



Estudio de componentes para baterías de litio mediante Resonancia Magnética Nuclear

por

Santiago Agustín Maldonado Ochoa

Presentado ante la

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

Doctor en Física

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

julio, 2022

Director: Dr. Fabián Vaca Chávez

Tribunal Especial

Titulares: Dra. Marisa Alejandra Frechero ^a, Dr. Jorge Carlos Trincavelli ^b,
Dr. Alberto Enrique Wolfenson ^b. Suplentes: Dra. Rita Mariangeles Humana ^c,
Dr. Esteban Anoardo ^b.

^a Departamento de Química - Universidad Nacional del Sur, ^b Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación - Universidad Nacional de Córdoba, ^c Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad Nacional de Catamarca.



Este trabajo se distribuye bajo una licencia

[Creative Commons Atribución CompartirIgual 4.0 Internacional.](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Resumen

Estudio de componentes para baterías de litio mediante Resonancia Magnética Nuclear

por Santiago Agustín Maldonado Ochoa

Una de las claves para reducir la contaminación ambiental consiste en la sustitución de la energía fósil y nuclear por fuentes de energía renovables. Debido a la intermitencia de estas últimas, se necesitan dispositivos eficientes para almacenar y transportar la energía producida. En la búsqueda de mejorar el rendimiento de los sistemas de almacenamiento de energía, actualmente se realizan grandes esfuerzos tanto en desarrollar nuevos materiales como en comprender los procesos físicos y químicos que en ellos ocurren. El presente trabajo de tesis doctoral se centra en la implementación de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) como principal técnica de caracterización de materiales de interés para baterías de litio. Los materiales estudiados pueden separarse en dos tipos: medios porosos y litio metálico. Por un lado, los materiales porosos se encuentran en prácticamente todos los sistemas de almacenamiento electroquímico, en las distintas químicas de batería (ión-litio, litio-azufre, litio-oxígeno, etc) o en supercapacitores. Existen varios factores clave para mejorar el rendimiento de estos materiales, como la porosidad, la distribución de tamaño de poro, el área específica o la tortuosidad. La tortuosidad es una característica de la matriz porosa que da una idea de la resistencia que ofrece la matriz al flujo de líquidos o iones por la misma. Este parámetro puede ser obtenido indirectamente mediante RMN, midiendo coeficientes de difusión de un líquido de prueba confinado en la matriz de interés. En esta tesis se estudió la influencia de la interacción líquido-matriz en la determinación de la tortuosidad de sistemas de sílice nanoporosa. Se observó que existe un tamaño de poro límite en el cual se puede determinar la tortuosidad del sistema, mientras que para tamaños menores las interacciones líquido-matriz son siempre no despreciables. Además, se estudió la dinámica de electrolitos confinados en matrices de carbono mesoporosa (2 – 50 nm) y microporosa (< 2 nm). Mediante técnicas espectroscópicas y tiempos de relajación, se estudió la distribución de iones y de solvente en los distintos entornos, y la interconectividad de los poros. Por otro lado, el litio metálico es considerado el material de ánodo ideal para baterías recargables debido a su altísima capacidad teórica (3860 mAh/g) comparada con el grafito utilizado actualmente (372 mAh/g), y bajo potencial electroquímico ($-3,04V$), lo que implica alta densidad de energía. Sin embargo, este electrodo presenta varios inconvenientes que comprometen el rendimiento de la batería, como el crecimiento de microestructuras y pérdida de material activo durante el proceso de carga/descarga. Se han propuesto distintas estrategias para la supresión y regulación de microestructuras, por lo que resultan fundamentales las herramientas de caracterización para monitorear su crecimiento a lo largo de los ciclos. Mediante espectroscopía de RMN es posible detectar estas formaciones. En esta tesis se realizaron cálculos computacionales para estudiar el impacto de la morfología de las microestructuras en la forma de línea del espectro de RMN. La metodología desarrollada permite no sólo interpretar los espectros, sino también estudiar el efecto de nuevas secuencias de pulsos de RMN en muestras de litio metálico. Además, se desarrolló el hardware necesario para la medición de celdas electroquímicas in-situ, y se utilizó para caracterizar el crecimiento de microestructuras en distintas condiciones.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Abstract

Study of components for lithium batteries by Nuclear Magnetic Resonance

by Santiago Agustín Maldonado Ochoa

One of the keys to reducing environmental pollution is the replacement of fossil energy with renewable energy sources. Due to the intermittency of sources, efficient devices are needed to store and transport the energy produced. In the search to improve the performance of energy storage systems, great efforts are currently being made both in developing new materials and in understanding the physical and chemical processes that occur in them. This doctoral thesis focuses on the implementation of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as the main technique for characterizing materials of interest for lithium batteries. The materials studied can be separated into two types: porous media and lithium metal. On the one hand, porous materials are found in almost all electrochemical storage systems, in the different battery chemicals (lithium-ion, lithium-sulfur, lithium-oxygen, etc.) or in supercapacitors. There are several key factors to improve the performance of these materials, such as porosity, pore size distribution, specific area or tortuosity. Tortuosity is a characteristic of the porous matrix that gives an idea of the resistance offered by the matrix to the flow of liquids or ions through it. This parameter can be obtained indirectly by NMR, by measuring diffusion coefficients of a test liquid confined in the matrix of interest. In this thesis the influence of the liquid-surface interaction in the determination of the tortuosity of nanoporous silica systems was studied. It was shown that there is a limiting pore size at which the tortuosity of the system can be determined, while for smaller sizes the liquid-surface interactions are always non-negligible. In addition, the dynamics of confined electrolytes in mesoporous (2 – 50 nm) and microporous (< 2 nm) carbon matrices were studied. By means of spectroscopic techniques and relaxation times, the distribution of ions and solvent in the different environments, and the interconnectivity of the pores were determined. Li metal is considered the ideal anode material for rechargeable batteries due to its very high theoretical capacity (3860mAhg) compared to currently used graphite (372mAhg), and low electrochemical potential (-3.04 V vs Standard Hydrogen Electrode), which implies high energy density. However, this appliance has several drawbacks that compromise battery performance, such as the growth of microstructures and loss of active material during the charge/discharge process. Different strategies have been proposed for the suppression and regulation of microstructures, so characterization tools are essential to monitor their growth throughout the cycles. Using NMR spectroscopy it is possible to detect these formations. In this thesis, computational calculations were performed to study the impact of the morphology of the microstructures on the line shape of the NMR spectrum. The developed methodology allows not only to interpret the spectra, but also to study the effect of new NMR pulse sequences on metallic lithium samples. In addition, the necessary hardware for the measurement of electrochemical cells *in-situ* was developed, and it was implemented to characterize the growth of microstructures in different conditions.

Gracias...

A la Universidad Pública.

Al CONICET.

A mi director Fabián.

Al LaNAIS.

Al LaES. En especial a Guille y Manu por abrirme sus puertas.

A Diego, al Flaco Zuriaga y a Agapito, por su magia en el hardware.

A Sofi y Lupe, quienes tranquilamente puedo considerar coautoras.

A mis amigos del lab. Yami, Manu, Leo, Lu, Santi, Cheva, Muri y Gero.

A mis amigos de la facu. Lo compartido día a día es lo que me llevo del doctorado.

A Nico y Maxi.

A mi familia. Pa, Ma, Ro y Vale, Joan y Lucía. En quienes me refugio cuando necesito pisar tierra firme. No alcanzarían las líneas para enumerar los agradecimientos.

A Lupe, con quien elijo mil veces compartir la vida. Tu compañía me da una fuerza infinita.

Índice general

Resumen	III
Abstract	V
1. Introducción	1
2. Teoría	5
2.1. Conceptos básicos de RMN	5
2.1.1. Modelo semi-clásico	6
2.1.2. La señal de RMN	7
2.1.3. Principio de reciprocidad	9
2.2. Relajación	9
2.3. Secuencias de pulsos	10
2.3.1. T_1 : Secuencia <i>Saturation Recovery</i>	10
2.3.2. T_2 : Secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill	11
2.3.3. Difusión: Secuencia de Eco Estimulado	12
2.3.4. Espectroscopía 2D de intercambio	13
3. Equipamiento	15
3.1. Campo magnético alto	15
3.2. Campos magnéticos medios y bajos	16
3.3. Relaxometría por ciclado rápido de campo	17
3.4. Equipamiento para celdas electroquímicas	18
4. Fluidos Confinados en Medios Porosos	19
4.1. Interacciones líquido/matriz en sílice porosa	19
4.1.1. Sistema Modelo	20
4.1.2. Difusión	22
4.1.3. T_1 en función de la frecuencia mediante FFC	25
4.2. Electrolito orgánico confinado en carbono nanoporoso	29
4.2.1. Síntesis y caracterización de carbones porosos	29
4.2.2. Estudio de electrolito confinado	32
4.3. Electrolito acuoso confinado en carbono nanoporoso	36
4.3.1. Síntesis y caracterización de carbones monolíticos	36
4.3.2. Caracterización del electrolito confinado	38
5. Litio Metálico	51
5.1. Conceptos generales de RMN de litio metálico	52
5.2. Detección ex-situ de microestructuras	57
5.2.1. Espectro vs número de ciclos	57
5.2.2. Protección con nanopartículas de SiO_2	59
5.3. Simulaciones	62
5.3.1. Conceptos	62

5.3.2.	Análisis de errores	68
5.3.3.	Resultados	72
5.4.	Una nueva secuencia de pulsos	78
5.4.1.	Simulaciones de SMC en litio metálico	79
5.4.2.	Resultados experimentales	82
5.5.	Detección in-situ de microestructuras	88
5.5.1.	Diseño y caracterización de bobina	88
5.5.2.	Seguimiento <i>in-situ</i> de la deposición	93
6.	Conclusiones	99
	Bibliografía	103

Capítulo 1

Introducción

La población global enfrenta importantes desafíos debido a los impactos ambientales de nuestra vida diaria. La demanda energética mundial incrementa año a año, y con ella el consumo de fuentes contaminantes. Actualmente existen diversas fuentes de energía, las cuales se clasifican en renovables y no renovables. Éstas últimas incluyen centrales nucleares y combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas). Entre las renovables se encuentran la solar, eólica, mareomotriz, geotérmica, hidráulica y de biomasa. En los últimos años, el consumo de energías renovables se incrementó significativamente, llegando a un valor récord del 5,7 % de la producción mundial en 2020, superando por primera vez a la energía nuclear, con un 4,3 % [1]. Sin embargo, el 85 % de la producción mundial de energía sigue estando basada en combustibles fósiles [1], los cuales son los más contaminantes debido no sólo a las emisiones de CO₂ sino también a las tareas de minería necesarias para su extracción. Es por esto que la transformación de la matriz energética actual hacia una más sustentable, con el uso de fuentes renovables, es necesario.

Uno de los principales desafíos en el uso de energías renovables es la intermitencia en su producción. Por ejemplo, la obtención de energía solar depende de la ubicación geográfica, fecha, hora y clima. Esto mismo ocurre con las demás energías renovables, en donde los períodos de intermitencia dependen del tipo de fuente en particular. A su vez, dado que la producción y el consumo no se dan necesariamente en simultáneo, se generan etapas de mayor demanda que oferta y viceversa. Este inconveniente no afecta a las fuentes no renovables, las cuales pueden proveer energía a demanda. Por estas razones, el desarrollo de una matriz energética sustentable a largo plazo, requiere la utilización de vectores energéticos, es decir, sistemas que permitan almacenar y transportar energía.

Los vectores energéticos con buena eficiencia (relación entre la energía entregada en su descarga y la invertida en su carga) permiten solucionar el problema de intermitencia de las fuentes renovables, almacenando energía en los momentos de mayor producción y entregándola en cuando la demanda lo requiere. Actualmente las baterías basadas en litio se presentan como la mejor opción para lograr este objetivo. Las baterías predominantes en el mercado actual son las de ión litio (Li-ion), que desde su primera comercialización en la década del '90 por Sony [2] han tenido un lugar fundamental en el desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles. Esto ha sido gracias a su densidad de energía de entre 100 – 265 Wh/kg [3], su seguridad operacional y la posibilidad de fabricar unidades de tamaño pequeño que ha dado lugar al avance de la telefonía móvil. Sin embargo, los componentes de estas baterías han sido optimizados hasta llegar a su máximo rendimiento teórico, lo cual hace que estos sistemas se encuentren limitados para satisfacer los requisitos de nuevas aplicaciones como ser por ejemplo los vehículos eléctricos. Es por esto que en las últimas décadas se han realizado grandes esfuerzos en el desarrollo de tecnologías para baterías de próxima generación, o baterías post Li-ion. Entre éstas se encuentran las baterías de litio-azufre (Li-S), con una densidad de energía de ~ 2600 Wh/kg, y las de litio-aire (Li-O₂) [4] con densidad de energía mucho mayor (~ 3600 Wh/kg) [5]. Ambos sistemas utilizan litio metálico como electrodo negativo (ánodo). Este material es el más prometedor para estas aplicaciones debido

a su alta capacidad teórica (3860 mAh/g) y bajo potencial electroquímico ($-3,04$ V respecto del electrodo estándar de hidrógeno) [6-9]. No obstante, existen numerosas dificultades asociadas al litio metálico que impiden la implementación a gran escala y comercialización de estas baterías. Una de estas dificultades consiste en que durante los sucesivos procesos de carga/descarga se forman pequeñas ramificaciones, que llamaremos microestructuras, en la superficie del electrodo de litio metálico. La formación de microestructuras compromete el funcionamiento de la batería, haciendo que disminuya la eficiencia de la misma. Además, presentan problemas de seguridad, ya que podrían provocar cortocircuitos que deriven en descargas espontáneas, causando un calentamiento rápido de la celda, lo que conlleva riesgos de incendio. Es por esto que se han propuesto distintas estrategias para la supresión y regulación de microestructuras, con el objetivo de lograr que el litio se deposite de manera uniforme sobre la superficie del electrodo [6, 10, 11].

Si consideramos las baterías de Li-O₂, además del problema de la formación de microestructuras en el ánodo, es de gran importancia el estudio del rendimiento del electrodo positivo (cátodo), el cual está compuesto por materiales porosos a base de carbono [12]. Estos materiales atraen actualmente la atención debido a que poseen poros de gran volumen y área superficial, propiedades que les dan un gran potencial para diversas aplicaciones no sólo en el área de baterías [13, 14]. Entre los aspectos a tener en cuenta para que sean materiales eficientes están el equilibrio adecuado entre la mesoporosidad (poros de 2 a 50 nm)/microporosidad (poros de tamaño 2 nm) [15] y, en el caso de los dispositivos de almacenamiento de energía, la interacción con el electrolito utilizado [16, 17]. Estos últimos deben tener interacciones beneficiosas con los materiales del electrodo y además evitar problemas tales como falta de estabilidad, alta presión de vapor e inflamabilidad. Los éteres conocidos como glimas son, en particular, compuestos prometedores como solventes alternativos de electrolitos. Esto se debe a que estos compuestos tienen propiedades como bajo costo, alta capacidad de solvatación para la disociación de sal y alta seguridad, propiedades que los hacen muy atractivos en el diseño y producción de electrolitos [18]. En la literatura se pueden encontrar estudios de electrolitos confinados a base de líquidos iónicos y solventes orgánicos [19]. Sin embargo, además del trabajo sobre electrolitos a base de glima infiltrados en matrices de aluminio [18], son escasas las investigaciones sobre este tipo de electrolitos confinados en sistemas mesoporosos y más aún en matrices a base de carbono.

Por todo lo expuesto anteriormente, se puede ver que el éxito en el diseño de materiales para la próxima generación de baterías depende de la comprensión de los procesos físicos y químicos que ocurren en los diferentes componentes de las mismas. La combinación de técnicas experimentales y teóricas ha demostrado ser una estrategia poderosa para obtener información sobre el rendimiento y funcionamiento de estos vectores energéticos [20]. En este contexto, la RMN emerge como una de las técnicas más utilizadas ya que permite determinar los cambios físicos y químicos que ocurren en ellas durante el ciclado [21, 22]. En esta técnica, los núcleos de litio son típicamente, aunque no exclusivamente, usados como sondas de prueba, dado que son los iones de este elemento los que están directamente involucrados en el proceso electroquímico. Los espectros de RMN están fuertemente influenciados por la estructura electrónica de los materiales, por lo que al ser sensible a entornos químicos resulta de gran utilidad para identificar diversas especies de litio formadas en distintos estados de carga de la batería [22, 23]. Además de las propiedades estructurales, la RMN brinda información sobre la dinámica molecular en una amplia escala de tiempo que va desde los 10^{-12} s hasta algunos segundos [24, 25].

A lo largo de esta tesis se exploraron diversas herramientas que ofrece la RMN para la caracterización de materiales de interés para aplicaciones en baterías de litio. En primera instancia, se utilizaron los conceptos de RMN en medios porosos. La capacidad de esta técnica para separar señales provenientes de distintos núcleos nos permite estudiar la matriz

porosa indirectamente mediante la saturación con un líquido de prueba. Gracias a que algunos parámetros característicos de la RMN, como ser los tiempos de relajación, dependen tanto de las interacciones de los núcleos con el entorno como de la dinámica de las moléculas en los núcleos observados, es posible obtener información de las interacciones del fluido con la superficie de la matriz (las paredes de los poros). Por ejemplo, en medios macroporosos (tamaños de poro > 50 nm), a partir de estos tiempos de relajación es posible discriminar los diferentes entornos y así obtener la distribución de tamaños de poro del sistema [26-28]. Además de los tiempos de relajación, la determinación del coeficiente de difusión del fluido confinado puede proveer información de la matriz porosa, ya que las restricciones que ofrece la matriz al movimiento de las moléculas hace que el desplazamiento cuadrático medio de las mismas se vea reducido respecto al de las moléculas fuera de la matriz. Esta herramienta ya ha sido utilizada con éxito para describir las restricciones en matrices mesoporosas de tamaños de poro mayores a los 10 nm [29]. Sin embargo no es claro el origen de la reducción de los coeficientes de difusión al confinar fluidos tanto en mesoporos de menor tamaño como en microporos. En esta tesis se estudiaron las interacciones líquido/matriz en líquidos de diversas polaridades confinados en esferas mesoporosas de sílice con diámetros de poro entre 3 nm y 30 nm. Las esferas fueron saturadas completamente con alcanos, alcoholes, polioles y agua, y se determinaron los tiempos de relajación longitudinal y coeficientes de difusión. Estas herramientas nos permitieron concluir que al disminuir los tamaños de poro, los efectos de confinamiento están dominados por la morfología de la matriz porosa.

Por otra parte, se utilizaron las técnicas de espectroscopía a campo alto (7 T), para estudiar la dinámica de electrolitos en sistemas de carbono poroso. La espectroscopía de fluidos confinados en matrices carbonosas saca provecho del cambio en el campo magnético local generado por la circulación de electrones presentes en las estructuras aromáticas de los poros. Esto hace que sea posible determinar si las moléculas se encuentran en microporos o mesoporos. Si bien esta técnica ya ha sido utilizada para el estudio de electrolitos confinados, en general se ha aplicado solo en matrices con un único tamaño de poro. En esta tesis se presentan dos casos de estudio de electrolitos confinados en carbonos porosos con diversas distribuciones de tamaños de poros, que incluyen distribuciones jerárquicas (con microporos y mesoporos), con dos electrolitos diferentes. En el primer caso, se estudió el confinamiento de un electrolito basado en glima. Estos electrolitos ya han sido estudiados en la literatura desde un punto de vista elemental, analizando su conductividad y estabilidad química [30], y desde un punto de vista aplicado en celdas de Li-O₂ [31]. Se presenta en este trabajo un estudio comparativo del confinamiento de este electrolito en carbonos micro, mesoporoso y jerárquico. Este estudio nos permitió concluir que la RMN brinda una herramienta poderosa para determinar la accesibilidad de los iones en los poros, un aspecto clave en el almacenamiento de energía. En el segundo caso, se estudió el papel de la micro/meso-estructura del carbono en las propiedades de transporte de LiCl en solución acuosa. Para ello, fueron sintetizados materiales porosos de carbono con diferente estructura micro/meso-porosa. La dinámica y la distribución de los iones y el solvente dentro de los poros fue estudiada mediante las técnicas de conductividad y de RMN. A través de medidas de tiempos de relajación y coeficientes de difusión se logró determinar la interconectividad entre los distintos tamaños de poro. Además, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía 2D de RMN, que permitieron calcular los tiempos en los que se dan los distintos procesos de migración dentro de poros. Analizando los resultados de estas secciones, podemos concluir que la información obtenida por medio de estas técnicas con respecto a la porosidad, la interconectividad y la dinámica es muy valiosa para comprender los mecanismos de transporte de iones en materiales de carbono porosos y, así, lograr optimizarlos focalizados en su aplicación.

A continuación, se exploró la RMN, no sólo como técnica de detección, sino también como medio para caracterizar la morfología y estructura del litio depositado sobre el electrodo.

Entre las técnicas usualmente utilizadas, como la microscopía óptica [32], la difracción de rayos X (DRX) [33], o la microscopía electrónica de barrido [34], la RMN se posiciona como una técnica prometedora no sólo por su carácter no invasivo, sino también porque los espectros de RMN recolectan información global de la muestra. Si bien ya ha sido demostrado que esta técnica puede ser utilizada con éxito para la detección de microestructuras [34-36], no se encuentra en literatura un estudio sistemático del impacto de las diversas morfologías en la forma de línea del espectro de RMN. Es por esto que esta tesis se abordó este tema desde un punto de vista teórico y experimental. Para realizar los estudios experimentales fue necesario desarrollar portamuestras herméticos para prevenir la oxidación de litio metálico y adaptar cabezales para detectar la señal de ^7Li . En primera instancia se utilizó un enfoque de experimentos *ex-situ*, es decir, la celda electroquímica fue desensamblada y los electrodos fueron medidos por separado. Este enfoque nos permitió concluir que los espectros de RMN pueden ser utilizados para estudiar mecanismos de protección, ya que fue implementado con éxito para caracterizar la protección de litio metálico mediante nanopartículas de SiO_2 . En una etapa posterior, se diseñó e implementó el *hardware* necesario para el estudio de microestructuras *in-situ*, esto es, las medidas de RMN de los electrodos se realizan dentro de la celda electroquímica, un enfoque muy útil ya que permitió estudiar la evolución de la celda en el tiempo y caracterizar el crecimiento de microestructuras en distintas condiciones.

Por último, desde el punto de vista teórico, se llevaron a cabo cálculos computacionales que permitieron determinar el impacto de la morfología de las microestructuras en la forma de línea del espectro de RMN. Esto fue posible gracias a que la misma depende de las perturbaciones del campo magnético debido la presencia de dichas microestructuras. El método utilizado se basó en las técnicas de la transformada de Fourier para resolver las ecuaciones magnetostáticas de Maxwell [37]. Los cálculos se realizaron creando diversas geometrías de microestructuras, modificando parámetros como el tamaño, la orientación y la distancia entre ellas. Dichos parámetros fueron variados para simular diferentes escenarios con características plausibles de ser encontradas en los experimentos. De hecho, comparando los resultados obtenidos con las medidas *in-situ*, podemos verificar algunos de los resultados teóricos obtenidos. Los cálculos desarrollados permitieron no sólo interpretar los espectros, sino también estudiar el efecto de nuevas secuencias de pulsos en muestras de litio metálico. En este sentido, se logró implementar una secuencia de pulsos que incrementa la señal relativa de las microestructuras en el espectro de RMN, abriendo nuevos horizontes para el uso de esta técnica.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: en los capítulos 2 y 3 se describen conceptos generales de la RMN y el equipamiento experimental utilizado. En el capítulo 4 se presentan los estudios realizados en cuanto a fluidos en confinamiento. En el capítulo 5 se presenta lo trabajado en relación al litio metálico, tanto teórica como experimentalmente, y una combinación de ambos. Finalmente, en el capítulo 6, se resumen las principales conclusiones de la tesis, como así también los planes a futuro.

Capítulo 2

Teoría

2.1. Conceptos básicos de RMN

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es un fenómeno físico de naturaleza cuántica que se basa en la interacción entre el momento angular intrínseco de los núcleos atómicos, o espín \vec{I} , y los campos magnéticos externos. La interacción tiene lugar debido a que los núcleos con espín no nulo poseen un momento magnético $\vec{\mu}$ asociado, dado por

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}, \quad (2.1)$$

donde $\hbar = h/2\pi$, siendo h la constante de Planck, y γ es la constante giromagnética, la cual depende del núcleo atómico. La posibilidad de manipular los estados cuánticos de los núcleos mediante campos macroscópicos, permite estudiar las propiedades microscópicas de los sistemas.

La evolución temporal del estado cuántico de los espines nucleares $|\Psi(t)\rangle$ obedece la ecuación de Schrödinger:

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = -i\hbar \mathcal{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (2.2)$$

donde $\mathcal{H}(t)$ es el hamiltoniano del sistema, el cual determina la energía del mismo. El hamiltoniano $\mathcal{H}(t)$ está compuesto por la suma de distintas interacciones. Algunos de los hamiltonianos relevantes en la RMN son [38]:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{rf}} + \mathcal{H}_{\text{CS}} + \mathcal{H}_Q \quad (2.3)$$

donde \mathcal{H}_Z es el hamiltoniano Zeeman, que representa la interacción con un campo magnético externo constante; \mathcal{H}_{rf} es la interacción con un campo magnético oscilante de radiofrecuencia; \mathcal{H}_{CS} es el hamiltoniano de corrimiento químico (*Chemical Shift*) y representa la interacción de los núcleos con la densidad electrónica del átomo; y \mathcal{H}_Q es el hamiltoniano cuadrupolar, dado por la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico. Podemos dividir a las interacciones en dos tipos: internas o externas. Las interacciones internas dependen del sistema en particular, en el ejemplo de la ecuación 2.3 son \mathcal{H}_{CS} y \mathcal{H}_Q . La cantidad de términos del hamiltoniano total aumenta conforme crece la complejidad del sistema estudiado, y depende de las interacciones internas presentes. Las interacciones externas son aquellas que nos permiten manipular los espines nucleares, y las principales son \mathcal{H}_Z y \mathcal{H}_{rf} .

El experimento de RMN se lleva a cabo en un campo magnético estático \vec{B}_0 . Por convención, se elige un sistema de coordenadas cuyo eje z coincide con la dirección y sentido de \vec{B}_0 , es decir, $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$. En estas condiciones, el hamiltoniano de interacción con el campo B_0 es \mathcal{H}_Z :

$$\mathcal{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z. \quad (2.4)$$

Los autovalores de \mathcal{H}_Z , es decir sus autoenergías, son proporcionales a los autoestados del operador de espín I_z :

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m \quad (2.5)$$

donde m es el número cuántico magnético, el cual toma valores tales que $|m| \leq I$. Es decir, los espines nucleares tienen $2I + 1$ niveles de energía permitidos.

La diferencia de energía entre dos niveles consecutivos es $\Delta E = \gamma\hbar B_0$. Esto define una frecuencia (angular) particular ω_0 denominada *frecuencia de Larmor*:

$$\omega_0 = \frac{\Delta E}{\hbar} = \gamma B_0, \quad (2.6)$$

ω_0 determina la frecuencia de resonancia de un espín en un cierto campo magnético B_0 .

Para obtener una señal de RMN, es necesario sacar el sistema del equilibrio. Esto se logra aplicando un campo magnético $\vec{B}_1(t)$ de la forma:

$$\vec{B}_1(t) = B_1 [\cos(\omega_1 t) \hat{x} + \text{sen}(\omega_1 t) \hat{y}]. \quad (2.7)$$

La frecuencia $\nu_1 = \omega_1/2\pi$ del campo es típicamente del orden de 10^8 Hz = 100 MHz, por lo que se denomina a B_1 como campo de radiofrecuencia o RF. El hamiltoniano de interacción es:

$$\mathcal{H}_{\text{rf}} = -\gamma\hbar \vec{B}_1(t) \cdot \vec{I} = -\gamma\hbar B_1 [\cos(\omega_1 t) I_x + \text{sen}(\omega_1 t) I_y]. \quad (2.8)$$

El campo $\vec{B}_1(t)$ es aplicado durante un tiempo t_p , lo que se denomina "pulso de radiofrecuencia". Si la frecuencia del pulso ω_1 es lo suficientemente cercana a ω_0 , se produce una rotación apreciable en los espines, o bien, se generan transiciones entre los estados asociados a las autoenergías (ecuación 2.5). Esto es un efecto resonante, ya que con un campo de amplitud $B_1 \ll B_0$ oscilando a una frecuencia cercana a la frecuencia natural del sistema ω_0 se produce una considerable perturbación del mismo.

Los experimentos de RMN consisten en perturbar mediante un campo de $\vec{B}_1(t)$ a los espines que se encuentran en equilibrio con el campo \vec{B}_0 . Esto produce oscilaciones en los momentos magnéticos nucleares que pueden ser detectadas macroscópicamente, lo que permite obtener información de las interacciones internas del sistema. Además, estudiando el retorno de los espines a su estado de equilibrio, es posible obtener información de la dinámica del sistema.

2.1.1. Modelo semi-clásico

Si bien la técnica está basada en principios cuánticos, es posible dar una descripción semi-clásica que resulta de gran utilidad para comprenderla.

Analicemos primero la evolución de un momento magnético \vec{m} bajo la acción de un campo \vec{B}_0 . Del electromagnetismo clásico sabemos que, en estas circunstancias, \vec{m} experimenta un torque $\vec{\tau}$ de la forma $\vec{\tau} = \vec{m} \times \vec{B}_0$. Teniendo en cuenta que el torque es la variación temporal del momento angular \vec{J} , el cual está dado por $\vec{J} = \gamma^{-1}\vec{m}$, la ecuación de movimiento para \vec{m} queda:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma\vec{m} \times \vec{B}_0. \quad (2.9)$$

La solución de esta ecuación describe un movimiento de precesión de \vec{m} alrededor de \vec{B}_0 con frecuencia $\vec{\omega}_0 = -\gamma\vec{B}_0$, es decir la frecuencia de Larmor.

Podemos considerar la magnetización neta \vec{M} de una muestra, como la suma de los momentos magnéticos individuales asociados a cada núcleo:

$$\vec{M} = \sum_j \vec{\mu}_j, \quad (2.10)$$

donde $\vec{\mu}_j$ representa el momento magnético asociado al j ésimo núcleo del sistema. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares tienen direcciones aleatorias, por lo que la magnetización neta es nula. De acuerdo con el resultado anterior, al colocar la muestra en el campo \vec{B}_0 los momentos magnéticos nucleares precesarán alrededor del mismo. Desde el punto de vista de la termodinámica, esto constituye un ensamble de espines cuya distribución de direcciones se rige por la estadística de Boltzmann. Es decir, es más probable encontrar espines con direcciones cuyas componentes z tengan el mismo sentido que \vec{B}_0 , ya que esto minimiza la energía. Luego de un tiempo suficientemente largo, habrá una cantidad ligeramente mayor de momentos magnéticos con componente $+z$. Esto da origen a una magnetización neta que recibe el nombre de "magnetización de equilibrio térmico", dada por [39]:

$$M_0 = N\gamma^2\hbar^2 \frac{I(I+1)B_0}{3k_B T}, \quad (2.11)$$

donde N es la densidad de núcleos, los cuales tienen espín I , k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura de la muestra. De esta manera, la magnetización neta \vec{M} generada por las contribuciones coherentes de todos los espines, constituye el observable de RMN. El modelo semi-clásico consiste entonces en la descripción de la evolución temporal de \vec{M} en presencia de campos magnéticos, teniendo en cuenta que el vector está compuesto por contribuciones microscópicas.

Supongamos ahora que aplicamos un campo \vec{B}_1 como el de la ecuación 2.7. Consideremos un sistema de coordenadas O' con el mismo origen que el sistema de laboratorio O , pero rotando con frecuencia angular $\omega = \omega_1$. En el sistema O' , el campo de RF es independiente del tiempo, por lo que podemos colocar el sistema de manera tal que $\vec{B}_1 = B_1\hat{x}'$. Haciendo un cambio de coordenadas, la ecuación 2.9 para la magnetización neta \vec{M} en presencia de los campos \vec{B}_0 y \vec{B}_1 visto desde el sistema rotante O' queda [40]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \times \left[\left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{z}' + B_1\hat{x}' \right]. \quad (2.12)$$

Esto es, la magnetización precesa alrededor de un campo efectivo B_{eff} , que tiene componentes x' y z' , con frecuencia angular $\vec{\omega}_{\text{eff}} = -\gamma\vec{B}_{\text{eff}}$. Si ω coincide con la frecuencia angular de Larmor, de modo que tanto \vec{B}_1 como el sistema rotante cumplen $\vec{\omega} = -\gamma\vec{B}_0$, la magnetización rota sólo alrededor de $B_1\hat{x}'$ con frecuencia angular $-\gamma\vec{B}_1$. Notemos que si aplicamos el campo \vec{B}_1 como un pulso durante un tiempo t_p , luego del mismo la magnetización habrá rotado un ángulo θ :

$$\theta = \gamma|B_1|t_p. \quad (2.13)$$

2.1.2. La señal de RMN

La señal detectada en un experimento de RMN se denomina FID, de la expresión *Free Induction Decay*. La bobina que genera el campo \vec{B}_1 descrito en las secciones anteriores es

la misma que se utiliza para la detección de la señal.

Al aplicar el campo $\vec{B}_1(t)$ durante un tiempo t_p desde el sistema rotante, se observa que la magnetización \vec{M}_0 rota un ángulo $\theta = \gamma|B_1|t_p$. A partir de ahora, utilizaremos sólo el sistema rotante con coordenadas (x, y, z) . La evolución en este punto es distinta para cada componente. La magnetización longitudinal $M_z = M_0\cos(\theta)$ retorna al equilibrio con el tiempo característico T_1 . La magnetización transversal $M_{xy} = M_0\sin(\theta)$ realiza un movimiento de precesión con frecuencia angular $\omega - \omega_0$, lo que induce una corriente en la bobina, la cual es amplificada y detectada por el espectrómetro. La evolución temporal de las componentes tangenciales de la magnetización puede escribirse como:

$$M_x(t) = M_0\sin(\theta) \cos((\omega - \omega_0)t) e^{-t/T_2^*} \quad (2.14)$$

$$M_y(t) = M_0\sin(\theta) \sin((\omega - \omega_0)t) e^{-t/T_2^*}$$

La señal detectada depende de la magnetización transversal y está dada por:

$$s(t) \propto M_+(t), \quad (2.15)$$

donde

$$M_+ = M_x(t) + iM_y(t). \quad (2.16)$$

El espectro de RMN, $S(\omega)$, se obtiene de aplicar la transformada de Fourier (FT) a la señal temporal $s(t)$:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t)e^{-i\omega t} dt. \quad (2.17)$$

El espectro revela las frecuencias que componen la FID. Las distintas interacciones presentes en la muestra producen corrimientos en la frecuencia de resonancia de los núcleos, lo que puede ser apreciado en el espectro. Además, por la relación general de Larmor entre frecuencias y campos $|\omega| = |\gamma B|$, las variaciones locales de campo magnético provocan variaciones en la frecuencia de resonancia, y por consecuencia en el espectro. La figura 2.1 muestra la relación entre FID y espectro.

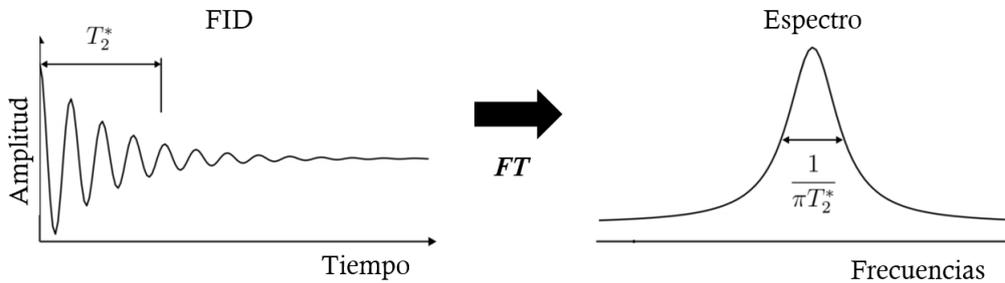


FIGURA 2.1: Relación entre la señal adquirida (FID) y el espectro de RMN

El decaimiento T_2^* puede ser estimado del ancho de línea en el dominio de las frecuencias, ya que la inhomogeneidad del campo genera una distribución de frecuencias. Para ello

se utiliza la relación

$$T_2^* = \frac{1}{\pi \Delta\nu} \quad (2.18)$$

donde $\Delta\nu$ es el ancho del espectro a la mitad de la altura (*FWHM*, por su sigla en inglés).

2.1.3. Principio de reciprocidad

La detección de señales de RMN está dada por la ley de Faraday. Al aplicar un pulso de radiofrecuencia, la magnetización \vec{M} que inicialmente se encuentra en la dirección z , pasa a tener una componente en el plano xy , por lo que realiza un movimiento de precesión alrededor del eje z . Dicha precesión produce una variación de flujo magnético en la bobina de detección, lo que a su vez induce una fuerza electromotriz que puede ser medida dando origen a la señal de RMN. En este sentido, podemos pensar que mientras mayor sea la magnetización, mayor será señal detectada. Sin embargo este no es el único parámetro que determina la amplitud de la señal, sino que la posición de los núcleos y la geometría de la bobina tienen un impacto directo. Consideremos una bobina de forma arbitraria por la que fluye una corriente I_b , generando un campo magnético $\vec{B} = \vec{B}(\vec{x})$. El principio de reciprocidad establece que la fuerza electromotriz ξ generada por la magnetización $\vec{M} = \vec{M}(\vec{x})$ luego de aplicar un pulso de RF está dada por [39]:

$$\xi = -\frac{1}{V_m} \int \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{I_b} \vec{B} \cdot \vec{M} \right) d^3x, \quad (2.19)$$

donde V_m es el volumen de la muestra. Es decir, la amplitud de la señal depende tanto de la magnetización de la muestra como del campo que genera la bobina.

2.2. Relajación

Los mecanismos por los cuales la magnetización neta de un ensamble de espines retorna a la magnetización de equilibrio térmico se conocen como relajación. Existen dos tiempos característicos de relajación: T_1 y T_2 . El tiempo característico T_1 se denomina tiempo de relajación longitudinal o espín-red. Este tipo de relajación se rige por la interacción entre el espín del núcleo y el ambiente térmico. Como su nombre lo indica, es el tiempo que le toma a la magnetización longitudinal M_z retornar a su valor M_0 . El segundo tiempo característico se conoce como tiempo de relajación transversal o espín-espín. El tiempo T_2 está relacionado con la pérdida de coherencia de la magnetización transversal debido a interacciones entre espines. Esto es, la magnetización transversal decae debido al desfase de la precesión de los espines. La acción de estos mecanismos puede ser descrita mediante ecuaciones fenomenológicas. Para la relajación longitudinal, la componente z de la magnetización sigue la ecuación:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1}, \quad (2.20)$$

Cuya solución está dada por:

$$M_z(t) = (M_z(0) - M_0)e^{-t/T_1} + M_0, \quad (2.21)$$

de donde se puede ver que T_1 es un tiempo de decaimiento exponencial, de manera que la magnetización alcanza su valor de equilibrio M_0 a tiempo suficientemente grande. Para $t = 5T_1$ la magnetización M_z supera el 99% de M_0 , por lo que se considera que el sistema ya se encuentra en equilibrio térmico. La relajación transversal puede describirse fenomenológicamente mediante la ecuación:

$$\frac{dM_{xy}}{dt} = -\frac{M_{xy}}{T_2}, \quad (2.22)$$

donde M_{xy} representa la componente transversal de la magnetización. La solución de esta ecuación es

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0)e^{-t/T_2}. \quad (2.23)$$

El decaimiento exponencial indica que la magnetización es prácticamente nula luego de un tiempo $t = 5T_2$. Una fuente adicional de desfase para de la magnetización transversal son las inhomogeneidades de campo, ya que en la práctica es difícil y casi imposible obtener campos \vec{B}_0 perfectamente homogéneos. Este desfase produce un decaimiento con tiempo característico T_2^{inh} , tal que la señal decae con tiempo característico efectivo T_2^* dado por:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^{\text{inh}}}. \quad (2.24)$$

Cabe destacar que T_2^* no tiene ningún significado fundamental, sino que depende de las condiciones particulares de la muestra y de la homogeneidad del equipamiento utilizado. Siempre se cumple que $T_2^* \leq T_2$, pero mientras más homogéneo es el campo, más se acerca T_2^* a T_2 .

Los tiempos T_1 y T_2 caracterizan diferentes procesos y por lo tanto se espera que $T_1 \neq T_2$. La relajación transversal, T_2 , es sensible a términos de interacciones que causan un desfase entre los espines. La relajación longitudinal, T_1 , está fuertemente relacionada con los movimientos moleculares en la muestra, debido a que el movimiento de cada espín genera un campo magnético local que interactúa con los espines vecinos. En los líquidos isotrópicos, como es el caso de las muestras estudiadas en esta tesis, ambos tiempos de relajación son muy similares, $T_1 \sim T_2$. Además, en este tipo de sistemas, los tiempos de relajación aumentan a medida que se incrementan los movimientos de reorientaciones moleculares. Es por esto que en líquidos confinados en medios porosos, T_1 y T_2 brindan información sobre tamaños de poro e interacciones del líquido con la superficie que lo contiene, debido a que se reduce la movilidad y por lo tanto los tiempos de relajación [29, 40].

2.3. Secuencias de pulsos

Las secuencias de pulsos son una parte fundamental de la RMN, ya que con pulsos de RF es posible manipular los estados de los espines nucleares. Una secuencia consiste en uno o más pulsos de RF, seguidos de la adquisición de señal. Los pulsos pueden variar en amplitud o en duración, y se los denomina por el ángulo que logran rotar la magnetización. El más común es el pulso de 90° , que tiene amplitud y duración tal que $|\gamma B_1 t_p| = \pi/2$. Durante los tiempos entre pulsos, la magnetización relaja con sus tiempos característicos, por lo que con la elección adecuada de tiempos y pulsos es posible detectar señales sensibles a los distintos parámetros de relajación. A continuación se mencionan algunas de las secuencias usadas en a lo largo de la tesis .

2.3.1. T_1 : Secuencia *Saturation Recovery*

Las secuencias de pulsos para la determinación de T_1 consisten en perturbar la magnetización y esperar un tiempo τ mientras vuelve al equilibrio. Variando el tiempo τ se puede obtener la curva característica de recuperación de la magnetización. La secuencia utilizada en esta tesis fue la llamada *Saturation Recovery* (SR) que consiste en saturar la magnetización,

es decir anularla, y esperar un tiempo τ hasta que se recupere. La amplitud de la señal para un tiempo τ está dada por

$$S(\tau) = M_0 \left(1 - e^{-\tau/T_1}\right). \quad (2.25)$$

La secuencia fue implementada en un esquema de tres pulsos de 90° separados por tiempos τ^* y τ , como se muestra en la figura 2.2. Esta implementación permite realizar múltiples experimentos sin la necesidad de esperar que la magnetización vuelva al equilibrio, lo cual reduce el tiempo total de experimento [41]. El tiempo entre los primeros dos pulsos debe ser $\tau^* \ll T_1$ para que M_z no se recupere considerablemente, y $\tau^* \sim 5T_2^*$ de manera que la magnetización en el plano xy decaiga por completo. Además se aplica un ciclado de fase que elimina las contribuciones no deseadas de la señal.

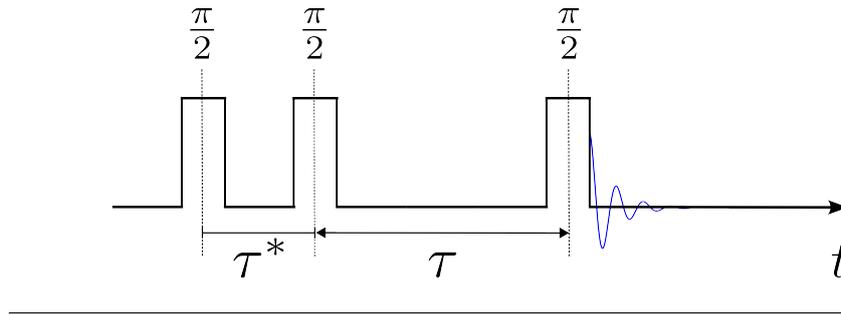


FIGURA 2.2: Secuencia de pulsos *Saturation Recovery*

2.3.2. T_2 : Secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill

No es posible medir tiempo de relajación T_2 con el decaimiento de la FID, ya que este decaimiento se ve determinado por las inhomogeneidades del campo. Si bien T_2^* se acerca a T_2 mientras más homogéneo es el campo \vec{B}_0 , es prácticamente imposible tener un campo tan homogéneo para lograr la igualdad. Para poder determinar T_2 se recurre a lo que se conoce como ecos de espín. El desfase debido a inhomogeneidades puede ser revertido por un pulso de 180° , produciendo un eco conocido como eco de Hahn [42]. Carr y Purcell propusieron en 1954 [43] la aplicación de sucesivos pulsos de 180° , obteniendo sucesivos ecos. La gran ventaja de este enfoque es que el tiempo de eco se mantiene fijo, minimizando efectos de decaimiento de señal por difusión. Sin embargo, un pequeño error en el ángulo del pulso es acumulado a lo largo del tren de pulsos. En 1958, Meiboom y Gill [44], modificaron el tren de pulsos para compensar dichos errores. Finalmente, la secuencia de pulsos para la determinación de T_2 se denomina CPMG en honor a las contribuciones de Carr, Purcell, Meiboom y Gill. La señal de cada eco es adquirida, de manera que se obtiene un conjunto de datos donde el n -ésimo eco al tiempo nT_E tiene la amplitud de señal:

$$S(nT_E) = S_0 \exp(-nT_E/T_2). \quad (2.26)$$

Esto nos dice que la envolvente de la señal decae exponencialmente con T_2 , como se muestra en la figura 2.3. En sólo un experimento se puede obtener el tiempo de relajación transversal. La secuencia CPMG es la base de diferentes aplicaciones.

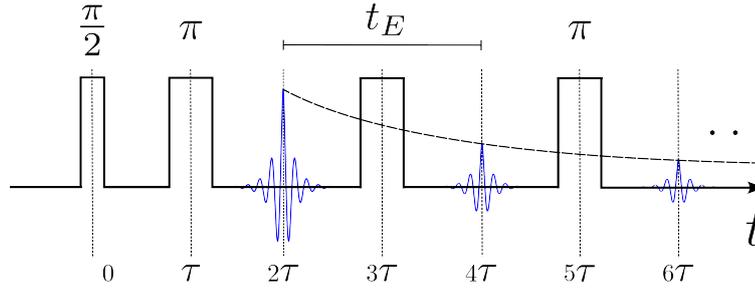


FIGURA 2.3: Secuencia de pulsos CPMG

2.3.3. Difusión: Secuencia de Eco Estimulado

La auto-difusión es un movimiento molecular térmico y aleatorio, por lo tanto es la forma más fundamental del transporte. Dicho movimiento puede ser pensado como un movimiento browniano en el cual no hay un desplazamiento neto de materia, sin embargo, moléculas que se encuentran en una misma región en un tiempo $t = 0$, serán separadas o dispersadas luego de un tiempo $t = \Delta$. En esta tesis, se utilizará el término *difusión* como sinónimo de auto-difusión. El mecanismo de difusión es usualmente tratado como una caminata aleatoria, en la cual el desplazamiento cuadrático $\langle r^2 \rangle$ medio para un tiempo Δ , denominado tiempo de difusión, está dado por [29, 45]:

$$\langle r^2 \rangle = 2nD\Delta \quad (2.27)$$

donde D es el coeficiente de difusión (m^2/s), $n = 1, 2, 3$ es la dimensión del espacio en el que difunden las partículas, y el promedio es tomado sobre todas las partículas. La ecuación 2.27 es válida cuando el medio es isotrópico, es decir es igualmente probable que la partícula se mueva en cualquier dirección. Esta suposición es válida para los sistemas utilizados en esta tesis. El coeficiente de difusión D puede ser determinado por RMN, mediante un gradiente de campo magnético G . Dicho gradiente genera desfases entre los espines, lo que produce una codificación espacial de los mismos y permite detectar desplazamientos moleculares [45]. La secuencia fue implementada con un gradiente constante y consiste en tres pulsos de 90° separados por tiempos τ_1 y τ_2 , seguidos de un tren de N pulsos de 180° (CPMG) separados por tiempos t_E , como se muestra en la figura 2.4. Los tres primeros pulsos generan un eco en el tiempo $2\tau_1 + \tau_2$, que se denomina eco estimulado y cuya amplitud está dada por [46]:

$$S = S_0 \exp\left(-\gamma^2 G^2 \tau_1^2 \left(\tau_2 + \frac{2}{3}\tau_1\right) D - \frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2}{T_1}\right), \quad (2.28)$$

donde S_0 es el límite de S cuando $\tau_1 \rightarrow 0$. Realizando varios experimentos con distintos valores de τ_1 y dejando τ_2 fijo, es posible obtener el valor de D mediante un ajuste utilizando la ecuación 2.28. El tren de pulsos CPMG se utiliza para incrementar la sensibilidad del experimento. Esto es, la señal adquirida S es el promedio de las amplitudes de N ecos consecutivos¹.

Si los tiempos de la secuencia cumplen las relaciones $2\tau_1 \ll T_2$ y $\tau_2 \ll T_1$, podemos despreciar las contribuciones de la relajación al decaimiento y linealizar la ecuación 2.28 de la forma:

¹No debe confundirse el eco estimulado, formado en $t = 2\tau_1 + \tau_2$ luego de los tres pulsos de 90° , con los ecos de espín que se promedian para adquirir la señal S , formados en tiempos $t(n) = (2\tau_1 + \tau_2) + nt_E$, con $n = 1, 2, \dots, N$, debido al tren de pulsos de 180° .

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -b_{\text{value}}D, \quad (2.29)$$

donde se define b_{value} como:

$$b_{\text{value}} = \gamma^2 G^2 \tau_1^2 \left(\tau_2 + \frac{2}{3} \tau_1 \right). \quad (2.30)$$

El tiempo de difusión de esta secuencia está dado por $\Delta = \tau_1 + \tau_2$. Los tiempos utilizados en general cumplen $\tau_1 \ll \tau_2$, por ejemplo en esta tesis se utilizaron tiempos $\tau_2 = 10$ ms y τ_1 de entre 8 μ s y 1 ms. De esta manera, el desplazamiento cuadrático medio de las moléculas detectado por esta secuencia puede ser estimado mediante la ecuación 2.27:

$$\langle r^2 \rangle \sim 2D\tau_2. \quad (2.31)$$

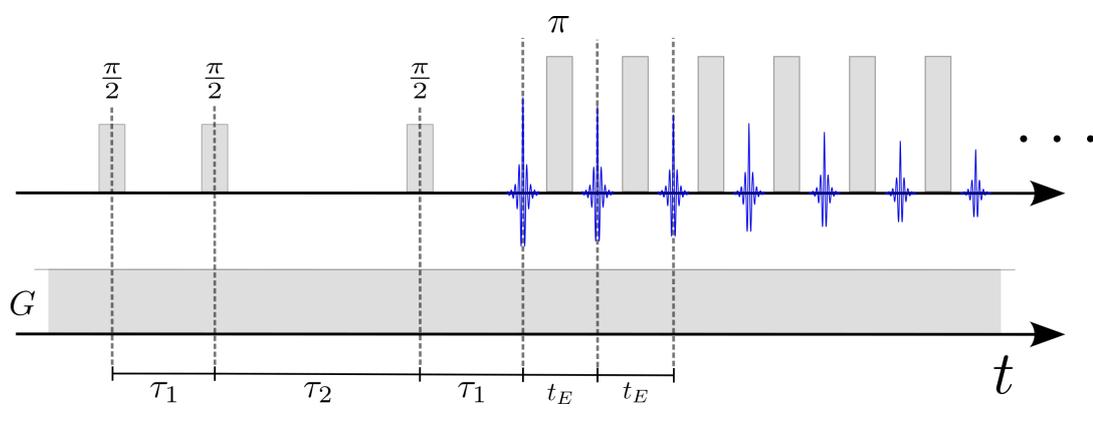


FIGURA 2.4: Secuencia de pulsos SSE

2.3.4. Espectroscopía 2D de intercambio

La espectroscopía 2D de intercambio, también conocida como EXSY, permite determinar las escalas de tiempo en la que moléculas migran entre dos sitios asociados a distintas frecuencias de resonancia. La secuencia utilizada para estos experimentos se muestra en la figura 2.5. El tiempo t_m se denomina tiempo de mezcla o tiempo de intercambio, el cual se mantiene fijo, mientras que el tiempo t_1 es variado tomando N_p valores. Esto genera N_p conjuntos de datos, formados por la adquisición de la señal para cada valor de t_1 . La transformada de Fourier de estos datos consiste en un mapa 2D, frecuencia *vs* frecuencia, donde en la diagonal se encuentran las frecuencias asociadas a los sitios antes mencionados. Si durante el tiempo t_m existen moléculas que migran entre los sitios, aparecen picos fuera de la diagonal que dan cuenta de este intercambio [38].

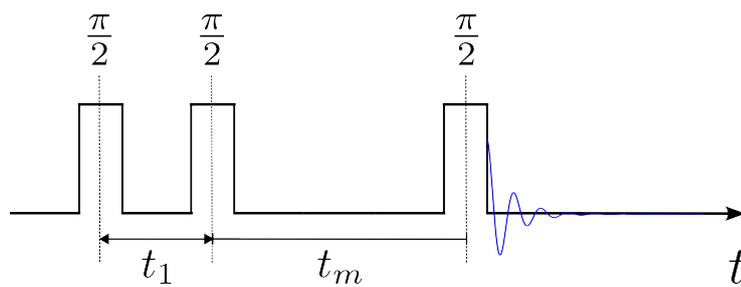


FIGURA 2.5: Secuencia de pulsos de espectroscopía 2D de intercambio, EXSY.

Capítulo 3

Equipamiento

A lo largo de esta tesis se han utilizado diferentes equipos de RMN, cada uno adecuado para las diferentes aplicaciones. En este capítulo se resumirán los aspectos más relevantes de cada uno de ellos. Como se verá durante los siguientes capítulos, se ha trabajado con un imán superconductor con frecuencia de 300 MHz para ^1H y 116 MHz para ^7Li , un imán permanente cuya frecuencia para los mismos núcleos es 60 MHz, un relaxómetro de ciclado de campo magnético y un sensor unidireccional que realiza RMN *ex-situ* (NMR-MOUSE: MOBILE Universal Surface Explorer).

3.1. Campo magnético alto

Muchos de los experimentos de RMN requieren un campo homogéneo que puede ser generado utilizando imanes permanentes, electroimanes o imanes superconductores. Una de las ventajas de utilizar estos últimos es que se puede lograr una mayor intensidad de campo magnético. En este tipo de imanes el campo magnético se genera con una bobina hecha de material superconductor que debe mantenerse a una temperatura muy baja, para lo cual es sumergida en helio líquido. A presión atmosférica, la temperatura de ebullición del He es aproximadamente 4,22 K y para minimizar las pérdidas por evaporación de He líquido, el termo que lo contiene debe aislarse térmicamente del exterior. Para lograr una mayor eficiencia, los imanes se construyen con una serie de cámaras concéntricas. La cámara central contiene el imán a 4,2 K y se encuentra rodeada por una cámara de vacío. Cubriendo todo esto, se coloca una cámara fría que contiene nitrógeno líquido, cuya temperatura de ebullición es de 77,3 K, y luego una segunda cámara de vacío a temperatura ambiente, 300 K. Los experimentos realizados a campo alto en esta tesis fueron llevados a cabo en un imán Bruker con un campo de 7 T, operando con una consola Bruker Avance II, que corresponde a una frecuencia de ^1H de 300 MHz y 116 MHz de ^7Li .

Para realizar mediciones de tiempos de relajación a campo alto se utilizó el cabezal de líquidos. Este posee dos canales, cada uno asociado a una bobina tipo *saddle* de ~ 10 mm de diámetro. Uno de los canales puede ser sintonizado a la frecuencia de ^1H , 300 MHz, mientras que el otro canal se puede sintonizar a frecuencias menores a 120 MHz, lo que permite detectar ^7Li a 116 MHz. Las muestras se colocan en tubos de RMN de 10 mm de diámetro.

Para las medidas de espectroscopía, se utilizó un cabezal de doble resonancia que posee un sistema para realizar la técnica NMR-MAS (*Magic Angle Spinning*). Esta técnica consiste en hacer rotar la muestra alrededor de un eje que forma un ángulo de $54,7^\circ$ con el campo \vec{B}_0 . Si bien esta técnica fue desarrollada para reducir el ancho de línea de los espectros promediando la interacción dipolar, a lo largo de esta tesis se utiliza para promediar inhomogeneidades de campo. Los portamuestras para este tipo de cabezal se denominan "rotadores", y consisten en pequeños tubos de Zr de 4 mm de diámetro. Las muestras fueron rotadas a 10 kHz.



FIGURA 3.1: Imán superconductor Bruker de 7 T.

3.2. Campos magnéticos medios y bajos

Durante la tesis se realizaron experimentos de relajación T_1 y T_2 en un imán permanente de 1,4 T (Varian EM360), utilizando un espectrómetro Kea2 de Magritek operando a una frecuencia de 60 MHz para ^1H . El imán cuenta con un control de temperatura que lo mantiene a 30°C para evitar variaciones en el campo magnético estático debidas a la temperatura. El equipo mencionado se muestra en la figura 3.2



FIGURA 3.2: Imán permanente de 1,4 T.

Los coeficientes de difusión pueden ser determinados utilizando el equipo conocido como NMR-MOUSE (MOBile Universal Surface Explorer) [46]. El MOUSE es un equipo abierto y portable de RMN que está equipado con un arreglo geométrico de imanes permanentes, como se muestra en la figura 3.3.a. Este arreglo de imanes genera un gradiente de campo

altamente uniforme en dirección perpendicular a la superficie del dispositivo. Esto es, el gradiente constante tiene dirección y , a su vez, en cada posición y el campo es uniforme en la dirección z . Dado este perfil de campo, un volumen sensitivo aproximadamente plano es excitado y detectado por una bobina de RF superficial ubicada en la parte superior del imán, en una posición que define el máximo de penetración dentro de la muestra.

En esta tesis se han utilizado datos adquiridos en un NMR-MOUSE PM5 de Magritek GmbH. Este equipo tiene un rango accesible vertical de 5,3 mm, la frecuencia de resonancia para ^1H es 20,17 MHz y su gradiente estático es 11,5 T/m. Para este dispositivo el espesor del volumen sensitivo es de 100 μm . El dispositivo completo, junto con el espectrómetro Kea utilizado, puede verse en la figura 3.3.b.

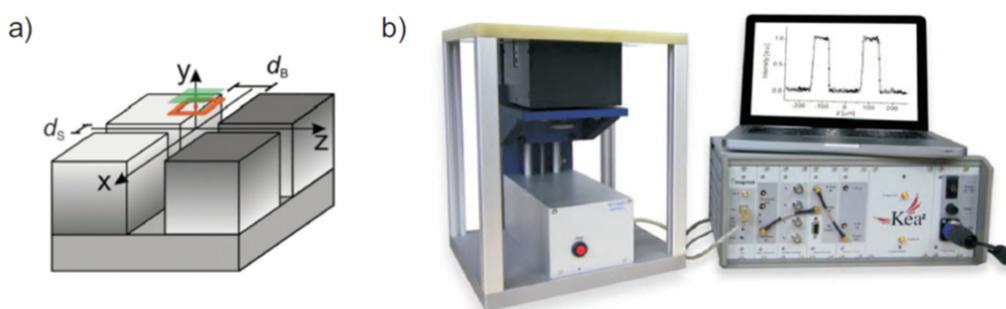


FIGURA 3.3: a) Arreglo de imanes para el NMR-MOUSE los cuales proporcionan un gradiente constante en la dirección y , además de un campo constante en el plano xz para una determinada posición en y . b) Equipo utilizado con su espectrómetro Kea y el mecanismo para mover la capa sensitiva a lo largo de la muestra.

3.3. Relaxometría por ciclado rápido de campo

La relaxometría utilizando ciclado rápido de campo (FFC: *Fast Field Cycling*) permite la medición de las constantes de tiempo de relajación longitudinal o espín-red en función de la intensidad del campo magnético aplicado, que proporciona una caracterización única de las dinámicas moleculares locales sobre un amplio rango de escalas de tiempo.

Los tiempos de relajación T_1 caracterizan la dependencia temporal de la aproximación al equilibrio térmico para una magnetización de espín si esta es perturbada del equilibrio en un campo magnético. El proceso involucra un intercambio de energía entre los espines observados y de otros grados de libertad del sistema colectivamente llamado "red". Este intercambio de energía está asociado a transiciones entre los niveles de energía de los espines nucleares, que son una función lineal de la intensidad del campo magnético. Las fluctuaciones que causan los acoplamientos se derivan de los movimientos moleculares en el sistema, que van desde vibraciones a frecuencias muy altas hasta fluctuaciones globales a frecuencias muy bajas. Cambiando la intensidad del campo magnético varían las frecuencias muestreadas por las mediciones de relajación. Por lo tanto, variando el campo magnético en un amplio rango es posible barrer un gran espectro de fluctuaciones presentes en el sistema, desde unos pocos kHz a cientos de MHz correspondiendo al rango en escala de tiempos desde decenas de microsegundos a cientos de picosegundos. De esta manera, si se quieren conocer las distintas dinámicas presentes en una muestra, esta es una forma de obtenerlas, ya que en las mediciones a campos fijos se obtiene la dinámica solo en una cierta escala de tiempo.

Los experimentos de FFC consisten en variar el campo Zeeman B_0 el cual es aplicado al sistema en tres diferentes valores, como se esquematiza en la figura 3.4 [29]. En una primera etapa, un alto campo magnético (campo de polarización B_{pol}) es aplicado para pre-polarizar la muestra. Luego, se le deja relajar en un segundo campo B_{rel} el cual puede ser establecido en algún valor deseado. Finalmente, el campo se establece al valor de la detección B_{det} para la adquisición de las señales. Para un valor de B_{rel} , la frecuencia de resonancia es ω , y la señal S luego del pulso, está dada por:

$$S = S_0 \exp(-\tau/T_1(\omega)), \quad (3.1)$$

donde S_0 es la señal para $\tau = 0$. Variando τ , es posible obtener T_1 a partir de la ecuación 3.1. Luego, variando el campo B_{rel} y obteniendo T_1 , se construye una curva de T_1 en función de ω , denominada perfil de relajación o perfil NMRD (*Nuclear Magnetic Resonance Dispersion profile*). Un perfil en el cual T_1 no depende de ω , se denomina no dispersivo.

El equipo utilizado para los experimentos mostrados en esta tesis fue un Stellar Spinmaster FFC2000 1T C/DC cuyo rango de frecuencias es de 10 kHz a 10 MHz perteneciente al Laboratorio de Relaxometría y Técnicas Especiales, del grupo del Dr. Esteban Anardo en la FAMAF.

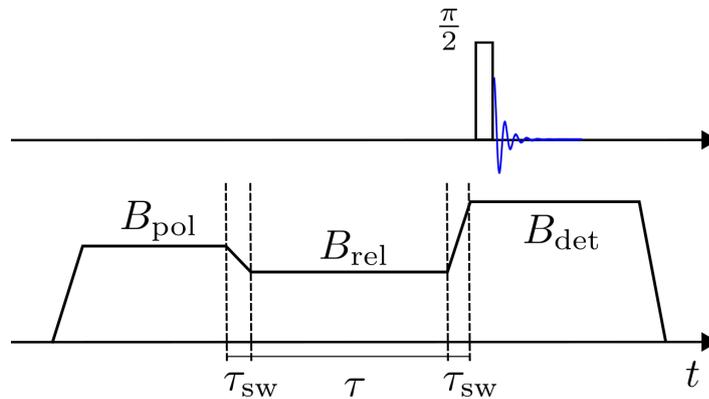


FIGURA 3.4: Esquema de la evolución del campo magnético B_0 en un experimento de FFC. Inicialmente se genera una magnetización en la muestra mediante el campo B_{pol} , el cual se disminuye rápidamente ($\tau_{\text{sw}} = 3 \text{ ms}$) a un campo B_{rel} . Durante el tiempo τ la magnetización relaja en presencia del campo B_{rel} , y luego el campo se incrementa rápidamente ($\tau_{\text{sw}} = 3 \text{ ms}$) al campo B_{det} , en el cual se adquiere la señal mediante un pulso de RF.

3.4. Equipamiento para celdas electroquímicas

Debido a la alta reactividad del litio metálico, este debe ser almacenado en una atmósfera de argón para evitar cualquier tipo de reacción. Los electrolitos usados en baterías deben ser almacenados de la misma manera, ya que pueden absorber la humedad del ambiente llevando muchos problemas a la baterías. Todas las celdas utilizadas en esta tesis fueron ensambladas en una caja de guantes de atmósfera controlada de argón NBRAUM MB-10-Compact TP177. Las celdas utilizadas fueron las llamadas "botón" o CR2032 y celdas del tipo Swagelok. Las pruebas de ciclado de carga/descarga se realizaron en galvanostatos Arbin y Autolab. Los mismos permiten alimentar las celdas con corriente constante, programar la duración de los ciclos y sentido de circulación, y medir el voltaje de la celda. Las corrientes que entregan los equipos van desde $< 1 \text{ mA}$ hasta los 100 mA .

Capítulo 4

Fluidos Confinados en Medios Porosos

En el presente capítulo, se estudia la dinámica de diversos líquidos confinados en poros de tamaños nanométricos, presentes en matrices porosas de sílice y de carbono. En la sección 4.1 se examina la difusividad de líquidos de distintas polaridades al confinarlos en sílice porosa, con tamaños de poro de entre 3 nm y 30 nm. La interacción líquido/matriz se estudió mediante coeficientes de difusión de ^1H determinados con RMN y tiempos de relajación T_1 en función de la frecuencia de resonancia. En las secciones 4.2 y 4.3, las matrices analizadas consisten en carbones obtenidos con dos síntesis diferentes, mientras que los fluidos confinados fueron electrolitos, distintos para cada carbón. En la sección 4.2 se estudia la distribución de iones y solvente en los distintos tamaños de poro mediante espectroscopía de RMN de ^1H a 300 MHz y ^7Li a 116 MHz. En 4.3 la dinámica se caracteriza mediante coeficientes de difusión de ^1H , tiempo de relajación T_2 a 60 MHz de ^1H , tiempo de relajación T_1 y espectroscopía de ^1H y ^7Li , a 300 MHz y 116 MHz respectivamente, y finalmente espectroscopía de intercambio 2D de ^1H a 300 MHz.

4.1. Interacciones líquido/matriz en sílice porosa

La difusión molecular de líquidos confinados en medios porosos es un tema de investigación de gran relevancia debido a la amplia variedad de fenómenos, naturales y tecnológicos, que son impulsados por la difusividad de líquidos puros, gases y mezclas de ambos tipos de fluidos en confinamiento. Existen varios factores que determinan la difusión dentro de un sistema poroso, por ejemplo su estructura, que puede definirse por las formas, el tamaño y la interconectividad de los poros [45, 47, 48]. Un parámetro que caracteriza la estructura porosa de la matriz es la tortuosidad. Si bien existen varias definiciones, este parámetro busca cuantificar la resistencia de la estructura al flujo. Utilizaremos una definición de tortuosidad que nos permite determinarla experimentalmente a través de coeficientes de difusión de un fluido confinado en la matriz. En el contexto de la RMN una definición muy usada es la tortuosidad difusiva [29]:

$$\alpha = D_0/D, \quad (4.1)$$

donde D_0 y D son los coeficientes de difusión libre (bulk) y efectivo (confinado) respectivamente. En mesoporos, los líquidos a temperatura ambiente se encuentran en un régimen de movimiento rápido por lo tanto exploran los poros varias veces en lo que dura un experimento de RMN, obteniendo un coeficiente de difusión efectivo [49, 50]. La difusividad del líquido confinado no depende solo de la estructura. Las interacciones líquido/matriz pueden generar fuertes capas de adsorción, que afectan aún más la movilidad del fluido [51, 52]. Efectos muy complejos, como la variación de la densidad del fluido o la química de la superficie, pueden conducir a la reorganización local del mismo [53]. Esto implica que el valor de D_0/D en principio depende del líquido utilizado. D'Agostino y colaboradores [54] propusieron que el valor de tortuosidad "real" de la matriz, τ_m , debe determinarse saturando el

medio poroso con alcanos, que debido a su baja polaridad tienen una interacción despreciable con la matriz. En dicho trabajo los autores midieron el coeficiente de difusión efectivo de líquidos confinados en soportes porosos de diferentes materiales, con tamaños de poro en el rango de 10 a 20 nm. Utilizaron alcanos y líquidos con distintas polaridades. Observaron el mismo valor de D_0/D para todos los alcanos, mientras que dicho valor variaba para los demás líquidos.

La relajación de RMN resulta una herramienta de gran utilidad para caracterizar las interacciones líquido/matriz. Los mecanismos de relajación dependen principalmente de la interacción dipolar de los núcleos con espines cercanos [29, 55, 56]. En los líquidos bulk, la difusión y las rotaciones moleculares rápidas promedian dichas interacciones, lo que conduce a tiempos de relajación prolongados. A medida que la movilidad molecular se reduce, aparecen dos mecanismos de relajación, uno debido a las interacciones dipolares intramoleculares y un segundo debido a la interacción de los núcleos con los átomos en la pared. Además, en líquidos polares confinados en nanoporos, también se observa relajación debida al movimiento molecular que sigue la morfología de la pared del poro dentro del tiempo experimental, es decir, reorientaciones mediadas por desplazamientos traslacionales (RMTD, por su sigla en inglés) [55].

En esta sección exploramos la movilidad restringida de una serie de líquidos, tanto polares como no polares, por medio coeficientes de difusión y tiempos de relajación en función de la frecuencia de resonancia para una familia de sílice mesoporosa con tamaños de poro medios entre 3 y 30 nm. Los resultados aquí obtenidos fueron publicados en 2020 en la revista *Microporous and Mesoporous Materials* [57].

4.1.1. Sistema Modelo

Como matriz porosa modelo para estudiar las interacciones líquido/matriz, se utilizó sílice mesoporosa comercial de Fuji Silysia Chemical Ltd. [58], especialmente fabricada mediante un proceso sol-gel diseñado para su uso como soporte de catalizadores. En particular se utilizaron las matrices de la serie CARiACT Q, que consisten en esferas con diámetros de entre 1,7 y 4 mm. Estas muestras tienen una morfología de poros compleja, formada por una red interconectada de poros con distribución de longitud aleatoria. Se utilizaron los productos Q3, Q6, Q15 y Q30, cuyos diámetros promedio de poro son 3, 6, 15 y 30 nm respectivamente, de acuerdo al fabricante. En dos trabajos publicados por nuestro grupo de investigación, se reportaron los tamaños de poro determinados por fisisorción de N_2 [59]; y mediante dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS) [57]. Los resultados se resumen la Tabla 4.1.

El análisis de fisisorción fue realizado por el Dr. Mariano Bruno en el Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA) en la Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC). Las distribuciones de tamaños de poros (PSD, por la sigla en inglés de *Pore Size Distribution*), fueron calculadas con el modelo de Barrett, Joyner, y Halenda (BJH)[60], usando las curvas de desorción y adsorción. Podría considerarse que de la curva de adsorción se obtienen los diámetros de poros mientras que de la curva de desorción se obtienen los diámetros de cuello de botella. El análisis de SAXS fue realizado por el Dr. Marcelo Ceolín en el Instituto de Investigaciones Físico-químicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) en la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), utilizando el modelo de Guinier-Porod [61]. No se encontraron diferencias significativas en la morfología de las distintas matrices, de manera que es viable asumir que la principal diferencia es el diámetro de poro. El factor de forma encontrado en todos los casos indica que la morfología de los poros se asemeja más a esferas que a cilindros.

Los líquidos que se confinaron en las matrices porosas fueron elegidos para cubrir todo el rango de polaridades desde los alcanos hasta el agua. Esta diferencia en polaridad hace

TABLA 4.1: Diámetros de poro de las matrices de sílice mesoporosa. d : diámetro reportado por el fabricante; d_{DES} y d_{ADS} , determinados por las curvas de desorción y adsorción de N_2 ; d_{SAXS} determinado por SAXS:

Muestra	d [nm]	d_{DES} [nm]	d_{ADS} [nm]	d_{SAXS} [nm]
Q3	3	2	2	3,7
Q6	6	5,5	8	5,6
Q15	15	19	38,3	12,3
Q30	30	31	57,7	22,8

TABLA 4.2: Polaridad relativa de los líquidos utilizados

Líquido	Polaridad relativa
agua	1,000
glicerol	0,812
2-propanol	0,546
acetona	0,355
n-pentano	0,009
ciclohexano	0,006
n-heptano	0,012

que cada líquido interactúe de distinta manera con las paredes los poros, cuya polaridad está dada por los grupos silanol. Los líquidos elegidos fueron: n-pentano 98,0 % , ciclohexano 99,0 % , n-heptano 96,0 % y 2-propanol 99,8 % (Dorwil S.A) , acetona 99,5 % (Sintorgan S.A) , glicerol 99,5 % (Cicarelli SA) , y agua destilada producida en el laboratorio (Mega-Pure System, resistividad de entre 1 y 10 $M\Omega$ cm). En la Tabla 4.2 se muestran las polaridades relativas y de cada líquido utilizado. Estos valores fueron obtenidos de la escala de Reichardt [62], la cual define un parámetro adimensional de polaridad relativa E , cuyos extremos son $E(\text{tetrametilsilano}) = 0$ y $E(\text{agua}) = 1$. Todos los líquidos se usaron sin purificación adicional.

Preparación de las muestras

La hidrofiliidad de las esferas de sílice hace que absorban humedad del ambiente, por lo que antes de saturarlas con los líquidos fue necesario realizar un secado en 2 etapas. El primer secado consistió en 12 h en horno a 120 °C. La segunda etapa de secado combina la aplicación de calor y vacío. Una vez sacadas del horno, las esferas se transfirieron rápidamente a un tubo de RMN de 10 mm con tapa septum. Mediante una jeringa se aplicó vacío al tubo mientras se elevó su temperatura con una pistola de calor. Este proceso se realizó durante 30 minutos aproximadamente. Una vez finalizado el secado, con las esferas aún en el tubo con alto vacío, se inyectó mediante una jeringa el líquido correspondiente, saturando las esferas. Este método evita que las esferas entren en contacto con la humedad del ambiente, minimizando así la cantidad de agua presente en los poros. Además, facilita el ingreso de los líquidos a los poros al reducir la cantidad de aire allí presente. Para realizar las mediciones, se retiraron las esferas y se eliminó suavemente el exceso de líquido en la superficie con un papel húmedo embebido con el líquido correspondiente. Finalmente se colocaron en tubos RMN de 10 mm con base plana, de forma que todas las esferas quedaran niveladas. Debajo de la tapa del tubo se colocó un trozo grande de papel embebido con el líquido correspondiente para proporcionar una condición atmosférica estable. En el caso del glicerol, debido a su alta viscosidad ($\eta_{\text{glicerol}} = 1400 - 600$ mPa s en el rango de temperatura

20 – 30 °C, lo que representa $\sim 10^3 \eta_{\text{agua}}$ [63], no fue posible utilizar el método de la jeringa. Las esferas secas fueron colocadas en un frasco y sumergidas en glicerol. Para acelerar el proceso de llenado de los poros, se elevó la temperatura del glicerol mediante baño térmico a 70 °C, temperatura a cual la viscosidad disminuye ~ 20 veces [63]. Además fue necesario dejar las esferas sumergidas durante una semana para permitir que el glicerol ingrese en toda la matriz. Cabe destacar que la ventaja de usar esferas de 3 mm de diámetro es que los poros se pueden llenar completamente con fluido y luego se puede secar la superficie de la esfera. De esta forma, toda la señal de RMN de ^1H surge solo del fluido confinado, ya que no hay líquido entre esferas. Se realizaron experimentos por triplicado para asegurar la repetibilidad. En cada repetición se utilizaron esferas nuevas y se realizó todo el proceso, ya que el método de secado y llenado es lo que más variabilidad introduce en los resultados.

4.1.2. Difusión

Las medidas de difusión se realizaron en el NMR-MOUSE PM5. La figura 4.1 muestra los decaimientos característicos de señal en función del valor b_{value} definido en la sección 2.3.3 para tres líquidos diferentes: agua (figura 4.1a), pentano (figura 4.1b) y glicerol (figura 4.1c). El comportamiento lineal observado al graficar en escala semilogarítmica, en el caso del agua y del pentano, indica que el decaimiento de la señal puede ser descrito por un único coeficiente de difusión. Se realizaron ajustes lineales utilizando la ecuación 2.29. Se observa además que la pendiente más pronunciada corresponde al bulk en ambos casos, y el módulo de la pendiente disminuye a medida que se reduce el tamaño de poro. En el caso del glicerol, el comportamiento se desvía de la linealidad para las muestras confinadas. Esto se debe a que los tiempos de relajación T_1 y T_2 son del orden del tiempo τ_1 de la secuencia utilizada, por lo que no se pueden despreciar los términos de relajación de la ecuación 2.28. Los ajustes para glicerol confinado en las distintas matrices, se muestran en la figura 4.2. En el caso particular del glicerol confinado en la matriz Q3, se observa un decaimiento rápido a tiempos τ_1 cortos. Este decaimiento está dominado por un tiempo de relajación T_2 muy corto, por lo que es imposible asignarle un coeficiente de difusión.

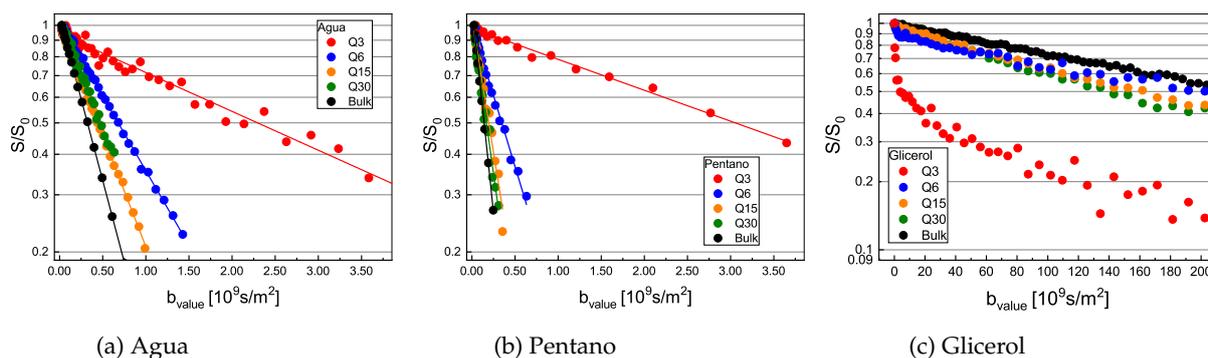


FIGURA 4.1: Mediciones de difusión mediante el NMR-MOUSE, para tres líquidos diferentes. Las líneas corresponden a los ajustes.

La figura 4.3 muestra el coeficiente de difusión efectivo, D , para todos los líquidos y matrices estudiadas en función del coeficiente de difusión bulk, D_0 , del líquido correspondiente. La línea sólida indica la relación $D = D_0$. Las líneas discontinuas indican las relaciones $D_0/D = 1,44$, $1,65$, $3,1$ y $29,4$, y corresponden a los líquidos confinados en las matrices Q30, Q15, Q6 y Q3 respectivamente. Las barras de error corresponden a la variabilidad en la repetición de las medidas, salvo en el caso del glicerol donde la mayor fuente de error proviene

del ajuste. Las tendencias de la figura 4.3, indican que la tortuosidad crece a medida que se reduce el tamaño de poro.

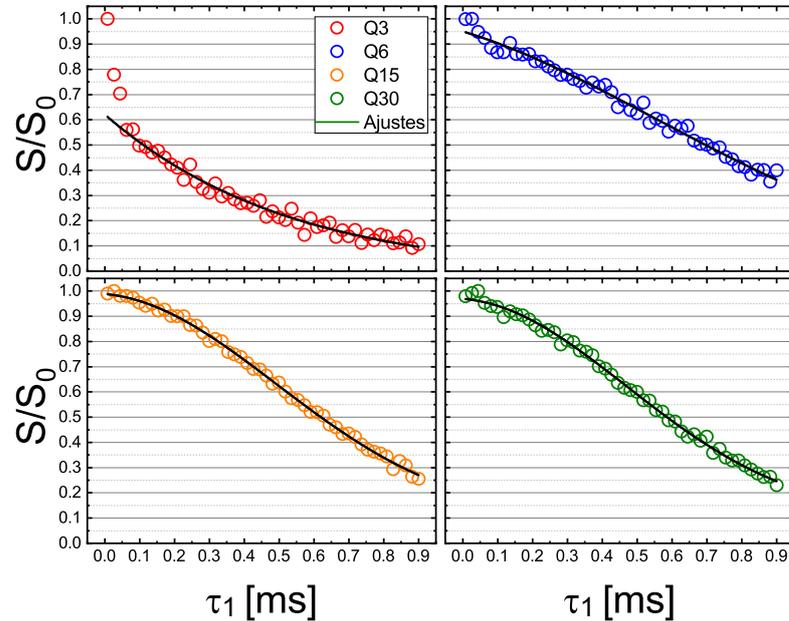


FIGURA 4.2: Mediciones de difusión de glicerol confinado. Las líneas corresponden a los ajustes realizados.

La relación D_0/D depende bastante de la matriz mesoporosa, por ejemplo, Kimmich demostró que en Vycor con tamaños de poro de 4 nm, el cociente de las difusividades es independiente del líquido medido [52]. En dicho trabajo, todos los líquidos, polares o no polares, incluidos el agua y el glicerol, caían en la misma línea de $D_0/D = 5,9$. Esto indica que la morfología de la red porosa afecta en gran medida el comportamiento traslacional molecular [64].

En cuanto a nuestros resultados, para las matrices con poros más grandes (Q30 y Q15), todos los datos muestran un comportamiento lineal en el diagrama logarítmico de la figura 4.3. En particular, $D_0/D = 1,65$ (Q15) concuerda con valores anteriormente reportados en la literatura para sistemas de sílice con tamaño de poro promedio de 13 nm [54]. Recientemente, se reportó la tortuosidad para poros cilíndricos aislados (SBA15) y cilíndricos interconectados (KIT6) en el rango de 5 nm, con valores de 1,2 y 1,48 respectivamente para n-heptano [64, 65], lo que indica que mayor interconectividad resulta en un mayor valor de tortuosidad. Esto sugiere que la sílice mesoporosa utilizada en este trabajo presenta una morfología compleja, con un valor muy alto de $D_0/D = 3,1$ para Q6 y $D_0/D = 29,4$ para Q3. Sin embargo, surge la pregunta de si esta es la verdadera tortuosidad dada por la geometría del sistema o si las interacciones líquido/matriz influyen en los resultados obtenidos.

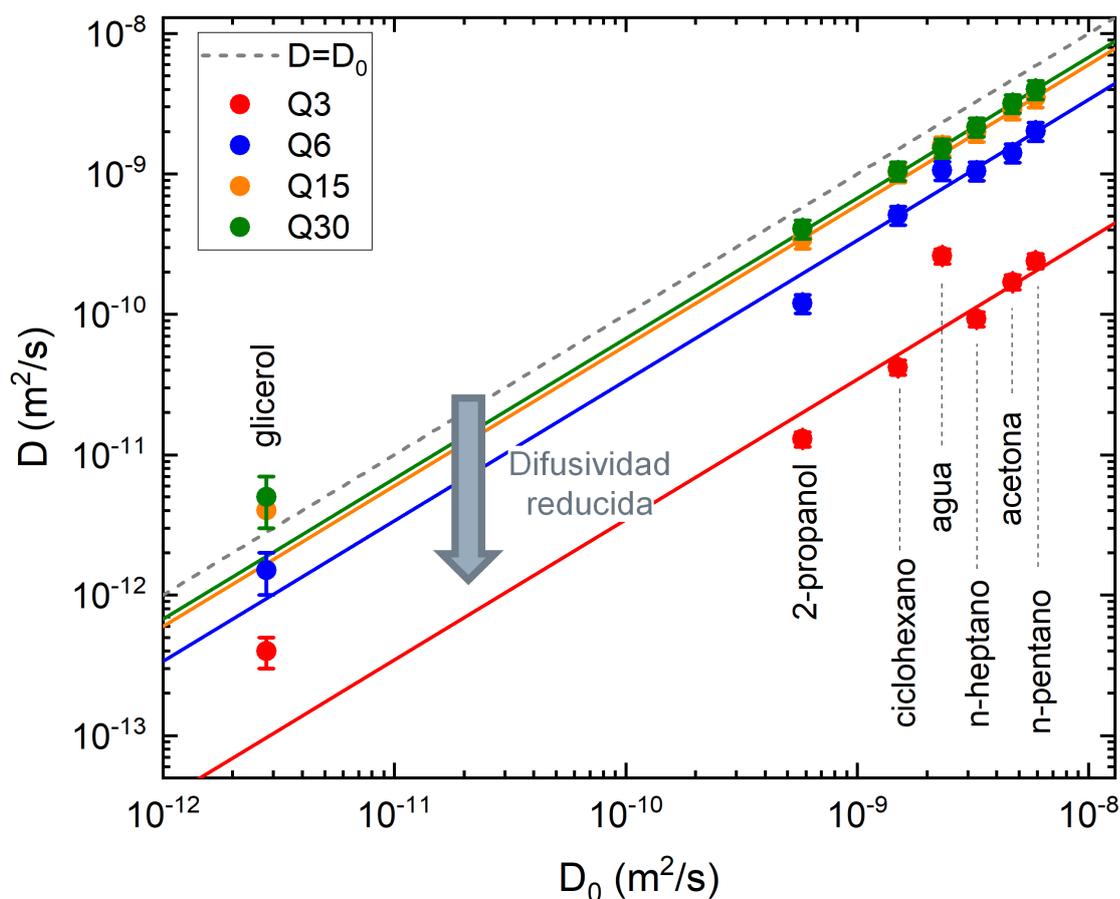
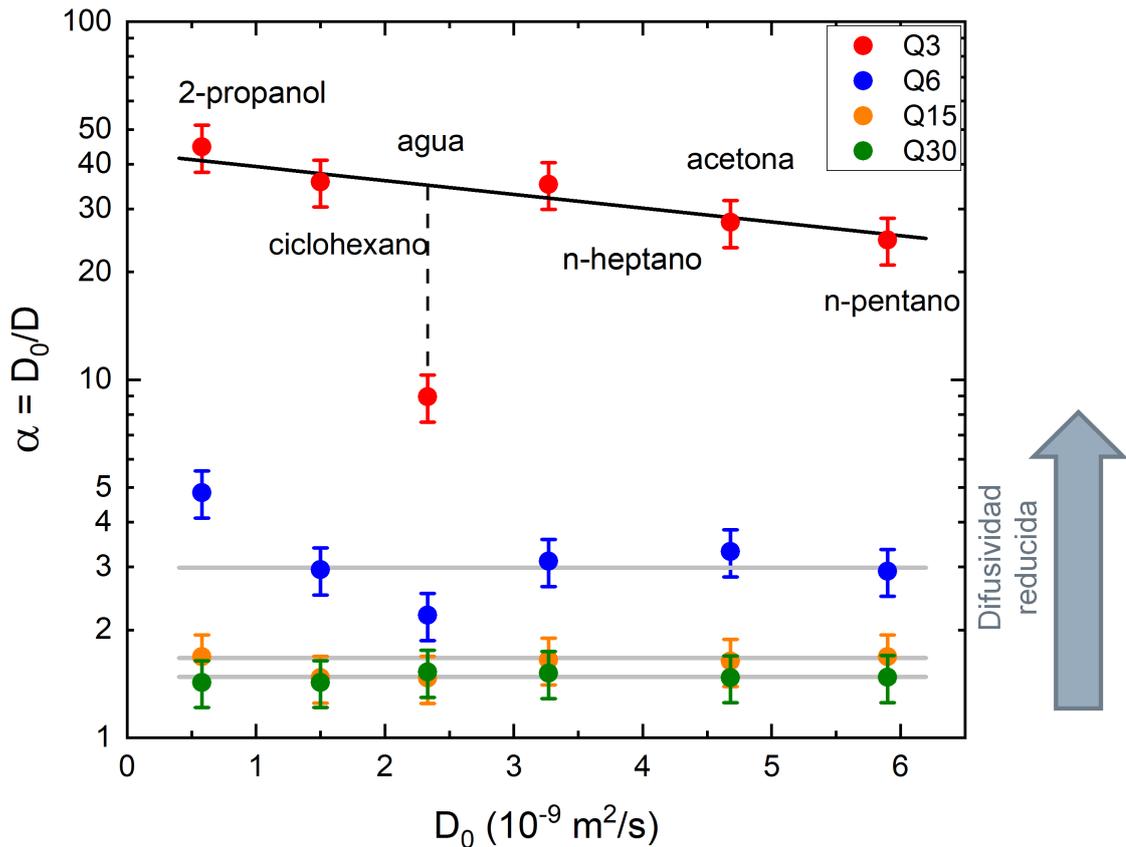


FIGURA 4.3: Coeficiente de difusión efectivo D en función del coeficiente de difusión libre D_0

D'Agostino y colaboradores [54] reportaron que los polioles exhiben una difusividad aumentada en comparación con los alcanos, mientras que los alcoholes y los compuestos carbonílicos presentan una difusividad reducida en matrices de sílice con poros de 13 nm. Esto se puede observar claramente en nuestros resultados para los líquidos confinados en la matriz Q6 de la figura 4.4, donde el valor para los tres alcanos es el mismo, mientras que para el alcohol se observa una difusividad reducida con respecto a los mismos. Este ya no es el caso del Q3, donde hay un aumento monótono en D_0/D a medida que disminuye el coeficiente de difusión bulk, con la excepción del agua y el alcohol. El cambio del comportamiento de D_0/D al pasar de poros de 6 nm a poros de 3 nm, indicaría que la dinámica molecular bajo confinamiento depende menos de las interacciones químico/líquido/matriz, y que la morfología de la red de poros impulsa el transporte molecular en los poros más pequeños (3 nm). Como los alcanos no se adsorben en la superficie de la sílice, la disminución de casi un orden de magnitud de la difusión confinada entre los poros de 6 nm y 3 nm podría atribuirse a la difusión obstaculizada debido a los efectos estéricos. Por ejemplo, el ciclohexano tiene un tamaño de 0,58 nm [66], por lo que ocupa el 20% del diámetro de poro en las matrices Q3. Además, las moléculas lineales como el n-heptano podrían presentar un alto grado de alineación paralela a la pared del poro.

FIGURA 4.4: D_0/D en función del coeficiente de difusión libre D_0

En el caso del agua, se obtienen valores de $D_0/D= 2,2$ y $9,0$ para las matrices Q6 y Q3 respectivamente, menores a los obtenidos en alcanos, $3,1$ para Q6 y ~ 30 para Q3. Es sabido que las propiedades termodinámicas del agua se ven afectadas por el confinamiento en los mesoporos, lo que conduce a la estructuración molecular con un ordenamiento parcial [67, 68]. En poros de sílice de $4,5 \text{ nm}$ se identificaron tres tipos diferentes de agua, una capa adsorbida, una segunda más móvil y un tercer grupo de agua esencialmente libre [67, 68]. Se encontraron resultados similares en mesoporos de TiO_2 de $3,8 \text{ nm}$ de diámetro [51, 69]. Aumentos en la difusividad restringida también fueron atribuidos a las rupturas de redes de puente de hidrógeno [54, 70].

4.1.3. T1 en función de la frecuencia mediante FFC

Los perfiles de relajación brindan información sobre la adsorción de moléculas líquidas en las superficies de los poros, la cual se puede dividir en dos regímenes claramente definidos: adsorción débil y adsorción fuerte [71]. Estos regímenes dependen del tiempo de retención superficial, es decir, cuánto tiempo transcurre hasta que la población inicial de la fase adsorbida es reemplazada completamente por moléculas que se encontraban en el seno del poro (fase bulk), debido al intercambio molecular. Este tiempo está determinado por el espesor de la capa adsorbida y por los coeficientes de difusión de ambas fases (adsorbida y bulk). El régimen de adsorción débil corresponde al límite en el que el producto entre el tiempo de renovación y las tasas de adsorción/desorción es muy pequeño. Este comportamiento se encuentra a menudo en poros grandes, donde la probabilidad de que una molécula se desorba y vuelva a la capa adsorbida es muy pequeña, es decir, una

pequeña tasa de adsorción/desorción. La condición opuesta es tal que muchos ciclos de desorción/readsorción ocurren dentro del tiempo de observación experimental. Esta definición considera que para cada fluido las interacciones químicas con la pared del poro son las mismas independientemente del tamaño del mismo. De esta manera, adsorción débil o fuerte solo se refiere al tiempo de residencia y la probabilidad de una molécula de volver a la vecindad de la superficie del poro. Estos dos regímenes tienen un claro impacto en los tiempos de relajación de RMN ya que estos no se verán tan afectados cuando la adsorción sea débil, mientras que en el caso de la adsorción fuerte, la dinámica molecular (rotaciones moleculares) es parcialmente suprimida.

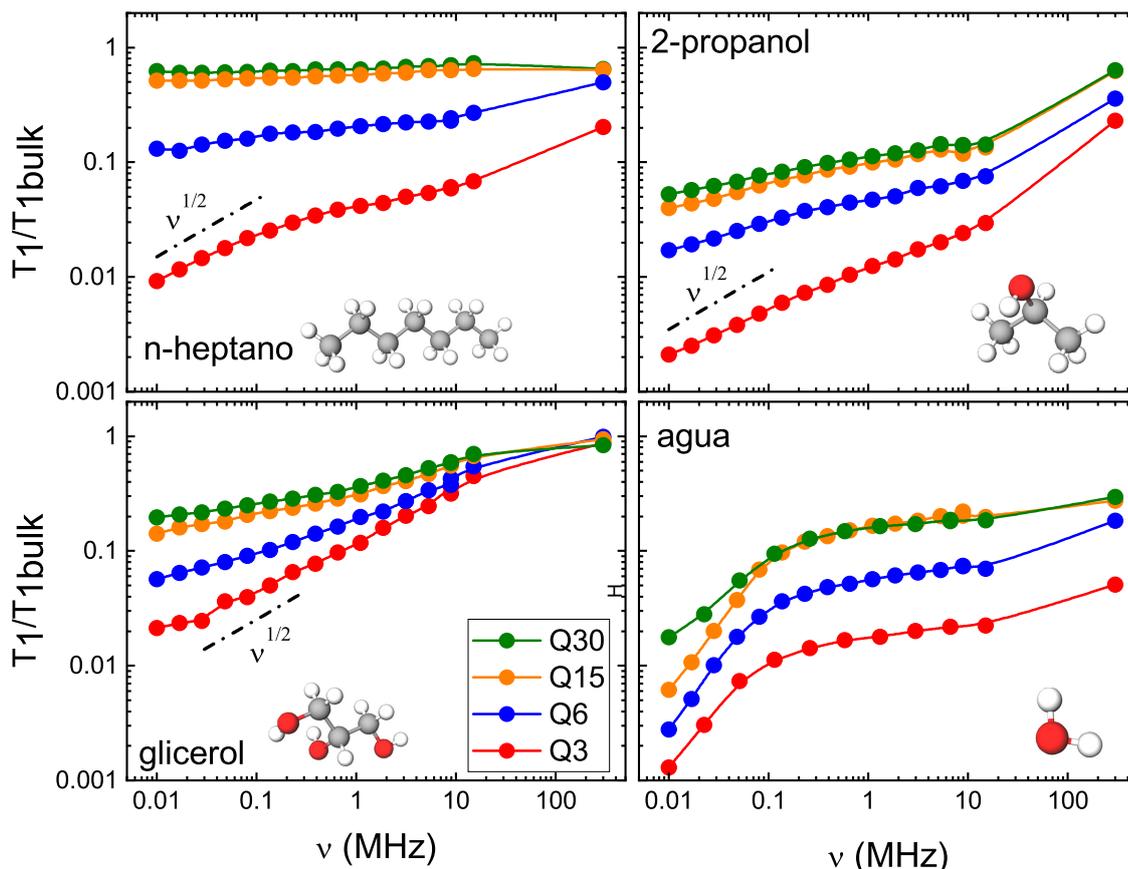


FIGURA 4.5: Perfiles de relajación relativa $T_1/T_{1\text{bulk}}$ en función de la frecuencia para 4 líquidos confinados en las matrices de sílice. (a) n-heptano, (b) 2-propanol, (c) glicerol, (d) agua.

La dependencia de T_1 con la frecuencia de Larmor ν para cuatro líquidos confinados en las matrices de sílice se muestra en la figura 4.5. Los valores de T_1 obtenidos están normalizados por su correspondiente valor en bulk, los cuales fueron adquiridos a 20 MHz y no dependen de la frecuencia en el rango medido [29]. Claramente, las curvas de dispersión (T_1 vs ν) dependen tanto del líquido confinado como el tamaño del poro donde se encuentra confinado. En el caso de líquidos no polares, como el n-heptano, el régimen de adsorción débil se observa claramente para las matrices Q15 y Q30, donde prácticamente no hay dispersión en todo el rango de frecuencias. Mientras que un comportamiento intermedio se observa en la matriz Q6, y una fuerte dispersión en Q3. El 2-propanol presenta una fuerte adsorción en todo el rango de tamaño de poro, particularmente para la sílice Q3. Incluso a

300 MHz, donde se detectan movimientos moleculares muy rápidos, se observan diferencias en T_1 para las distintas matrices, indicando que los efectos de confinamiento son muy fuertes. Para el glicerol los valores de T_1 son los menos afectados por el confinamiento, lo cual coincide con el comportamiento del coeficiente de difusión, como se vio en la figura 4.3. A altas frecuencias, 300 MHz, no se detecta el efecto de confinamiento, mientras que a bajas frecuencias, < 10 MHz, se observa un fuerte régimen de adsorción para todos los tamaños de poro, aunque en menor grado que los otros fluidos.

En la literatura se discute que la dependencia con la frecuencia de T_1 debida al confinamiento está caracterizada por una relación de ley de potencias de la forma $T_1 \propto \nu^n$, con $0 < n < 1$, en el rango 0,1 y 1 MHz [72]. Los valores más altos de n corresponden a las interacciones líquido/matriz más fuertes. La misma tendencia se observa cualitativamente en la figura 4.5, a medida que el tamaño del poro disminuye, la pendiente aumenta.

Recientemente Faux y McDonald presentaron expresiones para curvas NMRD simuladas correspondientes a fluidos confinados en poros cerrados, de canal y planos [73]. Sus resultados muestran que en el caso de los poros de canal con una sección transversal inferior a $3 \times 3 \text{ nm}^2$, la dependencia de R_1 con la frecuencia de Larmor sigue una forma $\nu^{-1/2}$ a bajas frecuencias. Nuestros datos experimentales para glicerol, 2-propanol y n-heptano confinados en la matriz Q3 presentan una ley de potencia cercana a 1/2 en el rango de frecuencia de Larmor por debajo de ~ 300 kHz (ver figura 4.5 donde $T_1 \propto \nu^{1/2}$ es mostrado a modo de guía). Por lo tanto, nuestros resultados podrían proporcionar evidencia de que en el caso de Q3, el mecanismo de transporte corresponden al canal de difusión. En el caso del agua confinada, ésta presenta perfiles muy diferentes en comparación con los otros líquidos discutidos anteriormente. Por un lado, la dispersión $T_1(\nu)$ en el rango de frecuencias por debajo de ~ 100 kHz no presenta la misma ley de potencia $\nu^{1/2}$. Si bien en otros sistemas se ha observado un comportamiento de ley de potencia con exponentes mayores a 1/2 y asociado a los mecanismos RMTD[71].

Adicionalmente, para obtener información sobre la interacción líquido/matriz, adoptamos un parámetro introducido recientemente por Ward-Williams y colaboradores [72]. El parámetro consiste en calcular la dispersión observable total (TOD, de la sigla en inglés *Total Observable Dispersion*) como la diferencia de tasas de relajación entre 10 kHz y 10 MHz. Se utiliza el límite de 10 MHz porque se demostró que es un valor fiable en el que la dispersión de líquidos bulk no se ve afectada por la presencia de oxígeno disuelto [74]. En dicho trabajo, observaron que el parámetro TOD aumenta al incrementar la polaridad del líquido cuando está confinado en la misma matriz porosa, lo que es consistente con la idea de que la polaridad es un indicador fiable de la fuerza de unión de los líquidos que interactúan con una superficie polar [72].

La dependencia con el tamaño de poro y la polaridad para los líquidos se observa en la figura 4.6, donde el parámetro TOD aumenta sistemáticamente con la polaridad. La novedad de nuestros resultados es la variación relativa del TOD con el tamaño de poro. Para líquidos confinados en los poros más grandes (Q15 y Q30) se observan cambios en el TOD de tres órdenes de magnitud.

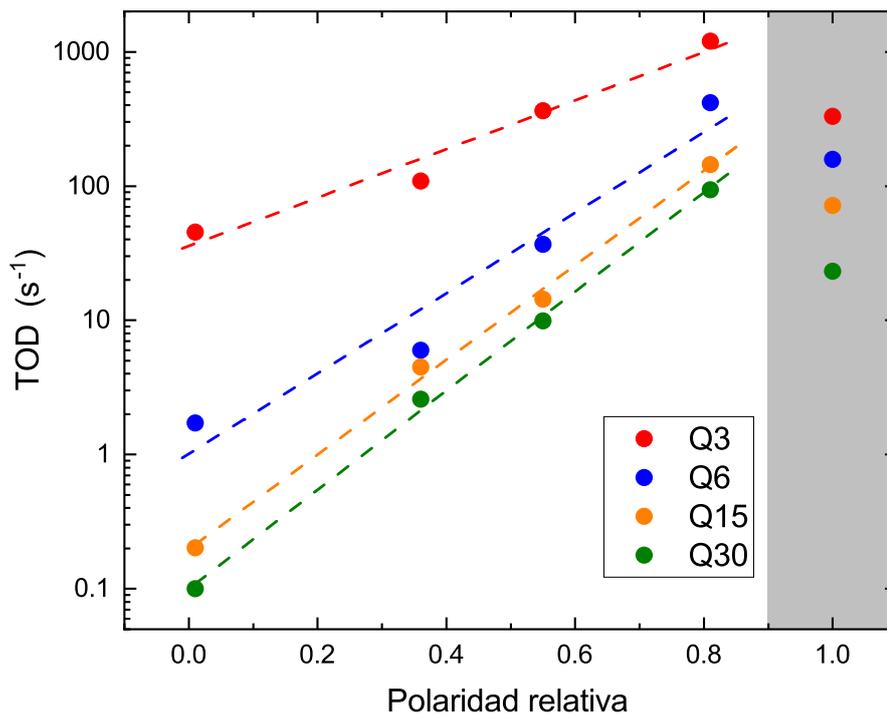


FIGURA 4.6: Dispersión observable total (TOD) en función de la polaridad relativa.

En resumen, encontramos que la tortuosidad “verdadera” definida por el uso de alcanos se puede usar en sistemas con poros mayores de 6 nm, ya que el parámetro $\alpha = D_0/D$ no depende del alcano utilizado. Para tamaños de poro más pequeños, los efectos de restricción aparecen incluso para los alcanos. Exploramos más a fondo los cambios en los tiempos de relajación longitudinal en función de la frecuencia de Larmor [72]. Observamos que los cambios en los tiempos de relajación de RMN dependen en gran medida de las polaridades del líquido para tamaños de poro grandes, mientras que esta influencia disminuye con el tamaño de poro, a la vez que las restricciones geométricas se vuelven más significativas. Por lo tanto, concluimos que el uso de alcanos para probar la verdadera tortuosidad del medio poroso solo es válido hasta un cierto tamaño de poro, que debe determinarse a priori para cada sistema individual.

4.2. Electrolito orgánico confinado en carbono nanoporoso

Los materiales de carbono poroso desempeñan un papel cada vez más importante en los sistemas de almacenamiento y conversión de energía como materiales de electrodos para baterías [75-77], celdas de combustible [78, 79] y supercapacitores [80, 81]. Estos materiales poseen no sólo buena conductividad eléctrica sino también una elevada área superficial dada por los poros, lo que maximiza los sitios activos de reacción, adsorción o intercalación, según la aplicación en particular. Es claro que mientras menor es el tamaño de los poros, mayor es la relación superficie/volumen, ofreciendo mayor área específica que en matrices con la misma porosidad pero con poros de mayor tamaño. Al disminuir el tamaño de poro aumentan los efectos de confinamiento del electrolito, limitando la movilidad y dificultando el acceso de los iones a toda la superficie. Una configuración muy utilizada para sacar provecho de todos los tamaños de poro, es el de distribución jerárquica. Esto es, una distribución de tamaños de poro que combine elevada área superficial (asociada a microporos) y gran volumen (meso y macroporos).

Recientemente Borchardt y colaboradores [82] estudiaron el confinamiento de un electrolito en carbones microporoso, mesoporoso y jerárquico (combinación de meso y microporoso), mediante determinación de coeficientes de difusión por RMN. Para el caso del carbón jerárquico, en el que se esperaba obtener un coeficiente de difusión similar al del carbón mesoporoso, observaron una reducción en la difusividad similar a la de un confinamiento en microporos. Dicho resultado fue atribuido a una preferencia de los iones por adsorberse en los microporos. Esto indica que los beneficios de una distribución jerárquica de tamaños de poros depende del sistema en particular y de cómo interactúa el electrolito con la matriz.

Una manera de caracterizar estas interacciones es el estudio de la distribución de iones y solvente en los distintos entornos. En esta sección se estudió la influencia del tamaño de poro en la distribución de iones de un electrolito confinado en una matriz porosa de carbono, mediante espectroscopía de RMN. Para ello se sinterizaron carbones con tamaños de poro bien definidos, y con diferentes distribuciones: microporosa, mesoporosa y jerárquica. El electrolito utilizado fue LiTFSI 1 M en tetraetilenglicol dimetil éter (TEGDME), también conocido como tetraglima. Las glimas se encuentran entre los solventes más prometedores para las baterías de Li-O₂ [31, 83], en las cuales el cátodo está compuesto de carbono poroso. Se han reportado estudios que indican que cátodos mesoporosos dan mayores capacidades que los microporosos, por lo que la elevada área de los microporos es desaprovechada [83, 84]. Como veremos en esta sección, la RMN es una poderosa herramienta para la caracterización de electrolitos en carbones meso/microporosos. El trabajo presentado en esta sección se realizó en colaboración con la Lic. Sofía Raviolo, en el Instituto de Física Enrique Gaviola IFEG-CONICET.

4.2.1. Síntesis y caracterización de carbones porosos

La síntesis de los tres carbones se realizó utilizando sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁, Anedra) como fuente de carbono, sometida a distintos tratamientos. Para el caso del carbón mesoporoso se sintetizó un carbón tipo CMK3 [85]. Para ello se realizó en primera instancia una síntesis de su matriz mesoporosa SBA-15, mediante el método de sol-gel siguiendo el procedimiento descrito por Zhao [86]. Se utilizó como agente estructurante Pluronic P123 (poly ethylene glycol block, Aldrich) y tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98%) como fuente de silicio. La matriz de sílice mesoporosa fue impregnada con sacarosa disuelta en solución con ácido sulfúrico en dos etapas, siguiendo el procedimiento propuesto por Barrera y colaboradores [87]. Luego, el material impregnado fue pirolizado durante 6 h a 900 °C en atmósfera de argón. Finalmente, el silicato mesoporoso fue removido mediante ácido fluorhídrico y el carbón mesoporoso obtenido fue enjuagado con agua ultra pura y posteriormente secado.

Para producir el carbón jerárquico, se utilizó como material base el carbón mesoporoso tipo CMK3 al que se le realizó una activación física mediante vapor de agua (CMK3-ACT). Este proceso fue llevado a cabo durante 5 h en un horno a 900 °C con flujo de argón embebido en partículas de agua ultra pura. Esto último se logró realizando una conexión con una trampa de agua en la entrada de gases del horno. Por último, se sintetizaron dos carbones microporosos, el primero de ellos se obtuvo mediante la pirólisis de sacarosa a 900 °C durante 6 h en atmósfera de argón (SAC). El carbón resultante fue utilizado como base para la producción del segundo carbón microporoso, realizado mediante el mismo procedimiento de activación que se utilizó para la síntesis del carbón jerárquico [88]. Llamamos a este carbón SAC-ACT. Debemos destacar que al utilizar el mismo precursor y similares métodos de síntesis, los tres carbones presentan grupos funcionales similares en cuanto cantidad y tipo. Esto tiene una gran influencia en la interacción molecular entre el electrolito y las paredes de los poros. Además, el método de síntesis nos permite asegurar que la muestra CMK3-ACT posee mesoporos equivalentes a los de CMK3 y microporos similares a los de SAC-ACT, en cuanto a distribución de tamaño de poro se refiere.

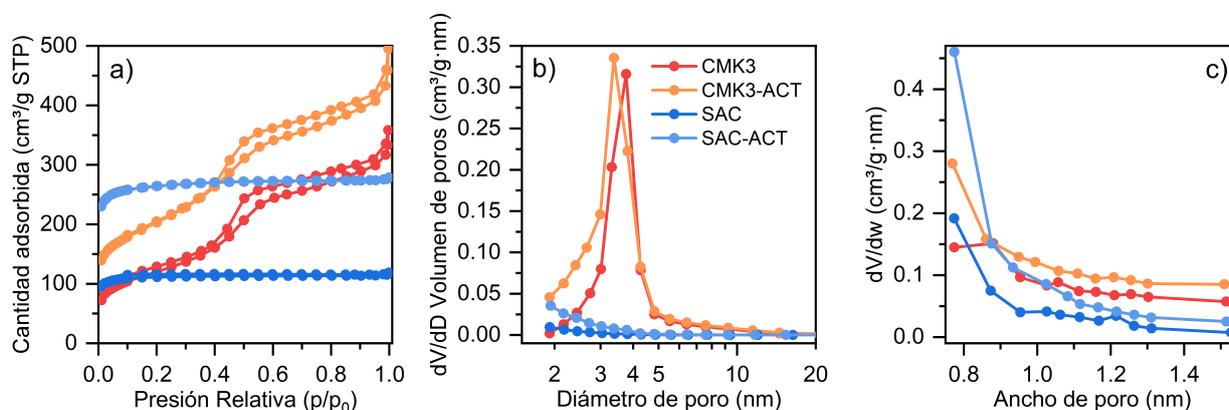


FIGURA 4.7: Caracterización por isotermas de adsorción de N₂. (a) Isotermas de fisisorción de N₂ de las distintas muestras. Distribuciones de tamaño de poro de las muestras obtenidas utilizando los modelos: (b) BJH y (c) Horvath-Kawazoe.

La figura 4.7 muestra los resultados de la caracterización por isotermas de adsorción de N₂. En 4.7.a se muestran las isotermas de fisisorción de N₂. Para CMK3 y CMK3-ACT se observan isotermas tipo IV típicas de sólidos mesoporosos [15]. Podemos ver que la adsorción a una presión relativa por debajo de $p/p_0 = 0,1$ (que se atribuye a la adsorción de microporos) aumenta para el caso de las muestras activadas, indicando que la cantidad de microporos es mayor en las mismas. A una presión relativa $p/p_0 > 0,1$, el carbón CMK3-ACT muestra un mayor incremento en la capacidad de adsorción de N₂ que la del precursor CMK3 indicando que la cantidad de mesoporos aumentó levemente. Las muestras SAC y SAC-ACT muestran isotermas de tipo I, características de sólidos microporosos que presentan superficies externas relativamente bajas. Materiales característicos que exhiben este tipo de isotermas son los carbones activados, las zeolitas y algunos óxidos porosos [15]. Las figuras 4.7.b y 4.7.c muestran las distribuciones de tamaño de poro (PSD) de las muestras obtenidas, utilizando dos modelos que capturan diferentes rangos de tamaños en los datos de fisisorción. La figura 4.7.b muestra la PSD utilizando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH), que captura la distribución de mesoporos del sistema [60]. La distribución de microporos puede observarse en la figura 4.7.c, la cual fue obtenida mediante el método de Horvath-Kawazoe [89]. En la figura 4.7.b se observa con claridad que las muestras CMK3 y

TABLA 4.3: Caracterización por fisisorción de N_2 . Superficie específica obtenida por BET S_{BET} , superficie específica de microporos S_{micro} , superficie específica de externa S_{ext} (asociada a mesoporos), volumen específico total de poros V_P [cm^3/g], volumen específico total de microporos V_{micro} [cm^3/g] y diámetro promedio de poro de acuerdo al modelo BJH, d_P [nm].

Muestra	S_{BET} [m^2/g]	S_{micro} [m^2/g]	S_{ext} [m^2/g]	V_P [cm^3/g]	V_{micro} [cm^3/g]	d_P [nm]
SAC	357,51	317,33	40,18	0,16	0,15	2,14
SAC-ACT	848,03	713,47	134,56	0,38	0,35	2,8
CMK3	426,08	59,99	366,09	0,46	0,026	4,48
CMK3-ACT	708,02	161,43	546,59	0,62	0,075	4,25

CMK3-ACT poseen un tamaño de mesoporo definido debido a que la distribución presenta un pico marcado alrededor de 4 nm que decae rápidamente para otros diámetros. Las muestras SAC y SAC-ACT no presentan picos en la región de los mesoporos mientras que en las zonas de microporos se evidencia un aumento en el volumen adsorbido indicando la presencia de poros de tamaños menores a 1,5 nm. Por otra parte, se ve claramente que la muestra jerárquica (CMK3-ACT) presenta un aumento en la cantidad de microporos respecto a su precursor mesoporoso.

La Tabla 4.3 muestra los resultados del análisis obtenido de las isotermas de adsorción de N_2 . Se observa un marcado aumento en el área superficial obtenida por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), S_{BET} , luego del proceso de activación [90]. El aumento se da para las áreas asociadas tanto a microporos, S_{micro} , como a mesoporos, S_{ext} . Además, el volumen asociado a microporos, V_{micro} , es prácticamente el total del volumen de poros V_P para las muestras SAC y SAC-ACT. En el caso de las muestras mesoporosas, el volumen de microporos relativo al volumen total se duplica en la muestra activada; el volumen de microporos en la muestra CMK3 representa el 6% del volumen de poros, mientras que el CMK3-ACT asciende al 12%.

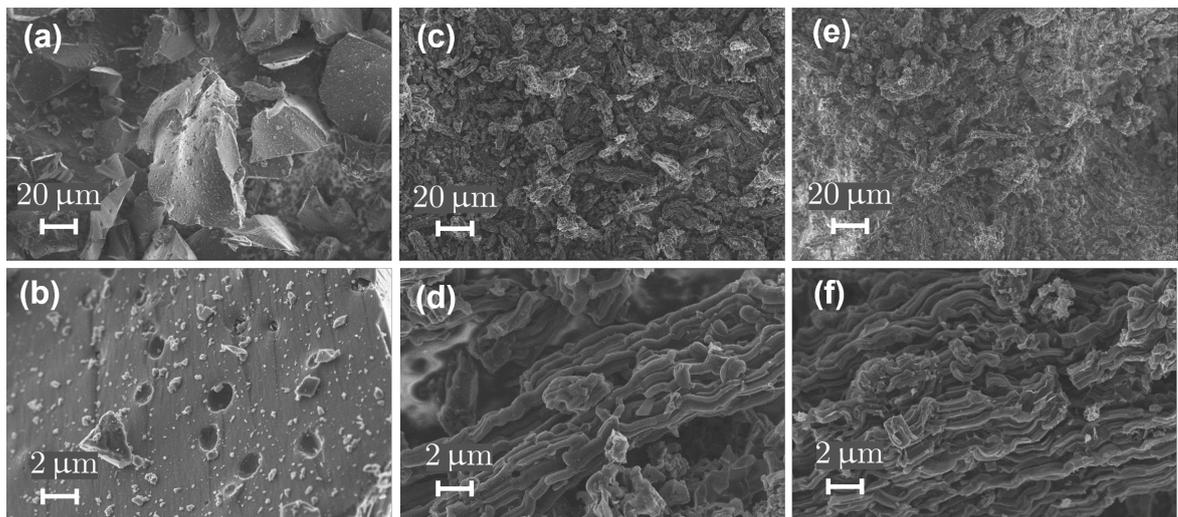


FIGURA 4.8: Micrografías SEM de las muestras estudiadas. (a, b) SAC-ACT, (c, d) CMK3, (e, f) CMK3-ACT

La figura 4.8 muestra micrografías SEM de las muestras SAC-ACT (a,b), CMK3 (c,d) y CMK3-ACT (e,f). En todos los casos se observan tamaños de partícula micrométricos. En

el caso de las muestras con mesoporos, las partículas son alargadas con diámetros menores $1\ \mu\text{m}$ que se agrupan formando estructuras de longitudes características de entre $2\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$ aproximadamente. Las partículas de la muestra SAC-ACT tiene longitudes características de $1\ \mu\text{m}$ hasta $30\ \mu\text{m}$ aproximadamente. Si comparamos las muestras mesoporosas entre sí, notamos que no se observan diferencias, es decir que el proceso de activación genera microporos sin alterar la macroestructura de la muestra.

4.2.2. Estudio de electrolito confinado

Antes de saturar a los carbones con el electrolito, estos se sometieron a un secado en horno de vacío a $80\ ^\circ\text{C}$ por 24 h, eliminando así contaminación con humedad en los poros. Luego del secado, se llevaron a la caja de guantes de atmósfera controlada. La saturación con electrolito se realizó colocando una masa conocida de carbón en un ependorf, y mediante micropipeta se agregó una cantidad de electrolito tal que el volumen específico V_e (volumen de electrolito por unidad de masa de carbón) cumpla la relación $V_e = 1,2V_p$. Debido a que las matrices de carbono consisten en polvos con tamaño de partícula micrométrico, no es posible quitar el líquido que queda por fuera de los poros. Se eligió el factor 1,2 en el volumen agregado, de manera de asegurar el volumen necesario para llenar todos los poros pero sin que el excedente opaque las contribuciones de electrolito confinado en el espectro de RMN, como se verá más adelante. Luego, las muestras fueron envasadas en rotores NMR-MAS de 4 mm de diámetro para ser estudiadas.

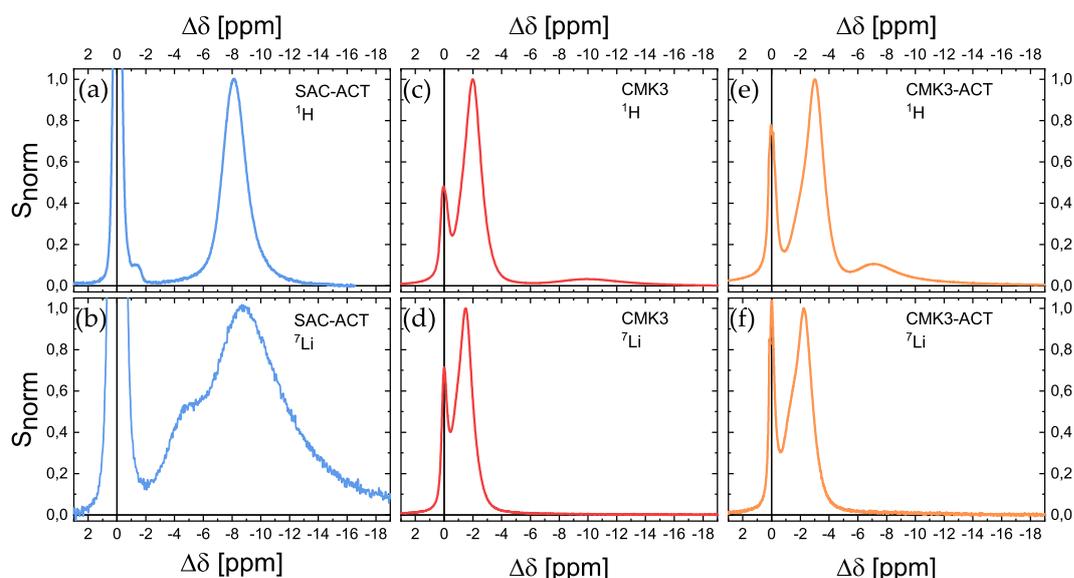


FIGURA 4.9: Espectros de ^1H y ^7Li del electrolito confinado en los distintos carbones. (a) SAC-ACT ^1H , (b) SAC-ACT ^7Li , (c) CMK3 ^1H , (d) CMK3 ^7Li , (e) CMK3-ACT ^1H y (f) CMK3-ACT ^7Li .

Se midieron espectros de ^1H y ^7Li del electrolito libre (bulk) y confinado en 3 de los diferentes carbones, que representan matrices microporosa, mesoporos y jerárquica. Identificaremos a las muestras por el nombre de la matriz carbonosa, es decir, SAC-ACT, CMK3 y CMK3-ACT, respectivamente. La figura 4.9 muestra los espectros de RMN para cada muestra: SAC-ACT (a,b), CMK3 (c,d) y CMK3-ACT (e,f). La fila superior (a,c,e) muestra los espectros de ^1H , mientras que en la fila inferior (b,d,f) se presentan los espectros de ^7Li . Los espectros se muestran en función de $\Delta\delta = \delta - \delta_{\text{bulk}}$, es decir, la frecuencia de referencia fue

la del electrolito libre. En todos los casos se observa un pico en $\Delta\delta = 0$, correspondiente al electrolito fuera de los poros, y distintos picos en regiones $\Delta\delta < 0$.

Los corrimientos hacia valores $\Delta\delta < 0$ corresponden al electrolito confinado. Esto es producido por un mecanismo conocido como corrimiento químico independiente del núcleo, o NICS por su sigla en inglés [91, 92]. Este mecanismo es observado en núcleos que se encuentran próximos a estructuras aromáticas, como las paredes de los poros de una matriz de carbono. Las resonancias correspondientes a moléculas que están cerca de la superficie de carbono se desplazan a frecuencias más bajas, en comparación con el líquido libre. Este efecto se debe a la circulación de electrones deslocalizados en la superficie de carbono, produciendo un campo magnético localmente reducido y, por lo tanto, un cambio a valores de $\Delta\delta < 0$ para las especies adsorbidas. El NICS no está relacionado con un enlace químico, sino a un cambio físico del campo magnético, resultado de la corriente de anillo que surge de la aromaticidad de las paredes de los poros. Xing y colaboradores [93] propusieron un método que correlaciona el $\Delta\delta$ de agua adsorbida en carbones activados con la distribución del tamaño de poros utilizando cálculos DFT de NICS. El modelo propuesto consiste en el cálculo de la frecuencia promedio de una molécula confinada debido a la distribución de NICS dentro de un poro formado por dos capas de grafeno separadas una distancia d_p . El cálculo del NICS fue realizado mediante técnicas de DFT, mientras que el promedio la frecuencia se determinó asumiendo que la molécula explora todo el poro durante el tiempo de experimento. La relación d_p en función de $\Delta\delta$ reportada se muestra en la línea sólida de la figura 4.10.a. Se puede observar que, de acuerdo al modelo, los valores $\Delta\delta$ en el rango de 0 a $-3,5$ ppm se atribuyen a moléculas en mesoporos, mientras que las moléculas confinadas en microporos presentan $\Delta\delta < -3,5$ ppm. El modelo indica también que para mesoporos de tamaños $d_p > 10$ nm, el corrimiento en frecuencia es de $\Delta\delta < 0,5$ ppm, siendo difícil de separar espectroscópicamente del pico asociado al líquido bulk.

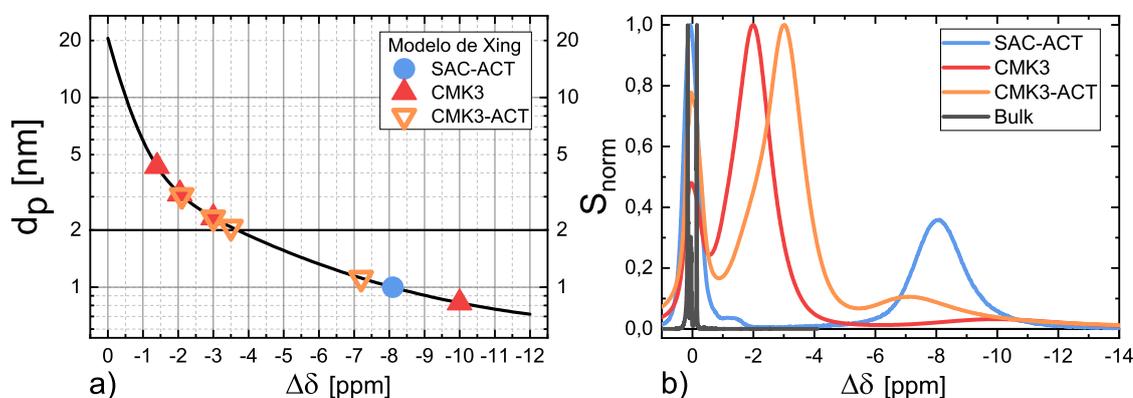


FIGURA 4.10: (a) Modelo de Xing para el diámetro de poro (d_p) en función del NICS ($\Delta\delta$). La línea sólida en 2 nm indica el límite entre mesoporos y microporos de acuerdo a la IUPAC [15]. (b) Espectros de ^1H del electrolito libre (bulk) y confinado en los carbones porosos.

Analicemos primero los espectros de ^1H , que está presente únicamente en el solvente. La figura 4.10.b muestra los espectros de ^1H confinados en las distintas matrices, junto con el espectro de ^1H del electrolito libre. Este último presenta tres picos correspondientes a los corrimientos químicos de los diferentes protones de la molécula de TEGDME. Notemos que el ancho del espectro de electrolito libre es menor a 0,5 ppm, mientras que los espectros de electrolito confinado sufren un ensanchamiento mucho mayor debido a diversas causas, entre las que se encuentran la pérdida de movilidad por confinamiento y perturbaciones del

campo local por efectos de susceptibilidad magnética de la muestra [92]. Además, el pico asociado al electrolito que quedó en el exterior de las matrices de carbono, es notablemente más ancho que el espectro de electrolito libre, perdiendo resolución espectroscópica. Esto se debe principalmente a las inhomogeneidades de campo magnético generadas por la muestra, lo que produce una distribución en frecuencias que opaca los corrimientos químicos del electrolito, por lo que podemos aproximar al pico bulk como una única frecuencia. Al perder resolución espectroscópica de los distintos entornos intramoleculares, el mecanismo que domina la forma de línea del espectro es el NICS, lo que implica que los picos representan la distribución de TEGDME en los diferentes tamaños de poro.

Ponemos ahora nuestra atención en la distribución de solvente en las distintas regiones. Para ello se ajustaron los espectros con funciones Voigt y se recurrió al modelo presentado por Xing y coautores [93], para relacionar el corrimiento $\Delta\delta$ con el diámetro de poro d_p a través de la curva que se observa en la figura 4.10.a. Notemos que de acuerdo al modelo, para moléculas confinadas en microporos, los corrimientos son $\Delta\delta < -3,5$ ppm. Esto es lo que ocurre para la muestra microporosa de SAC-ACT, que tiene un corrimiento $\Delta\delta = -8$ ppm, correspondiente a un diámetro de poro de 1 nm. Corrimientos similares se observan para las otras muestras, siendo $\Delta\delta = -10$ ppm para los microporos del CMK3 y $\Delta\delta = -7,2$ ppm para los de CMK3-ACT, indicando un mayor tamaño de microporos en la muestra activada. El efecto de la activación puede observarse tanto en el aumento de la contribución del pico de microporos como en el mayor tamaño de los mismos (menor $|\Delta\delta|$). En el caso de los mesoporos, la forma de línea del espectro es muy similar para las muestras CMK3 y CMK3-ACT, pero con diferentes corrimientos. En ambos casos, fue necesario deconvolucionar con tres contribuciones para realizar el ajuste, cuyos centros están ubicados en los corrimientos que muestra la figura 4.10.a. En el caso de CMK3 la contribución con menor $|\Delta\delta|$ corresponde a un tamaño de poro de entre 4 y 5 nm, mientras que para CMK3-ACT el mayor tamaño de poro de acuerdo al modelo es $d_p = 3$ nm. Estos resultados están en buena correlación con lo obtenido con la distribución de tamaños de poro del modelo BJH de la figura 4.7.b. Además existen otras contribuciones en el rango $\Delta\delta = -2 \rightarrow -3,5$ ppm, que de acuerdo al modelo Xing, se asocian a poros del orden de 2 y 3 nm. El hecho de que el espectro de electrolito confinado en CMK3-ACT se corra hacia menores $\Delta\delta$ que el de CMK3, está de acuerdo con la distribución de tamaños de poro determinada con el modelo BJH. El proceso de activación aumenta la cantidad de microporos y aparecen pequeños mesoporos ($d_p \sim 2$ nm) que antes de la activación eran microporos.

Los espectros de ^7Li , figuras 4.9.b, 4.9.d y 4.9.f, muestran picos en corrimientos similares a los de ^1H , pero con algunas diferencias como se indica a continuación. Comparando los espectros de las figuras correspondientes a la muestra SAC-ACT para ambos núcleos (4.9.a y 4.9.b), notamos que el ^7Li muestra dos contribuciones en el rango de los microporos en $\Delta\delta = -4,7$ ppm y en $\Delta\delta = -9$ ppm, a diferencia de la única contribución de ^1H en microporos a $\Delta\delta = -8,1$ ppm. Además, el ancho de línea del ^7Li confinado en microporos es mayor al de ^1H , indicando que los iones tienen menor movilidad que el solvente en este entorno. Si comparamos los corrimientos de Li en los mesoporos para las muestras CMK3 y CMK3-ACT, observamos la misma tendencia que con el solvente. Es decir, $|\Delta\delta|$ se desplaza hacia valores mayores para la muestra activada, reflejando las diferencias en los tamaños de poro. La gran diferencia entre los espectros de la sal y del solvente en esta muestra, es que en ninguno de los casos se observa la presencia de litio en los microporos. Así como en el material jerárquico se observa una preferencia de los iones por los mesoporos, la presencia de dos frecuencias en el espectro de ^7Li confinado en SAC-ACT (4.9.b), podría indicar una preferencia de los iones por los microporos más grandes.

TABLA 4.4: Poblaciones porcentuales de cada entorno calculado mediante el área de las distintas contribuciones al espectro. El 100 % corresponde al área del espectro total.

Muestra	Núcleo	Bulk	Meso	Micro
SAC-ACT	¹ H	44 %	1 %	55 %
	⁷ Li	81 %	–	19 %
CMK3	¹ H	19 %	73 %	8 %
	⁷ Li	20 %	80 %	–
CMK3-ACT	¹ H	24 %	65 %	11 %
	⁷ Li	21 %	79 %	–

Los resultados de los espectros de litio en comparación con ¹H indican que no es favorable para los iones perder la esfera de solvatación y entrar en los microporos. Para la muestra microporosa SAC-ACT se observa que el litio es capaz de desolvatarse para ingresar en los poros. Sin embargo cuando el sistema ofrece una distribución de tamaños de poro, como es el caso del sistema jerárquico CMK3-ACT, los iones se acomodan en la región mesoporosa donde no es necesaria la desolvatación. Otra evidencia de la dificultad para la desolvatación es el cambio de concentración de Li dentro de los microporos en SAC-ACT, como lo muestran las contribuciones de la Tabla 4.4. El solvente confinado es el 56 % del total, mientras que el 19 % de Li ingresa a los microporos, es decir que la concentración dentro del poro es $\sim c_0/3$, siendo c_0 la concentración inicial de la solución.

4.3. Electrolito acuoso confinado en carbono nanoporoso

Diversas estrategias de síntesis han sido desarrolladas para lograr un control preciso de la distribución y tamaño de poros (microporos, mesoporos y/o macroporos), las propiedades fisicoquímicas y la química superficial en los materiales de carbono [94-97]. En el caso de carbones mesoporosos no ordenados, las rutas de síntesis actuales que han demostrado ser los métodos más exitosos para lograr estructuras de poro bien definidas y PSD angostas, pueden clasificarse como matriz dura o *Hard Template* (HT), y métodos de agente estructurante (SA). Los métodos HT comprenden el uso de materiales orgánicos o inorgánicos presintetizados con una estructura bien definida, que sirven como plantillas para la replicación. La estructura de carbono resultante, la densidad y la porosidad están predeterminadas por las características estructurales del HT utilizado. Los métodos SA generan las nanoestructuras a través del autoensamblaje de moléculas orgánicas y las propiedades finales del carbono están determinadas por las condiciones de síntesis particulares [94-96]. Uno de los aspectos cruciales, de acuerdo a la aplicación del carbón, es un equilibrio adecuado entre la micro/mesoporosidad del carbono. Por ejemplo, como se vio en la sección anterior, en algunos casos los carbones con microporos no se saturan con electrolitos, mientras que en casos en los que se logra la saturación completa de los poros, el movimiento iónico en ese entorno confinado dificulta su aplicación práctica [98]. Por lo tanto, un carbón en particular que tenga un área superficial alta, con un alto contenido de microporos, podría ser perjudicial para un funcionamiento óptimo como electrodo en aplicaciones de almacenamiento de energía, o como adsorbente de contaminantes, debido a la mala accesibilidad de los solutos iónicos. Resulta fundamental conocer el acceso y la movilidad de los iones dentro de los poros y, también, las escalas de tiempo del intercambio iónico entre poros de diferentes tamaños y con el electrolito circundante.

En esta sección se presenta la caracterización de la dinámica de un electrolito confinado en una matriz porosa de carbono obtenida mediante una nueva ruta de síntesis propuesta por el Dr. Eduardo Fuentes-Quezada [16], lograda mediante una combinación de métodos HT y SA. Hemos elegido una sal de litio en solución acuosa por su relevancia en el campo de las baterías avanzadas, como las Li-O₂ y los supercapacitores. Estudiamos la difusión de LiCl acuoso confinado en carbones con diferentes micro/mesoestructuras, distribuciones de tamaño de poro (PSD) y carga superficial. Se discute en detalle la relación entre la estructura del carbono y la difusión de LiCl a través de los mesoporos, medida por técnicas conductimétricas y de RMN. Se estudió la dinámica restringida del agua y de los iones de litio mediante la determinación de los coeficientes de autodifusión del agua y tiempos de relajación. Además se utilizaron herramientas de espectroscopía 1D y 2D, para proporcionar información útil sobre la conectividad de los poros y las tasas de intercambio de agua entre diferentes entornos. Este trabajo se realizó en colaboración con el grupo de investigación del Dr. Horacio Corti y el Dr. Eduardo Fuentes-Quezada perteneciente al Departamento de Física de la Materia Condensada (CNEA) y al Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN-CONICET), y fue publicado en 2021 en la revista *Microporous and Mesoporous Materials* [99].

4.3.1. Síntesis y caracterización de carbones monolíticos

El proceso de síntesis consiste en la carbonización de una resina de resorcinol-formaldehído que contiene el polielectrolito catiónico poli(cloruro de dialildimetilamonio) (pDADMAC, 20% en H₂O, Sigma-Aldrich) como agente estructurante (SA), y una sílice porosa comercial (Sipernat 50, EVO-NIK) como molde duro o *Hard Template* (HT). La sílice porosa tiene una estructura similar a una esponja formada por la agregación de nanopartículas de sílice, lo que da como resultado una estructura globular de alrededor de 6 nm de

diámetro. Una vez que estas estructuras globulares de sílice se eliminan químicamente de la matriz de carbono, originan estructuras porosas con diámetros de alrededor de 5 nm por replicación. Los mesoporos de mayor tamaño (> 20 nm) son promovidos por la presencia de pDADMAC en el compuesto resina/sílice. El control preciso de la distribución de tamaños de mesoporos se logró cambiando la relación SA/HT utilizada en la síntesis. Se sintetizaron dos tipos de muestras, una con una relación pDADMAC/sílice < 1 , lo que resulta en una PSD de alrededor de 5 nm, y otra con la relación pDADMAC/sílice ~ 1 , con la que se obtiene una mesoestructura bimodal. La carbonización de la resina se realizó en un horno tubular bajo una corriente de nitrógeno a 900°C por 2 h. Los carbones resultantes en cada caso se separaron en dos lotes que se sometieron a diferentes tratamientos para eliminar la sílice, uno mediante NaOH 3M a 60°C y otro utilizando HF al 9,6 %p/p a temperatura ambiente durante 24 h. En resumen se elaboraron cuatro muestras. Por cada relación de pDADMAC/sílice utilizada se obtuvieron dos lotes correspondientes a los dos tratamientos utilizados. Las muestras se identificaron de acuerdo a los tamaños de poro y al tratamiento de remoción de sílice. Según la PSD, las llamamos M4 (monomodal) o B5-25 (bimodal) donde el número indica la posición de los máximos en la PSD, y agregamos el compuesto utilizado para el tratamiento, NaOH o HF. Los carbones obtenidos consisten en cilindros de ~ 10 mm de diámetro, que fueron cortados en discos de ~ 1 mm de espesor.

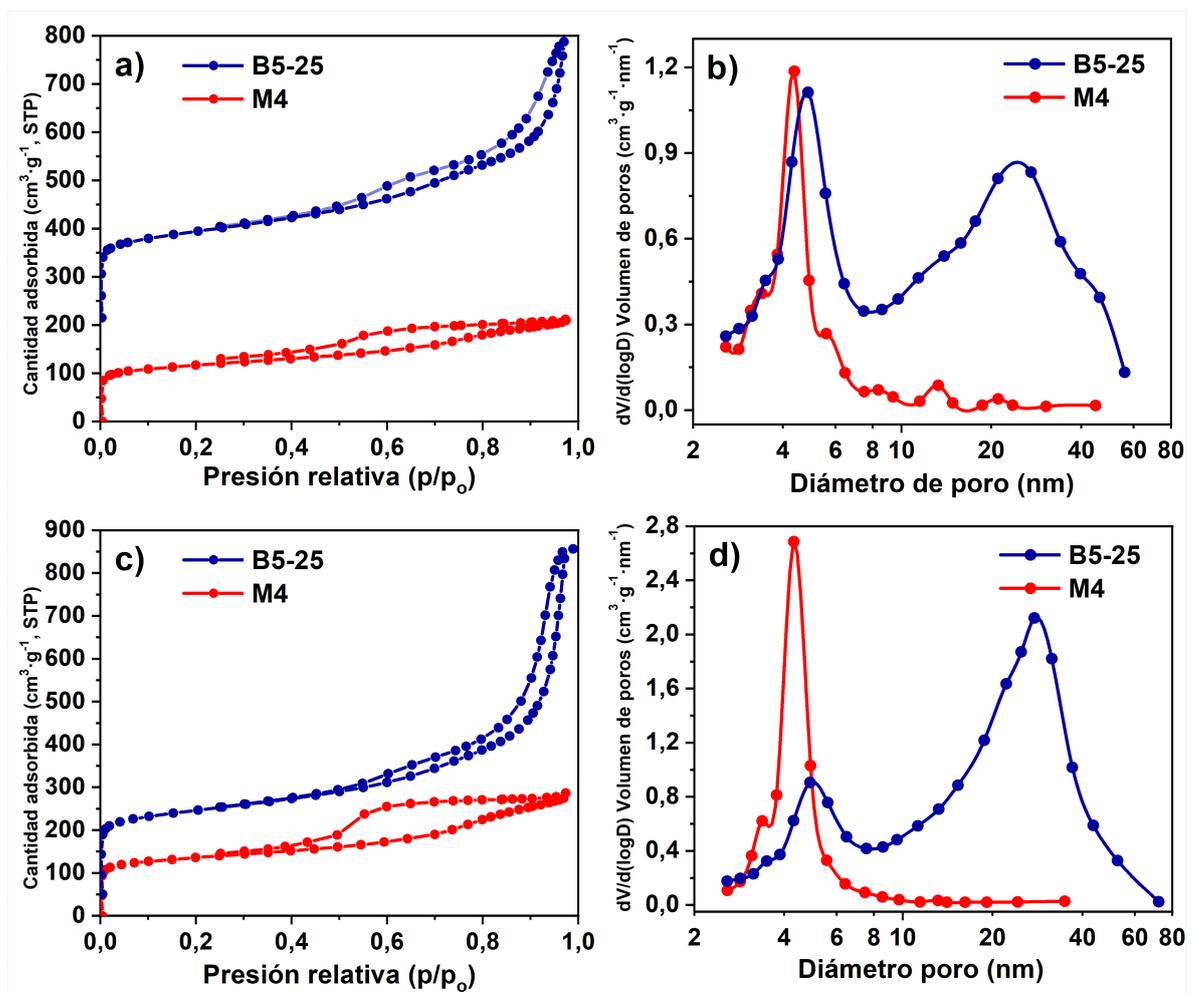


FIGURA 4.11: Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras tratadas con (a) NaOH y (c) HF. Distribución de tamaños de acuerdo al modelo BJH de las muestras tratadas con (b) NaOH y (d) HF

Los carbones porosos fueron caracterizados por isothermas de adsorción-desorción de N_2 , las cuales se muestran en la figura 4.11(a,c). Se observa que todas las muestras de carbono presentan ciclos de histéresis para $p/p_0 \gtrsim 0,4$, indicando presencia de mesoporos [15]. En las figuras 4.11.b y 4.11.d podemos ver las PSD, las cuales fueron obtenidas de las ramas de desorción utilizando el modelo BJH. Los carbones M4 presentan una PSD monomodal centrada alrededor de 4 nm, para ambos tratamientos. Los carbones B5/25 tratados con HF y NaOH exhiben dos ciclos de histéresis en las isothermas de adsorción-desorción (4.11.a y 4.11.c), indicativas de redes de mesoporos bimodales. Las figuras 4.11.b y 4.11.d confirman una PSD bimodal para este carbono con dos picos bien definidos centrados alrededor de 5 y 25 nm. La Tabla 4.5 muestra las principales características de las matrices porosas, obtenidas del análisis de las isothermas de fisisorción de N_2 .

Finalmente, se analizó carga superficial mediante titulación de Bohem de las muestras M4-NaOH y M4-HF. Las cargas provienen de los grupos funcionales en las paredes de los poros, entre los que se encuentran grupos fenólicos, lactónicos y carboxílicos. Se encontró que el tratamiento con NaOH tiene una densidad de grupos funcionales de $(151 \pm 7) \mu\text{mol/g}$, un 30 % superior al resultado obtenido para HF, $(115 \pm 8) \mu\text{mol/g}$ [99].

TABLA 4.5: Características texturales del carbono mesoporoso monolítico: diámetro de poro (d_p), área superficial BET (S_{BET}), volumen de microporos (V_{mic}), volumen de mesoporos (V_{mes}) y volumen total (V_{total})

Muestra	d_p [nm]	S_{BET} [m ² /g]	V_{total} [cm ³ /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	% V_{mic}	V_{mes} [cm ³ /g]	% $V_{\text{mes}} < 8 \text{ nm}$	% $V_{\text{mes}} > 8 \text{ nm}$
M4-NaOH	4	521	0,38	0,10	26	0,21	68	32
M4-HF	4	589	0,48	0,13	23	0,20	83	17
B5-25-NaOH	5/25	767	1,21	0,10	8	0,66	9	91
B5-25-HF	5/25	832	1,29	0,12	9	0,84	6	94

4.3.2. Caracterización del electrolito confinado

Para estudiar la dinámica del electrolito confinado, las muestras de carbono mesoporoso (previamente secadas al vacío a 120 °C por 24 h) fueron saturadas con soluciones acuosas de LiCl 0,1 M. Para ello, las muestras de carbón se colocaron en un tubo que contenía 1 cm³ de solución acuosa de LiCl y se conectaron a través de una válvula a una línea de vacío para eliminar el aire del interior de los poros. El proceso se repitió varias veces hasta que no se observó liberación de burbujas al vacío. Se aplicó vacío durante períodos cortos para minimizar los cambios en la concentración de electrolitos. Finalmente, el sistema se conectó a la atmósfera para obligar a la solución electrolítica a llenar los poros.

Auto-difusión y relajación

Se determinaron coeficientes de difusión del solvente, es decir del agua, confinado en los carbones porosos. Para ello se utilizó el NMR-MOUSE mediante la secuencia SSE, descrita en el capítulo 2. Las medidas pueden observarse, para ambos tratamientos, en las figura 4.12.a y 4.12.b, correspondientes a M4 y B5-25 respectivamente. Las líneas sólidas representan los ajustes de los datos mediante la ecuación 2.29. La longitud de difusión de las moléculas de agua durante el tiempo de experimento está dada por $l = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{6D(\tau_1 + \tau_2)}$ [29], que para los valores de τ_1 y τ_2 utilizados aquí ($\tau_1 + \tau_2 \sim 10 \text{ ms}$) resulta del orden de 10 μm . Esto indica que una molécula de agua sufre un gran número de excursiones dentro de los poros durante el tiempo de medición, por lo tanto el coeficiente de difusión de agua confinada no depende de los tiempos de la secuencia de pulsos [50]. Para la muestra B5-25, los datos pueden ser ajustados con una función monoexponencial, lo que significa que el sistema puede ser descrito por un único coeficiente efectivo D . Para M4 se observa un

comportamiento más complejo, el cual es ajustado mediante un decaimiento biexponencial. Si bien los decaimientos parecen diferentes, lo que difiere en este caso son las contribuciones de cada coeficiente D , mientras que los valores de D son indistinguibles respecto al tratamiento. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 4.6. Podemos analizar los valores de tortuosidad difusiva $\alpha = D_0/D$, donde $D_0 = (2,0 \pm 0,1) 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ es el coeficiente de difusión del agua libre, o bulk. Para la muestra B5-25 se encuentra un valor único de $\alpha = 2,2$, el cual puede provenir de un promedio entre los poros de 5 nm y 25 nm. Un valor de $\alpha = 1,5$ fue reportado para líquidos en poros de 30 nm en la sección 4.1, mientras que para poros de 6 nm se encoraron valores del orden de $\alpha \sim 3$.

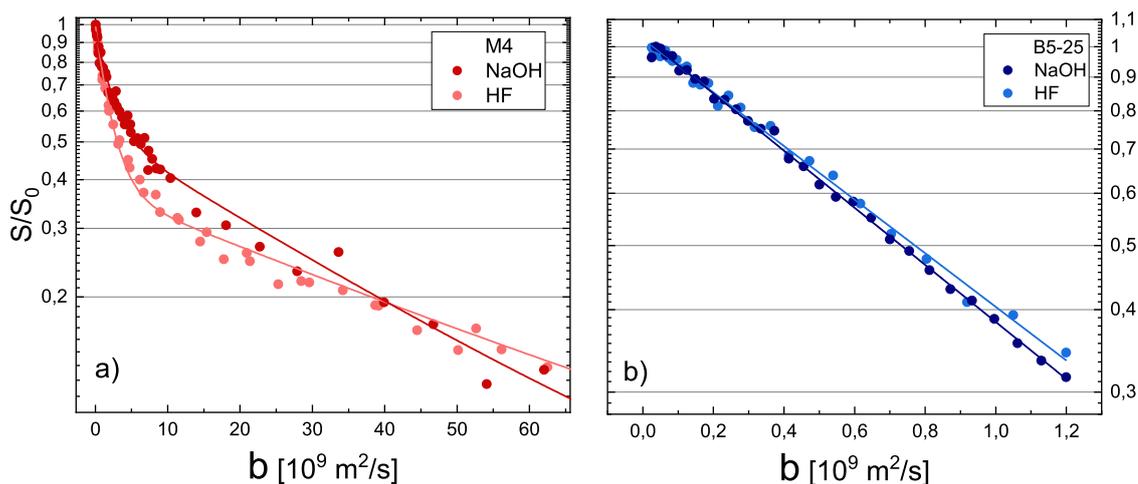


FIGURA 4.12: Medidas de difusión de ^1H -RMN para las muestras (a) M4 y (b) B5-25, con ambos tratamientos. Las líneas corresponden a los ajustes.

Como se vio en la sección 4.1, a medida que disminuye el tamaño del poro, se espera un mayor valor de tortuosidad. Esto es lo que se observa para la muestra M4, donde se encontraron valores de $\alpha = 4 - 6$ asociados a los poros de 4 nm, y además se obtuvieron grandes valores de $\alpha = 110$ que se le asignan al agua confinada en microporos.

TABLA 4.6: Coeficientes de difusión ^1H - D de agua confinada en las distintas muestras determinados en el NMR-MOUSE PM5 a 20 MHz, y tiempos de relajación T_1 de ^1H medidos a 300 MHz y ^7Li medidos a 116 MHz (7T)

Muestra		$D [10^{-9} \text{m}^2/\text{s}]$		$T_1 [\text{ms}]$	
		^1H	^1H	^1H	^7Li
Bulk		$2,0 \pm 0,1$	2900 ± 10	$(15,0 \pm 0,3) \times 10^3$	
B5-25	NaOH	$0,98 \pm 0,05$	475 ± 3	680 ± 20	
	HF	$1,03 \pm 0,05$	529 ± 3	950 ± 20	
M4	NaOH	$0,02 \pm 0,01$	97 ± 4	48 ± 4	
		$0,4 \pm 0,1$	333 ± 7	600 ± 100	
	HF	$0,02 \pm 0,01$	340 ± 20	260 ± 20	
		$0,5 \pm 0,1$	820 ± 60	1130 ± 90	

Los tiempos de relajación transversal T_2 de ^1H fueron determinados mediante la secuencia CPMG en un equipo de 60 MHz, con un tiempo de eco de $t_E = 100 \mu\text{s}$. Los decaimientos

fueron analizados mediante transformada inversa de Laplace mediante el algoritmo FISTA (*Fast Iterative Shrinkage-Thresholding*), implementado en una rutina de Octave [100, 101]. El resultado de la transformada es la distribución de tiempos de relajación presentes en el decaimiento, como se muestra en la figura 4.13. En B5-25 los máximos de las distribuciones de tiempos de relajación son $T_2 \sim 50$ ms y $T_2 \sim 70$ ms, mientras que para las muestras mono-modales M4, los máximos se encuentran en $T_2 \sim 20$ ms y $T_2 \sim 40$ ms. Para M4 se observa una clara contribución a tiempos de relajación cortos del orden de 1 ms, la cual también está presente en la muestra B5-25 pero en menor medida. Es sabido que los valores de T_2 son afectados por gradientes internos generados dentro de los poros debido a la diferencia de susceptibilidad magnética con la matriz porosa $\Delta\chi$, resultando en un valor de tiempo de relajación efectivo $T_{2,eff}$ menor al T_2 real [102]. A pesar de esto, el efecto del confinamiento resulta claro por su disminución de varios órdenes de magnitud respecto al agua libre $T_{2,0} = (2500 \pm 100)$ ms. En este sentido, podemos afirmar que se observa el mayor confinamiento en las muestras M4 debido a los tiempos T_2 más cortos. Las contribuciones de $T_2 \sim 1$ ms corresponde al agua presente en microporos, la cual tiene más peso en las muestras M4.

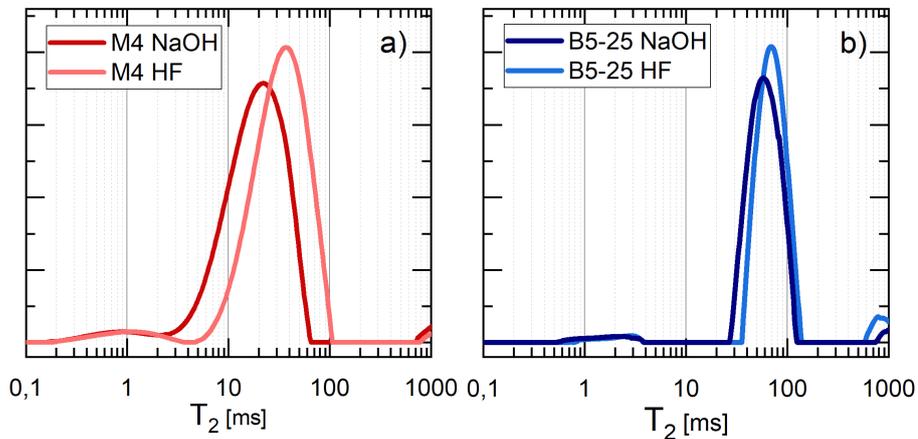


FIGURA 4.13: Distribuciones de T_2 para ambos tratamientos en las muestras (a) M4 y (b) B5-25

Por otro lado, los tiempos de relajación longitudinal T_1 se muestran en la Tabla 4.6. Estos experimentos fueron realizados en el imán superconductor a 7 T, correspondiente a 300 MHz para ^1H y 116 MHz para ^7Li . Debido a la disminución de rotaciones moleculares, el tiempo de relajación T_1 de los fluidos confinados disminuye respecto a la relajación del líquido libre, $T_{1,0}$, por lo que el efecto del confinamiento se ve claramente en los resultados obtenidos para ambos núcleos. En el caso de la muestra M4, se detectaron dos tiempos de relajación, que corresponden a la relajación en los microporos (rápida) y en los mesoporos (lenta). La muestra B5-25 exhibe una relajación monoexponencial a pesar de tener diferentes entornos presentes, lo que indica una alta tasa de intercambio entre los diversos tamaños de mesoporo y los microporos. Al igual que en T_2 , las diferencias entre las PSD de M4 y B5-25 se ve reflejada en los valores de T_1 .

Comparando el tiempo de relajación longitudinal entre el solvente y la sal, $^1\text{H}-T_1$ y $^7\text{Li}-T_1$, notamos que la disminución en T_1 es mayor para los iones. Esto se ve claramente en las diferencias del parámetro $\eta = T_{1,0}/T_1$, que da cuenta de la reducción en movilidad molecular [54, 59]. Esto es, mientras mayor es η , más se reduce la movilidad molecular. Para la muestra B5-25, η_{Li} es 3 veces mayor que η_{H} , lo cual es similar en la relajación lenta de M4 asociada a mesoporos; mientras que η_{Li} es entre 7 y 10 veces mayor a η_{H} para valores de T_1

cortos, asociados a microporos. Estas diferencias indican una mayor adsorción de los iones producida por la carga superficial de los grupos funcionales en las paredes de poros [99].

Espectroscopía 1D

Se realizaron experimentos de espectroscopía mediante la técnica NMR-MAS, en el imán superconductor a 7 T. Dado que la masa dentro del rotor debe estar bien balanceada para lograr rotaciones estables a 10 kHz, es necesario que las partículas de la muestras tengan un empaquetamiento óptimo dentro del mismo. Esto se logra moliendo los carbones, los cuales estaban previamente saturados con la solución de LiCl 0,1 M. Además de las rotaciones estables, la muestra molida mejora la resolución del espectro, ya que disminuyen las perturbaciones de campo producidas por efectos de susceptibilidad magnética. Asumimos que el proceso de molienda no afecta la dinámica del líquido confinado, ya que el tamaño de los poros es ~ 3 órdenes de magnitud menor que el de las partículas.

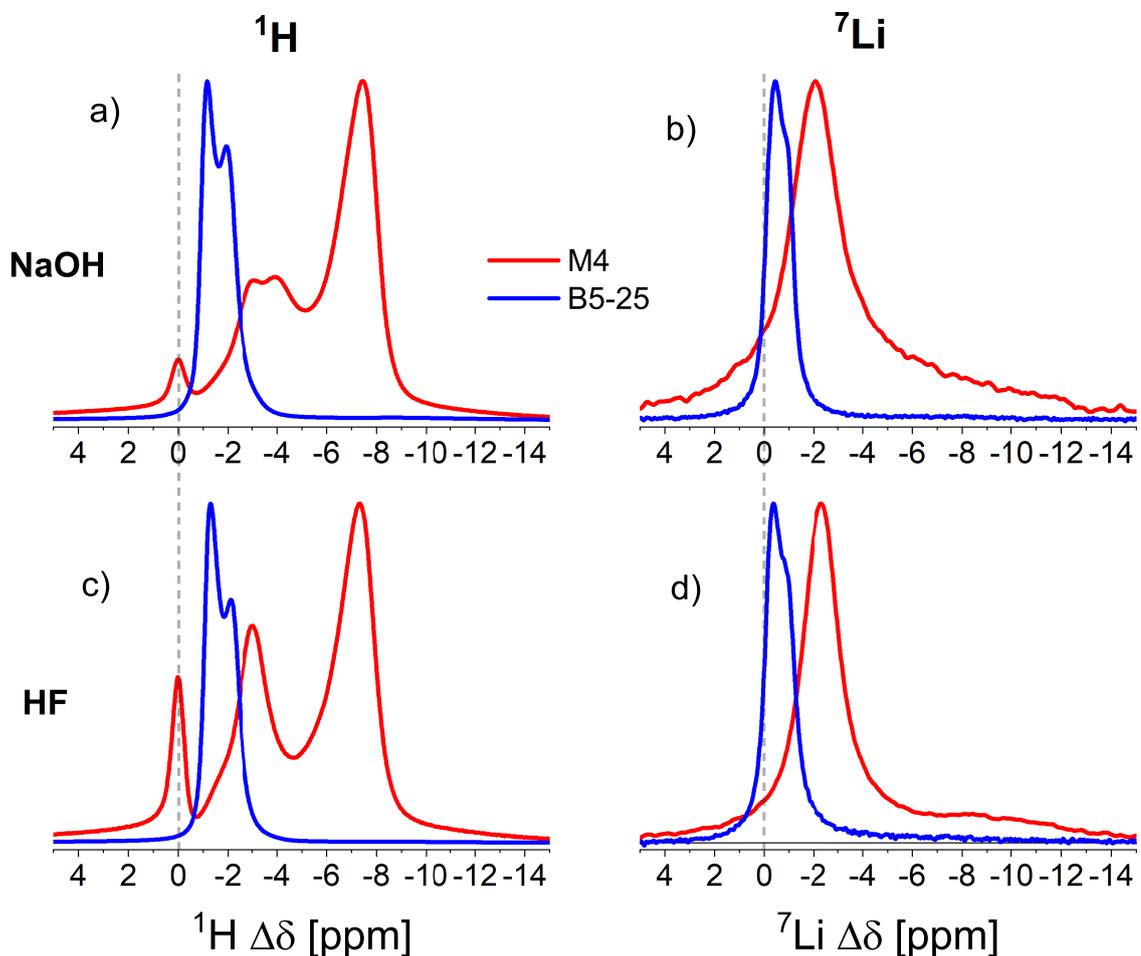


FIGURA 4.14: Espectros de RMN de los núcleos de ^1H , presentes en el solvente (agua), y de ^7Li , presente en la sal (LiCl), confinados en las muestras con diferentes PSD y tratamientos. (a) ^1H NaOH, (b) ^7Li NaOH, (c) ^1H HF y (d) ^7Li HF. Las líneas punteadas indican las posiciones de los picos bulk de ^1H de agua y ^7Li de LiCl en solución acuosa.

La figura 4.14 muestra los espectros de ^1H y ^7Li correspondientes a las muestras B5-25 y M4. Las formas de las líneas de los espectros dependen en gran medida de la PSD de la

muestra, pero no del tratamiento realizado para eliminar la sílice. Tanto en muestras tratadas con NaOH como con HF, los resultados muestran picos desplazados a ppm inferiores con respecto a los valores bulk (4,7 ppm para ^1H y 0,0 ppm para ^7Li), lo cual es característica del NICS. Se observa además un ensanchamiento en los picos, asociado con la disminución de la movilidad molecular debido al confinamiento. Analicemos primero los espectros de las muestras B5-25. Para ambos tratamientos y para ambos núcleos se observan contribuciones de dos frecuencias. En el caso del ^1H , los picos tienen mayor resolución espectroscópica que el espectro de ^7Li . Dichas contribuciones se asocian a los dos tamaños de mesoporo presente. Los espectros de M4 muestran comportamientos marcadamente diferentes entre los núcleos. A pesar de estar en la misma matriz porosa, las diferencias entre las interacciones ion-pared y solvente-pared hacen que existan diferencias en los espectros de ^7Li y ^1H respectivamente. Si analizamos los anchos de línea para las resonancias asociadas a la región de microporos, se observa que los picos son mucho más anchos para los iones que para el agua, como lo evidencia la deconvolución de los espectros de ^7Li en la figura 4.15. El ancho a media altura para ^1H es $FWHM \sim 3$ ppm, mientras que resulta del orden de $FWHM \sim 10$ ppm para ^7Li . Esto indica que los iones son más propensos a adsorberse en la pared de los poros, reduciendo notablemente su movilidad. Esto concuerda con lo observado en los tiempos de relajación de la Tabla 4.6, donde se vio que la reducción en movilidad es mucho mayor en los iones que en el agua.

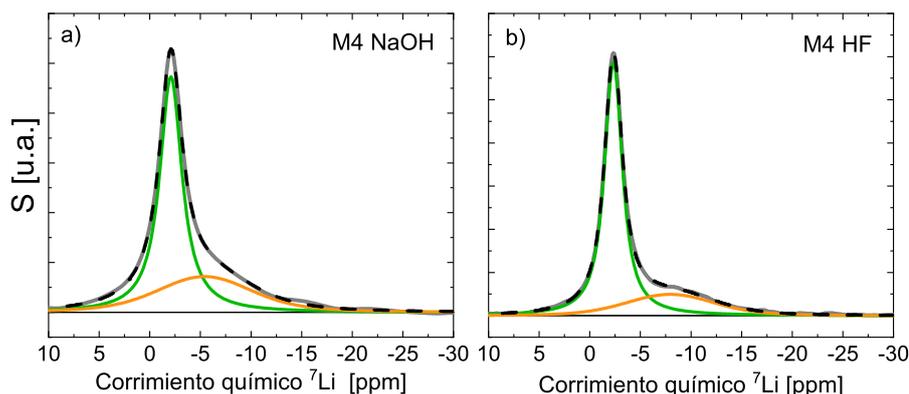


FIGURA 4.15: Deconvolución mediante dos picos tipo Voigt de los espectros de ^7Li de $\text{LiCl}(\text{aq})$ confinado en las muestras M4 para los dos tratamientos: (a) NaOH y (b) HF.

El espectro de ^1H de la muestra M4 presenta contribuciones en tres regiones, las cuales podemos interpretar de acuerdo al modelo de Xing, analizando los corrimientos $\Delta\delta = \delta - \delta_{\text{bulk}}$ [93]. En primer lugar se observa un pico en $\delta = 4,7$, o bien $\Delta\delta = 0$, correspondiente a agua libre. Hacia las frecuencias menores aparecen contribuciones en la región de $\Delta\delta$ entre -2 ppm y -4 ppm lo cual se asocia a mesoporos. Finalmente, un pico en $\Delta\delta \sim -7,4$ ppm asociado a microporos.

Podemos extraer también información dinámica de la figura 4.14, debido a que la adquisición de un espectro se realiza durante decenas de milisegundos, por lo que es sensible a los procesos que ocurren en ese orden de tiempos. Para ello podemos comparar los corrimientos de los espectros medidos y lo que se espera según el modelo de Xing. El modelo indica que mesoporos de $d_p = 25$ nm, 5 nm y $\lesssim 1$ nm originan picos en $\Delta\delta = 0$ ppm, $-1,2$ ppm y $\lesssim -8$ ppm, respectivamente. Sin embargo estos corrimientos corresponden a poros aislados, por lo que las desviaciones respecto al modelo observadas en los espectros de B5-25 se deben a la interconectividad entre los poros. Es sabido que la migración de moléculas entre

sitios asociados a distintas frecuencias de resonancia, impacta en el espectro medido. Si bien la complejidad de la muestra implica intercambio entre múltiples sitios, podemos realizar un análisis cualitativo utilizando el modelo de intercambio de dos sitios [38, 103]. El impacto en el espectro producido por la migración molecular entre dos sitios, A y B , depende de la tasa intercambio k_{A-B} , de la diferencia de frecuencia entre los sitios $\delta_A - \delta_B$ y de las poblaciones p_A y p_B ($p_A + p_B = 1$). En un régimen de intercambio rápido, es decir $k_{A-B} \gg |\delta_A - \delta_B|$, los picos colapsan en un pico a una frecuencia promedio. En un régimen intermedio $k_{A-B} \lesssim |\delta_A - \delta_B|$, los picos se acercan uno a otro. Además, si la población de uno de los sitios es mayor, digamos $p_A \gg p_B$, los picos colapsan a una frecuencia cercana a δ_A . En el caso de B5-25, en que la población de microporos es mucho menor que la de mesoporos, los picos de los mesoporos se corren hacia frecuencias menores como consecuencia del colapso con el pico de microporos. En el caso de M4 la población de microporos es mucho mayor que en la muestra la muestra bimodal, por lo que el pico no se pierde. Además se observan tres regiones bien resueltas, lo que indica que la tasa de intercambio entre las distintas regiones es menor que las diferencias en frecuencia. A pesar de esto, se observa un corrimiento hacia frecuencias menores en el agua presente en los mesoporos, indicando que existe un intercambio con una tasa $k_{4\text{nm}-\text{mic}} \lesssim 3,5 \text{ ppm} = 1050 \text{ Hz}$, es decir un tiempo característico $\tau_{4\text{nm}-\text{mic}} = 1/k_{4\text{nm}-\text{mic}} \gtrsim 1 \text{ ms}$.

Espectroscopía 2D - EXSY

Los experimentos 2D-EXSY brindan información útil sobre los procesos de conectividad e intercambio que involucran diferentes entornos moleculares. En caso de que no ocurra intercambio, en la escala de tiempo del experimento, las señales solo aparecerán en la diagonal principal del espectro 2D, mientras que la presencia de picos cruzados indica la existencia de intercambio de regiones con diferentes frecuencia de resonancia. La figura 4.16 muestra los espectros 2D de la muestra M4 utilizando un tiempo de intercambio $t_m = 1 \text{ ms}$. Los tres picos diagonales observados se asignan al agua libre (4,7 ppm), el agua confinada en los mesoporos (~ 3 a 0 ppm) y el agua confinada en los microporos (0 a -4 ppm), que denominamos bulk, meso y micro respectivamente. Dado que las señales están presentes solo en la diagonal principal, decimos que no hay intercambio entre el agua bulk y las regiones meso y micro para $t_m = 1 \text{ ms}$. Sin embargo, vemos que aparecen picos fuera de la diagonal en $t_m = 5 \text{ ms}$ solo entre las regiones meso y micro, lo que revela que un intercambio molecular está ocurriendo entre el agua confinada en los dos entornos. A medida que t_m se incrementa por encima de 5 ms, los espectros 2D-EXSY muestran picos cruzados entre los tres entornos, lo que evidencia que en una escala de tiempo de decenas de milisegundos hay un intercambio entre todos los sitios, como se muestra en los espectros 2D para $t_m = 50 \text{ ms}$. En el caso de un proceso de intercambio de dos sitios, es posible estimar la constante de tasa de intercambio, k , recopilando un conjunto de espectros 2D-EXSY con diferentes valores de t_m y ajustando la evolución temporal de las relaciones de las áreas de los picos entre los picos cruzados, I_{cross} , sobre los picos diagonales, I_{diag} , usando la ecuación [38]:

$$\frac{I_{\text{cross}}}{I_{\text{diag}}} = \tanh(kt_m) \quad (4.2)$$

Como se muestra en la figura 4.16, se encontró que la tasa de intercambio entre el bulk y los mesoporos es $k_{\text{b} \leftrightarrow \text{mes}} = 47 \text{ s}^{-1}$, mientras que la tasa de intercambio entre el bulk y los microporos resultó $k_{\text{b} \leftrightarrow \text{mic}} = 19 \text{ s}^{-1}$. Un escenario diferente se presenta en el caso del intercambio entre microporos y mesoporos. En este caso no fue posible ajustar la dependencia de $I_{\text{cross}}/I_{\text{diag}}$ con el tiempo de mezcla mediante una única tasa de intercambio, sino que se utilizó una combinación de dos funciones del tipo presentado en la ecuación 4.2:

$$\frac{I_{\text{cross}}}{I_{\text{diag}}} = A_1 \tanh(k_1 t_m) + A_2 \tanh(k_2 t_m) \quad (4.3)$$

Este comportamiento con dos constantes de intercambio fue reportado previamente en la literatura. Griffin [104] y Fulik [105] reportaron resultados de ^1H - ^1H EXSY de 1,5 M NEt_4BF_4 /acetonitrilo embebido en carbón activado YP-50F y de ^{19}F - ^{19}F EXSY de 1 M NEt_4BF_4 /acetonitrilo deuterado confinado en YP-50F, respectivamente. Sus resultados se atribuyeron al intercambio entre las moléculas que migran entre el bulk y el seno de la matriz porosa, lo que llamaron proceso limitado por difusión.

Es posible entonces que nuestros resultados indiquen que el intercambio involucra dos procesos. Por un lado un proceso rápido, con alta tasa de intercambio $k_{\text{mes} \leftrightarrow \text{mic}, 1} = 420 \text{ s}^{-1}$, atribuido a la migración de moléculas que se encuentran cerca de los límites mesoporo-microporo; y además un proceso lento, $k_{\text{mes} \leftrightarrow \text{mic}, 2} = 20 \text{ s}^{-1}$, que involucra aquellas moléculas ubicadas en regiones menos conectadas, que inicialmente necesitan difundir hasta el borde microporo-mesoporo. Sin embargo, para probar esta hipótesis debería realizarse un experimento con mayor cantidad de tiempos de mezcla, de manera de lograr un correcto muestreo de la curva.

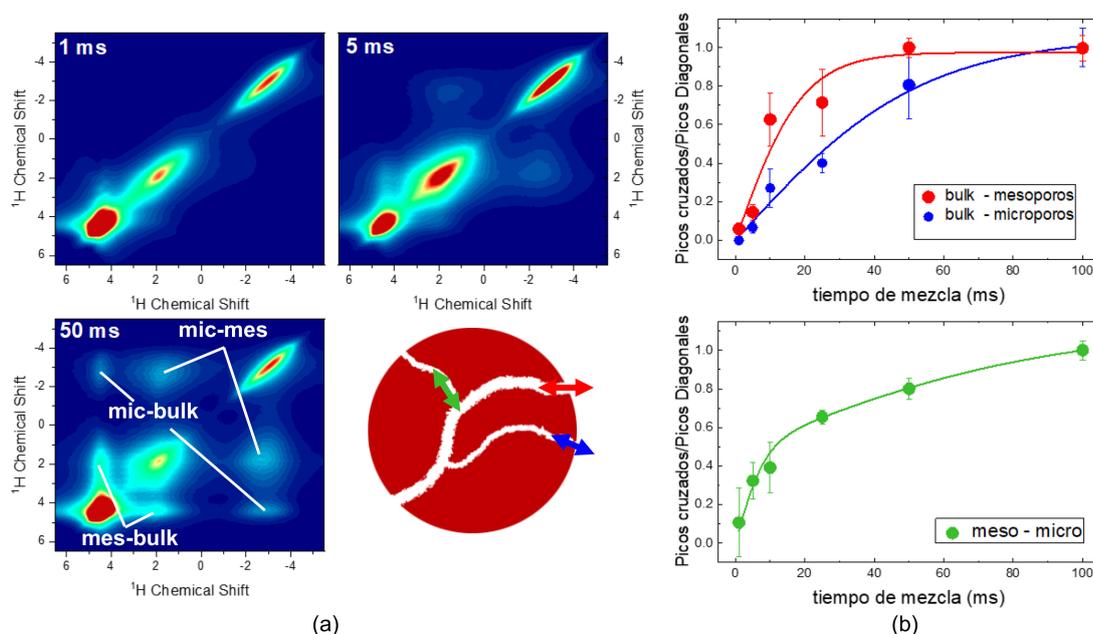


FIGURA 4.16: Experimentos de espectroscopía de intercambio de ^1H del electrolito confinado en M4. (a) Espectros 2D a tiempos de mezcla $t_m = 1 \text{ ms}$, 5 ms y 50 ms , con un diagrama que simboliza mediante flechas los distintos procesos de intercambio observados. (b) Evolución del cociente $I_{\text{cross}}/I_{\text{diag}}$ en función del tiempo de mezcla.

Inter-difusión: liberación del electrolito confinado

Se estudió la liberación de LiCl de los carbones al sumergirlos en agua, es decir, la interdifusión de iones impulsada por diferencia de concentración. La cinética de este proceso depende fuertemente de la estructura de la matriz porosa, su tortuosidad y de la interacción con el electrolito. Estudiar las características en el tiempo de la liberación de sal, permite obtener información de las interacciones electrolito-matriz.

Se realizaron medidas de conductividad para determinar la evolución de la concentración de electrolito liberado de las muestras mesoporosas en función del tiempo. Para ello, se colocaron pequeños discos de carbón (alrededor de 1 mm de espesor y 10 mm de diámetro) previamente saturados con LiCl 0,1 M, en una celda de conductividad de vidrio hermética, con electrodos de Pt platinizados, llena de agua ultra pura y bajo agitación magnética continua. Este proceso se utilizó previamente para estudiar la difusión de varios electrolitos en soluciones acuosas confinadas en sílice mesoporosa [59]. La concentración de electrolito fue obtenida a partir de la conductividad mediante la ley límite de Onsager [99]. Finalmente, las curvas de concentración en función del tiempo fueron ajustadas mediante el modelo de desorción para una lámina porosa en una solución agitada en un volumen finito [106, 107]:

$$\frac{c(t)}{c_f} = 1 - L(D, t) \quad (4.4)$$

donde $c(t)$ es la concentración de LiCl en la celda al tiempo t , c_f es la concentración final al alcanzar el equilibrio, y la función $L(D, t)$ está definida como:

$$L(D, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left(-\frac{q_n^2 D_p t}{d^2}\right), \quad (4.5)$$

donde d es el espesor de la lámina porosa, $\alpha = (c_0 - c_f)/c_f$ siendo c_0 la concentración de la solución con la que se saturó la matriz ($c_0 = 0,1$ M), y q_n son las soluciones de la ecuación $\tan(q_n) = -\alpha q_n$. La sumatoria de la ecuación 4.5 converge rápidamente, por lo que fue truncada en $n = 6$.

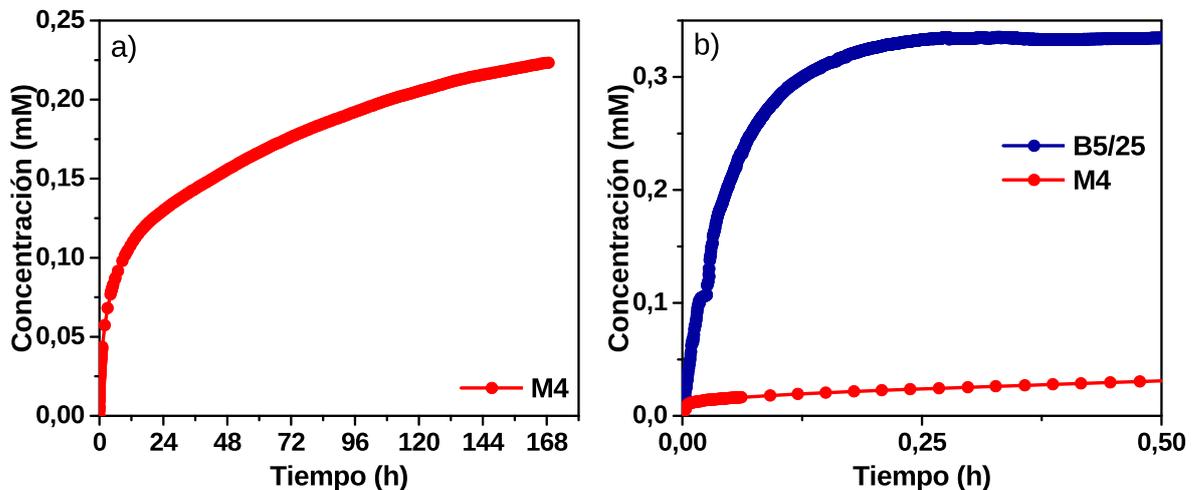


FIGURA 4.17: Medidas conductimétricas de liberación. Concentración de LiCl $c(t)$ en la celda electroquímica en función del tiempo. (a) M4 y (b) B5-25 y M4 en una escala de tiempo 0 a 30 min.

La figura 4.17 muestra la evolución temporal de la liberación de electrolito de las muestras de carbono mesoporoso M4 (a) y B5-25 (b) tratados con NaOH. Cabe destacar que el valor asintótico de la concentración, c_f , depende de las masas de carbono y agua colocadas en la celda de conductividad, por lo cual carece de significancia en el análisis. Lo que es importante analizar es la dependencia concentración-tiempo. Se puede notar que la liberación de LiCl en la muestra B5-25 es mucho más rápida que la correspondiente a la muestra M4. Las diferencias de tiempos son de varios órdenes de magnitud; la muestra B5-25 alcanza el equilibrio en 30 min, mientras que el carbón M4 sigue liberando electrolito después de

170 h. Esto se puede interpretar en términos de las diferencias en la PSD. En la muestra B5-25 más del 90 % del volumen corresponde a mesoporos mayores de 8 nm. Por lo tanto, se puede plantear la hipótesis de que en las muestras B5-25 la tasa de liberación de electrolito está determinada por los poros de 25 nm. La muestra M4 tiene solo mesoporos de 4 nm de diámetro y, en consecuencia, la liberación de electrolito es mucho más lenta.

La liberación de LiCl confinado fue estudiada también mediante RMN de ^7Li . En este caso, en lugar de estudiar la concentración de sal liberada, se determinó la cantidad de litio en el interior de los carbones en función del tiempo. Además, es posible estudiar otros parámetros, como el tiempo de relajación T_1 .

Los monolitos de carbono fueron saturados sumergiéndolos en una solución de LiCl $c_0 = 0,1 \text{ M}$ y aplicándoles vacío en un desecador. Una vez llenos los poros de los carbones, estos se retiraron de la solución y se eliminó suavemente el exceso de líquido en la superficie con un paño de papel, para ser colocados en un tubo de vidrio de RMN de 10 mm. Al adquirir la señal de RMN de ^7Li , podemos asegurar que el total de la señal medida en $t = 0$ proviene del fluido confinado, a la que llamamos S_0 . Para monitorear la liberación por difusión de LiCl de los poros, los monolitos se pusieron en contacto con agua ultra pura durante un tiempo Δt . Luego, sus superficies se secaron como antes y se midió la señal de RMN de ^7Li , $S(\Delta t)$. El procedimiento se repitió para varios valores de Δt , obteniendo un conjunto de datos $S(t)$. Como la cantidad de señal depende de la cantidad de núcleos, se cumple que:

$$\frac{S(t)}{S_0} = \frac{c_{\text{in}}(t)}{c_0}, \quad (4.6)$$

donde c_{in} es la concentración de ^7Li dentro de los poros. Teniendo en cuenta que la suma de las masas de litio dentro y fuera de los poros debe ser constante, la relación entre las concentraciones en el interior y el exterior de los carbones es:

$$\frac{c_{\text{in}}(t)}{c_0} = 1 - \frac{c_{\text{out}}(t)}{c_{\text{out},f}}, \quad (4.7)$$

donde $c_{\text{out}}(t)$ es la concentración en función del tiempo fuera de los poros, como en el caso de las medidas de conductividad, y $c_{\text{out},f}$ es la concentración de equilibrio a la que tiende la liberación. Esto indica que la señal de RMN está dada por:

$$\frac{S(t)}{S_0} = L(D, t), \quad (4.8)$$

donde $L(D, t)$ es la función definida en 4.5.

Los resultados de la liberación por difusión de LiCl de las muestras B5-25 y M4 tratadas con NaOH, seguidas por RMN de ^7Li se presentan en la figura 4.18 (a y c). Los comportamientos observados concuerdan con los obtenidos con las medidas conductimétricas. En ambos experimentos, la liberación de litio para la muestra B5-25 se completa después de 30 min, mientras que la liberación para la muestra M4 se completaría en tiempos mayores a 160 h. En ambos casos, RMN y conductimetría, la liberación de electrolito en el carbono M4 muestra dos regímenes, por lo que la dependencia concentración-tiempo no pudo ajustarse con un único coeficiente de difusión en todo el intervalo de tiempo explorado. Las ecuaciones utilizadas para los ajustes en dicha muestra fueron:

$$\frac{c(t)}{c_f} = 1 - A_1 L(D_1, t) - A_2 L(D_2, t) \quad \text{Conductimetría}, \quad (4.9)$$

$$\frac{S(t)}{S_0} = y_0 + A_1 L(D_1, t) - A_2 L(D_2, t) \quad \text{RMN}, \quad (4.10)$$

donde A_1 y A_2 son los pesos de cada coeficiente de interdifusión D_1 y D_2 . Los resultados obtenidos por mediciones de conductividad (D_{LiCl}) y RMN ($D_{7\text{Li}}$) se muestran en la Tabla 4.7. En el caso de la muestra B5-25 los valores obtenidos por ambos métodos son indistinguibles, mientras que los coeficientes de difusión basados en RMN casi duplican los basados en conductividad en el caso de la muestra M4. Estas diferencias no son inesperadas considerando que las mediciones de RMN se llevaron a cabo en una serie de experimentos en los que se detuvo la liberación para realizar las medidas de RMN (*ex-situ*), mientras que en las mediciones conductimétricas, la determinación de conductividad se realizó en simultáneo con la liberación (*in-situ*). A pesar de esto, podemos plantear la suposición de que las condiciones del experimento son lo suficientemente similares como para realizar estudios de relajación.

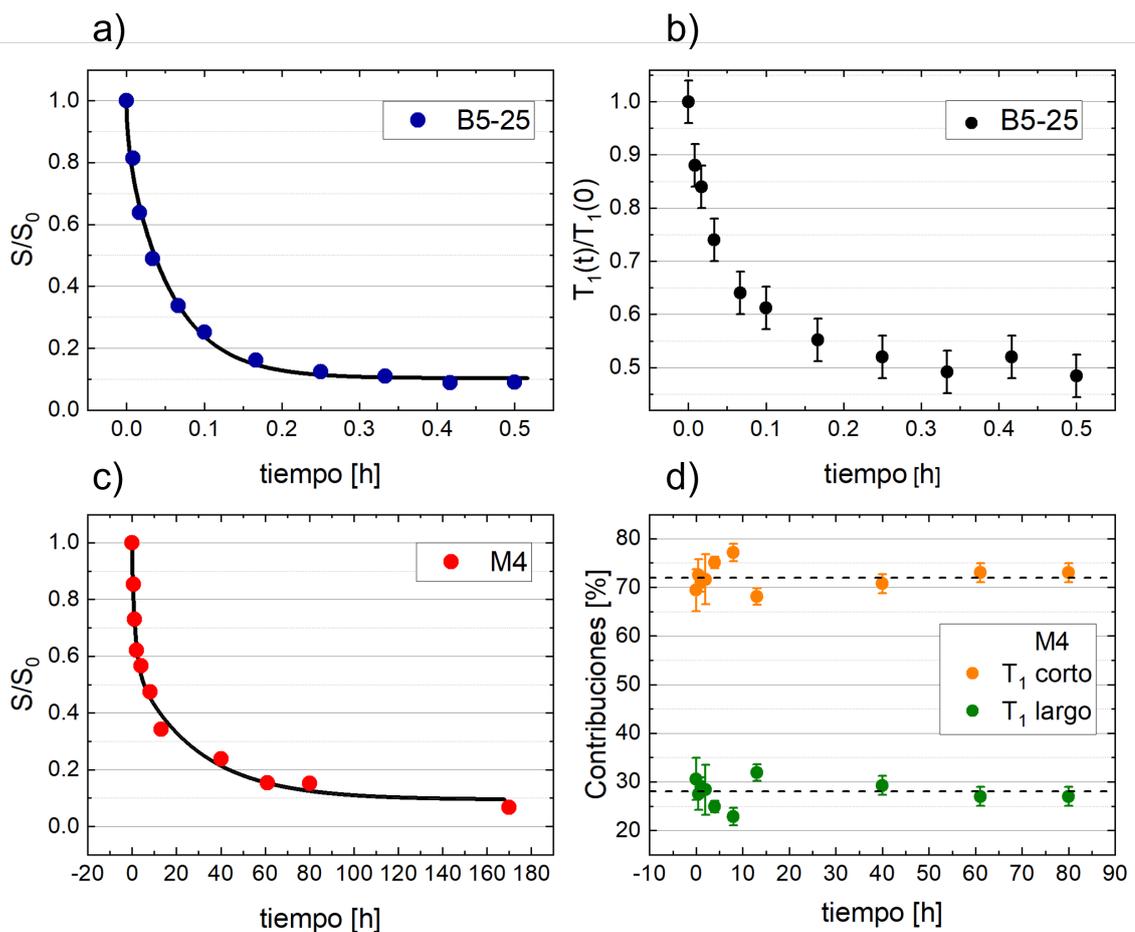


FIGURA 4.18: Monitoreo de liberación de LiCl mediante ^7Li -RMN: Señal en función del tiempo para (a) B5-25 y (c) M4. Monitoreo del tiempo de relajación T_1 : (b) B5-25: cambios relativos en T_1 de ^7Li . (c) M4: Contribuciones porcentuales de la relajación rápida ($T_{1,\text{corto}}$) y lenta ($T_{1,\text{largo}}$).

TABLA 4.7: Coeficientes de interdifusión de litio determinados por conductividad, D_{LiCl} , y por RMN $D_{7\text{Li}}$. Porosidad de la matriz ε . Factor de tortuosidad $\alpha_{\text{inter}} = \varepsilon D_{\text{LiCl}}^{\text{bulk}} / D_{\text{LiCl}}$, donde $D_{\text{LiCl}}^{\text{bulk}} = 1,27 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ es el coeficiente de difusión bulk de LiCl 0,1 M en agua [59].

Muestra	D_{LiCl} [$10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$]	$D_{7\text{Li}}$ [$10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$]	ε	α_{inter}
M4-NaOH	$0,016 \pm 0,007$	$0,030 \pm 0,005$	0.40	280 ± 40
	$0,00047 \pm 0,00005$	$0,0010 \pm 0,0002$		1400 ± 500
B5-25-NaOH	$0,7 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	0.53	$0,9 \pm 0,2$

La figura 4.18.b muestra los cambios en el tiempo relajación ${}^7\text{Li}$, $T_1(t)/T_1(0)$, a medida que el litio se libera del carbón B5-25. Se observa un decaimiento similar al de la señal en función del tiempo, alcanzando un valor estable a los 30 min. Este decaimiento puede entenderse en términos de intercambio rápido entre moléculas adsorbidas (sitio a) y aquellas que se encuentran en el centro del poro (sitio b). Las moléculas adsorbidas tienen un tiempo de relajación mucho más rápido que aquellas no adsorbidas. Si la tasa de intercambio k entre los sitios a y b cumple que $k \gg |T_{1,a}^{-1} - T_{1,b}^{-1}|$, la relajación es monoexponencial con tiempo característico [38]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{p_a}{T_{1,a}} + \frac{p_b}{T_{1,b}}, \quad (4.11)$$

donde p_a y p_b son las poblaciones relativas ($p_a + p_b = 1$) en las regiones adsorbidas y en el centro del poro respectivamente. Considerando $T_{1,a}$ y $T_{1,b}$ constantes, de la ecuación 4.11 podemos obtener el cambio en población adsorbida en función del tiempo

$$p_a(t) = p_a(0) \left(\frac{T_1(0)}{T_1(t)} \right) \left(\frac{T_{1,b} - T_1(t)}{T_{1,b} - T_1(0)} \right) \quad (4.12)$$

Si tenemos en cuenta que $T_{1,b} = 15 \text{s} \gg T_1(t)$, podemos concluir que $p_a(t)/p_a(0) = T_1(0)/T_1(t)$. Como el valor de T_1 se reduce aproximadamente a la mitad luego de la liberación de, esto indica que la población relativa adsorbida se duplica, lo que consideramos una manifestación de las interacciones ión/superficie.

En cuanto a la muestra M4, existe una tasa de intercambio lenta entre los microporos y los mesoporos, lo que da origen a una relajación con dos tiempos característicos que denominamos $T_{1,\text{corto}}$, asociado a microporos, y $T_{1,\text{largo}}$ correspondiente a mesoporos. En este caso, podemos estudiar las poblaciones directamente gracias a que la medida de T_1 resulta [38]:

$$s(t) = s_0 \left[p_{\text{corto}} \exp\left(-\frac{t}{T_{1,\text{corto}}}\right) + p_{\text{largo}} \exp\left(-\frac{t}{T_{1,\text{largo}}}\right) \right]. \quad (4.13)$$

La figura 4.18.d muestra las contribuciones porcentuales en función del tiempo de los tiempos de relajación corto y largo. Se observa que las contribuciones se mantienen constantes en el rango estudiado, lo que indica que los microporos liberan los iones a la misma tasa que los mesoporos. Cabe mencionar en este punto que durante el tiempo en el que las muestras no se encuentran en el agua, el sistema tiene la posibilidad de equilibrarse en el interior de la muestra, lo que podría dar origen al comportamiento observado.

Teniendo en cuenta las medidas de liberación de litio, podemos obtener información de la relevancia de las interacciones electrolito/matriz en cada muestra. Como la movilidad del LiCl está acoplada al movimiento de las moléculas de agua, resulta bastante natural observar que los regímenes de inter-difusión de LiCl coinciden con los de auto-difusión de agua, es decir, que la muestra B5-25 es caracterizada por un único coeficiente mientras que M4

presenta dos regímenes. Sin embargo, se observa un fuerte desacoplamiento entre la movilidad del LiCl y el agua en la muestra M4, donde el coeficiente de difusión del LiCl es entre 50 y 200 veces más lento que la difusión del agua. Sería posible atribuir este comportamiento a la interacción electrostática de los iones Li^+ con las cargas negativas en las paredes de los poros de carbono, efecto que se exagera en la muestra M4, que presenta la mayor relación superficie/volumen. Esto está de acuerdo con los datos de relajación T_1 de ^7Li (Tabla 4.6) que muestran un T_1 más corto, asociado con una dinámica de litio más lenta, en la muestra M4 tratada con NaOH que presenta una carga negativa más alta.

Para explorar más a fondo el efecto de la interacción Li^+ -pared, se calculó el factor de tortuosidad de inter-difusión (Tabla 4.7),

$$\alpha_{\text{inter}} = \varepsilon \frac{D_{\text{LiCl}}^{\text{bulk}}}{D_{\text{LiCl}}}, \quad (4.14)$$

donde $D_{\text{LiCl}}^{\text{bulk}}$ y D_{LiCl} son los coeficientes de difusión de LiCl libre y confinado, respectivamente, determinados mediante conductimetría. Este parámetro contiene información tanto de las interacciones electrolito/matriz, como de la geometría de los poros. La muestra B5-25 presenta valores de tortuosidad cercanos a la unidad, revelando que las diferencias entre los coeficientes de difusión en el poro y en el bulk se deben principalmente a la porosidad del material, por lo que la interacción Li^+ -pared no juega ningún papel significativo en la difusión de los iones bajo confinamiento. En cambio, la muestra M4 presenta valores de tortuosidad de 30 y 1390 para sus mesoporos y microporos respectivamente. Estos altos valores de tortuosidad revelan una fuerte interacción entre las paredes de los poros, las cuales están cargadas negativamente debido a los grupos funcionales, y (que determinan la difusividad del LiCl), con un marcado aumento de este efecto a medida que disminuye el tamaño de los poros.

En cuanto a los tratamientos con NaOH o HF, los resultados muestran que si bien existen algunas diferencias en los tiempos de relajación, la elección del tratamiento de remoción de sílice no produce grandes impactos en el carbón resultante. Los valores de T_1 medidos a 7 T muestran que el tratamiento que NaOH produce una relajación más rápida tanto en ^1H como en ^7Li . Esto mismo ocurre para los tiempos de relajación transversal T_2 . En la figura 4.13 podemos ver que las distribuciones de T_2 toman valores más grandes para HF, tanto en M4 como en B5-25. Los resultados de relajación indican mayor reducción de los movimientos rotacionales de las moléculas confinadas en las muestras tratadas con NaOH, las cuales tienen mayor cantidad de grupos funcionales en las paredes de los poros [99]. A pesar de estas diferencias, los espectros de las muestras con ambos tratamientos son similares, y las pequeñas diferencias observadas pueden atribuirse a las distintas PSD. Desde el punto de vista del solvente, la mayor carga superficial presente en el tratamiento con NaOH tiene un efecto en la movilidad rotacional de las moléculas de agua, que se evidencia con una mayor reducción en el T_1 de ^1H , como se observa en la Tabla 4.6. Sin embargo, esto no tiene un efecto notable en la difusión del agua, ya que los coeficientes obtenidos para cada tratamiento son indistinguibles. La difusión depende en mayor medida de la PSD, ya que en la muestra bimodal se observa un único coeficiente de difusión, evidenciando alta conectividad entre los poros, mientras que para M4 se observaron dos entornos de difusión bien definidos, asociados a lo microporos y mesoporos.

Capítulo 5

Litio Metálico

El litio metálico tiene una gran capacidad gravimétrica teórica (cantidad de carga disponible por unidad de masa) de 3860 mAhg^{-1} la cual es aproximadamente 10 veces mayor a la del grafito utilizado actualmente en ánodos de baterías de ion litio. El litio también tiene el menor potencial de reducción con un valor de $-3,050 \text{ V vs. SHE}$ (electrodo estándar de hidrógeno), lo que permite obtener baterías con un gran potencial de operación y por lo tanto una gran densidad de energía.

Una de las limitaciones principales en el desarrollo de las baterías que utilizan litio metálico es el crecimiento de dendritas o microestructuras durante el continuo proceso de carga y descarga. Para entender cómo se forman estas microestructuras es necesario introducir los conceptos de interfaz sólido electrolito, deposición y disolución de litio.

La interfaz sólido electrolito (*SEI*, por sus siglas en inglés *surface electrolyte interphase*) es una película delgada que se forma sobre la superficie del electrodo de manera espontánea cuando el electrolito y el electrodo entran en contacto. Esto sucede debido a la descomposición del electrolito por el gran potencial de reducción del ánodo. La *SEI* es conductora iónica pero no electrónica, además protege el electrodo de reacciones no deseadas con el electrolito y permite que la batería funcione reversiblemente [108].

La deposición de los iones de litio en el ánodo sucede en el proceso de carga de la batería, los iones de litio viajan por el electrolito atraídos eléctricamente por el ánodo, luego atraviesan la *SEI* y se depositan con el litio metálico. La disolución sucede en el proceso de descarga, los iones de litio abandonan el ánodo atravesando la *SEI* y viajan por el electrolito atraídos eléctricamente por el cátodo.

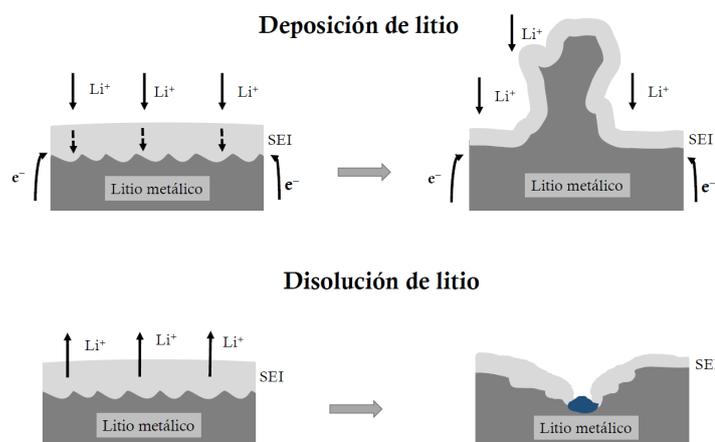


FIGURA 5.1: Descripción de la formación de microestructuras y del mecanismo de falla del electrodo de litio durante los procesos de deposición y disolución. En color azul (abajo a la derecha) se muestra la *SEI* regenerándose al estar el ánodo y el electrolito en contacto.

Como se puede observar en la figura (5.1), se dan dos escenarios diferentes para la deposición y la disolución. La formación de microestructuras es consecuencia de la deposición y la disolución inhomogénea de los iones de litio en el ánodo durante el proceso de carga y descarga. La deposición y disolución inhomogénea lleva a que la *SEI* se rompa y como consecuencia vuelve a generarse a costo de material activo. La continua formación de microestructuras durante los ciclos aumenta el tamaño de la *SEI*, aumenta la posibilidad de cortocircuitos internos y aumenta la impedancia de la celda. Por esta razón la batería presenta riesgos de seguridad y tiene un corto ciclo de vida [109].

En este capítulo se presenta el estudio de la RMN como técnica de caracterización morfológica de microestructuras. En la sección 5.1 se introducen los conceptos particulares de la RMN en un metal. En la sección 5.2 se muestran resultados experimentales *ex-situ* de litio metálico con microestructuras. Además, se presenta un caso de estudio de un mecanismo para protección de litio. Allí se demostró que los espectros se pueden correlacionar con la estabilidad de ciclado observada en las curvas potencial-tiempo. Como el espectro depende de las perturbaciones del campo magnético, las cuales tienen la misma complejidad que las microestructuras, el ángulo que estas forman con el campo externo no es el único parámetro que determina la forma de línea del espectro. En la sección 5.3 se realizaron simulaciones de las perturbaciones, lo que nos permitió estudiar diversos parámetros geométricos de las microestructuras y cómo estos impactan en las medidas de RMN, los cuales ayudan a interpretar los espectros experimentales de litio metálico. En la sección 5.4 se implementó una nueva secuencia de pulsos para incrementar la señal relativa de las microestructuras. Se estudió la secuencia tanto desde un punto de vista teórico como experimental. Finalmente, en la sección 5.5 se muestra el diseño e implementación del hardware para detección *in-situ* de ^7Li en celdas electroquímicas. Se muestra un caso de estudio de evolución *in-situ* de microestructuras, y el estudio del efecto de diversos electrolitos en las microestructuras formadas y su impacto en el espectro.

5.1. Conceptos generales de RMN de litio metálico

Como fue mencionado en el capítulo 2, el entorno electrónico que rodea a los núcleos atómicos produce un corrimiento en su frecuencia de resonancia llamado corrimiento químico (σ) en materiales diamagnéticos, o corrimiento Knight (K) en metales [38]. El corrimiento químico de los iones Li^+ se encuentra en un rango de ~ 10 ppm, mientras que el corrimiento Knight de litio metálico se separa unos ~ 250 ppm del Li^+ , por lo que se pueden diferenciar ambos tipos de núcleos en el espectro.

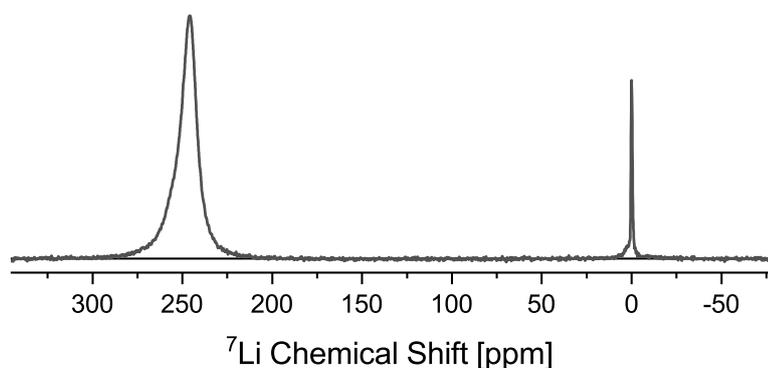


FIGURA 5.2: Espectro de ^7Li , a la izquierda el pico correspondiente al litio metálico y a la derecha el pico de referencia correspondiente a los iones Li^+ .

La figura 5.2 muestra el espectro de ^7Li medido en una muestra compuesta por un capilar con una solución acuosa de LiCl 1 M (usado como referencia, 0 ppm), y una lámina de litio metálico (~ 250 ppm). Se puede observar la gran separación espectral de los picos, lo que permite concluir que en una celda electroquímica, los picos correspondientes a los electrodos de litio metálico y al electrolito no interfieren entre sí.

Analicemos ahora las frecuencias de resonancia presentes en el litio metálico. Podemos afirmar que dentro del metal, todos los núcleos ^7Li son idénticos en cuanto al entorno electrónico. En otras palabras, el corrimiento Knight es el mismo para todos los núcleos. Lo que determina la forma de línea del espectro de litio metálico es lo que se conoce como efecto de susceptibilidad magnética o BMS (de la sigla *Bulk Magnetic Susceptibility effect*) [110]. Esto es, las diversas frecuencias de resonancia en el sistema dependen de la perturbación del campo magnético macroscópico debido a la presencia de la muestra.

Para estudiar este efecto supongamos una lámina infinita de susceptibilidad χ en un campo externo $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$. Debido a la ausencia de corrientes, es posible definir un potencial magnético Φ_M tal que $\nabla^2\Phi_M = 0$. Si el vector normal a la superficie de la lámina, \hat{n} , forma un ángulo de 0° respecto a \vec{B}_0 , como en la figura 5.3a, por razones de simetría el potencial sólo puede depender de z . Esto hace que el problema se reduzca a la ecuación en una dimensión, cuya solución es $\Phi_M = az + b$, o bien $\vec{H} = a\hat{z}$. Como el campo \vec{H} es uniforme y vale $H_0\hat{z} = B_0/\mu_0\hat{z}$ en el infinito, entonces $\vec{H} = H_0\hat{z}$ afuera de la lámina. Para determinar el campo en el interior (que también es uniforme) utilizamos las siguientes condiciones [111]:

$$\begin{aligned} (\vec{B}_{\text{in}} - \vec{B}_{\text{out}}) \cdot \hat{n} &= 0 \\ (\vec{H}_{\text{in}} - \vec{H}_{\text{out}}) \times \hat{n} &= 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

Esto es, la componente normal de \vec{B} y la componente tangencial de \vec{H} deben ser continuas en la superficie de la lámina. Esto implica que $\vec{B}_{\text{in}} = \vec{B}_{\text{out}} = B_0\hat{z}$. Es decir, el campo no se modifica por la presencia de la lámina.

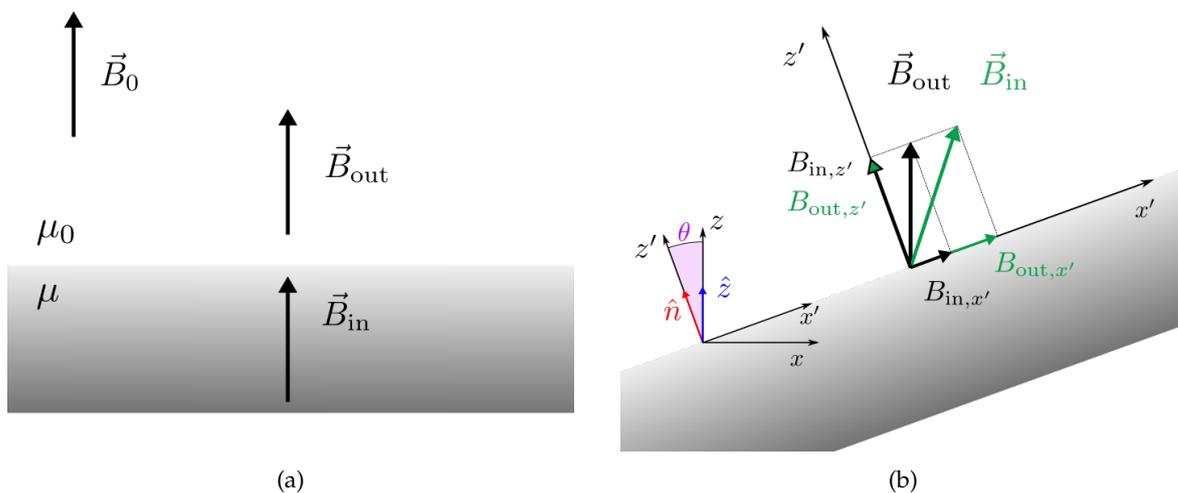


FIGURA 5.3: Lámina infinita de susceptibilidad χ en un campo externo $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$. (a) El vector normal a la superficie \hat{n} forma un ángulo de 0° respecto a \vec{B}_0 . (b) El vector normal a la superficie \hat{n} forma un ángulo θ respecto a \vec{B}_0 .

Analicemos ahora lo que ocurre con la lámina infinita cuando es rotada de manera que la normal \hat{n} forme un ángulo θ con la dirección z , como en la figura 5.3b. Utilizando los mismos argumentos de simetría, el campo en el exterior de la lámina es $B_0\hat{z}$, mientras que

en el interior se deben cumplir las condiciones 5.1. Las condiciones 5.1 expresadas en el sistema primado de la figura 5.3b, son:

$$\begin{aligned} B_{\text{in},z'} &= B_{\text{out},z'} \\ B_{\text{in},x'} &= (1 + \chi)B_{\text{out},x'}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Como la única componente del campo que afecta a la frecuencia es B_z , lo que nos interesa es $\vec{B}_{\text{in}} \cdot \hat{z}$. Para calcular esto, podemos reescribir el versor como $\hat{z} = \vec{B}_0/B_0$ y así poder hacer el producto punto en el sistema primado:

$$\begin{aligned} \vec{B}_{\text{in}} \cdot \hat{z} &= \vec{B}_{\text{in}} \cdot \vec{B}_0/B_0 \\ &= \frac{1}{B_0} (B_{\text{in},z'} B_{0,z'} + B_{\text{in},x'} B_{0,x'}) \\ &= \frac{1}{B_0} (B_{0,z'}^2 + (1 + \chi)B_{0,x'}^2). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Las componentes de B_0 en el sistema primado son $B_{0,z'} = B_0 \cos(\theta)$ y $B_{0,x'} = B_0 \sin(\theta)$, por lo que la componente z del campo en el interior queda:

$$B_{\text{in},z} = B_0 (1 + \chi \sin^2(\theta)) \quad (5.4)$$

La figura 5.4 muestra el cambio relativo del campo en el interior de la lámina en función del ángulo entre \hat{n} y \hat{z} . Se observa que cuando el ángulo se acerca a 90° , la variación relativa del campo en la lámina alcanza el valor $(B_{\text{in}} - B_0)/B_0 = \chi$. Esto se vería reflejado en un espectro de RMN como un corrimiento en la frecuencia de una magnitud χ , en unidades de ppm. Si consideramos que la lámina es de litio metálico, a 90° se produce un corrimiento de 24,1 ppm.

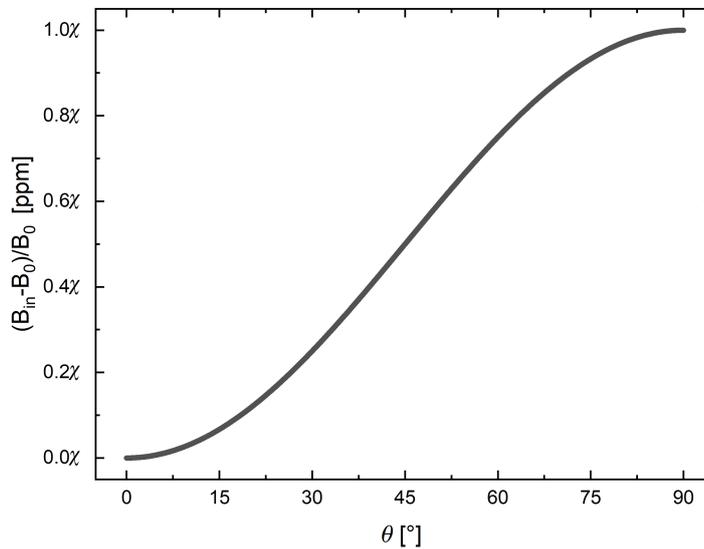


FIGURA 5.4: Cambio relativo del campo en el interior de la lámina en función del ángulo θ entre \hat{n} y \hat{z} .

Si intentamos resolver el mismo problema para una lámina finita, no hay suficiente información para encontrar la solución exacta debido a que es una ecuación elíptica, con condiciones de contorno tipo Neumann en superficie abierta (infinita)[112]. Aun así, es sabido

que el campo magnético es perturbado por la presencia de un objeto de susceptibilidad magnética $\chi \neq 0$. Por ejemplo, si pensamos la lámina finita con ángulo 0° , las condiciones 5.1 indican que B_z es continuo en las tapas, mientras que no lo es en los laterales debido a que allí H_z debe ser continuo. Es decir, el campo \vec{B} ya no es uniforme.

Las microestructuras que se producen durante el ciclado sobre los electrodos de litio forman un ángulo diferente al del electrodo respecto a \vec{B}_0 [113]. De esta manera, si el ángulo del electrodo es $\theta = 0^\circ$, las microestructuras tendrán ángulos $\theta > 0^\circ$, haciendo que el campo magnético sea mayor en las mismas y produciendo un corrimiento hacia mayores frecuencias en el espectro. Es decir, es posible separar espectroscópicamente la contribución de las microestructuras. La figura 5.5 muestra el espectro de un electrodo que fue sometido a 300 ciclos de litiación/delitación, por lo que contiene gran cantidad de microestructuras. El espectro inferior, corresponde a la orientación de electrodo de $\theta = 0^\circ$. El pico a ~ 245 ppm corresponde al litio bulk (δ_{bulk}) y el pico a ~ 257 ppm a las microestructuras (δ_{mic}). En el rango de $\theta = 0^\circ$ a 25° se observa que δ_{bulk} se corre hacia frecuencias mayores a medida que el ángulo crece, mientras que la variación de δ_{mic} es menor. Esto puede atribuirse a que la orientación del electrodo está bien definida, mientras que las microestructuras tienen una distribución de orientaciones cuyo valor medio no cambia demasiado al rotar el electrodo. En el rango $\theta = 0^\circ$ a 90° , al aumentar el ángulo se pierde la resolución entre los picos; a partir de $\theta = 30^\circ$, los picos no se diferencian a simple vista. Para $\theta = 90^\circ$, el orden de las contribuciones se invierte; al deconvolucionar el espectro con dos picos, el de mayor frecuencia corresponde δ_{bulk} mientras que el de menor frecuencia corresponde a δ_{mic} . Las líneas punteadas de los extremos indican las posiciones de $\delta_{\text{bulk}}(0^\circ)$ y $\delta_{\text{bulk}}(90^\circ)$, las cuales tienen una separación de ~ 24 ppm como lo indica la ecuación 5.4. Finalmente, si colocamos un electrodo con un ángulo $\theta = 180^\circ$, el espectro coincide con el de $\theta = 0^\circ$, como se observa en la coincidencia de las líneas punteadas. Por las razones aquí expuestas, se concluye que para poder detectar el crecimiento de microestructuras, es necesario colocar la muestra con $\theta = 0^\circ$. De aquí en más, se asume que las muestras están siempre con dicha orientación.

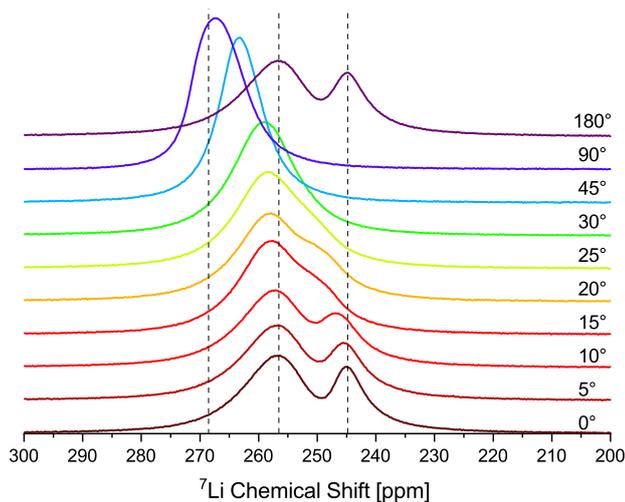


FIGURA 5.5: Espectros de un electrodo con microestructuras con distintas orientaciones θ respecto a \vec{B}_0 .

La cantidad de núcleos de ^7Li contenidos en las microestructuras es mucho menor a la del litio bulk, sin embargo las contribuciones al espectro de RMN son comparables. Esto se

debe a que la excitación del pulso de radiofrecuencia es principalmente superficial [114, 115]. Si colocamos una muestra metálica en un campo magnético de radiofrecuencia, se inducen corrientes sobre la superficie del metal. Estas corrientes, llamadas *eddy currents*, producen que el campo sólo penetre hasta una cierta profundidad del material, lo que se conoce como *skin effect*. La magnitud y la fase del campo magnético dependen de la profundidad en el material [115]:

$$B_1(r) = B_1^{\text{superficie}} e^{-r/\lambda} e^{ir/\lambda}, \quad \text{con } \lambda = \sqrt{\frac{1}{\pi\mu\nu\sigma}}, \quad (5.5)$$

donde r representa la coordenada perpendicular a la superficie y en sentido creciente hacia el interior del material. μ y σ son la permeabilidad magnética y la conductividad del material, y ν es la frecuencia del campo. La amplitud de B_1 decae exponencialmente dentro del metal con la longitud característica λ , conocida como *skinddepth*. Con un campo de radiofrecuencia de $\nu = 116,6$ MHz, correspondiente a la frecuencia de resonancia de ${}^7\text{Li}$ en un campo $B_0 = 7$ T, la longitud característica queda $\lambda \sim 14$ μm [35].

Con los conceptos aquí desarrollados y como fue demostrado en los últimos años, es posible monitorear la formación de microestructuras de litio durante el ciclado electroquímico [34, 35, 116, 117].

5.2. Detección ex-situ de microestructuras

5.2.1. Espectro vs número de ciclos

En la presente sección se estudia el crecimiento de microestructuras durante el ciclado galvanostático y cómo se observa en el espectro de RMN. El ciclado galvanostático consiste en aplicar una corriente constante y medir el voltaje de la celda durante un tiempo Δt , y luego invertir la corriente durante otro intervalo Δt , repitiendo el procedimiento por N ciclos. Para ello, se utilizaron celdas simétricas de litio metálico utilizando un electrolito de LiPF_6 1M en EC:EMC 1:1. Definimos el electrodo de trabajo (WE) como el que comienza con una litación (deposición de litio), mientras que el electrodo que comienza en delitación (disolución de litio) recibe el nombre de contraelectrodo (CE).

Los ciclados se realizaron en celdas tipo botón CR2032, con una densidad de corriente de 2 mA/cm^2 durante 1 h/ciclo, es decir, 30 min de litación y 30 min delitación del WE. Como las medidas fueron llevadas a cabo ex-situ, se ensamblaron 4 celdas, y cada una se sometió a distinta cantidad de números de ciclos (N). La figura 5.6 muestra las curvas de potencial en función del tiempo para las celdas utilizadas. Las celdas fueron sometidas a $N = 1/2$ (a), 5 (b), 20 (c) y 100 (d) ciclos.

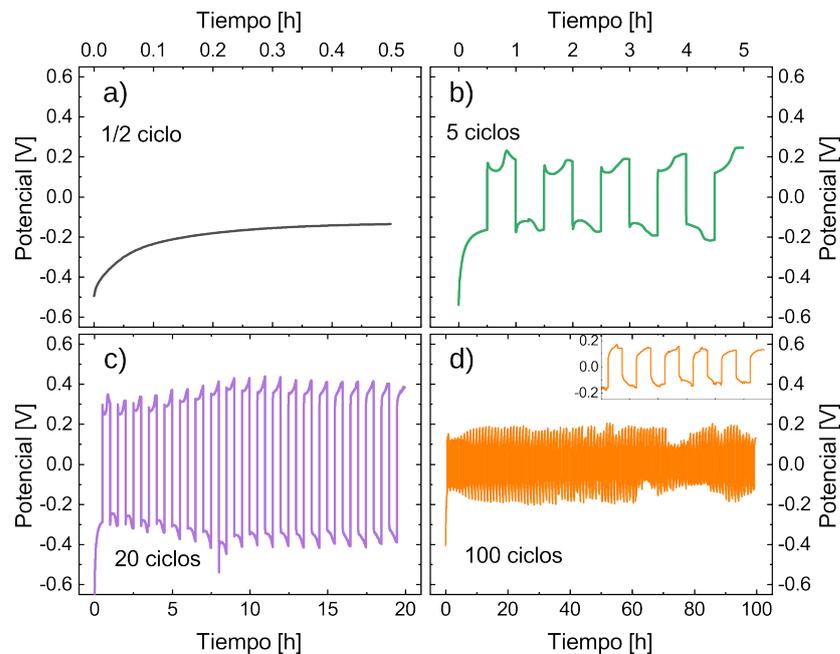


FIGURA 5.6: Ciclados galvanostáticos para distintos números de ciclos: (a) $N = 1/2$, (b) $N = 5$, (c) $N = 20$ y (d) $N = 100$. En esta última, el *inset* muestra los últimos ciclos.

En la figura 5.7 se muestran los espectros de ambos electrodos para cada celda. El caso $N = 1/2$ corresponde a una litación del WE, como lo muestra la figura 5.6.a donde el potencial se mantiene del mismo signo. Se puede observar que el espectro del WE en este caso muestra una contribución de microestructuras, mientras que el CE es similar al espectro de litio metálico prístino. Esto pone en evidencia que las microestructuras se forman desde la primera deposición, y a pesar de tener un volumen pequeño comparado con el resto del litio metálico presente en la muestra, pueden ser diferenciadas del espectro bulk. Analicemos las diferencias de volumen para poner en evidencia esto. En 1 cm^2 de electrodo de litio metálico se depositó una cantidad de carga $Q = 2 \text{ mA} \times 0,5 \text{ h} = 1 \text{ mAh}$, lo que equivale a $3,7 \times 10^{-5} \text{ mol}$

de Li, ocupando un volumen de $4,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$. Si el electrodo tiene un espesor de $400 \mu\text{m}$, entonces su volumen es $400 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$. Asumiendo que todo el litio depositado es microestructura, vemos que el volumen de las mismas es dos ordenes de magnitud menor que el del electrodo. Como se vio con anterioridad, la razón por la cual las microestructuras pueden ser detectadas es el decaimiento exponencial del campo de radiofrecuencia. Consideremos que el volumen excitado del electrodo es una capa de profundidad $\lambda \sim 14 \mu\text{m}$, entonces el volumen excitado total ¹ es $2 \times 1 \text{ cm}^2 \times 14 \times 10^{-4} \text{ cm} = 28 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$, siendo comparable al volumen $3,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ de litio depositado.

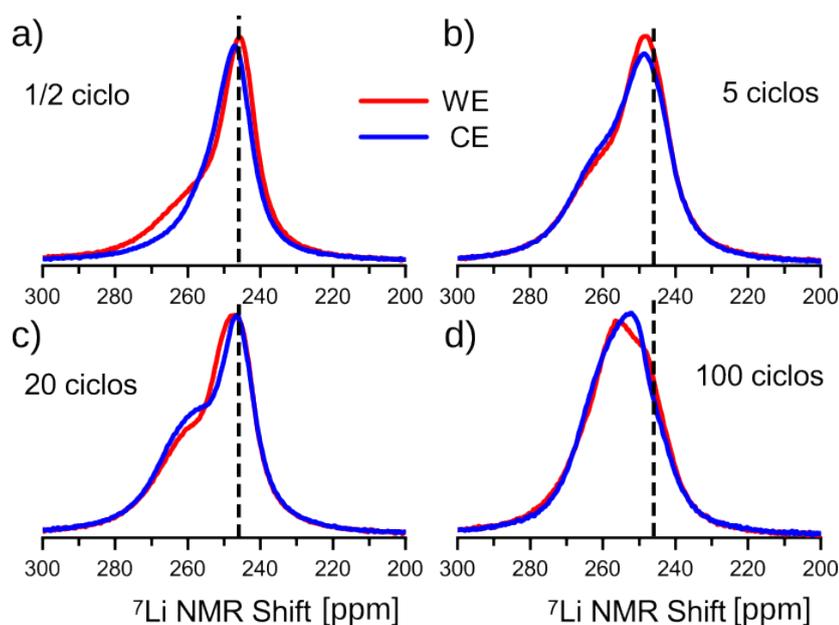


FIGURA 5.7: Espectros de ${}^7\text{Li}$ de electrodos de litio metálico a diferentes número de ciclos. La línea punteada indica la frecuencia de resonancia del litio metálico bulk.

Los espectros de la figura 5.7 correspondientes a las celdas con 5 ciclos o más, exhiben contribuciones de microestructuras tanto en el CE como en el WE. En estos casos, al ser ciclos completos, el electrodo CE es el que termina en litiación. Esto quiere decir que a pesar de haber terminado en delitiación, las microestructuras que muestra el WE son aquellas acumuladas durante todo el ciclado, evidenciando que las microestructuras formadas no son necesariamente consumidas durante la delitiación. Esto es consistente con la característica de la curva de potencial de la figura 5.6 propia de la litiación/delitiación inhomogénea [113]. Se observa además que, al aumentar el número de ciclos, se incrementa la contribución de microestructuras. Para $N = 100$ ciclos, se observa que la amplitud del pico de microestructuras supera a la del litio bulk, provocando que haya un corrimiento aparente del espectro hacia frecuencias mayores.

¹Se tiene en cuenta la superficie superior e inferior del electrodo. Es por esto que se incluye el factor 2 en el cálculo del volumen.

5.2.2. Protección con nanopartículas de SiO₂

Entre los métodos de protección de ánodos de litio metálico se encuentra el agregado de aditivos en el electrolito [118, 119]. Una de las ventajas de este tipo de modificaciones es la facilidad del escalado a nivel industrial, a diferencia de las modificaciones que requieren de un tratamiento sobre la superficie del ánodo. En esta sección se propone el agregado de nanopartículas de SiO₂ en el electrolito como método de protección. Trabajos recientes plantean el uso de SiO₂ como agente protector de litio. Pathak y colaboradores sintetizan una capa protectora de grafito y SiO₂ sobre la superficie del ánodo, mejorando la retención de capacidad y alargando la vida útil [120]. Lee y coautores, añaden nanopartículas de SiO₂ (7 nm) al electrolito logrando una morfología compacta en la deposición de litio, lo que conlleva a una mayor estabilidad al ciclado de la celda [121]. El mecanismo propuesto por los autores consiste en la creación de una red de percolación en los alrededores de las nanopartículas de SiO₂ que conlleva a un aumento del número de transporte de los iones t_{Li^+} . Esto se debe a que los aniones PF_6^- son adsorbidos en las nanopartículas, favoreciendo a la disociación de la sal y aumentando la difusividad del Li^+ . A diferencia de Lee y coautores, que utilizaron como $LiPF_6$ en EC:EMC, en esta sección utilizamos LiTFSI 1 M $LiNO_3$ 0,25 M en DOL:DME 1:1. Este electrolito, tanto por el solvente basado en éteres como por el aditivo de $LiNO_3$, presenta mejor rendimiento que el $LiPF_6$ al trabajar con litio metálico, lo cual está asociado a formación de microestructuras más densas y dendritas de menor tamaño [113, 122]. Este trabajo fue realizado en colaboración con la Dra. Belén Suárez y el Dr. Manuel Otero, integrantes del Laboratorio de Energías Sustentables y el Instituto de Física Enrique Gaviola IFEG-CONICET.

Para estudiar el efecto de la protección de las nanopartículas de SiO₂, se realizaron ciclados galvanostáticos de celdas modificadas y sin modificar, y se estudiaron los espectros de RMN litio metálico para observar si existen diferencias en la deposición de litio. El electrolito modificado consiste en una suspensión de nanopartículas de SiO₂ (Sigma-Aldrich) con una concentración de 6 mg/mL en el electrolito antes mencionado. Las celdas utilizadas consistieron en celdas simétricas Li/Li con electrodos de 12 mm, con 60 μ L del electrolito correspondiente, utilizando un separador Celgard 2325. Las celdas con electrolito sin modificar las denominamos "control", mientras que aquellas que contienen electrolito con nanopartículas las denominamos "SiO₂". Las celdas fueron sometidas a ciclados galvanostáticos a diferentes densidades de corrientes, manteniendo fija la capacidad en $Q = 2$ mAh/cm² y con el mismo número de ciclos, siendo 51 lititaciones y 50 delititaciones del electrodo de trabajo (WE). Al finalizar el ciclado las celdas fueron desarmadas, los electrodos fueron cortados con un tamaño de ~ 3 mm \times 12 mm y colocados en el portamuestras para realizar medidas de RMN *ex-situ*.

La figura 5.8 muestra los ciclados galvanostáticos de las celdas con densidad de corriente $j = 0,5, 4$ y 8 mA/cm². Las celdas cicladas a $0,5$ mA/cm² muestran buena estabilidad, tanto en la muestra control como en la modificada. Al incrementar la densidad de corriente a 4 mA/cm², se observa una clara diferencia en la estabilidad del ciclado a favor de la muestra con SiO₂. La tendencia se invierte al duplicar la densidad de corriente a 8 mA/cm², siendo la muestra de control la que exhibe un ciclado más estable, indicando que el aditivo no fue efectivo.

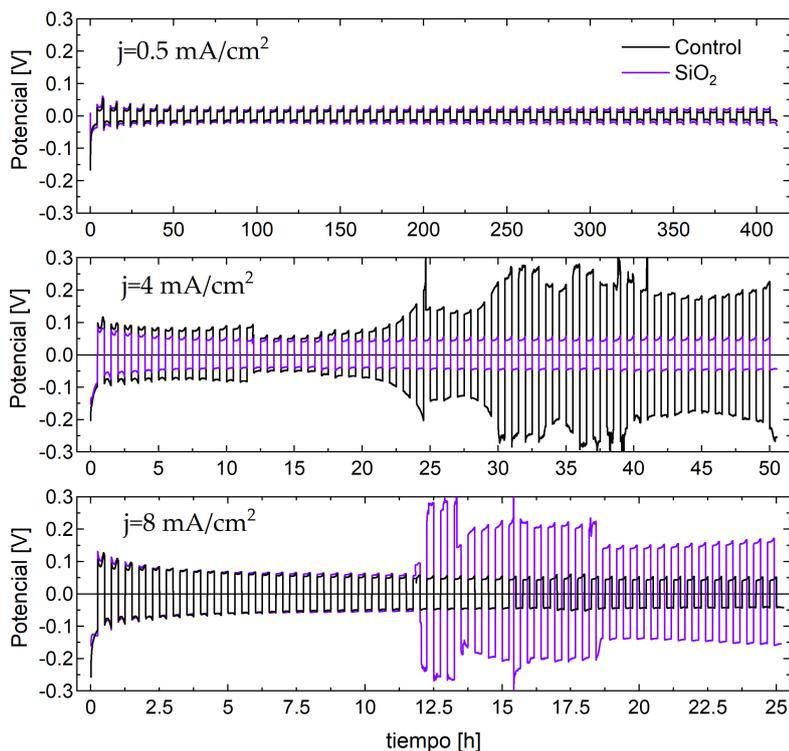


FIGURA 5.8: Potencial en función del tiempo para un ciclado galvanostático a distintas densidades de corrientes, de arriba hacia abajo $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ y $j = 8 \text{ mA/cm}^2$.

La figura 5.9 muestra los espectros de los electrodos WE y CE de cada celda. En todos los casos, los espectros fueron normalizados a la frecuencia del bulk, esto es, se dividió por el valor de la señal en $\sim 246 \text{ ppm}$. Para $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ se observan claras diferencias entre WE y CE, mientras que las muestras control y SiO_2 son muy similares. En el caso del CE se observa claramente las contribuciones del pico de microestructuras ($\sim 260 \text{ ppm}$). En el caso del WE, se observa un corrimiento del máximo hacia mayores ppm, junto con un ensanchamiento en la línea. Esto indica que existen contribuciones a mayores frecuencias asociadas a microestructuras. Estas diferencias entre WE y CE pueden atribuirse a que el WE termina en litiación, por lo cual la geometría de las deposiciones es distinta a la del CE, que son las deposiciones acumuladas durante los 50 ciclos. En el caso de $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ las diferencias entre control y SiO_2 se hacen notorias. La muestra sin protección posee una marcada presencia de frecuencias asociadas a microestructuras, mientras que en la muestra protegida se observa menor formación de estas. Esto se observa tanto en WE como en CE. A mayores densidades de corriente, $j = 8 \text{ mA/cm}^2$, la presencia de microestructuras no es tan notoria en el espectro como en el caso anterior. En este caso, el CE de las muestras control y SiO_2 muestra formas de línea similares, mientras que en el WE, se observa un ligero ensanchamiento en la muestra SiO_2 . En los casos de las menores densidades, los espectros se corresponden claramente con las medidas electroquímicas: ciclados similares dan espectros similares. En el caso de la muestra con mayor corriente, donde la protección con el aditivo de SiO_2 no fue efectivo, los espectros son similares.

Los resultados de esta sección indican que es posible utilizar la técnica para la detección de microestructuras y para demostrar el efecto de SiO_2 en la supresión o disminución de las mismas.

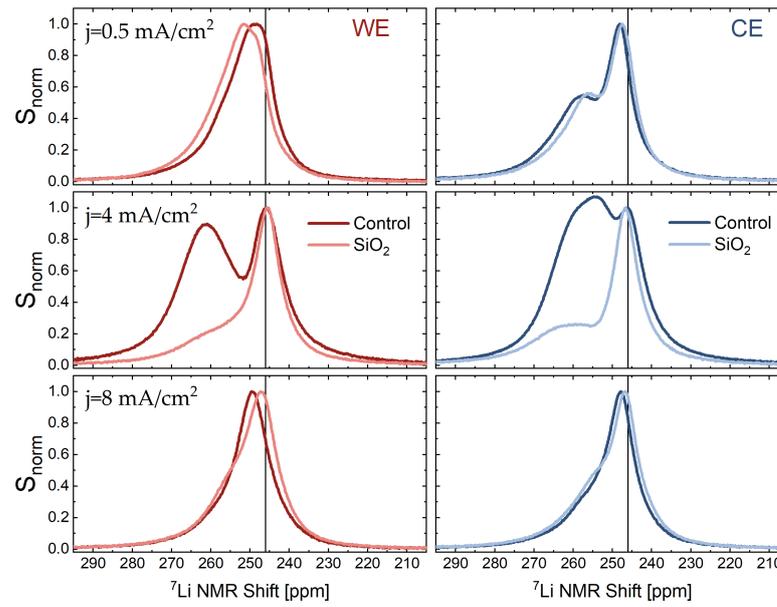


FIGURA 5.9: Espectros de los electrodos de trabajo (WE) en rojo, y de control (CE) en azul, de cada celda ciclada a distinta densidad de corriente.

5.3. Simulaciones

La forma de línea del espectro de RMN de litio metálico depende de las características macroscópicas del campo magnético. En la sección 5.1, se vio la dependencia del campo en el metal con el ángulo que forma la superficie con el campo externo para un caso ideal. Sin embargo, en una muestra finita, no es posible realizar un cálculo exacto, sobre todo en geometrías tan complejas como lo son las microestructuras de litio. En este capítulo se presenta un modelo de simulaciones que permite obtener el espectro a partir de la distribución de susceptibilidad magnética. Con cálculos es posible no sólo obtener los espectros, sino también visualizar las perturbaciones de campo en las distintas regiones. Además, el código es adaptable para la implementación de cualquier secuencia de pulsos.

5.3.1. Conceptos

La presencia un material en un campo magnético externo, produce una perturbación del mismo. El campo externo (\vec{B}_0) produce una magnetización en el objeto, la cual genera un campo \vec{b}_{obj} que llamamos perturbación del campo magnético:

$$\vec{B}(\vec{x}) = \vec{B}_0 + \vec{b}_{\text{obj}}(\vec{x}) \quad (5.6)$$

La magnitud y las características espaciales de dicha perturbación dependen tanto de la susceptibilidad magnética (χ) del material como de la forma del objeto. Desde el punto de vista de la RMN, esto conlleva a un cambio en la frecuencia de resonancia en las regiones en que $\vec{B}(\vec{x}) \neq \vec{B}_0$, dando lugar a una distribución de frecuencias en el espectro. Si bien las perturbaciones involucran la aparición de componentes perpendiculares al campo externo, estas no contribuyen a la frecuencia de resonancia, por lo que nos basta con caracterizar sólo la componente paralela a \vec{B}_0 , es decir $B_z(\vec{x})$. La perturbación del campo $B_z(\vec{x})$ puede ser calculada analíticamente sólo en situaciones de extremada simetría, como planos infinitos, cilindros infinitos, o esferas. En el caso de objetos reales es necesario recurrir a métodos numéricos. Salomir y colaboradores, propusieron un método con un enfoque de perturbaciones de primer orden a las ecuaciones magnetostáticas de Maxwell, combinado con la técnica de transformada de Fourier para resolver dichas ecuaciones en derivadas parciales [37]. A continuación se describe brevemente el desarrollo y las aproximaciones realizadas por los autores mencionados.

El desarrollo consiste en plantear las ecuaciones magnetostáticas de Maxwell para un objeto de forma arbitraria en presencia de un campo $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$. Dado que no existen corrientes libres, la ecuación $\nabla \times \vec{H} = 0$ indica que existe un potencial magnético Φ tal que $\vec{H} = -\nabla\Phi$, donde:

$$-\nabla\Phi = \vec{H} = H_0 \hat{z} + \vec{h}_{\text{obj}} \quad (5.7)$$

Luego, aplicando la ley de Gauss para el campo magnético se obtiene una ecuación diferencial para Φ :

$$\nabla \cdot \vec{B} = \nabla \cdot [\mu_0(1 + \chi)\vec{H}] = -\nabla \cdot [\mu_0(1 + \chi)\nabla\Phi] = 0. \quad (5.8)$$

Notemos que χ es una función espacial $\chi = \chi(\vec{x})$ que vale 0 fuera del objeto y χ_{obj} dentro del mismo. Siguiendo la regla del producto para el gradiente obtenemos:

$$\nabla\chi \cdot \nabla\Phi + (1 + \chi) \cdot \nabla^2\Phi = 0. \quad (5.9)$$

El potencial magnético puede ser separado en dos contribuciones, la del campo externo aplicado y la del campo que genera el objeto, de acuerdo con la ecuación 5.8:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_{\text{obj}} = -H_0 z + \Phi_{\text{obj}}. \quad (5.10)$$

El siguiente paso consiste en aplicar esta definición en la ecuación 5.9. Como la susceptibilidad de nuestras muestras es del orden de $\chi \sim 10^{-5}$, el campo generado por el objeto también cumplirá $h_{\text{obj}}/H_0 \sim 10^{-5}$, por lo cual los términos cruzados $\chi h_{\text{obj}}/H_0$ o cuadráticos χ^2 que aparecen en el desarrollo pueden ser despreciados. Obtenemos así la ecuación:

$$\nabla^2 \Phi_{\text{obj}} = -H_0 \frac{\partial \chi}{\partial z}. \quad (5.11)$$

En este punto, la transformada de Fourier resulta de utilidad para reescribir esta ecuación de una forma capaz de ser implementada computacionalmente. Aplicando la transformada en cada miembro de la ecuación 5.11 y utilizando la definición de Φ_{obj} , obtenemos finalmente una expresión para la perturbación del campo magnético en función de la distribución espacial de susceptibilidad magnética:

$$h_{\text{obj},z} = -H_0 FT^{-1} \left[\frac{k_z^2}{k^2} FT[\chi] \right], \quad (5.12)$$

donde $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ es la distancia del origen a un punto en el espacio recíproco.

La expresión obtenida representa la perturbación macroscópica del campo magnético. Sin embargo, los núcleos presentes en la muestra sienten un campo que es proporcional al campo macroscópico, pero también depende de otros factores. Uno de ellos consiste en desapantallamiento producido por la deslocalización de los electrones en la banda de conducción, conocido como corrimiento de Knight, K . Por otro lado, se asume que el núcleo se encuentra en una "esfera de Lorentz", que consiste en un volumen esférico alrededor del núcleo por fuera del cual se considera que el material es continuo y con una magnetización uniforme. Esto produce una contribución que depende de la susceptibilidad magnética χ [123, 124]. La relación entre el campo que perciben los núcleos y el campo macroscópico es [37]:

$$\vec{B}_{\text{nuc}} = \left(1 + K - \frac{2}{3}\chi \right) \vec{B}_{\text{mac}} = \left(1 + K - \frac{2}{3}\chi \right) \mu_0(1 + \chi)(\vec{H}_0 + \vec{h}_{\text{obj}}), \quad (5.13)$$

cuya componente z queda

$$B_{\text{nuc},z} = \mu_0 H_0 \left(1 + K + \frac{1}{3} \right) + h_{\text{obj},z} \quad (5.14)$$

Reemplazando la ecuación 5.12 en 5.14 obtenemos finalmente la expresión para el campo que siente un núcleo de un material de susceptibilidad χ al someterse a un campo externo \vec{B}_0 :

$$B_{\text{nuc},z} = B_0 \left(1 + K + FT^{-1} \left[\left(\frac{1}{3} - \frac{k_z^2}{k^2} \right) FT[\chi] \right] \right). \quad (5.15)$$

El corrimiento en frecuencia que se observa en el espectro para un núcleo en la posición \vec{x} , está dado por:

$$\delta(\vec{x}) = \frac{B_{\text{nuc},z}(\vec{x}) - B_0}{B_0} = \frac{\omega(\vec{x}) - \omega_0}{\omega_0} = K + \eta(\vec{x}), \quad (5.16)$$

donde

$$\eta = FT^{-1} \left[\left(\frac{1}{3} - \frac{k_z^2}{k^2} \right) FT[\chi] \right]. \quad (5.17)$$

El parámetro η es el corrimiento en frecuencia producido por efectos de susceptibilidad magnética. Notemos que, como todas las muestras son de litio metálico, el corrimiento de Knight es una constante $K \sim 250$ ppm. Esto implica que el parámetro η caracteriza completamente el sistema, ya que permite calcular el corrimiento en frecuencia de las microestructuras con respecto al litio bulk.

Cálculo computacional para el estudio de microestructuras

Las simulaciones fueron llevadas a cabo mediante un código en Python 3.6 [125], basado en programación orientada a objetos. En esta sección se ilustrarán los pasos que lleva a cabo el código para la simulación de espectros de RMN en microestructuras. La figura 5.10 muestra los tres pasos principales de la simulación. El primer paso consiste en la creación de la geometría de las microestructuras, es decir, la distribución espacial de susceptibilidad magnética $\chi(\vec{x})$. Para esto, se realizó una discretización en la cual todas las variables espaciales son matrices cuyos elementos corresponden a un punto \vec{x} en el espacio. La segunda etapa es el cálculo de las variables necesarias para la creación del espectro. Por un lado, se calcula la perturbación de campo magnético $\eta(\vec{x})$, ya que indica la frecuencia de resonancia en el punto \vec{x} . Por otro lado, debido al decaimiento exponencial del campo de radiofrecuencia B_1 dentro del metal, es necesario conocer la profundidad $r(\vec{x})$ en cada punto. El paso final, consiste en la creación del espectro de RMN, sumando las contribuciones de cada frecuencia.



FIGURA 5.10: Esquema del procedimiento de simulación.

Creación de Geometría

Para representar la muestra y realizar los cálculos presentados en la sección anterior, se realizó una discretización del espacio, en lo que llamamos *voxels*. Un *voxel* consiste en un elemento de volumen cúbico, de lado a , cuyo centro se encuentra en la posición \vec{x} . De esta manera, el espacio queda representado por una matriz 3D, donde cada elemento (i, j, k) está asociado a una coordenada (x, y, z) . El espacio total simulado es llamado FOV, por la sigla en inglés *Field Of View*, término comúnmente utilizado en las Imágenes por Resonancia Magnética para referirse al espacio representado por la imagen. El volumen total del FOV está dado por $N_x \times N_y \times N_z \times a^3$, donde N_{x_i} es el número de *voxels* en la dirección x_i . De esta manera, cualquier variable f que sea función del espacio \vec{x} , es decir $f(\vec{x})$, queda representada por una matriz \mathbf{F} de $N_x \times N_y \times N_z$ elementos.

A modo de ejemplo, podemos tomar la función “forma del objeto” $O(\vec{x})$, que es una variable espacial que vale 0 fuera del objeto y 1 dentro del mismo. Su versión discreta, \mathbf{O} , es una matriz:

$$\mathbf{O}_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{si } i, j, k \text{ corresponden a coordenadas } x, y, z \text{ dentro del objeto} \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases} \quad (5.18)$$

En la figura 5.11 se muestra la discretización de un objeto arbitrario en 2D. En la figura 5.11a, se muestra el objeto a discretizar, mientras que en la figura 5.11b, se muestra la matriz que representa al objeto. Existe un error inherente a la representación discreta del objeto, el cual se minimiza al aumentar el número de *voxels*.

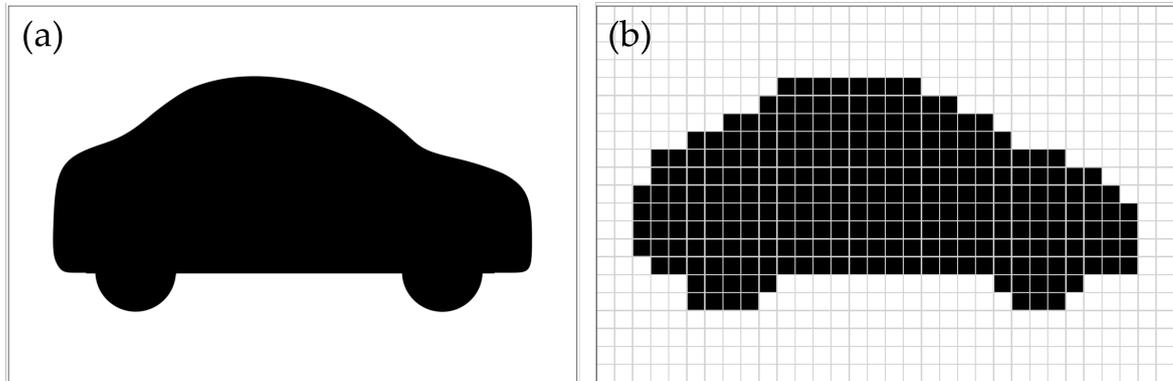


FIGURA 5.11: Discretización de un objeto arbitrario 2D. (a) objeto (b) discretización del mismo.

La distribución de susceptibilidad magnética, al igual que cualquier magnitud física que sea función del espacio, es representada por una matriz $N_x \times N_y \times N_z$. Como las muestras que simulamos son de litio metálico, la susceptibilidad magnética es uniforme dentro del objeto, por lo que la matriz resulta [126]:

$$\chi_{ijk} = \begin{cases} \chi^{\text{Li}} = 24,1 \times 10^{-6} & \text{si } i, j, k \text{ está en el objeto} \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases} \quad (5.19)$$

Cálculo de Campo Magnético

Las variables necesarias para la determinación del espectro son la perturbación de campo magnético $\eta(\vec{x})$ y la profundidad de cada punto de la muestra $r(\vec{x})$. Las versiones discretizadas de estas variables son las matrices η y r . A continuación se detalla el método de cálculo de cada matriz.

La influencia de la perturbación del campo magnético sobre el núcleo se calcula mediante la ecuación 5.17. Este método basado en transformada de Fourier, tiene la ventaja de ser más rápido que otros métodos como diferencias finitas o métodos de función de Green, gracias a la implementación de la Transformada Rápida de Fourier, FFT por su sigla en inglés [37]. Sin embargo, el hecho de utilizar FFT tiene un problema inherente, conocido como solapamiento o *aliasing*, que introduce réplicas de la solución debido a un sub-muestreo de frecuencias espaciales. Bouwman y colaboradores [127], desarrollaron un método para calcular las transformadas de la ecuación 5.17 eliminando el efecto de aliasing, el cual fue implementado en Matlab y cuyo código fue publicado [128]². En el presente trabajo, el código publicado por Bouwman fue traducido a Python 3.6 para aprovechar las ventajas de la programación orientada a objetos. El código consiste en una función que toma la matriz de distribución de susceptibilidad magnética $\chi(N_x \times N_y \times N_z)$, y devuelve una matriz $\eta(N_x \times N_y \times N_z)$ con el valor de η en cada posición. De esta manera, la perturbación resultante queda discretizada en el espacio de la muestra, siendo η la frecuencia de cada

²<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/37278-forward-field-shift-calculation-for-mri>.

voxel.

Para obtener la matriz de profundidades r se recurrió a la operación “erosión” de la teoría de procesamiento de imágenes morfológico [129]. Este proceso permite quitar de a una las capas de la superficie, y así definir la variable r en cada *voxel* dependiendo de la profundidad en el material. La erosión consiste en quitar la capa superficial del objeto O , por lo tanto, la capa erosionada C_1 se obtiene restando la erosión a la matriz original. En la figura 5.12 se muestra la obtención de la primera capa superficial; la matriz de la primera erosión está compuesta por los *voxels* negros, mientras que los *voxels* grises son los eliminados por la erosión.

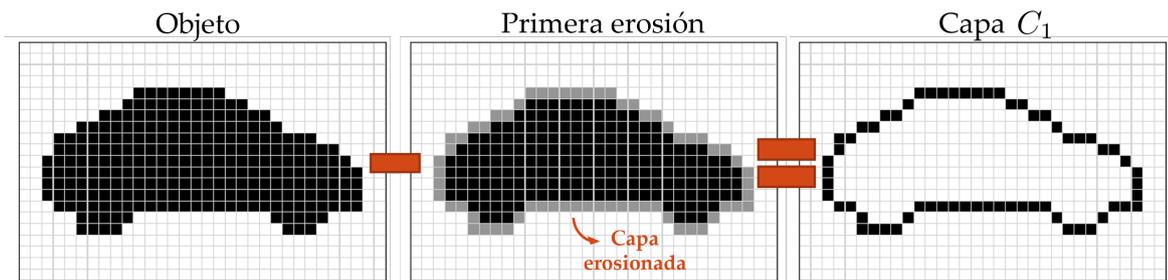


FIGURA 5.12: Obtención de la primera capa superficial por proceso de erosión.

Luego de n iteraciones de este proceso, se obtiene la n – ésima capa C_n . La profundidad de dicha capa en el objeto es $r = (n - 1/2)a$. La matriz r estará dada por la sumatoria de todas las capas con sus valores de r :

$$r = \sum_n C_n (n - \frac{1}{2})a. \quad (5.20)$$

La figura 5.13 ilustra el proceso de creación de la matriz de profundidad r . Se muestran las primeras 4 capas obtenidas mediante erosiones sucesivas del objeto modelo. Además, se muestra la matriz r donde cada color representa un valor distinto de profundidad.

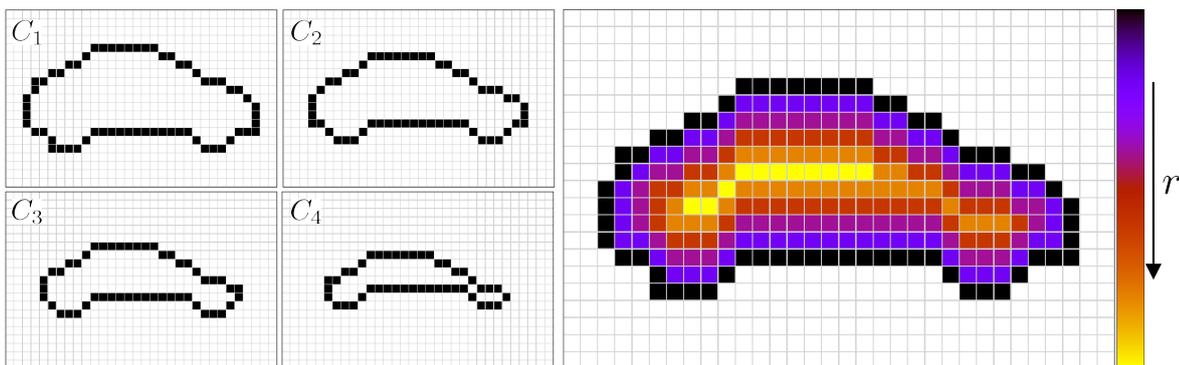


FIGURA 5.13: A izquierda las primeras capas obtenidas por erosiones sucesivas. A derecha el objeto 2D con sus capas en mapa de colores según la profundidad.

Espectro de RMN

La creación del espectro consiste en crear una señal de RMN, es decir, una FID (ver capítulo 2) para cada *voxel*, luego hacer la sumatoria para obtener una señal total y finalmente aplicar la transformada de Fourier para obtener el espectro. Si asumimos que en cada *voxel* todos los núcleos tienen la misma frecuencia y todos los *voxels* tienen la misma densidad de núcleos, la señal de RMN total en nuestro modelo discretizado, es la suma de las contribuciones de todos los *voxels*:

$$F(t) = \sum_{\alpha} f_{\alpha}(t),$$

donde α representa los índices de *voxel* ijk , y $f_{\alpha}(t)$ es la señal del *voxel*. La señal de cada *voxel* se caracteriza por la frecuencia del mismo, y tiene la forma:

$$f_{\alpha}(t) = \exp(i\Omega_{\alpha}t - t/T_2^*), \quad (5.21)$$

donde T_2^* es el tiempo característico de decaimiento de la señal debido a inhomogeneidades del campo ³, y Ω_{α} es la frecuencia de cada *voxel*, relativa a algún valor de referencia. Por ejemplo, podemos definir el valor de referencia como $\omega_{\text{ref}} = \omega_0 - K\omega_0$, de manera que al utilizar la ecuación 5.16, la frecuencia queda:

$$\Omega = \omega - \omega_{\text{ref}} = \omega - (\omega_0 - K\omega_0) = \omega_0\eta(\vec{x}). \quad (5.22)$$

Es decir, la señal de cada *voxel* sólo depende de la perturbación del campo magnético. Como la perturbación η es una variable que depende de las coordenadas espaciales \vec{x} , esta se representa en forma discretizada como una matriz $\boldsymbol{\eta}(N_x \times N_y \times N_z)$. De este modo, la frecuencia del *voxel* es

$$\Omega_{\alpha} = \omega_0\boldsymbol{\eta}_{\alpha}. \quad (5.23)$$

Por otro lado, no todos los *voxels* contribuyen de la misma manera a la señal total, por lo que es necesario realizar una suma pesada:

$$F(t) = \sum_{\alpha} w_{\alpha} f_{\alpha}(t).$$

Los pesos w_{α} con los que contribuye cada *voxel*, están determinados por el valor del campo de radiofrecuencia B_1 . Esto se debe a que la amplitud B_1 del pulso determina el ángulo que rota la magnetización, haciendo que la cantidad de señal dependa de la amplitud de dicho campo. Como se describió en la sección 5.1, al someter un metal a un campo de radiofrecuencia, B_1 , la amplitud y la fase del mismo dependen de la profundidad en el material [114]. Por lo tanto, la dependencia de w_{α} con B_1 , se traduce en una dependencia con la profundidad r , por esta razón es necesaria la matriz $\mathbf{r}(N_x \times N_y \times N_z)$ para la determinación del espectro. Por último, la señal depende de la secuencia de pulsos utilizada. Es claro que los pesos w_{α} dependen de la secuencia, ya que los mismos están fuertemente influenciados por el B_1 del *voxel*. Además, podrían depender de la frecuencia, por ejemplo, si se aplican pulsos selectivos. La señal total entonces, depende de las matrices $\boldsymbol{\eta}$ y \mathbf{r} de la forma

$$F(t) = \sum_{\alpha} w_{\alpha}^{\text{sec}}(\mathbf{r}_{\alpha}, \boldsymbol{\eta}_{\alpha}) f_{\alpha}(\boldsymbol{\eta}_{\alpha}, t), \quad (5.24)$$

³Asumimos que es el mismo T_2^* para todos los *voxels*.

Donde w_α^{sec} son los pesos de cada *voxel* asociados a una secuencia de pulsos en particular. Cabe destacar que los pesos son números complejos, por lo cual pueden afectar no sólo a la intensidad sino también a la fase de cada *voxel*.

5.3.2. Análisis de errores

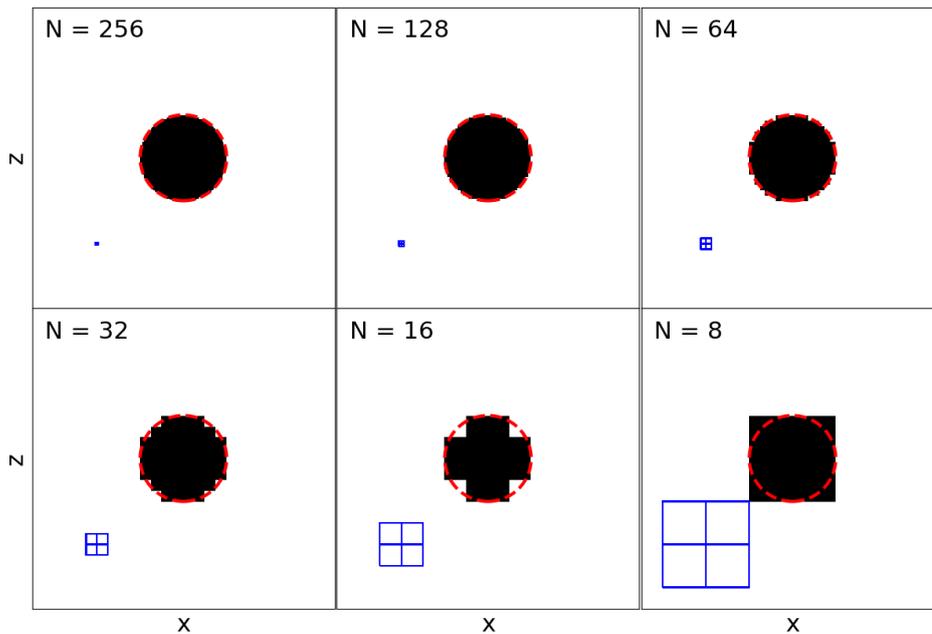


FIGURA 5.14: Esferas discretizadas con distintos FOV, representados por matrices de tamaño $N \times N \times N$.

Existen dos fuentes de error para los cálculos realizados. En primer lugar, tenemos el error inherente al algoritmo, propio del modelo y las aproximaciones utilizadas para resolver las ecuaciones. Por otro lado, tenemos el error que se genera en la discretización de las variables espaciales, en *voxels* de tamaño finito. Para estudiar estos últimos, comparamos el cálculo numérico de perturbación del campo con la solución exacta de una esfera de radio r_{esfera} y susceptibilidad magnética $\chi = 24,1 \times 10^{-6}$, en un campo externo $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$. Además, se utilizaron distintos tamaños de *voxel* para estudiar el efecto de la discretización. La figura 5.14 muestra las esferas con distintas discretizaciones, cuyos espacios (FOV) fueron representados con matrices $N \times N \times N$ con $N = 256, 128, 64, 32, 16$ y 8 . Para representar el diámetro de la esfera es necesario utilizar 64, 32, 16, 8, 4 y 2 *voxels* en cada caso. Para $N \leq 16$, el diámetro de la esfera se alcanza utilizando 4 *voxels* o menos, por lo que se pierde la característica esférica del objeto. Junto con las esferas discretizadas se muestran 4 *voxels* delineados en color azul, donde se pueden dimensionar las distintas resoluciones.

La perturbación de la componente z del campo macroscópico, asumiendo que la esfera está en vacío ($\chi_{\text{vacío}} = 0$) está dada por:

$$\frac{B_{\text{mac},z} - B_0}{B_0} = \begin{cases} (1/3)\chi r_{\text{esfera}}^3 (2z^2 - y^2 - x^2)/(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2} & \text{fuera de la esfera} \\ (2/3)\chi & \text{dentro de la esfera} \end{cases} \quad (5.25)$$

O bien, utilizando la ecuación 5.13, e ignorando el corrimiento Knight:

$$\eta = \frac{B_{\text{nuc},z} - B_0}{B_0} = \begin{cases} (1/3)\chi r_{\text{esfera}}^3 (2z^2 - y^2 - x^2)/(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2} & \text{fuera de la esfera} \\ 0 & \text{dentro de la esfera} \end{cases} \quad (5.26)$$

La figura 5.15 muestra el resultado de η calculado con el modelo de Salomir. En línea punteada se muestra el contorno de la esfera. Para todos los valores de N , se observa cualitativamente el mismo comportamiento. De acuerdo a la solución exacta 5.26, en el interior de la esfera debe observarse un valor constante $\eta = 0$, sin embargo a medida que N decrece, aparecen valores no nulos dentro de la esfera.

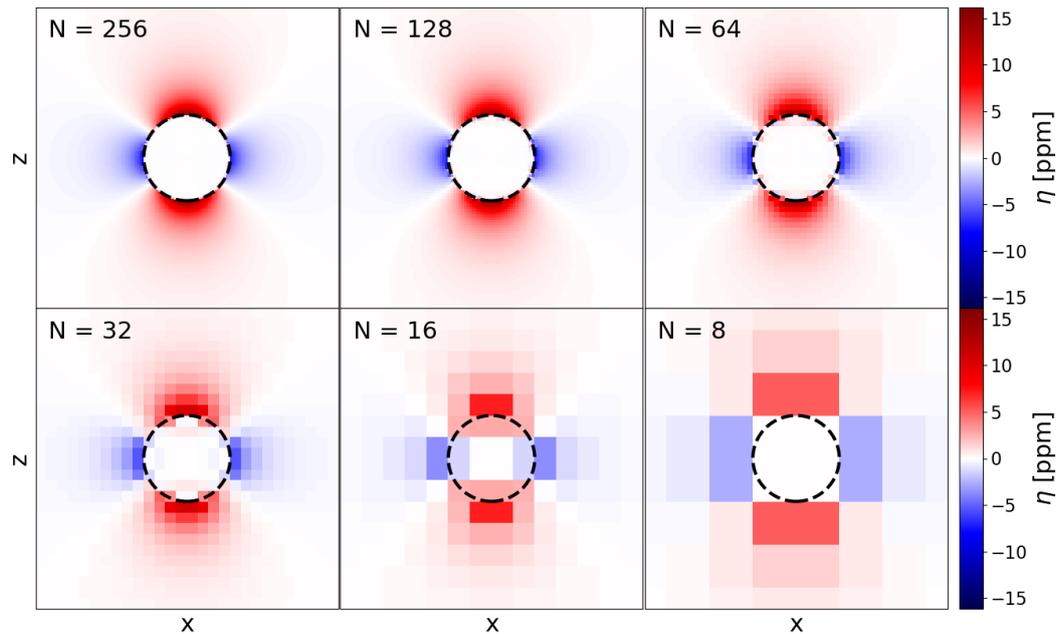


FIGURA 5.15: Resultado de la perturbación de campo magnético η debido a la esfera en los distintos tamaños de FOV.

La figura 5.16 muestra la comparación entre la solución exacta y la numérica en función de z , a lo largo de una línea vertical en la dirección \hat{z} que pasa por el centro de la esfera. En color gris se indica la región del interior de la esfera. Se observa un buen acuerdo de la simulación respecto a la solución exacta, incluso cuando el espacio está sub-muestreado, es decir, con pocos *voxels*. En todos los casos, se observa que la mayor desviación del modelo respecto a la solución exacta se encuentra en las cercanías del borde de la esfera. Este error persiste, pero en menor medida, incluso cuando se aumenta la resolución utilizando mayor

N , indicando que el salto en el borde es el error propio del modelo utilizado. El error en los bordes puede visualizarse en la figura 5.17, donde se grafica el error $|B_{\text{mac},z}^{\text{numérico}} - B_{\text{mac},z}^{\text{exacto}}|/B_0$ en función de z . Para $N > 32$ se observan errores de 0,5 ppm en la superficie de la esfera, mientras que al disminuir N el error crece hasta alcanzar valores del orden de 2,5 ppm, como lo es para $N = 16$. En todos los casos se observa que el error decae drásticamente hacia el centro de la esfera. El gran error observado para $N = 16$ está más relacionado a un error de discretización que al algoritmo, ya que, como se muestra en la figura 5.14, el objeto no tiene forma esférica. El error de discretización domina cuando se utiliza menor cantidad de *voxels*.

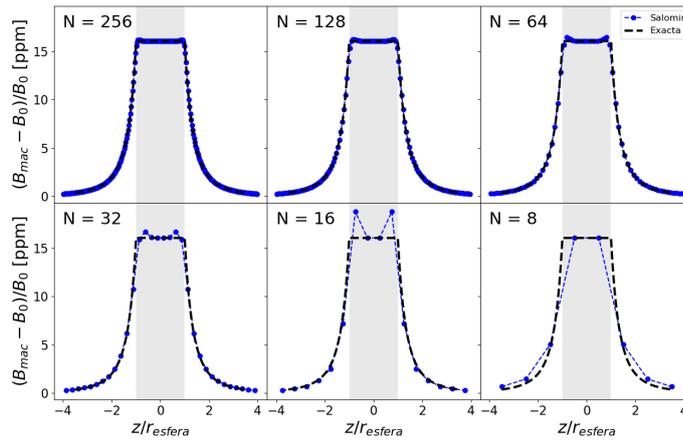


FIGURA 5.16: Comparación entre la solución exacta (en línea punteada) y la numérica (puntos azules) en función de z a lo largo del centro de la esfera, para distintos tamaños de FOV . En color gris se indica la región del interior de la esfera.

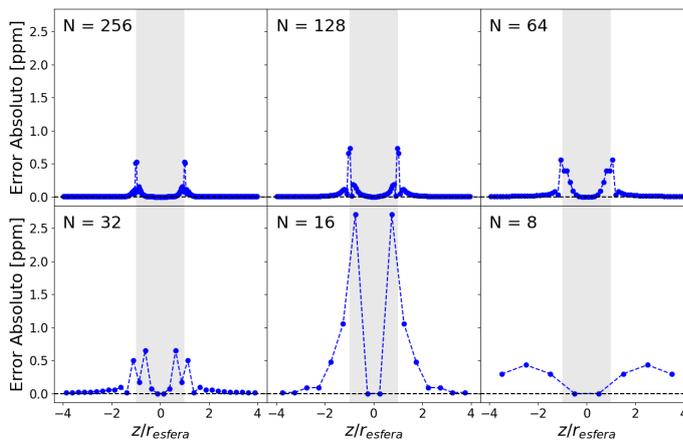


FIGURA 5.17: Error absoluto entre la solución numérica y la solución exacta en función de z . En color gris se indica la región del interior de la esfera.

Por otro lado, podemos analizar el error global en el interior de la esfera. En la figura 5.18 se muestran histogramas del error contabilizando todos los *voxels* que componen la esfera. A medida que se disminuye la resolución, menor es el porcentaje de *voxels* que se acercan con la solución exacta (en el rango de $-0,25 \text{ ppm} < (B_{\text{mac},z}^{\text{numérico}} - B_{\text{mac},z}^{\text{exacto}})/B_0 < 0,25 \text{ ppm}$). Se observa un cambio de régimen en los histogramas al pasar cierto valor de N . Para $N > 16$, el máximo se encuentra en el error 0, mientras que los errores se distribuyen simétricamente y con menores porcentajes. Esto coincide con el acuerdo entre modelo y solución exacta observado en el interior de la esfera. Para $N \leq 16$, al haber poca cantidad de *voxels* y dominar el error de discretización, el histograma de errores es altamente dependiente del caso particular y de cómo se logra copiar la geometría del objeto con pocos *voxels*.

Debido a que las simulaciones implican muchas microestructuras en un mismo espacio, cada microestructura tendrá una baja cantidad de *voxels*. Es decir, la representación de las mismas se encuentra en situaciones como las de los gráficos inferiores de figura 5.18, por lo tanto podríamos tener algunas contribuciones con errores de $\pm 2 \text{ ppm}$. Estos errores son significativos en tanto que el rango total en el que se encuentran los espectros de litio metálicos es de $\sim 24 \text{ ppm}$. En este punto, entendemos que los resultados de las simulaciones son útiles para estudiar tendencias y lograr una mejor comprensión de los espectros experimentales, a pesar de no poseer un poder predictivo de precisión.

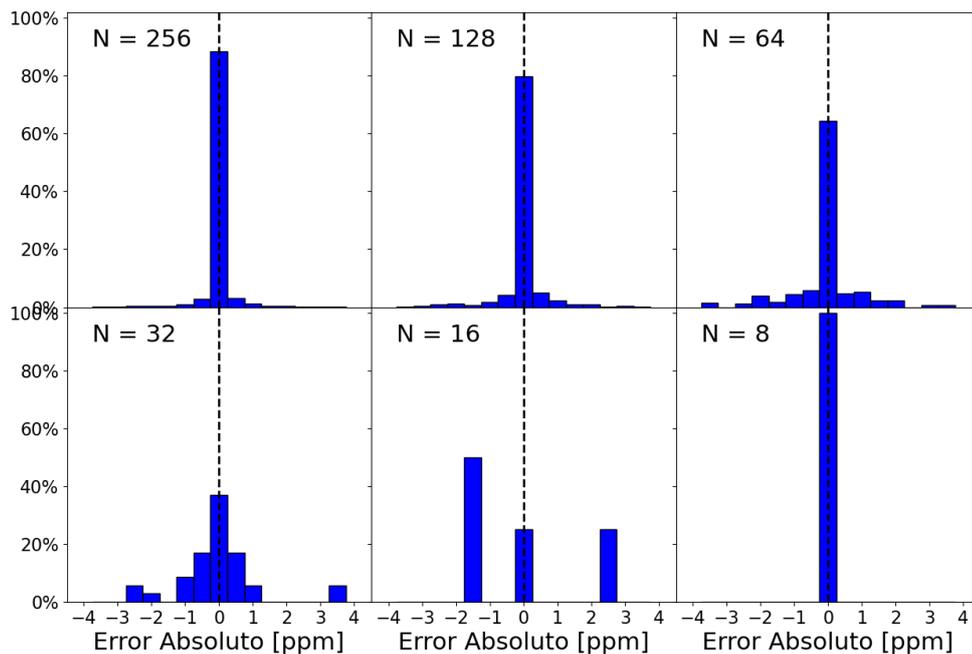


FIGURA 5.18: Histogramas del error absoluto contabilizando todos los *voxels* que componen la esfera.

5.3.3. Resultados

En esta sección se presentan diversos resultados obtenidos utilizando las simulaciones. Para visualizar las perturbaciones de campo, se simuló una lámina de litio metálico cuadrada de lado $l = 500 \mu\text{m}$ y espesor $e = 50 \mu\text{m}$ para varios ángulos respecto a \vec{B}_0 . La figura 5.19.a muestra un mapa de colores de la perturbación relativa de campo $(B_z - B_0)/B_0$ resultante de la simulación. Si bien en la figura no se delimitaron los bordes de la lámina, podemos identificarla claramente por la discontinuidad de B_z en la mayoría de los casos. Se observa que la perturbación crece a medida que se incrementa el ángulo, como se vio en la sección 5.1. Cuando la lámina está horizontal, con su vector normal formando un ángulo $\theta = 0^\circ$ respecto a \vec{B}_0 , la mayor perturbación de campo se encuentra en los bordes de la misma, mientras que en el centro las perturbaciones son mínimas. Para comparar estos resultados con los cálculos teóricos de la sección 5.1, se calculó la perturbación promedio en la región central de la lámina, en un radio de $20 \mu\text{m}$. La perturbación en función del ángulo se presenta en la figura 5.19.b, donde la línea punteada son los valores obtenidos para una lámina infinita y los puntos corresponden a la lámina finita simulada. Vemos que la tendencia de la simulación concuerda con el resultado teórico, sin embargo se observan diferencias debido a las perturbaciones del borde que aparecen por tratarse de un objeto finito.

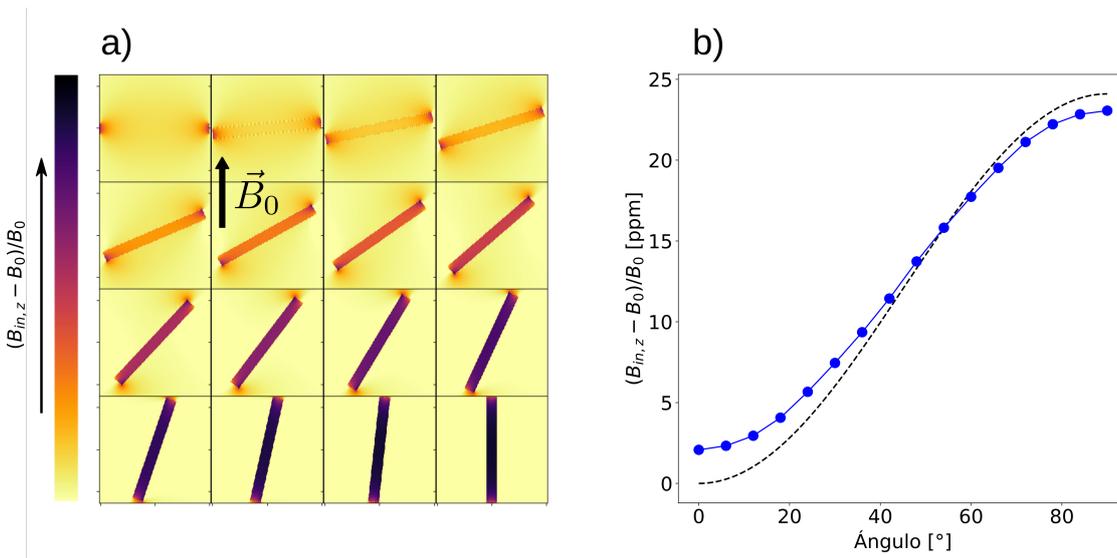


FIGURA 5.19: (a) Mapa de colores la perturbación relativa del campo según la inclinación de la muestra respecto a \vec{B}_0 . (b) Perturbación relativa promedio del campo en el centro de la lámina en función del ángulo. En línea punteada los valores obtenidos para la lámina infinita y en puntos azules los valores de la lámina finita simulada.

Para el cálculo anterior, se utilizó una discretización de $N_{x,y,z} = 256$ puntos en cada dirección, *voxels* de lado $a = 2 \mu\text{m}$, lo que resulta una longitud simulada $\text{FOV}_{x,y,z} = 0,512 \text{ mm}$. Representar longitudes como la de un electrodo típico, $\sim 12 \text{ mm}$, con este tamaño de voxel requiere utilizar $N \sim 6000$, haciendo que no sea posible representarlo con la memoria de una PC. Para lograr simular microestructuras con tamaño de *voxel* del orden de $1 \mu\text{m}$, se aprovechó la linealidad de la transformada de Fourier para aplicar un principio de superposición. Esto es, si escribimos la distribución de susceptibilidad como la suma de las microestructuras y del electrodo (bulk), $\chi(\vec{x}) = \chi_{\text{mic}} + \chi_{\text{bulk}}$, la expresión 5.17 nos dice que $\eta = \eta_{\text{mic}} + \eta_{\text{bulk}}$. Así, podemos simular las microestructuras en un volumen pequeño y sumarle el resultado

de los cálculos de η_{bulk} . La figura 5.20.a muestra un esquema de la situación planteada, donde el volumen simulado es una pequeña porción de electrodo. Se estudió el comportamiento de la función η para un electrodo de litio metálico que consiste en un disco de $R_e = 6$ mm y espesor $d = 0,71$ mm. En este caso no se utilizaron *voxels* cúbicos, sino que las dimensiones del voxel están dadas por $a_{x,y} = 100$ μm y $a_z = 15$ μm , para aumentar la resolución en z . La figura 5.20.b muestra los resultados de la simulación de η en función de z a lo largo de ejes que pasan por distintas posiciones radiales R , lo que denominamos perfiles. La discontinuidad observada se debe a la definición de η , la cual depende de $\chi(\vec{x})$. El perfil que pasa cerca del borde, $R = 5,8$ mm, varía más que el perfil que pasa por el centro, $R = 0$ mm, consecuencia de las perturbaciones en el borde. Los perfiles para los radios intermedios caen entre medio de los perfiles mostrados. De este resultado podemos obtener información del efecto que el electrodo tiene sobre la frecuencia de resonancia de las microestructuras, teniendo en cuenta que las mismas se posicionan en $z > 0$. Se observa que a medida que aumentan en altura, los perfiles producen en las microestructuras un corrimiento hacia menores frecuencias haciendo que su espectro se acerque al del bulk. El perfil a $R = 0$ mm tiene poca variación en función de z , en alturas del orden de $z \sim 100$ μm el perfil cae entre 1 y 2 ppm. Podemos aproximar entonces el perfil $R = 0$ con una función escalón tal que $\eta(z > 0) - \eta(z < 0) = \frac{2}{3}\chi$, lo cual proviene de las ecuaciones 5.13 y 5.16, asumiendo que los campos en el interior y el exterior son iguales. Notemos que mientras mayor es la altura, más error sistemático acumula esta suposición.

El estudio sistemático de los perfiles y el desarrollo de algunas de las geometrías que se muestran en esta sección se realizaron en colaboración con la Lic. Muriel Zampieri como parte de su trabajo especial de la Licenciatura en Física [130]

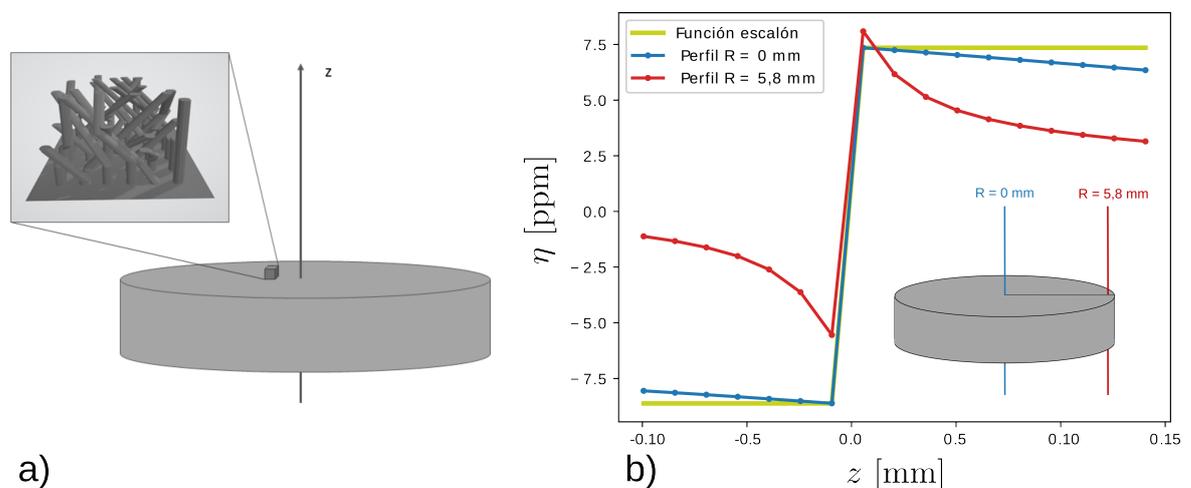


FIGURA 5.20: (a) Esquema de los diferentes volúmenes simulados correspondientes al electrodo y a las microestructuras. (b) Comportamiento de η en función de z según la posición radial del perfil utilizado.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones variando diversos parámetros geométricos de las microestructuras. En todos los casos se utilizó la superposición vertical para lograr una resolución de 1 μm , y se usó un perfil de función escalón para que el espectro dependa solamente del parámetro geométrico particular. Los parámetros observados en los espectros son la separación del pico de microestructuras, $\Delta\delta = \delta_{\text{mic}} - \delta_{\text{bulk}}$, y las amplitudes relativas de los picos $A_{\text{rel}} = A_{\text{mic}}/A_{\text{bulk}}$. Dichos parámetros se ilustran en la figura 5.21a. Estos parámetros determinan la posibilidad de separar la señal de microestructuras de la señal del bulk. Si $\Delta\delta$ es muy pequeño, los picos no se resuelven. Es decir,

no se pueden separar espectroscópicamente las contribuciones. En caso contrario, si $\Delta\delta$ es suficientemente grande para lograr picos separados, el pico de microestructuras sólo logra observarse si tiene suficiente señal, es decir, mientras mayor sea A_{rel} . El análisis en conjunto de estos parámetros permitirá sacar conclusiones que ayuden a interpretar los espectros experimentales. A diferencia de los datos experimentales, las contribuciones de las microestructuras y del bulk pueden ser obtenidas por separado en las simulaciones, lo que permite hacer el cálculo de $\Delta\delta$ y A_{rel} . Además, con las simulaciones es posible estudiar no sólo el espectro, sino también observar las características del campo magnético local alrededor de las microestructuras. Esta herramienta resulta de gran utilidad a la hora de interpretar los resultados.

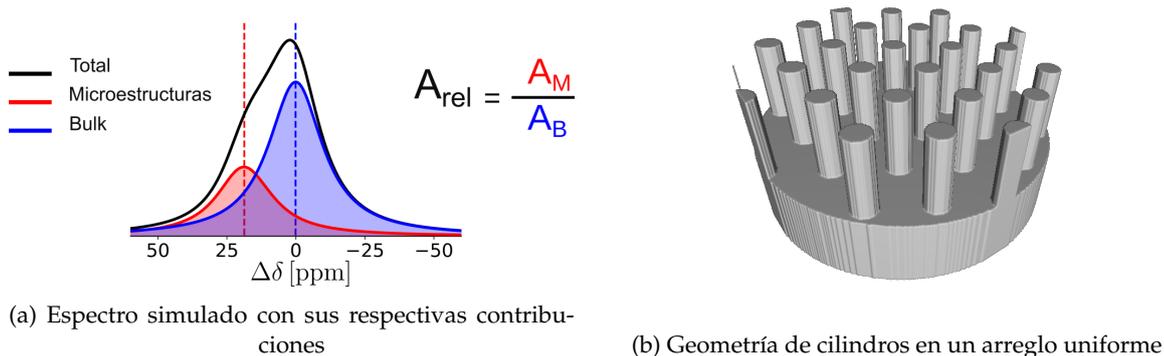


FIGURA 5.21

Como primera aproximación, las microestructuras fueron modeladas como cilindros que crecen perpendicularmente a la superficie de litio metálico. Los parámetros geométricos estudiados fueron la altura h , el radio R y la densidad ρ . Si bien esta configuración difiere de la geometría real, nos permite aislar el efecto que cada parámetro geométrico tiene sobre el espectro resultante. La densidad se definió como el cociente entre área cubierta por microestructuras y el área de la superficie de total. Para cilindros del mismo radio, variar la densidad es equivalente a variar la distancia entre los mismos. Para no tener contribuciones de diferentes distancias entre cilindros, se optó por un arreglo uniforme. Esto es, una red hexagonal en la que cada microestructura se encuentra equidistante a cada vecina. La figura 5.21b muestra una porción del volumen simulado, donde podemos observar el arreglo de microestructuras sobre una parte de bulk. Si bien la muestra simulada se extiende en una región mayor, la señal se extrae de una porción cilíndrica como la observada en la figura, para evitar efectos de borde.

Se realizaron simulaciones en las que se computan el corrimiento de los picos $\Delta\delta$ y la amplitud relativa A_{rel} y su variación según los parámetros h , R y ρ . En términos generales, se observa que al aumentar ρ , A_{rel} crece mientras que $\Delta\delta$ disminuye. Esto indica en los valores extremos de ρ es más difícil separar el pico de microestructuras. En las figuras 5.22.a y 5.22.b se muestran los corrimientos de los picos $\Delta\delta$ en función la densidad para las alturas $h = 16 \mu\text{m}$ y $64 \mu\text{m}$ respectivamente, utilizando distintos radios de microestructuras ($R = 1 - 60 \mu\text{m}$) representados por un color diferente. El hecho más llamativo se observa en el caso de las microestructuras más altas, en los cuales se observa una tendencia lineal de $\Delta\delta$, que es independiente del radio de los cilindros. En el caso de las de menor altura, la tendencia lineal ya no es tan marcada. Si bien para los menores valores de R la tendencia se mantiene lineal, para los mayores radios los valores de $\Delta\delta$ a densidades bajas disminuyen desviándose del comportamiento lineal. Esto se debe probablemente a que las tapas del cilindro aportan frecuencias más bajas que las paredes del mismo, por esta razón al disminuir la altura o aumentar el radio, aumenta la relación tapa/pared de los cilindros.

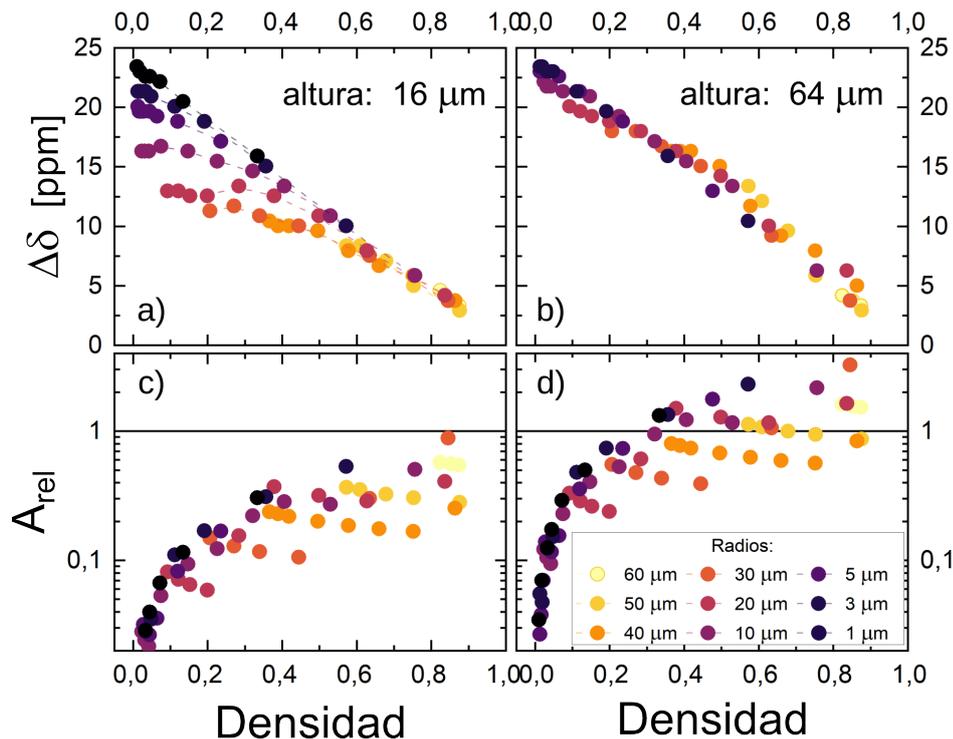


FIGURA 5.22: Corrimiento de picos $\Delta\delta$ y amplitud relativa A_{rel} en función de la densidad ρ para distintos valores de R y h . $\Delta\delta$ vs ρ : (a) $h = 16 \mu\text{m}$ y (b) $h = 64 \mu\text{m}$. A_{rel} vs ρ : (c) $h = 16 \mu\text{m}$ y (d) $h = 64 \mu\text{m}$.

Los resultados muestran que existen muchas situaciones en las que la resolución de los picos no es posible. Esto se debe a que no sólo se necesita tener una separación considerable de los picos, sino también que sus amplitudes sean comparables. Un ejemplo de esto es el caso de las microestructuras de $R = 1 \mu\text{m}$, en las que el corrimiento a bajas densidades ($\rho < 0,1$) es el mismo para ambas alturas, $\Delta\delta(\rho < 0,1) \sim 22 \text{ ppm}$ tanto para $16 \mu\text{m}$ como para $64 \mu\text{m}$. Sin embargo, ambos presentan baja amplitud relativa, lo cual dificulta la observación del pico en el espectro, ya que $A_{\text{bulk}} \sim 50A_{\text{mic}}$ para las microestructuras de $16 \mu\text{m}$ y $A_{\text{bulk}} \sim 10A_{\text{mic}}$ para las de $64 \mu\text{m}$. En resumen, como el pico correspondiente a las microestructuras es más fácil de separar del bulk mientras mayor sea $\Delta\delta$ y A_{rel} , las densidades medias de alrededor de $\rho \sim 0,5$ resultan las más detectables con valores de $\Delta\delta \sim 10 \text{ ppm}$ y $A_{\text{rel}} \sim 0,2$.

Para explorar la dependencia del corrimiento con la densidad, se crearon geometrías de “clusters” de densidad local ρ_{loc} . Se colocaron círculos en un arreglo hexagonal, con una distancia a primeros vecinos d_c . Dentro de los círculos, se colocaron microestructuras verticales de distintos grosores en posiciones aleatorias hasta cubrir una proporción ρ_{loc} del área del círculo, como se muestra en la figura 5.23.a.

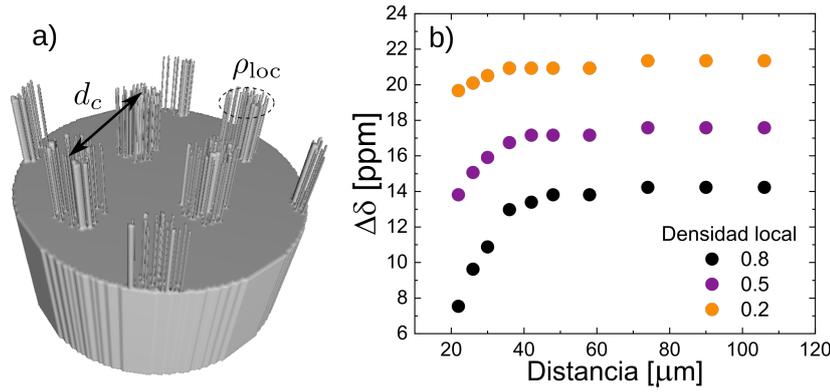


FIGURA 5.23: (a) Geometría de “clusters”, se indica la densidad local ρ_{loc} y la distancia de clusters d_c . (b) Corrimiento de picos $\Delta\delta$ en función de la distancia entre clusters d_c según los valores de densidades locales ρ_{loc} .

En la figura 5.23.b se muestra el corrimiento $\Delta\delta$ en función de la distancia entre clusters d_c , para tres densidades locales $\rho_{loc} = 0,2, 0,5$ y $0,8$. En los tres casos se observa que a distancias $d_c > 50 \mu\text{m}$, el corrimiento es independiente de d_c , es decir, los clusters no detectan la influencia de los vecinos. Por otro lado, el valor de $\Delta\delta$ para d_c grandes depende exclusivamente de la densidad local, siendo mayor para densidades bajas. A distancias menores, la influencia de los clusters vecinos hace disminuir el corrimiento. Este efecto es mucho más notorio para las microestructuras más densas. La razón por la que esto ocurre es un efecto de borde producido en la pared del cluster. Si bien al aumentar la densidad local disminuye η como se vio anteriormente, las paredes del cluster aportan frecuencias más altas como se observa en la figura 5.24, donde se muestra un corte horizontal de clusters de densidad local $\rho_{loc} = 0,5$ y de radio $R = 16 \mu\text{m}$, separados una distancia $d_c = 40 \mu\text{m}$. El mapa de colores describe la diferencia entre η en el borde y el centro los clusters, observándose una diferencia del orden de 5 ppm.

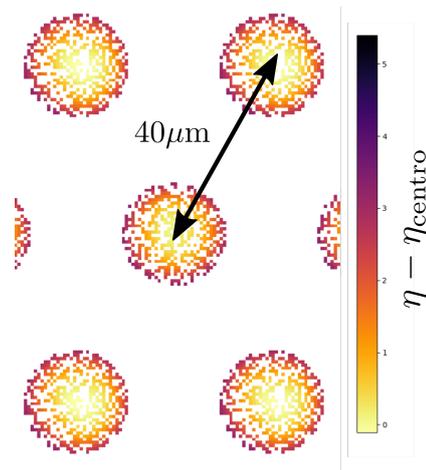


FIGURA 5.24: Mapa de colores del corrimiento η relativo al corrimiento del centro η_{centro} en la geometría de clusters con densidad local $\rho_{loc} = 0,5$

Avanzando en un escenario más realista se crearon geometrías de dendritas con orientaciones aleatorias. Las mismas consisten en cilindros que crecen verticales desde la base en un arreglo hexagonal. A tres alturas distintas, cada cilindro puede tomar una dirección de crecimiento aleatoria. Para un radio $R = 20 \mu\text{m}$ y dos alturas $h = 16 \mu\text{m}$ y $h = 64 \mu\text{m}$, se

realizó una variación de la densidad. La figura 5.25 muestra los resultados de $\Delta\delta$ en función de ρ para cada altura. Para cada valor de densidad se realizaron 5 corridas con lo cual, debido a la aleatoriedad, las muestras resultantes fueron distintas. Lo primero que se observa es la gran variabilidad entre los resultados para un mismo valor de densidad, lo cual se debe a que independientemente de la base que tengan las microestructuras, si se alejan o se acercan más unas de otras, esto se ve reflejado en un mayor o menor corrimiento. Para ambas alturas se observa que la geometría con ángulos aleatorios reduce la distancia entre los picos $\Delta\delta$ si comparamos con su contraparte de cilindros rectos, sin embargo, marcan las mismas tendencias. Esta disminución se debe tanto a los ángulos que las microestructuras forman con el campo, como al acercamiento entre ellas. En el caso $h = 16 \mu\text{m}$ se observa que $\Delta\delta$ sólo depende de la densidad para $\rho > 0,4$.

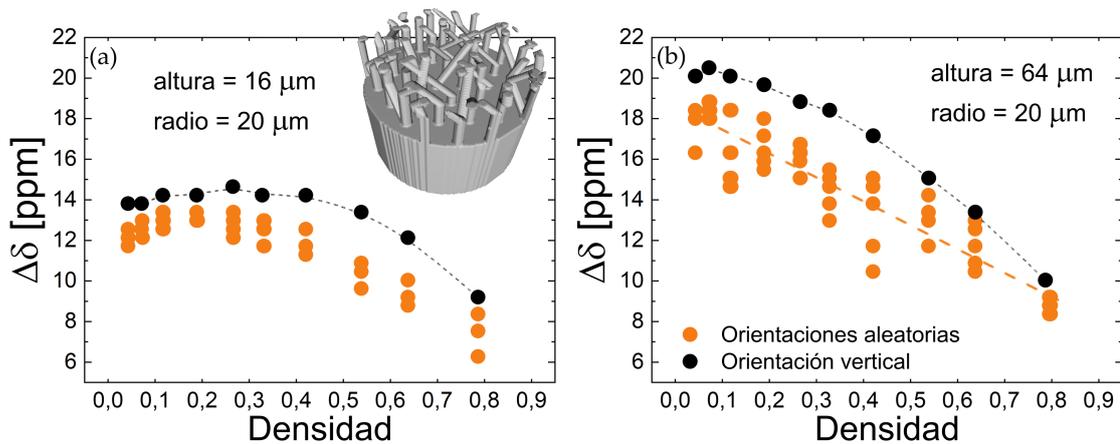


FIGURA 5.25: Corrimiento de picos $\Delta\delta$ en función de la densidad para las geometrías de cilindros con orientaciones aleatorias y orientaciones verticales. En ambos casos se utilizaron radios de $20 \mu\text{m}$ y una altura de (a) $16 \mu\text{m}$ y (b) $64 \mu\text{m}$. Además se muestra un esquema de la geometría utilizada.

El estudio teórico del efecto de las microestructuras en el espectro nos indica que existe un máximo en el corrimiento de las mismas, el cual corresponde a $\eta = \chi_{\text{Li}} = 24,1 \text{ ppm}$. Esto se da cuando la normal a la superficie de la microestructura y el campo \vec{B}_0 forman un ángulo de $\theta = 90^\circ$. Las simulaciones nos indican que los máximos valores de corrimiento ocurren sólo en casos de microestructuras de gran altura y baja densidad, lo que se conoce como dendritas [131]. Estructuras más densas y entrecruzadas, conocidas como *mossy lithium* [131], pueden ser representadas por la geometría de la figura 5.25, donde se observa que la frecuencia de resonancia de estas microestructuras disminuye respecto a su contraparte recta. Una observación de gran relevancia es el efecto de borde presentado en la figura 5.24. Este resultado indica que las estructuras muy densas localmente, que a priori no se logran separar espectroscópicamente del bulk (figura 5.22), pueden resultar en espectros más resueltos si se encuentran en forma de clusters, debido a un aumento en la frecuencia de resonancia en el borde del mismo. Notamos que incluso en un modelo simplificado, la alta complejidad de las perturbaciones del campo magnético hace que diversas configuraciones de microestructuras originen espectros similares. Aún así, las simulaciones ofrecen una gran herramienta para la interpretación de los espectros.

5.4. Una nueva secuencia de pulsos

Como se vio en la sección 5, dentro de un metal la amplitud de los campos magnéticos de radiofrecuencia decae exponencialmente. En 2017 Ilott y Jerschow desarrollaron una secuencia de pulsos que denominaron *Surface Microscopy of Conductors* (SMC) [132], la cual permite obtener señales de regiones a distintas profundidades. Esta secuencia se propuso para determinar perfiles de densidad de material en función de profundidad y les permitió identificar diferentes tamaño de partícula en polvo de aluminio. En esta tesis, se plantea la implementación de esta secuencia en muestras de litio metálico con microestructuras, en la búsqueda de aumentar la señal relativa de las mismas. La figura 5.26 muestra la secuencia SMC. Esta consta de un tren de N pulsos de duración t_p separados por un tiempo Δ , seguido de un pulso de duración $t_p/2$. La duración de los pulsos es tal que el ángulo que rota la magnetización es $\gamma B_1 t_p = k\pi$, siendo k un parámetro elegido, tal que $k > 0$ y puede tomar valores típicamente de hasta $k = 5$. El último pulso de la mitad de duración se denomina pulso de lectura, ya que sirve para llevar la magnetización al plano xy y adquirir la señal. La idea de esta secuencia es obtener señales sólo de las regiones en las que el pulso es próximo a π . Para comprender el funcionamiento de la secuencia, analicemos con un enfoque vectorial lo que sucede cuando $k = 1$. La magnetización inicial es un vector $\vec{M} = M_0 \hat{z}$, luego de un pulso de π , la magnetización resultante es $-M_0 \hat{z}$. Con esta misma lógica, vemos que la magnetización alterna entre $+z$ y $-z$ en los pulsos siguientes. Finalmente, el pulso de $\pi/2$ rota la magnetización $M_0 \hat{z}$ al plano xy , lo que resulta en una señal de amplitud similar a la que se tendría con sólo un pulso de $\pi/2$, lo que llamamos secuencia SP (del inglés, *Single Pulse*). Veamos ahora el caso en que el ángulo es $k\pi$, con $k \neq 1$. Luego del primer pulso, la magnetización adquiere una componente M_{xy} no nula, por lo que $M_z < M_0$. La componente en el plano M_{xy} decae por T_2^* durante el tiempo Δ , quedando sólo magnetización M_z . En los pulsos subsiguientes ocurre siempre lo mismo, haciendo que la magnetización en z se vaya perdiendo a medida que aumenta el número de pulsos. Finalmente, luego de N pulsos, la magnetización es $M_z \ll M_0$, siendo prácticamente nula en los valores de k más alejados de valores enteros.

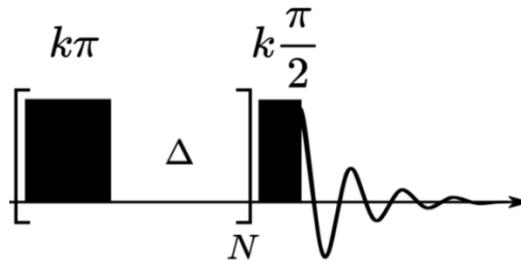


FIGURA 5.26: Esquema de la secuencia SMC.

Al aplicar esta secuencia a un metal, se aprovecha el decaimiento de B_1 en el interior del material ya que si en la superficie el pulso es de $k\pi$ con $k > 1$, entonces existe alguna profundidad a la cual el ángulo del pulso es π . Dicha profundidad es la que más aporta a la señal, mientras que el resto de las profundidades es saturada. Esta es la razón por la cual la secuencia logra excitar una región de la muestra.

Como se vio en la sección 5.1, el ángulo del pulso α depende de la profundidad de la forma:

$$\alpha(r) = \gamma |B_1(r)| t_p = \gamma |B_1^{\text{superficie}}| e^{-r/\lambda} t_p.$$

De esta manera, un pulso de $k\pi$ en la superficie, es un pulso de $k\pi e^{-r/\lambda}$ en la profundidad r . Por lo tanto, la profundidad r_e que más aporta señal es aquella en la que $k\pi e^{-r_e/\lambda} = \pi$, o bien

$$r_e = \lambda \ln(k). \quad (5.27)$$

5.4.1. Simulaciones de SMC en litio metálico

La señal obtenida luego de aplicar la secuencia SMC a un metal depende de 3 parámetros: N , k y Δ . En esta sección se muestran cálculos que ayudan a comprender cómo afecta cada parámetro a la señal detectada. Para ello, se calculó la señal en función de la profundidad variando uno de los parámetros y dejando los otros fijos. Se consideró una muestra de litio metálico con $T_1 = 170$ ms y $T_2 = 0,8$ ms [132]. Cabe destacar que si bien en la sección anterior se describió la secuencia con el enfoque vectorial semiclásico, los cálculos presentados en esta sección se realizaron utilizando la matriz densidad, teniendo en cuenta que el ${}^7\text{Li}$ tiene espín $3/2$ [38].

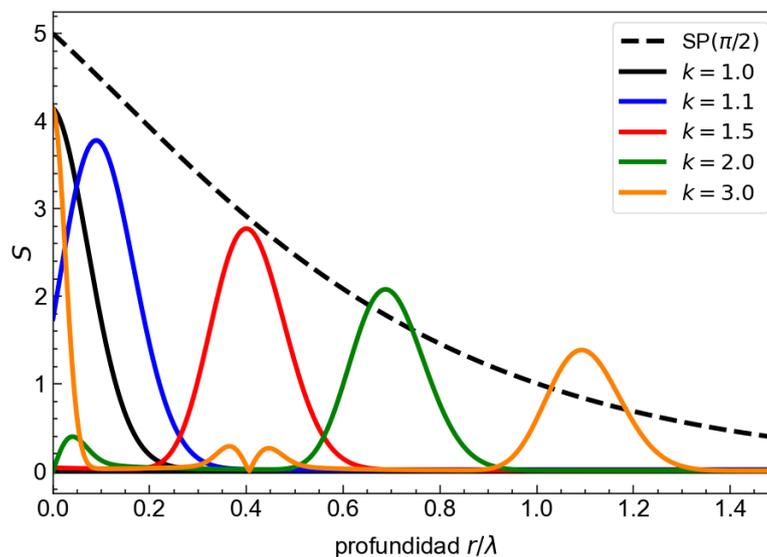


FIGURA 5.27: Valor absoluto de la señal que aporta cada profundidad a la señal total al aplicar SMC con distintos valores k (líneas sólidas) y al aplicar SP (línea punteada). La selectividad de la secuencia se evidencia en el hecho que la profundidad de la señal depende de k .

La figura 5.27 muestra la señal en función de la profundidad para SMC con $N = 16$ y $\Delta = 2$ ms, para distintos valores de k . La línea punteada es la señal en función de la profundidad para una secuencia SP con un pulso de $\pi/2$. Las curvas sólidas, correspondientes a SMC con diversos valores de k , muestran la selectividad de la secuencia con la profundidad. Las regiones excitadas se observan como picos con un cierto ancho, centrados en alguna profundidad particular. Para $k = 1$, la secuencia es selectiva en la superficie del material, ya que el ángulo del pulso en este caso será siempre menor a π en el interior del material. Para $k > 1$, los máximos de señal se ubican en las profundidades que cumplen la condición 5.27.

A partir de $k > 2$, existe más de una región en la que los pulsos son múltiplos de π . Si el pulso es un múltiplo de π , la magnetización alterna entre $+z$ y $-z$, es decir que no se

satura durante el tren de pulsos. Finalmente, al aplicar el pulso de lectura esta magnetización puede contribuir a la señal. Estas regiones, $r_{e,m}$, cumplen la condición:

$$k\pi e^{-r_{e,m}/\lambda} = m\pi \quad \text{con} \quad m = 1, 2, 3... \quad (5.28)$$

Si m es par, entonces el pulso de lectura es múltiplo de π , por lo que el aporte de esta región a la señal será pequeño. Si m es impar, entonces el pulso de lectura es un múltiplo semientero de π , por lo cual esta región aportará considerablemente a la señal. Esto se hace notorio en la curva de $k = 3$ de la figura 5.27, donde se observan tres regiones $r_{e,m}/\lambda = 1, 1, 0,4$ y 0 , correspondientes a $m = 1, 2$ y 3 respectivamente.

En la profundidad $r_{e,1}$, el pulso aplicado es de π , por lo que el pulso de lectura es de $\pi/2$, dando lugar a un gran aporte a la señal. Esta región corresponde a la tajada más profunda. En la región $r_{e,2}$ el pulso es de 2π , mientras que el pulso de lectura es de π , por lo que la señal que aporta es nula⁴. La profundidad $r_{e,3}$ corresponde a la superficie, donde el pulso es de $k\pi = 3\pi$. Allí, el pulso de lectura es de $3/2\pi$, brindando una contribución notable a la señal total.

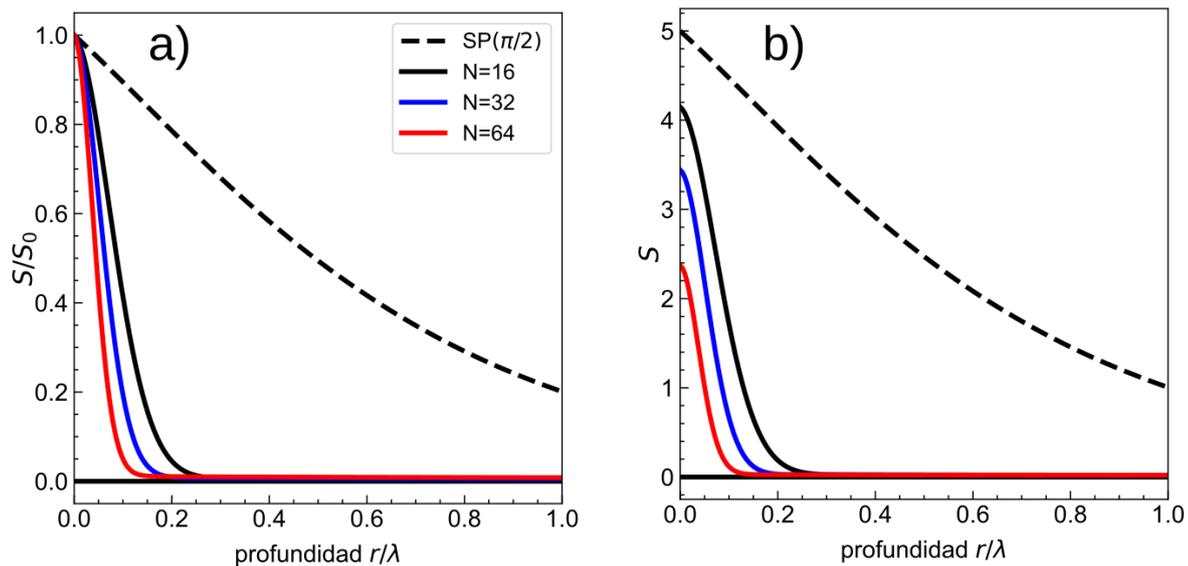


FIGURA 5.28: Valor absoluto de la señal que aporta cada profundidad a la señal total al aplicar SMC con distintos valores de N (líneas sólidas) y al aplicar SP (línea punteada). Se utilizó $k = 1$ y $\Delta = 2$ ms. (a) Señal normalizada $S/S(r = 0)$, (b) Señal sin normalizar (unidades arbitrarias).

La figura 5.28 muestra la señal en función de la profundidad para SMC con $k = 1$ y $\Delta = 2$ ms, para distintos valores $N = 16, 32$ y 64 . Se observa la gran selectividad superficial de la secuencia SMC con $k = 1$ en comparación con SP, independientemente del valor de N . Las señales adquiridas con SP pueden provenir de profundidades $r > \lambda$, mientras que con SMC usando $k = 1$ la máxima profundidad excitada es $\sim 0,2\lambda$. En la figura de la izquierda se muestra la señal normalizada en función de r/λ . En dicha figura se puede comparar la selectividad de la secuencia con distintos N , notamos que mientras más pulsos tiene la secuencia, más angosta es la región excitada. Sin embargo mientras mayor es N , menor es la

⁴Alrededor de la región $m = 2$ existe una contribución no nula. Sin embargo las que están antes y después de dicha profundidad tienen fases opuestas, por lo que interfieren destructivamente y esta profundidad no aporta a la señal neta.

señal resultante, debido al decaimiento por T_1 durante los múltiples intervalos de duración Δ .

Finalmente, estudiamos el efecto de utilizar distintos valores de Δ en el tren de pulsos. En la figura 5.29 se muestran las curvas de señal en función de la profundidad utilizando SMC con $N = 16$, $k = 1$ y distintos valores de Δ . Se observa que a mayor Δ disminuye la selectividad, esto es, se obtienen más señales de mayores profundidades. En la figura 5.29.a se muestran las curvas de señal normalizada por el máximo. En este gráfico podemos comparar visualmente las selectividades. Notamos que para $\Delta < 5$ ms no existen grandes diferencias en cuanto a selectividad, a pesar de que la región excitada sea más angosta para menores Δ . Para $\Delta > 10$ ms se observa una notable contribución a la señal de las mayores profundidades. La figura 5.29.b muestra las señales sin normalizar. Se observa un decaimiento en la señal al aumentar Δ , el cual proviene del decaimiento por relajación T_1 .

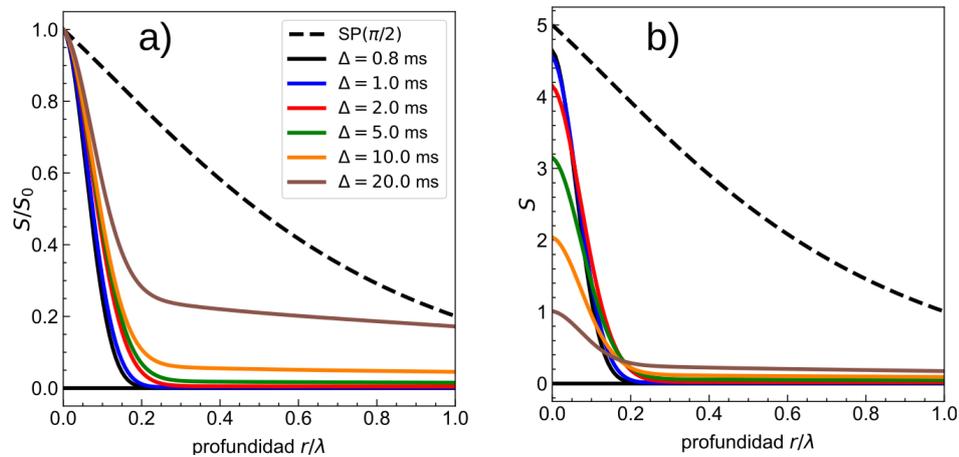


FIGURA 5.29: Valor absoluto de la señal que aporta cada profundidad a la señal total al aplicar SMC con distintos valores de Δ (líneas sólidas) y al aplicar SP (línea punteada). Se utilizó $k = 1$ y $N = 16$. (a) Señal normalizada $S/S(r = 0)$, (b) Señal sin normalizar (unidades arbitrarias).

Para estudiar los beneficios de aplicar esta secuencia a las muestras de litio metálico con microestructuras, se realizaron simulaciones como las presentadas en 5.3. Por lo visto anteriormente, la secuencia SMC con $k = 1$ obtiene una tajada superficial mucho más angosta que SP. Esto puede ser aprovechado para aumentar la señal de las microestructuras respecto a la señal del bulk, ya que con $k = 1$ no se adquieren señales de grandes profundidades. Lo que se plantea entonces es combinar la selectividad superficial de SMC con la separación espectroscópica entre microestructuras y bulk, generada por la perturbación del campo magnético. Para ilustrar esta idea, se simularon dos electrodos con microestructuras de diferentes tamaños y densidades utilizando la geometría de ángulos aleatorios presentada en la sección 5.3.

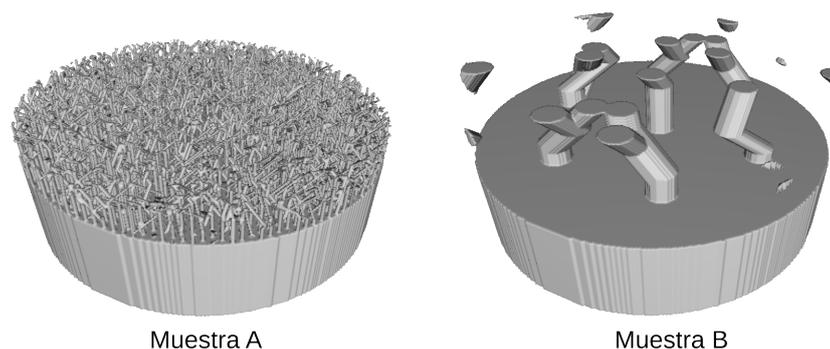


FIGURA 5.30: Geometrías simuladas para comparar las secuencias SP y SMC.

En figura 5.30 podemos observar las geometrías simuladas. La muestra A corresponde a microestructuras de altura $h = 22 \mu\text{m}$ y diámetro $\phi = 2 \mu\text{m}$, separadas por una distancia de $d = 6 \mu\text{m}$ entre ellas. Las microestructuras de la muestra B tienen una altura $h = 48 \mu\text{m}$, un diámetro $\phi = 20 \mu\text{m}$ y se encuentran separadas entre ellas una distancia $d = 80 \mu\text{m}$. La figura 5.31 muestra los resultados de los espectros calculados para ambas muestras simuladas, normalizados por el valor de la señal en la frecuencia del bulk ($\Delta\delta = 0$). En la figura 5.31.a se utilizó la secuencia SP, con un pulso de $\pi/2$, mientras que 5.31.b los espectros fueron simulados con SMC, con $k = 1$, $N = 16$ y $\Delta = 2 \text{ms}$. Ambas configuraciones de microestructuras muestran espectros similares cuando son adquiridos con SP. Sin embargo, al aplicar SMC se observa una clara diferencia entre las muestras. La muestra A presenta un gran incremento en la amplitud relativa del pico de microestructuras, mientras que la muestra B quedó prácticamente igual. Estos cálculos son un indicio de que esta técnica puede ser de mucha utilidad a la hora de detectar microestructuras cuando $A_{\text{rel}} \ll 1$.

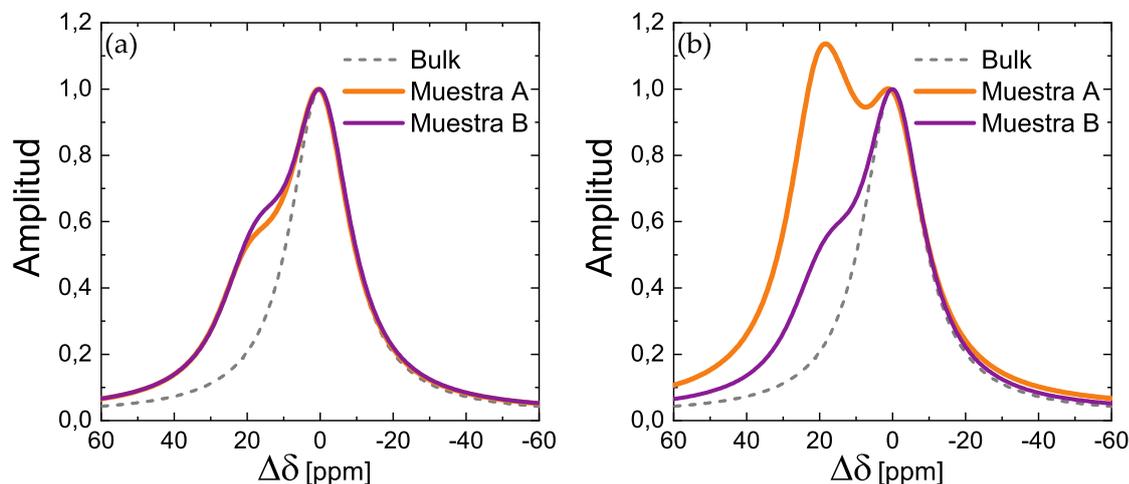


FIGURA 5.31: Espectros simulados para las muestras A y B utilizando (a) SP y (b) SMC. La línea punteada muestra un espectro de electrodo bulk simulado.

5.4.2. Resultados experimentales

La figura 5.32 muestra espectros de la misma muestra, adquiridos con las secuencias SP y SMC, ésta última con parámetros $k = 1$ y $k = 2$. Podemos notar que el espectro obtenido con SP no es simétrico alrededor del máximo, lo cual podemos atribuir a las rugosidades de

la superficie, las cuales se pueden encontrar en escalas micrométricas y que forman diversos ángulos con el campo \vec{B}_0 . Al aplicar la secuencia SMC con $k = 1$, se observa que el espectro presenta mayor contribución de frecuencias altas (mayores ppm) que con SP, mientras que con $k = 2$ las frecuencias altas disminuyen drásticamente dando lugar a un espectro de mayor simetría. Este resultado es consistente con la hipótesis de la contribución de rugosidades, ya que con $k = 1$ la señal proviene principalmente de la superficie, mientras que con $k = 2$ se extraen señales de profundidades de $\sim 10 \mu\text{m}$.

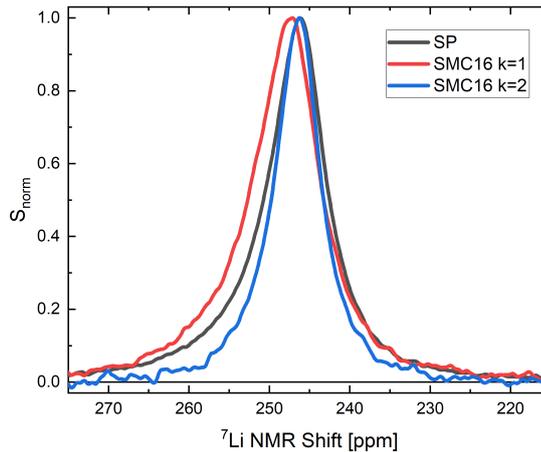


FIGURA 5.32: Espectros de un electrodo de litio metálico prístino para secuencias SP y SMC con $k = 1$ y 2 , $N = 16$ y $\Delta = 2$ ms.

En la figura 5.33 se puede observar la deconvolución de los espectros, utilizando dos picos tipo Voigt. El espectro a mayor profundidad (5.33.c) muestra una contribución a frecuencias altas mucho menor que los espectros que contienen señal superficial (5.33.a y 5.33.b).

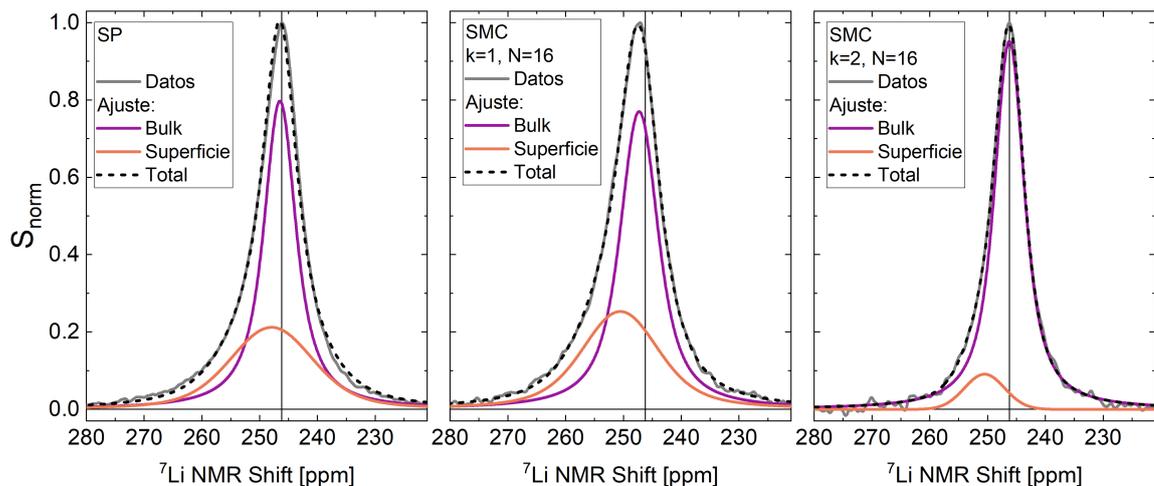


FIGURA 5.33: Espectros de un electrodo de litio metálico sin ciclar. Secuencias: (a) SP, (b) SMC con $N = 16$ y $k = 1$, (c) SMC con $N = 16$ y $k = 2$. Los espectros fueron deconvolucionados con dos picos tipo Voigt.

La figura 5.34 muestra el valor de la señal obtenida con la secuencia SMC en función del parámetro Δ , utilizando $N = 16$ y $k = 1$. Las líneas punteadas corresponden a los valores calculados utilizando las aproximaciones de Mehring, y consisten en integrar las curvas de señal en función de la profundidad (figura 5.29). Los puntos corresponden a los datos experimentales, adquiridos en la muestra de litio metálico prístino y obtenidos integrando las partes real e imaginaria del espectro. Las barras de error corresponden a la incertidumbre que proviene de la elección del intervalo de integración. Se calcularon 100 valores de señal del espectro para cada Δ , con intervalos de integración aleatorios pero siempre por fuera de los picos. Se calculó la desviación estándar de dicho conjunto de datos, y se asignó como error la mayor desviación estándar de entre los distintos valores de Δ .

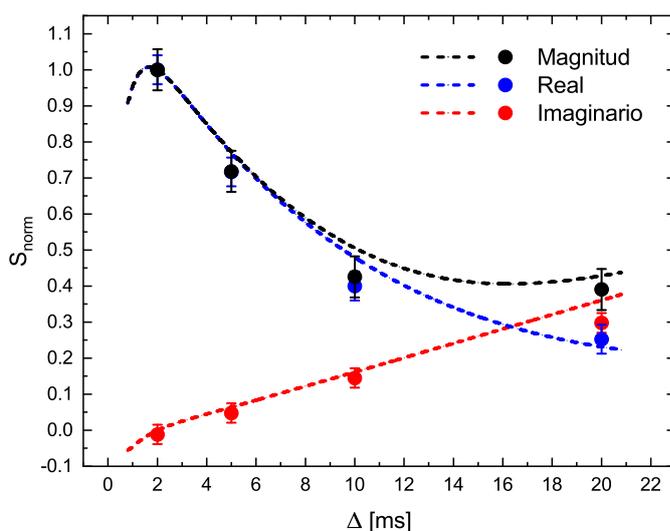


FIGURA 5.34: Valor de la señal obtenida con la secuencia SMC en función del parámetro Δ utilizando $N = 16$ y $k = 1$. Las líneas punteadas corresponden a los cálculos con aproximaciones de Mehring y los puntos a los datos experimentales adquiridos en la muestra de litio prístino.

Para comprobar el funcionamiento de la secuencia SMC en una muestra con microestructuras, se estudió un electrodo luego de un ciclado galvanostático en una celda simétrica Li/Li. El ciclado se realizó en una celda botón CR2032, con $40 \mu\text{L}$ de LiTFSI 1 M DOL:DME 1:1, durante 100 ciclos con una densidad de corriente de $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. En particular, se midió el electrodo que finalizó en deposición de Li, de manera de maximizar las microestructuras presentes. En la figura 5.35 se pueden observar las diferencias entre los espectros adquiridos por secuencia SP de litio prístino (antes de ciclar) y ciclado. Este último presenta una clara contribución en frecuencias mayores, asociadas a microestructuras.

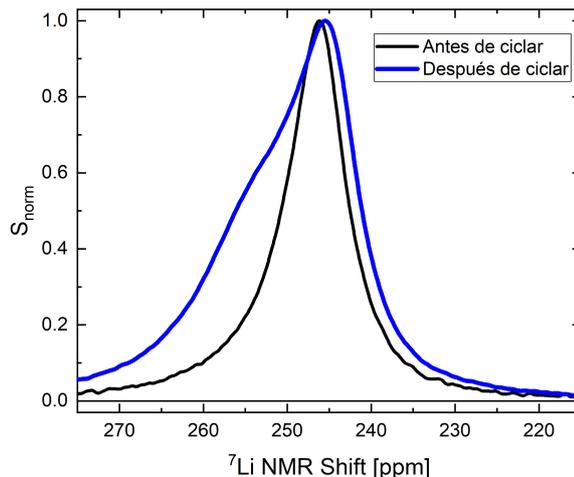


FIGURA 5.35: Espectros de litio antes (negro) y luego del ciclado galvanostático (azul), adquiridos con secuencia SP.

En la figura 5.36 se muestran espectros del electrodo ciclado, con ambas secuencias y diferentes parámetros de las mismas. Todos los espectros están normalizados por el máximo. La figura 5.36a muestra espectros adquiridos con SP y SMC, con $\Delta = 2$ ms y $N = 16$. La contribución de microestructuras observada en el espectro SP, resulta notablemente incrementada cuando se implementa SMC con $k = 1$, como se observa en la curva roja. Al utilizar $k = 2$ en la secuencia SMC, se observa la gran disminución de señales a frecuencias altas, indicando la efectiva selectividad de señales a mayores profundidades en la muestra. En la figura 5.36b, además del espectro adquirido con SP, se muestran espectros adquiridos con SMC utilizando $\Delta = 2$ ms, $k = 1$ y $N = 16, 32$ y 64 . Si bien es esperado que aumente la selectividad superficial al aumentar N , no se identifica ningún cambio entre los espectros. Se observa una disminución en la relación señal/ruido para mayores N , lo cual es consistente con el decaimiento de la señal por T_1 durante el tren de N pulsos. Esto implica que con el tren de 16 pulsos, la selectividad es suficiente para incrementar la señal de microestructuras, con las ventajas de tener mayor relación señal/ruido y requerir menos tiempo que con N mayores.

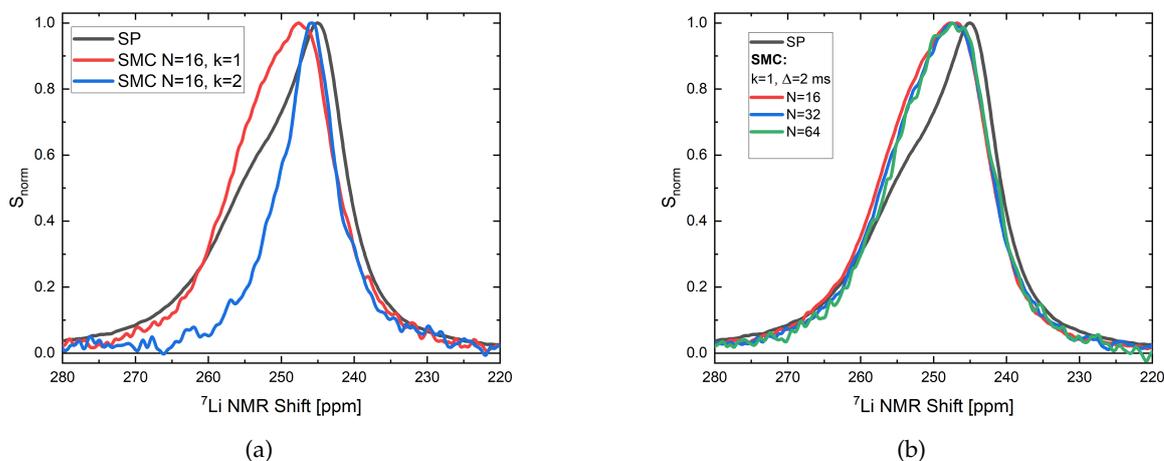


FIGURA 5.36: (a) Espectro de un electrodo de litio metálico con microestructuras para secuencias SP y SMC con $k = 1$ y 2 , $N = 16$ y $\Delta = 2$ ms. (b) Espectro de un electrodo de litio metálico con microestructuras para secuencias SP y SMC con $k = 1$, $\Delta = 2$ ms y $N = 16, 32$ y 64 .

En la figura 5.37 se muestran los espectros deconvolucionados con dos picos tipo Voigt. Comparando 5.37.a y 5.37.b, se hace muy notorio el aumento relativo entre las señales de microestructuras y bulk cuando se aplica SMC con $k = 1$. Además, en el espectro con $k = 2$ (5.37.c) la contribución a frecuencias altas disminuye drásticamente, dando lugar a un espectro de mayor simetría similar a lo observado con el litio prístino en la figura 5.33.c.

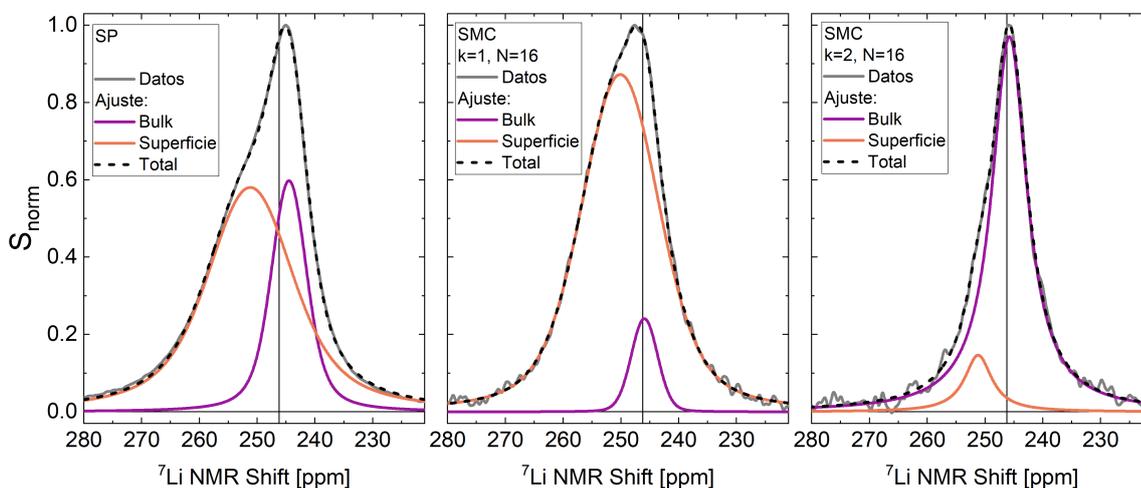


FIGURA 5.37: Espectros de un electrodo de litio metálico ciclado (con microestructuras). Secuencias: (a) SP, (b) SMC con $N = 16$ y $k = 1$, (c) SMC con $N = 16$ y $k = 2$. Los espectros fueron deconvolucionados con dos picos tipo Voigt.

La aplicación de la secuencia SMC propuesta por Ilott y Jerschow consiste en obtener la amplitud de la señal S en función del parámetro k , $S(k)$, para luego transformarla a amplitud en función de la profundidad $S(r)$ [132]. Sin embargo, para dicha transformación es necesario conocer el comportamiento del campo B_1 en toda la superficie, lo cual es muy complejo en una muestra de litio con microestructuras [133]. Aun así, la variación del parámetro k puede dar una indicación cualitativa de la presencia de microestructuras, lo cual resulta de gran utilidad en casos en que el corrimiento en frecuencia de las microestructuras respecto al bulk sea pequeño y no permita su separación espectroscópica.

La figura 5.38 muestra el módulo de la señal en función de k , para las muestras prístina y ciclada. Pongamos primero nuestra atención en la curva correspondiente al litio prístino. Se observa un gran crecimiento de la señal a medida que k se acerca a 1, debido a que a partir de dicho valor comienza la selectividad en el interior del metal. A medida que k aumenta, la cantidad de señal decae. Esto no se debe a que haya menos cantidad de núcleos, sino que al estar extrayendo señal de regiones más profundas, el campo $B_1(r)$ es menor, y de acuerdo al principio de reciprocidad discutido en el capítulo 2, la señal detectada es también menor que en la superficie. Para $k \sim 3$, vuelven a aparecer contribuciones superficiales las cuales están en fase con la contribución de la región excitada, como se mostró en la figura 5.27, donde profundidades cercanas a 0 tienen un gran aporte a la señal total. Esto hace que la amplitud suba, ya que la señal proviene de varios lugares. Para $k > 3$, la señal decae monótonamente.

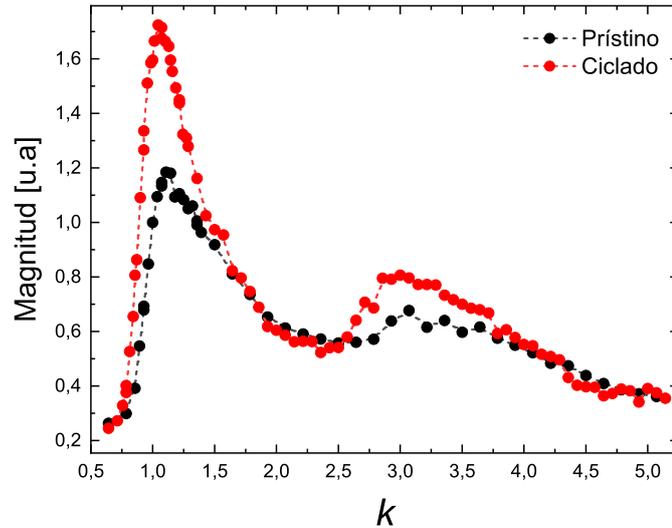


FIGURA 5.38: Módulo de la señal en función de k para las muestras prístina y ciclada.

Ponemos el foco ahora en la curva del litio ciclado. Debido a que son diferentes muestras, las cuales tienen señales con escalas arbitrarias, para poder compararlas se reescaló esta curva para que coincida con el litio prístino a $k \gg 1$, ya que en principio este valor no tiene información de litio superficial. Respecto a la curva $S(k)$, se observa un comportamiento idéntico al litio prístino en cuanto a zonas de crecimiento/decrecimiento. La principal diferencia está dada por los valores que toman, es decir, el litio ciclado tiene mucha más señal superficial, lo que se evidencia para los valores de $k \sim 1$ y $k \sim 3$. Este resultado es la marca de la presencia de microestructuras, debido a la gran área superficial aportada por las mismas.

Si comparamos la relación entre el máximo (S_{\max}) en $k \sim 1,2$ y el mínimo local (S_{\min}) en $k \sim 2,5$ para ambas curvas, podemos dar una idea del aumento de área superficial. Definimos la variable A como $A = S_{\max}/S_{\min}$, la cual es una medida cualitativa del área superficial del metal. Este valor resulta $A_{\text{pri}} = 2,0$ y $A_{\text{cic}} = 2,9$, para las muestras de litio prístino y ciclado respectivamente. Esto implica que, luego de ciclar, existe un aumento relativo en área del 37%:

$$\frac{A_{\text{cic}} - A_{\text{pri}}}{A_{\text{medio}}} \sim 0,37$$

5.5. Detección in-situ de microestructuras

En esta sección se describe el diseño, implementación y caracterización del *hardware* desarrollado para monitorear el crecimiento de microestructuras *in-situ*. El mismo consta de una bobina tipo *saddle* y una celda electroquímica ad hoc. Al ser metálicas, las celdas botón CR2032 no pueden ser utilizadas para RMN debido a que el campo de RF no logra ingresar a la celda, por las razones descritas en la sección 5.1.

Para solucionar esto se utilizó un celda Swagelok®, similar a las comúnmente utilizadas para estudios electroquímicos. La modificación en nuestro diseño, es que utilizamos una unión reductora de PFA (*Perfluoroalkoxy alkanes*), la cual fue torneada para darle forma cilíndrica de diámetro ligeramente menor al del soporte de la bobina de RMN. La figura 5.39 muestra un esquema de la celda resultante. Los conectores que están en contacto con los electrodos fueron fabricados en cobre, lo cual minimiza las reacciones con el litio metálico.

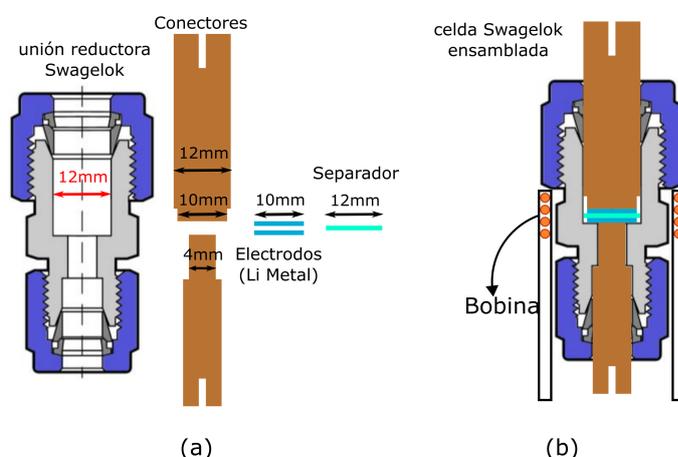


FIGURA 5.39: Diagrama de la celda Swagelok modificada para llevar a cabo medidas de RMN *in-situ*.

5.5.1. Diseño y caracterización de bobina

Las bobinas del tipo *saddle* son ampliamente utilizadas en la RMN y en las imágenes por resonancia magnética, gracias a que generan un campo perpendicular al eje axial de la bobina como se observa en la figura 5.40.

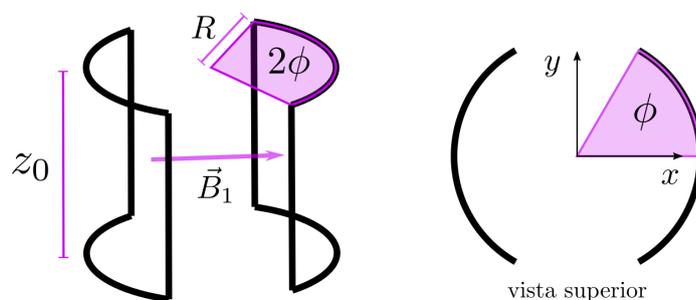


FIGURA 5.40: Esquema simplificado de una bobina saddle.

Además, con las dimensiones adecuadas, el campo generado en la región de interés (RDI) resulta de gran uniformidad. Bonetto y colaboradores [134], mediante expansión en serie de Taylor de cuarto orden, obtuvieron los parámetros geométricos para lograr la mayor uniformidad en la RDI. Sus resultados indican que la relación entre la altura z_0 y el radio R debe ser $z_0/R = 4$, con una apertura angular de $\phi_0 = 60^\circ$. En nuestro diseño no se buscó optimizar la homogeneidad del campo de RF, sino que se focalizó en minimizar la relación señal ruido SNR (por su sigla en inglés). Debido al efecto de onda evanescente, la señal obtenida proviene de un volumen muy pequeño de la muestra, lo que da una baja cantidad de señal y hace que aumente el tiempo de experimento requerido para lograr una SNR adecuada. Entre los factores que afectan la SNR, como la temperatura, el campo magnético estático B_0 o la electrónica del preamplificador, se encuentra el factor de llenado η , que es uno de los pocos parámetros que podemos modificar en el diseño. El mismo es el cociente entre la energía de campo magnético almacenada en la muestra, y la energía de campo magnético total. Mientras más cercano se encuentre η a 1, mayor será la SNR. Para lograr esto, la bobina debe estar lo más cerca posible de la muestra. Como las celdas electroquímicas tienen forma cilíndrica con radios ~ 5 mm y alturas de ~ 1 mm, la bobina que maximiza η resulta en una relación altura/radio $z_0/R \lesssim 1$, sacrificando homogeneidad en pos de ganar SNR.

Otro factor importante para el diseño es la intensidad del campo magnético generado por unidad de corriente, ya que mientras mayor sea este valor, menor será el tiempo de pulso. Los tiempos de pulso cortos son preferidos no sólo para evitar el sobrecalentamiento de la bobina sino también para aumentar la ventana de frecuencias excitadas [38]. Para aumentar la intensidad de campo por unidad de corriente, se utilizó una versión de 2 vueltas como se muestra en la figura 5.41. La idea de esto es generar una superposición de los campos generados por ambas bobinas, logrando un aumento del mismo. Las dimensiones de la bobina resultante se muestran en la Tabla 5.1, donde z_i es la altura y ϕ_i la apertura angular, como se presenta en la figura 5.40.

TABLA 5.1: Dimensiones de la bobina *saddle* de 2 vueltas

	Radio [mm]	Altura [mm]	Apertura Angular [°]
R_1	10,5	z_1	6
R_2	10,5	z_2	2

Para fabricar esta bobina se recurrió al taller mecánico de la FAMAF, donde por medio del torno de control numérico (CNC) se fabricó un soporte tubular de grilón para la bobina, que también sirve de soporte para la celda electroquímica. Para ello se realizaron caladuras con una fresa de 1 mm. Luego, se colocó el alambre de cobre de 0,7 mm de diámetro, el cual fue fijado con cemento de contacto. Una vez fabricada la bobina, fue incorporada a un cabezal junto a dos capacitores variables de $\sim 3 - 6$ pF para formar un circuito resonante a 116,6 MHz. La figura 5.41 muestra la bobina instalada en el cabezal.



FIGURA 5.41: Bobina *saddle* doble instalada en el cabezal.

Las características espaciales del campo generado por la bobina pueden ser observadas en la figura 5.42, que muestra el campo calculado utilizando el modelo propuesto por Bonetto y coautores [134], en una región en el centro de la bobina ($z = 0$). Estos resultados se obtuvieron mediante la superposición de los campos generados por dos bobinas *saddle* con los parámetros geométricos de la Tabla 5.1. Las líneas de campo representan la dirección las componentes de \vec{B}_1 en el plano xy , mientras que el mapa de colores representa la amplitud de la componente x del campo relativa al campo en el centro, $B_{\text{rel}} = B_{1,x}/B_{1,x,\text{centro}}$. El círculo de líneas punteadas representa un electrodo de litio típico de la celda Swagelok utilizada en este trabajo ($r_{\text{electrodo}} = 5 \text{ mm}$).

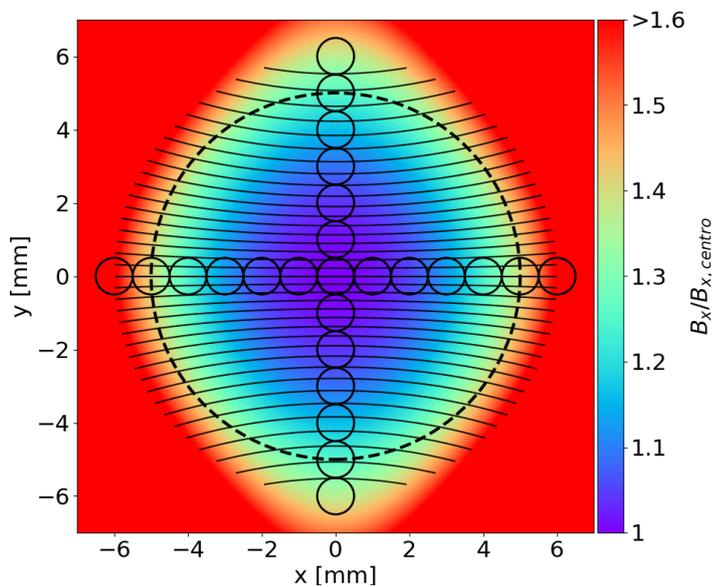


FIGURA 5.42: Simulación del campo $B_{1,x}$ en función de la posición, en el plano xy ubicado en el centro de la bobina ($z = 0$). Las líneas representan las componentes xy de \vec{B}_1 . El círculo de línea punteada representa las dimensiones de los electrodos utilizados para las mediciones. Los círculos pequeños representan las posiciones en las cuales fue ubicado el capilar para medir las señales de RMN.

Las líneas de campo de la figura 5.42 muestran que \vec{B}_1 se encuentra principalmente en la dirección x . La inhomogeneidad del campo se observa en B_{rel} . Puede verse que el mayor valor que toma este parámetro en la región de interés es cercano a 1,4.

Se estudió además el impacto de la inhomogeneidad de \vec{B}_1 en la señal de RMN. Para ello, se midieron señales de una muestra ubicada en distintas posiciones en la región de interés dentro de la bobina. Se utilizó como muestra, una gota de LiCl(aq) 1 M, que ocupaba una altura de ~ 2 mm en un capilar de 1 mm de diámetro. A fin de poder ubicar la muestra en distintas posiciones, se fabricó un portamuestras de teflón con perforaciones en distintas coordenadas radiales. De esta manera, colocando el capilar en las distintas perforaciones se midió la señal en función de la posición en las direcciones x e y . Los círculos de la figura 5.42 indican las posiciones en las cuales se colocó la muestra. Se definió el tiempo de pulso de 90° , P_{90} , como el tiempo de pulso que maximiza la señal detectada cuando la muestra se encuentra en el centro. Luego, en cada posición se obtuvieron las señales utilizando pulsos de duraciones P_{90} , $0,8 \times P_{90}$ y $0,4 \times P_{90}$, lo que genera rotaciones en la magnetización de ángulos de 90° , 72° y 36° , respectivamente. En la figura 5.43 se presentan estos resultados experimentales, en 5.43.a se muestra la dirección x , y en 5.43.b la dirección y .

Además, se realizó el cálculo de señal utilizando el principio de reciprocidad (sección 2.1.3), asumiendo que la magnetización inicial es la misma en todo el espacio. La señal simulada en cada posición se obtuvo integrando un volumen cilíndrico de dimensiones similares a la muestra, ubicado en cada posición radial. Las figuras 5.43.c y 5.43.d muestran las señales simuladas para los capilares en cada posición. Se observa una buena correlación entre los valores simulados y los experimentales. Los valores calculados se separan más de los experimentales a medida que se incrementa la posición radial, siendo más notorio para $|r| \geq 5$ mm⁵. Existen dos razones por las cuales se produce esta separación. Por un lado, el método utiliza expansión en serie de Taylor, por lo que a mayores radios, el campo simulado tiene mayor error. Bonetto y coautores establecieron que la diferencia porcentual entre el cálculo y la solución exacta se mantiene por debajo del 1,5% en regiones tales que $r < R/2$ y $|z| < z_0/2$. En 5.43.c y 5.43.d se marcan en gris las regiones que cumplen $r \geq R/2$, donde la diferencia entre el valor calculado y la solución exacta pueden crecer abruptamente. Además, por esta razón los cilindros de muestra simulados tienen una altura de 1 mm, es decir la mitad de la altura de la espira interna de la bobina $z_1 = 2$ mm, lo cual es diferente a la muestras medidas experimentalmente (~ 2 mm). La segunda razón de las diferencias observadas es que la geometría simulada no es idéntica a la implementada, ya que la implementación requiere que la bobina sea una única pieza mientras que el modelo utiliza una bobina formada por dos espiras cerradas. El hecho de que la bobina implementada deba estar formada por una sola pieza hace que la misma tenga ciertas asimetrías. A pesar de esto, la señal en las direcciones x e y se resulta simétrica dentro del error experimental.

Para caracterizar la homogeneidad de B_1 en la dirección vertical z , se estudió la cantidad de señal en función de la altura, donde $z = 0$ coincide con el plano central de la bobina. Para ello, se fabricaron espaciadores de 0,25, 0,5 y 1 mm de espesor, de manera de colocar el portamuestras a diferentes alturas. Se colocó una muestra de litio metálico en la celda Swagelok. Los resultados se muestran en la figura 5.44. Como las celdas electroquímicas ensambladas no superan los $\sim 1,5$ mm de altura, consideramos que la disminución de la cantidad de señal en la región de interés es aceptable.

⁵ r representa x o y según corresponda.

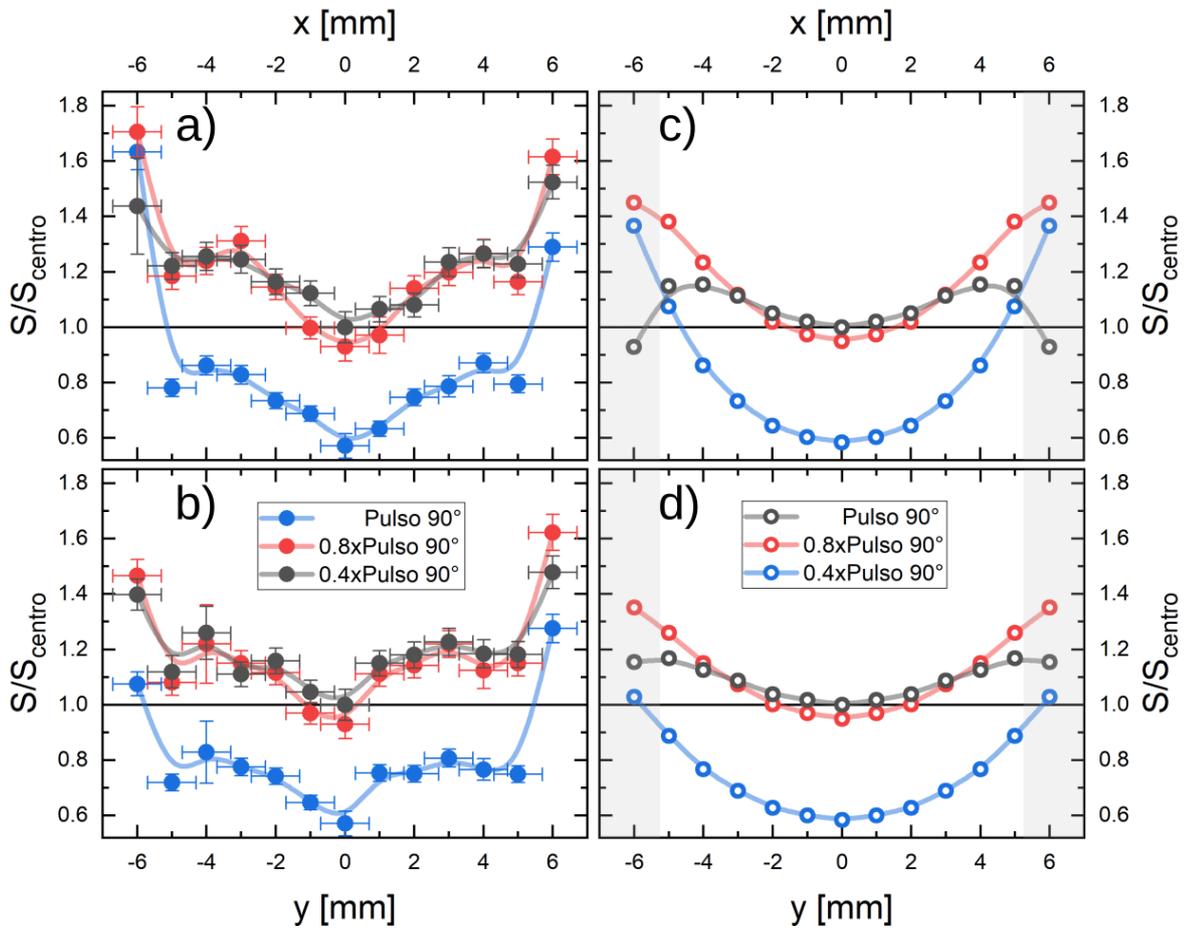


FIGURA 5.43: Señal en función de la posición. Datos experimentales en las direcciones (a) x , (b) y . Datos simulados en las direcciones: (c) x , (d) y

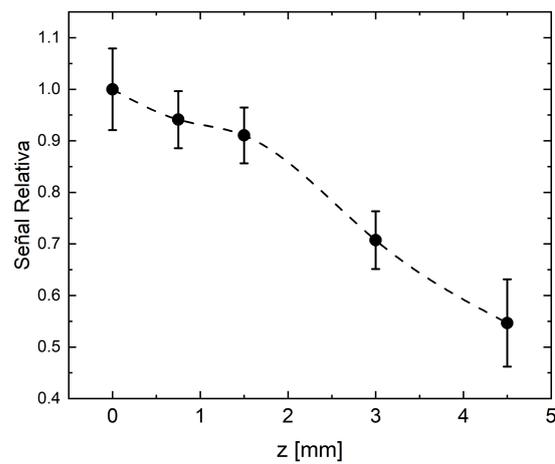


FIGURA 5.44: Señal en función de la dirección vertical z , donde $z = 0$ coincide con el plano central de la bobina.

5.5.2. Seguimiento *in-situ* de la deposición

Se muestra a continuación una aplicación del hardware desarrollado para la detección de microestructuras *in-situ*. Para ello, además de la bobina y la celda antes presentadas, fue necesaria la implementación de una fuente de corriente y adaptación del cabezal de RMN para conectar la celda electroquímica a la misma. El diseño se basó en un circuito conocido como “espejo de corriente” [135]. El mismo consta de dos ramas conectadas a una fuente regulada de tensión continua, la rama primaria consiste en una resistencia variable, y en la rama secundaria se coloca la celda electroquímica. Por medio de un par de transistores idénticos se logra que la corriente que pasa por la rama secundaria sea idéntica a la que pasa por la rama primaria, la cual a su vez puede ser controlada tanto por la fuente de tensión como por la resistencia variable. De esta manera, la corriente que circula por la celda es constante, independientemente de la resistencia de la misma. Este circuito nos permite entregar corrientes del orden de 1 mA, aunque se observaron oscilaciones del orden de 0,1 mA. Para medir la diferencia de potencial entre los electrodos se utilizó una placa Arduino Uno, la que a través de un conversor analógico/digital permite almacenar los datos de voltaje en una PC.

La celda utilizada fue la NMR-Swagelok, y consistió en una celda simétrica Li/Li con electrodos de 10 mm de diámetro. La corriente utilizada fue $I = (3,1 \pm 0,1) \text{ mA}$, lo que representa una densidad de corriente $j = (3,9 \pm 0,1) \text{ mA/cm}^2$.

El experimento consistió en una deposición de litio sobre el WE con la celda ubicada dentro del imán superconductor. La deposición se detuvo a ciertos valores de tiempo para tomar los espectros de RMN. A este enfoque lo llamamos *in-situ* ya que la medición se realiza sobre la celda completa de manera no invasiva, y no debe ser confundido con el enfoque conocido como *in-operando* en el cual los experimentos de RMN se realizan simultáneamente con el ciclado.

La figura 5.45.a muestra la curva de potencial de la celda durante la deposición, la cual se realizó durante un tiempo total de 60 min. Las flechas indican los tiempos para los cuales la deposición se detuvo para tomar la medida de RMN. La figura 5.45.b muestra los espectros a cada tiempo. El espectro a tiempo 0 min corresponde a la celda antes de comenzar la deposición. Se observa un pico característico de litio metálico prístino como fue observado en las medidas *ex-situ*. Esto indica que las inhomogeneidades observadas en la bobina *saddle* diseñada no perturban la forma de línea del espectro. Podemos ver en 5.45.b que conforme avanza la deposición, la amplitud del pico correspondiente a las microestructuras crece mientras que la del pico bulk decrece. Se observa además un corrimiento del mismo hacia menores frecuencias, efecto observado también en las medidas *ex-situ*.

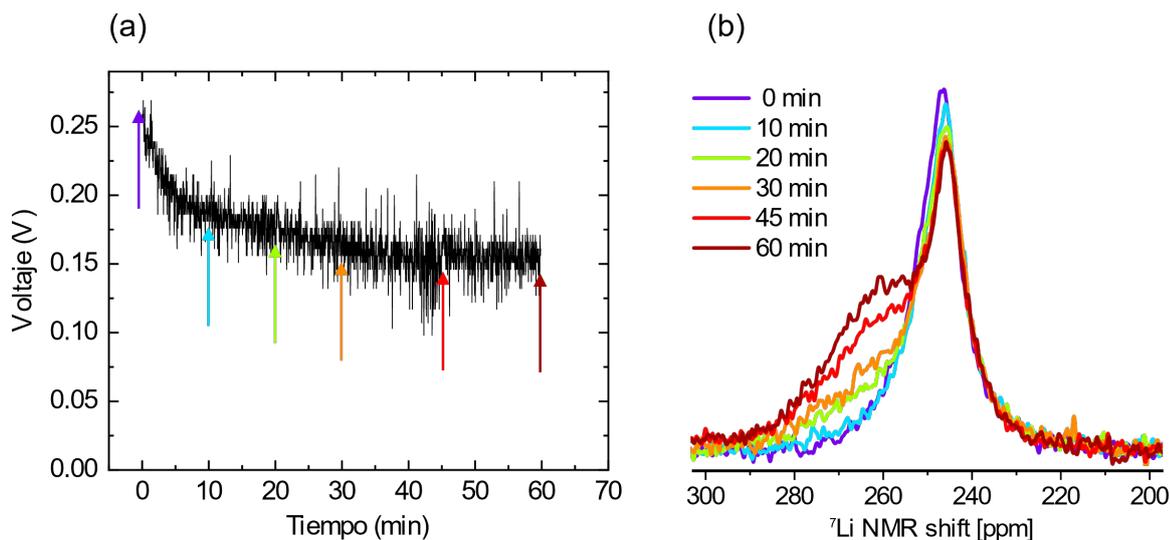


FIGURA 5.45: (a) Curva de potencial de la celda durante la deposición (b) Espectros adquiridos luego de distintos tiempos de deposición.

Una cuantificación de las contribuciones de cada pico puede observarse en la figura 5.46. Los espectros fueron ajustados con dos picos tipo Voigt, y las áreas de cada pico indican las contribuciones de δ_{mic} y δ_{bulk} , como se ve en figura 5.46.a. La figura 5.46.b muestra que la señal total se incrementa conforme aumenta la cantidad de microestructuras, a pesar de que haya una disminución de la señal de δ_{bulk} . Esta disminución de amplitud puede entenderse como la pérdida de superficie bulk debido que fue cubierta con microestructuras de litio.

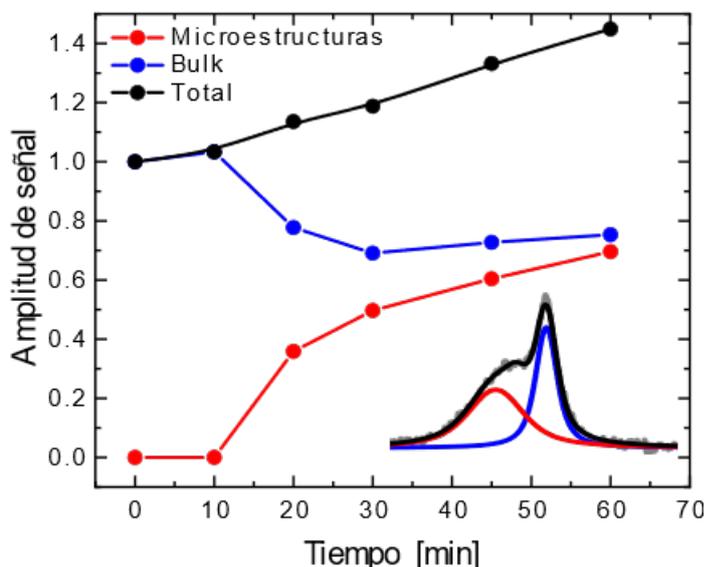


FIGURA 5.46: Cuantificación de las contribuciones de cada pico al espectro en función de los tiempos de deposición. En el *inset* se muestra la deconvolución del espectro correspondiente el tiempo $t = 60$ mín.

Cabe destacar que al tratarse de una celda simétrica, el espectro es la contribución total de los dos electrodos. En el caso aquí estudiado, podemos suponer que toda la contribución a frecuencias mayores que el bulk corresponden a microestructuras del WE. Sin embargo si

la delitiación del CE produce huecos en el mismo [113], estos pueden contribuir al espectro con frecuencias mayores a δ_{bulk} debido a los diversos ángulos respecto a \vec{B}_0 que adquiere la superficie. Más allá de este efecto, podemos atribuir que todo el aumento total de señal se debe a las microestructuras, en tanto que los huecos no pueden hacer que se incremente la cantidad de señal del CE. La utilización de celdas simétricas tiene esta desventaja desde el punto de vista de la identificación de los electrodos. Esto se puede mejorar simplemente utilizando otro tipo de contra-electrodo, gracias a la gran separación espectroscópica del litio metálico respecto de otras especies de litio.

La gran ventaja de la celda *in-situ* es que permite estudiar una celda de manera no invasiva, pero además, los electrodos utilizados pueden ser estudiados *ex-situ* por otras técnicas una vez finalizado el ciclado. Este enfoque se utilizó para estudiar los espectros de distintas morfologías de microestructuras, comparando luego con imágenes SEM de las mismas. Dado que el electrolito tiene un fuerte impacto en la morfología de las microestructuras, se compararon las deposiciones con tres electrolitos diferentes. Los electrolitos utilizados fueron (a) LiPF₆ 1M en EC:DMC 1:1 (b) LiTFSI 1M en DOL:DME 1:1, y (c) LiPF₆ 1M en EC:EMC 1:1; los cuales se encuentran entre los más utilizados en baterías de litio. Las celdas simétricas Li/Li fueron ensambladas en la NMR-Swagelok, con electrodos de 10 mm de diámetro. Se utilizaron separadores de 12 mm de diámetro, formados por tres capas, una capa central de Celgard 2325, y dos capas externas de polipropileno con una ventana circular de 8 mm de diámetro. De esta manera el electrolito está limitado a pasar por el círculo central, maximizando la formación de microestructuras en esa región, la cual definimos como "área activa". Este enfoque es utilizado no sólo para mitigar efectos de borde, sino también para favorecer la deposición en la región central donde el campo de radiofrecuencia es más homogéneo. Se realizó una deposición de litio sobre el WE con una densidad de corriente de 4 mA/cm² durante 1 h. A diferencia de las deposiciones *in-situ* mostradas anteriormente, estas se realizaron fuera del imán en un galvanostato Arbin. Se midieron los espectros antes y después de la deposición. Una vez finalizadas las medidas, las celdas fueron desarmadas en la caja de guantes para su posterior análisis SEM. Los restos de sal de litio fueron removidos de los electrodos utilizando los solventes correspondientes en cada caso (EC:DMC, DOL:DME, EC:EMC).

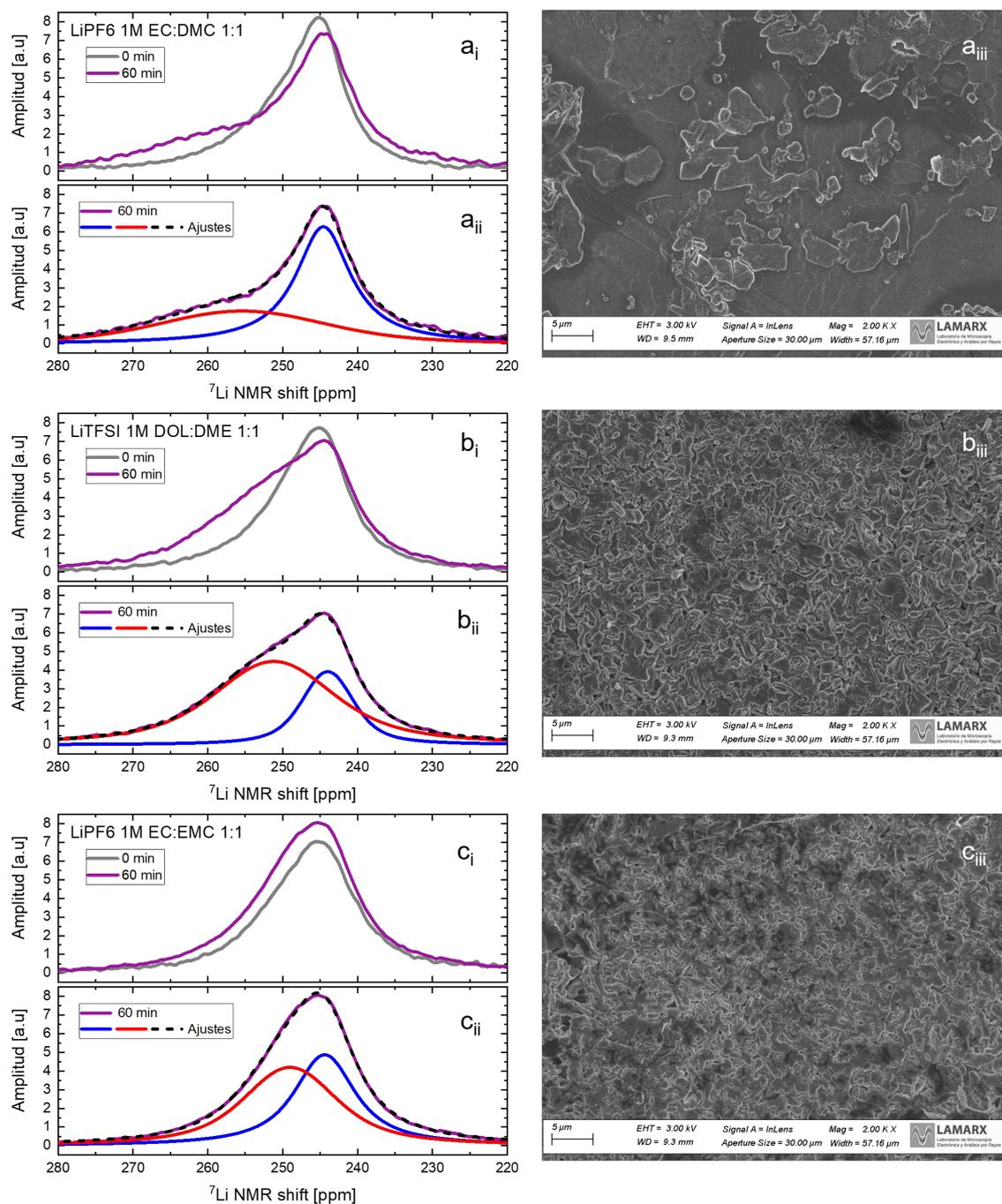


FIGURA 5.47: Resultados experimentales de la deposición con distintos electrolitos. Las subfiguras a_i, b_i y c_i muestran los espectros antes y después de la deposición. Las subfiguras a_{ii}, b_{ii} y c_{ii} muestran la deconvolución del espectro luego de la deposición. Las subfiguras a_{iii}, b_{iii} y c_{iii} muestran las imágenes SEM de los electrodos de trabajo (WE). El subgrupo a corresponde al electrolito LiPF_6 1M EC:DMC 1:1, el subgrupo b al electrolito LiTFSI 1M DOL:DME 1:1 y el subgrupo c al LiPF_6 1M EC:EMC 1:1.

La figura 5.47 muestra los resultados de estos experimentos, donde las distintas muestras se identifican según su solvente como EC:DMC (5.47.a), DOL:DME (5.47.b), y EC:EMC

(5.47.c). Las subfiguras a_i , b_i y c_i muestran las comparaciones entre los espectros antes y después de la deposición de litio (0 min y 60 min). Las figuras a_{ii} , b_{ii} y c_{ii} muestran los ajustes de los espectros con microestructuras utilizando dos contribuciones del tipo Voigt. Las subfiguras a_{iii} , b_{iii} y c_{iii} muestran micrografías SEM de los electrodos WE de cada celda. Al tratarse de sólo una deposición, podemos asumir que los cambios en el espectro reflejan los cambios ocurridos en el WE.

Las muestras están ordenadas de acuerdo al corrimiento $\Delta\delta = \delta_{mic} - \delta_{bulk}$, siendo $\Delta\delta = 11,0$ ppm para la muestra EC:DMC, $\Delta\delta = 7,2$ ppm para DOL:DME y $\Delta\delta = 4,6$ ppm para EC:EMC, valores que se pueden apreciar en las figuras a_{ii} , b_{ii} y c_{ii} respectivamente. Si comparamos las imágenes SEM de las muestras, podemos notar en a_{iii} que las microestructuras formadas tienen mayor tamaño, menor densidad y exhiben un mayor corrimiento $\Delta\delta$. Este resultado concuerda con lo obtenido en las simulaciones de la sección 5.3, donde se vio que el campo magnético local de las microestructuras, y por consiguiente la frecuencia de resonancia de las mismas, aumenta mientras más alejadas están una de otra. Las microestructuras de las muestras DOL:DME y EC:EMC presentan características muy similares en cuanto a tamaño y densidad, como puede observarse en las imágenes SEM b_{iii} y c_{iii} . Sin embargo, los espectros correspondientes presentan diferentes corrimientos (b_{ii} y c_{ii}). Esto pone en evidencia las limitaciones de buscar una caracterización de morfologías tan complejas, con pocos parámetros ($\Delta\delta$ y A_{rel}). Las diferencias entre los espectros mencionados deben ser entendidas como diferencias a mayor escala en las muestras, ya que el espectro contiene información de regiones mucho más grandes. Mientras las estructuras son similares en una ventana del orden de $\sim 100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, el espectro recolecta la información de un área del orden de los $\sim 100 \text{mm}^2$. Para comprender esto podemos recurrir a los resultados obtenidos en las simulaciones.

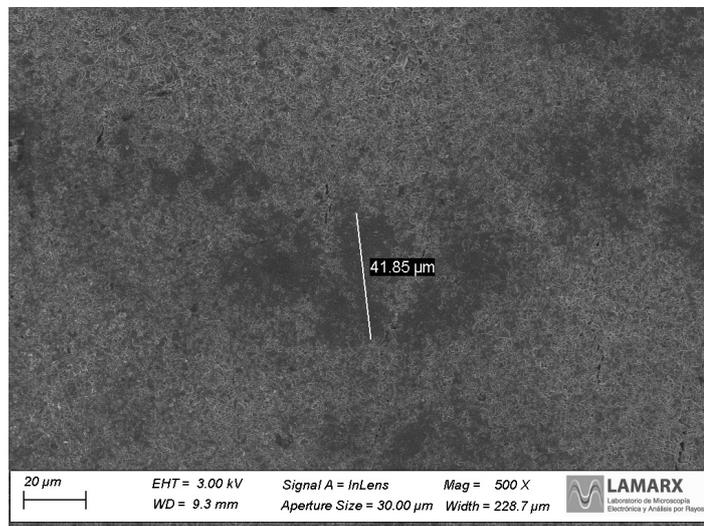


FIGURA 5.48: Aumento de escala en el análisis SEM para el electrodo de trabajo (WE) con electrolito LiTFSI 1M DOL:DME 1:1.

En la sección 5.3, se mostraron los resultados del corrimiento $\Delta\delta$ de clusters con diferentes densidades locales, en función de la distancia entre los mismos. Allí se observó que para una distancia lo suficientemente grande, los bordes de un cluster aportan frecuencias más altas que el centro del mismo. Esto implica que, en un cluster de densidad local muy alta, a pesar de que la frecuencia de resonancia en el centro sea muy cercana a la del bulk, existen contribuciones de mayor frecuencia debido a las “paredes” del cluster. Algo equivalente ocurre en un escenario inverso. Imaginemos que todo el electrodo está cubierto con una alta

densidad de microestructuras, la cual es uniforme ($\rho = \text{constante}$) salvo en una región de densidad $\rho = 0$, a la que llamaremos "huevo". Las microestructuras que limitan con la región $\rho = 0$, tienen una frecuencia de resonancia más alta que las demás, como lo es en las paredes de un cluster. Mientras que un espectro de microestructuras con alta densidad produce un pico que no se separa espectroscópicamente del bulk, la contribución de las regiones antes mencionadas puede dar origen a un pico que sí se separe. Es posible que esto sea lo que cause la diferencia de los espectros de DOL:DME y EC:EMC. Si bien las micrografías muestran similar densidad de microestructuras, la cantidad de huecos puede ser mayor para la muestra DOL:DME en una escala mayor a la mostrada en la figura 5.47 como se observa en la figura 5.48. Para comprobar esta hipótesis, podría realizarse una exploración de toda la superficie del electrodo utilizando el microscopio electrónico, contabilizando las regiones que pueden interpretarse como huecos. Por último, en la Tabla 5.2 se muestran las áreas totales de los espectros de RMN antes y después de la deposición, junto con el incremento relativo de las mismas. En todos los casos se observa un aumento en el área del espectro, lo cual es consistente con un aumento en el área superficial debido a las microestructuras. En el caso de la muestra EC:DMC, se observa un incremento menor que en las muestras DOL:DME y EC:EMC, siendo estas últimas muy similares. Esto concuerda con la similaridad en su morfología observada en las micrografías. Una explicación posible de este resultado es la reducción en la amplitud del pico bulk en las muestras DOL:DME y EC:DMC, debido a que la superficie del electrodo queda más apantallado por las microestructuras. Se evidencia así una de las grandes ventajas que ofrece el enfoque *in-situ*, ya que además de la separación en frecuencia es posible detectar cambios en amplitud.

TABLA 5.2: Áreas de los espectros

Muestra	$A(0 \text{ min})$ [u.a]	$A(60 \text{ min})$ [u.a]	Incremento
EC:DMC	130	112	16 %
DOL:DME	142	112	27 %
EC:EMC	142	114	25 %

Capítulo 6

Conclusiones

A lo largo de esta tesis se estudiaron diversos materiales de interés para aplicaciones en almacenamiento de energía, en particular para baterías de litio, poniendo el foco en la Resonancia Magnética Nuclear como técnica de caracterización.

Los materiales porosos se utilizan en numerosos sistemas de almacenamiento de energía. Las interacciones entre electrolito, solvente y matriz son elementos clave para el diseño racional de nuevos materiales. La RMN ha demostrado ser una herramienta poderosa para brindar información de dichos sistemas. Como una primera aplicación de los conceptos de RMN a sistemas porosos, se estudiaron la difusividad y las interacciones líquido/matriz para fluidos de distintas polaridades, confinados en matrices de sílice mesoporosa con tamaños de poro medios entre 3 y 30 nm. Se encontró que la tortuosidad “verdadera” definida por el uso de alcanos se puede usar en sistemas con tamaños de poro mayores a 6 nm. Para tamaños de poro más pequeños, los efectos de restricción aparecen incluso para los alcanos. Por lo tanto, concluimos que el uso de alcanos para probar la verdadera tortuosidad del medio poroso solo es válido hasta un cierto tamaño de poro, que debe determinarse a priori para cada sistema individual.

Se exploró también la espectroscopía de RMN para el estudio de electrolitos confinados en carbones meso/microporos. Esta técnica fue aplicada al estudio de un electrolito promotor para baterías de Li-O₂, confinado en carbono poroso con diversos tamaños de poro. Los espectros de ¹H y ⁷Li nos permitieron determinar la accesibilidad de iones a los microporos. Los resultados de los espectros de ⁷Li en comparación con los de ¹H indican que no es favorable para los iones perder la esfera de solvatación y entrar en los microporos. Sin embargo esto no constituye una restricción absoluta, sino que depende de qué entornos tienen disponibles los iones para acomodarse. Esto se evidenció en la presencia de Li⁺ en carbones microporosos, mientras que en carbones jerárquicos no se detectaron señales provenientes de iones en dichos entornos.

Se estudió la dinámica de LiCl en solución acuosa confinada en carbones monolíticos, utilizando no sólo espectroscopía de 1D, sino también espectroscopía de intercambio 2D, coeficientes de difusión y tiempos de relajación. Se sintetizaron dos muestras de carbón mesoporoso con diferentes PSD, monomodal de 4 nm, y bimodal con tamaños de poro de 5 nm y 25 nm. Los datos de espectroscopía 1D de ¹H y ⁷Li muestran claramente la presencia de microporos en la muestra monomodal. Mediante RMN es posible obtener información en cuanto a la interconectividad entre los diversos tamaños de poro: el hecho de que en la muestra bimodal se detecten regímenes monoexponenciales, tanto para la relajación T₁ como para los coeficientes de difusión D, indica una alta interconectividad. Por el contrario, la muestra monomodal presentó un espectro con regiones de mesoporos y microporos bien definidas, lo que indica intercambio más lento. Además los comportamientos de los tiempos de relajación T₁ y el coeficiente D en estas muestras concuerdan con esto. En este régimen, el uso de espectroscopía 2D de intercambio resulta de gran utilidad para obtener los tiempos característicos en los que se dan los procesos de migración. Se realizaron experimentos de liberación de electrolito mediante medidas conductimétricas y RMN. El análisis del factor

de tortuosidad determinado por la inter-difusión de litio medida por conductividad revela una fuerte interacción entre las paredes de los poros de carbono con carga negativa y los iones de litio para materiales con poros 5 nm. La mayor reducción del tiempo de relajación T_1 de ^7Li en comparación con la reducción en T_1 de ^1H proporciona otra evidencia de dicha afirmación. Los experimentos de liberación por RMN permitieron además dar otro tipo de indicadores, como el tiempo de relajación. Por ejemplo, para la muestra bimodal se obtuvo que al final de la liberación la proporción de iones adsorbidos aumenta, indicando que existen interacciones de atracción hacia la pared del poro. La información que la RMN permite obtener con respecto a la interconectividad y a las interacciones líquido/matriz es útil para comprender los mecanismos de transporte de iones en materiales porosos, en particular, de carbono.

Por otro lado, se exploró la espectroscopía de RMN para el estudio de formación de microestructuras de litio metálico. En primera instancia, se utilizó un enfoque experimental *ex-situ*. Se midieron espectros de electrodos de litio metálico en función del número de ciclos galvanostáticos, en los que se observó una contribución a mayores frecuencias que el bulk, asociada a la formación de microestructuras. Esta contribución se detectó incluso desde la primera deposición. A mayores números de ciclos el pico asociado a microestructuras presenta mayor amplitud, lo que indica que es posible relacionar el área del mismo con la cantidad de litio depositado. Usando este argumento, se vio que es posible utilizar la técnica para estudiar la protección de litio metálico. En particular, se estudió el efecto del agregado de nanopartículas de SiO_2 como aditivo de electrolito. Para una corriente en particular, se observó el efecto de la protección a través de una disminución del pico de microestructuras en la muestra protegida. Además, se observó que los espectros de los electrodos presentan un buen acuerdo con los resultados electroquímicos. Esto es, celdas que dieron similares curvas de potencial resultaron en similares espectros, mientras que ciclados menos estables resultaron en espectros con contribuciones a frecuencias mayores que el bulk. En una etapa posterior, se logró diseñar e implementar exitosamente el *hardware* necesario para el estudio de microestructuras *in-situ*, y se demostró su funcionamiento estudiando la evolución del espectro en función del tiempo de deposición. Cabe destacar que las medidas *in-situ* tienen grandes ventajas sobre las medidas *ex-situ*. Mas allá de poder estudiar la evolución temporal de la deposición, la medida *in-situ* tiene menos incerteza gracias a que no es necesario manipular la muestra entre el ciclado y la medida de RMN. En una técnica cuya respuesta depende de la morfología, la manipulación de la muestra debe ser llevada a cabo con sumo cuidado. El cabezal desarrollado representa una gran contribución al grupo de investigación. Actualmente, forma parte del equipamiento de rutina para el estudio de protección de litio metálico, llevado a cabo por la Lic. Muriel Zampieri en el marco de su tesis doctoral.

El espectro de RMN tiene un gran potencial como descriptor de la homogeneidad de las deposiciones de litio. Es por esto que la interpretación de los espectros resulta fundamental para sacar provecho de esta técnica. En este sentido, los cálculos computacionales desarrollados en esta tesis constituyen un gran aporte al respecto. Se realizaron simulaciones de diversas morfologías, desde geometrías simplificadas hasta morfologías con características similares a las encontradas en los experimentos. Se encontró que el parámetro que más influye sobre el pico resultante en el espectro de las microestructuras su densidad. Mientras mayor es la densidad, menor es la separación del pico respecto al bulk. Este resultado fue observado también experimentalmente, al comparar espectros de RMN *in-situ* y micrografías SEM. El estudio teórico del efecto de las microestructuras en el espectro nos indica que el máximo corrimiento posible es de ~ 24 ppm. Las simulaciones nos indican que los máximos valores de corrimiento ocurren sólo en casos de microestructuras de gran altura y baja densidad. Cualquier desviación de esta configuración hace que el corrimiento disminuya. Morfologías densas y con diversas orientaciones como las observadas en las micrografías,

llevan a corrimientos del orden de ~ 10 ppm, como los observados experimentalmente.

Además, las simulaciones nos permiten visualizar la perturbación del campo en las distintas regiones de las microestructuras. Este enfoque fue de mucha utilidad a la hora de interpretar los espectros de microestructuras cuando cambia la densidad local. Este resultado indica que las estructuras muy densas localmente, que a priori no se logran separar espectroscópicamente del bulk, pueden resultar en espectros más resueltos si se encuentran en forma de clusters, debido a un aumento en la frecuencia de resonancia en el borde de los mismos.

Notamos que incluso en un modelo simplificado, la alta complejidad de las perturbaciones del campo magnético hace que diversas configuraciones de microestructuras originen espectros similares. Aún así, las simulaciones ofrecen una gran herramienta para la interpretación de los espectros. Los cálculos desarrollados permite no sólo interpretar los espectros, sino también estudiar el efecto de nuevas secuencias de pulsos en muestras de litio metálico. En particular, los cálculos se utilizaron para evaluar la secuencia SMC que obtiene señales de distintas profundidades de un metal. Cabe destacar que el código desarrollado posee una gran versatilidad gracias a la programación orientada a objetos, esto hace que sea muy sencillo implementar el cálculo de cualquier secuencia. Se observó tanto de forma teórica como experimental que la secuencia SMC logra efectivamente incrementar la señal relativa de las microestructuras, gracias a la combinación de la selectividad que esta provee y a la separación espectroscópica entre bulk y microestructuras.

Bibliografía

- (1) Bp Statistical Review of World Energy. London British Petroleum Co, 1981. Print.
- (2) Liu, Y.; He, P. y Zhou, H. *Advanced Energy Materials* **2017**, *8*, 1701602, DOI: [10.1002/aenm.201701602](https://doi.org/10.1002/aenm.201701602).
- (3) Ziegler, M. S. y Trancik, J. E. *Energy Environmental Science* **2021**, *14*, 1635-1651, DOI: [10.1039/d0ee02681f](https://doi.org/10.1039/d0ee02681f).
- (4) Fan, X.; Sun, W.; Meng, F.; Xing, A. y Liu, J. *Green Energy Environment* **2018**, *3*, 2-19, DOI: [10.1016/j.gee.2017.08.002](https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.08.002).
- (5) Jung, J.-W.; Cho, S.-H.; Nam, J. S. y Kim, I.-D. *Energy Storage Materials* **2020**, *24*, 512-528, DOI: [10.1016/j.ensm.2019.07.006](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.006).
- (6) Zhang, X.; Wang, A.; Liu, X. y Luo, J. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 3223-3232, DOI: [10.1021/acs.accounts.9b00437](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00437).
- (7) Li, B.; Wang, Y. y Yang, S. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702296, DOI: [10.1002/aenm.201702296](https://doi.org/10.1002/aenm.201702296).
- (8) Albertus, P.; Babinec, S.; Litzelman, S. y Newman, A. *Nature Energy* **2018**, *3*, 16-21.
- (9) Ghazi, Z. A.; Sun, Z.; Sun, C.; Qi, F.; An, B.; Li, F. y Cheng, H.-M. *Small* **2019**, *15*, 1900687-.
- (10) Hundekar, P.; Jain, R.; Lakhnot, A. S. y Koratkar, N. *J. Applied Phys.* **2020**, *128*, 010903, DOI: [10.1063/5.0015099](https://doi.org/10.1063/5.0015099).
- (11) Calderón, C. A.; Vizintín, A.; Bobnar, J.; Barraco, D.; Leiva, E. P. M.; Visintin, A.; Fantini, S.; Fischer, F. y Dominko, R. *ACS Appl. Energy Mat.* **2020**, *3*, 2020-2027.
- (12) Wang, C.; Xie, Z. y Zhou, Z. *APL Materials* **2019**, *7*, 040701, DOI: [10.1063/1.5091444](https://doi.org/10.1063/1.5091444).
- (13) Singh, G.; Bahadur, R.; Lee, J. M.; Kim, I. Y.; Ruban, A. M.; Davidraj, J. M.; Semit, D.; Karakoti, A.; Muhtaseb, A. H. A. y Vinu, A. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *406*, 126787, DOI: [10.1016/j.cej.2020.126787](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126787).
- (14) Xiao, W.; Jiang, X.; Liu, X.; Zhou, W.; Garba, Z. N.; Lawan, I.; Wang, L. y Yuan, Z. *Journal of Cleaner Production* **2021**, *284*, 124773, DOI: [10.1016/j.jclepro.2020.124773](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124773).
- (15) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J. y Sing, K. S. *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051-1069, DOI: [10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117).
- (16) Fuentes-Quezada, E.; de la Llave, E.; Halac, E.; Jobbágy, M.; Viva, F. A.; Bruno, M. M. y Corti, H. R. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *360*, 631-644, DOI: [10.1016/j.cej.2018.11.235](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.235).
- (17) Lai, J.; Xing, Y.; Chen, N.; Li, L.; Wu, F. y Chen, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 2974-2997, DOI: [10.1002/anie.201903459](https://doi.org/10.1002/anie.201903459).
- (18) Nojabae, M.; Popovic, J. y Maier, J. *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 13331-13338, DOI: [10.1039/c9ta03261d](https://doi.org/10.1039/c9ta03261d).

- (19) Zhang, S.; Zhang, J.; Zhang, Y. y Deng, Y. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6755-6833, DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00509](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00509).
- (20) Chen, X.; Hou, T.; Persson, K. A. y Zhang, Q. *Materials Today* **2019**, *22*, 142-158, DOI: [10.1016/j.mattod.2018.04.007](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.007).
- (21) Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznec, V.; Tarascon, J.-M. y Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239-9249.
- (22) Pecher, O.; Carretero-González, J.; Griffith, K. J. y Grey, C. P. *Chemistry of Materials* **2016**, *29*, 213-242, DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b03183](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03183).
- (23) Ruderman, A.; Smrekar, S.; Bracamonte, M. V.; Primo, E. N.; Luque, G. L.; Thomas, J.; Leiva, E.; Monti, G. A.; Barraco, D. E. y Vaca Chávez, F. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 3281-3289.
- (24) Kowalewski, J. y Mäler, L., *Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments, and Applications*; Taylor y Francis: 2006.
- (25) *Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*; Duer, M., ed.; Blackwell Science, Oxford: 2002.
- (26) Davies, S. y Packer, K. J. *Journal of Applied Physics* **1990**, *67*, 3163-3170, DOI: [10.1063/1.345395](https://doi.org/10.1063/1.345395).
- (27) Song, Y.-Q. *Concepts in Magnetic Resonance* **2003**, *18A*, 97-110, DOI: [10.1002/cmra.10072](https://doi.org/10.1002/cmra.10072).
- (28) Arns, C. H. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2004**, *339*, 159-165, DOI: [10.1016/j.physa.2004.03.033](https://doi.org/10.1016/j.physa.2004.03.033).
- (29) Kimmich, R., *Principles of Soft-Matter Dynamics*; Springer Netherlands: 2012, DOI: [10.1007/978-94-007-5536-9](https://doi.org/10.1007/978-94-007-5536-9).
- (30) Horwitz, G.; Factorovich, M.; Rodriguez, J.; Laria, D. y Corti, H. R. *ACS Omega* **2018**, *3*, 11205-11215, DOI: [10.1021/acsomega.8b01443](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01443).
- (31) Sharon, D.; Hirshberg, D.; Afri, M.; Frimer, A. A. y Aurbach, D. *Chemical Communications* **2017**, *53*, 3269-3272, DOI: [10.1039/c6cc09086a](https://doi.org/10.1039/c6cc09086a).
- (32) Bai, P.; Li, J.; Brushett, F. R. y Bazant, M. Z. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3221-3229.
- (33) Liu, D.; Liu, Z. J.; Li, X.; Xie, W.; Wang, Q.; Liu, Q.; Fu, Y. y He, D. *Small* **2017**, *13*, 1702000.
- (34) Küpers, V.; Kolek, M.; Bieker, P.; Winter, M. y Bruncklaus, G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 26084-26094, DOI: [10.1039/c9cp05334d](https://doi.org/10.1039/c9cp05334d).
- (35) Bhattacharyya, R.; Key, B.; Chen, H.; Best, A. S.; Hollenkamp, A. F. y Grey, C. P. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 504-510.
- (36) Hsieh Y.-C. and Leißing, M.; Nowak, S.; Hwang, B.-J. y Gunther, M. W. B. *Cell Rep. Phy. Sci.* **2020**, *1*, 100139.
- (37) Salomir, R.; de Senneville, B. D. y Moonen, C. T. W. *Concepts in Magnetic Resonance* **2003**, *19B*, 26-34, DOI: [10.1002/cmrb.10083](https://doi.org/10.1002/cmrb.10083).
- (38) Levitt, M. H., *Spin Dynamics*; Wiley John + Sons: 2008; 744 págs.
- (39) Hoult, D. y Richards, R. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1976**, *24*, 71-85, DOI: [10.1016/0022-2364\(76\)90233-x](https://doi.org/10.1016/0022-2364(76)90233-x).
- (40) Slichter, C. P., *Principles of Magnetic Resonance*; Springer Berlin Heidelberg: 1990, DOI: [10.1007/978-3-662-09441-9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-09441-9).

- (41) Maldonado Ochoa, S. A. Estudio de cinética química bajo condiciones de flujo forzado mediante RMN, Trabajo Especial de Licenciatura, 2017.
- (42) Hahn, E. L. *Physical Review* **1950**, *80*, 580-594, DOI: [10.1103/physrev.80.580](https://doi.org/10.1103/physrev.80.580).
- (43) Carr, H. Y. y Purcell, E. M. *Physical Review* **1954**, *94*, 630-638, DOI: [10.1103/PhysRev.94.630](https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630).
- (44) Meiboom, S. y Gill, D. *Review of Scientific Instruments* **1958**, *29*, 688-691, DOI: [10.1063/1.1716296](https://doi.org/10.1063/1.1716296).
- (45) Price, W. S., *NMR Studies of Translational Motion*; Cambridge University Press: 2009, DOI: [10.1017/cbo9780511770487](https://doi.org/10.1017/cbo9780511770487).
- (46) *Single-Sided NMR*; Casanova, F., Perlo, J. y Blümich, B., eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2011, DOI: [10.1007/978-3-642-16307-4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-16307-4).
- (47) Kärger, J.; Ruthven, D. M. y Theodorou, D. N., *Diffusion in Nanoporous Materials*; Wiley: 2012, DOI: [10.1002/9783527651276](https://doi.org/10.1002/9783527651276).
- (48) Shen, L. y Chen, Z. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 3748-3755, DOI: [10.1016/j.ces.2007.03.041](https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.041).
- (49) Latour, L.; Mitra, P.; Kleinberg, R. y Sotak, C. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1993**, *101*, 342-346, DOI: [10.1006/jmra.1993.1056](https://doi.org/10.1006/jmra.1993.1056).
- (50) Mitra, P. P.; Sen, P. N. y Schwartz, L. M. *Physical Review B* **1993**, *47*, 8565-8574, DOI: [10.1103/physrevb.47.8565](https://doi.org/10.1103/physrevb.47.8565).
- (51) Solveyra, E. G.; de la Llave, E.; Molinero, V.; Soler-Illia, G. J. A. A. y Scherlis, D. A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 3330-3342, DOI: [10.1021/jp307900q](https://doi.org/10.1021/jp307900q).
- (52) Kimmich, R.; Stapf, S.; Maklakov, A.; Skirda, V. y Khozina, E. *Magnetic Resonance Imaging* **1996**, *14*, 793-797, DOI: [10.1016/s0730-725x\(96\)00165-8](https://doi.org/10.1016/s0730-725x(96)00165-8).
- (53) Tallarek, U.; Hlushkou, D.; Rybka, J. y Höltzel, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 15099-15112, DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b03250](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03250).
- (54) D'Agostino, C.; Mitchell, J.; Gladden, L. F. y Mantle, M. D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 8975-8982, DOI: [10.1021/jp2123295](https://doi.org/10.1021/jp2123295).
- (55) Stapf, S.; Kimmich, R. y Seitter, R.-O. *Physical Review Letters* **1995**, *75*, 2855-2858, DOI: [10.1103/physrevlett.75.2855](https://doi.org/10.1103/physrevlett.75.2855).
- (56) D'Agostino, C.; Mitchell, J.; Mantle, M. D. y Gladden, L. F. *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 13009-13015, DOI: [10.1002/chem.201403139](https://doi.org/10.1002/chem.201403139).
- (57) Garro-Linck, L.; Maldonado-Ochoa, S. A.; Ceolín, M.; Corti, H.; Monti, G. A.; Chávez, F. V. y Acosta, R. H. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, *305*, 110351, DOI: [10.1016/j.micromeso.2020.110351](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110351).
- (58) <https://www.fujisilysia.com/productos/cariact>.
- (59) Casillas, D. C. M.; Longinotti, M. P.; Bruno, M. M.; Chávez, F. V.; Acosta, R. H. y Corti, H. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 3638-3647, DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b11555](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11555).
- (60) Barrett, E. P.; Joyner, L. G. y Halenda, P. P. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373-380, DOI: [10.1021/ja01145a126](https://doi.org/10.1021/ja01145a126).
- (61) Hammouda, B. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43*, 716-719, DOI: [10.1107/s0021889810015773](https://doi.org/10.1107/s0021889810015773).
- (62) Reichardt, C. *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 2319-2358, DOI: [10.1021/cr00032a005](https://doi.org/10.1021/cr00032a005).

- (63) Segur, J. B. y Oberstar, H. E. *Industrial Engineering Chemistry* **1951**, 43, 2117-2120, DOI: [10.1021/ie50501a040](https://doi.org/10.1021/ie50501a040).
- (64) Rottreau, T. J.; Parlett, C. M. A.; Lee, A. F. y Evans, R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 16250-16256, DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b02929](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02929).
- (65) Reich, S.-J.; Svidrytski, A.; Holtzel, A.; Florek, J.; Kleitz, F.; Wang, W.; Kubel, C.; Hlushkou, D. y Tallarek, U. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 12350-12361, DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b03630](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03630).
- (66) Magalhães, F. D.; Laurence, R. L. y Conner, W. C. J. *Phys. Chem. B* **1998**, 102, 2317-2324, DOI: [10.1021/jp972036s](https://doi.org/10.1021/jp972036s).
- (67) Steiner, E.; Bouguet-Bonnet, S.; Blin, J.-L. y Canet, D. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 9941-9946, DOI: [10.1021/jp205456g](https://doi.org/10.1021/jp205456g).
- (68) Bourg, I. C. y Steefel, C. I. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 11556-11564, DOI: [10.1021/jp301299a](https://doi.org/10.1021/jp301299a).
- (69) Velasco, M. I.; Franzoni, M. B.; Franceschini, E. A.; Solveyra, E. G.; Scherlis, D.; Acosta, R. H. y Soler-Illia, G. J. A. A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 7533-7541, DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b12511](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12511).
- (70) Raviv, U.; Laurat, P. y Klein, J. *Nature* **2001**, 413, 51-54, DOI: [10.1038/35092523](https://doi.org/10.1038/35092523).
- (71) Kimmich, R., *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*; Springer: 1997.
- (72) Ward-Williams, J.; Korb, J.-P. y Gladden, L. F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 20271-20278, DOI: [10.1021/acs.jpcc.8b04531](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04531).
- (73) Faux, D. A. y McDonald, P. J. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2018**, 063110, 18-20.
- (74) Teng, C.-L.; Hong, H.; Kiihne, S. y Bryant, R. G. *Journal of Magnetic Resonance* **2001**, 148, 31-34, DOI: [10.1006/jmre.2000.2219](https://doi.org/10.1006/jmre.2000.2219).
- (75) Guo, K. W. en *Green Nanotechnology for Biofuel Production. Biofuel and Biorefinery Technologies*, Srivastava, N., Srivastava, M., Pandey, H. y Mishra, R. P., eds.; Springer, Cham.: 2018, págs. 79-92, DOI: [10.1007/978-3-319-75052-1_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75052-1_6).
- (76) FU, R.-w.; LI, Z.-h.; LIANG, Y.-r.; LI, F.; XU, F. y WU, D.-c. *New Carbon Materials* **2011**, 26, 171-179, DOI: [10.1016/s1872-5805\(11\)60074-7](https://doi.org/10.1016/s1872-5805(11)60074-7).
- (77) Nishihara, H. y Kyotani, T. *Advanced Materials* **2012**, 24, 4466-4466, DOI: [10.1002/adma.201290199](https://doi.org/10.1002/adma.201290199).
- (78) *Direct Alcohol Fuel Cells: Materials, Performance, Durability and Applications*; Corti, H. R. y Gonzalez, E. R., eds.; Springer: 2014, DOI: [10.1007/978-94-007-7708-8](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7708-8).
- (79) Bruno, M. M.; Viva, F. A.; Petrucci, M. A. y Corti, H. R. *Journal of Power Sources* **2015**, 278, 458-463, DOI: [10.1016/j.jpowsour.2014.12.097](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.097).
- (80) Zhang, L. y Zhao, X. S. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 2520-2531, DOI: [10.1039/b813846j](https://doi.org/10.1039/b813846j).
- (81) Dubey, R. y Guruviah, V. *Ionics* **2019**, 25, 1419-1445, DOI: [10.1007/s11581-019-02874-0](https://doi.org/10.1007/s11581-019-02874-0).
- (82) Borchardt, L.; Leistenschneider, D.; Haase, J. y Dvoyashkin, M. *Advanced Energy Materials* **2018**, 8, 1800892, DOI: [10.1002/aenm.201800892](https://doi.org/10.1002/aenm.201800892).
- (83) Wang, F.; Li, X.; Hao, X. y Tan, J. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, 3, 2258-2270, DOI: [10.1021/acsaem.9b02237](https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02237).
- (84) Kim, M.; Yoo, E.; Ahn, W.-S. y Shim, S. E. *Journal of Power Sources* **2018**, 389, 20-27, DOI: [10.1016/j.jpowsour.2018.03.080](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.080).

- (85) Jun, S.; Joo, S. H.; Ryoo, R.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Liu, Z.; Ohsuna, T. y Terasaki, O. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10712-10713, DOI: [10.1021/ja002261e](https://doi.org/10.1021/ja002261e).
- (86) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F. y Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548-552, DOI: [10.1126/science.279.5350.548](https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548).
- (87) Barrera, D.; Dávila, M.; Cornette, V.; de Oliveira, J. A.; López, R. H. y Sapag, K. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *180*, 71-78, DOI: [10.1016/j.micromeso.2013.06.028](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.028).
- (88) Buiel, E.; George, A. y Dahn, J. *Carbon* **1999**, *37*, 1399-1407, DOI: [10.1016/s0008-6223\(98\)00335-2](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(98)00335-2).
- (89) Horváth, G. y Kawazoe, K. *Journal Of Chemical Engineering Of Japan* **1983**, *16*, 470-475, DOI: [10.1252/jcej.16.470](https://doi.org/10.1252/jcej.16.470).
- (90) Brunauer, S.; Emmett, P. H. y Teller, E. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319, DOI: [10.1021/ja01269a023](https://doi.org/10.1021/ja01269a023).
- (91) Von Ragué Schleyer, P.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H. y van Eikema Hommes, N. J. R. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 6317-6318, DOI: [10.1021/ja960582d](https://doi.org/10.1021/ja960582d).
- (92) Forse, A. C.; Merlet, C.; Grey, C. P. y Griffin, J. M. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2021**, *124-125*, 57-84, DOI: [10.1016/j.pnmrs.2021.03.003](https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2021.03.003).
- (93) Xing, Y.-Z.; Luo, Z.-X.; Kleinhammes, A. y Wu, Y. *Carbon* **2014**, *77*, 1132-1139, DOI: [10.1016/j.carbon.2014.06.031](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.031).
- (94) Inagaki, M.; Toyoda, M.; Soneda, Y.; Tsujimura, S. y Morishita, T. **2016**, *107*, 448-473, DOI: [10.1016/j.carbon.2016.06.003](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.06.003).
- (95) Inagaki, M.; Orikasa, H. y Morishita, T. **2011**, *1*, 1620-1640, DOI: [10.1039/c1ra00608h](https://doi.org/10.1039/c1ra00608h).
- (96) Petkovich, N. D. y Stein, A. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3721-3739, DOI: [10.1039/c2cs35308c](https://doi.org/10.1039/c2cs35308c).
- (97) Stein, A.; Wang, Z. y Fierke, M. A. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture, 2009, DOI: [10.1002/adma.200801492](https://doi.org/10.1002/adma.200801492).
- (98) Fuertes, A. B.; Lota, G.; Centeno, T. A. y Frackowiak, E. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 2799-2805, DOI: [10.1016/j.electacta.2004.11.027](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.11.027).
- (99) Fuentes-Quezada, E.; Maldonado-Ochoa, S. A.; Acosta, R. H.; Bruno, M.; de la Llave, E.; Longinotti, M. P.; Chávez, F. V. y Corti, H. R. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *323*, 111255, DOI: [10.1016/j.micromeso.2021.111255](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111255).
- (100) Beck, A. y Teboulle, M. *SIAM Journal on Imaging Sciences* **2009**, *2*, 183-202, DOI: [10.1137/080716542](https://doi.org/10.1137/080716542).
- (101) Silletta, E. V.; Franzoni, M. B.; Monti, G. A. y Acosta, R. H. *Journal of Magnetic Resonance* **2018**, *286*, 82-90, DOI: [10.1016/j.jmr.2017.11.016](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2017.11.016).
- (102) Mitchell, J.; Chandrasekera, T. C. y Gladden, L. F. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 244705, DOI: [10.1063/1.3446805](https://doi.org/10.1063/1.3446805).
- (103) Allan, E. A.; Hogben, M. G.; Reeves, L. W. y Shaw, K. N. *Pure and Applied Chemistry* **1972**, *32*, 9-26, DOI: [10.1351/pac197232010009](https://doi.org/10.1351/pac197232010009).
- (104) Griffin, J. M.; Forse, A. C.; Wang, H.; Trease, N. M.; Taberna, P.-L.; Simon, P. y Grey, C. P. *Faraday Discuss.* **2014**, *176*, 49-68, DOI: [10.1039/c4fd00138a](https://doi.org/10.1039/c4fd00138a).

- (105) Fulik, N.; Hippauf, F.; Leistenschneider, D.; Paasch, S.; Kaskel, S.; Brunner, E. y Borchardt, L. *Energy Storage Materials* **2018**, *12*, 183-190, DOI: [10.1016/j.ensm.2017.12.008](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.12.008).
- (106) Robinson, R. A. y Stokes, R. H., *Electrolyte solutions*; Courier Corporation: 2002.
- (107) Crank, J., *The mathematics of diffusion*, 2nd Ed.; Clarendon Press, Oxford: 1976, págs. 56-59. DOI: [10.1016/0306-4549\(77\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0306-4549(77)90072-X).
- (108) *Batteries for Sustainability*; Brodd, R. J., ed.; Springer-Verlag New York: 2013.
- (109) Zhang, J.-G.; Xu, W. y Henderson, W. A., *Lithium Metal Anodes and Rechargeable Lithium Metal Batteries*; Springer Series in Materials Science, Switzerland: 2017.
- (110) Trease, N. M.; Zhou, L.; Chang, H. J.; Zhu, B. Y. y Grey, C. P. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2012**, *42*, 62-70, DOI: [10.1016/j.ssnmr.2012.01.004](https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2012.01.004).
- (111) Jackson, J., *Classical Electrodynamics*; Wiley: 1998.
- (112) Arfken, G. B.; Weber, H. J. y Harris, F. E., *Mathematical methods for physicists: a comprehensive guide*, seventh; Academic press: 2011.
- (113) Wood, K. N.; Kazyak, E.; Chadwick, A. F.; Chen, K.-H.; Zhang, J.-G.; Thornton, K. y Dasgupta, N. P. *ACS Central Science* **2016**, *2*, 790-801, DOI: [10.1021/acscentsci.6b00260](https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00260).
- (114) Mehring, M.; Kotzur, D. y Kanert, O. *Physica Status Solidi (b)* **1972**, *53*, K25-K28, DOI: [10.1002/pssb.2220530150](https://doi.org/10.1002/pssb.2220530150).
- (115) Landau, L. y Lifshitz, E., *Electrodynamics of Continuous Media*, Second; Pergamon Press: 1984.
- (116) Chang, H. J.; Trease, N. M.; Ilott, A. J.; Zeng, D.; Du, L.-S.; Jerschow, A. y Grey, C. P. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16443-16451, DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b03396](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03396).
- (117) Kayser, S. A.; Mester, A.; Mertens, A.; Jakes, P.; Eichel, R.-A. y Granwehr, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 13765-13776, DOI: [10.1039/c8cp01067f](https://doi.org/10.1039/c8cp01067f).
- (118) Cheng, X.-B.; Zhao, M.-Q.; Chen, C.; Pentecost, A.; Maleski, K.; Mathis, T.; Zhang, X.-Q.; Zhang, Q.; Jiang, J. y Gogotsi, Y. *Nature Communications* **2017**, *8*, DOI: [10.1038/s41467-017-00519-2](https://doi.org/10.1038/s41467-017-00519-2).
- (119) Dai, H.; Xi, K.; Liu, X.; Lai, C. y Zhang, S. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 17515-17521, DOI: [10.1021/jacs.8b08963](https://doi.org/10.1021/jacs.8b08963).
- (120) Pathak, R.; Chen, K.; Gurung, A.; Reza, K. M.; Bahrami, B.; Wu, F.; Chaudhary, A.; Ghimire, N.; Zhou, B.; Zhang, W.-H.; Zhou, Y. y Qiao, Q. *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1901486, DOI: [10.1002/aenm.201901486](https://doi.org/10.1002/aenm.201901486).
- (121) Lee, J.; Lim, H.-S.; Cao, X.; Ren, X.; Kwak, W.-J.; Rodríguez-Pérez, I. A.; Zhang, J.-G.; Lee, H. y Kim, H.-T. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 37188-37196, DOI: [10.1021/acsaami.0c09871](https://doi.org/10.1021/acsaami.0c09871).
- (122) Zhao, H.; Deng, N.; Yan, J.; Kang, W.; Ju, J.; Ruan, Y.; Wang, X.; Zhuang, X.; Li, Q. y Cheng, B. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *347*, 343-365, DOI: [10.1016/j.cej.2018.04.112](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.112).
- (123) Durrant, C. J.; Hertzberg, M. P. y Kuchel, P. W. *Concepts in Magnetic Resonance* **2003**, *18A*, 72-95, DOI: [10.1002/cmra.10067](https://doi.org/10.1002/cmra.10067).
- (124) Ruh, A. y Kiselev, V. G. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2018**, *47A*, e21472, DOI: [10.1002/cmra.21472](https://doi.org/10.1002/cmra.21472).
- (125) Van Rossum, G. y Drake, F. L., *Python 3 Reference Manual*; CreateSpace: Scotts Valley, CA, 2009.

- (126) Ilott, A. J.; Chandrashekar, S.; Klöckner, A.; Chang, H. J.; Trease, N. M.; Grey, C. P.; Greengard, L. y Jerschow, A. *Journal of Magnetic Resonance* **2014**, *245*, 143-149, DOI: [10.1016/j.jmr.2014.06.013](https://doi.org/10.1016/j.jmr.2014.06.013).
- (127) Bouwman, J. G. y Bakker, C. J. G. *Magnetic Resonance in Medicine* **2012**, *68*, 621-630, DOI: [10.1002/mrm.24343](https://doi.org/10.1002/mrm.24343).
- (128) Bouwman, J. G. Forward field-shift calculation for MRI (<https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/forward-field-shift-calculation-for-mri>). MATLAB Central File Exchange, 2014.
- (129) Serra, J. P., *Image analysis and mathematical morphology*; Academic Press: 1982.
- (130) Zampieri, M. Estudio y caracterización de dendritas en ánodos de litio metálico, Trabajo Especial de Licenciatura, 2021.
- (131) Frenck, L.; Sethi, G. K.; Maslyn, J. A. y Balsara, N. P. *Front. Energy Res.* **2019**, *7*, 115.
- (132) Ilott, A. J. y Jerschow, A. *Scientific Reports* **2017**, *7*, DOI: [10.1038/s41598-017-05429-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-05429-3).
- (133) Ilott, A. J.; Mohammadi, M.; Chang, H. J.; Grey, C. P. y Jerschow, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2016**, *113*, 10779-10784, DOI: [10.1073/pnas.1607903113](https://doi.org/10.1073/pnas.1607903113).
- (134) Bonetto, F.; Ansaldo, E. y Polello, M. *Concepts in Magnetic Resonance Part B: Magnetic Resonance Engineering* **2006**, *29B*, 9-19, DOI: [10.1002/cmr.b.20057](https://doi.org/10.1002/cmr.b.20057).
- (135) Hambley, A. R.; Kumar, N. y Kulkarni, A. R., *Electrical engineering: principles and applications*; Pearson Education (New Jersey): 2011.