en forma de polvo. En materiales anódicos, el rendimiento del almacenamiento del Na^+ se ve afectado por el uso de un aglutinante apropiado, ya que éste es necesario para estabilizar la superficie del electrodo y evitar su distorsión durante el proceso de sodiación-desodiación. El fluoruro de polivinilideno (PVDF) es el aglutinante más utilizado para BIS debido a su buena estabilidad electroquímica y capacidad de unión. Sin embargo, presenta los inconvenientes de alto costo y un problema ambiental [19]. Recientemente, se han introducido aglutinantes alternativos solubles en agua, como carboximetilcelulosa de sodio (Na-CMC), poli (ácido acrílico) (PAA) y alginato de sodio (Na-Alg) [20].

2.2.4 *Electrolitos y aditivos*

Los electrolitos son importantes para promover un desempeño electroquímico adecuado en las BIS. Las que deben tener son: estabilidad química, electroquímica y térmica, también ser iónicamente conductores, aislantes eléctricos, de baja toxicidad y bajo costo de producción[21].

Entre los diferentes tipos de electrolitos (acuosos, sólidos, orgánicos y líquidos iónicos), los electrolitos orgánicos son más prometedores debido a su alta conductividad iónica, amplia ventana de potencial y buen rendimiento electroquímico [22]. Las formulaciones de electrolitos más comunes para BIS son perclorato de sodio (NaClO_4) y hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6) [23].

La interfaz de electrolito-sólido (IES), permite mejorar el rendimiento electroquímico debido a su conducción iónica y aislamiento eléctrico. Una de las formas más efectivas para mejorar sus propiedades es mediante la adición de aditivos, algunos de los más estudiados son: carbonato de fluoroetileno (CFE) y carbonato de vinilideno (CV). La IES modificada por el CFE resulta en una vida útil más larga y una mayor reversibilidad de los electrodos de inserción de Na^+ [24].

2.2.5 Ánodos

El Na metálico no puede ser utilizado como ánodo en BIS debido a la formación de dendritas, alta reactividad con el electrolito y bajo punto de fusión (97.7 °C) [25]. Mismos que representan problemas de seguridad durante su operación. Por lo tanto, se investigan otros materiales que sean apropiados para ser utilizados como materiales anódicos[26] .

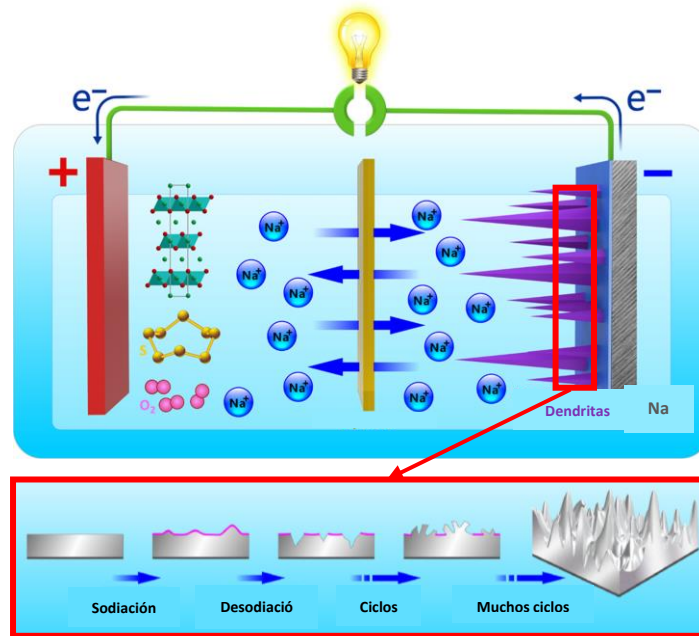


Figura 3. Visualización del crecimiento de dendritas de Na. (imagen tomada y modificada de referencia [27])

Los materiales de carbono con alótropos de grafeno, grafito y carbono amorfo han sido ampliamente estudiados debido a su estabilidad, abundancia y bajo costo [27].

Estos materiales se dividen en grafiticos y no grafiticos. Los carbonos no grafiticos se pueden dividir en dos subcategorías conocidas como *carbono suave* y *carbono duro* de acuerdo con su diferente comportamiento de grafitización durante el tratamiento térmico. El *carbono suave* es grafitizable ya que la reticulación entre las capas de carbono es débil y lo suficientemente móvil como para desarrollar la estructura de grafito en el proceso de tratamiento térmico. Mientras que el *carbono duro* no es grafitizable ya que las capas de carbono están inmovilizadas por reticulación [28].

El grafito no es adecuado para sistemas a base de Na ya que, debido al gran tamaño iónico del Na^+ , dificulta su inserción en las capas del grafito d (0.36-0.40 nm) [29, 30].

Por lo tanto, el *carbón duro* es el más adecuado para ser empleado como material anódico. Dicho material poseen sitios de borde/ vacancias, mayor espacio entre las capas y poros que permiten la interacción con el Na^+ , logrando una capacidad específica de 300 mAh g^{-1} [31]. Los nanomateriales de carbono como nanofibras, nanohojas, nanotubos, nanoesferas y carbonos mesoporosos se han estudiado para dicha aplicación [32], mostrando capacidades de 220 mAh g^{-1} y 271 mAh g^{-1} [33, 34].

Por otra parte, los materiales a base de titanio (Ti) han sido ampliamente estudiados por su estabilidad estructural, son fáciles de sintetizar, tienen alta capacidad específica (355 mAh g^{-1}) [35] y bajo costo. Los óxidos de Ti en sus diferentes fases (rutilo, brookita, anatasa y bronce) [36] y titanatos de sodio se han estudiado como materiales anódicos prometedores [37].

Los elementos de los grupos IVA y VA como Sb (antimonio) y Sn (estaño) tienen capacidades específicas teóricas muy elevadas, por ejemplo, el $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ (847 mAh g^{-1}) y Na_3Sb (660 mAh g^{-1}). El Fósforo (P) puede entregar una capacidad específica teórica de hasta 2596 mAh g^{-1} . Otros elementos como el Silicio (Si), Bismuto (Bi) y Germanio (Ge) también almacenan Na^+ mediante el mecanismo de aleación y son considerados como potenciales materiales para ánodos de BIS [38, 39]. Los mecanismos de almacenamiento de Na^+ se abordan en mayor detalle en la siguiente sección.

Los óxidos (1127 mAh g^{-1}), sulfuros (730 mA h g^{-1}) y fosfuros (2596 mA h g^{-1}) muestran capacidades específicas prometedoras [40-42]. No obstante, éstos y los materiales mencionados en el párrafo anterior almacenan el Na^+ mediante los mecanismos de aleación y conversión. Las principales problemáticas que presentan éstos son la expansión de volumen y la pulverización de los electrodos en el proceso de carga-descarga, que son las principales barreras para la aplicación práctica [43, 44].

2.2.6 Mecanismos de almacenamiento de Na⁺

En la literatura se encuentran reportados tres mecanismos de almacenamiento de Na⁺ que ocurren durante los procesos de sodiación y desodiación en los electrodos. Estos se clasifican en: intercalación, aleación y conversión.

Los materiales base carbono suelen almacenar Na⁺ mediante el mecanismo de intercalación. Como se mencionó anteriormente, el grafito no es adecuado para la intercalación de Na⁺, ya que la entalpía de formación de los compuestos de intercalación de grafito con Na (NaC₆ y NaC₈) es positiva (+20.8 y +19.9 kJ mol⁻¹) respectivamente [45].

Por lo tanto, el *carbón duro* es un material anódico adecuado, ya que está compuesto de láminas de grafeno desalineadas con abundantes nanoporos y defectos [46]. Se ha demostrado que esta estructura puede almacenar cantidades significativas de Na⁺, logrando una capacidad específica de hasta 300 mAh g⁻¹ [47].

Se han reportado varios estudios sobre el mecanismo de almacenamiento del Na⁺ en el *carbón duro*, en los que existen algunas discrepancias [47-49]. Sin embargo, M. Anji Reddy *et al.* realizaron un estudio teórico y experimental que proporciona información detallada sobre el proceso de inserción del Na⁺ en este tipo de carbono. En dicho estudio se concluye que la inserción del Na⁺ en el *carbón duro* ocurre esencialmente en cuatro etapas diferentes: adsorción en sitios de superficie reactivos, inserción en sitios de defectos entre las capas, llenado de las capas y finalmente agrupación en nanoporos [50]. Esto se puede apreciar con mayor claridad en la Figura 4.

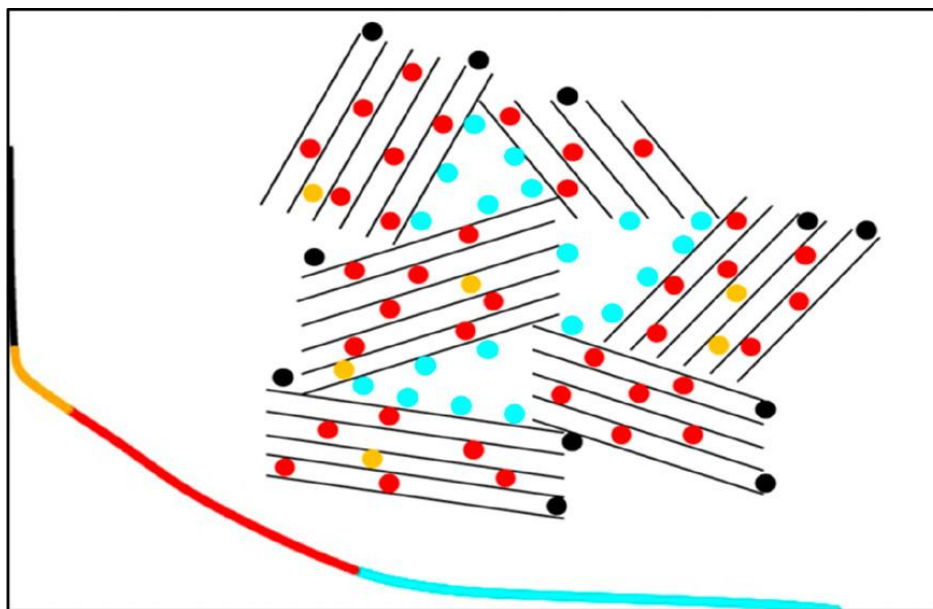


Figura 4. Curva de descarga observada experimentalmente de una BIS. El código de color representa diferentes procesos durante la descarga: adsorción en sitios de superficie (negro), relleno de defectos en capas gráficas (amarillo), relleno de las capas (rojo) y adsorción en nanoporos (azul claro) (Figura tomada de referencia [51])

Los compuestos que contienen elementos como Sn, Sb, Bi, Si, Ge y P, suelen formar aleaciones con el Na^+ durante la sodiación-desodiación dando lugar a mecanismos de reacción de aleación.

La reacción general para este mecanismo de almacenamiento es la siguiente:



Donde M: Sn, Sb, Bi, Si, Ge y P, n es el número de electrones transferidos y Na_nM es una aleación binaria. Un mayor número de electrones transferidos depende del estado de valencia de los elementos involucrados en la reacción, lo que a su vez se refleja en una mayor capacidad específica [51]. Estos materiales poseen elevadas capacidades ($300\text{-}2000 \text{ mAh g}^{-1}$), debido a que un solo átomo se puede aliar con múltiples átomos de Na [52].

A diferencia de las reacciones de intercalación o de aleación, donde los átomos metálicos se transportan de forma reversible dentro y fuera de la red del huésped, las reacciones de conversión implican la transformación química de una o más de las especies atómicas en la

red del huésped para formar un nuevo compuesto [53]. El mecanismo de reacción de conversión se muestra en la siguiente ecuación:



Donde, M es un metal de transición, $(b/c) A$ es un compuesto de N y es X un no metal como F, O, P, N, S, H.

Este tipo de reacciones muestran capacidades específicas mayores ($584\text{-}2596 \text{ mAh g}^{-1}$) [54] en comparación con las reacciones de intercalación y aleación, debido a que el metal de transición se reduce completamente al estado metálico. Por otro lado, las reacciones de conversión generalmente experimentan grandes capacidades irreversibles durante el primer ciclo, por lo general, las eficiencias coulombicas están por debajo del 75%. [55].

Un gran desafío para las reacciones de aleación y conversión es evitar el cambio de volumen que ocurre durante los ciclos de carga-descarga que conducen a la degradación mecánica del electrodo y, por lo tanto a un corto ciclo de vida [56].

Las estrategias para mejorar el rendimiento de los ánodos de aleación y conversión se centran en la fabricación de nanoestructuras que funcionen como soportes mecánicos, la utilización de aglutinantes y electrolitos adecuados [57, 58].

2.3 Nanocompuestos basados en NFC y Sb como materiales anódicos para BIS

En particular, las NFC han mostrado resultados prometedores para mejorar la capacidad específica y la estabilidad de las BIS cuando se usan como materiales anódicos debido a su corta distancia de difusión de iones, buena conductividad eléctrica y excelente tolerancia al estrés mecánico [59].

Las NFC pertenecen a una clase de materiales carbonosos unidimensionales (1D). Éstas se pueden obtener mediante varias técnicas: por plantilla, deposición química de vapor, autoensamblaje y electrohilado [60, 61].

Además, se han utilizado diferentes precursores para su obtención como poliacrilonitrilo (PAN), fluoruro de polivinilideno (PVDF), polivinilpirrolidona (PVP), polimetilmetacrilato (PMMA), acetato de polivinilo (PVA), brea, lignina [62], logrando capacidades específicas desde 266 mAh g^{-1} hasta 310 mAh g^{-1} [59, 63].

Los materiales a base de Sb presentan capacidades específicas teóricas elevadas al ser evaluados como materiales anódicos para BIS, tales como el Sb metálico (660 mAh g⁻¹), el óxido de antimonio (Sb₂O₃, 1109 mAh g⁻¹), el tetraóxido de antimonio (Sb₂O₄, 1227 mAh g⁻¹) y el sulfuro de antimonio (Sb₂S₃, 946 mAh g⁻¹) [64]. Pero todos éstos experimentan grandes cambios de volumen y agregación de nanopartículas durante los ciclos de carga-descarga. Para solucionar esto, se han preparado diversos compósitos de Sb-C (i.e. NFC), donde las NFC actúan como soportes estructurales, estabilizadores de partículas, agentes conductores y materiales electroactivos [65].

El Sb₂S₃ es un material anisotrópico con una estructura en capas, y tiene una fuerte tendencia a crecer a lo largo de la dirección [001], formando morfologías similares a alambres/varillas [66].

Este tiene varias ventajas sobre el Sb metálico u otros compuestos basados en Sb tales como una mayor densidad de energía gravimétrica, mayor reversibilidad, un menor cambio de volumen y una mayor ciclabilidad. Teóricamente, el Sb₂S₃ puede experimentar reacción de conversión y formación de aleaciones con Na, como se describe en las ecuaciones 3 y 4 [67].

Reacción de conversión:



Reacción de aleación:



Se han publicado diferentes métodos para sintetizar materiales anódicos compuestos basados en Sb y NFC con diversas morfologías y estructuras en la micro y nano escala. Entre éstos se encuentran los métodos hidrotérmicos/solvotérmico, reemplazo galvánico, molienda mecánica de alta energía, sinterización y tratamiento térmico, electrodeposición, reducción química de la solución, pulverización catódica de magnetrón, electrohilado, coprecipitación y deposición química de vapor (CVD)[67-70].

Sin embargo, muchos de estos métodos requieren de grandes cantidades de energía para sintetizar estos materiales.

2.4 Métodos para la síntesis de nanocompuestos

2.4.1 Electrohilado

El electrohilado es una técnica simple para la síntesis de nanofibras. Se ha utilizado para generar fibras en un proceso continuo, a gran escala, con morfología bien definida (estructura porosa, hueca, núcleo-coraza o jerárquica) y con composición controlable. Es una técnica versátil, rentable y viable en la industria [65]. Se han preparado varios tipos de NFC utilizando diferentes precursores de polímeros, que incluyen poli vinilalcohol (PVA), PAN, PVP y óxido de polietileno (PEO). Mediante la carbonización de las nanofibras poliméricas (NFP) en una atmósfera inerte, las NFC se pueden preparar con estructuras modificadas ajustando las soluciones precursoras y los parámetros de electrohilado [71]. Los parámetros de procesamiento que afectan el proceso de electrohilado se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de proceso para electrohilado (Tabla tomada de referencia [72]).

Parámetros de la solución	Parámetros de proceso	Condiciones ambientales
Concentración	Potencial electrostático	Temperatura
Viscosidad	Campo de fuerza eléctrica	Humedad
Tensión superficial	Forma del campo electrostático	Flujo de atmósfera local
Conductividad	Distancia de trabajo	Composición atmosférica
Constante dieléctrica	Velocidad de flujo polimérico	Presión
Volatilidad solvente	Diámetro del orificio de la aguja	

En general, el principio básico del electrohilado se basa en el alargamiento uniaxial de una solución viscosa de polímero precursor. La configuración convencional del equipo de electrohilado se compone principalmente de: una fuente de alimentación de alto voltaje, una

jeringa con una aguja metálica, una bomba y un colector conectado a tierra (placa de metal) [73]. El diagrama de un sistema de electrohilado se muestra en la Figura 5.

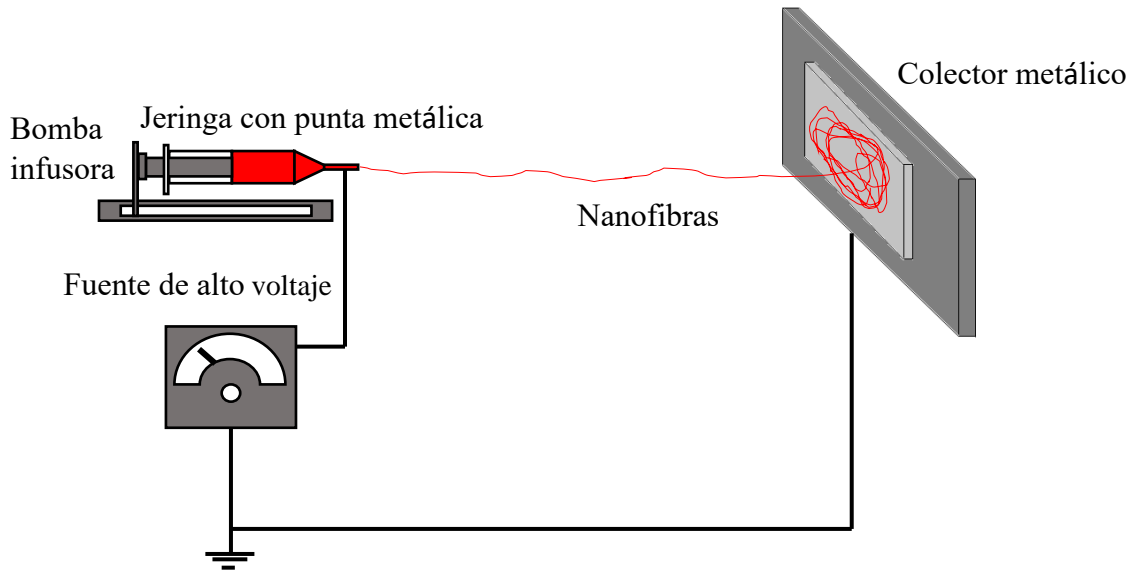


Figura 5. Sistema de electrohilado polimérico

Para la obtención de las NFC a gran escala se ha empleado el electrohilado de múltiples agujas, el cual se basa en el método tradicional de electrohilado de una sola aguja, pero utiliza una combinación de múltiples agujas que están dispuestas de acuerdo con un conjunto de reglas específicas. El objetivo de esto es aumentar el número de chorros de polímero formados al aumentar el número de agujas, lo que aumenta el rendimiento de las NFC [74]. Se han desarrollado varios equipos con diferentes configuraciones y para diferentes aplicaciones gracias a su versatilidad, ahorro de energía e implementación a escala industrial [75-78].

En la Figura 6 se observa una configuración de un sistema de electrohilado de múltiples agujas (3 agujas).

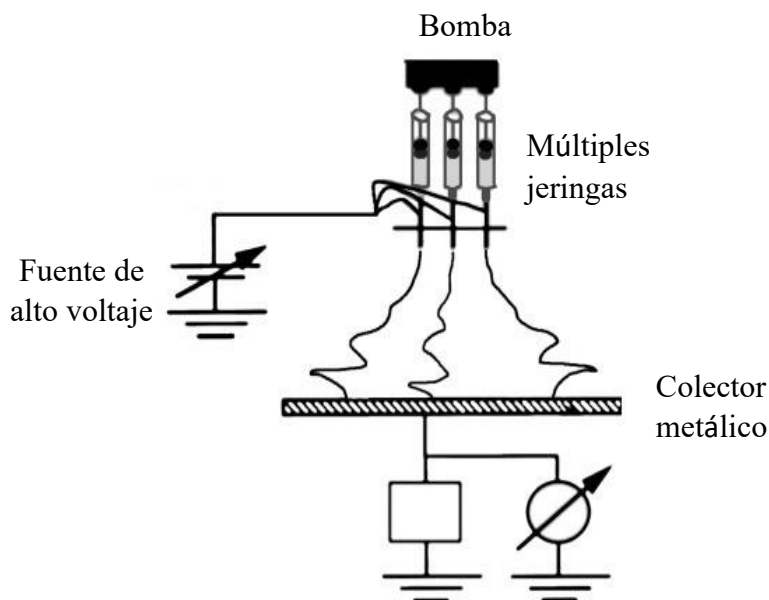


Figura 6. Esquema del electrohilado de tres agujas con disposición lineal. (imagen tomada de referencia [72])

2.4.2 Método sucesivo de adsorción y reacción de capa iónica (SILAR)

Se basa principalmente en la adsorción y reacción de iones (i.e. Sb, S, etc.) disueltos en una solución precursora y realizando el enjuague entre cada inmersión con agua desionizada para evitar una precipitación homogénea en la solución. Comúnmente SILAR es empleado para crecer nanopartículas o recubrimientos muy delgados sobre un sustrato, lo cual depende directamente del tiempo de inmersión, la concentración de las soluciones de compuestos iónicos y el número de inmersiones.

El mecanismo de crecimiento del recubrimiento implica cuatro pasos:

- 1.- Adsorción de los cationes, por inmersión del sustrato en una solución precursora de cationes.
- 2.-Enjuague del exceso de solución catiónica no adherida al sustrato empleando agua desionizada.
- 3.- Reacción de los cationes pre-adsorbidos con los aniones presentes en la solución precursora de aniones tras la inmersión del sustrato.

4.- Enjuague con agua desionizada.

Los factores que afectan los fenómenos de crecimiento de la película para obtener un recubrimiento de buena calidad son: la calidad de las soluciones precursoras, valores de pH, concentraciones de las soluciones, enjuagues individuales y tiempos de inmersión. Además, se ha demostrado que el acomplejante y el pretratamiento del sustrato afectan el crecimiento de SILAR [79].

Se han utilizado sistemas manuales, electroneumáticos y automatizados para realizar estas operaciones en el método SILAR. A pesar de su simplicidad, tiene una serie de ventajas: Es económico, simple y conveniente para la deposición de grandes áreas. Se puede usar una variedad de sustratos como: aislantes, semiconductores, metales y sustratos sensibles a la temperatura (como el poliéster), ya que la deposición se realiza a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Como proceso de baja temperatura, también evita la oxidación y corrosión del sustrato. [80].

A diferencia del CVD, el SILAR no requiere equipos costosos y sofisticados, sustratos de alta calidad, ni requieren vacío en ninguna etapa, lo cual es una gran ventaja para aplicaciones industriales. La velocidad de deposición y el grosor de la película se pueden controlar fácilmente en un amplio rango cambiando los ciclos de deposición, a diferencia de los métodos de alta potencia, como la pulverización de magnetron por radiofrecuencia (PMRF). No causa sobrecalentamiento local que puede ser perjudicial para los materiales que se depositarán. Ha sido empleado para la deposición de calcogenuros metálicos [81].

En la Figura 7 se muestra el principio de funcionamiento del método SILAR. [82].

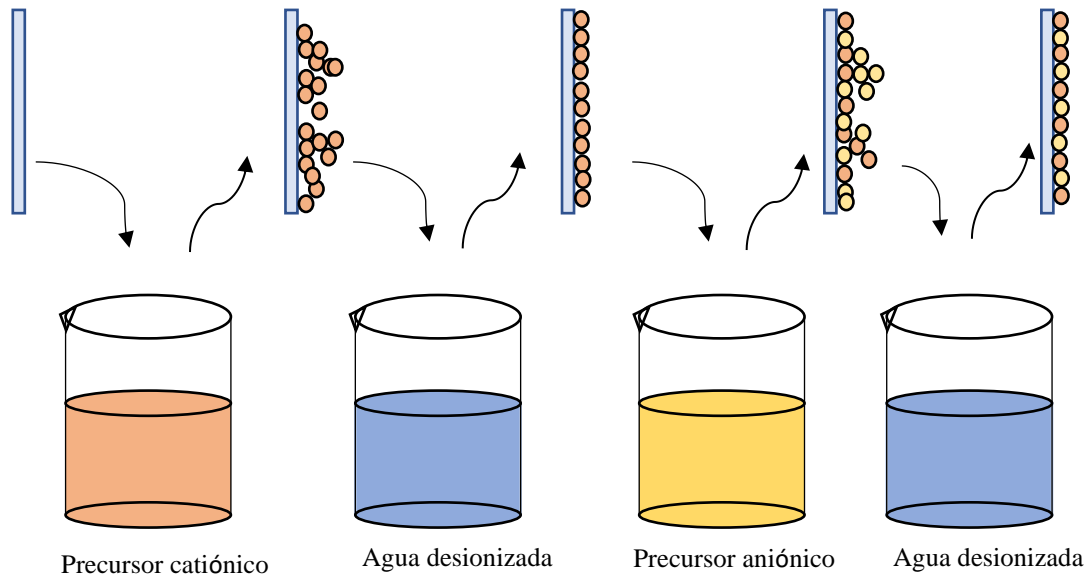


Figura 7. Representación esquemática del proceso de SILAR (imagen modificada de referencia [80])

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Desarrollar nanocompuestos de Sb_2S_3/NFC por medio de los métodos electrohilado y SILAR con características fisicoquímicas para su aplicación como ánodo en BIS.

3.2 Objetivos específicos

- Obtener NFC con alta área superficial y químicamente estables por la técnica de electrohilado para ser empleados como sustratos.
- Determinar el efecto del número de ciclos del método SILAR sobre las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de Sb_2S_3 soportadas en las NFC para formar nanocompuesto del tipo Sb_2S_3/NFC .
- Hacer una estimación teórica de la capacidad específica de los nanocompuestos del tipo Sb_2S_3/NFC . con base a sus propiedades estructurales, morfológicas y químicas.

4 HIPÓTESIS

Al emplear los métodos de electrohilado y SILAR para la obtención de nanocompuestos de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC}$, se podrán obtener materiales con propiedades adecuadas para ánodos de BIS.

.

5 JUSTIFICACIÓN

Los efectos del calentamiento global se hacen cada día más evidentes, por lo tanto, para minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero se requiere una transición hacia el uso de fuentes de energías renovables. No obstante, su naturaleza intermitente y difusa impiden una transición total. Para solucionar este problema se requieren de sistemas eficientes de almacenamiento de energía eléctrica.

En la actualidad las BIL lideran el mercado, debido a que almacenan mucha más energía por unidad de peso o volumen en comparación con otros sistemas de baterías recargables. Sin embargo, la abundancia del Li en la tierra no será suficiente para abastecer el aumento en la demanda mundial de energía. Por lo tanto, se buscan alternativas que puedan sustituirlo. El Na tiene características químicas similares al Li (ambos son metales alcalinos con misma valencia, estructura cristalina etc), es el cuarto elemento más abundante en la tierra y no es tóxico.

Las BIS se consideran una alternativa prometedora para sustituir a las BIL. Para que las BIS puedan tener una aplicación de almacenamiento de energía a gran escala se buscan materiales adecuados para electrodos, que tengan las siguientes características: alta capacidad específica, cinética rápida para las reacciones reversibles de inserción y desinserción de Na^+ , alto rendimiento, bajo costo, abundancia, bajo impacto ambiental, ciclabilidad a largo plazo y seguridad durante su operación.

El radio iónico del Na^+ (1.02 Å) dificulta encontrar materiales huéspedes apropiados para Na^+ , lo que resultan en densidades de energía bajas, menor número de ciclos (carga/descarga) y cinética de reacción lenta.

Para resolver estos problemas se propone investigar materiales para electrodos basados en Sb y S, soportados en NFC. Estos elementos tienen capacidades específicas teóricas muy elevadas, pero tienen el inconveniente de expandirse durante la inserción del ion Na^+ , por lo que las NFC podrían actuar como soportes estructurales, estabilizadores de partículas, agentes conductores y materiales electroactivos.

6 METODOLOGÍA CIENTÍFICA

6.1 Materiales y reactivos químicos

Los reactivos empleados fueron adquiridos en Sigma Aldrich: Poliacrilonitrilo (PAN, PM 150 000 g mol^{-1}), polimetilmetacrilato (PMMA, PM 350 000 g mol^{-1}), dimetilformamida (DMF, 98.8), tricloruro de antimonio (SbCl_3 , $\geq 99.0\%$), Cloruro estañoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PM 225.65, MEYER), ácido clorhídrico (HCl, concentrado, J.T. Baker) y sulfuro de sodio (Na_2S , Jalmek).

6.2 Síntesis de las NFC

La preparación de las NFC se realizó modificando el método reportado por Bo-Hye *et al.* [83]. Se prepararon 10 mL de solución polimérica de PAN/PMMA con una relación molar de 7:1 al 7% e.p. usando como solvente DMF. Se prepararon dos soluciones. Para la primera solución, se pesaron 612 mg de PAN y se añadieron 5 mL de DMF. En la segunda solución se pesaron 88.4 mg de PMMA y se añadió la misma cantidad de DMF, ambas soluciones se mantuvieron en agitación constante durante 1 h a 70 °C. Después, éstas se mezclaron y se obtuvo una solución polimérica la cual se mantuvo en agitación constante durante 16 h, a temperatura ambiente. El electrohilado se realizó a un potencial de 15 kV, flujo de solución polimérica de 0.7 ml h^{-1} y una distancia fija entre la punta de la aguja y el colector metálico de 15 cm. Las NFC se estabilizaron a una temperatura de 250 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 1 °C min^{-1} en aire. Finalmente, las NFC fueron carbonizadas a 800, 900 y 1000 °C en atmósfera de N_2 durante 3 h con una tasa de calentamiento de 5 °C min^{-1} . Se obtuvieron tres muestras las cuales se etiquetaron como NFCX donde X representa la

temperatura a la cual fueron carbonizadas (8: 800 °C, 9: 900 °C y 10: 1000 °C): NFC8, NFC9 y NFC10.

6.3 Síntesis de los nanocompuestos de Sb₂S₃/NFC

Los compósitos de NFC y calcogenuros Sb se realizaron modificando el método reportado por M.P. Deshpande *et al* [84]. Se obtuvieron seis compósitos (Sb₂S₃/NFC8 C, Sb₂S₃/NFC9 C y Sb₂S₃/NFC10 C) y (Sb₂S₃/NFC8 D, Sb₂S₃/NFC9 D y Sb₂S₃/NFC10 D). Los compósitos fueron sintetizados siguiendo los pasos que se describen: 1) Inmersión de las NFC en una solución de SbCl₃ (precursor catiónico), 2) enjuague con etanol, 3) inmersión de las NFC en Na₂S (precursor aniónico) y 4) enjuague con etanol. Estos cuatro pasos completan un ciclo de SILAR.

La concentración de las soluciones de los precursores catiónicos y aniónicos fue de 0.05 M y se mantuvieron a temperatura ambiente. El tiempo de inmersión en cada solución fue de 30 segundos y el número de ciclos fue 5 (C) y 10 (D).

6.4 Caracterización fisicoquímica

Se realizó análisis de difracción de Rayos-X (DRX), para determinar la estructura cristalina de las NFC, usando un difractómetro BRUKER D2 Phaser 2nd Gen. Las muestras se midieron en un rango de 2θ de 0 a 100°, usando en método de barrido por pasos (step scan) de 0.02° y un tiempo de medición por pasos de 0.3 s.

Las variaciones estructurales de las NFC se identificaron por espectroscopía Raman en un equipo Thermo Scientific modelo DXR2 (longitud de onda= 633 nm, en un rango= 100 a 3500 cm⁻¹).

El análisis del área de superficie se realizó utilizando el método de adsorción/desorción de nitrógeno (N₂) en un Quantachrome modelo NovaWin a 77 K. Las muestras fueron desgasificadas a 300 °C previo al análisis. El área superficial se calculó por el método de teoría funcional de densidad no local por sus siglas en inglés NLDFIT, el volumen y tamaño de poro fueron calculados por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Las características morfológicas y elementales de los materiales se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM JOEL 7800F) y un microscopio electrónico de transmisión (TEM FEI TALOS F200).

La composición química de la superficie se determinó con espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) (Thermo Scientific K-Alpha⁺). Para la realización del experimento fue necesario hacer uso del compensador de carga (flood gun). La presión de la cámara de análisis fue de 2.2×10^{-7} mbar; se empleó una fuente de rayos X monocromática de Al K α (1486.68 eV) y un radio de análisis de 400 μm . Para la deconvolución de las señales se hizo una calibración respecto al carbono adventicio (284.8 eV).

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Propiedades fisicoquímicas de las NFC

En la Figura 8 se muestran las imágenes de las nanofibras en cada una de las etapas de su síntesis. Después del proceso de electrohilado se obtuvo una membrana polimérica compuesta de PAN-PMMA de color blanco (Fig. 8a), la cual después de haber sido sometida al tratamiento de estabilización cambió su coloración a marrón (Fig. 8b); este cambio es de esperarse debido a que el tratamiento de estabilización se llevó a cabo en presencia de oxígeno. El objetivo de este proceso es mantener la morfología de la fibra durante la carbonización [85]. Por otra parte, la Fig. 8c muestra la apariencia que tienen las nanofibras después del tratamiento de carbonización, mostrando una coloración negra.



Figura 8. Etapas del proceso de obtención de NFC. a) NFC después de electrohilado, b) NFC estabilizadas a 250 °C y c) NFC carbonizadas.

Las imágenes FESEM de las muestras NFC8, NFC9 y NFC10 se muestran en la Figura 9. Se observa que todas las NFC son continuas, relativamente uniformes y de morfología reticular. Sin embargo, se observa un efecto en la morfología en relación con la temperatura de carbonización. Las NFC8 muestran una superficie rugosa, mientras que en las muestras NFC9 y NFC10 se formaron poros de aproximadamente 50 nm; esto puede atribuirse a la liberación del PMMA el cual es un polímero de sacrificio que actúa como generador de poros. Se ha demostrado que el PMMA se degrada limpiamente; es decir, con un residuo de carbono insignificante (<0.2% EP) cuando se trata térmicamente en una atmósfera inerte a temperaturas superiores a 800 °C [86-88].

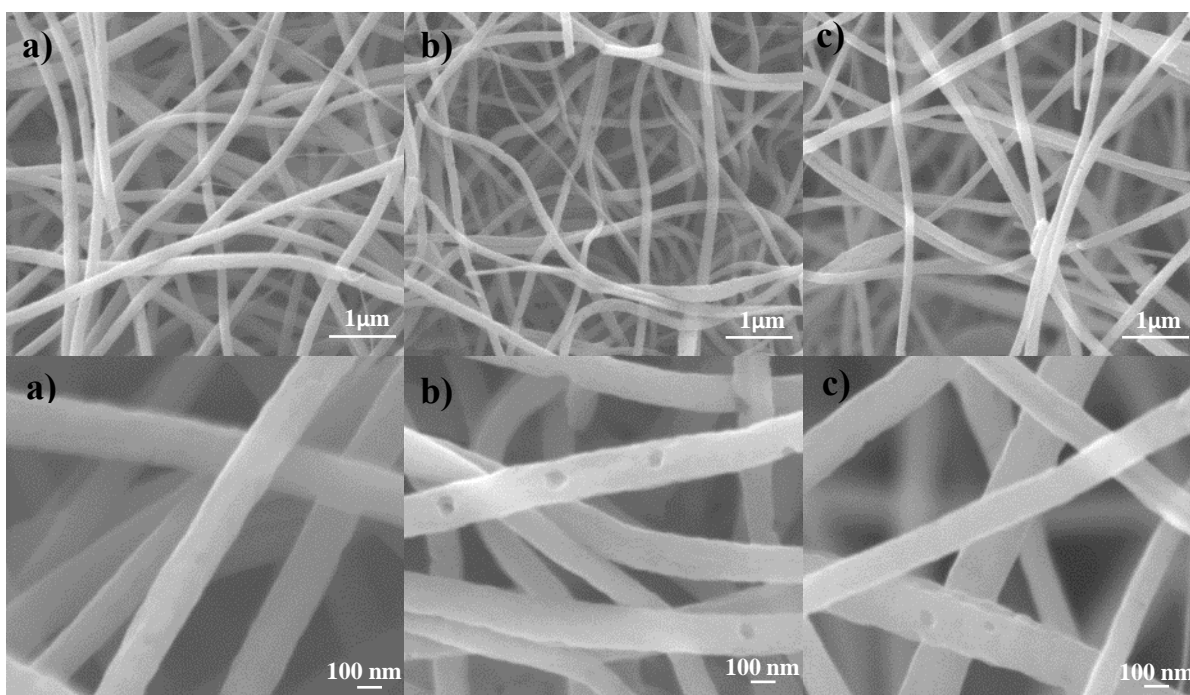


Figura 9. Micrografías de FESEM de las muestras. a) NFC8, b) NFC9 y c) NFC10.

Adicionalmente se observó un efecto de la temperatura de carbonización en los diámetros de las NFC. La Figura 10 muestra los histogramas, obtenidos mediante el análisis de las micrografías en la Figura 9 con el software ImageJ, donde se observa una reducción del diámetro promedio de las NFC a medida que aumenta la temperatura de carbonización. Se obtuvo un diámetro promedio de 168, 133 y 120 nm para las muestras NFC8, NFC9 y

NFC10, respectivamente. Esta reducción en el diámetro de las NFC se debe a que al aumentar la temperatura de carbonización se liberan heteroátomos como el nitrógeno y oxígeno y se densifican los átomos de carbono [89, 90].

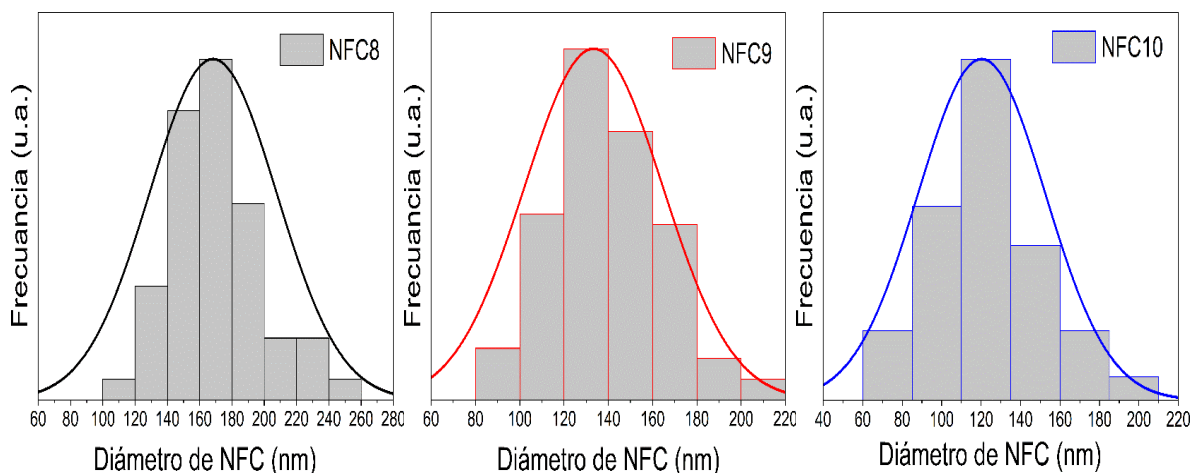


Figura 10. Histogramas de los diámetros de las NFC8, NFC9 y NFC10.

Los patrones DRX de las muestras NFC8, NFC9 y NFC10, se muestran en la Figura 11. En las tres muestras se observan dos picos anchos característicos del carbono amorfo. El pico ubicado en alrededor de $2\theta = 25^\circ$ corresponde al plano cristalográfico (002) y el otro pico en alrededor de $2\theta = 44.3^\circ$ corresponde al plano (101) del carbono gráfico, el cuál fue corroborado con el PDF #41-1487. Se observa que a medida que aumenta la temperatura de carbonización de 800 a 1000 °C los picos aumentan ligeramente de intensidad. Esto se debe al reacomodamiento estructural del carbono desordenado a estructuras parcialmente grafitizadas con el aumento en la temperatura de carbonización [91, 92].

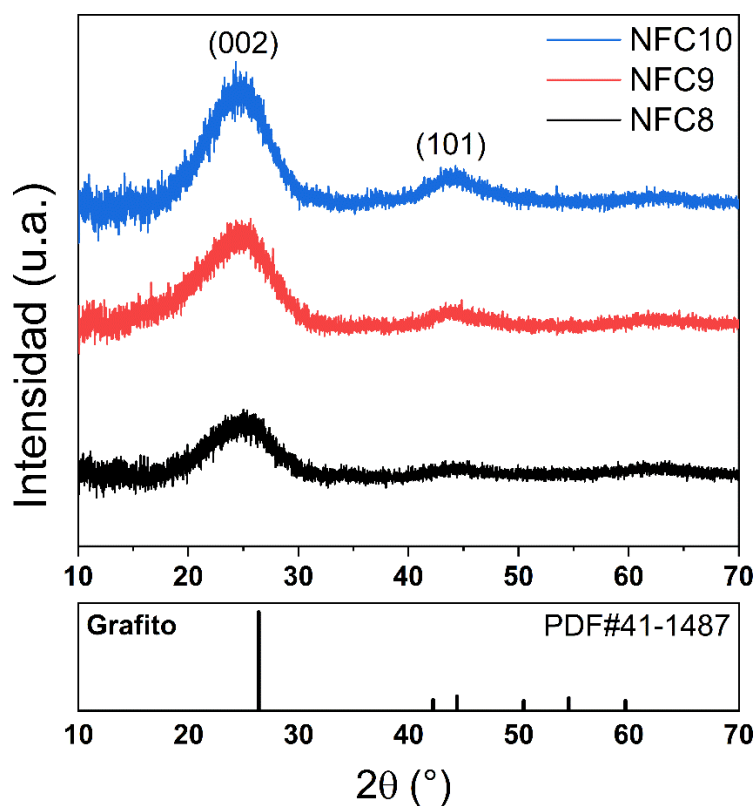


Figura 11. Patrones de DRX de las muestras NFC8, NFC9 y NFC10.

Por otra parte, en la Figura 12, se observan los espectros de Raman deconvolucionados de las NFC8, NFC9 y NFC10. En las tres gráficas se observan dos bandas dominantes, donde la más intensa cerca de los 1350 cm^{-1} (D) se atribuye a transiciones prohibidas o defectos en la red de carbono. También suele presentarse cuando hay átomos de carbono con hibridación del tipo sp^3 [93, 94]. Mientras que la banda menos intensa cerca de los 1600 cm^{-1} (G) está asociada a átomos de carbono con hibridación sp^2 [95]. Además de estas bandas existen otras más pequeñas las cuales mejoran el ajuste de la deconvolución de los espectros, estas son la banda D2 ($1150\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) y D3 ($1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$).

La banda D2 es asignada a una red de grafito desordenada proporcionada por enlaces sp^2 - sp^3 (-C=C-C) en la estructura de carbono o a vibraciones de estiramiento de estructuras similares al polieno [96]. Mientras que la banda D3, se atribuye a defectos intersticiales asociados con fracciones de carbón amorfo (enlaces sp^2) que pueden incluir pequeñas moléculas funcionalizadas [97, 98]. Se observa que estas dos bandas se ven modificadas con

el aumento en la temperatura de carbonización, ambas disminuyen ligeramente de intensidad al aumentar el grado de cristalinidad.

La relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) indican el grado de desorden y grafitización. Como se puede apreciar, el valor de la relación entre las bandas disminuye a medida que aumenta la temperatura de carbonización. Esto representa la transformación de carbono desordenado a carbono gráfico durante el proceso de carbonización de las NFC [93]. Sin embargo, es de destacar que la coexistencia de una banda D prominente y una banda G débil muestra la pérdida del orden de largo alcance entre las hojas de grafeno lo cual es consistente con los resultados de DRX previamente mostrados[99].

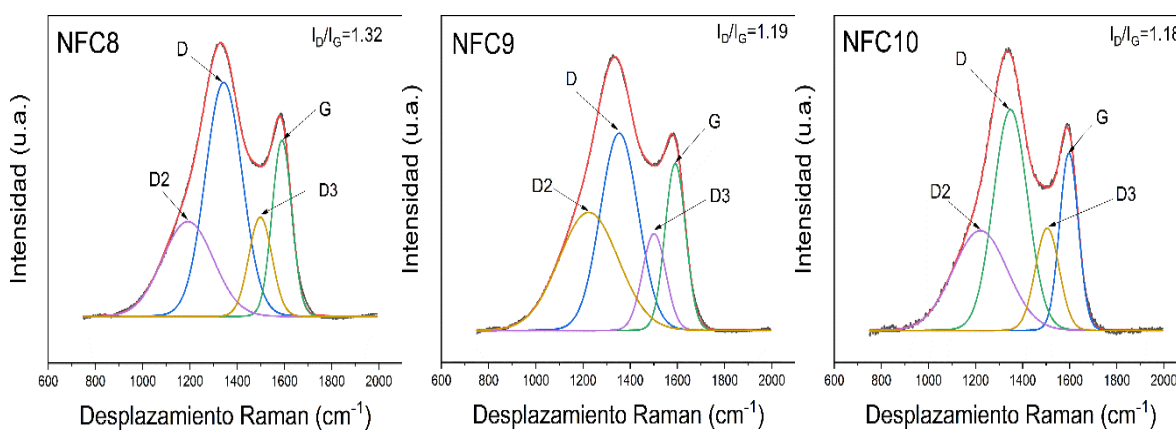


Figura 12. Espectros Raman deconvolucionados de las muestras NFC8, NFC9 y NFC10.

En la Figura 13a se muestran las isotermas de adsorción/desorción de N_2 de las NFC8, NFC9 y NFC10. Como se puede observar éstas pueden ser clasificadas como isotermas de tipo IV(a) que corresponden a los materiales mesoporosos. La histéresis que presenta cada muestra es del tipo H4, la cual suele asociarse a poros estrechos en forma de hendidura [100, 101]. Sin embargo, las isotermas de adsorción no se unen a las de desorción, lo cual es un efecto típico de muchas isotermas de carbones, ya que la rama de desorción no cierra, produciéndose una histéresis a baja presión, como consecuencia de la retención del gas en los microporos (<2 nm) [102].

Esto último se puede observar por el mayor volumen de N_2 adsorbido en la región $0.1 < P/P_0$, indicando que la adsorción ocurre en los microporos [103]. Mientras que la adsorción a mayor presión relativa ($>0.3 P/P_0$) ocurre en los mesoporos de las NFC [104].

En la Figura 13b. se observa la distribución de tamaño de poro de las NFC8, NFC9 y NFC10 calculado por el método BJH. Para la muestra NFC8 en el proceso de desorción, los picos de distribución se localizan en la región de microporos y en la región de mesoporos con un máximo cerca de 2.5 nm. En las muestras NFC9 y NFC10 también se observan picos en la región de microporos y otros picos con un diámetro mayor de mesoporo, sin embargo, las señales más predominantes están en la región de microporosidad, lo cual es confirmado por la forma de las isotermas debido a que la rama de adsorción no se une a la desorción y a la histéresis tipo H4. Además, se corrobora que la superficie de las 3 muestras es micro-mesoporosa. Por lo tanto, las NFC8 muestra una mayor área superficial específica debido a la mayor presencia de microporos en comparación con las NFC9 y NFC10.

El área superficial específica calculada por el método DFT (SSA_{DFT}) y el diámetro de poro de las NFC8, NFC9 y NFC10 se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de superficie de las NFC.

Muestra	Área superficial específica (SSA_{DFT}) ($m^2 g^{-1}$)	Diámetro total de poros (nm)
NFC8	581	4.33
NFC9	123	3.41
NFC10	147	4.32

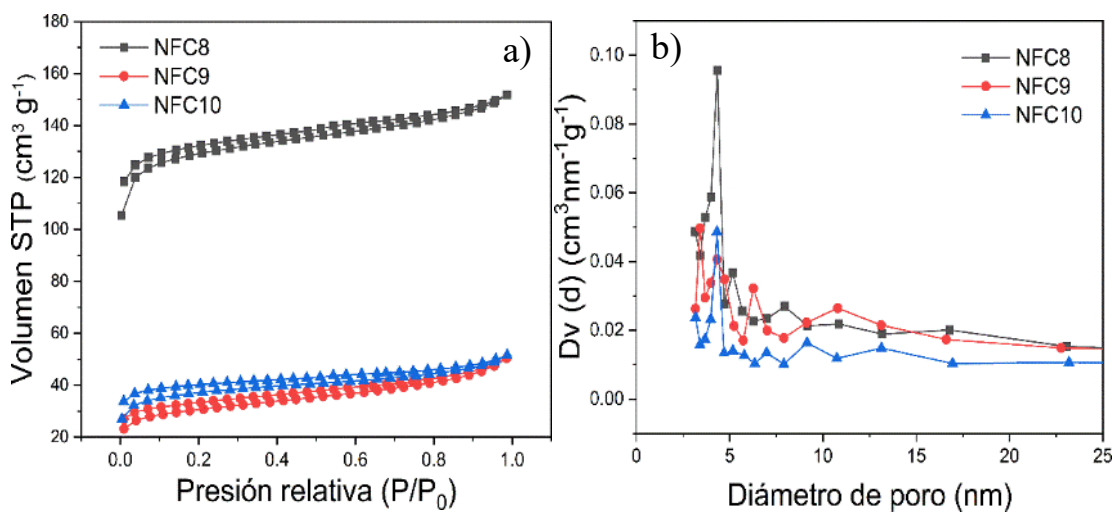


Figura 13. a) Isothermas de adsorción/desorción de N_2 , b) Distribución de tamaño de poro calculado por el método BJH.

Para caracterizar la distribución elemental de las NFC8, NFC9 y NFC10 se realizaron mapeos elementales en el microscopio electrónico de barrido, el cual se muestra en la Figura 14. En estos se confirmaron que las tres muestras están compuestas por C, O y N. La presencia de estos elementos se debe a los precursores poliméricos empleados para su fabricación y están dispersos homogéneamente en todas las nanofibras sin presentar aglomeraciones de ninguno de los elementos que la componen [62].

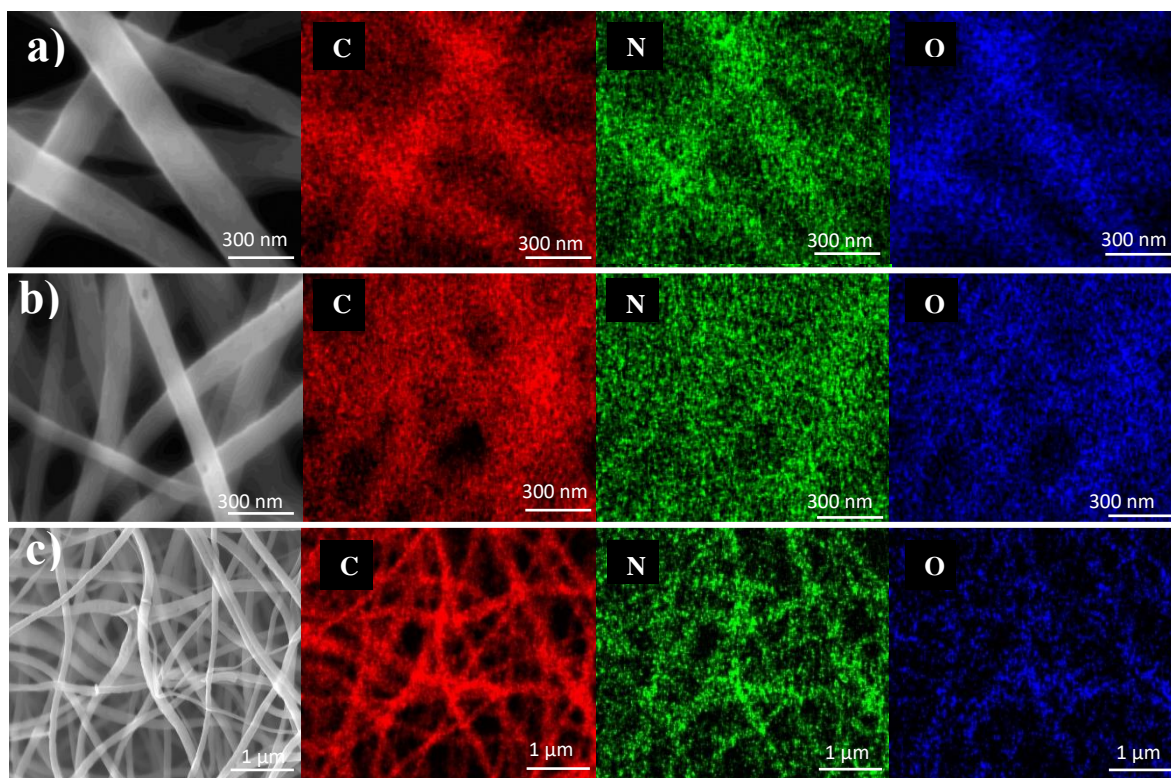


Figura 14. Mapeo elemental de las a) NFC8, b) NFC9 y c) NFC10.

7.2. Propiedades fisicoquímicas de los nanocompuestos

Las micrografías de los nanocompuestos $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC8}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC9}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10}$ adquiridas con el FESEM se observan en la Figura 15. Los ciclos de SILAR fueron de 5 (C) y 10 (D). Esto se hizo para conocer las condiciones adecuadas en las cuales se obtendría un recubrimiento deseado.

Para $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC8}$ C y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC8}$ D se aprecia claramente la formación de agregados de Sb_2S_3 . Mientras que para $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC9}$ C y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC9}$ D se observa que se depositaron nanopartículas dispersas de Sb_2S_3 y se observa una menor cantidad de agregados del calcogenuro en la superficie de las NFC. En cambio, en $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10}$ C no se observan agregados de Sb_2S_3 como en los nanocompuestos descritos anteriormente y las nanopartículas están más dispersas en la superficie de las NFC.

Ahora bien, la muestra de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10}$ D muestra un depósito con buenas características para la aplicación que se quiere dar en este trabajo, debido a que no se presentan agregados de Sb_2S_3 , el depósito es uniforme y las partículas tienen un tamaño aproximado de 4 nm, por lo que la NFC funcionaría como material de soporte mecánico y al entrar el Na^+ evitaría la pulverización del Sb_2S_3 al ser este una de las principales problemáticas que presentan las BIS [105].

La diferencia en el depósito del Sb_2S_3 en NFC8, NFC9 y NFC10 se puede atribuir a los heteroátomos (N y O) en la superficie de las NFC. Se ha demostrado que la incorporación de estos, mejoran la humectabilidad de la superficie en los materiales de carbono, produce sitios activos y defectos superficiales[106, 107]. Como se mencionó, a mayor temperatura de carbonización hay una menor concentración de heteroátomos en la superficie de las NFC.

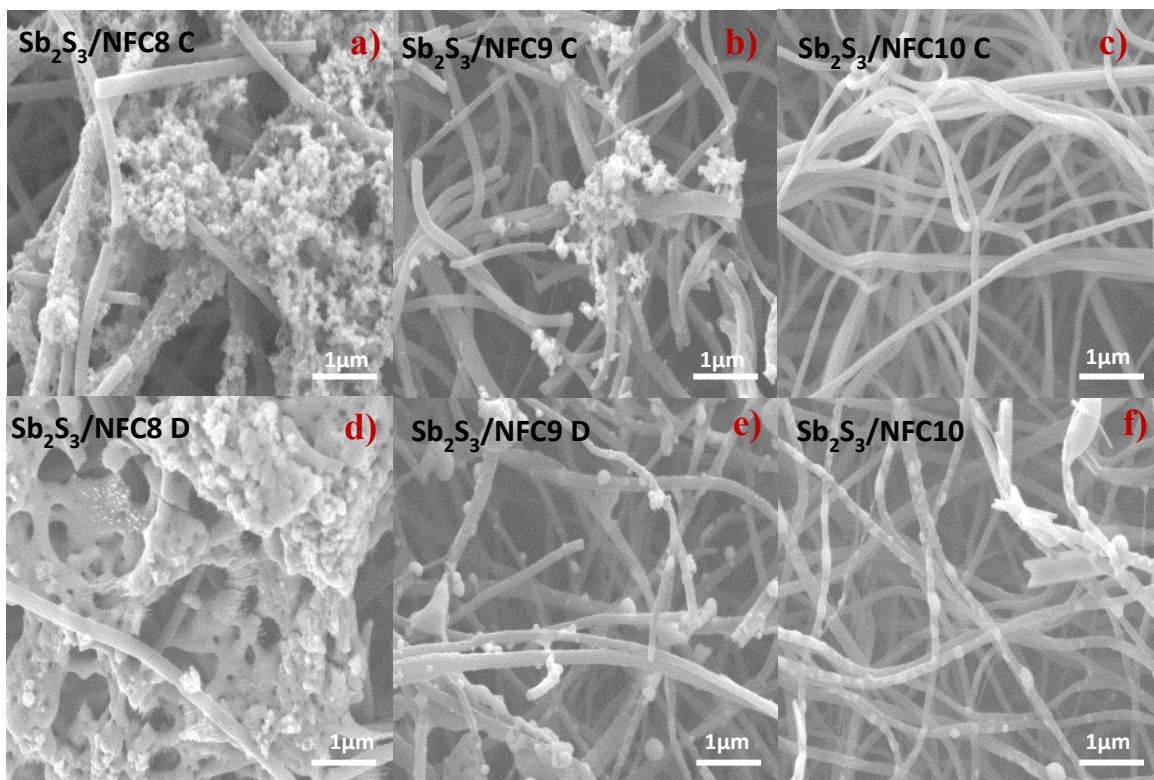


Figura 15. Compósitos de Sb_2S_3 /NFC a diferentes ciclos SILAR. 5 ciclos: a) Sb_2S_3 /NFC8 C, b) Sb_2S_3 /NFC9 C, c) Sb_2S_3 /NFC10 C; y 10 ciclos: d) Sb_2S_3 /NFC8 D, e) Sb_2S_3 /NFC9 D, f) Sb_2S_3 /NFC10 D.

La caracterización por XPS se realizó para verificar la composición química superficial y los estados de valencia de los elementos en los nanocompósitos Sb_2S_3 /NFC8 D, Sb_2S_3 /NFC9 D y Sb_2S_3 /NFC10 D. Se seleccionaron estos nanocompositos debido a que mostraron las mejores características s morfológicas y estructurales. Para identificar el estado de valencia y la proporción atómica de cada elemento, se midieron los espectros XPS para C 1s, N 1s, O 1s, S 2p y Sb 3d. En la tabla 3 se muestran los porcentajes atómicos de los elementos que conforman los tres nanocompósitos.

Tabla 3. Composición química de los nanocompuestos determinada por XPS.

Muestra	% atómico				
	C 1s	N 1s	O 1s	Sb 3d	S 2p
Sb ₂ S ₃ /NFC8 D	77.60	3.77	3.56	7.65	7.42
Sb ₂ S ₃ /NFC9 D	77.88	3.00	10.94	3.87	4.31
Sb ₂ S ₃ /NFC10 D	82.36	1.87	11.39	1.59	2.79

Se observa una tendencia en relación directa al sustrato empleado para depositar el calcogenuro, por ejemplo, la concentración de C1s y O 1s incrementa en el siguiente orden Sb₂S₃/NFC8 D > Sb₂S₃/NFC9 D > Sb₂S₃/NFC10 D (Tabla 3), mientras que la concentración de calcogenuro (Sb 3d y S 2p)decrece en el mismo orden. Estos resultados indican que se deposita mayor cantidad de calcogenuro en las NFC carbonizadas a 800 °C en comparación con las o a 900 °C y 1000 °C. Lo anterior esta de acuerdo con los resultados de morfología y es atribuido a las propiedades de la superficie de las NFC, las cuales se ven modificadas al variar la temperatura de carbonización como se ha discutido previamente.

Con la finalidad de identificar las especies de nitrógeno presentes en la superficie de las NFC que conforman los nanocompuestos, se analizó la región del N 1s a alta resolución a partir de los espectros XPS, estos se muestran en la Figura 16.

Se ha reportado que las especies de nitrógeno incorporadas en la estructura de carbono modifican la densidad electronica de los átomos adyacentes de carbono, lo cual mejora el rendimiento de los ánodos base carbono. Estos suelen formar una estructura turboestrática débilmente ordenada y un gran espacio entre las hojas de grafeno del carbono parcialmente grafitizado, además ésta estructura proporciona una buena conectividad que es beneficiosa para la intercalacion de los Na⁺ y por lo tanto mejorar la reacción del electrodo[99] .

Se observa que el espectro está formado por tres picos, los cuales se atribuyen a tres tipos de especies de nitrógeno, estos son: piridínico (N1 a 398.2 eV) pirrólico (N2 a 399.5 eV), y cuaternario (N3 a 400.7 eV) [108]. Se observa que al aumentar la temperatura de carbonización, la intensidad de los picos N2 y N1 disminuye, mientras que la intensidad del

pico N3 aumenta. Esto demuestra que el N2 se convierte progresivamente a N1 y finalmente a N3 durante el proceso de carbonización, lo cual indica que el N3 es más estable a altas temperaturas [109]. El desempeño electroquímico de los electrodos empleados en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica puede mejorar mediante la existencia de estructuras N1 y N3 [110]. El porcentaje atómico relativo de las especies de N identificadas se muestran en la tabla 4.

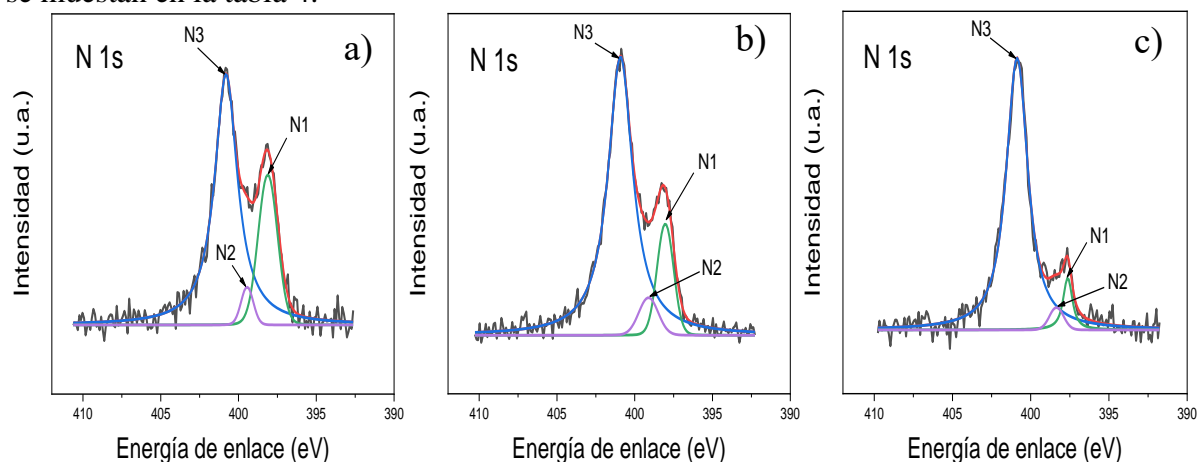


Figura 16. Picos XPS deconvolucionados de N 1s de las muestras a) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC8 D}$, b) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC9}$ y c) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10 D}$

Muestra	N1 %	N2 %	N3 %
$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC8 D}$	25.143	4.02	70.836
$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC9 D}$	14.809	5.894	79.301
$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10 D}$	7.317	3.553	89.130

En la Figura 17 se muestran los espectros XPS deconvolucionados del Sb 3d y S 2p de los nanocompuestos a) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC8 D}$, b) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC9 D}$ y c) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10 D}$. Los espectros de Sb 3d se superponen con el O 1s en un rango de 526.6 ~ 533.6 eV [111], estos se pueden deconvolucionar en dos picos dominantes a 529.4 y 539.7 eV, asignados a Sb 3d_{5/2} y Sb 3d_{3/2} respectivamente, lo que confirma la existencia de Sb³⁺ en el Sb_2S_3 , esto en los nanocompuestos $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC9 D}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10 D}$ [112]. En la gráfica 17a del Sb 3d se observan dos dobletes, los picos a 530.7 eV (Sb 3d_{5/2}) y 539.9 eV (Sb 3d_{3/2}) son atribuidos a Sb³⁺ en el Sb_2O_3 . Mientras tanto, los picos observados a 529,5 eV (Sb 3d_{5/2}) y 538,7 eV (Sb

$3d_{3/2}$) corresponden a Sb^{3+} en el Sb_2S_3 [113]. Esto último en el nanocompuesto $Sb_2S_3/NFC8$ D.

En los espectros de S 2p de las tres muestras se pueden observar dos picos alrededor de 161.4 y 163.7 eV, los cuales corresponden a S $2p_{3/2}$ y S $2p_{1/2}$ y son asignados a S^{2-} . Los picos en el rango de energía de enlace de 163.3 ~ 164.5 eV evidencian la presencia de azufre enlazado covalentemente a carbono, formando un enlace de tipo tiofeno [114]. El dopaje con S puede aumentar significativamente las distancias entre las capas de los materiales de carbono y crea sitios activos lo que debería poder facilitar la inserción-extracción de los Na^+ [115, 116]. Finalmente, los picos en el rango de 167 ~ 170 eV pueden ser asignados a azufre oxidado [117, 118], específicamente pueden asignarse a los puentes sulfona ($-C-SO_2-C-$) [119]. Estos se pueden observar en las Figuras 17a y 17b de las gráficas de S 2p

Lo valores de energía de enlace para Sb 3d y S 2p obtenidos en este estudio, indican la obtención de la estibnita (Sb_2S_3) [120].

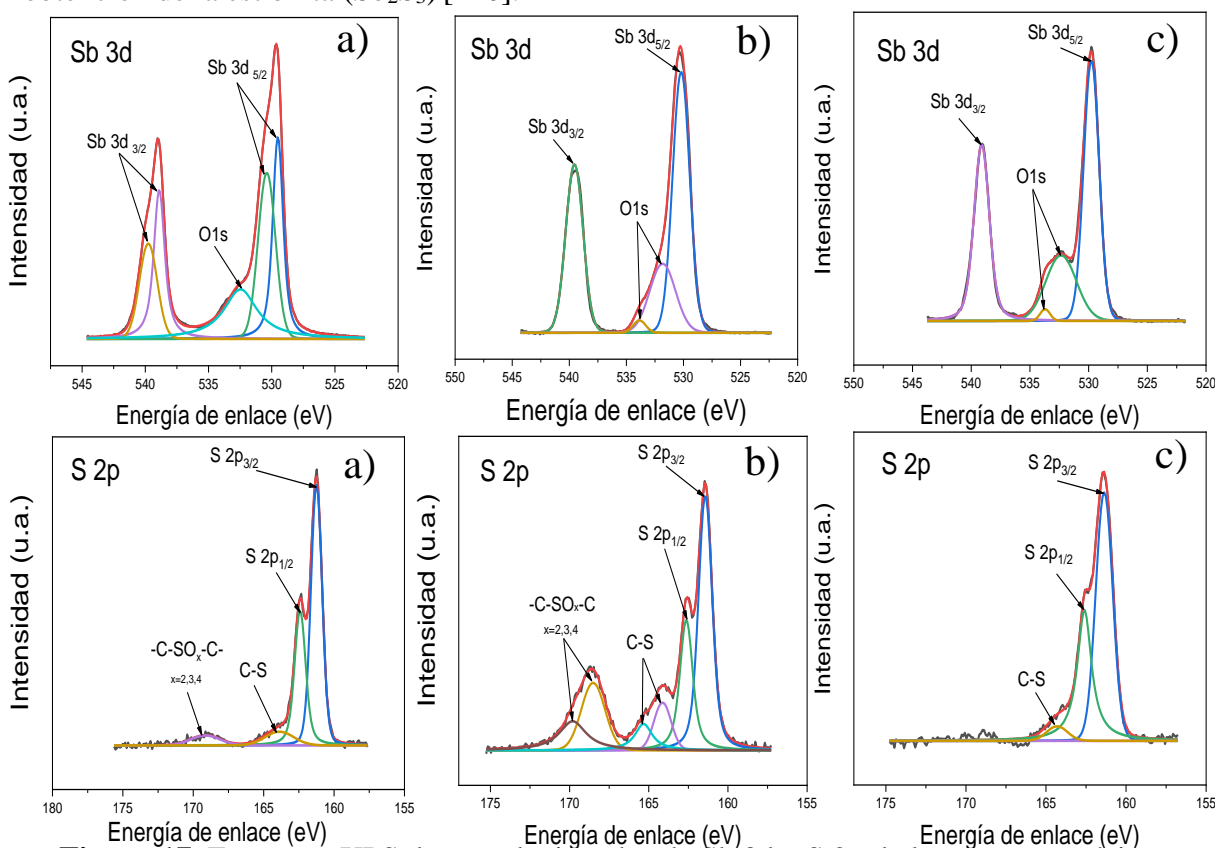


Figura 17. Espectros XPS deconvolucionados de Sb 3d y S 2p de los nanocompuestos a) $Sb_2S_3/NFC8$ D, b) $Sb_2S_3/NFC9$ D y c) $Sb_2S_3/NFC10$ D

En la tabla 5 y 6 se muestran los porcentajes atómicos de las especies identificadas de Sb 3d y S 2p de los tres nanocompuestos. Se puede observar que mientras mayor sea la temperatura de carbonización de las NFC hay una menor cantidad de Sb₂S₃ depositado en la superficie de éstas. Esto como ya se ha mencionado se debe a que al aumentar la temperatura de carbonización se liberan heteroátomos. Los heteroátomos S y N pueden mejorar la afinidad electrónica entre el Sb₂S₃ y el carbono [121, 122].

Tabla 4. Porcentaje atómico relativo de las especies del Sb 3d identificadas de los tres nanocompuestos.

Muestra	Sb 3d_{5/2} %	Sb 3d_{3/2} %	O 1s %
Sb₂S₃/NFC 8 D	47.200	33.092	19.716
Sb₂S₃/NFC 9 D	47.882	31.295	20.823
Sb₂S₃/NFC 10 D	43.909	32.866	23.224

Tabla 5. Porcentaje atómico relativo de las especies del S 2p identificadas de los tres nanocompuestos.

Muestra	S 2p_{3/2} %	S 2p_{1/2} %	C-S %	-C-SO_x-C- %
Sb₂S₃/NFC 8 D	55.867	31.882	6.790	5.461
Sb₂S₃/NFC 9 D	38.570	20.190	14.750	26.500
Sb₂S₃/NFC 10 D	58.460	37.357	4.184	0

Para la determinación de la fase del calcogenuro se utilizó una imagen de alta resolución tomada en el TEM, como se observa en la Figura 18. De ésta se tomó una sección y se midió la distancia interplanar con ayuda del software imageJ. Las distancias interplanares medidas fueron de 0.50 y 0.36 nm, las cuales corresponden a los planos (120) y (101), respectivamente, de la estibnita de fase ortorrómbica (Sb_2S_3 , PDF#42-1393).

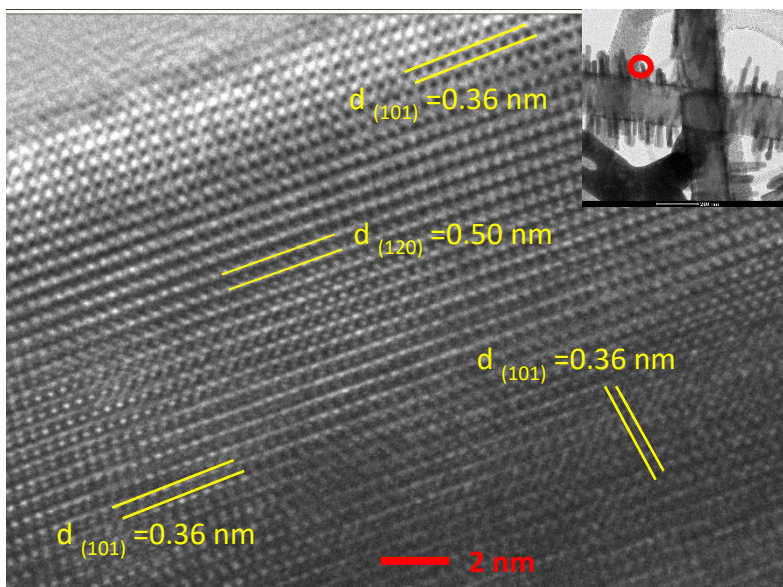


Figura 18. Imagen de alta resolución del TEM del nanocompuesto $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC8 D}$

Se realizó un mapeo elemental EDS del nanocompósito $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10 D}$, el cual se muestra en la Figura 19. Se puede observar que la distribución de C, N y O son uniformes y se pueden atribuir a las NFC10 que fueron empleadas como sustratos. También se observa que la distribución de S y Sb se encuentra localizada en algunas zonas de la superficie de las NFC10. Se observa además la formación de partículas alargadas de Sb_2S_3 . La estibnita es un material altamente anisotrópico con una estructura de capas que cristaliza en una fase ortorrómbica y que tiene una estructura polimérica en la que las capas de SbS_3 y SSb_3 forman pirámides interconectadas. Estas características conducen a la anisotropía observada y una fuerte tendencia a formar estructuras 1-D [123].

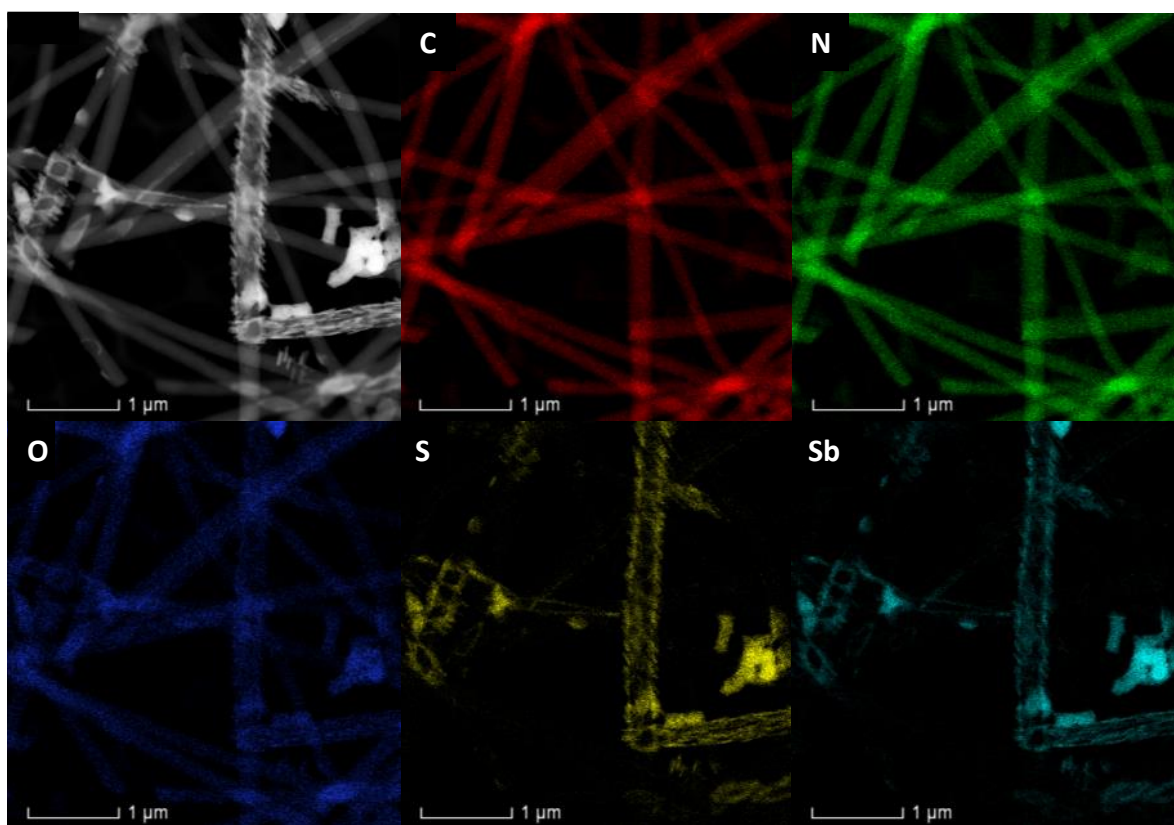


Figura 19. Mapeo elemental del nanocompósito $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10 D}$.

Se calculó la capacidad específica teórica de los nanocompósito $Sb_2S_3/NFC8$ D $Sb_2S_3/NFC9$ D y $Sb_2S_3/NFC10$ D empleando la siguiente ecuación:

$$Q_{\text{compósito}} = (f_{Sb_2S_3})(Q_{Sb_2S_3}) + (f_{NFC})(Q_{NFC}) \dots \dots \dots \text{Ec.5}$$

Donde $Q_{\text{compósito}}$ es la capacidad específica teórica del compuesto, $f_{Sb_2S_3}$ es el porcentaje en peso del sulfuro de antimonio y f_{NFC} es el porcentaje en peso de las NFC. Los porcentajes en peso fueron calculados a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{peso } X = \frac{(\% \text{ atómico } X)(\text{peso atómico } X)}{(\% \text{ atómico } X)(\text{peso atómico } X) + (\% \text{ atómico } Y)(\text{peso atómico } Y)} \dots \dots \dots \text{Ec.6}$$

El resultado es una aproximación de la capacidad específica teórica que se podría obtener de los tres nanocompuestos. Los resultados obtenidos de la $Q_{\text{compósito}}$ se muestran en la tabla 7

Tabla 6. % en peso y capacidades específicas teóricas calculadas de los tres nanocompuestos.

	$Sb_2S_3/NFC8$ D	$Sb_2S_3/NFC9$ D	$Sb_2S_3/NFC10$ D
NFC%	16.60	30.19	55.24
Sb_2S_3 %	83.41	69.81	44.77
$Q_{\text{compósitos}}$ mAh g⁻¹	833.24	740.75	641.59

De acuerdo con los resultados de $Q_{\text{compósitos}}$ mostrados en la Tabla 7 se observa a que el nanocompuesto **$Sb_2S_3/NFC8$ D** tiene una Q más alta y que esta decrece hasta 641.59 mAh g⁻¹. Esto es debido a que el cálculo está hecho con base a la composición química de los nanocompuestos, es de esperarse que sea mayor la Q del nanocompuesto con mayor contenido de calcogenuro.

Con base en los resultados de la $Q_{\text{compósitos}}$ obtenidos, es importante señalar que dichos valores son relativamente altos comparados con los reportados actualmente en la literatura. Sin embargo, los materiales bajo operación comienzan a degradarse, y es entonces que sus propiedades fisicoquímicas definen en buena medida su desempeño electroquímico a largo

plazo. Para los tres nanocompuestos analizados en esta sección, se espera que el de mejor desempeño electroquímico sea el $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10 D}$, debido a las características morfológicas que presenta sin la formación agregados, lo cual debe promover altos valores de eficiencia coulombica, aumentando por tanto la ciclabilidad y manteniendo altos valores de Q durante varios ciclos de operación.

8 CONCLUSIONES

- Se implementó satisfactoriamente un sistema para la síntesis de NFC (diámetro > 200 nm) por el método de electrohilado, el cual es escalable y ambientalmente amigable.
- Las propiedades fisicoquímicas de las NFC están directamente influenciadas por la temperatura de carbonización a la que fueron sometidas. La composición química superficial de éstas, indica que la incorporación de heteroátomos (N y S) en la red de carbono se ve favorecida a menores temperaturas de carbonización mientras que el diámetro decrece de 160 hasta 120 nm con el incremento en la temperatura de carbonización.
- Se comprobó que el método SILAR resulta efectivo para la decoración de las NFC con Sb_2S_3 hasta obtener nanopartículas de calcogenuro homogéneamente distribuidas sobre la superficie de las nanofibras. Todos los nanocompuestos fueron caracterizados por FESEM y TEM. Se observó que la temperatura de carbonización de las NFC y el número de ciclos SILAR influye en la cantidad y forma en que se deposita el calcogenuro sobre la NFC.
- Se hizo una estimación de la capacidad específica que podrían tener los nanocompuestos con diez ciclos de SILAR, la cual arrojó valores altos de hasta $833.24 \text{ mA h g}^{-1}$. Aunque se estima que el nanocompuesto con mejor desempeño sería $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{NFC10}$ debido a sus propiedades fisicoquímicas.

9 PERSPECTIVAS A FUTURO

- De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se propone evaluar electroquímicamente los compósitos obtenidos.
- En la síntesis de los nanocompósitos por SILAR, se propone hacer un sistema automatizado de SILAR, además de mejorar la metodología de inmersión cortando las NFC de forma circular y utilizar un solvente con menor tensión superficial que el etanol. De esta forma el depósito del calcogenuro en las NFC sería más homogéneo y los resultados tendrían mayor grado de reproducibilidad.
- La técnica de SILAR resultó ser la adecuada para la síntesis de nanocompósitos utilizando NFC como sustratos, por lo que se propone la síntesis y evaluación electroquímica de los siguientes nanocompósitos: SnS/NFC y Sb₂S₃-SnS/NFC para ser evaluados como ánodos en BIS.

10 BIBIOGRAFÍA

- [1] D. Timmons, Optimal Renewable Energy Systems: Minimizing the Cost of Intermittent Sources and Energy Storage, in *Comprehensive Guide to Solar Energy Systems: With Special Focus on Photovoltaic Systems*, Letcher, T.M. and Fthenakis, V.M., Editors. 2018, Academic Press Ltd-Elsevier Science Ltd: London. p. 485-504.
- [2] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem Rev.* 114 (2014) 11636-11682.
- [3] P.K. Nayak, L.T. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angew Chem-Inter Edit.* 57 (2018) 102-120.
- [4] A. Ajanovic, A. Hiesl, R. Haas. On the role of storage for electricity in smart energy systems. *Energy.* 200 (2020) 117473.
- [5] F.J. de Sisternes, J.D. Jenkins, A. Botterud. The value of energy storage in decarbonizing the electricity sector. *Appl Energ.* 175 (2016) 368-379.
- [6] B. Sundén, Battery technologies, in *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, Sundén, B., Editor. 2019, Academic Press. p. 57-79.
- [7] O.S. Burheim, Secondary Batteries, in *Engineering Energy Storage*, Burheim, O.S., Editor. 2017, Academic Press. p. 111-145.
- [8] N. Kularatna, Rechargeable battery technologies: an electronic engineer's view point, in *Energy Storage Devices for Electronic Systems*, Kularatna, N., Editor. 2015, Academic Press. p. 29-61.
- [9] J.R. Martínez-Bolanos, M.E.M. Udaeta, A.L.V. Gimenes, V.O.d. Silva. Economic feasibility of battery energy storage systems for replacing peak power plants for commercial consumers under energy time of use tariffs. *J Ener Stor.* 29 (2020) 101373.
- [10] R. Wang, W. Cui, F. Chu, F. Wu. Lithium metal anodes: Present and future. *J Ener Chem.* 48 (2020) 145-159.
- [11] M. Li, J. Lu, Z.W. Chen, K. Amine. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv Mater.* 30 (2018) 24.

- [12] E. de la Llave, V. Borgel, K.-J. Park, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, P. Hartmann, F.-F. Chesneau, D. Aurbach. Comparison between Na-Ion and Li-Ion Cells: Understanding the Critical Role of the Cathodes Stability and the Anodes Pretreatment on the Cells Behavior. *Acs Appl Mater Inter.* 8 (2016) 1867-1875.
- [13] J.Y. Hwang, S.T. Myung, Y.K. Sun. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem soc rev.* 46 (2017) 3529-3614.
- [14] Y. Wang, X. Wang, R. Yu, X. Zhang, M. Chen, K. Tang, Y. Huang. Synthesis, characterization and electrochemical properties of the layered high capacity sodium ion intercalation cathode material. *J All Comp.* 780 (2019) 170-176.
- [15] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagenmuller. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. *Solid State Ion.* 3-4 (1981) 165-169.
- [16] J.-J.B. Claude Delmas, Claude Fouassier, Paul Hagenmuller. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. *Solid State Ion.* 3-4 (1981) 165-169.
- [17] Q.L. Yongjin Fang, Lifeng Xiao, Yangchun Rong, Yadong Liu, Zhongxue Chen, Xinping Ai, Yuliang Cao, Hanxi Yang, Jian Xie, Chengjun Sun, Xiaoyi Zhang, Bachir Aoun, Xianran Xing, Xianghui Xiao, Yang Ren. A Fully Sodiated NaVOPO_4 with Layered Structure for High-Voltage and Long-Lifespan Sodium-Ion Batteries. *Chem.* 4 (2018) 1167-1180.
- [18] Y. Huang, Y. Zheng, X. Li, F. Adams, W. Luo, Y. Huang, L. Hu. Electrode Materials of Sodium-Ion Batteries toward Practical Application. *ACS Ener Let.* 3 (2018) 1604-1612.
- [19] Q. Fan, W. Zhang, J. Duan, K. Hong, L. Xue, Y. Huang. Effects of binders on electrochemical performance of nitrogen-doped carbon nanotube anode in sodium-ion battery. *Electrochimica Acta.* 174 (2015) 970-977.
- [20] J. Ming, H. Ming, W.-J. Kwak, C. Shin, J. Zheng, Y.-K. Sun. The binder effect on an oxide-based anode in lithium and sodium-ion battery applications: the fastest way to ultrahigh performance. *Chem Comm.* 50 (2014) 13307-13310.
- [21] Q. Pan, D. Gong, Y. Tang. Recent progress and perspective on electrolytes for sodium/potassium-based devices. *Ener Stor Mater.* (2020)
- [22] L. Xia, L. Yu, D. Hu, G.Z. Chen. Electrolytes for electrochemical energy storage. *Materials Chemistry Frontiers.* 1 (2017) 584-618.

- [23] R. Alcantara, P. Lavela, G.F. Ortiz, J.L. Tirado. Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries. *Electrochim Solid St.* 8 (2005) A222-A225.
- [24] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, Y. Ohsawa. Fluorinated Ethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Rechargeable Na Batteries. *ACS Appl Mater Inter.* 3 (2011) 4165-4168.
- [25] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-Gonzalez, T. Rojo. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energ & Environ Sci.* 5 (2012) 5884-5901.
- [26] L. Fan X. Li. Recent advances in effective protection of sodium metal anode. *Nano Energy.* 53 (2018) 630-642.
- [27] W. Luo, F. Shen, C. Bommier, H. Zhu, X. Ji, L. Hu. Na-Ion Battery Anodes: Materials and Electrochemistry. *Accounts Chem Res.* 49 (2016) 231-240.
- [28] W. Zhang, F. Zhang, F. Ming, H.N. Alshareef. Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. *Energ Chem.* 1 (2019) 100012.
- [29] L. Chen X. Li, Chapter 4 - Sodium battery nanomaterials, in *Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage*, Ran, F. and Chen, S., Editors. 2020, Elsevier. p. 115-160.
- [30] D.A. Stevens J.R. Dahn. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *J Electrochem Soc.* 148 (2001) A803-A811.
- [31] C. Bommier, T.W. Surta, M. Dolgos, X.L. Ji. New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon. *Nano Lett.* 15 (2015) 5888-5892.
- [32] 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.
- [33] X.-F. Luo, C.-H. Yang, Y.-Y. Peng, N.-W. Pu, M.-D. Ger, C.-T. Hsieh, J.-K. Chang. Graphene nanosheets, carbon nanotubes, graphite, and activated carbon as anode materials for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A.* 3 (2015) 10320-10326.
- [34] J. Jin, Z.-q. Shi, C.-y. Wang. Electrochemical Performance of Electrospun carbon nanofibers as free-standing and binder-free anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries. *Electrochim Acta.* 141 (2014) 302-310.

- [35] D.-R. Deng, X.-Y. Cui, Q.-H. Wu, M.-S. Zheng, Q.-F. Dong. In-situ synthesis TiO₂ nanosheets@rGO for ultrafast sodium ion storage at both room and low temperatures. *J Alloy Compd.* 835 (2020) 155413.
- [36] S. Rubio, R.R. Maça, M.J. Aragón, M. Cabello, M. Castillo-Rodríguez, P. Lavela, J.L. Tirado, V. Etacheri, G.F. Ortiz. Superior electrochemical performance of TiO₂ sodium-ion battery anodes in diglyme-based electrolyte solution. *J Pow Sour.* 432 (2019) 82-91.
- [37] Y.N. Mei, Y.H. Huang, X.L. Hu. Nanostructured Ti-based anode materials for Na-ion batteries. *J Mater Chem A.* 4 (2016) 12001-12013.
- [38] Y. Kim, K.H. Ha, S.M. Oh, K.T. Lee. High-capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chem–Eur J.* 20 (2014) 11980-11992.
- [39] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage. *Angew Chem-Int Edit.* 54 (2015) 3431-3448.
- [40] Z. Yi, Q.G. Han, X. Li, Y.M. Wu, Y. Cheng, L.M. Wang. Two-step oxidation of bulk Sb to one-dimensional Sb₂O₄ submicro-tubes as advanced anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Chem Eng J.* 315 (2017) 101-107.
- [41] F.H. Yang, H. Gao, J. Chen, Z.P. Guo. Phosphorus-Based Materials as the Anode for Sodium-Ion Batteries. *Small Methods.* 1 (2017)
- [42] X.Y. Yu X.W. Lou. Mixed Metal Sulfides for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Adv Ener Mater.* 8 (2018) 37.
- [43] F. Klein, B. Jache, A. Bhide, P. Adelhelm. Conversion reactions for sodium-ion batteries. *Phys Chem Cheml Phys.* 15 (2013) 15876-15887.
- [44] V.L. Chevrier G. Ceder. Challenges for Na-ion Negative Electrodes. *J Electrochem Soc* 158 (2011) A1011.
- [45] Z. Wang, S.M. Selbach, T. Grande. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite. *RSC Adv.* 4 (2014) 4069-4079.
- [46] P. Bai, Y. He, X. Zou, X. Zhao, P. Xiong, Y. Xu. Elucidation of the Sodium-Storage Mechanism in Hard Carbons. *Adv Energy Mater.* 8 (2018) 1703217.
- [47] C. Bommier, T.W. Surta, M. Dolgos, X. Ji. New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon. *Nano Lett.* 15 (2015) 5888-5892.

- [48] B. Zhang, C.M. Ghimbeu, C. Laberty, C. Vix-Guterl, J.-M. Tarascon. Correlation Between Microstructure and Na Storage Behavior in Hard Carbon. *Adv Ener Mater.* 6 (2016) 1501588.
- [49] P. Thomas D. Billaud. Electrochemical insertion of sodium into hard carbons. *Electroch Acta.* 47 (2002) 3303-3307.
- [50] M. Anji Reddy, M. Helen, A. Groß, M. Fichtner, H. Euchner. Insight into Sodium Insertion and the Storage Mechanism in Hard Carbon. *ACS Ener Lett.* 3 (2018) 2851-2857.
- [51] W. Zhang, F. Zhang, F. Ming, H.N. Alshareef. Sodium-Ion Battery Anodes: Status and Future Trends. *Energy Chem.* (2019) 100012.
- [52] T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad, M.I. Shahzad. Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review. *Renew Sust Ener Rev.* 119 (2020) 109549.
- [53] A. Douglas, R. Carter, L. Oakes, K. Share, A.P. Cohn, C.L. Pint. Ultrafine Iron Pyrite (FeS₂) Nanocrystals Improve Sodium–Sulfur and Lithium–Sulfur Conversion Reactions for Efficient Batteries. *ACS Nano.* 9 (2015) 11156-11165.
- [54] H. Kang, Y. Liu, K. Cao, Y. Zhao, L. Jiao, Y. Wang, H. Yuan. Update on anode materials for Na-ion batteries. *J Mater Chem A.* 3 (2015) 17899-17913.
- [55] F. Klein, B. Jache, A. Bhide, P. Adelhelm. Conversion reactions for sodium-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys.* 15 (2013) 15876-15887.
- [56] P.K. Nayak, L.T. Yang, W. Brehm, P. Adelhelm. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angewandte Chemie-International Edition.* 57 (2018) 102-120.
- [57] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage. *Angew Chem-Inter Edit.* 54 (2015) 3431-3448.
- [58] M.-S. Balogun, Y. Luo, W. Qiu, P. Liu, Y. Tong. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes. *Carbon.* 98 (2016) 162-178.

- [59] W. Li, L. Zeng, Z. Yang, L. Gu, J. Wang, X. Liu, J. Cheng, Y. Yu. Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers. *Nanoscale*. 6 (2014) 693-698.
- [60] W. Li, M. Li, K.R. Adair, X. Sun, Y. Yu. Carbon nanofiber-based nanostructures for lithium-ion and sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*. 5 (2017) 13882-13906.
- [61] X. Zhou, Y. Wang, C. Gong, B. Liu, G. Wei. Production, structural design, functional control, and broad applications of carbon nanofiber-based nanomaterials: A comprehensive review. *Cheml Engin J*. 402 (2020) 126189.
- [62] B. Zhang, F. Kang, J.-M. Tarascon, J.-K. Kim. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage. *Prog Mater Sci*. 76 (2016) 319-380.
- [63] O.H. Kevin Peuvot, Per Tomani, Dan Zenkert, and Göran Lindbergh. Lignin Based Electrospun Carbon Fiber Anode for Sodium Ion Batteries. *J Electrochem Soc*. (2019) 288-321.
- [64] H. Hou, M. Jing, Z. Huang, Y. Yang, Y. Zhang, J. Chen, Z. Wu, X. Ji. One-Dimensional Rod-Like Sb₂S₃-Based Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *ACS APPL MATER INTER*. 7 (2015) 19362-19369.
- [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] Y. Zhao A. Manthiram. Amorphous Sb₂S₃ embedded in graphite: a high-rate, long-life anode material for sodium-ion batteries. *Chem Comm*. 51 (2015) 13205-13208.
- [67] X. Xiong, G. Wang, Y. Lin, Y. Wang, X. Ou, F. Zheng, C. Yang, J.-H. Wang, M. Liu. Enhancing Sodium Ion Battery Performance by Strongly Binding Nanostructured Sb₂S₃ on Sulfur-Doped Graphene Sheets. *ACS Nano*. 10 (2016) 10953-10959.
- [68] D.Y.W. Yu, P.V. Prikhodchenko, C.W. Mason, S.K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A.G. Medvedev, O. Lev. High-capacity antimony sulphide nanoparticle-decorated graphene composite as anode for sodium-ion batteries. *Nat Commun*. 4 (2013) 2922.
- [69] Q. Yang, J. Zhou, G. Zhang, C. Guo, M. Li, Y. Zhu, Y. Qian. Sb nanoparticles uniformly dispersed in 1-D N-doped porous carbon as anodes for Li-ion and Na-ion batteries. *J Mater Chem A*. 5 (2017) 12144-12148.

- [70] Z. Liu, T. Song, U. Paik. Sb-based electrode materials for rechargeable batteries. *J Mater Chem A*. 6 (2018) 8159-8193.
- [71] W.H. Li, L.C. Zeng, Y. Wu, Y. Yu. Nanostructured electrode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries via electrospinning. *Sci China Mat*. 59 (2016) 287-321.
- [72] F.E. Ahmed, B.S. Lalia, R. Hashaikeh. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *Desalination*. 356 (2015) 15-30.
- [73] 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.
- [74] J. He Y. Zhou, Chapter 6 - Multineedle Electrospinning, in *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, Ding, B., Wang, X., and Yu, J., Editors. 2019, William Andrew Publishing. p. 201-218.
- [75] O.O. Dosunmu, G.G. Chase, W. Kataphinan, D.H. Reneker. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. *Nanotechnology*. 17 (2006) 1123-1127.
- [76] J.S. Varabhas, G.G. Chase, D.H. Reneker. Electrospun nanofibers from a porous hollow tube. *Polymer*. 49 (2008) 4226-4229.
- [77] Z. Liu, R. Chen, J. He. Active generation of multiple jets for producing nanofibres with high quality and high throughput. *Mater & Des*. 94 (2016) 496-501.
- [78] Z. Liu, K.K.J. Ang, J.H. He. Needle-disk electrospinning inspired by natural point discharge. *J Mater Sci*. 52 (2017) 1823-1830.
- [79] O. Nur M. Willander, Chapter 5 - Low-temperature chemical nanofabrication methods, in *Low Temperature Chemical Nanofabrication*, Nur, O. and Willander, M., Editors. 2020, William Andrew Publishing. p. 149-211.
- [80] H.M. Pathan C.D. Lokhande. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *B Mater Sci*. 27 (2004) 85-111.
- [81] H.M. Pathan C.D. Lokhande. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *B Mater Sci*. 27 (2004) 85-111.
- [82] Y. Yücel, E. Yücel, D. Gökhan. Optimization and modelling of preparation conditions of CuS thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction

- (SILAR) method using response surface methodology. *J Mater Sci-Mater El.* 26 (2015) 4105-4112.
- [83] 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.
- [84] M.P. Deshpande, K. Chauhan, K.N. Patel, P. Rajput, H.R. Bhoi, S.H. Chaki. Study of Sb₂S₃ thin films deposited by SILAR method. *Mater Res Express.* 5 (2018) 7.
- [85] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability.* 92 (2007) 1421-1432.
- [86] C. Kim, Y.I. Jeong, B.T.N. Ngoc, K.S. Yang, M. Kojima, Y.A. Kim, M. Endo, J.W. Lee. Synthesis and characterization of porous carbon nanofibers with hollow cores through the thermal treatment of electrospun copolymeric nanofiber webs. *Small.* 3 (2007) 91-95.
- [87] E. Zussman, A.L. Yarin, A.V. Bazilevsky, R. Avrahami, M. Feldman. Electrospun polyacrylonitrile/poly (methyl methacrylate)-derived turbostratic carbon micro-/nanotubes. *Adv. Mater.* 18 (2006) 348-+.
- [88] J.A. Lewis. Binder removal from ceramics. *Annu. Rev. Mater.* 27 (1997) 147-173.
- [89] J. Mittal, O.P. Bahl, R.B. Mathur. Single step carbonization and graphitization of highly stabilized PAN fibers. *Carbon.* 35 (1997) 1196-1197.
- [90] Y. Wu, M.V. Reddy, B.V.R. Chowdari, S. Ramakrishna. Long-Term Cycling Studies on Electrospun Carbon Nanofibers as Anode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 12175-12184.
- [91] B. Zhang, Y. Yu, Z.L. Xu, S. Abouali, M. Akbari, Y.B. He, F.Y. Kang, J.K. Kim. Correlation Between Atomic Structure and Electrochemical Performance of Anodes Made from Electrospun Carbon Nanofiber Films. *Adv Ener Mat.* 4 (2014)
- [92] G. Zainab, A.A. Babar, N. Ali, A.A. Aboalhassan, X. Wang, J. Yu, B. Ding. Electrospun carbon nanofibers with multi-aperture/opening porous hierarchical structure for efficient CO₂ adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 561 (2020) 659-667.
- [93] C. Kim, S.H. Park, J.K. Cho, D.Y. Lee, T.J. Park, W.J. Lee, K.S. Yang. Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. *J Raman Spectrosc.* 35 (2004) 928-933.

- [94] A.A. Aboalhassan, J. Yan, Y. Zhao, K. Dong, X. Wang, J. Yu, B. Ding. Self-Assembled Porous-Silica within N-Doped Carbon Nanofibers as Ultra-flexible Anodes for Soft Lithium Batteries. *iScience*. 16 (2019) 122-132.
- [95] J. Yang, Y. Zhang, D.Y. Kim. Electrochemical sensing performance of nanodiamond-derived carbon nano-onions: Comparison with multiwalled carbon nanotubes, graphite nanoflakes, and glassy carbon. *Carbon*. 98 (2016) 74-82.
- [96] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber. Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information. *Carbon*. 84 (2015) 479-490.
- [97] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*. 32 (1994) 1523-1532.
- [98] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*. 43 (2005) 1731-1742.
- [99] J. Zhu, C. Chen, Y. Lu, Y. Ge, H. Jiang, K. Fu, X. Zhang. Nitrogen-doped carbon nanofibers derived from polyacrylonitrile for use as anode material in sodium-ion batteries. *Carbon*. 94 (2015) 189-195.
- [100] J.M.M. Martínez, Adsorción física de gases y vapores por carbones, España,
- [101] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Journal*. 87 (2015) 1051.
- [102] M.Á.Z. Rodríguez, Reunión científico-técnica sobre exploración, evaluación y explotación del metano de las capas de carbón, 2 ed. Madrid, 2002.
- [103] G. Fan, J. Ge, H.-Y. Kim, B. Ding, S.S. Al-Deyab, M. El-Newehy, J. Yu. Hierarchical porous carbon nanofibrous membranes with an enhanced shape memory property for effective adsorption of proteins. *RSC Advances*. 5 (2015) 64318-64325.
- [104] S. Ma, Y. Wang, Z. Liu, M. Huang, H. Yang, Z.-l. Xu. Preparation of carbon nanofiber with multilevel gradient porous structure for supercapacitor and CO₂ adsorption. *Chem Eng Sci*. 205 (2019) 181-189.

- [105] L. Wu, X.H. Hu, J.F. Qian, F. Pei, F.Y. Wu, R.J. Mao, X.P. Ai, H.X. Yang, Y.L. Cao. Sb-C nanofibers with long cycle life as an anode material for high-performance sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 323-328.
- [106] F. Zhang, D. Qin, J. Xu, Z. Liu, Y. Zhao, X. Zhang. Nitrogen and oxygen co-doping carbon microspheres by a sustainable route for fast sodium-ion batteries. *Electrochim Acta.* 303 (2019) 140-147.
- [107] D. Wang, Z.Y. Wang, Y. Li, S.H. Luo, K.Z. Dong, Y.G. Liu, X.W. Qi. Template-assisted in situ confinement synthesis of nitrogen and oxygen co-doped 3D porous carbon network for high-performance sodium-ion battery anode. *New J Chem.* 42 (2018) 14410-14416.
- [108] J.D. Zhu, C. Chen, Y. Lu, Y.Q. Ge, H. Jiang, K. Fu, X.W. Zhang. Nitrogen-doped carbon nanofibers derived from polyacrylonitrile for use as anode material in sodium-ion batteries. *Carbon.* 94 (2015) 189-195.
- [109] L.F. Chen, X.D. Zhang, H.W. Liang, M.G. Kong, Q.F. Guan, P. Chen, Z.Y. Wu, S.H. Yu. Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors. *Acs Nano.* 6 (2012) 7092-7102.
- [110] L.J. Fu, K. Tang, K.P. Song, P.A. van Aken, Y. Yu, J. Maier. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance. *Nanoscale.* 6 (2014) 1384-1389.
- [111] S.J. Wang, S.S. Liu, X.M. Li, C. Li, R. Zang, Z.M. Man, Y.H. Wu, P.X. Li, G.X. Wang. SnS₂/Sb₂S₃ Heterostructures Anchored on Reduced Graphene Oxide Nanosheets with Superior Rate Capability for Sodium-Ion Batteries. *Chem- Eur J.* 24 (2018) 3873-3881.
- [112] J.B. Li, D. Yan, X.J. Zhang, S.J. Hou, D.S. Li, T. Lu, Y.F. Yao, L.K. Pan. In situ growth of Sb₂S₃ on multiwalled carbon nanotubes as high-performance anode materials for sodium-ion batteries. *Electrochim Acta.* 228 (2017) 436-446.
- [113] Y. Peng, J. Chen, L.-x. Jiang, T.-y. Wang, H.-c. Yang, F.-y. Liu, M. Jia. Preparation of Sb₂O₃/Sb₂S₃/FeOOH composite photoanodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Trans. Nonferrous Met. Soc.* 30 (2020) 1625-1634.

- [114] Y.Y. Lu J. Chen. Robust self-supported anode by integrating Sb₂S₃ nanoparticles with S,N-codoped graphene to enhance K-storage performance. *Sci China-Chem.* 60 (2017) 1533-1539.
- [115] J.Q. Yang, X.L. Zhou, D.H. Wu, X.D. Zhao, Z. Zhou. S-Doped N-Rich Carbon Nanosheets with Expanded Interlayer Distance as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Adv Mater.* 29 (2017) 5.
- [116] L. Qie, W.M. Chen, X.Q. Xiong, C.C. Hu, F. Zou, P. Hu, Y.H. Huang. Sulfur-Doped Carbon with Enlarged Interlayer Distance as a High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *Adv Sci.* 2 (2015) 6.
- [117] Z. Yang, Z. Yao, G.F. Li, G.Y. Fang, H.G. Nie, Z. Liu, X.M. Zhou, X. Chen, S.M. Huang. Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction. *Acs Nano.* 6 (2012) 205-211.
- [118] H.L. Zhai, H.F. Jiang, Y. Qian, X.Y. Cai, H.M. Liu, Y.T. Qiu, M.M. Jin, F. Xiu, X. Liu, L.F. Lai. Sb₂S₃ nanocrystals embedded in multichannel N-doped carbon nanofiber for ultralong cycle life sodium-ion batteries. *Mater Chem Phys.* 240 (2020)
- [119] W.T. Gu, M. Sevilla, A. Magasinski, A.B. Fuertes, G. Yushin. Sulfur-containing activated carbons with greatly reduced content of bottle neck pores for double-layer capacitors: a case study for pseudocapacitance detection. *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2465-2476.
- [120] V.P. Zakaznova-Herzog, S.L. Harmer, H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, R. Flemming, A.R. Pratt. High resolution XPS study of the large-band-gap semiconductor stibnite (Sb₂S₃): Structural contributions and surface reconstruction. *Surf Sci.* 600 (2006) 348-356.
- [121] G.M. Zhou, E. Paek, G.S. Hwang, A. Manthiram. Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge. *Nat Commun.* 6 (2015) 11.
- [122] R.K. Sahoo, S. Singh, J.M. Yun, S.H. Kwon, K.H. Kim. Sb₂S₃ Nanoparticles Anchored or Encapsulated by the Sulfur-Doped Carbon Sheet for High-Performance Supercapacitors. *ACS Appl Mater Inter.* 11 (2019) 33966-33977.
- [123] P. Salinas-Estevané E.M. Sánchez. Preparation of Sb₂S₃ Nanostructures by the Ionic Liquid-Assisted Sonochemical Method. *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 3917-3924.

