

# Síntesis y caracterización del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ como electrolito para baterías recargables de iones de magnesio

Jesús Guzmán Torres<sup>A</sup>, Edgar González Juárez<sup>A</sup>,  
Salome Maribel de la Parra Arciniega<sup>A</sup>, Arián Espinosa Roa<sup>B</sup>,  
Eduardo Maximiliano Sánchez Cervantes<sup>A\*</sup>

<sup>A</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

<sup>B</sup>CONACyT–Centro de Investigación en Química Aplicada,

Parque de Innovación e Investigación Tecnológica, Apodaca, Nuevo León

jesus.guzmant@uanl.edu.mx, edgar.gonzalezjr@uanl.edu.mx, salome.delaparrarc@uanl.edu.mx,

arian.espinosa@ciqa.edu.mx, eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

## RESUMEN

Se llevó a cabo el proceso de obtención libre de solventes de la sal bis(oxalato)borato de magnesio ( $\text{Mg}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ ), la cual es potencialmente viable para ser utilizada como material electrolítico en baterías recargables de iones de magnesio (RMIB). La síntesis utilizada fue por estado sólido donde en un primer paso se mezcló manual y homogéneamente, dentro de un mortero de ágata, sus tres precursores; ácido oxálico, ácido bórico e hidróxido de magnesio con una relación molar de 4:2:1, respectivamente. Como segundo paso, y debido a que se utilizan compuestos higroscópicos, se evitó la exposición de manera prolongada a la humedad ambiental llevándolos a un secado dentro un horno de vacío a 60 °C durante 1 h continua seguido de un tratamiento térmico de 110 °C por 3 h, para la eliminación del agua residual previo a la temperatura de síntesis de 150 °C. El  $\text{Mg}(\text{BOB})_2$  sintetizado se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) dentro del rango de número de onda de 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  confirmaron la aparición de los grupos funcionales del  $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ , identificados por sus bandas características de absorción C=O, C-O-B-O-C, O-B-O y B-O. Además, el polvo del  $\text{Mg}(\text{BOB})_2$  se utilizó para preparar un electrolito líquido con el solvente tetrahidrofurano (THF) y se evaluó en celdas de tres electrodos así como en medias celdas prototipo, caracterizadas con curvas de voltamperometría cíclica (VC).

## PALABRAS CLAVE

$\text{Mg}(\text{BOB})_2$ , Electrolito, deposición/disolución de Mg.

## ABSTRACT

The solvent-free process of obtaining the magnesium bis(oxalate)borate salt ( $\text{Mg}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ ) was carried out, which is potentially viable for use as an electrolytic material in rechargeable magnesium ion batteries (RMIB). The synthesis used was by solid-state, where, in the first step, its three precursors were manually mixed in an agate mortar homogeneously: oxalic acid, boric acid, and magnesium hydroxide with a molar ratio of 4:2:1, respectively. In the second step, to avoid prolonged exposure to ambient humidity because hygroscopic compounds were used, they were dried in a vacuum oven at 60 °C for a continuous hour, followed by a heat treatment at 110 °C for 3 h to eliminate residual water prior to the synthesis temperature of 150 °C. The synthesized  $\text{Mg}(\text{BOB})_2$  was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) within the wave number range of 4000–

*400 cm<sup>-1</sup> confirmed the presence of the functional groups of Mg(BOB)<sub>2</sub>, identified by their characteristic absorption bands: C=O, C-O-B-O-C, O-B-O, and B-O. In addition, the Mg(BOB)<sub>2</sub> powder was used to prepare a liquid electrolyte with the solvent tetrahydrofuran (THF) and was evaluated in three-electrode cells as well as in prototype half-cells, characterized with cyclic voltammetry (CV) curves.*

#### KEYWORDS

Mg(BOB)<sub>2</sub>, Electrolyte, Mg deposition/dissolution.

#### INTRODUCCIÓN

Las necesidades asociadas con el desarrollo tecnológico, como son la portabilidad y un alto desempeño de los dispositivos electrónicos han promovido la investigación, así como el desarrollo de nuevas formas de almacenamiento y suministro de energía.<sup>1</sup> La mejora o perfeccionamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía permitirá abordar uno de los retos más importantes a los que nos enfrentamos en la actualidad, como es el disminuir nuestra dependencia a los combustibles fósiles, mediante el uso de materiales avanzados que permitan almacenar la electricidad producida a partir de energías renovables.<sup>2</sup> Muchos grupos de investigación han intensificado la búsqueda de fuentes alternas de energía, tales como la energía solar, la energía eólica, la energía hidráulica, la nuclear o la química. En este último tipo de energía se fundamentan las baterías recargables.<sup>3</sup> Una batería recargable es un dispositivo de almacenamiento de energía que puede recargarse varias veces, diferenciado así de los dispositivos comúnmente llamados pilas. Una batería recargable utiliza reacciones electroquímicas reversibles que ocurren dentro del dispositivo, específicamente entre sus electrodos y el electrolito, siendo estos sus principales componentes. Cuando la reacción transcurre en un sentido se agotan los materiales de la batería mientras se genera una corriente eléctrica y para que la reacción transcurra en sentido inverso es necesaria una corriente eléctrica para regenerar los materiales consumidos, por lo tanto se entiende que los iones viajan a través del electrolito hacia los electrodos (interior de la batería) y los electrones viajan sobre el metal hacia el potencióstato (exterior de la batería). Existen baterías recargables de diferentes tamaños, de varios electrodos y de diferentes tipos, como por ejemplo las baterías tipo moneda (coin cell), tipo bolsa (pouch cell), tipo combinada (combi cell) y tipo Swagelok cell. En la figura 1 se puede observar un esquema con los principales componentes de una batería recargable tipo Swagelok, en la cual destacan los electrodos (cátodo y ánodo), el electrolito, los materiales de teflón como las tapas y el cilindro contenedor de la celda, así como dos varillas de acero inoxidable (SS) grado 316 con tornillos del mismo material, porque es una celda de dos electrodos también conocida como media celda, donde eventualmente se conectan en las estaciones de trabajo (potencióstatos/galvanostatos) para su caracterización electroquímica.

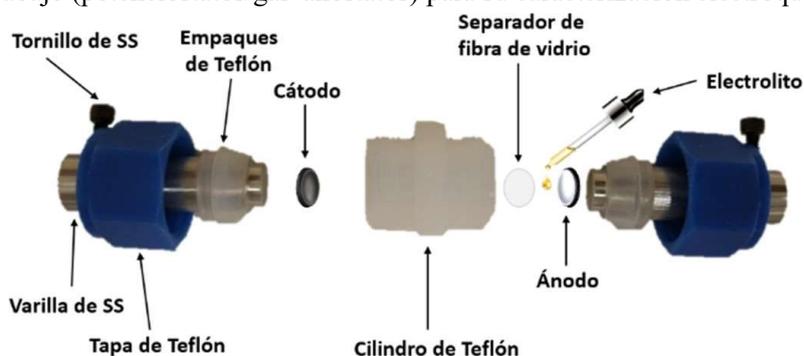


Fig. 1. Esquema del armado de una batería recargable tipo Swagelok.

Se pueden encontrar una gran variedad de electrolitos y electrodos comerciales, los cuales para su fabricación utilizan precursores (materiales de partida). En la figura 2 de manera esquemática se

muestra el procedimiento para la preparación de los electrodos tipo cátodos, donde en esencia solo se necesitan 4 materiales, es decir un material activo (que se encuentra en mayor concentración ~ 70 % en peso, generalmente son óxidos metálicos), y como carecen de conductividad electrónica se necesita un material conductor electrónico ~ 20 % en peso (Carbón Super P) con el cual se busca recubrir el material activo, y para asegurarse que haya un excelente contacto entre estos dos materiales se utiliza un aglomerante PTFE también conocido como Teflón a una concentración no mayor al 10 % en peso porque comprometería la conductividad, terminando con la adición de una gota del solvente acetato de pentilo para poder formar una película utilizando un rodillo, cuyos electrodos son cortados, secados y pesados, quedando listos para su utilización en baterías recargables tipo Swagelok.

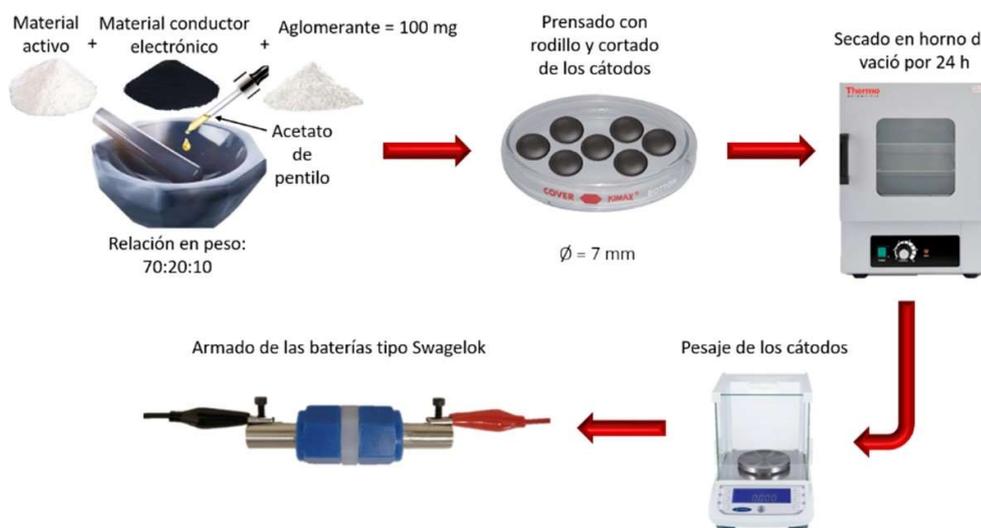


Fig. 2. Preparación de cátodos para baterías recargables tipo Swagelok.

Las baterías recargables de ion litio son actualmente los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica más capaces que existen, sin embargo, el metal litio es de abundancia limitada.<sup>4</sup> Por otra parte el costo del sistema para extracción y manufactura del metal litio y sodio es más caro que el del magnesio (Mg) por lo que económicamente hablando, utilizar Mg es una buena alternativa para detener este excesivo consumo del metal litio.<sup>5</sup> Otra de las ventajas del Mg con respecto al litio es que éste primero no cuenta con crecimiento dendrítico lo cual impacta positivamente en el desempeño de la batería, sin embargo su mayor desventaja es que a corto plazo pierde su capacidad de almacenamiento una vez descargada parcialmente la batería.<sup>6</sup> Si bien ofrecen un gran potencial como dispositivos de almacenamiento de energía económicos y seguros, las RMIB aún se encuentran en la etapa de investigación.<sup>7</sup> Las RMIB actuales en términos de voltaje de salida y densidad de energía siguen lejos de ser comparables con las baterías de litio.<sup>8</sup> Los electrolitos de Mg, en general, que son compatibles tanto con el ánodo de Mg como con los cátodos de voltaje suficientemente alto, aún no proporcionan mejores eficiencias. El nuevo diseño electrolítico puede ofrecer la promesa de proporcionar una alta pureza promoviendo una mejor compatibilidad con los ánodos de Mg.<sup>9</sup> Además, un electrolito altamente conductor es necesario para obtener baterías de alta velocidad. También, existe una necesidad por alejarse de los electrolitos inestables e inflamables como los que dependen de disolventes a base de éter. El principal problema de las baterías tipo ion Mg es que no han alcanzado un mejor desempeño electroquímico que las baterías de ion litio ya que la ciclabilidad del Mg es difícil de lograr en la mayoría de los electrolitos.<sup>10-12</sup> En ese sentido, en el presente trabajo se preparó un electrolito basado en una novedosa sal de Mg con nombre bis(oxalato)borato de magnesio (Mg(B(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Mg(BOB)<sub>2</sub>), obtenida mediante una síntesis en

estado sólido. El electrolito a base del Mg(BOB)<sub>2</sub> fue evaluado en diversos solventes encontrando que es más soluble en tetrahidrofurano (THF) permitiendo la deposición y disolución de los iones Mg<sup>2+</sup> sobre la superficie de un electrodo de trabajo de platino (Pt), ciclado en celdas electroquímicas de tres electrodos encontrando que tiene características para una potencial aplicación en RMIB así como en otros dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

## SECCIÓN EXPERIMENTAL

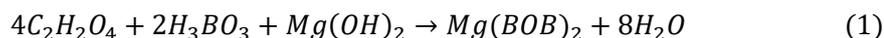
### Síntesis del Mg(BOB)<sub>2</sub>

Mg(BOB)<sub>2</sub> fue sintetizado utilizando hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>, grado reactivo ≥ 95%, Sigma-Aldrich), ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, reactivo ACS ≥ 99.5%, Sigma-Aldrich) y ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, anhidro ≥ 99%, Sigma-Aldrich) como materiales de partida (tabla I).

Tabla I. Materias primas como precursores del Mg(BOB)<sub>2</sub>

Precusores	Peso molecular	Formula química	Pureza
Ácido oxálico	90.03 g/mol	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Anhidro = 99.0%
Ácido bórico	61.83 g/mol	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ACS Reactivo = 99.5%
Hidróxido de magnesio	58.32 g/mol	Mg(OH) <sub>2</sub>	Grado reactivo = 95%

Se mezclaron cantidades estequiométricas en la ruta de reacción de la siguiente manera (ecuación química 1):



La reacción se llevó a cabo mediante el método cerámico (estado sólido) que consistió en secar previamente en un horno de vacío a 60 °C durante 1 h todos los precursores, para posteriormente mezclarlos durante 15 min dentro de un mortero de ágata, después se prepararon pastillas prensadas en seco a una presión de 2 MPa (presión manométrica). La mezcla uniforme se comprimió en muchas piezas con un área circular de 1 cm<sup>2</sup> con un espesor de 0.5 cm. Luego, las piezas fueron llevadas a un tratamiento térmico de 110 °C por 3 h, para la eliminación del agua, y 150 °C por 12 h para la obtención del Mg(BOB)<sub>2</sub>. El producto se transfirió, con poco tiempo de exposición a la atmósfera ambiental, adentro de una caja de guantes llena de argón (O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O < 5 ppm), para moler las pastillas y utilizar el polvo del Mg(BOB)<sub>2</sub> resultante sin un proceso de purificación posterior a la síntesis. Los solventes acetonitrilo (ACN), propileno carbonato (PC), etileno carbonato (EC), dimetil carbonato (DMC) y tetrahidrofurano (THF) fueron comprados en grado batería Sigma-Aldrich y utilizados así como se recibieron.

### Caracterización estructural y morfológica

La estructura cristalina así como la identificación de la fase del Mg(BOB)<sub>2</sub> fue obtenida con el software McMaille con la previa caracterización por DRX usando un D2-Phaser (Bruker) con fuente de radiación Cu Kα (λ = 1,5418 Å). La morfología de las partículas fueron analizadas utilizando un MEB (JEOL Neoscope 6000). En el análisis por FTIR (Interspec 200-X), operado en un rango de número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, se utilizó bromuro de potasio (KBr) como blanco.

### Preparación de los electrolitos

Todos los electrolitos a base de la sal Mg(BOB)<sub>2</sub> se prepararon en una caja de guantes, con las condiciones antes mencionadas, a una concentración de 50mM en ACN, PC, EC:PC (1:1 % vol.), EC:PC:DMC (1:1:3 % vol.) y THF para evaluar su ciclabilidad con el objetivo de seleccionar el mejor solvente. Cada solución resultante se agitó durante 24 h previo a su caracterización electroquímica.

## Mediciones electroquímicas

Voltamperometría cíclica (VC): En nuestro estudio la VC se realizó en celdas de tres electrodos con un potencióstato/galvanostato Biologic Science Instruments VMP3 a temperatura ambiente usando un electrodo de trabajo de platino y dos tiras de Mg (pureza de 99.9%, Sigma-Aldrich) como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente.

Voltamperometría de barrido lineal (LSV): También se utilizó una celda de tres electrodos que comprendía varios electrodos de trabajo de Cobre (Cu), Plata con chapa de Oro (Ag/Au), Plata (Ag), Carbón Vitreo (GC), Acero Inoxidable 304 (SS304), Niquel (Ni), Acero inoxidable 316 (SS316), Platino (Pt) y Aluminio (Al) así como dos tiras de Mg como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente. El electrolito utilizado para esta prueba fue de 250mM Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS): La conductividad iónica de varios electrolitos se estudió mediante mediciones de EIS. Las membranas de fibra de vidrio se empaaron con 120  $\mu$ L de varios electrolitos con una concentración de X Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF donde X = 50mM, 100mM, 150mM, 200mM, 250mM, 300mM, 350mM y 400mM, luego se intercalaron entre un par de electrodos de bloqueo SS316 dentro de celdas tipo moneda. Se calentaron a 40 °C durante 12 h para lograr un buen contacto entre los electrodos y el electrolito, posteriormente las celdas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y reposaron durante 24 h más, antes de ser probadas en estaciones de trabajo electroquímicas. Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 30 a 80 °C, en el que se permitió que la celda se equilibrara térmicamente durante al menos 3 h antes de la prueba. Las EIS se registraron en el rango de frecuencia de 1000 Hz a 10 mHz aplicando una onda sinusoidal con una amplitud de 10 mV similar a lo publicado en la literatura.<sup>13</sup> La conductividad iónica se calculó a partir de la ecuación 2, donde  $\sigma$  representa la conductividad iónica en S/cm,  $l$  es el espesor de la membrana de fibra de vidrio empaada con los electrolitos de varias concentraciones en cm,  $S$  es el área de la membrana de fibra de vidrio en cm<sup>2</sup> y  $R$  representa la resistencia determinada por el diagrama de Nyquist en S<sup>-1</sup> :

$$\sigma = \frac{l}{SR} \quad (2)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 mostramos los resultados obtenidos por DRX del Mg(BOB)<sub>2</sub>. Se utilizó el software McMaille para la indexación del patrón de difracción de potencia,<sup>14</sup> a través de Expo2014 [<https://www.ba.ic.cnr.it/softwareic/expo/>] pudimos resolver la estructura cristalina del Mg(BOB)<sub>2</sub> como una estructura tipo monoclinica con un grupo espacial de  $P2_1/c$  con  $a = 11.63 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.16 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.80 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 94.02^\circ$  y un volumen de celda de  $1039.29 \text{ \AA}^3$  con 2 moléculas por celda unitaria. El tamaño medio de los cristallitos se determinó a partir de las cuatro intensidades más altas utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 3) donde  $D$  es el tamaño de grano del cristal,  $m$  es el FWHM,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $K$  es la constante de Scherrer, expresada en radianes cuando tomamos el valor de 0.89.

$$D = \frac{K\lambda}{m\cos\theta} \quad (3)$$

Por lo tanto, el valor del FWHM también debe expresarse en forma de radianes para garantizar la consistencia de la unidad durante todo el proceso de cálculo.<sup>15</sup> Los tamaños de los cristallitos de cinco intensidades máximas se muestran en la tabla II. Con base en el valor de ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) obtenido del patrón de difracción de rayos X, se encontró que el tamaño medio de los cristallitos fue de 44.89 nm con una proximidad del tamaño máximo de 54.15 nm y el tamaño mínimo de 35.47 nm. La morfología se observa en la imagen obtenida por MEB del Mg(BOB)<sub>2</sub> que

se encuentra en el recuadro de la figura 3. Está compuesta de micropartículas irregulares con tamaño en micrómetros, similar a sus análogos reportados en la literatura.<sup>16-23</sup>

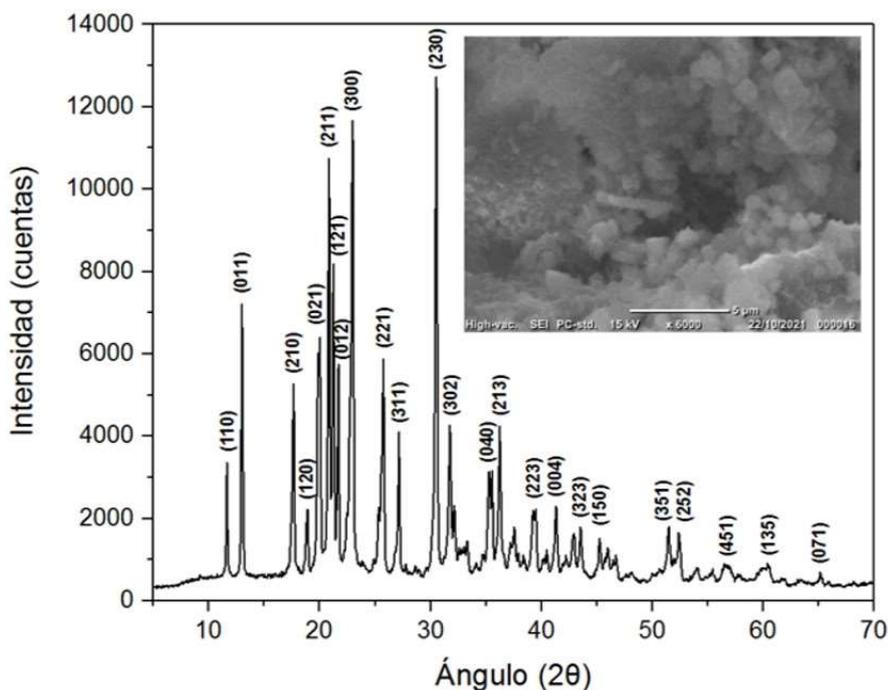


Fig. 3. Patrón DRX del Mg(BOB)<sub>2</sub>. Recuadro: Imagen MEB del sólido.

Tabla II. Resultados del cálculo del tamaño de los cristalitas por la ecuación de Scherrer

Ángulo (2θ)	FWHM (radianes)	Tamaño del cristalito (nm)
12.97	0.146	54.155
20.81	0.168	47.544
21.22	0.168	47.575
22.95	0.226	35.470
30.49	0.205	39.720

Se realizó FTIR del Mg(BOB)<sub>2</sub> para identificar los grupos funcionales mediante la técnica de polvos.<sup>24</sup> La exploración de espectroscopia FTIR se analizó dentro del rango de número de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> tal y como se observa en la figura 4. Las principales bandas IR del Mg(BOB)<sub>2</sub> y sus distribuciones se muestran en la tabla III.

Las bandas de vibración en el número de onda 3446 y 3215 cm<sup>-1</sup> de los enlaces O-H corresponden a impurezas de agua absorbida por las partículas.<sup>25</sup> A su vez las bandas que aparecen en 2673 y 2256 cm<sup>-1</sup> podrían deberse a las vibraciones de estiramiento de los átomos en el enlace C-O<sup>26</sup> del CO<sub>2</sub> gaseoso absorbido en el polvo analizado.

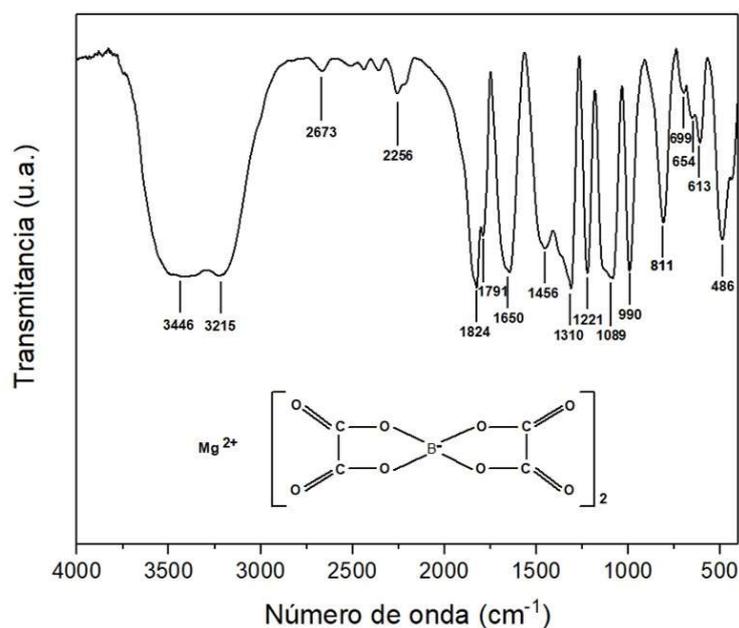


Fig. 4. Espectro FTIR del Mg(BOB)<sub>2</sub>. Recuadro: Estructura de la molécula.

Los números de onda 1824 y 1791 cm<sup>-1</sup> indican la aparición de los grupos funcionales C=O con oscilaciones en y fuera de fase del anión BOB,<sup>27</sup> respectivamente; de igual forma los estiramientos asimétrico y simétrico COO<sup>-</sup> corresponden a los números de onda en 1650 y 1456 cm<sup>-1</sup>.<sup>28</sup> La huella dactilar del compuesto Mg(BOB)<sub>2</sub> se mostró en los números de onda 1310, 1221, 1089 y 990 cm<sup>-1</sup>, que representan el estiramiento C-O-B-O-C, estiramiento asimétrico C-O-C, estiramiento O-B-O y estiramiento C-O-C simétricos, respectivamente. También hay otros posibles grupos funcionales del tipo estiramiento simétrico O-B-O a 811 cm<sup>-1</sup> y estiramiento asimétrico O-B-O a 699 cm<sup>-1</sup>, así como un enlace tipo BO<sub>4</sub> a 486 cm<sup>-1</sup>, similar al del espectro FTIR reportado por Shiyou *et al.*<sup>29</sup> Los números de onda 654 y 613 cm<sup>-1</sup> son bandas típicas de las deformaciones COO<sup>-</sup> y B-O, respectivamente.<sup>20</sup>

Tabla III. Grupos funcionales y bandas de absorción del Mg (BOB)<sub>2</sub> sintetizado.

Grupos funcionales	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
O-H	3446, 3215
C-O	2673, 2256
C=O oscilación en fase	1824
C=O oscilación fuera de fase	1791
COO <sup>-</sup> estiramiento asimétrico	1650
COO <sup>-</sup> estiramiento simétrico	1456
C-O-B-O-C estiramiento	1310
C-O-C estiramiento asimétrico	1221
O-B-O estiramiento simétrico	1089
C-O-C estiramiento simétrico	990
O-B-O simétrico	811
O-B-O estiramiento asimétrico	699
COO <sup>-</sup> deformación	654
B-O deformación	613
BO <sub>4</sub>	486

Los resultados de las VC a una baja concentración de 50mM del Mg(BOB)<sub>2</sub> en diferentes solventes se encuentran en la figura 5, todas las pruebas de ciclabilidad fueron llevadas a cabo a una velocidad de escaneo de 25 mVs<sup>-1</sup>. Podemos observar que los únicos dos solventes que mostraron deposición de Mg sobre la superficie del electrodo de trabajo de Pt fueron el ACN y el THF, sin embargo este primero no mostró disolución de Mg al igual que el resto de los otros solventes, por lo que concluimos que ese alto grado de insolubilidad con las sales de Mg<sup>30-32</sup> no podía mejorar aunque se aumentaran las cantidades de solvente. Por consiguiente se seleccionó el THF como el mejor solvente, debido a su alta compatibilidad con el Mg(BOB)<sub>2</sub> similar a otras sales de este tipo.<sup>33-35</sup> La descomposición del electrolito 50mM Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF se presentó por encima de los 2 V por lo que se decidió acortar la ventana hasta este voltaje para las siguientes pruebas a diferentes concentraciones de los electrolitos X Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF.

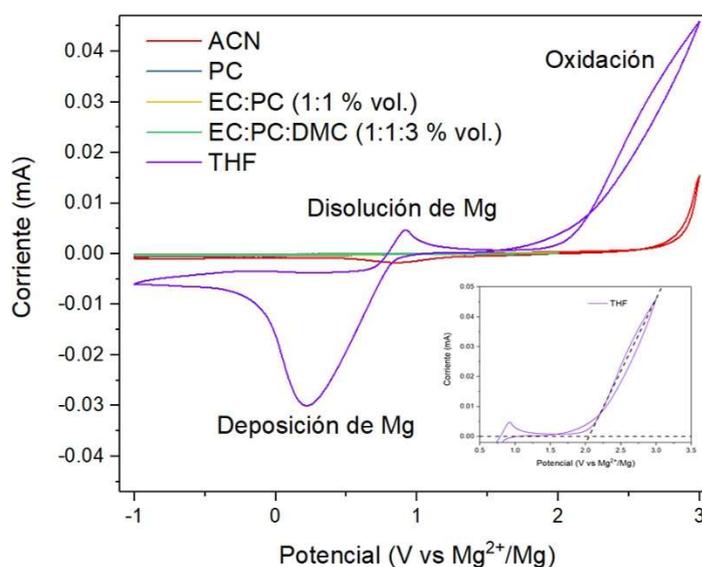


Fig. 5. VC que muestra la deposición/disolución del Mg con un electrodo de Pt en un electrolito a una concentración de 50mM Mg(BOB)<sub>2</sub> disuelto en diferentes solventes, recolectados a una velocidad de escaneo de 25 mVs<sup>-1</sup> dentro del rango potencial de -1.0+3.0 V (frente a Mg<sup>2+</sup>/Mg).

Por consecuencia, se seleccionó la concentración de 250mM porque con ella se obtuvo una mayor cantidad de densidad de carga catódica J (deposición de Mg) de aproximadamente -1.74 mA/cm<sup>2</sup> para el primer ciclo (recuadro b de la figura 6) partiendo de un OCV de 1.10 V (recuadro a de la figura 6) hacia la zona catódica. Esta misma celda de tres electrodos fue ciclada hasta 250 ciclos demostrando una buena ciclabilidad en comparación con el resto de las otras concentraciones, siendo la única en mostrar los fenómenos de deposición/disolución de Mg más intensos denotando una alta reversibilidad tal y como se observa en la figura 6, cuya característica es fundamental en los electrolitos para baterías secundarias de Mg.<sup>36</sup>

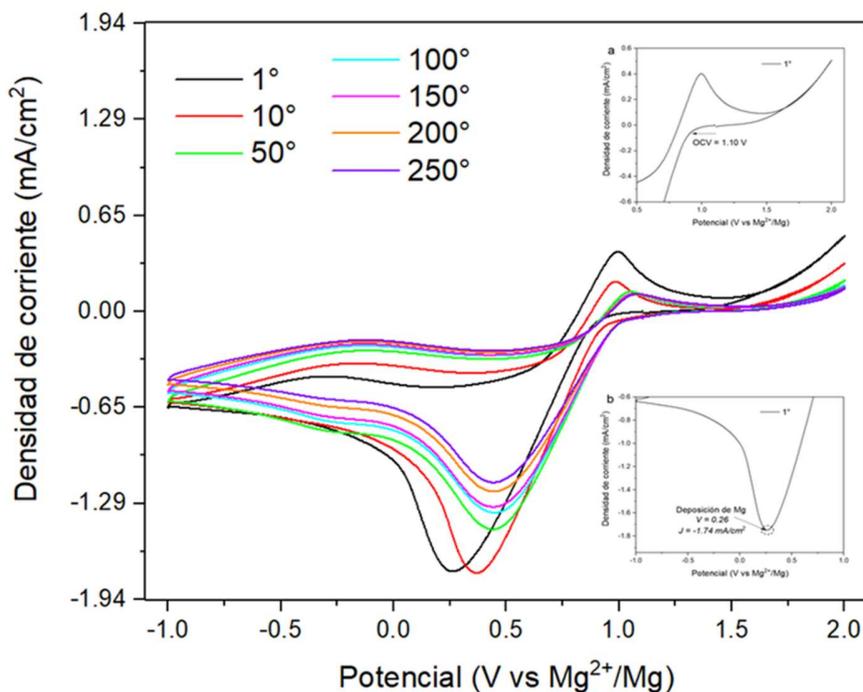


Fig. 6. VC que muestra la deposición/disolución de Mg con un electrodo de Pt en un electrolito con una concentración de 250mM Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF recolectadas a una velocidad de escaneo de 25 mVs<sup>-1</sup> dentro del rango potencial de -1.0+2.0 V (frente a Mg<sup>2+</sup>/Mg). Todas las mediciones se realizaron utilizando una celda de tres electrodos, se utilizó una lámina de Mg como electrodo de referencia y contraelectrodo. Recuadros a) OCV del primer ciclo y b) Voltaje de la deposición del Mg y la densidad de corriente (J) a este potencial.

Los resultados del LSV los podemos encontrar en la figura 7. Con un nuevo electrolito de la misma concentración molar (250mM) se evaluaron diferentes electrodos de trabajo encontrando que el cobre y el aluminio generan la menor y la mayor estabilidad electroquímica de 1.05 V y 3.5 V respectivamente, siendo de los materiales más utilizados como colectores de corriente para las baterías comerciales.<sup>37</sup> Al comparar el electrodo SS316 vs SS304, se demostró que el SS316 tiene una mejor estabilidad electroquímica en el electrolito con una concentración de 250mM Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF el cual además de soportar más la corrosión del acero<sup>38</sup> alcanza un valor ligeramente mayor de  $\approx 0.5$  V por encima del SS304, lo cual contribuye en las RMIB, ya que poder trabajar en una ventana de potencial más amplia es algo que en la actualidad se busca con la investigación de nuevos materiales.<sup>39</sup>

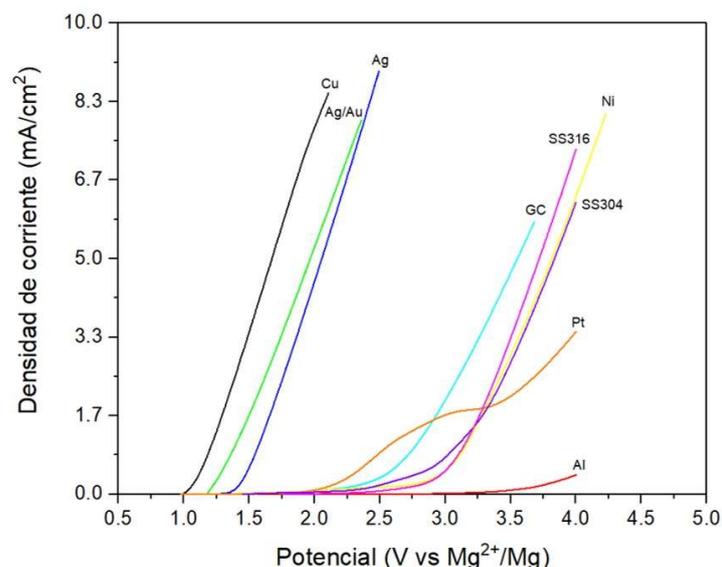


Fig. 7. LSV del electrolito 250mM Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF en una celda de tres electrodos utilizando Cu (negro), Ag/Au (verde), Ag (azul), Pt (naranja), Carbón Vítreo (turquesa), SS304 (púrpura), SS316 (fucsia), Ni (amarillo) y Al (rojo) como electrodos de trabajo, medidos a una velocidad de escaneo de 25 mVs<sup>-1</sup>.

Finalmente, los electroditos fueron evaluados con la técnica de los electrodos bloqueantes utilizando celdas tipo moneda modelo SS316 para medir su conductividad iónica. En la Figura 8 podemos notar que, al igual que en las pruebas de ciclabilidad, el electrolito con la concentración de 250mM nuevamente presentó los mejores resultados a temperatura ambiente, tal es el caso de una conductividad de  $4.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  dejándolo por encima de las demás concentraciones. El cambio en la pendiente de la curva en la figura 6 se debe al punto de ebullición (pe) del THF.

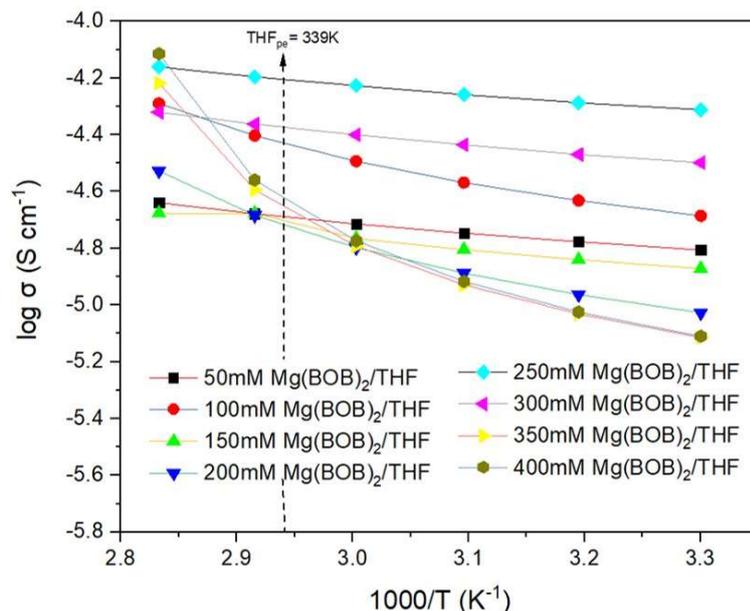


Fig. 8. Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica de las membranas de fibra de vidrio empapadas con un electrolito a una concentración de X Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF, donde X = 50mM, 100mM, 150mM, 200mM, 250mM, 300mM, 350mM y 400mM.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó con éxito la sal de magnesio Mg(BOB)<sub>2</sub> utilizando ácido oxálico, ácido bórico e hidróxido de magnesio como materiales de partida anhidros, de bajo costo y con alta pureza mediante la síntesis por estado sólido. Un electrolito a base de Mg preparado con una concentración de 250mM Mg(BOB)<sub>2</sub>/THF mostró un comportamiento altamente reversible (> 250 ciclos), una amplia estabilidad anódica (2.8 V frente a Mg<sup>2+</sup>/Mg) y una buena conductividad iónica a temperatura ambiente ( $4.9 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>). Este electrolito presentó buenas propiedades tales como, una baja toxicidad, baja volatilidad una vez ensamblados los dispositivos, y una alta reversibilidad, al ser evaluado en celdas de tres electrodos y en semiceldas, asumiendo los desafíos de la compleja interacción de la sal electrolítica Mg(BOB)<sub>2</sub> con los diferentes solventes estudiados, por lo tanto se requiere más trabajo para probar todo su potencial como electrolito de alto rendimiento para las RMIB.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindarnos los equipos utilizados en este proyecto, ubicados en el Laboratorio de Materiales 2 de la División de Estudios de Posgrado, así como también agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para continuar los estudios de doctorado.

## REFERENCIAS

1. Yeru Liang, Chen-Zi Zhao, Hong Yuan, Yuan Chen, Weicai Zhang, Jia-Qi Huang, Dingshan Yu, Yingliang Liu, Maria-Magdalena Titirici, Yu-Lun Chueh, Haijun Yu and Qiang Zhang. A review of rechargeable batteries for portable electronic devices, *InfoMat*, 2019, 1, 6-32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>
2. Dolf Gielen, Francisco Boshell, Deger Saygin, Morgan D. Bazilian, Nicholas Wagner and Ricardo Gorini. The role of renewable energy in the global energy transformation, *Energy Strategy Reviews*, 2019, 24, 38-50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>
3. John B. Goodenough. How we made the Li-ion rechargeable battery *Nature Electronics*, 2018, 1, 204. <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0048-6>
4. Alagar Ramar and Fu-Ming Wang. Advances in polymer electrode materials for alkali metals (lithium, sodium and potassium)-ion rechargeable batteries, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31, 21832-21855. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04805-6>
5. Aruto Watanabe, Kentaro Yamamoto, Yuki Orikasa, Titus Masese, Takuya Mori, Tomoki Uchiyama, Toshiyuki Matsunaga and Yoshiharu Uchimoto. Reaction mechanism of electrochemical insertion/extraction of magnesium ions in olivine-type FePO<sub>4</sub>, *Solid State Ionics*, 2020, 349, 115311. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115311>
6. Xin Lei, Yongping Zheng, Fan Zhang, Yong Wang and Yongbing Tang. Highly stable magnesium-ion-based dual-ion batteries based on insoluble small-molecule organic anode material, *Energy Storage Materials*, 2020, 30, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.04.025>
7. Zhonghua Zhang, Shamu Dong, Zili Cui, Aobing Du, Guicun Li and Guanglei Cui. Rechargeable Magnesium Batteries using Conversion-Type Cathodes: A Perspective and Minireview, *Small Methods*, 2018, 2, 1800020. <https://doi.org/10.1002/smt.201800020>
8. Tobias Placke, Richard Kloepsch, Simon Dühnen and Martin Winter. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, *Journal of Solid State Electrochem*, 2017, 21, 1939-1964. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3610-7>
9. Ran Attias, Michael Salama, Baruch Hirsch, Yosef Goffer and Doron Aurbach. Anode-Electrolyte Interfaces in Secondary Magnesium Batteries, *Journal Joule*, 2019, 3, 27-52. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.10.028>

10. Ramasubramonian Deivanayagam, Brian J. Ingram and Reza Shahbazian-Yassar. Progress in development of electrolytes for magnesium batteries, *Energy Storage Materials*, 2019, 21, 136-153. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.028>
11. Robert Dominko, Jan Bitenc, Romain Berthelot, Magali Gauthierf, GioelePagot and Vito Di Noto. Magnesium batteries: Current picture and missing pieces of the puzzle, *Journal of Power Sources*, 2020, 478, 229027. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229027>
12. Muhammad Rashad, Muhammad Asif, Yuxin Wang, He Zhen and Iftikhar Ahmed. Recent advances in electrolytes and cathode materials for magnesium and hybrid-ion batteries, *Energy Storage Materials*, 2020, 25, 342-375. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.10.004>
13. Zhonghua Zhang, Zili Cui, Lixin Qiao, Jing Guan, Huimin Xu, Xiaogang Wang, Pu Hu, Huiping Du, Shizhen Li, Xinhong Zhou, Shanmu Dong, Zhihong Liu, Guanglei Cui and Liquan Chen. Novel Design Concepts of Efficient Mg-Ion Electrolytes toward High-Performance Magnesium–Selenium and Magnesium–Sulfur Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2017, 7, 1602055. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602055>
14. A. Le Baila. Monte Carlo indexing with McMaille, *Powder Diffraction*, 2004, 19, 249-254. <https://doi.org/10.1154/1.1763152>
15. Kai He, Nuofu Chen, Congjie Wang, Lishuai Wei and Jikun Chen. Method for Determining Crystal Grain Size by X-Ray Diffraction, *Crystal Research and Technology*, 2018, 53, 1700157. <https://doi.org/10.1002/crat.201700157>
16. Ety Marti Wigayati, Christin Rina Ratri, Ibrahim Purawiardi, Fadli Rohman and Titik Lestariningsih. Microstructure Analysis of Synthesized LiBOB, *Indonesian Journal of Chemistry*, 2015, 15, 242-247. <https://doi.org/10.22146/ijc.21191>
17. Chunhua Ge, Lixia Wang, Lili Xue, Zhong-Shuai Wu, Hehe Li, Zailin Gong and Xiang-Dong Zhang. Synthesis of novel organic-ligand-doped sodium bis(oxalate)-borate complexes with tailored thermal stability and enhanced ion conductivity for sodium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2014, 248, 77-82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.044>
18. Lixia Wang, Weifang Han, Chunhua Ge, Rui Zhang, Yufeng Bai and Xiangdong Zhang. Functionalized Carboxyl Carbon/NaBOB Composite as Highly Conductive Electrolyte for Sodium Ion Batteries, *Chemistry Select*, 2018, 3, 9293-9300. <https://doi.org/10.1002/slct.201801954>
19. Titik Lestariningsih, Christin Rina Ratri, Ety Marty Wigayati and Qolby Sabrina. Characterization of pore and crystal structure of synthesized LiBOB with varying quality of raw materials as electrolyte for lithium-ion battery, *AIP Conference Proceedings*, 2016, 1711, 060005. <https://doi.org/10.1063/1.4941638>
20. Ety Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Achmad Subhan, Christin Rina Ratri and Ibrahim Purawiardi. Synthesis and characterization of LiBOB as electrolyte for lithium-ion battery, *Ionics*, 2016, 22, 43-50. <https://doi.org/10.1007/s11581-015-1531-y>
21. Ety Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Christin Rina Ratri, Ibrahim Purawiardi and Bambang Prihandoko. Synthesis of LiBOB Fine Powder to Increase Solubility, *Makara Journal of Technology*, 2017, 21, 26-32. <https://doi.org/10.7454/mst.v21i1.3076>
22. Ceren Zora, Yaprak Subası, Durata Hacıub, Mehmet Somer and Semih Afyon. Guide to Water Free Lithium Bis(oxalate) Borate (LiBOB), *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125, 11310-11317. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01437>
23. Fangyuan Cheng, Xiaoyu Zhang, Yuegang Qiu, Jinxu Zhang, Yi Liu, Peng Wei, Mingyang Ou, Shixiong Sun, Yue Xu, Qing Li, Chun Fang, Jiantao Han and Yunhui Huang. Tailoring electrolyte to enable high-rate and super-stable Ni-rich NCM cathode materials for Li-ion batteries, *Nano Energy*, 2021, 88, 106301. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106301>
24. Alexander A. Kamnev, Anna V. Tugarova, Yulia A. Dyatlova, Petros A. Tarantilis, Olga P. Grigoryeva, Alexander M. Fainleib and Stefania De Luca. Methodological effects in Fourier

- transform infrared (FTIR) spectroscopy: Implications for structural analyses of biomacromolecular simples, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 193, 558-564. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.051>
25. E. F. Medvedev and A. Sh. Komarevskaya. IR spectroscopic study of the phase composition of boric acid as a component of glass batch, *Glass and Ceramics*, 2007, 64, 42-46. <https://doi.org/10.1007/s10717-007-0010-y>
  26. Kazuo Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, *John Wiley and Sons*, New York, 1997, Sixth Edition, 152-154.
  27. Akiko Tsurumaki, Mario Branchi, Alessio Rigano, Ruggero Poiana, Stefania Panero and Maria Assunta Navarra. Bis(oxalato)borate and difluoro(oxalato)borate-based ionic liquids as electrolyte additives to improve the capacity retention in high voltage lithium batteries, *Electrochimica Acta*, 2019, 315, 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.190>
  28. T. Lestariningsih, Q. Sabrina, I. Nuroniah, B. Prihandoko, E. Marti Wigayati and C. Rina Ratri. Study the synthesis of LiBOB compounds using lithium sources from sea water, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1282, 012044. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1282/1/012044>
  29. Li Shiyou, Li Wenbo, Cui Xiaoling, Li Chunlei, Han Yamin, Yang Li, Wang Peng, Wang Jie and Wei Yuan. A kind of synthetic method and application of magnesium bis-oxalate borate, *State Intellectual Property Office of the People's Republic of China*, 2019, Patent number: CN 110305151 A.
  30. John Muldoon, Claudiu B. Bucur, Allen G. Oliver, Tsuyoshi Sugimoto, Masaki Matsui, Hee Soo Kim, Gary D. Allred, Jaroslav Zajicek and Yukinari Kotani. Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery, *Energy & Environmental Science*, 2012, 5, 5941-5950. <https://doi.org/10.1039/C2EE03029B>
  31. Long Kong, Chong Yan, Jia-Qi Huang, Meng-Qiang Zhao, Maria-Magdalena Titirici, Rong Xiang and Qiang Zhang. A Review of Advanced Energy Materials for Magnesium-Sulfur Batteries, *Energy & Environmental Materials*, 2018, 1, 100-112. <https://doi.org/10.1002/eem2.12012>
  32. Partha Saha, Moni Kanchan Datta, Oleg I. Velikokhatnyi, Ayyakkannu Manivannan, David Alman and Prashant N. Kumta. Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future, *Progress in Materials Science*, 2014, 66, 1-86. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.04.001>
  33. Rana Mohtadi and Fuminori Mizuno. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, 5, 1291-1311. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.143>
  34. Zheng Ma, Douglas R. MacFarlane and Mega Kar. Mg Cathode Materials and Electrolytes for Rechargeable Mg Batteries: A Review, *Batteries & Supercaps*, 2019, 2, 115-127. <https://doi.org/10.1002/batt.201800102>
  35. Zhirong Zhao-Karger and Maximilian Fichtner. Beyond Intercalation Chemistry for Rechargeable Mg Batteries: A Short Review and Perspective, *Frontiers in Chemistry*, 2019, 6, 656. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00656>
  36. Honglei Shuai, Jing Xu and Kejing Huang. Progress in retrospect of electrolytes for secondary magnesium batteries, *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 422, 213478. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213478>
  37. Alexander Chernyaev, Jere Partinen, Lassi Klemettinen, Benjamin P. Wilson, Ari Jokilaakso and Mari Lundstrom. The efficiency of scrap Cu and Al current collector materials as reductants in LIB waste leaching, *Hydrometallurgy*, 2021, 203, 105608. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105608>

38. Yehia Youssef, Walaa El Bestawy, Mootaz Ghazy, Mohamed Shehadeh and Ibrahim Hassan. Investigation of the Corrosion Behaviour of Welded Area of Austenitic Stainless Steels under Stress, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2018, 9, 135-138. <https://doi.org/10.18178/ijcea.2018.9.4.713>
39. Yufei Zhang, Hongbo Geng, Weifeng Wei, Jianming Ma, Libao Chen and Cheng Chao Li. Challenges and recent progress in the design of advanced electrode materials for rechargeable Mg batteries, *Energy Storage Materials*, 2018, 20, 118-138. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.033>