

## CAPÍTULO 2 ÁREA DE MATERIALES

# SÍNTESIS DE $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ MEDIANTE MÉTODO PECHINI Y DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS PARA OPTIMIZAR PROPIEDADES TERMOELÉCTRICAS

---

**Carolina Estrada-Moreno<sup>1</sup>, Edna Carina de la Cruz Terrazas<sup>2</sup>,  
Miguel Antonio Domínguez-Crespo<sup>1,3</sup>,  
Hans-Peter Martin<sup>4</sup>, Miguel A. Frutis<sup>5</sup>,  
Aidé Minerva Torres-Huerta<sup>1,3\*</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, CICATA Altamira, km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, Altamira, Tamaulipas. CP 89600, México.

<sup>2</sup>CONACYT, Instituto Politécnico Nacional, CICATA Altamira, km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, Altamira, Tamaulipas. CP 89600, México.

<sup>3</sup>Instituto Politécnico Nacional, UPII Hidalgo, Carretera Pachuca-Actopan km 1+500 San Agustín Tlaxiaca, Cd del Conocimiento y la Cultura, Hidalgo. CP 42612, México.

<sup>4</sup>Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS. Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Germany.

<sup>5</sup>Instituto Politécnico Nacional, CICATA Legaria, Calz Legaria 694, Col. Irrigación, Miguel Hidalgo, CP 11500 Ciudad de México, CDMX, México.

Estrada-Moreno, C., de la Cruz Terrazas, E. C., Domínguez-Crespo, M. A., Martín, H. P., Frutis, M. A., & Torres-Huerta. A. M. (2021). Síntesis de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  mediante método Pechini y diferentes tratamientos térmicos para optimizar propiedades termoeléctricas En E. San Martín-Martínez (Ed.), *Avances de investigación en Nanociencias, Micro y Nanotecnologías. Volumen III* (pp. 193-214). Barcelona, España: Omniascience.

## Resumen

En este trabajo se sintetizaron cobaltitas de sodio,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , utilizando el método Pechini. Se obtuvieron polvos a 300 °C, se proponen dos procedimientos; en el primero, los polvos se trataron con etapas intermedias de tiempo y temperatura hasta alcanzar una temperatura de 880 °C y diferentes tiempos; en el segundo procedimiento, los polvos se trataron sin etapas intermedias, hasta llegar a una temperatura de 880 °C, a diferentes tiempos. Las muestras obtenidas se analizaron mediante difracción de rayos X; espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y efecto Hall, para determinar estructura, composición química, morfología y propiedades eléctricas. Las cobaltitas sintetizadas cristalizan con una estructura hexagonal y presentan una microestructura en capas; se observan granos de diferentes tamaños y formas, antes de compactar y sinterizar las muestras a 920 °C; después del sinterizado, los granos son más uniformes. La temperatura de sinterización mayor a 900 °C provoca la descomposición de la  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , contribuyendo a la aparición de otras fases y la volatilización del sodio. Los valores de las propiedades eléctricas se atribuyen al cambio de microestructura y la aparición de otra fase, y que se inicia la degradación del  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ; los resultados obtenidos de la densidad de portadores de carga indican que el material obtenido es un termoelectrico tipo *p*. El procedimiento 1 es el óptimo para la síntesis, para evitar la evaporación de Na y obtener propiedades termoelectricas mejoradas.

**Palabras clave:**  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ; método Pechini; termoelectricos; propiedades eléctricas; efecto Hall.

## 1. Introducción

Los materiales termoeléctricos se han estudiado para producir energía limpia y disminuir la crisis energética y contaminación ambiental [1], debido a que estos materiales convierten, de manera directa, la energía térmica a energía eléctrica. La energía térmica se considera como una fuente secundaria de energía, la cual se disipa en la atmósfera como calor, lo que es aprovechado por los materiales termoeléctricos para producir electricidad, utilizando el principio del efecto Seebeck [2]. Este efecto es el fenómeno en el cual se genera una fuerza electromotriz a partir de gradientes de temperatura, y se expresa mediante el coeficiente Seebeck [3]:

$$\alpha = - \Delta V / \Delta T \quad (1)$$

Donde  $\alpha$ : coeficiente Seebeck; V: potencial eléctrico; y, T: temperatura absoluta.

El desempeño de los materiales termoeléctricos se determina mediante el valor de mérito,  $ZT$ , que es adimensional y se calcula con la ecuación 2 [4, 5]:

$$ZT = (\alpha^2 \sigma T) / \kappa \quad (2)$$

Donde  $\alpha$ : coeficiente Seebeck;  $\sigma$ : conductividad eléctrica;  $\kappa$ : conductividad térmica; T: temperatura absoluta.

Para que las energías limpias compitan con las energías producidas a partir de recursos no renovables, se requiere que la tecnología sea accesible y efectiva; la efectividad de los materiales termoeléctricos depende de  $ZT$ : si el valor es alto, indica una alta eficiencia de conversión de energía; un valor alto de  $ZT$  se alcanza maximizando el factor de potencia ( $FP = \alpha^2 \sigma$ ) y minimizando la conductividad térmica [6]. La conductividad térmica total ( $\kappa$ ), incluye las contribuciones de la conductividad térmica de la red cristalina, proveniente de fonones ( $\kappa_r$ ), y la conductividad térmica electrónica, proveniente de los portadores electrónicos ( $\kappa_e$ ) [7, 8]. Debido a que las conductividades térmica (electrónica) y eléctrica son interdependientes de acuerdo a la Ley de Wiedemann-Franz, la opción es disminuir la conductividad de la red [2]. En consecuencia, la síntesis de materiales termoeléctricos de alta temperatura, con baja conductividad térmica ( $\kappa$ ), alto coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) y conductividad eléctrica ( $\sigma$ ), sigue siendo un gran desafío [9,10]; además, se requiere que los materiales sean estables, no tóxicos y con elementos que, de preferencia, sean abundantes en la naturaleza [8]. Los materiales termoeléctricos tradicionales se basan en materiales semiconductores o tipo metal como Bi-Te; las desventajas de estos materiales es que funcionan a bajas temperaturas

porque pueden oxidarse o fundirse a altas temperaturas en aire, y son tóxicos [4]. Por otra parte, los óxidos metálicos presentan ventajas sobre los materiales termoelectricos tradicionales, que incluyen bajos costos, estabildades química y térmica a altas temperaturas, no tóxicos, relativamente fáciles de sintetizar y diversas composiciones con propiedades ajustables; sin embargo, debido a sus bajas conductividades electrónicas, tradicionalmente, se habían evitado en aplicaciones termoelectricas [7, 11]. Los materiales de bajas dimensiones se han propuesto para producir termoelectricos por  $\sigma$  (aumenta),  $\kappa$  (disminuye) y porque se pueden obtener propiedades termoelectricas mejores que las reportadas para los materiales tradicionales para esta aplicación [7]. Los materiales óxidos metálicos bidimensionales (2D) se han estudiado para diversas aplicaciones como almacenamiento de energía, electrónica, catálisis, y almacenamiento de información, debido a sus propiedades que difieren de sus contrapartes en bulto [12, 13]. Las estructuras 2D provienen de óxidos con estructura en capas, como la que presentan los óxidos de cobalto  $\text{A}_x\text{CoO}_x$  (A es un ión álcali), cuya estructura es tipo delafosita, descrita como hojas de octaedros de  $\text{CoO}_6$ , compartiendo los bordes, intercalados con iones álcalis [12, 14]. La investigación de los óxidos de cobalto (cobaltitas) ha sido por el potencial de algunos de ellos para usarse como materiales termoelectricos de alta temperatura [15]. Entre las cobaltitas 2D, se encuentra la cobaltita de sodio ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ), que exhibe propiedades útiles como baja conductividad térmica; sin embargo, el sodio puede volatilizarse a las temperaturas de procesamiento típico de los cerámicos, provocando cambios en la estequiometría del material y el crecimiento del grano, lo que incide en las propiedades termoelectricas [6, 10]. La cobaltita  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  fue sintetizada y estudiada como un nuevo material de referencia para superconductores de alta temperatura; sin embargo, al determinar sus propiedades de transporte, se encontró que tiene una potencia termoelectrica de un orden de magnitud mayor a la de superconductores de alta temperatura ( $100 \mu\text{-K}^{-1}$  a 300 K), baja resistividad ( $200 \mu\Omega\text{cm}$  a 300 K) y baja movilidad,  $\mu$  ( $13 \text{ cm}^2\text{-V}^{-1}$ ); estos resultados demostraron el potencial del  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  como material termoelectrico [14] y fue el punto de partida para investigaciones sistemáticas de las cobaltitas en aplicaciones termoelectricas, cambiando completamente el entendimiento tradicional de los materiales óxidos en investigaciones termoelectricas [3, 11]. Dependiendo del valor de  $x$  en  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , las propiedades y, en consecuencia, las aplicaciones del material son diferentes [16]; también, se ha reportado que  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , con valores de  $x = 0.5\text{-}0.9$ , tiene una estructura hexagonal, con grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  y parámetros de red,  $a = 0.284 \text{ nm}$  y  $c = 1.081 \text{ nm}$ , en las fases P2 y P'3 [16, 17]. Los métodos de química del estado sólido son los métodos de síntesis tradicionales de cerámicos, como la reacción

en estado sólido (RES); éste es un método relativamente simple, ya que se mezclan los reactivos en polvo y se calientan para obtener el producto; sin embargo, entre las desventajas de la RES se encuentran la limitación por el transporte de masa para que ocurra la reacción completa y la dificultad para controlar la morfología de las partículas obtenidas, entre otras [18]. Las alternativas a los métodos de estado sólido son las técnicas húmedas (disolución), que incluyen coprecipitación, sol-gel de coloides o compuestos órgano-metálicos, hidrotermal, pirólisis de pulverización (spray) y proceso de gel de polímeros orgánicos o medios polimerizables en presencia de complejos metálicos (*in-situ*); estas técnicas permiten obtener materiales con propiedades “a la medida” y con mejor desempeño que los materiales convencionales [19, 20]. El método Pechini es una variación de la última técnica mencionada (complejo polimerizable *in-situ*); con este método se logran reducir las segregaciones de metales particulares y asegurar una composición homogénea, mediante el uso de un ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico, como el ácido cítrico, y un alcohol polihidroxi, como el etilén-glicol, y se describe en diferentes fuentes bibliográficas [19-21].

En este trabajo se presenta la síntesis, usando el método Pechini, del  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , el estudio estructural, composición química y análisis morfológico y su relación con las propiedades eléctricas, aplicando diferentes tratamientos térmicos. Se utilizaron las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX) para determinar la estructura, espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) para la composición química, microscopía electrónica de barrido (MEB) para el análisis morfológico y el efecto Hall para propiedades eléctricas.

## 2. Metodología

### 2.1. Síntesis de $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

Para la síntesis del compuesto se utilizaron acetato de sodio trihidratado ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 99 % pureza) y acetato de cobalto tetrahidratado ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich, 98 % pureza) como precursores metálicos; etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Sigma Aldrich,  $\geq 99.5$  % pureza), etilén-glicol (anhidro,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Sigma Aldrich, 99.8 % pureza) y ácido cítrico ( $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , Sigma Aldrich,  $\geq 99.5$  % pureza) para el complejo polimérico. En un matraz Erlenmeyer de 250 mL de capacidad, se mezclaron cantidades requeridas de acetato de sodio y de acetato de cobalto para obtener diferentes proporciones molares (Tabla 1) y se agregan 5.8 mL de etilenglicol y 80 mL de etanol para diluir la mezcla. El matraz con la disolución se coloca en una parrilla de calentamiento

con agitación constante, hasta alcanzar una temperatura de 75 °C (348.15 K). A esta temperatura se agrega el ácido cítrico (9.89 g) que, al igual que el etilenglicol, es para formar el complejo polimérico. El sistema se mantiene a 75 °C (348.15 K) durante una hora para obtener el complejo metálico; transcurrido este tiempo, se aumenta la temperatura a 100 °C (373.15 K) para eliminar el exceso de líquido y obtener un gel, que se transfiere a crisoles de alúmina para continuar su secado en una mufla a 300 °C (573.15 K), durante 3 h. A partir de estos polvos tratados a 300 °C (573.15 K), se obtuvieron muestras utilizando dos procedimientos diferentes, de acuerdo a lo reportado por Wang et al [22]; el primer procedimiento consistió en un sinterizado por etapas, primero a 420 °C (693.15 K), durante 6 h, y luego a 760 °C (1033.15 K), durante 6 h, para luego terminar con una temperatura de 880 °C (1153.15 K); en esta última etapa, se obtuvieron diferentes muestras porque el tiempo de sinterizado se varió de 2 a 17 h. En el segundo procedimiento, los polvos obtenidos a 300 °C (573.15 K) se sinterizaron, en una sola etapa, a 880 °C (1153.15 K), esta parte se realizó para minimizar la pérdida de sodio; el tiempo de sinterizado se varió de 7 a 17 h (Figura 1). En la Tabla 1 se muestran condiciones que se utilizaron para cada procedimiento. De cada uno de estos procedimientos se obtiene un polvo negro, el cual se prensa a 528 MPa, para formar comprimidos (13 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor) que serán sometidos al proceso de sinterizado a una temperatura de 920 °C (1193.15 K).

Tabla 1. Parámetros de síntesis de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación molar Na:Co
Procedimiento 1: 420 °C (693.15 K), 6 h; 760 °C (1033.15 K), 6 h;			
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{1,t_{7.5},r_{1:1}}$ )	880	7.5	1:1
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{1,t_{17},r_{1:1}}$ )		17	1:1
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{1,t_{2},r_{2:1}}$ )		2	2:1
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{1,t_{5},r_{2:1}}$ )		5	2:1
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{1,t_{7},r_{2:1}}$ )		7	2:1
Procedimiento 2			
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{2,t_{8},r_{1:1}}$ )	880	8	1:1
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{2,t_{17},r_{1:1}}$ )		17	1:1
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{2,t_{8},r_{2:1}}$ )		8	2:1
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_{2,t_{17},r_{2:1}}$ )		17	2:1

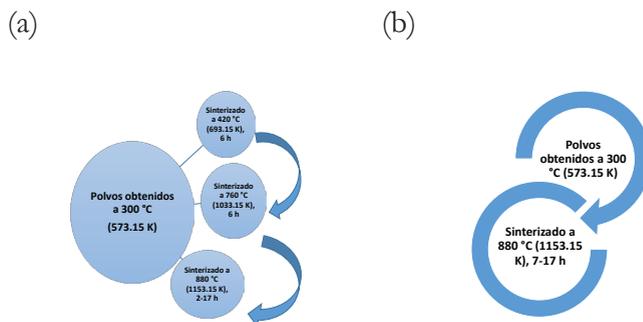


Figura 1. Esquema de (a) Procedimiento 1, (b) Procedimiento 2.

## 2.2. Caracterización de $\text{Na}_x\text{CoO}_2$

La caracterización estructural del material se realizó por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker D8 Advance, utilizando radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) a 30 kV y 25 mA, en un intervalo  $2\theta = 10\text{-}90^\circ$  y paso de  $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$ , en la geometría de Bragg-Brentano. Se utilizó espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) en un espectrómetro Spectrum One de Perkin Elmer, en un intervalo de  $4000 \text{ a } 650 \text{ cm}^{-1}$ , para analizar la composición química de la muestra y la eliminación de los reactivos. La morfología de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), en un microscopio JEOL JSM-6390LV, con un voltaje de aceleración de 20 kV a diferentes aumentos; el análisis químico se realizó en un microscopio Inca X-sigth Oxford Instrument 7582 que tiene acoplado un detector de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS). Para determinar la densidad de portadores ( $n$ ) y la movilidad ( $\mu$ ), se realizaron mediciones de Efecto Hall a 300 K y un campo magnético de 0.550 T, con una configuración de van der Pauw, en un equipo ECOPIA HMS 3000.

## 3. Resultados y discusión de resultados

### 3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX)

En cada sección, se presentan resultados de muestras seleccionadas. En la Figura 2 se presentan los patrones de DRX de las muestras  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{1.7.5}r_{1.1}$ ) y  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{1.7.17}r_{1.1}$ ), (Figura 2a-b), además de la muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{1.7.17}r_{1.1}$ ) sinterizada a  $920^\circ \text{C}$  (1193 K), durante 15 h (Figura 2c). Se observa que la muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{1.7.5}r_{1.1}$ ) contiene señales, sin identificar, que indican que el compuesto

obtenido tiene una mezcla de fases (Figura 2a); esta muestra se trató a  $880\text{ }^\circ\text{C}$  durante 7.5 h, y el resultado de DRX sugiere que se requiere más tiempo para lograr que las otras fases se transformen a  $\text{NaCoO}_2$ . Esto se confirma con la muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{17}t_{17}r_{1:1}$ ), que se obtuvo con el mismo procedimiento y relación molar Na:Co, sólo se varió el tiempo (Tabla 1) a 17 h; en su espectro (Figura 2b) se observan señales más definidas, aunque es posible detectar señales no identificadas, que indican la presencia de fases secundarias. Al aumentar la temperatura (a  $920\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1193\text{ K}$ )) y un tiempo de sinterización de 15 h, se observa que las señales detectadas en las muestras  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{17.5}t_{7.5}r_{1:1}$ ) y  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{17}t_{17}r_{1:1}$ ) están ausentes; sin embargo, surgen dos señales pequeñas entre  $14^\circ$  y  $15^\circ$ . Se ha reportado que la fase  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  se obtiene a una temperatura aproximada de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  ( $923.15\text{ K}$ ) y es estable en un intervalo desde esta temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  ( $923.15\text{ K}$ ) a  $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1173.15\text{ K}$ ), punto donde inicia su degradación y continúa hasta  $950\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1223\text{ K}$ ) [10]; entonces, las señales detectadas entre  $14^\circ$  y  $15^\circ$  se podrían atribuir al inicio de la degradación del  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ya que, como se mencionó anteriormente, la etapa de sinterización de la pastilla se realizó a  $920\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1193\text{ K}$ ), sin sodio excedente. En la Figura 2 se incluye un aumento de la señal más intensa, el plano (002), donde se observa un desplazamiento de esta señal, lo que indica que hay un cambio en la celda unitaria del compuesto (en forma o tamaño) [23]. Los espectros fueron comparados con la carta cristalográfica ICDD 01-073-0133 que corresponde al compuesto estequiométrico  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , con una estructura cristalina hexagonal y grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  [16, 17].

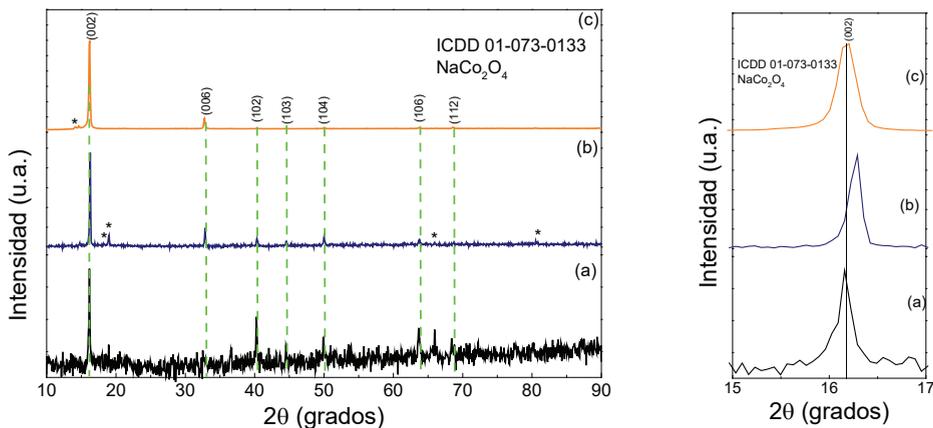


Figura 2. Patrones de difracción del (a)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{17.5}t_{7.5}r_{1:1}$ ), (b)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{17}t_{17}r_{1:1}$ ), (c) muestra de (b) sinterizada a  $920\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 h.

En la Figura 3 se observan los patrones de difracción de la muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ ) y después de haberse sinterizado a  $920\text{ }^\circ\text{C}$  (1193 K) y  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (1223 K). En este caso, la estructura del compuesto coincide con la carta cristalográfica ICDD 00-030-1182, que corresponde a una estructura hexagonal de una fase  $\text{Na}_{0.71}\text{Co}_{0.91}\text{O}_2$ , con grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  [16,17,24]. Se observa, igual que en la Figura 2, que la señal más intensa para el espectro de la Figura 3a, corresponde al plano (002) a  $16.27^\circ$ . Al sinterizar las muestras a temperaturas mayores a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , se detectan señales que no se encuentran en la carta cristalográfica mencionada; esto se atribuye a la degradación del compuesto y a la pérdida de la estequiometría por la volatilidad del sodio [10]. Se observa que las intensidades cambian al aumentar la temperatura de  $880\text{ }^\circ\text{C}$  a  $920\text{ }^\circ\text{C}$  y  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que indica que existen cambios en las posiciones atómicas dentro de la celda unitaria, lo que implica cambios en la estructura del material [23]. Estos resultados indican que la temperatura de sinterización para la pastilla debe disminuirse a menos de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  para evitar la degradación del material. La Figura 3 también presenta un aumento en dos zonas: de  $15^\circ$  a  $18^\circ$ , para identificar las diferencias en la señal del plano (002), y de  $36^\circ$  a  $38^\circ$ , para identificar las diferencias en la señal del plano (100). Se detectan desplazamientos en estas señales, conforme aumenta la temperatura, lo que indica cambios en la forma y tamaño de la celda unitaria [23].

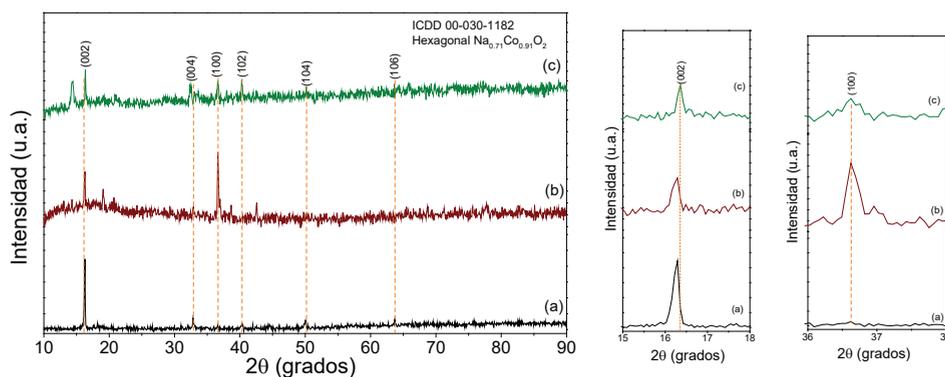


Figura 3. Patrones de difracción de (a)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ ), (b) muestra de (a) sinterizada a  $920\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h, (c) muestra de (a) sinterizada a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h.

### 3.2. Caracterización mediante FT-IR

En la Figura 4 se presenta el espectro FTIR de las muestras  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{17}r_{1.1}$ ),  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ ), y muestras compactadas y sinterizadas a  $920\text{ }^\circ\text{C}$ . La identificación de las señales se presenta en la Tabla 2. Estas bandas coinciden con lo reportado por algunos autores que obtuvieron diferentes cobaltitas

[25-28]respectively. The study of the mechanism of gelling of transition metal ion Co(II). Como puede observarse en la Tabla 2 y la Figura 4, las bandas detectadas a 3454 y 1674  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a agua adsorbida [28]; la señal a 1674  $\text{cm}^{-1}$ , también corresponde al grupo  $\text{COO}^-$  del grupo carboxilo presente en el ácido cítrico [27]. Las bandas a 1442, 1056 y 848  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de Na-O [28, 29], lo que confirma la formación de una fase  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ; la señal a 848  $\text{cm}^{-1}$  también se atribuye a agua adsorbida [30]. Las bandas a 1674 y 1056  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a estiramiento asimétrico del  $\text{COO}^-$  y a la vibración del C-O, respectivamente, proveniente del  $-\text{COOH}$  del ácido carboxílico y el ácido cítrico [27]. Las bandas a 653 y 569  $\text{cm}^{-1}$  provienen del estiramiento del enlace oxígeno-metal (M-O, M = metal, Na, Co), que se detectan entre 400 y 650  $\text{cm}^{-1}$  [26,27,30,31]Mn, Cu, Zn. La presencia de grupos como  $\text{COO}^-$  indica que, a pesar de las temperaturas utilizadas, existen trazas de material orgánico provenientes de las materias primas (ácido cítrico, por ejemplo) [27]. Al comparar los espectros de las muestras  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{17}r_{1:1}$ ) y  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1:1}$ ) (Figura 4 a-b), se observa que al usar el procedimiento dos (tratamiento directo de 880 °C), disminuyen las bandas correspondientes a los grupos  $\text{OH}^-$  y  $\text{COO}^-$  (3454 y 1674  $\text{cm}^{-1}$ ), lo que indica la ausencia o reducción de residuos orgánicos; para la muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1:1}$ ) se observa que, al sinterizar a 920 °C (Figura 4c), desaparece la señal característica M-O a 653  $\text{cm}^{-1}$ ; esto confirma los resultados observados en DRX (Figura 3); es decir, el compuesto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  se degrada y se forman otras fases. Por otro lado, para la muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{17}r_{1:1}$ ), se observa el aumento en la banda a 653  $\text{cm}^{-1}$  (M-O) y la disminución de las bandas provenientes de los reactivos y del agua, es decir, los grupos  $\text{COO}^-$  y  $\text{OH}^-$  (Figura 4d); corroborando, nuevamente, los resultados observados en DRX (Figura 2).

Tabla 2. Asignaciones de las bandas de espectros FT-IR.

Señal ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modo de vibración	Grupo funcional, asignación
3454	$\nu_{\text{sim}}$ (estiramiento simétrico)	$\text{OH}^-$ , Adsorción de agua
2984	$\nu$ (estiramiento)	CH, precursores
1674	$\delta$ (flexión $\nu_{\text{asim}}$ (estiramiento asimétrico)	$\text{OH}^-$ , Adsorción de agua $\text{COO}^-$ , del carboxilo
1442	$\pi$ (vibración)	Na-O
1056	$\pi$ (C-O) (vibración)	$\text{COO}^-$ , del carboxilo
	$\pi$ (vibración)	Proviene del $-\text{COOH}$ , por el ácido cítrico Na-O
848	$\pi$ (vibración)	Na-O, $\text{OH}^-$ , Adsorción de agua
653	$\pi$ (vibración)	M-O
569	$\pi$ (vibración)	M-O

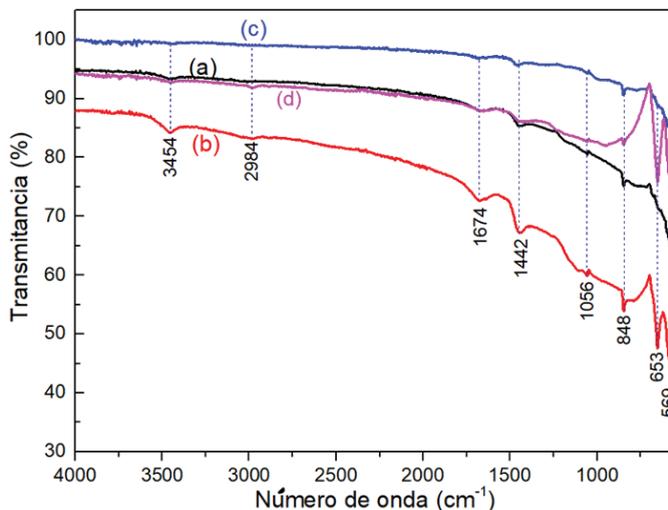


Figura 4. Espectro FTIR de las muestras (a)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{17}r_{1:1}$ ), (b)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1:1}$ ), (c) muestra (b) sinterizada a 920 °C, (d) muestra (a) sinterizada a 920 °C.

### 3.3. Análisis de morfología y composición atómica

En la Figura 5 se observa la morfología de las muestras  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{7.5}r_{1:1}$ ) y  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1:1}$ ), obtenida con el microscopio electrónico de barrido.  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{7.5}r_{1:1}$ ) presenta granos tipo placas, de tamaño y forma irregular, con algunos aglomerados (Figura 5a); la microestructura tipo placas confirma la obtención de una fase del compuesto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , ya que es típica de estos materiales 2D, debido a su estructura cristalográfica [12, 14]. Las condiciones térmicas y los tiempos utilizados para obtener esta muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{7.5}r_{1:1}$ ), procedimiento 1: 420 °C (693.15 K), 6 h; 760 °C (1033.15 K), 6 h, 880 °C, 7.5 h, influyen en el crecimiento de los granos a expensas de otros más pequeños, lo que produce esta microestructura de tamaños y formas irregulares. El análisis elemental obtenido con EDS, Figura 5b, muestra únicamente sodio, cobalto y oxígeno (Na, Co y O), lo que confirma nuevamente la formación de una fase del  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . En el caso de la muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1:1}$ ), Figura 5c, se observa una microestructura mixta, con granos uniformes y compactos (sin poros o huecos entre ellos), junto con granos uniformes, en tamaño y forma, orientados al azar, que crecen a partir de los granos compactos; ambos tipos de granos presentan morfología tipo placas, evidenciando la naturaleza 2D de estos compuestos [12, 14]. En la Figura 5d se presenta la muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1:1}$ ), compactada y sinterizada a 920 °C. Se observan granos de diferentes tamaños, en forma de capas y más regulares que

las muestras antes de esta temperatura; también, es posible distinguir otra fase, en forma de placas delgadas y perpendiculares a los granos sobre los que han crecido; se detectan poros, que posiblemente surgieron durante la degradación del  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  y la descomposición de las trazas de los compuestos precursores detectados por FT-IR [32]. Estos resultados concuerdan con lo observado por DRX y FT-IR: al aumentar la temperatura, la cobaltita se degrada y produce otra fase.

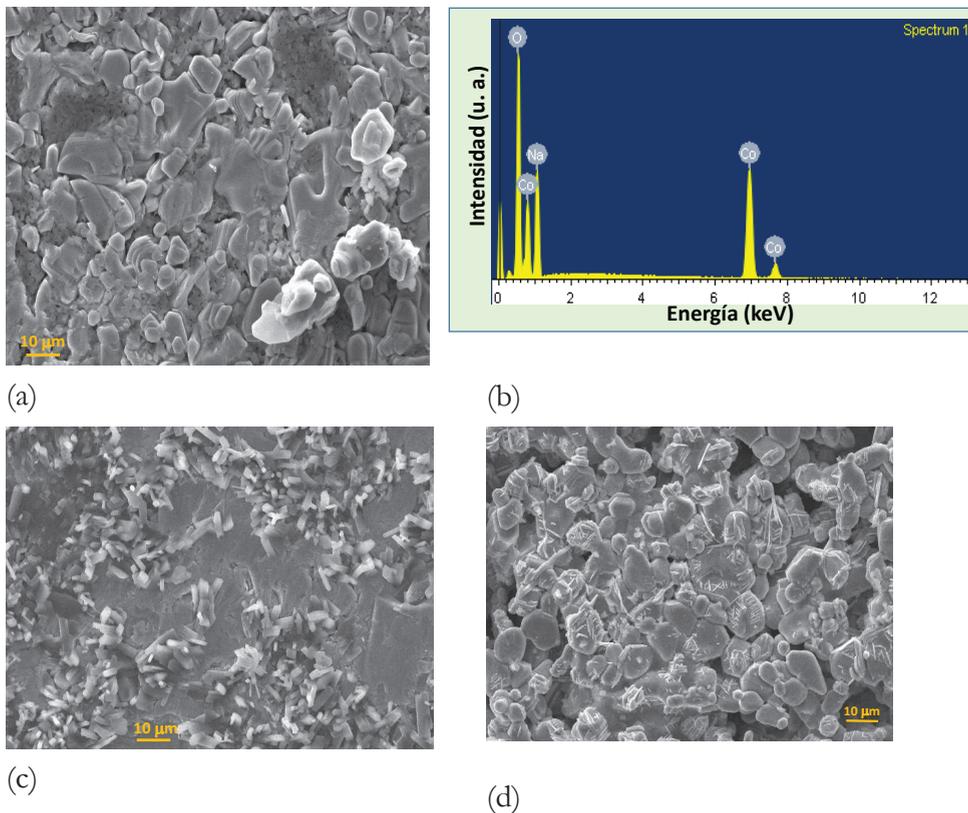


Figura 5. a) Micrografía de muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{1t_{7.5}r_{1.1}}$ ), b) análisis composicional (por EDS) de la muestra (a), c)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{2t_{17}r_{1.1}}$ ), d) muestra (c) sinterizada a 920 °C durante 10 h.

En la Figura 6 se presentan los resultados de los análisis EDS de las muestras  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{1t_{17}r_{1.1}}$ ),  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{2t_{17}r_{1.1}}$ ), y muestra  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_{2t_{17}r_{1.1}}$ ) sinterizada a 920 °C y, en la Tabla 3, se presentan las composiciones atómicas sin considerar el carbono, la fórmula empírica de los compuestos y la relación Na/O de cada compuesto. La presencia de carbono se atribuye a residuos de los precursores, en particular del ácido cítrico y los acetatos de sodio y cobalto, que a pesar de las temperaturas utilizadas, no lograron eliminarse del todo, porque los grupos hidroxilo y carbonilos se adsorben sobre la superficie, en particular, los provenientes del

ácido cítrico que producen un efecto de impedimento estérico [31]. La variación en la composición atómica de sodio, cobalto y oxígeno, se relaciona con las rutas de síntesis utilizadas; principalmente, con las temperaturas y los tiempos, y con fases detectadas en DRX. En particular, la muestra sinterizada a 920 °C presenta una composición baja de sodio, lo que podría ser el resultado de la volatilización del sodio y la degradación del  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , que se produce a temperaturas superiores a 900 °C [10]. De estos resultados, sin considerar el contenido de carbono, las fórmulas empíricas de las muestras son  $\text{Na}_{1.35}\text{CoO}_{3.12}$ , para las condiciones  $p_1t_{17}r_{1.1}$ ;  $\text{Na}_{3.89}\text{CoO}_{10.17}$ , para las condiciones  $p_2t_{17}r_{1.1}$ ; y,  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_{1.4}$ , para la muestra sinterizada a 920 °C. A partir de las fórmulas empíricas, donde se considera que los porcentajes atómicos corresponden a una fase, los compuestos obtenidos a las condiciones  $p_1t_{17}r_{1.1}$  y  $p_2t_{17}r_{1.1}$  presentan valores de la relación Na/O más cercanos (0.43 y 0.38) al valor del compuesto estequiométrico ( $\text{NaCoO}_2$ , Na/O = 0.5), a diferencia de la muestra sinterizada a 920 °C (Na/O = 0.21); con estos datos, se corrigieron las fórmulas, en términos de la composición del catión, quedando de la siguiente manera:  $\text{Na}_{0.86}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.76}\text{CoO}_2$  y  $\text{Na}_{0.42}\text{CoO}_2$ , para las condiciones mencionadas anteriormente (Tabla 3).

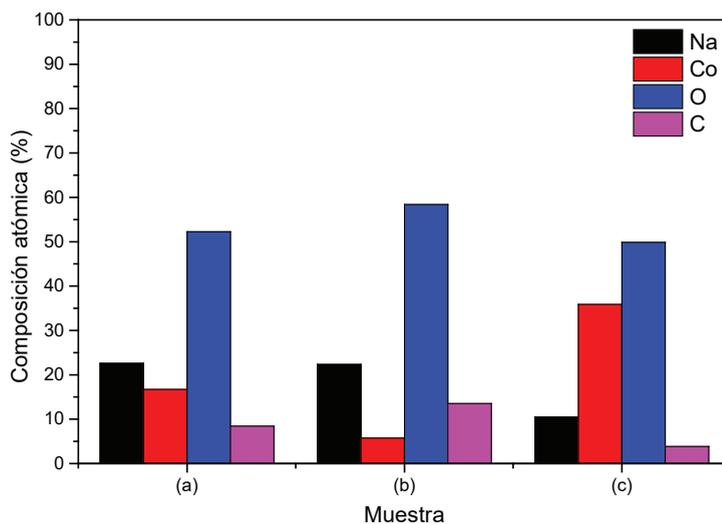


Figura 6. Composición atómica de las muestras (a)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{17}r_{1.1}$ ), (b)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ ), (c) muestra (b) sinterizada a 920 °C.

Se ha reportado que las cobaltitas en capas con fórmula general  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.6 - 0.7$ ), presentan un comportamiento híbrido entre metales y sistemas aislantes, lo que hace que estos materiales tengan valores de propiedades termoeléctricas casi 10 veces mayores que los de metales típicos, con baja resistividad

eléctrica, densidad de portadores mayores y movilidad mucho menores [33–35]. Se espera, en consecuencia, que los compuestos  $\text{Na}_{0.86}\text{CoO}_2$  y  $\text{Na}_{0.76}\text{CoO}_2$  presenten propiedades termoeléctricas comparables a los materiales termoeléctricos tradicionales; por otro lado, el compuesto  $\text{Na}_{0.42}\text{CoO}_2$  se considera altamente deficiente en sodio [24], y se espera que sus propiedades termoeléctricas sean pobres. En la siguiente sección se presentan y discuten los resultados de los análisis de caracterización eléctrica por Efecto Hall.

Tabla 3. Composición atómica de las muestras  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  obtenidas a diferentes condiciones, sin considerar el C, y fórmulas empírica y corregida.

Muestra	Composición atómica, %				Relación Na/O	Fórmula corregida
	Na	Co	O	Fórmula empírica		
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_1 t_{17} r_{1:1}$ )	24.67	18.26	57.06	$\text{Na}_{1.35}\text{CoO}_{3.12}$	0.43	$\text{Na}_{0.86}\text{CoO}_2$
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_2 t_{17} r_{1:1}$ )	25.84	6.64	67.52	$\text{Na}_{3.89}\text{CoO}_{10.17}$	0.38	$\text{Na}_{0.76}\text{CoO}_2$
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_2 t_{17} r_{1:1}$ ), sinterizada a 920 °C	10.88	37.29	51.82	$\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_{1.4}$	0.21	$\text{Na}_{0.42}\text{CoO}_2$

### 3.4. Caracterización eléctrica por Efecto Hall

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por Efecto Hall: conductividad eléctrica ( $\sigma$ ), densidad de portadores ( $n$ ) y movilidad ( $\mu$ ) de cada una de las muestras. Las cobaltitas obtenidas por los dos procedimientos y antes de sinterizar presentan valores de  $\sigma$  parecidos ( $0.72$  y  $0.79 \text{ S cm}^{-1}$ ); este resultado puede atribuirse a la estructura cristalina (Figuras 2,3) ya que estos compuestos consisten de una capa  $\text{CoO}_2$  eléctricamente conductora y una capa de Na aislante [22], la microestructura (Figura 5), y al contenido de Na, Co [6] y oxígeno, que provoca que  $\sigma$  disminuya cuando el contenido de oxígeno disminuye, como consecuencia de la formación de vacancias de oxígeno en la red cristalina [36]. Al sinterizar el material a 920 °C, se observa un importante incremento en  $\sigma$  ( $26.17$  y  $44.24 \text{ S cm}^{-1}$ ), que puede atribuirse al cambio de microestructura y la aparición de otra fase, y que se inicia la degradación del  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , de acuerdo a lo observado en DRX, MEB y a que el compuesto sinterizado presenta deficiencia en el contenido de Na [24]. Al continuar aumentando la temperatura de sinterización a 950 °C, el valor de  $\sigma$  disminuye a  $0.46 \text{ S cm}^{-1}$ , como resultado de una mayor degradación del  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , la volatilización del sodio y la aparición de otras fases. Estos resultados coinciden con los reportes que mencionan que la magnitud y la dependencia de la

resistividad eléctrica respecto a la temperatura son sensibles al contenido de Na y la no estequiometría en el O [37]. En los resultados de  $n$  y  $\mu$  se observa que las muestras  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_1t_{17}r_{1.1}$ ),  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ ) y  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ ), 950 °C presentan densidad de portadores mayor y movilidad menor, como se ha reportado en la literatura [33-35], y se puede atribuir a las diferencias en la morfología y composición de las muestras; adicionalmente, se sabe que los valores positivos de  $n$  indican que el transporte de carga se debe a huecos [38] the optimal conditions of synthesizing and purifying carbon nanotubes (CNTs; por lo que, en las cobaltitas obtenidas en este trabajo, los portadores de carga son los huecos y se comporta como semiconductor termoeléctrico tipo  $p$ . El comportamiento de la muestra sinterizada a 950 °C se puede atribuir, además, a la aparición de fases ricas en Co. Se ha reportado que el sodio influye en la concentración de portadores, por lo que de interés evitar su volatilización [4]. Es importante mencionar que las estructuras cristalinas en capas, como las cobaltitas, y los materiales policristalinos presentan anisotropía [36], por lo que es recomendable hacer mediciones utilizando diferentes direcciones cristalográficas y determinar en qué dirección se tendrían las mejores propiedades.

Tabla 4. Resultados obtenidos de la caracterización por efecto Hall.

Muestra	Fórmula corregida	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$n$ (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_1t_{17}r_{1.1}$ )	$\text{Na}_{0.86}\text{CoO}_2$	0.72	2.09E19	0.22
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_1t_{17}r_{1.1}$ ), 920 °C	-	26.17	9.34E18	17.40
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ )	$\text{Na}_{0.76}\text{CoO}_2$	0.79	8.30E18	0.59
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ ), 920 °C	$\text{Na}_{0.42}\text{CoO}_2$	44.24	1.25E19	21.90
$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ( $p_2t_{17}r_{1.1}$ ), 950 °C	-	0.46	5.16E19	0.05

#### 4. Conclusiones

A partir de la síntesis del  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  mediante el método Pechini y caracterización estructural, química, composicional, morfológica y eléctrica, se obtienen las siguientes conclusiones:

Las cobaltitas presentan cambios estructurales dependiendo de la temperatura de procesamiento; al aumentar la temperatura a más de 900 °C, se inicia un proceso de degradación y volatilización de sodio, que se determinó durante los análisis de DRX y se confirmaron con los resultados de FT-IR, donde se detectan los cambios en las bandas correspondientes a los grupos funcionales provenientes de los precursores. La estructura cristalina para el material sintetizado coincidió con el grupo espacial  $P6_3/mmc$  que corresponde a una fase hexagonal; se requiere un

análisis Rietveld para determinar la pureza de la fase y si es una fase P2 o P'3. A partir del análisis de FT-IR, se determinó que los precursores utilizados se presentan en trazas en los compuestos obtenidos, a pesar de las temperaturas utilizadas; se observa la presencia de vibraciones provenientes del enlace M-O (M = metal) para las muestras, excepto para la muestra sinterizada a 920 °C, ya que dicha señal está ausente, confirmando los resultados obtenidos por DRX. El análisis de morfología muestra granos irregulares, tanto en formas y tamaños, aunque se observa la microestructura tipo placas, característica de materiales 2D. En el análisis químico composicional se obtuvo carbono, que se atribuye a los restos de los precursores presentes en la muestras analizadas; las composiciones propuestas, sin considerar el contenido de carbono, son  $\text{Na}_{1.35}\text{CoO}_{3.12}$ ,  $\text{Na}_{3.89}\text{CoO}_{10.17}$  y  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_{1.4}$ ; a partir de las fórmulas empíricas y la relación Na/O, se obtuvieron las fórmulas corregidas:  $\text{Na}_{0.86}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Na}_{0.76}\text{CoO}_2$  y  $\text{Na}_{0.42}\text{CoO}_2$ ; el último compuesto presenta deficiencia en Na. A partir de los resultados obtenidos del efecto Hall, se determina que las propiedades de conductividad eléctrica, portadores de carga y movilidad dependen de la estructura cristalina, morfología, microestructura, composición y pureza de la fase; el material se comporta como semiconductor tipo *p*, con huecos como portadores de carga. Adicionalmente, se confirma el carácter híbrido de los compuestos sintetizados. Al utilizar un tratamiento térmico sin etapas intermedias (de 300 a 880 °C), el gasto energético del proceso disminuye. Por otro lado, la variación de los tiempos y temperaturas de sinterizado permite controlar las propiedades termoeléctricas: en el procedimiento 1, disminuye considerablemente la evaporación del sodio; sin embargo, necesita un periodo de calcinación de al menos 17 h a 880 °C, favoreciendo la disminución de la relación señal-ruido y la estructura cristalina presenta un crecimiento favorable en el plano (002) y una conductividad eléctrica superior a la muestra inicial. Con base en los resultados obtenidos, este procedimiento 1 es el óptimo para la síntesis, con un tiempo de 17 h de calcinación y 10 h de sinterizado a 920 °C, para evitar la evaporación de Na, obteniendo propiedades termoeléctricas mejoradas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a Mario Trache del Instituto Fraunhofer de Dresden Alemania, por su apoyo en las mediciones de efecto Hall. Estrada-Moreno agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado y la Secretaría de Investigación y Posgrado del IPN por la beca otorgada para la realización de estancia en el Instituto Fraunhofer. Al SNI-CONACYT, al IPN por los apoyos otorgados a los autores a través de COFAA-IPN y los proyectos SIP2021-0691 y SIP2021-0664.

## Bibliografía

1. Li, X., Zhang, L., & Tang, X. (2017). Preparation by Poly(Acrylic Acid) Sol–Gel Method and Thermoelectric Properties of  $\gamma$ - $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  Bulk Materials. *J. Electron. Mater.*, 46, 6311-6318. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5582-x>
2. Ahmed, F., Munir, A., Saqib, M., & Anis-ur-Rehman, M. (2015). Introducing Rare Earth Dopants for Controlled Conductivity in Thermoelectric Cobaltites. *J. Supercond. Nov. Magn.* 28, 961-964. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2735-5>
3. Beretta, D., Neophytou, N., Hodges, J. M., Kanatzidis, M. G., Narducci, D., Martin-Gonzalez, M. et al. (2019). Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 138, 100501. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>
4. Ruan, C., Fan, M., Zhang, Y., Song, H., Li, X. J., & Hao, H. (2020). Enhancing the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  by dispersing SiC nanoparticles based on Na element doping. *Ceram. Int.*, 46, 6899-6905. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.185>
5. Gómez, L., Galeano, V., Gómez, A., Paucar, C., & Morán, O. (2016). Thermoelectric response of oxygen nonstoichiometric  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  cobaltites synthesized via non-ion selective EDTA-citrate-metal complexing. *Ceram. Int.* 42, 13368-13377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.088>
6. Yu, J., Chen, K., Azough, F., Alvarez-Ruiz, D. T., Reece, M. J., Freer, R. (2020). Enhancing the thermoelectric performance of calcium cobaltite ceramics by tuning composition and processing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 47634-47646. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14916>
7. Puri, N., Tandon, R. P., & Mahapatro, A.K. (2019). Significant enhancement in thermoelectric power factor of bulk nanostructured calcium cobalt oxide ceramics. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 269-277. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01205>
8. Baran, J. D., Molinari, M., Kulwongwit, N., Azough, F., Freer, R., Kepaptsoglou, D. et al. (2015). Tuning Thermoelectric Properties of Misfit Layered Cobaltites by Chemically Induced Strain. *J. Phys. Chem. C*, 119, 21818-21827. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05583>
9. Kilinc, E., Uysal, F., Celik, E., & Kurt, H. (2020). High-Temperature Thermoelectric Properties of Sol–Gel Processed  $\text{Ca}_{2.5}\text{Ag}_{0.3}\text{RE}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$  (RE: Y and Rare-Earths) Materials. *Phys. status solidi*, 217, 2000056. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000056>

10. Jakubczyk, E. M., Mapp, A., Chung, C. C., Sansom, C. L., Jones, J. L., & Dorey, R. A. (2019). Enhancing thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ceramics through Na pre-treatment induced nano-decoration. *J. Alloys Compd.*, 788, 91-101.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.199>
11. Baran, J. D., Kepaptsoglou, D., Molinari, M., Kulwongwit, N., Azough, F., Freer, R. et al. (2016). Role of Structure and Defect Chemistry in High-Performance Thermoelectric Bismuth Strontium Cobalt Oxides. *Chem. Mater.*, 28, 7470-7478.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03200>
12. Azor, A., Ruiz-Gonzalez, M. L., Gonell, F., Laberty-Robert, C., Parras, M., Sanchez, C. et al. (2018). Nickel-Doped Sodium Cobaltite 2D Nanomaterials: Synthesis and Electrocatalytic Properties. *Chem. Mater.*, 30, 4986-4994.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01146>
13. Krishnan, S. G., Arunachalam, A., Jagadish, P., & Khalid, M. (2020). 2D Materials for Supercapacitor and Supercapattery Applications. *ACS Symp. Ser.*, 1353, 33-47.  
<https://doi.org/10.1021/bk-2020-1353.ch002>
14. Terasaki, I., Sasago, Y., & Uchinokura, K. (1997). Large thermoelectric power in single crystals. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 56, R12685-R12687.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R12685>
15. Hejtmánek, J., Veverka, M., Knížek, K., Fujishiro, H., Hebert, S., Klein, Y. et al. (2006). Cobaltites as perspective thermoelectrics. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 886, 35-43.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-0886-F01-07>
16. Carlier, D., Blangero, M., Ménétrier, M., Pollet, M., Doumerc, J. P., & Delmas, C. (2009). Sodium ion mobility in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.6 < x < 0.75$ ) cobaltites studied by  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR. *Inorg. Chem.*, 48, 7018-7025.  
<https://doi.org/10.1021/ic900026c>
17. Ohta, H., Kim, S., Ohta, S., & Koumoto, K. (2005). Lateral Diffusion of Na into a Cobalt Oxide Epitaxial Layer 2005. *Growth (Lakeland)*, 2, 25-28.  
<https://doi.org/10.1021/cg049818c>
18. Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. (2016). The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons*, 3, 91-112.  
<https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>
19. Segal, D. (1997). Chemical synthesis of ceramic materials. *J. Mater. Chem.*, 7, 1297-1305.  
<https://doi.org/10.1039/a700881c>
20. Kakihana, M., & Yoshimura, M. (1999). Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 72, 1427-1443.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.72.1427>

21. Pechini, M. P. (1967). Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. US Patent No. 3330697.
22. Wang, L., Wang, M., & Zhao, D. (2009). Thermoelectric properties of c-axis oriented Ni-substituted NaCoO<sub>2</sub> thermoelectric oxide by the citric acid complex method. *J. Alloys Compd.*, 471, 519-523.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.013>
23. Ladd, M., & Palmer, R. (2013). *Structure Determination by X-ray Crystallography*. ISBN 9781461439561.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3954-7>
24. Peleckis, G., Motohashi, T., Karppinen, M., & Yamauchi, H. (2003). Enhanced thermoelectric properties of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> whisker crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 83, 5416-5418.  
<https://doi.org/10.1063/1.1634371>
25. Predoana, L., Jitianu, A., Voicescu, M., Apostol, N. G., & Zaharescu, M. (2015). Study of formation of LiCoO<sub>2</sub> using a modified Pechini aqueous sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 74, 406-418.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-014-3611-2>
26. Merabet, L., Rida, K., & Boukmouche, N. (2018). Sol-gel synthesis, characterization, and supercapacitor applications of MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Mn, Cu, Zn) cobaltite spinels. *Ceram. Int.*, 44, 11265-11273.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.171>
27. Dolla, T. H., Pruessner, K., Billing, D. G., Sheppard, C., Prinsloo, A., Carleschi, E. et al. (2018). Sol-gel synthesis of M<sub>n</sub>xNi<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase materials: Structural, electronic, and magnetic properties. *J. Alloys Compd.*, 742, 78-89.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.139>
28. Shirpour, M., Cabana, J., & Doeff, M. (2013). New materials based on a layered sodium titanate for dual electrochemical Na and Li intercalation systems. *Energy Environ. Sci.*, 6, 2538-2547.  
<https://doi.org/10.1039/c3ee41037d>
29. Rami Reddy, B. V., Ravikumar, R., Nithya, C., & Gopukumar, S. (2015). High performance Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> as a cathode material for rechargeable sodium batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3, 18059-18063.  
<https://doi.org/10.1039/C5TA03173G>
30. Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. ISBN 978-0-470-09307-8.

31. Razavi, F. S., Hajizadeh-Oghaz, M., Amiri, O., Morassaei, M. S., & Salavati-Niasari, M. (2021). Barium cobaltite nanoparticles: Sol-gel synthesis and characterization and their electrochemical hydrogen storage properties. *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 886-895.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.196>
32. Varalakshmi, N., Narayana, A. L., Hussain, O. M., & Sreedhar, N. Y. (2021). Improved supercapacitive performance of low pore size and highly stable nanostructured  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  electrodes. *J. Solid State Electrochem.*, 1411-1420.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-021-04911-3>
33. Haerter, J. O., Peterson, M. R., & Shastry, B. S. (2006). Strong correlations produce the Curie-Weiss phase of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, 97, 2-5.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.226402>
34. Doumerc, J. P., Blangero, M., Pollet, M., Carlier, D., Darriet, J., Berthelot, R. et al. (2009). Transition-metal oxides for thermoelectric generation. *J. Electron. Mater.*, 38, 1078-1082.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-008-0625-y>
35. Nakatsugawa, H., & Nagasawa, K. (2004). Evidence for the two-dimensional hybridization in  $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$  and  $\text{Na}_{0.84}\text{CoO}_2$ . *J. Solid State Chem.*, 177, 1137-1145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.10.035>
36. Schrade, M., Norby, T., & Finstad, T. G. (2015). Hall effect measurements on thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ : On how to determine the charge carrier concentration in strongly correlated misfit cobaltite. *J. Appl. Phys.*, 117, 0-6.  
<https://doi.org/10.1063/1.4921861>
37. Fujita K., Mochida, T., & Nakamura, K. (2001). High-Temperature Thermoelectric Properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$  Single Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 4644-4647.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.40.4644>
38. Brachetti-Sibaja, S. B., Palma-Ramírez, D., Torres-Huerta, A. M., Domínguez-Crespo, M. A., Dorantes-Rosales, H. J., Rodríguez-Salazar, A. E. et al. (2021). Cvd conditions for mwcnts production and their effects on the optical and electrical properties of ppy/mwcnts, pani/mwcnts nanocomposites by in situ electropolymerization. *Polymers (Basel)*, 13, 1-29.  
<https://doi.org/10.3390/polym13030351>