

# Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos de carbono y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ para ánodos de baterías de ion-litio.

**Amiune Nicolás**

*Trabajo Final de Licenciatura*

Marzo de 2019

Director: Dr. Marcos Iván Oliva

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación  
Universidad Nacional de Córdoba



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

## Resumen

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron materiales mesoporosos ordenados de tipo SBA-15 (Silicato) y CMK-3 (Carbón) modificado con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , y se evaluó su desempeño como potencial ánodo para baterías de ion-litio. Entre las caracterizaciones morfológicas y estructurales se utilizaron las técnicas de DRX, SEM, TEM, XPS, isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$ , espectroscopía FT-IR y UV-vis y TPR. A partir de los resultados, se observó una buena microestructura en el SBA-15, pero el CMK-3 presentó un área específica baja y restos de silicio, mientras que en la modificación con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  no se logró preservar la estructura. En cuanto al comportamiento electroquímico, se compararon celdas con diferentes cargas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y diferentes binders. Se obtuvo una mayor capacidad en la celda con mayor carga y se observó que el binder CMC alivia los cambios volumétricos del material obteniendo mejoras en el ciclado respecto al PVDF convencional. La misma presentó una capacidad específica de 410 mAh/g (mayor a la teórica del ánodo de grafito convencional) al cabo de 100 ciclos.

## Abstract

In this work SBA-15 (Silicate) and CMK-3 (Carbon) modified with  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ordered mesoporous materials were synthesized and characterized, as well as evaluated as potential anodes for lithium-ion batteries. Among the structural and morphological characterizations, the following techniques were used: DRX, SEM, TEM, XPS,  $\text{N}_2$  adsorption isotherms, FT-IR and UV-vis spectroscopy, and TPR. A good quality structure was observed in the synthesized SBA-15, but CMK-3 presented poor specific area and silicon impurities, while mesoporous structure couldn't be achieved with the  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  modification. In terms of electrochemical behavior, cells with different  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  loads and different binders were prepared. A higher capacity was observed with higher loading and CMC binder alleviated volumetric changes in the material, leading to a better cycling performance with respect to conventional PVDF. A cell with a specific capacity of 410 mAh/g (higher than theoretical capacity of conventional graphite anode) after 100 cycles was achieved.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Contexto Energético y Objetivos . . . . .	1
1.2. Baterías: Marco teórico . . . . .	2
1.2.1. Funcionamiento y tipos . . . . .	2
1.2.2. Parámetros de las celdas electroquímicas . . . . .	3
1.2.3. Materiales utilizados actualmente . . . . .	4
<b>2. Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización</b>	<b>7</b>
2.1. Síntesis de los materiales . . . . .	7
2.1.1. Síntesis del SBA-15 . . . . .	7
2.1.2. Síntesis del CMK-3 . . . . .	9
2.1.3. Modificación de los soportes con $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	11
2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	11
2.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	11
2.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X . . . . .	13
2.2.3. Isotermas de adsorción/desorción de $\text{N}_2$ a 77 K . . . . .	14
2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión . . . . .	18
2.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis Elemental . . . . .	20
2.2.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier . . . . .	20
2.2.7. Espectroscopía Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa . . . . .	21
2.2.8. Reducción a Temperatura Programada . . . . .	21
2.2.9. Armado de celda electroquímica . . . . .	22
2.2.10. Ciclado de celda electroquímica . . . . .	23
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>25</b>
3.1. SBA-15 . . . . .	25
3.2. CMK-3 . . . . .	30
3.3. CMK-3 + $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . . . . .	35
3.4. Comportamiento Electroquímico . . . . .	42
3.4.1. CMK-3 . . . . .	42
3.4.2. CMK/NFO(23) . . . . .	44
3.4.3. CMK/NFO(50) . . . . .	46
3.4.4. CMK/NFO(50)/CMC . . . . .	48
3.4.5. CMK/NFO(50)/CMC/Mill . . . . .	50
<b>4. Conclusiones</b>	<b>53</b>

*ÍNDICE GENERAL*

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Contexto Energético y Objetivos

El presente trabajo final se enmarca en el proceso de transformación actual de la matriz energética mundial. Actualmente existen diversas fuentes de energía, lo que genera una matriz compleja de producción y distribución. Las centrales nucleares, sumadas a los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas), forman el grupo de las fuentes no renovables. Las fuentes renovables, por su parte, tienen una mayor diversidad; entre ellas se encuentran la solar, eólica, mareomotriz, geotérmica, hidráulica y biomasa. Sin embargo el 85 % de la producción mundial de energía sigue estando basada en fuentes no renovables [1]. Los combustibles fósiles, que hoy representan la principal fuente de generación de energía, requieren de grandes labores de minería afectando las zonas explotadas y en su uso producen  $\text{CO}_2$ , contaminando la atmósfera [2]. El impacto ambiental, sumado al aumento en los costos de producción y la búsqueda de una independencia energética, lleva a que los países intenten mudarse a fuentes renovables [3–5]. El notorio avance en el uso de fuentes renovables para la producción de energía y el camino hacia una red más sustentable requieren del desarrollo de los sistemas de acumulación de energía. Al presente, la opción más prometedora viene dada por el uso de baterías a base de litio y aparentemente seguirá siéndolo en el futuro mediante diferentes modificaciones que logren mejorar su rendimiento [6].

Actualmente, las baterías de ion litio (LIBs) son ampliamente utilizadas en teléfonos celulares, computadoras y muchos otros dispositivos portátiles debido a su gran densidad de energía almacenada y ciclabilidad respecto a otros tipos de batería [7]. Con respecto al objetivo de atenuar los problemas ambientales provenientes de fuentes de energía fósiles, el uso de LIBs para vehículos eléctricos y como almacenamiento de energías renovables intermitentes (eólica o solar) están en constante crecimiento [5, 7–9].

En el caso de los vehículos eléctricos, se necesitan baterías con mayores densidades de energía, mayor velocidad en la carga y que trabajen a mayores corrientes que las actuales, para aumentar la autonomía y así competir con los combustibles fósiles [6]. En el caso de fuentes de energías sustentables intermitentes, se necesitan sistemas de almacenamiento con mayor densidad de energía por unidad de volumen y de bajo costo [7].

Estas aplicaciones son las que motivan la investigación para obtener baterías de una mayor densidad de energía que la actual, mayor potencia, eficiencia en los costos y seguridad. Por otro lado, cabe destacar que tres países de la región, Bolivia, Argentina y Chile, concentran en el llamado triángulo del litio, alrededor del 85 % de las reservas mundiales de este elemento provenientes de salares continentales [10]. Por lo tanto, la creciente demanda de baterías de ion-litio hace que sea un tema de enorme interés político-económico para la región en general y para el país en particular.

En el presente trabajo se investigan diferentes materiales compuestos nanoestructurados de carbono y de óxido de níquel hierro ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) para ser utilizados potencialmente como ánodos de baterías de ion-litio. El  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  atrae nuestra atención ya que presenta una capacidad de carga teórica elevada de 915 mAh/g y tanto el Ni como el Fe son elementos abundantes en la tierra [11].

Sin embargo, su baja conductividad electrónica (resistividad  $\sim 1\text{k}\Omega$ ) [12,13] presenta un problema para su aplicación directa como ánodo. Para resolver este problema es que se utilizan materiales nanoestructurados compuestos con carbono, el cual presenta una alta conductividad, permitiendo un mejor rendimiento del material activo [14].

Entre los materiales nanoestructurados, los materiales mesoporosos son de gran interés para esta aplicación debido a su gran área específica, capacidad de ser impregnados con metales y su fácil y económica producción [15].

El **objetivo general** del trabajo es entonces obtener un material para ser utilizado como ánodo para baterías de ion-litio, que presente un mejor rendimiento que el actual ánodo utilizado comercialmente de grafito [8].

Los **objetivos específicos** del trabajo son sintetizar, caracterizar y evaluar la capacidad de carga y ciclabilidad de materiales compuestos de carbón mesoporoso de tipo CMK-3 con óxido de níquel hierro ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ).

Entre las técnicas de caracterización se utilizaron: difracción de rayos x a bajo y alto ángulo (DRX), microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM), análisis elemental (EDX), análisis de isoterma de adsorción de nitrógeno con modelo BET, espectroscopía ultravioleta-Visible de reflectancia difusa (UV-vis), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS) y ciclado de las celdas electroquímicas. Más adelante se explican brevemente los principios de funcionamiento de cada una y los resultados obtenidos a partir de las mismas.

## 1.2. Baterías: Marco teórico

### 1.2.1. Funcionamiento y tipos

El nombre de batería se asigna a un conjunto de celdas electroquímicas que son la unidad fundamental de almacenamiento de energía. Dependiendo de las propiedades particulares de las celdas utilizadas y cómo éstas están unidas (en serie o en paralelo), se obtendrá un potencial y una capacidad particular para la batería.

Una celda electroquímica es un sistema que almacena energía electroquímica y es capaz de convertirla en electricidad. Está compuesta por dos electrodos, uno positivo (cátodo) y otro negativo (ánodo), y un electrolito que es una solución con alta concentración de iones, por donde los mismos pueden moverse. Entre el cátodo y el ánodo se encuentra un separador, que es un material poroso y aislante electrónico pero permeable respecto al electrolito [16]. En la figura 1.1 se muestra un esquema de una batería de ion de litio.

Se distinguen dos tipos de baterías; las primarias, mejor conocidas como pilas que tienen un solo uso, y las secundarias o recargables que son aquellas con la capacidad de reutilizarse. Este último tipo, permite almacenar energía y ser liberada posteriormente de forma controlada, funcionando de esta manera como un vector energético.

Cuando una batería está cargada, entre el cátodo y el ánodo hay una diferencia de potencial y el sistema se encuentra en un estado de mayor energía. Al cerrar el circuito y permitir el flujo de electrones, se producirá tanto en el cátodo como en el ánodo las reacciones químicas de reducción y oxidación respectivamente. Los electrones involucrados en estos procesos viajan por el circuito externo, mientras que los iones migran y difunden de un electrodo a otro por el electrolito. La descarga ocurre hasta llegar a un estado de equilibrio, de menor energía, en el cual no hay flujo de electrones ni de iones. Si las reacciones químicas (reducción-oxidación) son reversibles, el sistema puede cargarse nuevamente invirtiendo el sentido de la corriente y consumiendo energía. Para que una batería funcione correctamente es importante que los procesos se den a potenciales estables, no varíen mucho, y que la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo sea lo más grande posible, ya que esto significaría que la celda provee más energía y de manera constante [17].

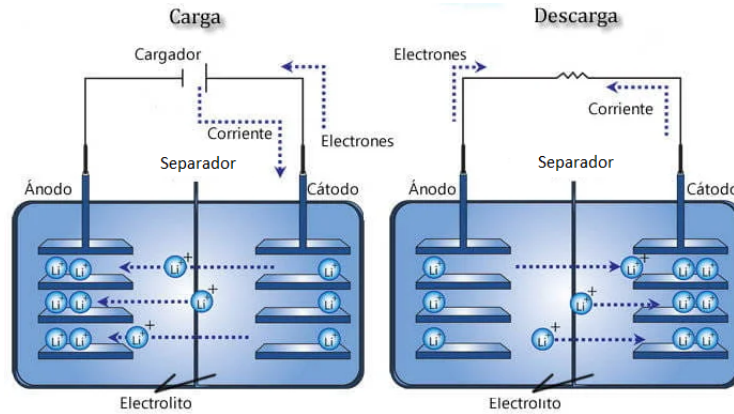


Figura 1.1: Esquema simplificado de una batería. En el ánodo se produce la oxidación liberando iones al electrolito y electrones al circuito externo. Los iones viajan por el electrolito hacia el cátodo donde se utilizan para reducir, junto a los electrones, al material activo presente allí [17].

### 1.2.2. Parámetros de las celdas electroquímicas

A continuación, se detallan algunos de los conceptos fundamentales para comprender las diferentes propiedades de las celdas:

**Potencial de celda ( $U$ ):** Las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en los electrodos de la celda suceden a diferentes potenciales, dependiendo de los materiales empleados. La diferencia entre estos potenciales impulsará los electrones por el circuito externo produciendo una corriente eléctrica:

$$U = U_+ - U_-, \quad (1.1)$$

donde  $U_+$  y  $U_-$  hacen referencia a los potenciales de cátodo y ánodo respecto del litio metálico. El potencial de celda determina cuáles son los electrolitos que se pueden utilizar, porque es necesario que los electrolitos sean químicamente estables (no se descompongan completamente) en el rango del potencial de operación. Este valor de potencial puede calcularse teóricamente conociendo cuáles son las reacciones que se dan en los electrodos en el proceso redox. Su valor experimental es siempre menor en la descarga debido a resistencias internas de la celda, lo opuesto ocurre en la carga donde el potencial aplicado debe ser mayor. En los casos en que el potencial de la celda no sea constante durante la descarga o carga, se considera el potencial promedio. Sin embargo, es necesario que los potenciales sean lo más constantes posibles, ya que la electrónica de los dispositivos que utilizan baterías de ion-litio sólo pueden manejar pequeñas variaciones de voltaje.

**Capacidad gravimétrica ( $G$ ):** Es la cantidad total de carga útil (electrones que forman parte del proceso redox) por unidad de masa. La unidad utilizada habitualmente en la literatura es mAh/g. La carga considerada ( $Q_{max}$ ) es la que puede ser aprovechada para hacer un trabajo cuando, en la descarga de la celda, genera una corriente por el circuito externo. La masa considerada ( $m$ ) puede ser la de la celda completa, la de un electrodo en particular o la del material activo de un electrodo, en función de qué capacidades se desean comparar. La capacidad gravimétrica puede ser descripta entonces por la siguiente relación:

$$G = \frac{Q_{max}}{m} \quad (1.2)$$

Cabe destacar que la capacidad observada experimentalmente en un electrodo es siempre menor que la teórica y depende de la preparación particular del electrodo, la corriente de operación, la temperatura del sistema, etc.

**Densidad de energía gravimétrica ( $ED$ ):** Es la cantidad de energía utilizable almacenada por unidad de masa. Este parámetro permite la comparación directa no sólo entre diferentes baterías, sino también entre diferentes vectores energéticos. Se puede calcular en función del potencial de la celda ( $U$ ) y la capacidad gravimétrica ( $G$ ) según:

$$ED = \frac{\text{Energía}}{\text{masa}} = \frac{Q_{max}U}{m} \quad (1.3)$$

Dado que para una celda particular  $U$  y  $G$  varían dependiendo de la temperatura y corriente de operación, lo mismo sucederá con la cantidad de energía utilizable.

**Capacidad volumétrica ( $V$ ):** Es el equivalente a la capacidad gravimétrica pero considerando el volumen en lugar de la masa; es decir, es la cantidad total de carga útil (electrones que forman parte del proceso redox) por unidad de volumen. La unidad utilizada habitualmente es  $mAh/cm^3$ . En este caso también se puede tomar el volumen de la celda completa o de un material en particular. La capacidad volumétrica de un determinado material puede obtenerse directamente a partir de la capacidad gravimétrica y la densidad del material ( $\rho$ ) mediante:

$$V = Q_{max}V = G\rho \quad (1.4)$$

**Densidad de energía volumétrica ( $ED_{Vol}$ ):** Es el equivalente a la densidad de energía gravimétrica pero considerando el volumen en lugar de la masa. Es la cantidad de energía útil almacenada por unidad de volumen. La densidad de energía volumétrica de una celda se puede calcular como el producto entre su potencial de trabajo y su capacidad volumétrica:

$$ED_{vol} = \frac{\text{energía}}{\text{volumen}} = \frac{Q_{max}U}{\text{volumen}} = VU \quad (1.5)$$

Este parámetro es fundamental en la industria de vehículos eléctricos porque el volumen es el principal limitante en la cantidad de celdas que pueden incluirse, influyendo directamente en la autonomía.

### 1.2.3. Materiales utilizados actualmente

Existe una gran variedad de materiales utilizados comercialmente en cátodos, siendo los más comunes con estructura laminar  $LiTiS_2$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ ,  $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ , con estructura espinela  $LiMn_2O_4$  y con estructura olivina  $LiFePO_4$  [8]. En la tabla 1.1 se muestran algunas características de los mismos. El cátodo de  $LiTiS_2$  presenta una capacidad de 210 mAh/g, voltaje promedio de 1.9V [18], larga vida de ciclado y fue comercializado por Exxon [19, 20]. El cátodo de  $LiCoO_2$  fue comercializado originalmente por SONY con mucho éxito y todavía se utiliza en la mayoría de las baterías comerciales; el mismo presenta una capacidad específica de 148mAh/g, capacidad volumétrica de 550 mAh/cm<sup>3</sup>, alto voltaje de descarga (3.8V) y buen desempeño en el ciclado [21–23]. Sin embargo, presenta alto costo debido al Co, baja estabilidad térmica y rápida pérdida de capacidad con corrientes altas o ciclado profundo [24]. El cátodo de  $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$  fue comercializado por Panasonic y utilizado en las baterías de los autos eléctricos Tesla; presenta una capacidad de descarga alta ( $\sim 200$ mAh/g), voltaje promedio de 3.7V y larga vida útil en comparación con el  $LiCoO_2$ , aunque se reportó que presenta pérdidas de capacidad severas a temperaturas mayores a 40 °C [25, 26]. El cátodo de  $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$  presenta una capacidad de 170 mAh/g, voltaje promedio 3.7V y menor costo que el  $LiCoO_2$ , y mantiene una buena ciclabilidad incluso a 50 °C [27]. El  $LiMn_2O_4$  presenta el beneficio de que el Mn es abundante, de bajo costo y benévolo con el medio ambiente [28]; presenta una capacidad específica de 120mAh/g y voltaje promedio de 4.1V [29]. El cátodo de  $LiFePO_4$  presenta una capacidad específica de 165mAh/g y voltaje promedio de 3.4V; en su favor, tiene una buena estabilidad térmica y capacidad en alta potencia [31].



En cuanto al ánodo, el grafito sigue siendo el principal material en todas las baterías comerciales. Presenta mayor capacidad específica que los materiales de cátodo (capacidad teórica de 372 mAh/g), un potencial de operación bajo (incrementando el potencial de celda) pero suficientemente alto como para evitar el depósito de litio metálico y la formación de dendritas, buena estabilidad térmica, pequeña variación volumétrica durante la carga/descarga (10 %), alta conductividad, buena eficiencia y es un material abundante, barato y no tóxico [8, 32]. De todos modos, la aplicación de las baterías de ion-litio en vehículos eléctricos demanda mayores densidades de energía y mayores corrientes de operación, por lo que existen muchos estudios donde se buscan nuevos materiales para ánodo [9]. Un material novedoso para ánodo que ha sido comercializado es el titanato de litio ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) que puede trabajar a corrientes muy altas sin disminuir la capacidad debido a sus cambios estructurales casi nulos, tiene buena estabilidad térmica, pero presenta baja capacidad gravimétrica (175 mAh/g) y alto potencial de operación (1,5 V vs Li/Li+), disminuyendo notablemente la densidad de energía [33, 34]. Para obtener celdas con mayor densidad de energía se empezaron a estudiar materiales que en lugar de intercalar iones litio formen aleaciones con el litio, entre los que se destacan el silicio y el estaño, con capacidades mucho mayores que el grafito (3579 mAh/g y 960 mAh/g respectivamente). Sin embargo estos materiales aun no pueden ser implementados por los grandes cambios de volumen (>250 %) que sufren durante la carga/descarga, que llevan a daños estructurales y a la caída de su capacidad en pocos ciclos [35].

Tabla 1.1: Materiales de cátodo usados comercialmente

Compuesto	Capacidad Específica (mAh/g) [teórica/experimental]	Capacidad Volumétrica (mAh/cm <sup>3</sup> ) [teórica/comercial]	Voltaje promedio (V vs. Li/Li+)
$\text{LiTiS}_2$	225/210	697	1.9
$\text{LiCoO}_2$	274/148	1363/550	3.8
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	280/160	1333/600	3.7
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	279/199	1284/700	3.7
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	148/120	596	4.1
$\text{LiFePO}_4$	170/165	589	3.4



## Capítulo 2

# Métodos Experimentales y Técnicas de Caracterización

### 2.1. Síntesis de los materiales

A continuación, se detallan los procesos de síntesis de los materiales compuestos de CMK-3 (carbón mesoporoso) y óxido de níquel hierro ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). El primer paso fue la síntesis de un material mesoporoso de sílice del tipo SBA-15. Seguidamente, a partir de éste, se sintetizó el material mesoporoso de carbono CMK-3 que luego fue modificado con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . En la figura 2.1 se muestra un diagrama de las operaciones a seguir para la síntesis y caracterización de los materiales.

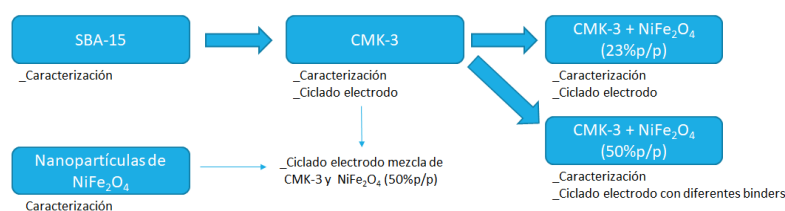


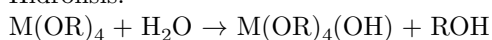
Figura 2.1: Hoja de ruta del trabajo para la síntesis de los materiales con las caracterizaciones realizadas.

#### 2.1.1. Síntesis del SBA-15

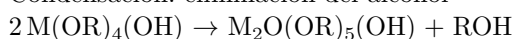
##### Marco Teórico de la síntesis de Silicatos Porosos

La síntesis de los silicatos mesoporosos se realiza a través del proceso sol-gel [36–38], el cual involucra la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una fase líquida coloidal (sol) y la gelación de ésta para formar un gel. Los precursores de síntesis de estos coloides consisten de un metal o elemento metaloide rodeado por varios ligandos. Los alcóxidos metálicos  $\text{M}(\text{OR})_n$  (siendo R un grupo alquilo, comúnmente metilo o etilo y M un metal) son los más populares porque reaccionan rápidamente con agua. Los más usados son los alcoxisilanos, como el tetrametoxisilano (TMOS) y tetraetoxisilano (TEOS) [39, 40]. Las reacciones involucradas durante el proceso sol-gel son:

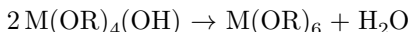
Hidrólisis:



Condensación: eliminación del alcohol



Condensación: eliminación de agua



El proceso sol-gel, puede dividirse en dos etapas principales: la etapa de preparación del gel y la etapa de postgelación. La preparación del gel consiste en reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren de manera simultánea originando la formación de un gel de óxido. En el caso de los óxidos de silicio, el proceso puede llevarse a cabo en condiciones tanto básicas como ácidas, lo que determina la estructura del material síliceo. La hidrólisis del alcóxido se efectúa agregando agua o una solución agua-alcohol sobre el alcóxido, generándose un grupo hidroxilo, M-OH. La velocidad del proceso puede controlarse mediante la manipulación de variables como el pH, precursor metálico y concentraciones de los reactivos. El control preciso de estas variables permite definir el tamaño, forma y química superficial de los polímeros inorgánicos y por ende, controlar con precisión las propiedades del material final [37].

La síntesis de sílices mesoporosos, pone en juego de manera simultánea la fisicoquímica de los tensoactivos y la química sol-gel. La formación del gel en presencia de un surfactante tiene una influencia directa en la estructura, volumen y tamaño de poros. Los tensoactivos o surfactantes, son moléculas anfifílicas que poseen una cabeza hidrofílica y una cola hidrófoba con afinidades diferentes con respecto a los solventes. En una solución acuosa, pueden formar “coloides de asociación”, que se denominan micelas y la concentración a la cual aparecen éstas se conoce como “concentración micelar crítica”. A su vez, las micelas se agrupan formando estructuras supramicelares. A mayor concentración del agente moldeante, las micelas interactúan de diferente manera dando lugar a arreglos regulares conocidos como cristales líquidos liotrópicos. Este proceso de ordenamiento de las moléculas sin influencia externa, se denomina auto-ensamblado y se esquematiza en la Figura 2.2.

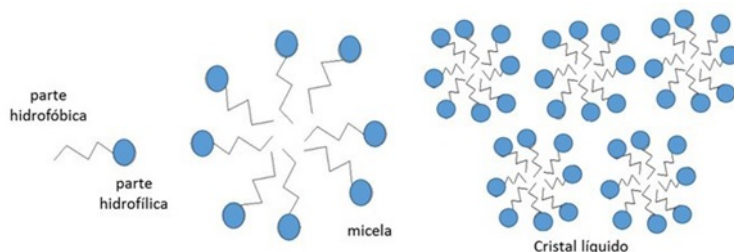


Figura 2.2: Proceso de auto-ensamblado de las micelas

La naturaleza de las distintas fases micelares varía en función de la concentración y temperatura [41]. El tensoactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTA), es un surfactante ampliamente utilizado en la síntesis de silicatos mesoporosos, específicamente en MCM-41 y el copolímero comercial Pluronic P123 se utiliza como agente director de estructura del sólido SBA-15 [42]. Finalmente, y como resultado del proceso de ensamblaje de las especies de silicato en disolución y las micelas, se obtiene un producto sólido que contiene una elevada cantidad de tensoactivo ocluido en su interior. La eliminación posterior del mismo se realiza mediante calcinación, que puede ser bajo flujo de  $N_2$  y/o en atmósfera de aire a temperatura elevada ( $\sim 550^\circ\text{C}$ ). Como resultado, deja en el interior de la matriz sílicea un conjunto de cavidades que constituyen en cierto modo una réplica, es decir, un negativo de la morfología de las micelas incorporadas en el material durante la síntesis. Las dimensiones y la arquitectura de esas cavidades vacías y la naturaleza química de la superficie del esqueleto inorgánico que las delimita, van a determinar posteriormente las propiedades fisicoquímicas del material. Estas estructuras obtenidas, MCM-41 y SBA-15, contienen poros unidireccionales en un empaquetamiento hexagonal de poros longitudinales. Además, el sólido SBA-15 puede contener un sistema secundario de microporos (poros de diámetro menor a 2 nm) interconectado con los poros primarios y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material. Esta estructura puede ser observada en la figura 2.3.

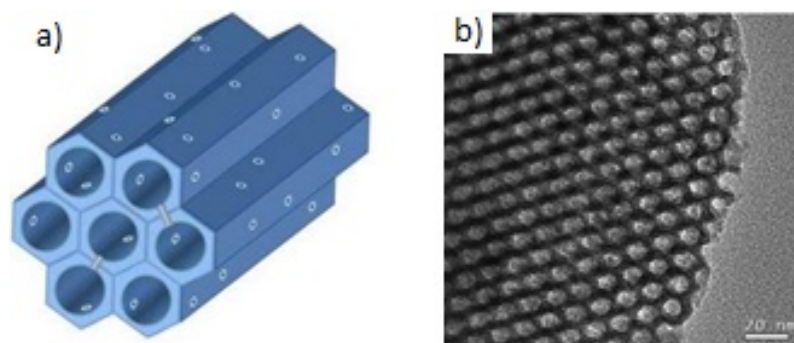


Figura 2.3: Esquema a) e imagen TEM b) de la estructura hexagonal de poros del SBA-15

### Procedimiento experimental para la síntesis del SBA-15

El sólido SBA-15 fue sintetizado siguiendo el método descrito por Zhao [42]. Se disolvieron 11.92 g de Pluronic P123 (poly ethylene glycol block, Aldrich) en 304.72 g de agua y 22.84 g de solución de ácido clorhídrico (HCl) 36 %p/p bajo agitación magnética a 313 K. Luego, se agregaron 25.19 g de tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98 %) a la solución mediante goteo lento (1hr) y se mantuvo bajo agitación a 313 K durante 20 hs. Posteriormente, la mezcla se dejó en envejecimiento estático a 373 K durante 24hs. El producto sólido obtenido fue filtrado, lavado y secado a 333 K por 24hs. Finalmente, se calcinó en aire a una tasa de 1 K/min hasta 773 K y se mantuvo durante 9 hs a esa temperatura.

#### 2.1.2. Síntesis del CMK-3

##### Marco Teórico de la síntesis del CMK-3

A partir del silicato mesoporoso SBA-15, se sintetizaron carbones mesoporosos de tipo CMK-3. Éstos fueron obtenidos a través del método de síntesis “hard-template” [43, 44], los cuales son una réplica negativa del material utilizado como plantilla SBA-15.

Esta técnica consiste en que un material poroso inorgánico que es escogido como plantilla, es impregnado con un precursor de carbón tal como sacarosa, sustitutos de naftaleno, alcohol furfúrico, acetileno, etc. Posteriormente, la mezcla pasa por una etapa de polimerización y pirólisis, que da lugar a la formación de carbón en el interior de los canales porosos. Finalmente, el “template” se elimina mediante un tratamiento con HF, NaOH u otro agente químico, para obtener el nuevo material micro-mesoporoso, que en algunos casos mantendrá la simetría del material de sílice original.

El proceso de síntesis de los carbones mesoporosos puede ser observado en la figura 2.4, y consta de cuatro etapas principales:

- I) Síntesis del “template” inorgánico.
- II) Impregnación del “template” con un precursor orgánico.
- III) Carbonización del material orgánico

### Procedimiento experimental para la síntesis del CMK-3

La síntesis del carbón nanoestructurado tipo CMK-3 se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en detalle por Barrera y colaboradores [45]. El sólido SBA-15 utilizado como plantilla se impregnó con una solución acuosa de sacarosa (fuente de carbón) disuelta en ácido sulfúrico y agua en una relación de masa de 1:1,3:0,14:5 (SBA-15:Sacarosa:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O). La mezcla se agitó por 1 h a temperatura ambiente y luego se secó a 100 °C durante 6 h. Posteriormente, la temperatura se elevó a 160 °C durante 6 h. El material compuesto de color marrón oscuro resultante se impregnó una segunda vez con una mezcla de solución acuosa de sacarosa, ácido sulfúrico y agua con una relación de masas de 0,8:0,09:5. El material resultante se secó bajo las mismas condiciones de secado para

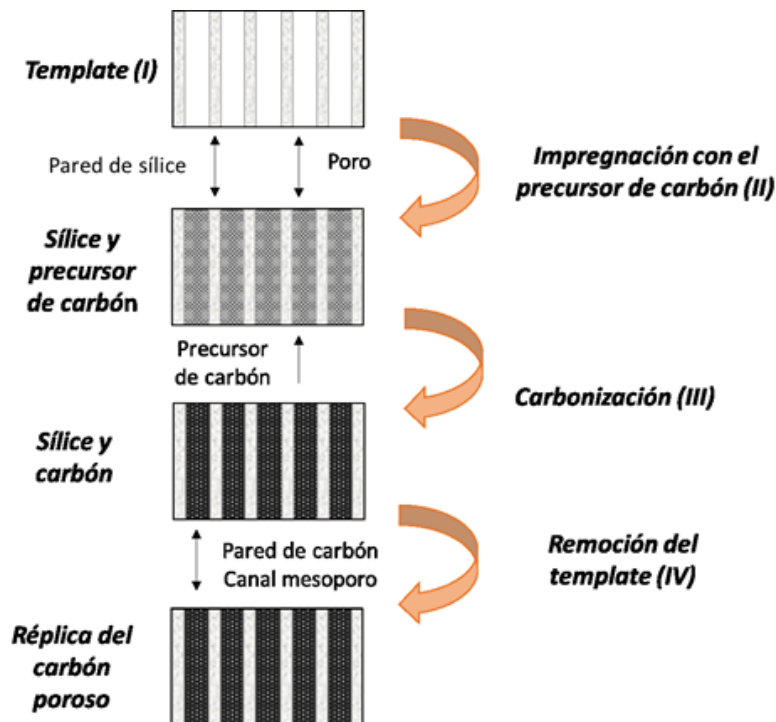


Figura 2.4: Esquema del proceso de síntesis para la obtención del carbón poroso

completar la etapa de polimerización. El proceso de pirólisis se llevó a cabo por calentamiento de la mezcla desde temperatura ambiente hasta 900 °C, en un flujo de  $N_2$  de 180 mL/min con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. La temperatura final se mantuvo durante 6 h y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. El "template" fue eliminado del material carbonoso por lixiviación con una solución de ácido fluorhídrico 5 % p/p a temperatura ambiente durante 24 h. El carbón obtenido, sin plantilla, se filtró y se lavó varias veces con agua destilada y etanol (50:50 % v/v) hasta alcanzar el PH del agua. Por último, el carbón nanoestructurado se secó a 80 °C. En la figura 2.5 se muestra el esquema de la síntesis para la obtención de los carbones mesoporosos CMK-3.

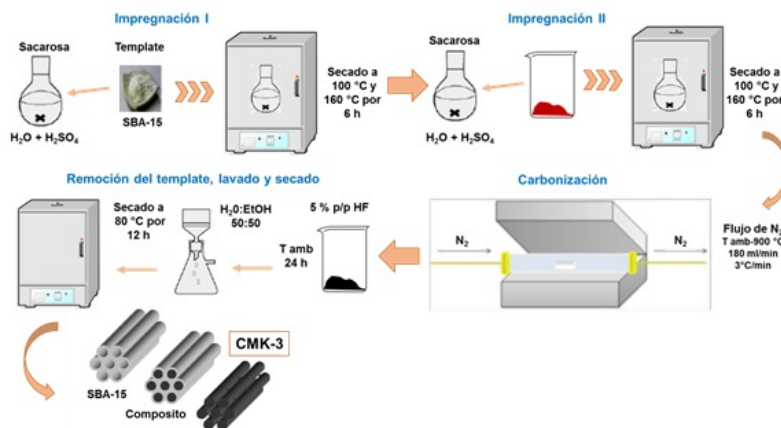


Figura 2.5: Procedimiento experimental para la síntesis del carbón mesoporoso CMK-3

### 2.1.3. Modificación de los soportes con NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

El carbón mesoporoso CMK-3 fue modificado con cargas de óxido de níquel hierro, en cantidades de 23 y 50 % p/p, por el método de impregnación húmeda que se detalla a continuación: En un balón, se agregaron: 0.75g del sólido CMK-3, nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, Merck), nitrato de hierro pentahidratado (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O, Baker) en cantidades estequiométricas correspondientes a la carga de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> deseada (% p/p), y 40g de etanol para disolver las sustancias y que penetren en la matriz. El etanol fue vaporizado lentamente a 80 °C bajo agitación a 0.9 atm aproximadamente, utilizando un evaporador rotatorio. Luego, el material se secó en estufa a 60 °C por 12 h y se calcinó bajo flujo de N<sub>2</sub> (25 mL/min) a 200 °C durante 5 h y luego a 500 °C por 5 horas más, con una rampa de calentamiento de 4 °C/min. Los materiales resultantes se nombraron de la siguiente manera: CMK/NFO(x), donde x es el porcentaje nominal de la carga del metal en % p/p.

## 2.2. Técnicas de caracterización

En esta sección se presenta una breve descripción de cada una de las técnicas aplicadas a la caracterización de los materiales sintetizados y la evaluación como ánodo para baterías de ion-litio.

### 2.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una poderosa técnica usada para caracterizar la estructura periódica de un material e identificar las diferentes fases cristalinas presentes en el mismo. Cada sustancia presenta una difractograma único, por lo que permite compararlo con materiales de referencia y determinar el ordenamiento estructural de la muestra. Esta técnica no destructiva se basa en que la longitud de onda de la radiación X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los sólidos. Por lo tanto, cuando un haz de rayos X incide en la superficie de una estructura ordenada con un determinado ángulo  $\theta$ , como se muestra en la figura 2.6, una porción es reflejada por la capa de átomos de la superficie. La porción no reflejada penetra hasta la segunda capa de átomos, donde sólo una porción es reflejada nuevamente. El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas [46].

La ley de Bragg establece que para que las ondas reflejadas estén en fase y consecuentemente originen una interferencia constructiva, es necesario que la diferencia de camino recorrido por las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. A partir de estas condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg (Ec. 2.1) permite predecir el ángulo de incidencia del haz requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{Diferencia de camino óptico recorrido} = AB + BC = n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

donde  $n$  es un número entero llamado orden de difracción ( $n=0, 1, 2, 3, \dots$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  es el ángulo de incidencia. La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos (distancia interplanar  $d_{hkl}$ ) es función de los índices de Miller ( $h, k, l$ ) así como de los parámetros de red. Como se muestra en la figura 2.6, las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina ( $d_{hkl}$ ) determinan el valor del ángulo de Bragg, por lo que obtenemos un máximo de difracción, cuya posición permite identificar al del sólido ordenado.

La difracción de rayos X por el método de muestras en polvo es la más comúnmente empleada. En esta técnica se utiliza una muestra en polvo con el fin de que se produzca una orientación al azar de los cristales. El equipo utilizado es un difractómetro de rayos X (Figura 2.7), el cual consta de un tubo de rayos X con ánodo de Cu, un detector de radiación asociado a un goniómetro para identificar el ángulo y medir la intensidad del haz difractado, rendijas de divergencia y un portamuestra plano. En la geometría Bragg-Brentano la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos  $2\theta$  bajos hasta ángulos altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos

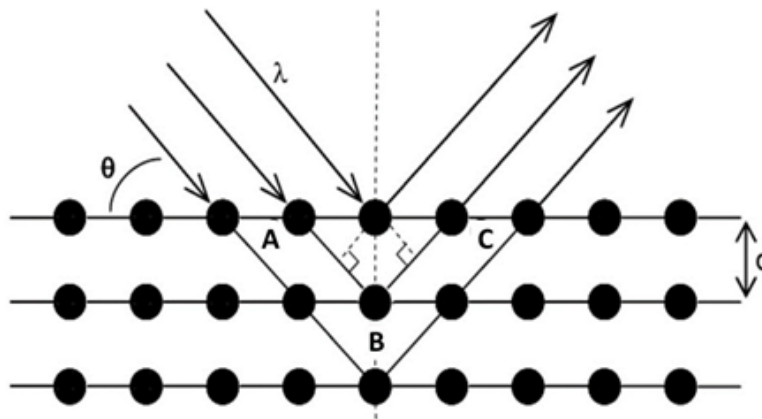


Figura 2.6: Esquema de las diferencias de camino óptico en difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal.

difractados. La representación de la intensidad de la radiación tras interactuar con la muestra en función del ángulo de incidencia se denomina difractograma y es característico de cada cristal. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo  $2\theta$ .

Por lo tanto, esta técnica es capaz de suministrar información tanto cualitativa como cuantitativa de materiales sólidos cristalinos, aportando información sobre la estructura de cristales y la posición de los átomos en la red. Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). La aplicación de la técnica de DRX a materiales mesoporosos permite la caracterización estructural de los mismos, ya que la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. Los análisis de DRX a alto ángulo se realizaron con el fin de identificar las diferentes fases presentes en los catalizadores.

La medición del patrón de difracción de rayos X fue llevada a cabo en el INFIQ-UNC con un Difractómetro de rayos X PANanalytical X-Pert Pro con radiación  $\text{Cu } K_\alpha$  cuya longitud de onda es de 1,541 Å, desde  $20^\circ$  hasta  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). Para analizar los datos de DRX se utilizó el programa Xpert High Score con la base de datos PDF-2 (Powder Diffraction File) del International Centre for Diffraction Data.

Los diagramas de DRX a bajo ángulo han sido registrados utilizando un difractómetro PANanalytical Empyrean 3830 usando radiación  $\text{Cu } K_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), en un rango de  $0,5^\circ < 2\theta < 8^\circ$ , del Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica).

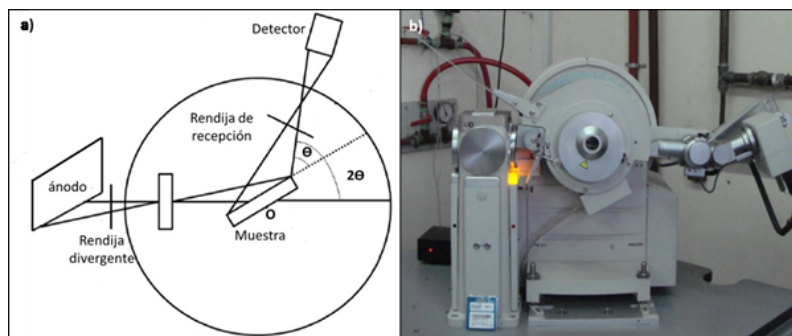


Figura 2.7: (a) Esquema de un difractómetro de rayos X. (b) Difractómetro Philips PW 3830

Como se observa en la figura 2.8 el parámetro de red  $a_0$  representa la distancia entre los centros de dos poros adyacentes en materiales con ordenamiento de poros correspondiente a la estructura



SBA-15. El parámetro de red  $a_0$  de la celda unidad se calculó mediante la siguiente ecuación (Ec 2.2 ):

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}}d_{100} \quad (2.2)$$

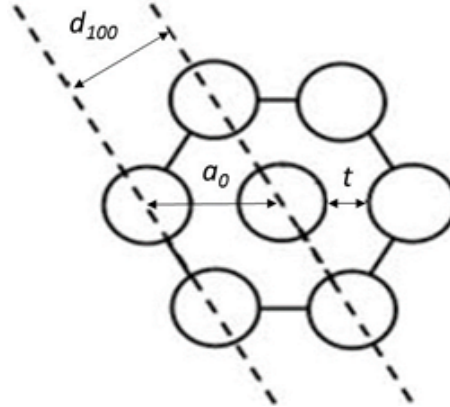


Figura 2.8: Relación entre el parámetro de red  $a_0$  y la distancia interplanar  $d_{100}$  para una estructura SBA-15.

Además, el espesor de la pared de los poros ( $t_w$ ) puede ser determinado según la ecuación 2.3 restando al parámetro de red  $a_0$  al diámetro de poro ( $D_p$ ) obtenido de la isoterma de adsorción - desorción de  $N_2$ .

$$t_w = a_0 - D_p \quad (2.3)$$

### 2.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

El análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica, se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. Permite no sólo detectar los elementos presentes en un sólido, sino también su estado de oxidación y tipo de coordinación, ya que la energía de enlace del electrón en un determinado orbital varía ligeramente según el entorno de dicho átomo, debido a la interacción electrostática entre ese electrón y los demás electrones y núcleos vecinos. Este efecto origina un desplazamiento del pico correspondiente al fotoelectrón involucrado, conocido como desplazamiento químico. La magnitud de este desplazamiento depende del tipo y número de enlaces, de las diferencias de electronegatividad, valencia, etc., y puede variar desde fracciones a unas pocas unidades de eV. Una muestra irradiada con rayos X de determinada energía es capaz de emitir un fotoelectrón. El principio de la espectroscopía electrónica de rayos X está dado por la ec. 2.4:

$$h\nu = E_b + E_k \quad (2.4)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $E_b$  es la energía del enlace del electrón (energía de fotoionización) y  $E_k$  es la energía cinética de los electrones que escapan de los átomos del sólido [49].

Los espectros de fotoelectrones de rayos X se llevaron a cabo en un equipo Thermo Fisher Scientific modelo K-Alpha+ del 2018 con 128 canales, del LAMARX, FaMAFyC - UNC.

### 2.2.3. Isotermas de adsorción/desorción de $N_2$ a 77 K

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) define la textura de un sólido poroso como “la geometría detallada del espacio de huecos y poros” [50]. La textura de un sólido

poroso viene determinada por el tamaño de partícula, área superficial y porosidad. Muchas propiedades físicas dependen de la estructura porosa del sólido, por lo que el control de la porosidad juega un rol muy importante en el diseño de catalizadores para distintas aplicaciones. Por lo anterior, es necesario realizar un adecuado análisis textural del sólido para determinar área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volumen total de poros (VTP), tamaño o anchura de poros (DP) y distribución de tamaño de poros (DTP).

En particular, la adsorción de  $N_2$  a 77 K es una de las técnicas recomendadas para la determinación de las propiedades texturales anteriormente mencionadas, sin embargo, presenta ciertos inconvenientes para la caracterización de la porosidad más estrecha (microporos). En estos casos es necesario utilizar otro tipo de gases tales como  $CO_2$  [52].

La clasificación que ha adoptado la IUPAC [53] para clasificar los poros según su anchura y que fue propuesta por Dubinin [54] es la siguiente:

Microporos: poros con una anchura menor de 2 nm.

Mesoporos: poros cuya anchura está en el intervalo 2 y 50 nm.

Macroporos: poros cuya anchura es mayor de 50 nm.

Así, las mediciones por adsorción de gases se usan ampliamente para investigar la textura del sólido. Cuando un gas entra en contacto con un sólido en un espacio cerrado a una determinada presión y temperatura, el sólido comienza a adsorber el gas. Las moléculas de gas son transferidas y acumuladas en la interfase como consecuencia de las fuerzas atractivas que se establecen entre la superficie del sólido y el gas, y se evidencia una disminución en la presión del gas. Después de un cierto tiempo la presión se hace constante, alcanzándose el equilibrio termodinámico de adsorción. El material adsorbido por el sólido (adsorbente) es denominado adsorbato, y el término adsorbible se refiere al material en fase vapor capaz de ser adsorbido por el adsorbente. La adsorción se produce por las fuerzas que actúan entre el sólido y las moléculas del gas. Estas fuerzas pueden ser de dos tipos principalmente, físicas (fisisorción) o químicas (quimisorción). Las fuerzas físicas son en su naturaleza como las fuerzas de van der Waals, las cuales llevan la condensación de un vapor a estado líquido.

La representación de la cantidad adsorbida frente a la presión relativa a temperatura constante se conoce como Isoterma de Adsorción. En función de las propiedades del gas y del adsorbente (estructura porosa, naturaleza química de los grupos superficiales) pueden presentarse distintos tipos de isotermas de adsorción. Según la IUPAC, las isotermas de adsorción se pueden clasificar en seis tipos característicos, las cuales son presentadas en la 2.9. La clasificación originalmente fue propuesta por Brunauer, Deming y Telleren, la cual incluía a los primeros cinco tipos, y luego uno adicional fue agregado por Sing [50].

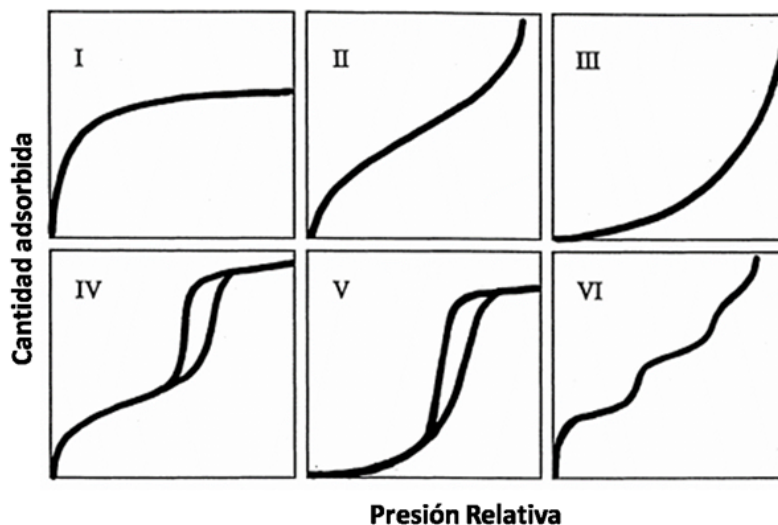


Figura 2.9: Clasificación de los tipos de isotermas de adsorción según IUPAC.

Las isothermas Tipo I son características de sólidos microporosos que presentan superficies externas relativamente bajas y el límite adsorbido está gobernado por el volumen de microporos accesible más que por la superficie interna. También para materiales que presentan una fuerte interacción adsorbato - adsorbente. Materiales característicos que exhiben este tipo de isothermas son los carbones activados, las zeolitas y algunos óxidos porosos.

Las isothermas reversible Tipo II están asociadas a materiales no porosos o macroporosos. La característica principal de este tipo de isothermas es la adsorción mono-multicapa. Este tipo de isothermas son las específicas para utilizar el método BET con precisión.

La isoterma reversible Tipo III es característica de sólidos macroporosos y presenta una débil interacción adsorbato - adsorbente. En el caso de las isothermas Tipo IV, éstas presentan ciertas características como el bucle de histéresis, el cual está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos, y la máxima capacidad de adsorción sobre un rango de altas presiones parciales. La parte inicial de una isoterma tipo IV se atribuye a la adsorción mono-multicapa ya que sigue el mismo recorrido de una isoterma tipo II. Este tipo de isothermas es característico de diversos adsorbentes mesoporosos.

Las isothermas Tipo V, no son comunes, y están relacionadas con las isothermas tipo III con débil interacción adsorbato - adsorbente pero con bucle de histéresis asociado a la presencia de mesoporos.

Las isothermas Tipo VI, también denominadas "isothermas escalonadas" son relativamente difíciles de encontrar. Sin embargo, son de particular interés teórico, por lo cual se incluyen en la clasificación de la IUPAC. En este caso, la agudeza de los escalones depende del sistema y la temperatura y representan la adsorción en "parches" con distinta energía de interacción. En general no es sencillo asignar una isoterma a un tipo u otro. Existe de hecho un número considerable de isothermas que presentan una alta dificultad para ser asignadas a un determinado tipo.

Algunas isothermas presentan el fenómeno de histéresis y la forma de ésta provee información directa acerca de la estructura porosa del sólido, clasificándose en cuatro tipos, H1 a H4 (Figura 2.10). La presencia de histéresis aparece cuando la cantidad adsorbida no alcanza el mismo nivel en la adsorción y la desorción a una presión de equilibrio determinada, generalmente implica que una condensación capilar ha tenido lugar [51].

### Modelo Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Una de las teorías más relevantes, para describir las isothermas de adsorción de gases, ha sido la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [55]. Este método es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa y consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato, válido para presiones relativas  $p/p_0$  entre 0,05 y 0,35 cuya expresión final es la siguiente:

$$\frac{p}{V_{ads}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2.5)$$

donde  $p$  es la presión del gas,  $p_0$  es la presión de saturación del gas a la temperatura de trabajo,  $V_{ads}$  corresponde al volumen de gas fisisorbido a la presión de trabajo,  $V_m$  es la capacidad de adsorción en la monocapa y  $C$  es una constante que depende del calor de adsorción. La linealidad y por lo tanto el rango de aplicación del método de BET está restringido a valores de  $p/p_0$  entre 0,05 y 0,30. De la representación lineal de  $p/[V_{ads}(1 - p/p_0)]$  vs  $p/p_0$  en el rango de presiones relativas (0,05 y 0,35) se obtiene el valor de  $V_m$  y  $C$  a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la recta obtenida.

Por lo tanto, la superficie específica ( $S_{BET}$ ) se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{v_m m_s} \quad (2.6)$$

donde  $N_A$  corresponde al número de Avogadro,  $a_m$  es el área efectiva ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa,  $v_m$  es el volumen molar de una molécula de adsorbato y  $m_s$  es la masa del adsorbente. Sin embargo, la aplicabilidad del método BET se restringe al caso de materiales

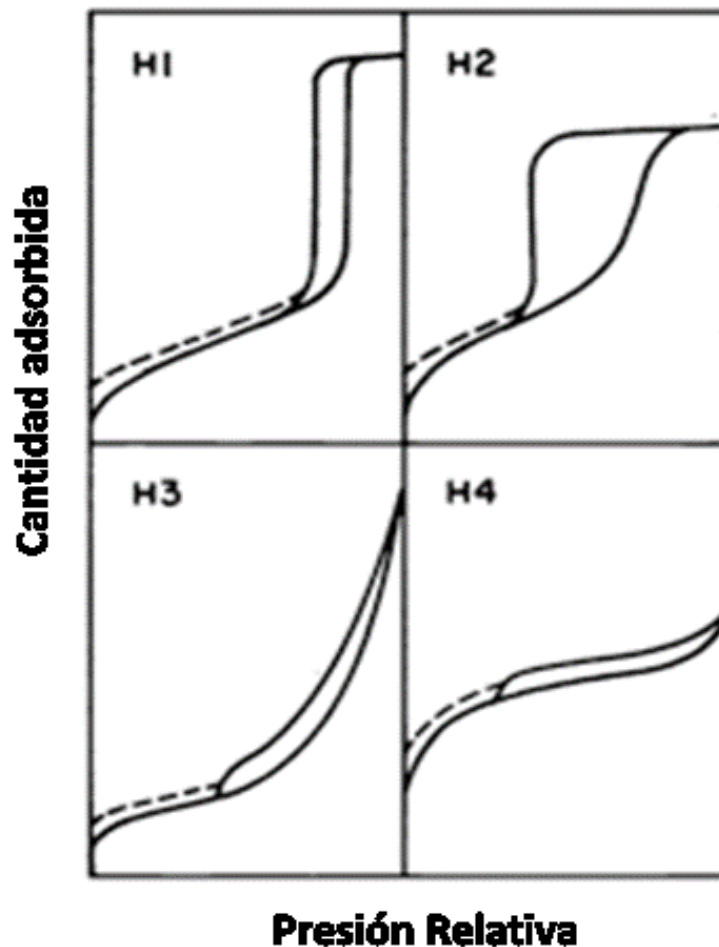


Figura 2.10: Clasificación de los bucles de histéresis según IUPAC.

que presenten isothermas del tipo II y IV, ya que resulta inadecuado para sólidos no porosos o microporosos. Lo correcto, según las últimas apreciaciones realizadas por expertos es hablar de superficie específica aparente, determinada por cierto gas a una determinada temperatura (como el nitrógeno a 77 K) [51].

#### Volumen de microporos - Modelo de Dubinin-Raduskevich

Existen varios métodos para el cálculo del volumen de microporos ( $V_{\mu P}$ ) presentes en una muestra, dependiendo del tipo de material, su naturaleza química, porosidad, etc. Uno de los métodos más utilizados es el de Dubinin-Raduskevich (DR), que viene dado por la ecuación 2.7:

$$\ln V = \ln V_{\mu P} + \left( \frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (2.7)$$

donde  $V$  es el volumen de gas adsorbido a la temperatura  $T$ ,  $V_{\mu P}$  es el volumen total de los microporos accesibles al adsorbato,  $\beta$  el factor de afinidad adsorbato - adsorbente y  $E_0$  la energía característica de adsorción [56]. El rango de aplicación de la ecuación 2.7 es usualmente en presiones relativas entre (10-5) y (0,2-0,4), considerando que todos los microporos han sido llenados en este rango de  $p/p_0$  [54]. Sin embargo es importante siempre evaluar la tendencia lineal del ajuste, ya que desviaciones debidas a problemas en el equilibrio o por la presencia de mesoporosidad pueden presentarse.

### Método $\alpha_s$ plot

El método  $\alpha_s$ -plot compara los datos de adsorción con una isoterma de adsorción estándar de una muestra no porosa. Utiliza una isoterma estándar ( $\alpha_s$  vs  $p/p_0$ ) donde los valores de  $\alpha_s$  son las cantidades de adsorbidas del material de referencia normalizado por su cantidad adsorbida a una presión relativa de 0,4 ( $V_{(ref)}^{0,4}$ ) [57]. El material de referencia es una muestra no porosa, con una estructura y composición química similar a la de la muestra a analizar. A partir de estos datos se obtiene la gráfica de volumen adsorbido líquido versus  $\alpha_s$ . El valor de la superficie  $S_{ext}$  (en  $m^2/g$ ) se obtiene relacionando la pendiente de la línea recta de la gráfica  $\alpha_s$ -plot (ms) con el valor del  $V_{(ref)}^{0,4}$  (en  $cm^3$  STP/g), y  $S_{BET(ref)}$  (en  $m^2/g$ ) para el material de referencia seleccionado, como se muestra en la ecuación 2.8:

$$S_{ext} = m_{\alpha} \frac{S_{BET(ref)}}{V_{(ref)}^{0,4} 0,0015468} \quad (2.8)$$

El método  $\alpha_s$ -plot también puede ser usado para determinar el volumen de microporos ( $V_{\mu P}$ ). En este caso, el volumen de microporos viene dado por intersección en el eje de adsorción por parte de la extrapolación de la rama lineal del  $\alpha_s$ -plot [58].

### Volumen total de poro

El volumen total de poro ( $V_{TP}$ ) es obtenido asumiendo la validez de la regla de Gurvich: la densidad del nitrógeno saturado en los poros es asumida igual a su densidad en estado líquido sin importar la forma de la red interna de vacancias y, debido a las interacciones débiles, sin importar la química de la estructura. Así, volumen total de poro se calcula según las ecuaciones 2.9 y 2.10:

$$V_{TP} = \frac{n_{N_2}^{ads,satd}}{\rho_{N_2}^{liq}} \quad (2.9)$$

$$\theta = V_{TP} \rho_{crist} \quad (2.10)$$

donde  $n_{N_2}^{ads,satd}$  es la cantidad específica de nitrógeno adsorbido,  $\rho_{N_2}^{liq}$  es la densidad del nitrógeno líquido y  $\rho_{crist}$  la densidad del material [59].

### Distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro (DTP) relaciona la distribución de volumen de poro con respecto al tamaño de poro, o la distribución del área de poro con respecto al tamaño de poro. La DTP es un parámetro importante en la descripción y evaluación de las propiedades estructurales del sólido; también es muy útil en el modelado del flujo de fluidos a través del medio poroso [60]. Los métodos y modelos para la obtención de la DTP involucran diferentes suposiciones, algunas veces arbitrarias, por lo tanto para la obtención de la misma es necesario especificar el método utilizado en su determinación. Los métodos usualmente involucran: i) isothermas de adsorción - desorción de  $N_2$  u otros adsorbibles en conjunto con un modelo en particular para convertir los datos de la isoterma en una DTP y ii) datos obtenidos por porosimetría de mercurio, donde la DTP cubre los macroporos y los mesoporos más grandes. En los dos casos lo que se mide no es el volumen exacto de poros sino el volumen de poros accesible a través de los poros de un tamaño dado. La relación entre estas dos funciones depende de la geometría del sistema poroso [61].

Los modelos más modernos de tamaño de poros para silicatos, están basados en la Teoría del Funcional de la Densidad no Localizada (NLDFE por sus siglas en inglés) de fluidos no homogéneos. Es una aproximación estadística que permite describir ciertos mecanismos de adsorción de gas en materiales nanoporosos a nivel molecular. El método NLDFE es muy confiable y puede ser aplicado a distintos materiales a partir de datos experimentales de isothermas de adsorción - desorción de distintos gases para calcular a partir de éstas la distribución de tamaño de poro. Por lo tanto, un análisis de la distribución de tamaño de poros en el rango completo de micro y mesoporos se puede llevar a cabo en forma confiable a partir del modelo NLDFE [62]. Mientras que el modelo NLDFE

has demostrado ser un método confiable para la caracterización de silicatos ordenados, el análisis de los poros en materiales carbonos presenta algunas dificultades. La complejidad y heterogeneidad inherente de las estructuras porosas de los carbonos activados hace que el desarrollo de modelos mejorados de adsorción de isothermas sea dificultoso. El método QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory) provee una mejora significativa con respecto a los métodos DFT tradicionales. QSDFT fue ideado para modelar adsorción en materiales heterogéneos con paredes amorfas y rugosas. Éste es un método multicomponente de DFT, en el cual el sólido es tratado como uno de los componentes del sistema adsorbato-adsorbente. En contraste a los modelos NLDFIT convencionales que asumen paredes de poros grafiticas sin estructura, el sólido es modelado usando la distribución de átomos sólidos en lugar de la fuente del potencial externo. QSDFT permite tener en cuenta explícitamente los efectos de la heterogeneidad en la superficie, la cual es caracterizada por un parámetro de dureza que representa la escala característica de la rugosidad de la superficie [63].

Las propiedades texturales de los diferentes materiales empleados en el presente trabajo final, se han obtenido a partir de las isothermas de adsorción - desorción de  $N_2$  a 77 K realizadas en un equipo volumétrico de adsorción - desorción Micromeritics ASAP 2000 del Laboratorio de Sólidos Porosos, del Instituto de Física Aplica (INFAP - UNSL - CONICET). La cantidad de muestra utilizada fue de aproximadamente 0,1 g. Las muestras se desgasaron previamente a 200 °C durante 12 h. Este tratamiento tiene por objetivo eliminar el agua fisisorbida en el material mesoporoso, ya que las moléculas de agua puede interferir en la adsorción de  $N_2$ . El análisis se realizó a -196 °C (77 K) temperatura de nitrógeno líquido. Con los datos obtenidos se obtuvieron los datos de superficie específica utilizando el método BET, el volumen total de poro utilizando la regla de Gurvich, y la distribución de tamaño de poros se obtuvo mediante el modelo NLDFIT. Se utilizó el método  $\alpha_s$ -plot para el cálculo del  $V_{\mu P}$ . En el caso de la distribución de tamaño de poros de los carbonos CMK-3, ésta se obtuvo mediante el método QSDFT (Quenched Solid Density Functional Theory).

#### 2.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, que proporciona información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales. La técnica de microscopía electrónica de transmisión se basa en la irradiación de la muestra delgada con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme, cuya energía está generalmente dentro del intervalo de 100 - 200 KeV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y el resto da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos, como emisión de luz, rayos X, electrones secundarios, retrodispersados y Auger, entre otros [64].

El principio de funcionamiento del método es similar al del microscopio óptico, pero utilizando un haz de electrones en lugar de un haz de luz visible. Existen dos métodos básicos para la generación del haz electrónico. El primero es mediante emisión termoiónica, el cual consiste en calentar a altas temperaturas ( $\sim 2800$  K) un filamento de tungsteno o  $LaB_6$  que funciona como cátodo. La alta temperatura provoca que los electrones de conducción del filamento escapen de la superficie, y luego son acelerados mediante un voltaje alto entre el mismo y el ánodo. El segundo es mediante emisión por campo ("field emission"), en el cual los electrones son arrancados de la superficie del cátodo al aplicar un campo eléctrico intenso sobre el mismo. En este caso los electrones se desprenden del material por efecto túnel en lugar de efecto termoiónico. El cátodo consiste en una punta muy aguda ( $\sim 100$  nm de radio) de cristal de tungsteno. Este método genera haces de electrones de intensidades cientos de veces mayores que los filamentos de  $LaB_6$  [65].

Un equipo de TEM (Figura 2.11) puede ser operado en dos modos: un modo de imagen y un modo de difracción. Se emplea la transmisión/dispersión de los electrones para generar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra (análisis EDX).

El poder de resolución del microscopio electrónico de transmisión depende de la longitud de onda ( $\lambda$ ) y de la calidad de las lentes objetivo, las que producen la primera imagen. La resolución

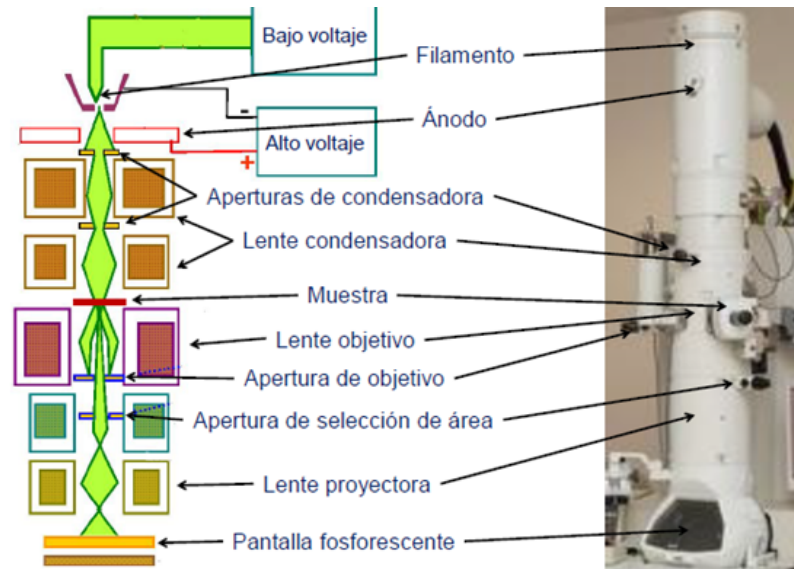


Figura 2.11: Esquema de la columna típica de un microscopio electrónico de transmisión.

mínima está dada por la ecuación 2.11:

$$\Delta R_{min} = 0,91(\lambda^3 C_s)^{1/4} \quad (2.11)$$

donde  $C_s$  es el coeficiente de aberración esférica de las lentes objetivo y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación. Existen diferentes tipos de aberraciones en un TEM que limitan la resolución del microscopio. Las aberraciones más importantes son la aberración esférica, astigmatismo y aberración cromática.

La aberración esférica es la más importante y está determinada fundamentalmente por el diseño y fabricación de las lentes. Se produce porque las diferentes longitudes de onda entran y salen de la lente a diferentes ángulos, por lo que degrada el detalle que podemos resolver en imágenes TEM. La aberración cromática es debida a que la magnificación de las lentes varía con la longitud de onda de los electrones en el haz. El haz de electrones no es estrictamente monoenergético y por lo tanto a la lente objetivo le llegan electrones de diferentes energías debido a la dispersión de energía por el proceso de emisión, por fluctuaciones de la tensión de aceleración y pérdida de energía debido a procesos inelásticos al atravesar la muestra. Para minimizar esta corrección hay que usar electrones de una sola longitud de onda, mantener el voltaje acelerador tan estable como sea posible y utilizar muestras muy delgadas.

El astigmatismo aparece porque los campos magnéticos de las lentes que desvían los electrones no son perfectamente simétricos respecto de su eje. Sin embargo, esta aberración puede ser corregida mediante lentes condensadoras (astigmatismo del haz), la lente objetivo (astigmatismo de la imagen) y las lentes intermedias (astigmatismo de difracción).

Las imágenes TEM presentadas se realizaron algunas utilizando un microscopio electrónico de transmisión Philips CM200UT, del Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica) y otras con un TEM Hitachi HT7700 del CEDENNA - Universidad de Santiago de Chile. Para la preparación de la muestra, se muele la muestra en un mortero de ágata, y el polvo obtenido se dispersa en una mezcla etanol-agua al 50 % v/v y se coloca en un ultrasonido ( 3 minutos). Unas gotas de la solución obtenida se depositan sobre una grilla de cobre tipo lacey-carbon y se seca al aire.

### 2.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis Elemental

Un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. La técnica de microscopía electrónica de barrido permite obtener

imágenes en dos dimensiones a partir de los electrones secundarios emitidos por la muestra analizada luego de ser bombardeada con un haz de electrones. Como los electrones secundarios son de baja energía (menos de 50 eV), se detectan los electrones más cercanos a la superficie. Por lo tanto, se producen zonas brillantes y sombras dependiendo de la topografía de la muestra, lo que se utiliza para la caracterización morfológica, es decir forma y tamaño de partículas, características de los agregados de partículas, etc.

Una capacidad adicional del microscopio electrónico es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. Permite determinar la composición química elemental de una zona pequeña del material (análisis puntual) o bien de una región de la muestra con dimensiones variables (análisis promedio). El tamaño de la región que se requiere analizar en la muestra depende del diámetro del haz de electrones incidente. Este análisis se hace por la detección de los rayos X característicos que se emiten cuando el haz de electrones incide sobre la muestra.

En este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido para observar la morfología de los materiales estudiados, así como la composición química de los materiales sintetizados, usando la técnica de EDS acoplada al microscopio. Las imágenes de SEM se obtuvieron en un microscopio FE-SEM Sigma operando a un voltaje de 20 kV, del LAMARX, FaMAFyC - UNC. Para evitar problemas de conductividad, se somete a la muestra a un proceso llamado "metalizado", el cual consiste en recubrir la muestra con una capa de oro.

### 2.2.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La Espectroscopía Infrarroja (IR) es una de las técnicas de análisis instrumental más versátil para la caracterización cualitativa y cuantitativa de materiales sólidos. Recibe su nombre de la región del espectro electromagnético. El intervalo que abarca la espectroscopía infrarroja puede dividirse en tres regiones: infrarrojo lejano, medio y cercano.

El infrarrojo lejano ( $k = 10$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , i.e.  $\lambda = 25$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ ) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional. El infrarrojo medio ( $k = 400$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ , i.e.  $\lambda = 2.5$  a  $25\text{ }\mu\text{m}$ ) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. El infrarrojo cercano ( $k = 4000$  -  $14000\text{ cm}^{-1}$ , i.e.  $\lambda = 0.7$  a  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

El fundamento de la técnica se basa, en que una fuente de luz IR emite una radiación, que es parcialmente absorbida por la muestra a estudiar, disminuyendo, por tanto, de intensidad al pasar a través de la misma. La radiación IR residual (radiación transmitida) se mide en un detector y se transforma electrónicamente en un espectro. Cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. Así, las frecuencias de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

La técnica de espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre la presencia de ciertos grupos funcionales orgánicos e inorgánicos, y es muy útil para la caracterización de catalizadores sólidos puesto que proporciona información estructural y superficial.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se han realizado en un espectrómetro JASCO 5300, del Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN - CONICET). Debido a que las muestras sólidas presentan demasiada absorción como para permitir la transmisión directa de la radiación de IR, previo al análisis es necesaria cierta preparación de la muestra. Para este análisis, se realizaron pastillas con una proporción de muestra con respecto al KBr de 0,5% y los espectros de FT-IR se analizaron en la región de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.7. Espectroscopía Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa

El principio de la Espectroscopía UV-Vis, involucra la absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente comprende el intervalo de 200 a 400 nm (UV cercano) y de 400 a 800 nm (visible). Las bandas de absorción en las regiones ultravioleta y visible se asocian con transiciones electrónicas



en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquéllos más débilmente atraídos por el conjunto de los núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares, que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia. Los enlaces  $\sigma$  son muy estables y los electrones situados en estos enlaces no se ven afectados por longitudes de onda mayores de 200 nm. Sin embargo, los electrones situados en enlaces de tipo  $\pi$  están menos sujetos a la acción atractiva del núcleo atómico y por ello pueden ser excitados más fácilmente que los electrones situados en orbitales  $\sigma$ , promocionándose a orbitales de mayor energía.

En la Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa se mide la luz reflejada en todas las direcciones (reflectancia difusa), como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, tras la incidencia de la radiación ultravioleta-visible sobre la muestra. Los espectrofotómetros UV-Vis de reflectancia difusa constan de una esfera integradora recubierta con una capa de material con alta reflexión ( $\text{MgO}$  o  $\text{BaSO}_4$ ) para aumentar la fracción de reflexión difusa que alcanza el detector (30 - 50 %), evaluándose el espectro por relación con una muestra sin absorción significativa. Debido a la complejidad de estos espectros, se han propuesto tratamientos semiempíricos de los datos, tales como la función de remisión de Kubelka-Munk, que se muestra en la ecuación 2.12:

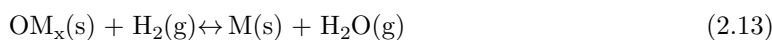
$$F(R'_\infty) = \frac{(1 - R'_\infty)^2}{2R'_\infty} = \alpha/S \quad (2.12)$$

donde  $R'_\infty = R'_{\infty(\text{muestra})}/R_{\infty(\text{estándar})}$ ;  $R_\infty = I/I_0$  es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada de una capa de espesor infinito ( $>2$  nm) de material no transparente ( $0 < R_\infty < 1$ );  $\alpha$  es la absorbancia ( $\text{cm}^{-1}$ );  $S$  es el factor de dispersión que se supone independiente de la longitud de onda para partículas con tamaño mayor a la longitud de la onda de la luz, válido para partículas mayores a  $5 \mu\text{m}$ .

En este trabajo se han realizado medidas de Espectroscopía UV-Vis DRS utilizando un espectrofotómetro Jasco 650 con una esfera integrada en el rango de 200 - 900 nm, perteneciente al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN - CONICET).

### 2.2.8. Reducción a Temperatura Programada

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible, que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno, en un rango de temperaturas determinado. La reacción entre óxidos metálicos (MOX) e hidrógeno para formar metales M y vapor de agua, puede ser representada por la ecuación 2.13:



Permite la identificación de las diferentes especies metálicas presentes en la muestra a través de la facilidad con la cual dichas especies pueden ser reducidas. No se trata de una técnica superficial, sino que la reducción que tiene lugar involucra a la totalidad de las especies reducibles del catalizador. En este tipo de ensayos, una corriente de gas inerte conteniendo una pequeña concentración del gas reductor (usualmente  $\text{H}_2$ ) atraviesa la muestra. La concentración del agente reductor es monitoreada en el efluente del reactor y graficada como una función de la temperatura de la muestra.

Para la realización de los experimentos de RTP se utilizó un equipo de la marca Micromeritic modelo ChemiSorb 2720, del Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN - CONICET). La muestra ( $\sim 100\text{mg}$ ) es colocada en un portamuestra de cuarzo fundido que soporta hasta  $1100^\circ\text{C}$ . Una vez secada a  $150^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$ , la muestra es calentada desde  $25$  a  $900^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en presencia de una mezcla de  $5\%$   $\text{H}_2/\text{N}_2$  de  $20\text{ mL}/\text{min}$  STP (“standard reference point of temperature and pressure”). Esta corriente de gas antes de llegar al detector pasa por una trampa fría para retener el agua. La trampa fría es un vaso de Dewar con

una mezcla de agua-hielo con etilenglicol. El monitoreo del consumo de  $H_2$  a la salida del reactor se realiza empleando un detector de conductividad térmica.

### 2.2.9. Armado de celda electroquímica

El primer paso para el armado de la celda electroquímica a evaluar, es la elaboración del electrodo con el material deseado. Éste consiste en una pintura que contiene el material activo sintetizado, un material con buena conductividad electrónica y un material que funciona como ligante (llamado binder). En este caso se prepararon pinturas con un 80 % p/p de material activo, 10 % de carbono Super P y 10 % de binder que algunos casos fue PVDF (fluoruro de polivinilideno) y en otros casos CMC (carboximetilcelulosa). Para la preparación, se colocaron las proporciones deseadas dentro de un tubo de muestras plástico Eppendorf y se agregó un solvente en una cantidad mínima para que la consistencia sea líquida. En el caso que se usó PVDF el solvente es NMP (N-metil-2 pirrolidona) y en el caso que se usó CMC es agua destilada. Se agregaron además unas pequeñas bolillas de acero para mezclar todos los elementos en el molino de bolas a 600 RPM durante 10min. Una vez obtenida la pintura, ésta fue depositada sobre una lámina de cobre que funciona como colector de corriente. Esto se realiza con una máquina (Doctor Blade) que consiste en una cuchilla que se mueve de manera continua y automática por encima de la lámina de cobre permitiendo una dispersión homogénea de la pintura. La altura de la cuchilla es regulable y fue establecida a  $70 \mu m$  por encima de la lámina. Seguidamente, se dejó secar la pintura en un horno a  $80 \text{ C}$  durante 24hs para evaporar completamente el solvente. En la tabla 2.1 se muestran los electrodos preparados.

Tabla 2.1: Diferentes electrodos preparados

Nomenclatura	Material Activo	Binder
CMK-3	CMK-3 sintetizado	PVDF
CMK/NFO(23)	CMK-3/NFO(23) sintetizado	PVDF
CMK/NFO(50)	CMK-3/NFO(50) sintetizado	PVDF
CMK/NFO(50)/CMC	CMK-3/NFO(50) sintetizado	CMC
CMK/NFO(50)/CMC/Mill	CMK-3/NFO(50) sintetizado	CMC

Una vez obtenido cada electrodo, se procedió al armado de la celda propiamente dicha. El armado de las celdas se realizó en una caja de guantes con atmósfera de Argón, ya que el contraelectrodo de referencia utilizado es litio metálico (99.9 %, ALDRICH 265993), y éste se deteriora rápidamente al encontrarse en contacto con el agua y oxígeno del aire. El litio metálico es una fuente prácticamente inagotable de iones litio para las medidas realizadas, funcionando correctamente como contra electrodo, y presenta un potencial estable debido a la cupla redox  $Li/Li^+$  (de  $-3,04 \text{ V}$  vs. el electrodo estándar de hidrógeno). Esta última propiedad hace que el mismo sea un buen electrodo de referencia y su uso lleva a que todos los potenciales estudiados se encuentren informados respecto a  $Li/Li^+$ . El electrolito utilizado fue una solución 1:1 (en volumen) de carbonato de etileno (EC) y carbonato de etileno-metileno (EMC) con una concentración 1 M de  $LiPF_6$ . El separador utilizado fue el comercial Celgard 2325 (PP/PE/PP) que consiste en una membrana de  $25 \mu m$  de espesor, con microporos al 39 %.

El armado de las celdas electroquímicas fue realizado en el Laboratorio de Energías Sustentables (LaES - IFEG) de la FaMAFyC - UNC.

### 2.2.10. Ciclado de celda electroquímica

El estudio de la ciclabilidad contempla realizar sucesivas cargas y descargas de una celda electroquímica a corriente constante en una ventana de potencial determinada. Midiendo el tiempo en que se descarga la celda se puede calcular, en primer lugar, la carga involucrada en las reacciones redox y también la capacidad específica, que toma la forma:

$$G = itm \quad (2.14)$$

donde  $i$  es la corriente que circula,  $t$  el tiempo de descarga y  $m$  la masa del material activo en el electrodo. En los gráficos de potencial en función de la capacidad se esperan observar regiones en donde el voltaje no varía, implicando un aumento sostenido de la capacidad, estas regiones son denominadas plateaus. La formación de un plateau significa que la batería está tomando carga a un potencial constante, indicando el potencial al que ocurre la reacción electroquímica. En segundo lugar, al medir la capacidad al finalizar cada ciclo, es posible evaluar, por un lado, la eficiencia coulombica (EC) que es el cociente entre la capacidad de descarga y carga.

Por otro lado, determinar si la capacidad se mantiene constante en cada ciclo o si hay una reducción de la misma. Se dice que la celda tiene un buen desempeño, si a lo largo de muchos ciclos de carga y descarga, se mantiene la capacidad en valores cercanos a la inicial y si, durante todos sus ciclos, la eficiencia coulombica ronda al 100%. En este trabajo, el estudio de la ciclabilidad toma especial importancia ya que se desea estudiar una batería recargable con buena capacidad y alta densidad de energía sostenida en muchos ciclos de carga y descarga.

Para el ciclado de las celdas electroquímicas se utilizó el galvanostato Arbin Num. de serie BT2043 del Laboratorio de Energías Sustentables (LaES - IFEG) de la FaMAFyC - UNC. Tanto las cargas como descargas se realizaron a una corriente constante de 300mA/g, excepto los dos primeros ciclos que se realizaron a 100mA/g para una mejor formación de la interfaz electrodo-electrolito.



## Capítulo 3

# Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados correspondientes a la caracterización estructural de cada uno de los materiales sintetizados y luego los resultados correspondientes al ciclado de cada una de las celdas electroquímicas preparadas.

### 3.1. SBA-15

La estructura mesoporosa hexagonal del silicato SBA-15 sintetizado puede ser observada directamente en la figura 3.1 a través de las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de transmisión (TEM). A partir de la figura 3.1 d), se determinó, mediante el programa Image J, el parámetro de red  $a_0$  midiendo la distancia entre los centros de 10 poros consecutivos y luego dividiéndola por 10. Se obtuvo  $a_0 = (11,8 \pm 0,2)\text{nm}$ .

En la figura 3.2 se muestra el patrón de difracción a bajo ángulo del SBA-15. Se puede ver que la muestra presenta un pico de difracción intenso que puede ser asociado al plano (100) de la estructura porosa ordenada hexagonal P6mm, y otros dos picos de menor intensidad asociados a los planos (110) y (200) [69, 70].

A partir del pico ubicado en  $\theta = (0,86 \pm 0,01)^\circ$  correspondiente al grupo de planos (100) y la ley de Bragg (Ec. 2.1), se puede calcular la distancia interplanar  $d_{(100)} = (10,3 \pm 0,01)\text{nm}$ .

Luego, a partir de la ec. 2.2 se puede obtener el parámetro de red  $a_0 = (11,9 \pm 0,1)\text{nm}$ . El mismo es consistente con el obtenido a través de las imágenes TEM.

En la figura 3.3 se muestran las imágenes tomados con el microscopio electrónico de barrido donde se puede observar la morfología y tamaño de las partículas de SBA-15. Las partículas son de diversos tamaños, pero la mayoría tiene un largo alrededor de  $120\mu\text{m}$  y un diámetro alrededor de  $10\mu\text{m}$ , medidas mediante el software ImageJ.

En la figura 3.4 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K del SBA-15. Este es uno de los métodos de caracterización más empleados en la caracterización de materiales porosos. La forma de las isotermas es la característica de los materiales porosos ordenados con tamaño de poro uniforme, de tipo IV de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Este tipo de histéresis está asociado a la condensación y desorción capilar en mesoporos cilíndricos abiertos. Además, se puede ver que la muestra adsorbe nitrógeno a presiones relativas ( $p/p_0$ ) menores a 0.05, lo cual se asocia al llenado de microporos y a la fuerte interacción entre el material y el gas adsorbido.

Las propiedades texturales obtenidas a partir de los datos de ads-des de  $\text{N}_2$  a 77 K son las siguientes:

- Superficie específica:  $S_{BET} = (880 \pm 10)\text{m}^2/\text{g}$
- Volumen de microporos (Obtenido por obtenidos mediante el método de  $\alpha$ -plot):  $V_{\mu P} = (0,03 \pm 0,01)\text{cm}^3/\text{g}$

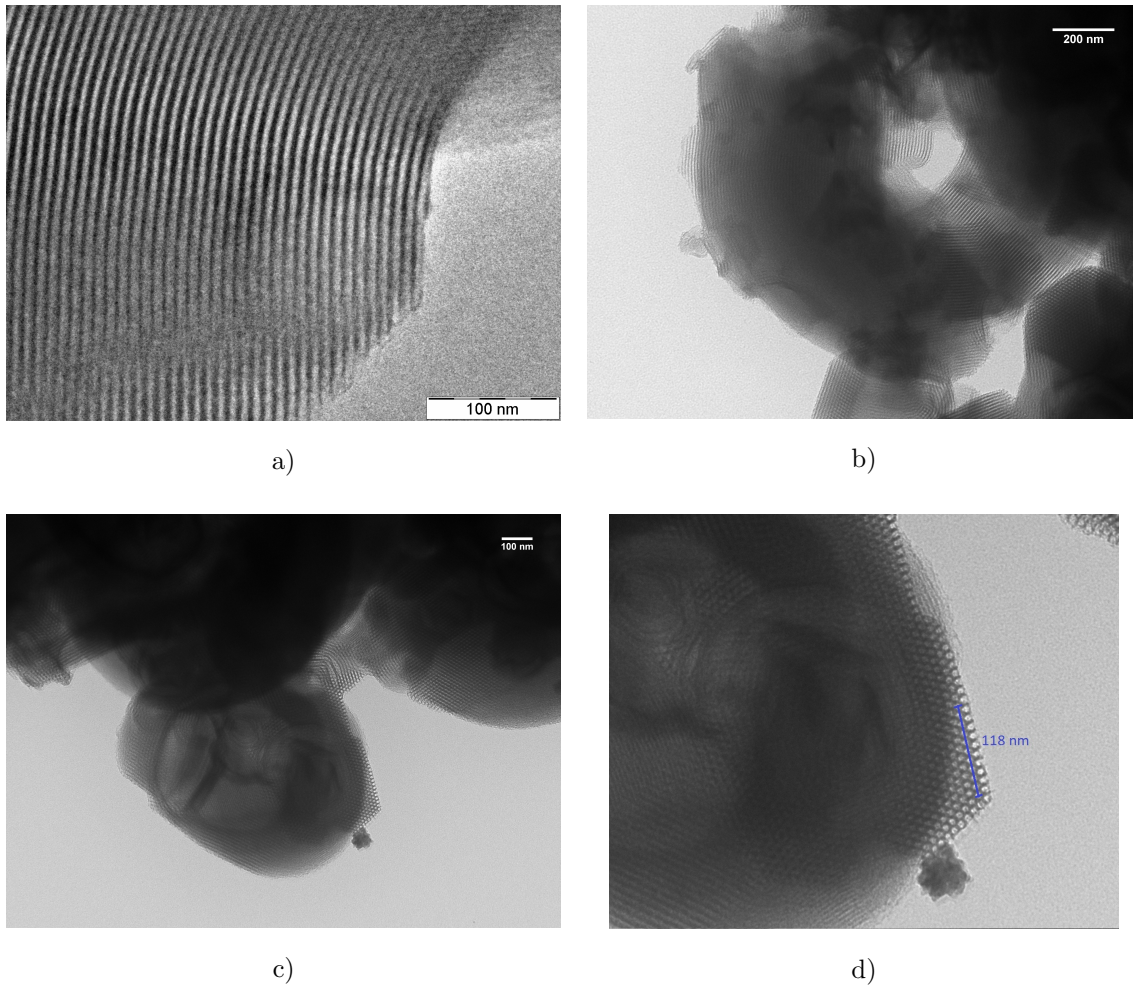


Figura 3.1: a), b) y c) Imágenes TEM del SBA-15. d) Vista ampliada de imagen c) y determinación del parámetro de red.

- Volumen total de poros (Obtenido con la Regla de Gurvich a  $p/p_0 = 0,98$ ):  $V_{TP} = (1,26 \pm 0,05) \text{cm}^3/\text{g}$

En la figura 3.5 se muestran las distribuciones de tamaño de poros (PSD, por sus siglas en inglés) para la muestra de SBA-15 analizada. Las PSD se obtuvo mediante el método microscópico de la Teoría Funcional de la Densidad no localizada (NLDFT, por sus siglas en inglés) descrito en la sección 2.2.3, usando la rama de adsorción y geometría cilíndrica, mediante el kernel:  $N_2$  at 77 K on silica, cylindrical pore, adsorption branch. Se puede observar que la muestra tiene un tamaño de poro bien definido alrededor de los 8nm (Entre 7.6 nm y 8.8 nm).

A partir del tamaño medio de poros obtenido de la PSD y del parámetro de red  $a_0$  obtenido a través del DRX, se puede obtener el espesor de las paredes de los poros promedio  $t = (3,7 \pm 0,6) \text{nm}$ . El material sintetizado fue el esperado, con buena micro-estructura y área específica, y fue utilizado para la síntesis del CMK-3 presentado en la siguiente sección.

El espectro infrarrojo en el rango de número de onda entre 400 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  de la pastilla de SBA-15 con KBr se muestra en la figura 3.6. Las dos bandas superpuestas alrededor de 1080 y 1238  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a los modos ópticos transversales y longitudinales del estiramiento asimétrico del enlace Si-O, mientras que las bandas en 460 y 800  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas al estiramiento simétrico y al doblamiento tetrahédrico del enlace Si-O respectivamente [67,68]. También se puede observar

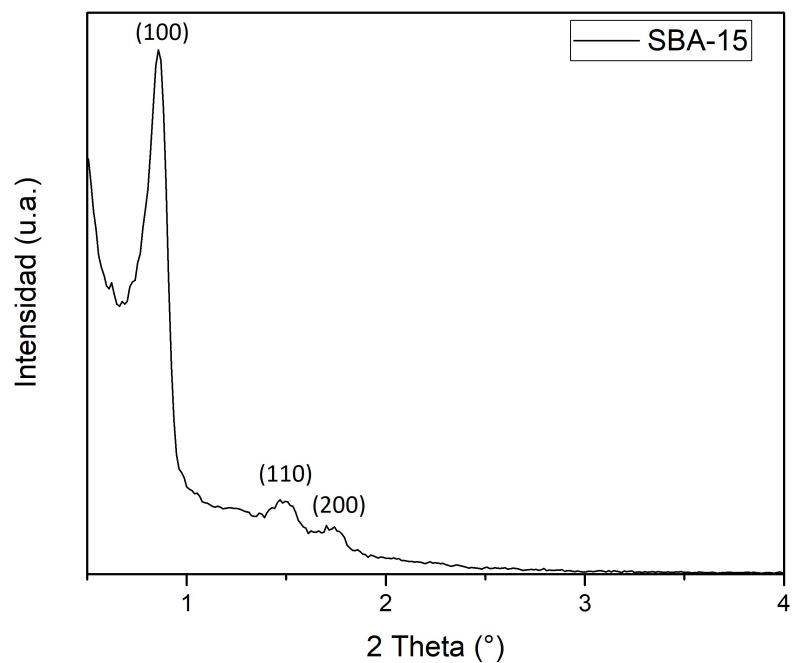


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo del SBA-15.

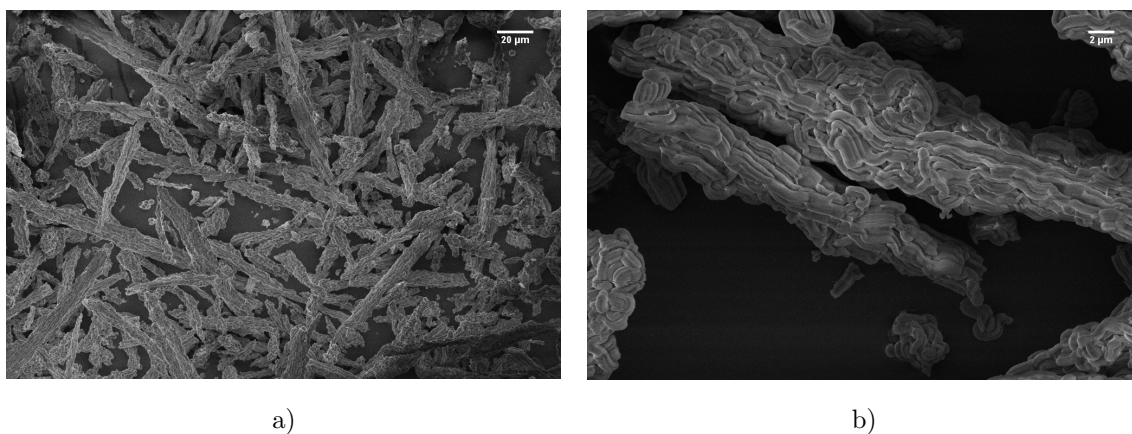


Figura 3.3: Imágenes SEM del SBA-15.

una banda característica en  $960\text{cm}^{-1}$  que puede ser asociada al modo vibracional del enlace Si-OH [68].

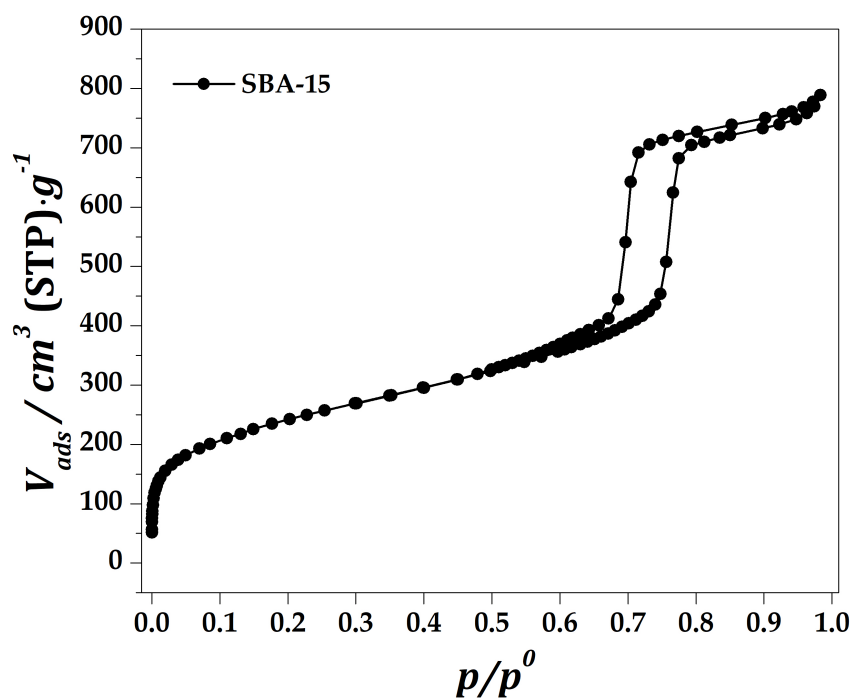


Figura 3.4: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del SBA-15.

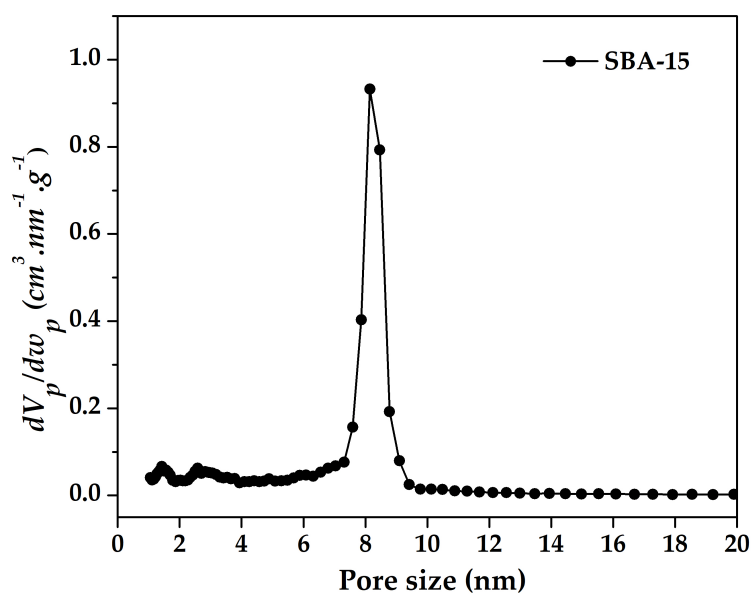


Figura 3.5: Distribución de tamaño de poros (PSD) del SBA-15.



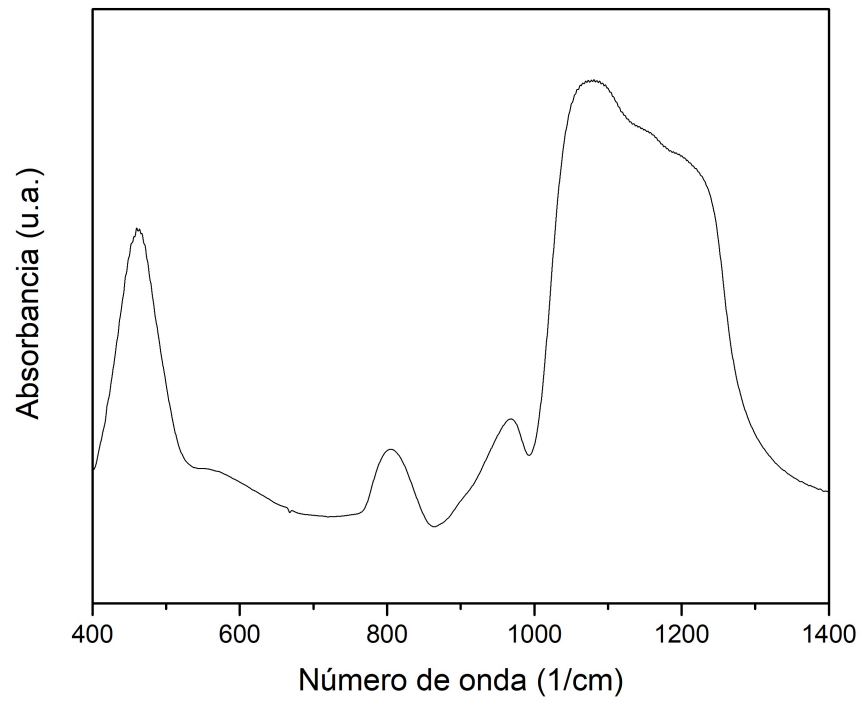


Figura 3.6: Análisis de espectroscopía infrarroja del SBA-15.

### 3.2. CMK-3

En las figuras 3.7 a) y b) se muestran las imágenes TEM del CMK-3, donde se puede observar que se ha conservado la micro-estructura originalmente del SBA-15.

Por otro lado, en la figuras 3.8 a) y c) se muestran imágenes TEM de otras regiones de la muestra con sus respectivos análisis EDS. En el mismo se puede observar que hay una presencia importante de Silicio, lo que indica que el proceso de remoción con ácido fluorhídrico no resultó lo esperado. Se debería optimizar este paso en la síntesis con una mayor concentración en el ácido y/o con agitación mecánica para que penetre mejor en los poros y pueda ser eliminado completamente.

Además, se observaron regiones que no presentaban la micro-estructura mesoporosa buscada, como por ejemplo las mostradas en la figuras 3.8 c) con su respectivo análisis EDS 3.8 d). En el análisis EDS se ve que esta región carente de estructura presenta únicamente carbono. Esto se debe a que en el proceso de síntesis, la sacarosa (precursor de carbono) no logró penetrar dentro de los poros matriz, provocando como consecuencia aglomeraciones de carbono por fuera de la misma, sin que se logre copiar la estructura del SBA-15. En la síntesis de este material es un problema bastante común, pero se busca minimizarlo en lo posible. Para esto, una opción podría ser realizar las impregnaciones del SBA-15 con sacarosa en mayor número de instancias con menor cantidad en cada una, de manera de asegurar que en cada impregnación no quede sacarosa en exceso por fuera de la matriz. Otra opción para resolver estos problemas, como se va a discutir más adelante por otras razones, es sintetizar una matriz con tamaño de poros mayor ya sea de SBA-15 o de otro tipo.

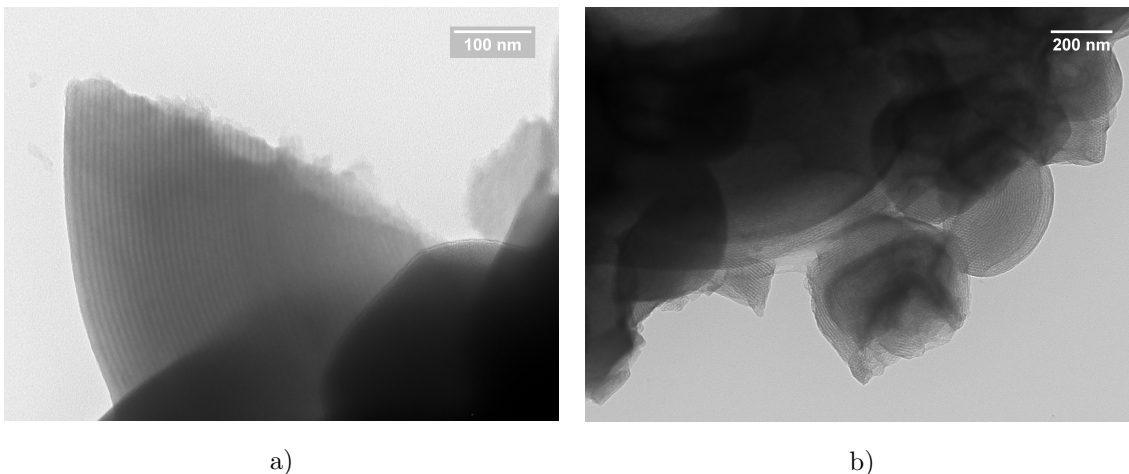


Figura 3.7: Imágenes TEM del CMK-3.

En la figura 3.9 se muestra el patrón de difracción a bajo ángulo del CMK-3. Los datos fueron procesados con Origin Pro 2016 para reducir el ruido. Se puede ver que la muestra presenta los mismos tres picos que presentaba la matriz de silicio, indicando que se preservó la estructura porosa, pero éstos presentan menor intensidad que los del SBA-15. Esto se puede relacionar con las zonas en las que se observó la falta de estructura porosa en las imágenes TEM, como la de la figura 3.8 c).

En la figura 3.10 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K del CMK-3. Se puede observar que los volúmenes de gas adsorbido en función de la presión son notablemente menores a los de la matriz de SBA-15. La forma de las isotermas es similar a la de tipo I, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, indicando una mayor presencia de microporos que mesoporos, aunque también se observa un pequeño loop de histéresis como se había visto en el SBA-15.

Las propiedades texturales obtenidas a partir de los datos de ads-des de  $N_2$  a 77 K son las siguientes:

- Superficie específica:  $S_{BET} = (380 \pm 10)m^2/g$

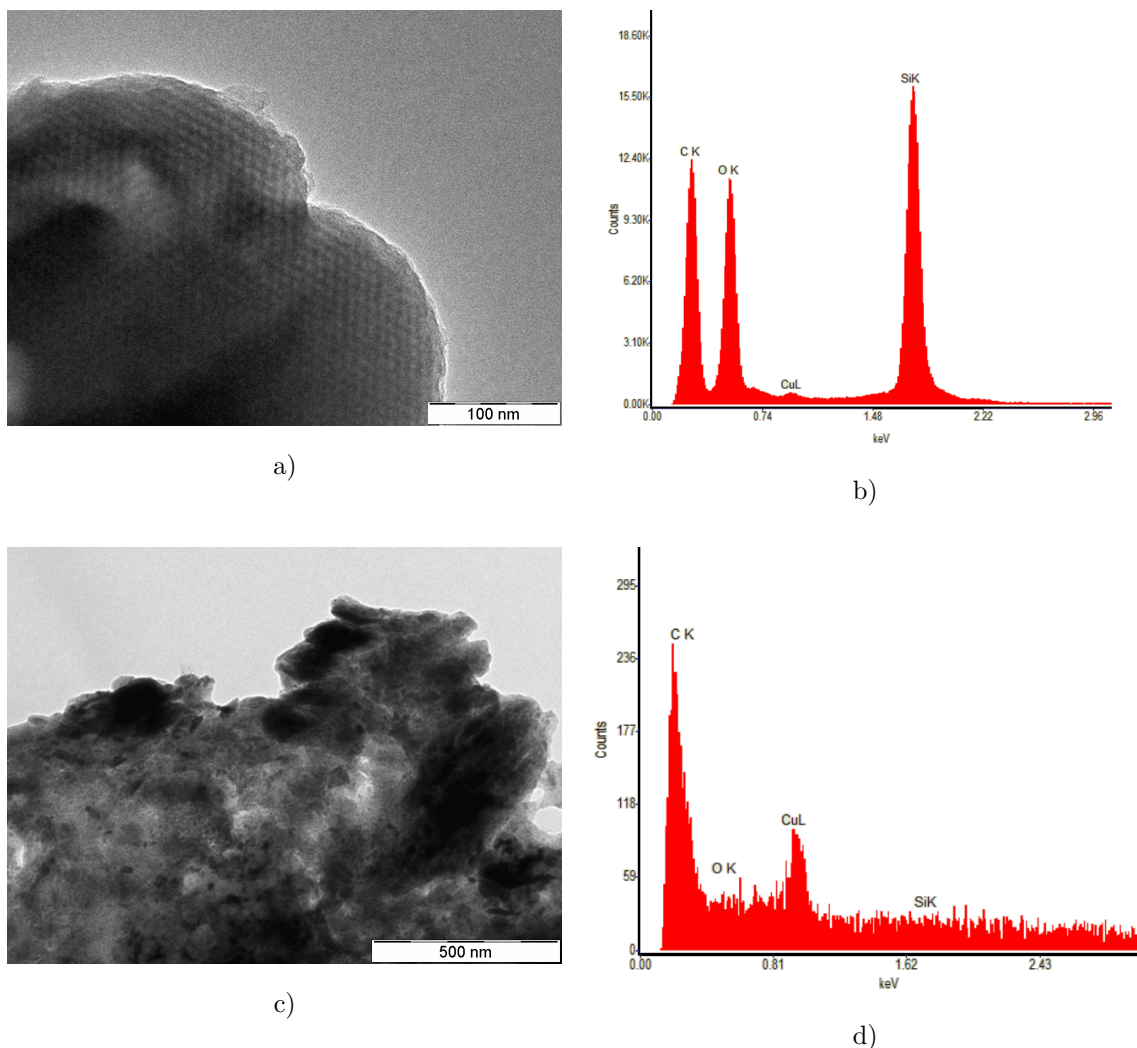


Figura 3.8: a) y c) Imágenes TEM del CMK-3. b) y d) Análisis EDS de las imágenes.

- Volumen de microporos:  $V_{\mu P} = (0,05 \pm 0,01) \text{cm}^3/\text{g}$
- Volumen total de poros:  $V_{TP} = (0,19 \pm 0,05) \text{cm}^3/\text{g}$

En la figura 3.11 se muestran las distribuciones de tamaño de poros para el CMK-3. La PSD de esta muestra se obtuvo mediante el método microscópico QSDFT, usando la rama de adsorción y geometría slit cilíndrica, mediante el kernel: *N<sub>2</sub> at 77 K on carbon, slit/ cylindrical pore, adsorption branch*. Se puede observar que la cantidad de mesoporos cayó drásticamente y predominan los microporos.

Con respecto a la matriz de silicio se observa un pequeño aumento en la cantidad de microporos, y una notable disminución en la cantidad de mesoporos y en el área específica.

El aumento en la microporosidad y la disminución de mesoporosidad puede deberse a que la cantidad de sacarosa (precursor de carbono) utilizada haya sido demasiada, llenando de esta manera los mesoporos y reduciendo su diámetro. Esto, sumado a la remanencia de silicio en la muestra y las zonas de aglomeraciones observadas en el TEM provocan la caída en el área específica de la muestra.

En la figura 3.12 se muestran las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de barrido

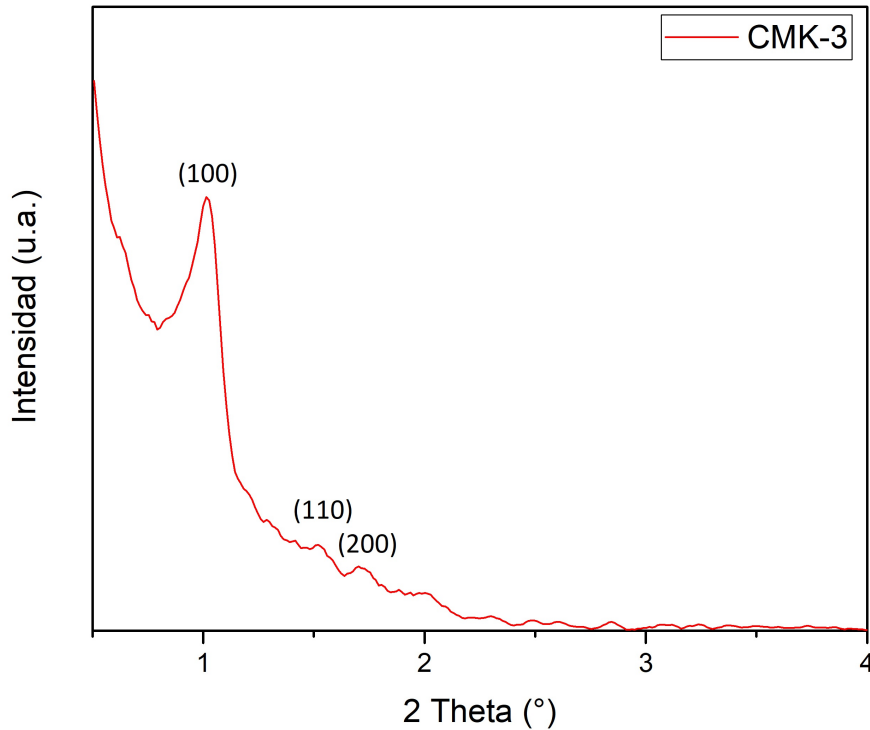


Figura 3.9: Patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo del CMK-3.

y se puede observar la morfología del CMK-3 en la escala micrométrica. En este caso, los tamaños de las partículas de la muestra son mayores que las del SBA-15 y no se alcanzan a distinguir en el microscopio SEM.

El carbón mesoporoso CMK-3 sintetizado no fue el óptimo. Si bien en las imágenes de TEM y en el patrón de DRX de bajo ángulo se puede observar que el material presenta la estructura mesoporosa, se observó que aún quedaba silicio de la matriz utilizada a través del EDS, se observaron zonas sin la estructura a través del TEM y se obtuvo un área específica baja para este material. En la siguiente sección, se presenta este CMK-3 sintetizado modificado con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  como se describe en la sección 3.4.5.

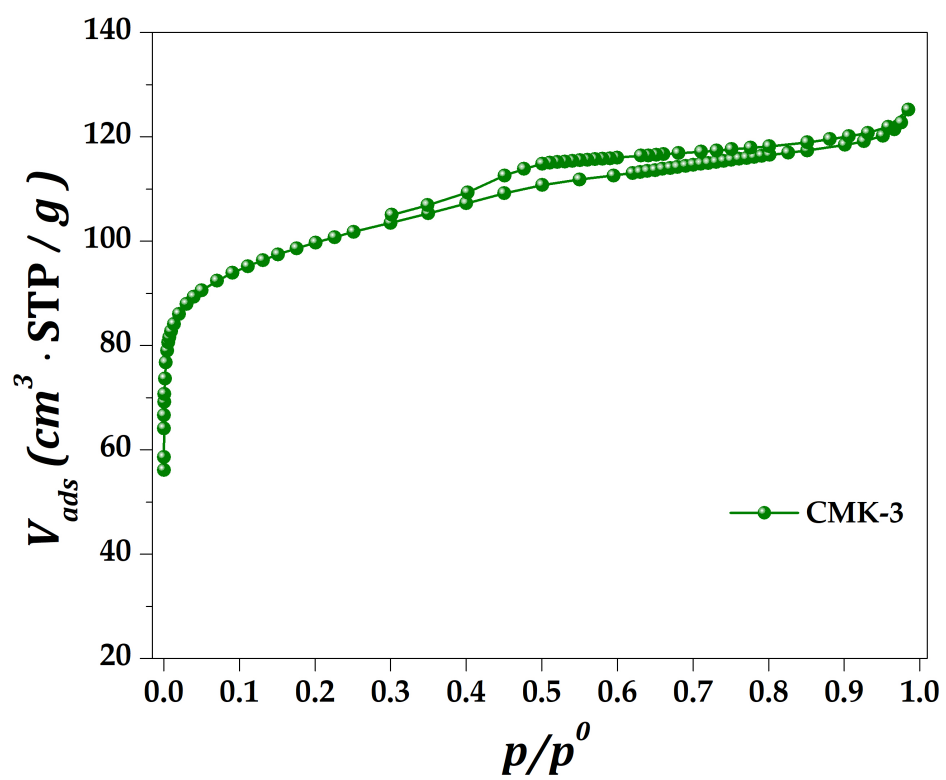


Figura 3.10: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del CMK-3.

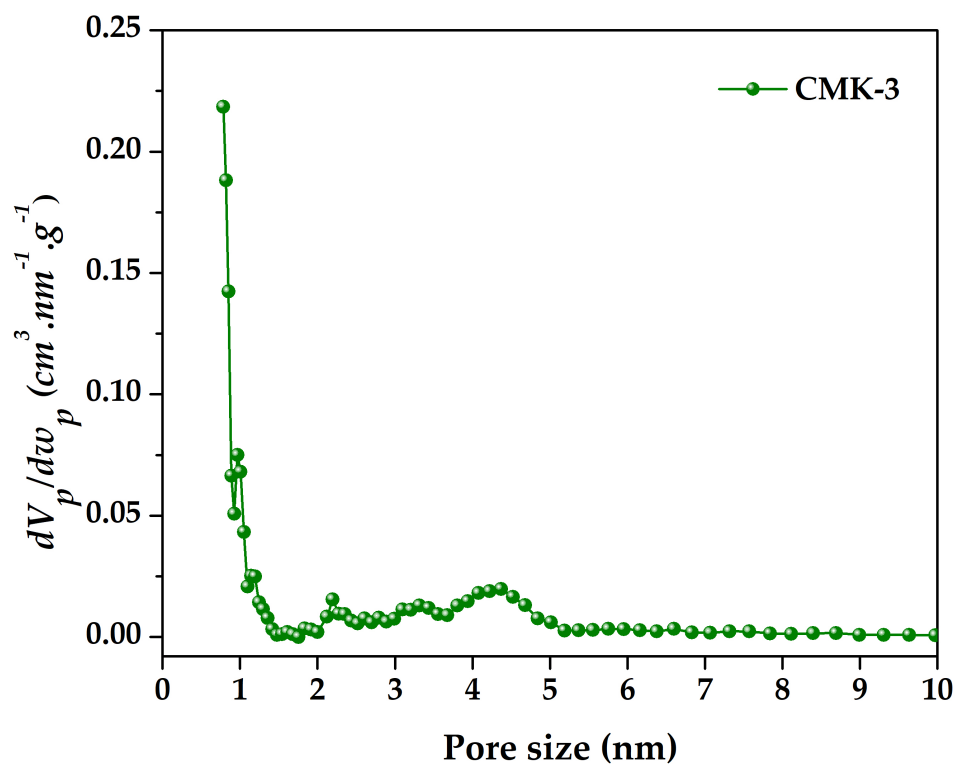


Figura 3.11: Distribución de tamaño de poros (PSD) del CMK-3.

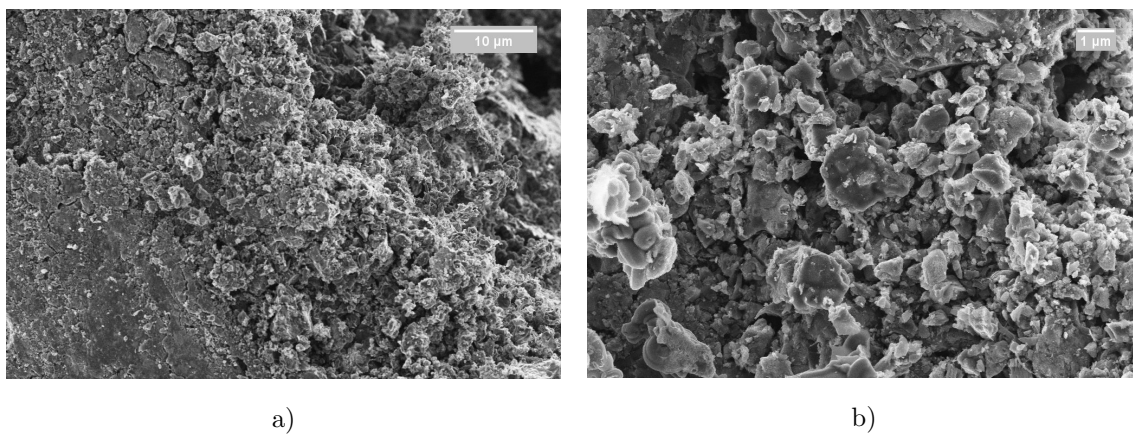


Figura 3.12: Imágenes SEM del CMK-3.

### 3.3. CMK-3 + NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

En la figura 3.13 se muestran las imágenes SEM del CMK/NFO(23) y del CMK/NFO(50). En ellas se puede ver que la superficie del CMK-3 está recubierta por NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> homogéneamente, lo que significa una buena área contacto entre ambos materiales facilitando la llegada de iones y electrones a este último. Sin embargo, hubiera sido mejor si una mayor cantidad de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hubiese penetrado dentro de los poros. Si bien esto quizá no sucedió por no haber sido el CMK-3 óptimo, otro tipo de carbono mesoporoso con tamaño de poros mayor podría ser más efectivo para este propósito.

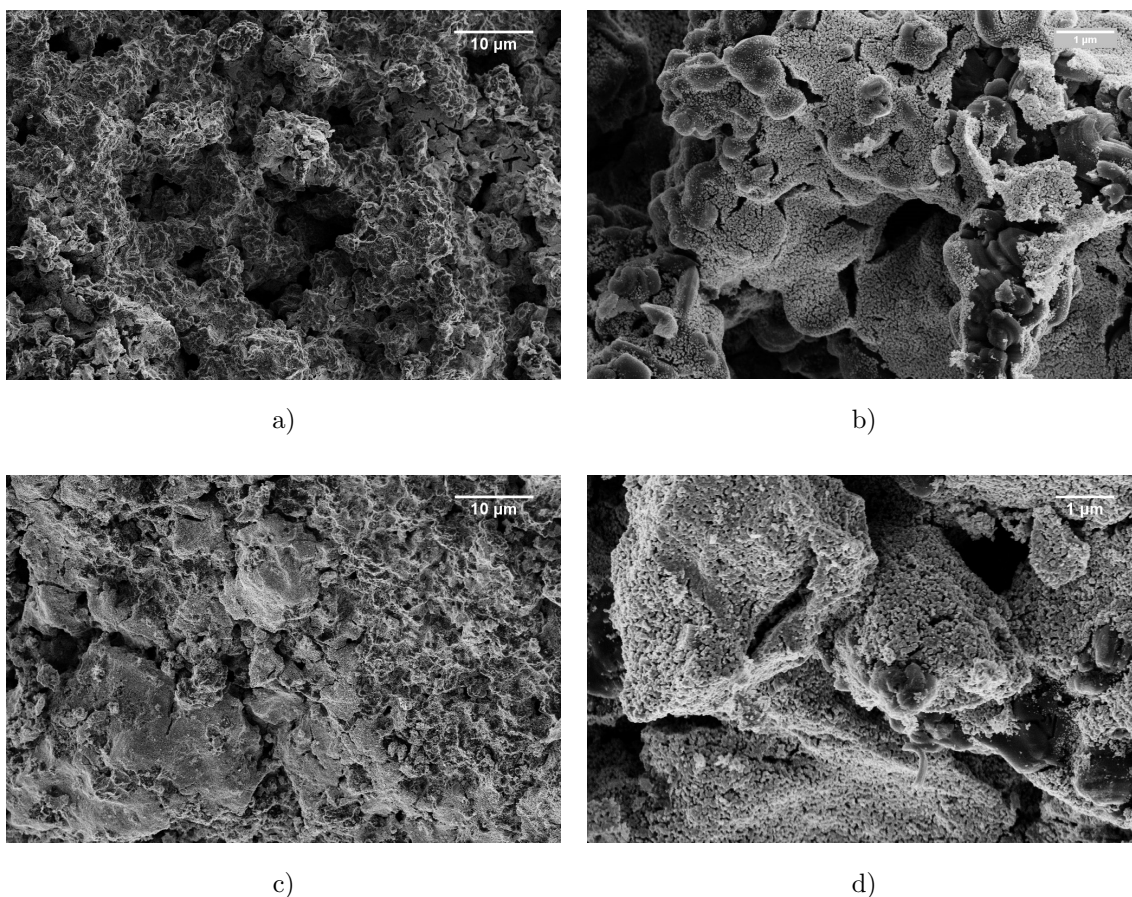


Figura 3.13: a) y b) Imágenes SEM del CMK/NFO(23); c) y d) Imágenes SEM del CMK/NFO(50).

En las figuras 3.14 y 3.15 se muestran las imágenes de TEM del CMK/NFO(23) y del CMK/NFO(50). En ellas se puede observar que la mayor parte del NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quedó aglomerado por fuera del CMK-3, mientras que una pequeña parte de partículas de menor tamaño quedaron en el interior de los poros.

En la figura 3.16 se muestra el patrón de difracción a bajo ángulo del CMK/NFO(23) y del CMK/NFO(50). Los datos fueron procesados con Origin Pro 2016 para reducir el ruido. En el caso del CMK/NFO(23), se pueden observar los dos primeros picos correspondientes a la estructura mesoporosa del CMK-3 pero con menor intensidad. En el caso del CMK/NFO(50), al aumentar la carga del CMK-3 con NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ya no se alcanzan a distinguir los picos correspondientes a la estructura porosa. Esta pérdida de la estructura con el aumento del material cargado en la matriz mesoporosa ya ha sido observada en otros trabajos [71] y puede deberse a la obstrucción de los poros o a la disminución de la cantidad de CMK-3 por gramo debido a la aparición de aglomeraciones de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por fuera del mismo.

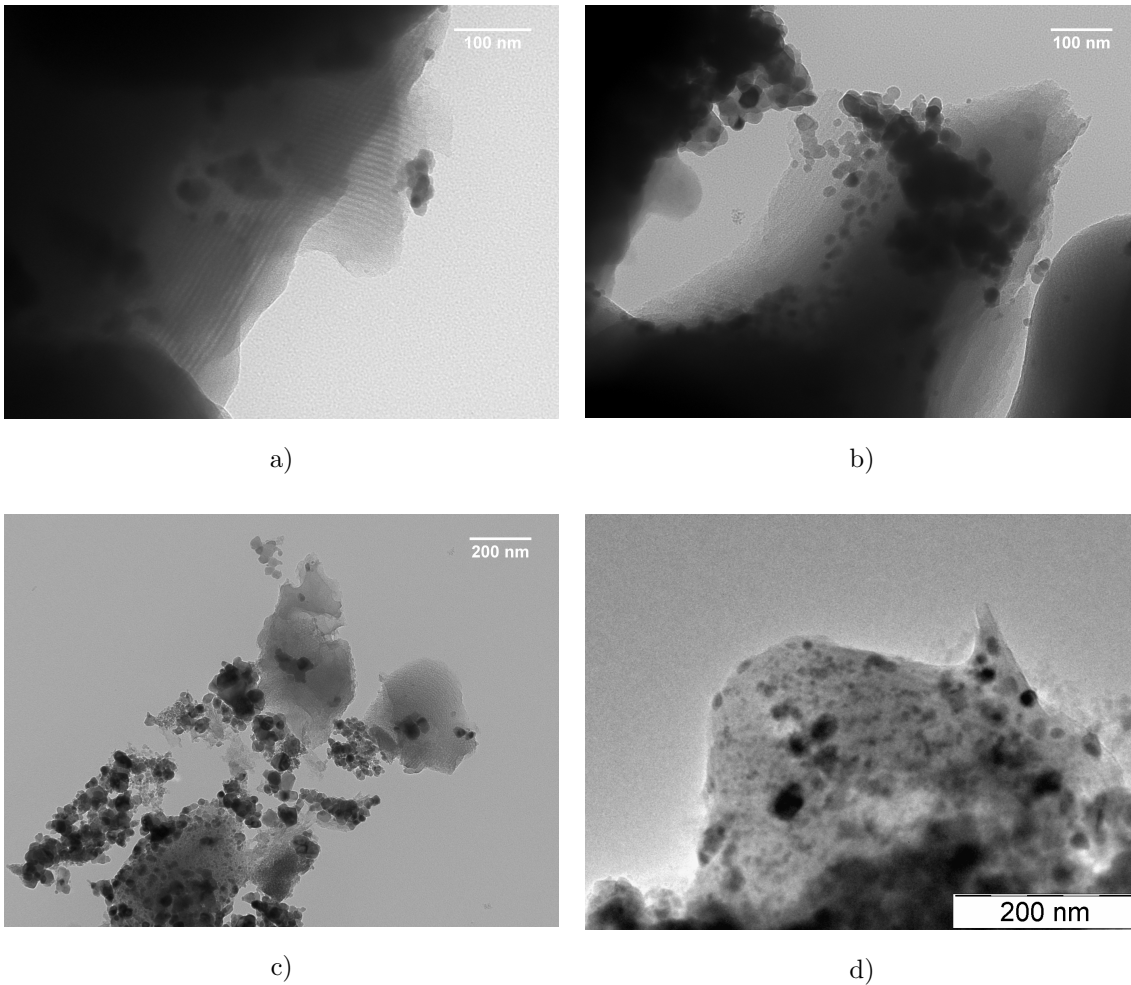


Figura 3.14: a) y b) Imágenes TEM del CMK/NFO(23); c) y d) Imágenes TEM del CMK/NFO(50).

En la figura 3.17 se pueden observar los patrones de rayos X a alto ángulo del CMK/NFO(23) y del CMK/NFO(50) respectivamente. En ambos casos se pueden observar los picos correspondientes a la estructura cúbica FCC, grupo  $Fd\bar{3}m$ , del  $NiFe_2O_4$  (JCPDS 74-2081), en las posiciones  $30.3^\circ$ ,  $35.8^\circ$ ,  $37.3^\circ$ ,  $43.4^\circ$ ,  $53.8^\circ$ ,  $57.4^\circ$ ,  $63.0^\circ$ ,  $71.5^\circ$ ,  $74.6^\circ$  asociados a los planos (220), (311), (222), (400), (422), (511), (400), (422), (511), (400), (620) y (533) respectivamente. Además, se detectaron otros tres picos en las posiciones  $44.5^\circ$ ,  $51.8^\circ$  y  $76.4^\circ$  que se pueden asociar a los planos (111), (200), (220) de la fase cúbica del Níquel de grupo  $Fm\bar{3}m$ . Estos picos asociados al Níquel se observan con mayor intensidad en el CMK/NFO(50) que en el CMK/NFO(23).

A partir del pico más intenso ubicado en  $\theta = (35,8 \pm 0,01)$  se puede calcular la distancia interplanar  $d_{(311)} = (2,508 \pm 0,007)\text{\AA}$  y el parámetro de red  $a_0 = (8,32 \pm 0,02)\text{\AA}$ , correspondientes al  $NiFe_2O_4$ .

En la figura 3.18 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K del CMK/NFO(23) y del CMK/NFO(50).

Las propiedades texturales del CMK/NFO(23) obtenidas a partir de los datos son las siguientes:

- Superficie específica:  $S_{BET} = (320 \pm 10)m^2/g$

- Volumen de microporos:  $V_{\mu P} = (0,04 \pm 0,01)cm^3/g$



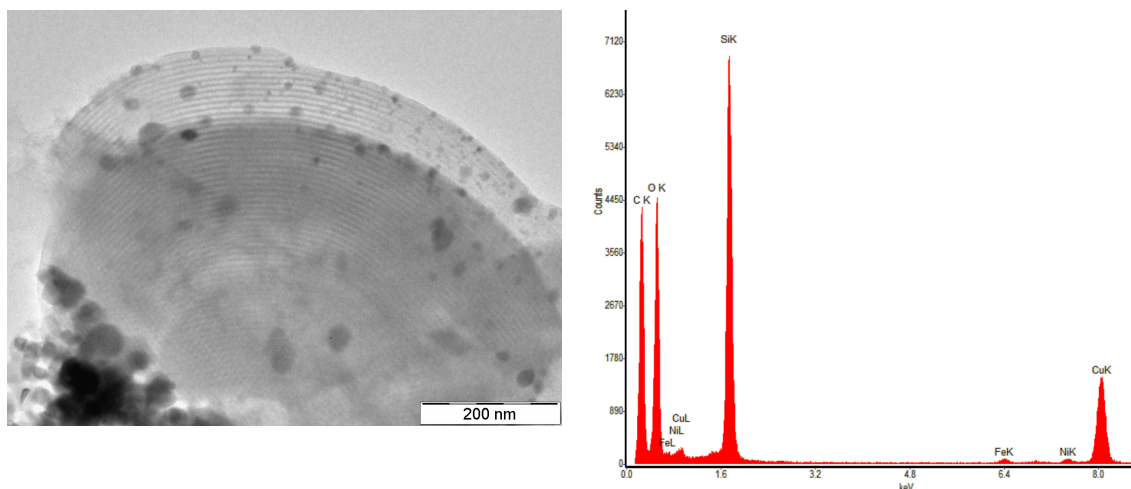


Figura 3.15: Imagen TEM del CMK/NFO(50) y su correspondiente análisis EDS.

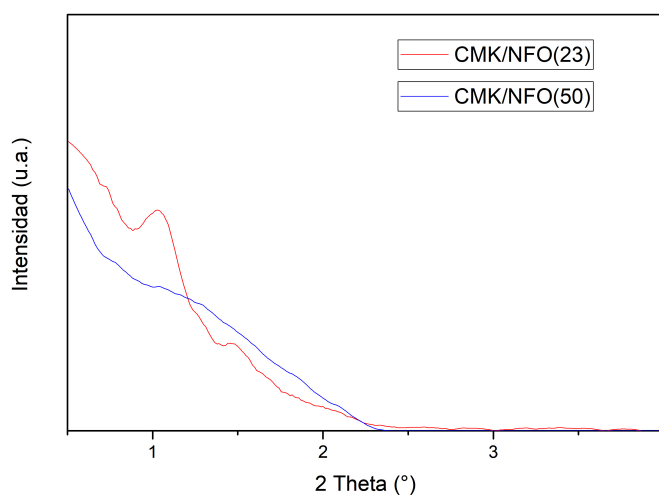


Figura 3.16: Patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo del CMK-3 del CMK/NFO(23) y del CMK/NFO(50).

- Volumen total de poros:  $V_{TP} = (0,18 \pm 0,05)cm^3/g$

Las propiedades texturales del CMK/NFO(50) obtenidas a partir de los datos son las siguientes:

- Superficie específica:  $S_{BET} = (230 \pm 10)m^2/g$

- Volumen de microporos:  $V_{\mu P} = (0,03 \pm 0,01)cm^3/g$

- Volumen total de poros:  $V_{TP} = (0,17 \pm 0,05)cm^3/g$

En la figura 3.19 se muestran las distribuciones de tamaño de poros para el CMK/NFO(23) y el CMK/NFO(50). En ninguno de los dos casos se puede observar un tamaño de poro prevalente debido que el CMK-3 tampoco presentaba originalmente.

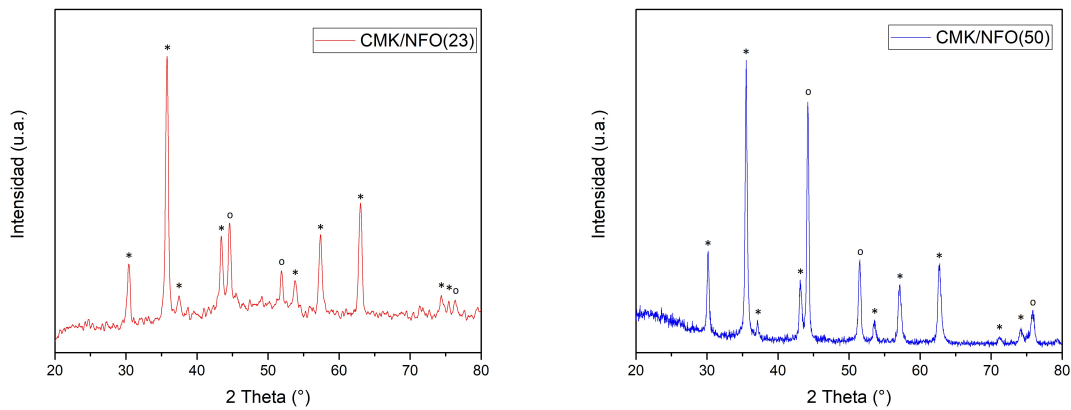


Figura 3.17: Patrón de difracción de rayos X a alto ángulo del CMK-3 del CMK/NFO(23) y CMK/NFO(50). Se observan los picos correspondientes al  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (\*) y al Níquel (o).

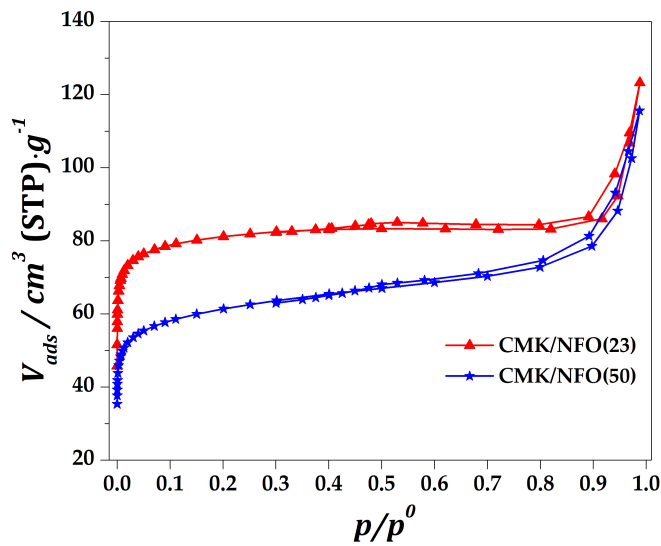


Figura 3.18: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del CMK-3 del CMK/NFO(23).

Los perfiles de reducción térmica programada (RTP) de los carbones modificados con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  se presentan en la figura 3.20. Las temperaturas de reducción en estos perfiles dependen de diferentes factores como el tamaño de partícula, la interacción con el soporte y la naturaleza del óxido metálico; mientras que la señal del DCT (Detector de conductividad térmica) da una idea cualitativa de la cantidad de material reducido [66]. En la muestra CMK/NFO(23) se observa un pico principal a  $510\text{ }^\circ\text{C}$  y en la muestra CMK/NFO(50) a  $640\text{ }^\circ\text{C}$ . Estos picos pueden ser asociados al  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  aglomerado en la superficie externa del material. El aumento en la temperatura para la muestra con mayor carga puede deberse a tamaños de partícula más grandes. Además, se observa en la muestra CMK/NFO(50) un pico más bajo a  $260\text{ }^\circ\text{C}$  que puede ser asociado a una pequeña cantidad de partículas de menor tamaño en interacción con la matriz de carbono.

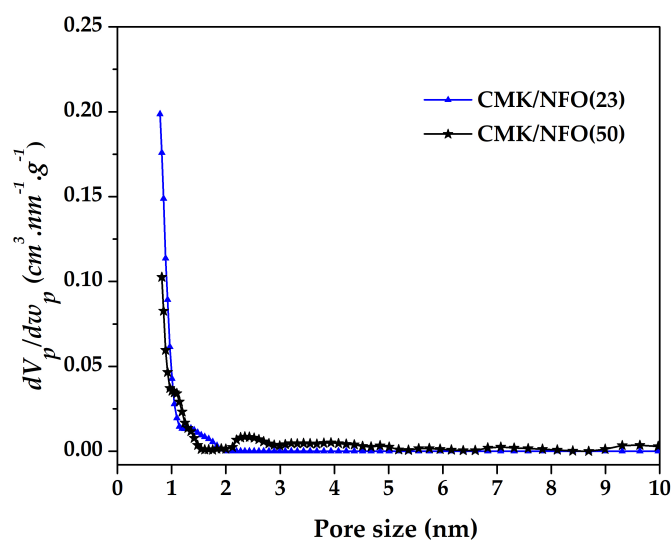


Figura 3.19: Distribución de tamaño de poros (PSD) del CMK-3 del CMK/NFO(23) y del CMK/NFO(50).

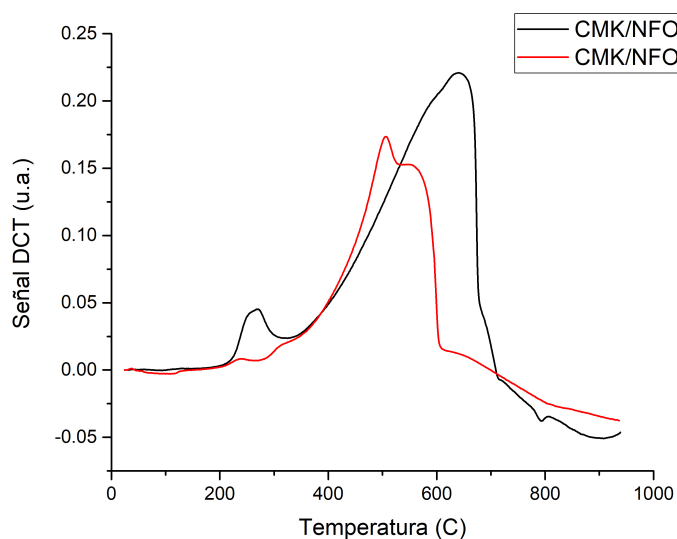


Figura 3.20: Perfiles de RTP de las muestras de CMK/NFO(23) y CMK/NFO(50).

En la figura 3.21 se muestran los espectros UV-visible de las muestras CMK/NFO(23) y CMK/NFO(50). No se puede obtener ninguna información relevante a partir de ellos.

En la figura 3.22 se muestran los espectros correspondientes al análisis XPS de las muestras CMK/NFO(23) y CMK/NFO(50).

En el espectro completo, se puede observar la presencia de C, Ni, Fe, O y Si como se había determinado anteriormente.

En el espectro de Ni 2p, se pueden observar dos picos característicos del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , en 854.2 eV ( $\text{Ni } 2p_{3/2}$ ) y en 871.8 eV ( $\text{Ni } 2p_{1/2}$ ) [72]; y además, un pico en 852.9 eV correspondiente al Ni metálico [72]. También, se detectó un pico en 861.0 eV que puede ser asociado con la presencia de NiO [73].

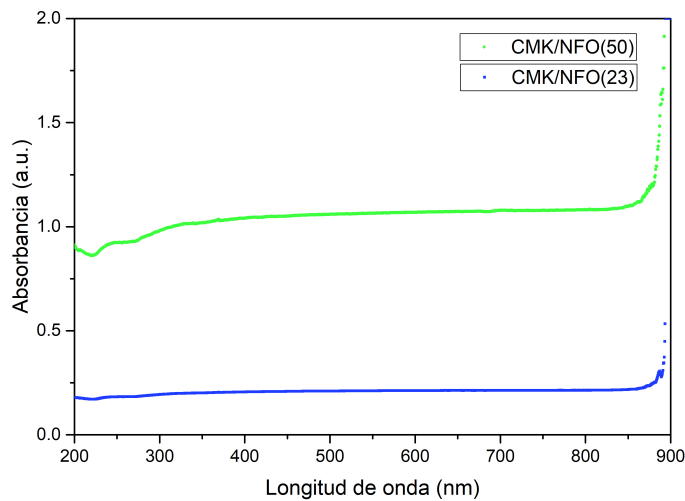


Figura 3.21: Espectros UV-vis de las muestras de CMK/NFO(23) y CMK/NFO(50).

En el espectro del Fe 2p, se pueden observar otros dos picos en 710.0eV y 723.eV correspondientes a los orbitales Fe  $2p_{3/2}$  y Fe  $2p_{1/2}$  en el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [72].

En el espectro del O 1s, se puede observar un pico principal en 530.3 eV que puede ser asociado a la energía de ligadura del oxígeno en  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [72], y también se puede observar un hombro alrededor de 532.5eV que puede ser asociada a la energía de ligadura del oxígeno en  $\text{SiO}_2$  correspondiente al SBA-15 [74].

En el espectro del C 1s, se observa un pico principal en 284.5 eV que se puede asociar a la energía en los enlaces entre átomos de carbono (C-C). Este pico no es simétrico, sino que presenta un ensanchamiento para el lado de mayor energías que puede ser debido a la energía de ligadura del C en enlaces C-O. Además, se observa una pequeña contribución alrededor de 289.5eV que puede ser asociada a enlaces C=O [75, 76].

En el espectro del Si 2p se puede observar un único pico centrado en 103.5 eV, el cual puede ser asociado a la energía de ligadura del Si en  $\text{SiO}_2$  correspondiente al SBA-15 [77].

De esta manera, el análisis XPS confirma la presencia de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en CMK-3, como también la presencia de impurezas como  $\text{SiO}_2$ , NiO y Ni metálico.

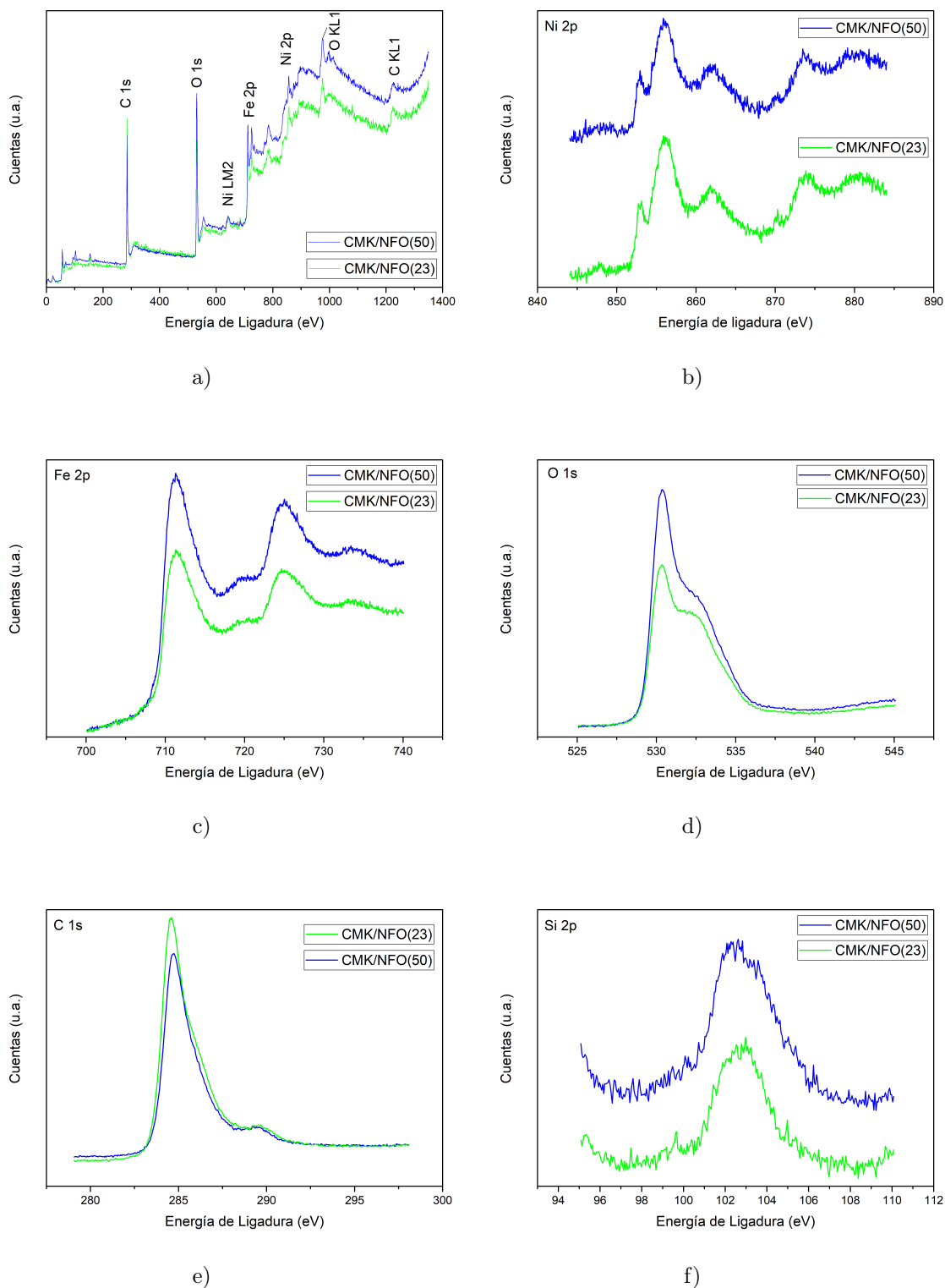


Figura 3.22: Espectro XPS del CMK/NFO(23) y CMK/NFO(50): a) espectro completo, b) espectro del Ni 2p, c) del Fe 2p, d) del O 1s, e) del C 1s y f) del Si 2p.

### 3.4. Comportamiento Electroquímico

En esta sección, se presentan los resultados correspondiente al ciclado de las celdas electroquímicas con los electrodos mencionados en la sección 2.2.10. El armado y el ciclado de las celdas se realizaron de acuerdo al procedimiento estándar descrito en la literatura. Para todos los materiales, se realizaron 100 ciclos de carga y descarga a una corriente constante de 0.1A/g para los primeros dos ciclos y de 0.3A/g para los 98 ciclos siguientes. Cabe destacar que en las publicaciones no se acostumbra indicar la incertidumbre en la capacidad específica. En este caso, todas las mediciones de capacidad específica presentan una incertidumbre porcentual del 25 %, la cual proviene de la determinación de la masa de material activo sobre el electrodo.

#### 3.4.1. CMK-3

La primera celda evaluada fue la elaborada con CMK-3 como material activo. En la figura 3.23 se observan los perfiles de carga/descarga de la celda para diferentes ciclos. En la figura 3.24 se observa la capacidad de carga específica para cada uno de los ciclos.

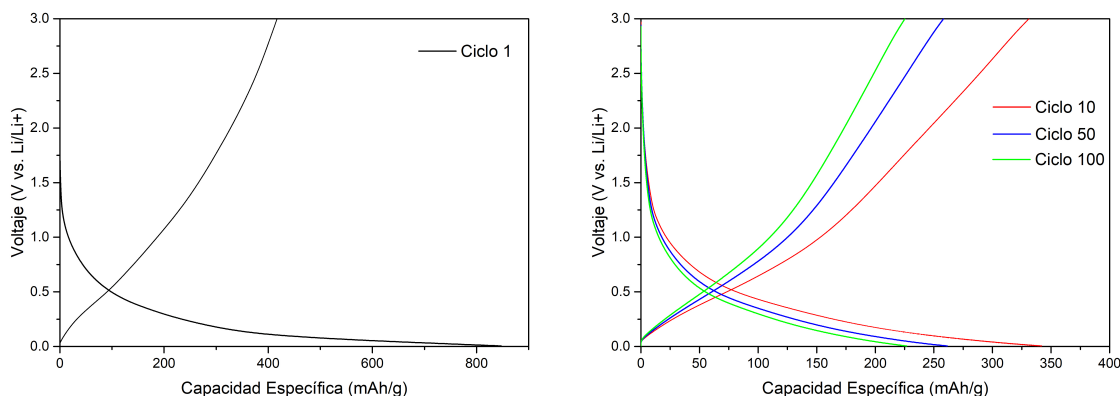


Figura 3.23: Perfiles de carga (curva creciente) y descarga (curva decreciente) para diferentes ciclos de la celda con CMK-3 de material activo. Velocidad de descarga 0,3 A/g.

La capacidad de descarga en el primer ciclo fue de 850 mAh/g y de 500 mAh/g en el segundo, indicando una pérdida de capacidad irreversible de 350 mAh/g. La pérdida de capacidad al cabo del primer ciclo puede ser atribuida a la formación del SEI a través de reacciones químicas irreversibles [78].

Brevemente, el SEI es una lámina delgada con una sub-estructura heterogénea compleja. Ésta, puede ser vista como una estructura multicapa: Una capa interna inorgánica próxima al electrodo compuesta de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ , que permite el transporte de iones de litio; y una capa externa orgánica de  $\text{Li}_2\text{EDC}$  y  $\text{ROLi}$  donde R depende del solvente, la cual es heterogénea, porosa y permeable frente a iones de litio y las moléculas del electrolito [79].

En otras publicaciones se observaron capacidades iniciales para el CMK-3 mayores en el primer ciclo (del orden de 3000 mAh/g ) pero también cayendo a 450 mAh/g en el segundo ciclo [14]. La diferencia en la capacidad del primer ciclo se debe probablemente a la baja área específica del CMK-3 sintetizado ( $380\text{m}^2/\text{g}$  frente a  $1050\text{m}^2/\text{g}$ ). Cuanto mayor es el área del material, mayor es la capacidad inicial debido a la mayor cantidad de litio (proveniente del contra-electrodo) invertido en la formación del SEI [78].

La eficiencia coulombica es del 95 % a partir del cuarto ciclo (en el cual ya se ha formado el SEI) y va aumentando hasta un 99 % en el ciclo 70, a partir del cual se estabiliza en ese valor. Desde el cuarto ciclo, la capacidad comienza a decaer desde 350 mAh/g hasta 230mAh/g al cabo de cien ciclos. Este comportamiento es similar a otras publicaciones anteriores, por lo que se puede concluir

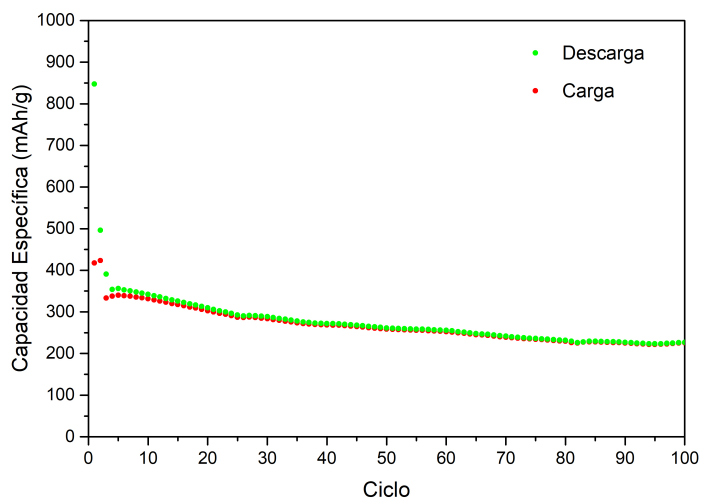


Figura 3.24: Capacidad específica de carga y descarga en función del ciclo para la celda con electrodo de CMK-3

que luego de que finaliza la formación del SEI al cabo de los primeros ciclos, el área específica del material activo, que en este caso es baja, no tiene un impacto apreciable en la capacidad específica.

Dicho de otra manera, a pesar de que el CMK-3 sintetizado no se ajusta a las propiedades estructurales inicialmente buscadas, el desempeño electroquímico como electrodo fue similar al de uno con perfecta estructura. La única diferencia vino dada en las capacidades de descarga de los primeros ciclos por la formación del SEI, la cual depende del área del material.

El mecanismo exacto de inserción de litio en los carbones mesoporosos ordenados no ha sido completamente descifrado todavía debido a su complejidad y el hecho de que involucra diferentes componentes como conectividad, distribuciones de tamaños y forma de poros, como también la interacción con el electrolito y el SEI [81]. Lo que es conocido, es que la inserción reversible de  $\text{Li}^+$  en CMK-3 ocurre a bajos potenciales en los defectos de la estructura porosa del carbono y en las zonas que presentan estructura de grafito mediante intercalación [82].

Este material no es útil por sí solo como ánodo de baterías de ion-litio ya que el grafito presenta capacidades similares y además presenta un potencial constante a lo largo de la descarga. Sin embargo, presenta buena conductividad y puede ser de utilidad en combinación con otros materiales de mayor capacidad y baja conductividad.

### 3.4.2. CMK/NFO(23)

La celda denominada CMK/NFO(23) es la que contiene como material activo el CMK-3 sintetizado impregnado con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en un 23% p/p descrito en la sección 3.4.5. En la figura 3.25 se observan los perfiles de carga/descarga de la celda para diferentes ciclos. En la figura 3.26 se observa la capacidad de carga específica para cada uno de los ciclos.

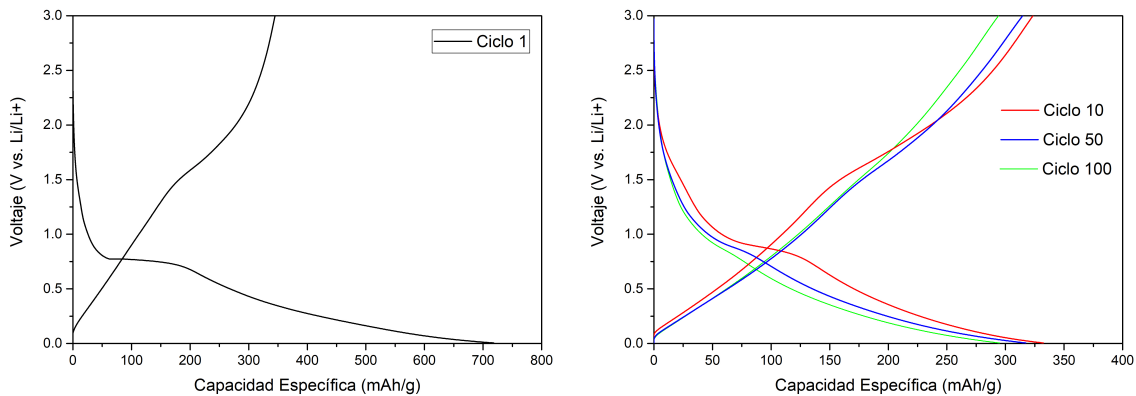


Figura 3.25: Perfiles de carga (curva creciente) y descarga (curva decreciente) para diferentes ciclos de la celda con CMK/NFO(23) de material activo. Velocidad de descarga 0,3 A/g.

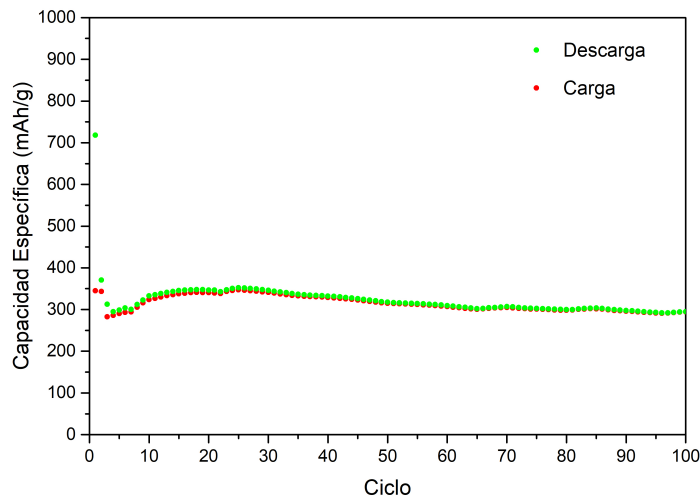


Figura 3.26: Capacidad específica de carga y descarga en función del ciclo para la celda con electrodo de CMK/NFO(23)

Lo primero a notar en la figura 3.25 es la presencia de un “plateau” (Región en la cual el voltaje permanece constante en función de la capacidad) alrededor de los 0.77 V en la primer curva de descarga. Este “plateau” puede ser asociado a la reacción de reducción del  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  durante la litación del material activo, convirtiéndose en Ni y Fe metálicos [80]. Esto significa que el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  puede ser aprovechado gracias a la alta conductividad del CMK-3 que permite la movilidad de electrones y de iones de litio.

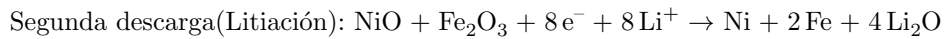
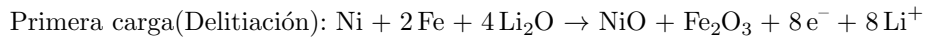
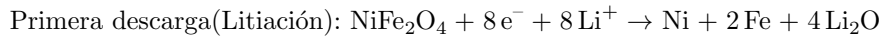
En la primer curva de carga se puede observar un ligero cambio de curvatura (quasi-plateau) a los 1.5V que puede ser asociado a la oxidación del Ni y del Fe metálicos pasando a formar NiO y



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  [80].

A partir del segundo ciclo, se observa que el "plateau" en la descarga se encuentra alrededor de 1V. Esto sucede debido a que ahora se producen las reducciones de NiO y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pasando a formar Ni y Fe metálicos nuevamente [80].

En resumen, las reacciones químicas que ocurren en el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  durante la carga y descarga de la celda podrían explicarse de acuerdo a la siguiente secuencia:



etc.

En este caso se puede ver que la capacidad gravimétrica del electrodo es mayor que la del CMK-3 de la sección anterior a partir del ciclo 12, obteniendo 294mAh/g al cabo de 100 ciclos.

La eficiencia coulombica es del 97% a partir del cuarto ciclo y se observa que asciende hasta el 99% en el ciclo 47 y se estabiliza.

El aumento en la capacidad de descarga desde el ciclo 4 hasta el ciclo 25 no es comprendido y se debería verificar la reproducibilidad de estos resultados, y analizar más detenidamente.

Para concluir, se obtuvo un pequeño incremento en la capacidad del electrodo frente al de CMK-3 al cargarla con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Al ser pequeño este aumento, es que se decidió preparar un electrodo con una carga mayor de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , el cual es presentado en la siguiente sección.

### 3.4.3. CMK/NFO(50)

La celda denominada CMK/NFO(50) es la que contiene como material activo el CMK-3 sintetizado impregnado con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en un 50% p/p descrito en la sección 3.4.5. En la figura 3.27 se observan los perfiles de carga/descarga de la celda para diferentes ciclos. En la figura 3.28 se observa la capacidad de carga específica para cada uno de los ciclos.

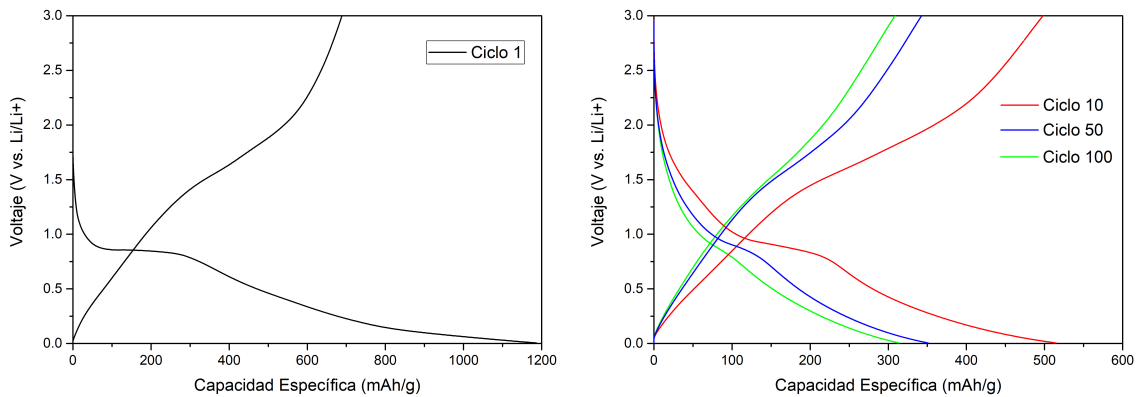


Figura 3.27: Perfiles de carga (curva creciente) y descarga (curva decreciente) para diferentes ciclos de la celda con CMK/NFO(50) de material activo. Velocidad de descarga 0,3 A/g.

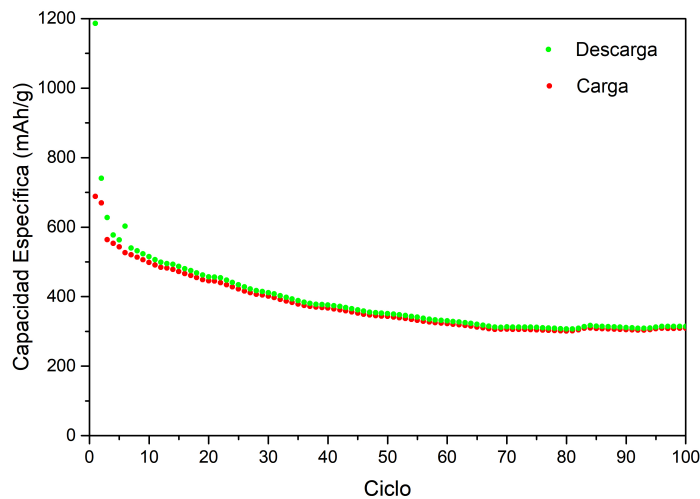


Figura 3.28: Capacidad específica de carga y descarga en función del ciclo para la celda con electrodo de CMK/NFO(50).

La capacidad de descarga inicial es de 1190 mAh/g reduciéndose a 740 mAh/g en el segundo ciclo. Esta capacidad alta en la descarga inicial se debe a la formación del SEI como se explicó en la sección 3.4.1. La eficiencia coulombica en este caso es del 96% en el cuarto ciclo y aumenta lentamente hasta un 98% en el ciclo 91.

Al aumentar la carga de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en este electrodo, se puede observar un aumento en la capacidad durante los primeros ciclos, que viene dado por la mayor carga de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , pero que va decayendo hasta el ciclo 70 igualando al electrodo de CMK/NFO(23) de la sección anterior. Esta

reducción en la capacidad en el ciclado puede deberse a los grandes cambios volumétricos del material activo que provocan que éste termine pulverizado [83]. Para intentar resolver este problema, se preparó otra celda con el mismo material activo pero con binder CMC en lugar de PVDF, ya que éste presenta mejor rendimiento en materiales que sufren grandes cambios de volumen durante la litación. Esta celda es presentada en la próxima sección.

### 3.4.4. CMK/NFO(50)/CMC

Para aliviar los cambios volumétricos y mantener la integridad del electrodo con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  es que se decide utilizar el binder CMC con el mismo material activo de la sección anterior (CMK/NFO(50)).

El PVDF, que se utilizó anteriormente, es un binder convencional de los mas utilizados debido a su capacidad de binding, buena estabilidad electroquímica y la habilidad de transportar iones a la superficie del material activo [84]. Sin embargo, la débil fuerza de Van der Waals entre el PVDF y las partículas de material activo no logra mantenerlas adheridas y falla en mantener la integridad del electrodo cuando el material activo sufre cambios de volumen grandes, reduciendo drásticamente la capacidad con el ciclado [85]. Para solucionar este problema se utilizan binders que contienen grupos carboxílicos como el CMC y alginatos, ya que promueven la formación de una capa de SEI estable y alivian el cambio volumétrico de las partículas de material activo [86].

En la figura 3.29 se observan los perfiles de carga/descarga de la celda CMK/NFO(50)/CMC para diferentes ciclos. En la figura 3.30 se observa la capacidad de carga específica para cada uno de los ciclos.

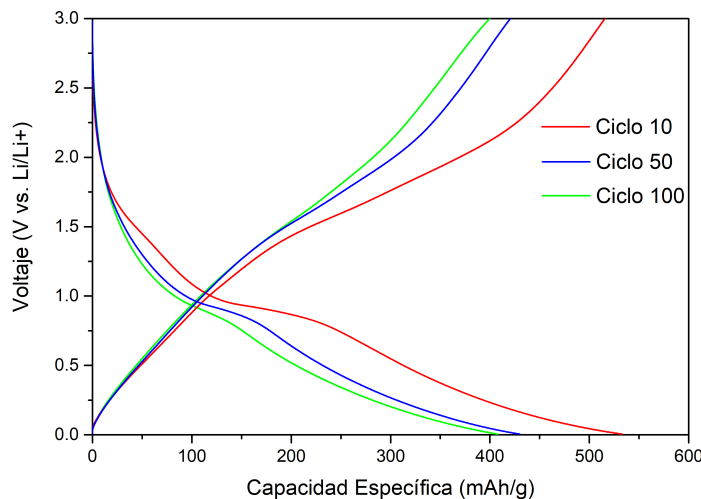


Figura 3.29: Perfiles de carga/descarga para diferentes ciclos de la celda con CMK/NFO(50)/CMC de material activo. Velocidad de descarga 0,3 A/g.

Se puede observar en el ciclado un comportamiento similar al electrodo de la sección anterior hasta el ciclo 32. La capacidad de descarga inicial fue de 1186mAh/g, debido a la formación del SEI, bajando a 740 mAh/g en el segundo ciclo y luego reduciéndose de forma lineal hasta 430mAh/g en el ciclo 30. En los siguientes ciclos, la capacidad parece estabilizarse y decae lentamente a 420mAh/g en el ciclo 67, y finalmente a 410 mAh/g al cabo de 100 ciclos. La eficiencia coulombica de del 96 % desde el cuarto ciclo y aumenta hasta un 98 % al ciclo 90.

Se puede concluir entonces que la elección de un binder adecuado impacta considerablemente en la retención de la capacidad con el ciclado. El CMC resultó efectivo para aliviar los cambios volumétricos del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y se logró una mayor estabilidad en el ciclado del electrodo con respecto al PVDF. Notar que esta capacidad obtenida es mayor que la capacidad teórica del grafito, lo cual lo muestra como un material de potencial interés para mejorar el comportamiento de los ánodos de baterías de ion-litio.

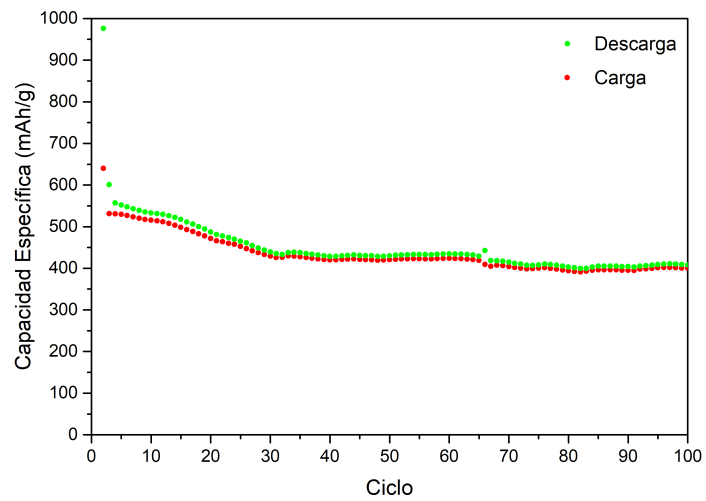


Figura 3.30: Capacidad específica de carga y descarga en función del ciclo para la celda con electrodo de CMK/NFO(50)/CMC

### 3.4.5. CMK/NFO(50)/CMC/Mill

Finalmente, a modo comparativo con el electrodo de la sección anterior, se decidió realizar un último electrodo que consistió en una mezcla física de 40 % CMK-3 sintetizado, 40 % de nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 10 % de CMC y 10 % de carbón super P. Es decir que nuevamente el material activo es una mezcla de 50 % p/p de CMK-3 y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , pero en este caso ambos materiales fueron sintetizados por separado y mezclados al momento de preparar la pintura del electrodo. Esta celda fue denominada CMK/NFO(50)/CMC/Mill en referencia al proceso de mezcla de la pintura en el molino de bolas: "Milling"). Las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  fueron sintetizadas por la Dra. Paola Carraro en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN - CONICET). De esta manera se puede observar si el método de modificación del carbón mesoporoso con  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  descrito en la sección resulta beneficioso, o si es equivalente a la mezcla de ambos materiales sintetizados por separado.

En la figura 3.31 se pueden observar los perfiles de carga y descarga de la celda CMK/NFO(50)/CMC/Mill para diferentes ciclos. En la figura 3.32 se observa la capacidad de carga específica para cada uno de los ciclos.

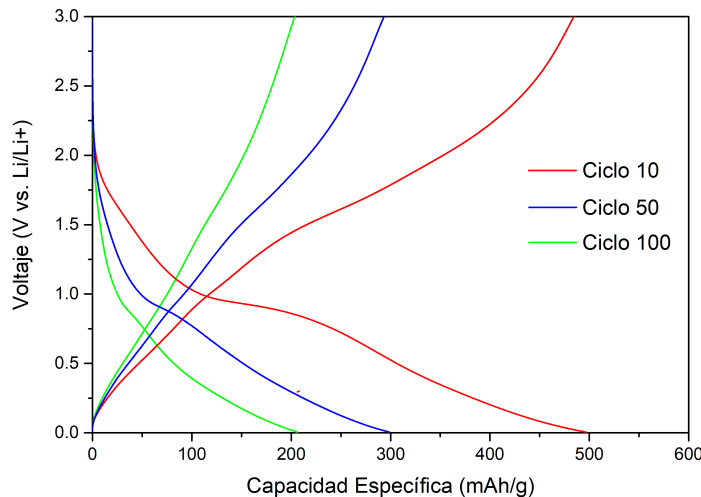


Figura 3.31: Perfiles de carga/descarga para diferentes ciclos de la celda con CMK/NFO(50)/CMC/Mill de material activo. Velocidad de descarga 0,3 A/g.

En este caso, se puede ver que en el ciclado la celda presenta un comportamiento similar a la anterior hasta el ciclo 23 aproximadamente. A partir del ciclo 24, la capacidad sigue disminuyendo hasta llegar a la capacidad del CMK-3 reportada anteriormente. La pérdida de capacidad en este electrodo puede deberse a una pérdida de contacto entre el CMK-3 y las partículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  con el ciclado, provocando que este último no pueda ser aprovechado. La eficiencia coulombica en este caso es del 90 % en el cuarto ciclo, aumentando a 97 % en el noveno ciclo y luego a 98 % en el ciclo 44, a partir del cual se estabiliza.

Se puede concluir entonces que el electrodo de la sección anterior (CMK/NFO(50)/CMC), producido mediante el proceso de síntesis de impregnación húmeda descrito en la sección 3.4.5, presenta un mejor rendimiento electroquímico que el electrodo consistente en la mezcla física de los materiales.

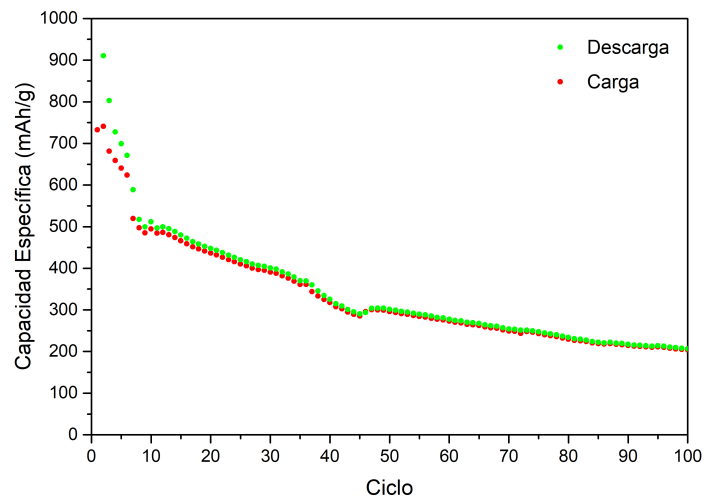


Figura 3.32: Capacidad específica de carga y descarga en función del ciclo para la celda con electrodo de CMK/NFO(50)/CMC/Mill





## Capítulo 4

# Conclusiones

En este trabajo se logró sintetizar exitosamente el silicato mesoporoso de tipo SBA-15 a través del método sol-gel. La estructura ordenada hexagonal fue detectada a través de DRX a bajo ángulo y de las imágenes TEM; mientras que mediante el método de isothermas de adsorción de  $N_2$ , se determinó un área específica de  $(880 \pm 10)m^2/g$  y tamaño de poro definido alrededor de los 8 nm. Por otro lado, en el CMK-3 sintetizado también se detectó la misma estructura mediante DRX y TEM, pero presentó algunos problemas. Se detectó la presencia de silicio a través un análisis EDS, lo que significa que el proceso de remoción del mismo con ácido fluorhídrico no fue efectivo y debería ser modificado ya sea aumentando la concentración del ácido o añadiendo agitación magnética. Además, se observaron algunas zonas de aglomeraciones de carbono sin micro-estructura mediante las imágenes TEM, por lo que deberían ser optimizadas la cantidad de sacarosa utilizada y el método de impregnación de la matriz de silicio. Debido a estos problemas mencionados, el estudio de isothermas de adsorción de  $N_2$  arrojó un área específica baja de  $(380 \pm 10)m^2/g$  y ningún tamaño de poro definido. Se logró modificar el CMK-3 con  $NiFe_2O_4$  mediante el método de impregnación húmeda. La formación del  $NiFe_2O_4$  fue detectada a través de los resultados de DRX de alto ángulo y de XPS. A través de las imágenes SEM, se observó que la mayor cantidad de  $NiFe_2O_4$  quedó adherida a la superficie externa del CMK-3 recubriéndola de manera homogénea. Por otro lado, en las imágenes TEM se observó que una pequeña cantidad de partículas se formaron en el interior de los poros en las zonas que presentaban la micro-estructura.

En cuanto al desempeño como ánodo de baterías de ion-litio, en primera instancia se prepararon celdas electroquímicas con los materiales sintetizados CMK-3, CMK-3 modificado con  $NiFe_2O_4$  23 % p/p (CMK/NFO(23)) y CMK-3 modificado con  $NiFe_2O_4$  50 % p/p (CMK/NFO(50)). Se observó un aumento en la capacidad gravimétrica al aumentar la carga de  $NiFe_2O_4$  pero un decaimiento importante en la misma con el ciclado. Por este motivo se preparó otra celda con CMK/NFO(50), pero en este caso utilizando CMC como binder en lugar del PVDF convencional, lo cual resultó en una notable mejora en el ciclado. En el caso de la celda con PVDF se obtuvo una capacidad de 300mAh/g al cabo de 100 ciclos, mientras que en la celda con CMC se obtuvo 400mAh/g, la cual es mayor a la capacidad teórica del grafito utilizado actualmente. Esta mejora está asociada a que el binder CMC alivia los cambios volumétricos que sufre el  $NiFe_2O_4$  y mantiene así la integridad del electrodo. Además, a modo comparativo se preparó un último electrodo que consistió en una mezcla física de CMK-3 y nano-partículas de  $NiFe_2O_4$ , sintetizados por separado, en proporción 50 % p/p con binder CMC. Esta celda presentó un decaimiento notable en la capacidad con el ciclado obteniendo la misma que el CMK-3 al cabo de 100 ciclos. Este deterioro podría deberse a una pérdida de contacto entre el CMK-3 y las partículas de  $NiFe_2O_4$  durante el ciclado. Finalmente, el CMK/NFO(50) sintetizado mediante impregnación húmeda, utilizando el binder CMC, presentó el mejor desempeño electroquímico frente a los demás electrodos preparados.

Como comentarios finales, se puede decir los materiales mesoporosos de carbono tienen potencial para ser utilizados como ánodo de baterías de ion-litio de próxima generación debido a su

Tabla 4.1: Capacidades en mAh/g a diferentes ciclos para los electrodos ciclados

Electrodo	Capacidad al ciclo 10	Capacidad al ciclo 50	Capacidad al ciclo 100
CMK-3	340	260	220
CMK/NFO(23)	330	310	290
CMK/NFO(50)	510	350	310
CMK/NFO(50)/CMC	530	430	410
CMK/NFO(50)/CMC/Mill	500	300	200

capacidad de ser combinados con otros materiales de mayor capacidad de carga pero baja conductividad, proveyéndoles de una “red” conductora para la llegada de electrones y iones de litio. Como perspectivas futuras, sería interesante investigar la síntesis de materiales mesoporosos con tamaño de poros mayor, para que el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  u otro material de alta capacidad pueda penetrar en el interior de la estructura y así obtener mayores capacidades específicas de carga tanto gravimétricas como volumétricas. Además, las técnicas de caracterización utilizadas pueden ser de gran utilidad si son realizadas varias veces tras los procesos de carga y descarga durante el ciclado, para estudiar así los cambios producidos en los materiales tras las reacciones químicas y los materiales formados en la SEI.

## Apéndice: Caracterización de nanopartículas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

En este apéndice, se presentan algunas caracterizaciones de las nanopartículas sintetizadas por la Dra. Paola Carraro en el Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ - UTN - CONICET) que fueron utilizadas en la celda “CMK/NFO(50)/CMC/Mill” presentada en la sección 3.4.5.

En la figura 5.1 se muestran las imágenes SEM de las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . El tamaño de las partículas es de alrededor de 100 nm.

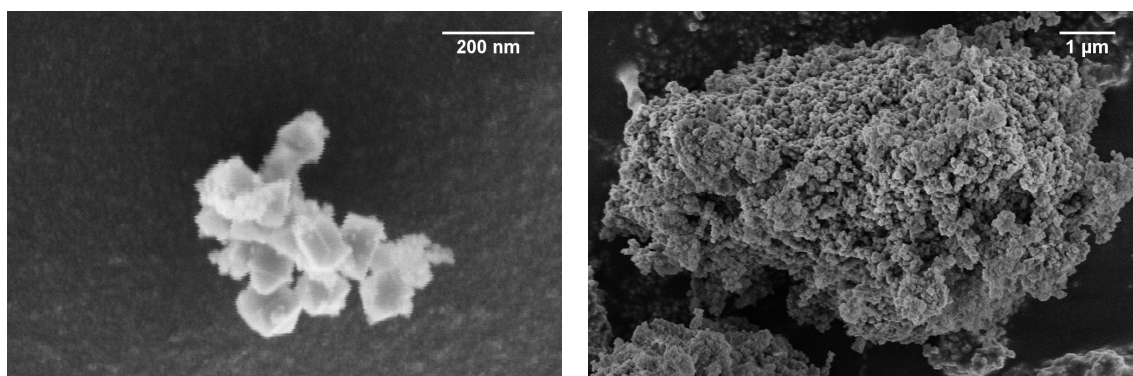


Figura 5.1: Imágenes SEM de las nano-partículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

En la figura 5.2 se muestra el patrón de difracción de rayos x de las nano-partículas. Todos los picos observados se corresponden con la estructura cúbica del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , los cuales son los mismos que fueron indexados en la sección 3.3. En este caso, no se observa ningún otro pico extra indicando que las partículas sintetizadas están libres de impurezas.

En la figura 5.3 se muestran imágenes SEM del electrodo “CMK/NFO(50)/CMC/Mill”. Se puede observar una mezcla homogénea del CMK-3 y las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , con una buena área de contacto entre los materiales.

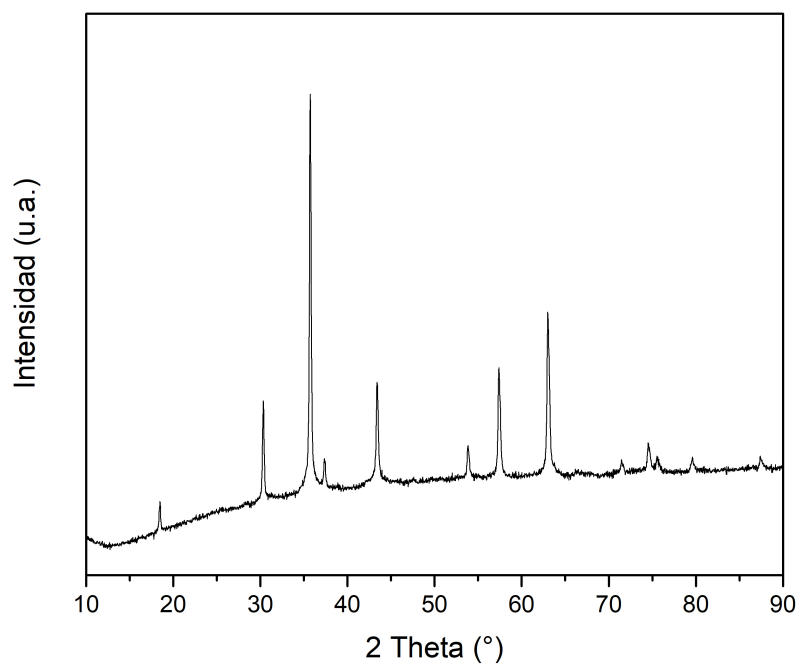


Figura 5.2: Patrón de difracción de rayos x de las nano-partículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

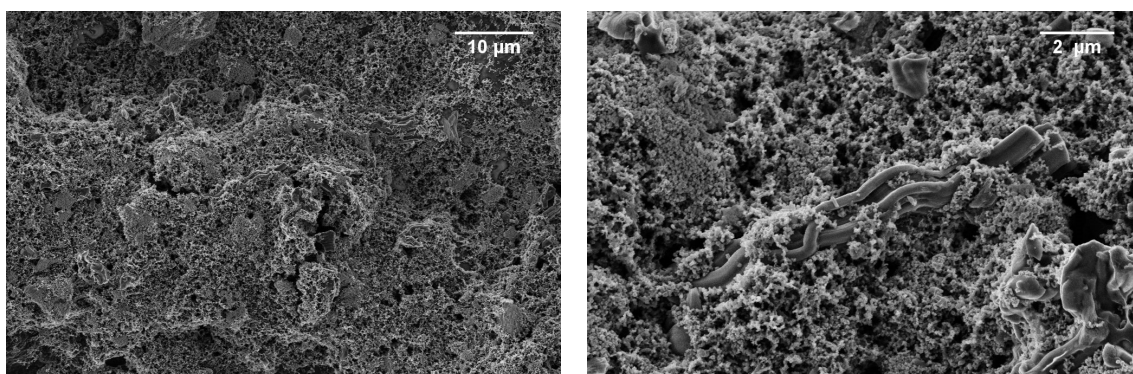


Figura 5.3: Imágenes SEM del electrodo "CMK/NFO(50)/CMC/Mill".

# Bibliografía

- [1] S. Sen, S. Ganguly, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **69**, 1170-1181 (2017).
- [2] A. Agudelo, A. Valero, S. Usón, *Energy*. **58**, 236-246 (2013).
- [3] C. Jorant, *Bull. At. Sci.* **67**, 14-17 (2011).
- [4] A. Hoekstra, A. Vijayashankar, V.L. Sundrani, Modelling the total cost of ownership of electric vehicles in the netherlands, in: EVS30 Symp., 2017: pp. 1-13.
- [5] M. Schneider, The road ahead for electric vehicles, in: ICCG Reflect., 2017: pp. 1-8.
- [6] M. Otero, *Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en baterías de ion-litio*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, (2018).
- [7] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rha, Y. Zeraouli, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **120**, 59-80 (2014).
- [8] N. Nitta, F. Wu, J. Lee, G. Yushin, *Materials Today* **18**, 252-264 (2015).
- [9] D.B. Richardson, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **19**, 247-254 (2013).
- [10] B. Fornillo, Geopolítica del litio: industria, ciencia y energía en Argentina, Colectivo, Buenos Aires, 2015.
- [11] Cherian, C. T.; Sundaramurthy, J.; Reddy, M. V.; Suresh, P. K.; Mani, K.; Pliszka, D.; Sow, C. H.; Ramakrishna, S.; Chowdari, B. V. R.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 9957-9963 (2013).
- [12] C. Cheng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **325**, 144-146 (2013).
- [13] Xiao, Y., Zai, J., Tian, B. et al. *Nano-Micro Lett.* **9**(34), (2017).
- [14] G. Lener, A.A. Garcia-Blanco, O. Furlong, M. Nazzarro, K. Sapag, D.E. Barraco, E.P.M. Leiva, *Electrochimica Acta* **279**, 289-300 (2018).
- [15] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH, 2013.
- [16] M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH, 2007.
- [17] F. García, *Desarrollo de electrodos para baterías de Litio-Azufre*, Trabajo Final de Lic. en Física, Universidad Nacional de Córdoba, (2018).
- [18] G. Che, et al., *J. Electrochem. Soc.* **144**(12), 4296-4302 (1997) .
- [19] M.S. Whittingham, *Science* **192**(4244), 1126-1130 (1976).
- [20] M.S. Whittingham, *Chem. Rev.* **104**(10), 4271-4274 (2004).
- [21] R. Yazami, et al. *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion: Proceedings of the International Symposium*, The Electrochemical Society, vol. 2003, 2003, p. 317.

- [22] J. Cho, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**(14), 1618-1622 (2003).
- [23] A. Du Pasquier, et al. *J. Power Sources* **115**(1), 171-177 (2003).
- [24] J.R. Dahn, et al. *Solid State Ionics* **69**(3-4), 265-268 (1994).
- [25] I. Bloom, et al. *J. Power Sources* **124**(2), 538-600 (2003).
- [26] Y. Itou, Y. Ukyo, *J. Power Sources* **146**(1), 39-41 (2005).
- [27] K.M. Shaju, P.G. Bruce, *Adv. Mater.* **18**(17), 2330-2333 (2006).
- [28] M.M. Thackeray, *Prog. Solid State Chem.* **25**(1), 1-5 (1997).
- [29] M.J. Lee, et al. *Nano Lett.* **14**(2), 993-999 (2014).
- [30] A. Yamada, et al. *J. Electrochem. Soc.* **148**(3), 224-227 (2001).
- [31] D. Doughty, E.P. Rother, *Electrochem. Soc. Interface* **21**(2), 35-38 (2012).
- [32] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, *Chem. Rev.* **114**, 11444-11502 (2014).
- [33] G.N. Zhu, et al. *Energy Environ. Sci.* **5**(5), 6652-6659 (2012).
- [34] Z. Chen, et al. *Adv. Funct. Mater.* **23**(8), 959-955 (2013).
- [35] Green Car Congress, Panasonic develops new higher-capacity 18650 Li-ion cells; application of silicon-based alloy in anode, <http://www.greencarcongress.com/>, 3-4 (2009).
- [36] A. Pierre, *Introduction to Sol Gel Processing*, 1era edición, Kluwer Publishers, 1998.
- [37] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834-10843 (1992).
- [38] M. Ebelmen. *Chim. Phys.* **16**, 129-166 (1846).
- [39] Y. Wan, D. Zhao *Chem. Rev.* **107**, 2821-2860 (2007).
- [40] S. K. Young *Material Matters* **1**(3), 8-13 (2006).
- [41] C. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan. *Adv. Mater.* **11**, 579-585 (1999).
- [42] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024-6031 (1998).
- [43] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun. *J Phys Chem B* **103**, 7743-7746 (1999).
- [44] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10712-10713 (2000).
- [45] D. A. Barrera Diaz, M.V. Davila, V. C. Cornette, J. C. Alexandre de Oliveira, R. H. López et al.; *Microporous and Mesoporous Materials* **180**(6), 71-78 (2013).
- [46] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, New York: Dover Publications Inc., 1990.
- [47] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari. *Chem. Mater.* **11**, 492-500 (1999).
- [48] M. Kruk, M. Jaroniec, Ch. Ko, R. Ryoo. *Chem. Mater.* **12**, 1961-1968 (2000).
- [49] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore. *Eds Surface Analysis. The principal techniques*, Chichester: Wiley, 2009.

- [50] K. S. W. Sing, D. H. Everett., R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. *Pure & Applied Chemistry* **57**(4), 603-619 (1985).
- [51] Majid Naderi, Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET), Academic Press, 585-608 (2015).
- [52] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J.D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger. *Pure & Applied Chemistry*, **66** (8), 1739 - 1758 (1994).
- [53] D. H. Everett. *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units- Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part I.* IUPAC, (1971).
- [54] M. M. Dubinin. *Chem. Rev.* **60**, 235-241 (1960).
- [55] S. Brunauer, P. H Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
- [56] M. M Dubinin. *In: Progress in Surface and Membrane Science*, Academic Press, New York 9 (1975) 1.
- [57] K. S. W. Sing. *Chem. Ind.* **44**, 1520-1521 (1968).
- [58] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press: London, 1982.
- [59] D. Ongari , P. G. Boyd , S. Barthel, M. Witman , M. Haranczyk, B. Smit, *Langmuir* **33**(51), 14529-14538 (2017).
- [60] W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia. *Chem. Mater.* **9**, 2491-2498 (1997).
- [61] R. L. Burwell. *Pure & Applied Chemistry* **46**, 71 - 90 (1976).
- [62] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes. *Carbon* **47**, 1617-1628 (2009).
- [63] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **47**(7), 1617-1628 (2009).
- [64] L. Reimer, H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy*. Springer Series in Optical Sciences; 2008.
- [65] Yang Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, JohnWiley & Sons, 2008.
- [66] L. Zhang, J. Li, Y. Cheni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**(14), 2075-20178 (1992).
- [67] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, G. Kordas, *Phys. Rev. B* **48**, 12499 (1993).
- [68] G. Eimer, S. Casuscelli, G. Ghione, M. Crivello, E. Herrero, *Appl. Catal. A* **298**, 232-242 (2006).
- [69] M. Tao, X. Meng, Y. Lv, Z. Bian, Z. Xin, *Fuel* **165**, 289-297 (2016).
- [70] M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C.H. Ko, *J. Phys. Chem. B* **104**, 292-301 (2000).
- [71] P.M. Carraro, A.A. García Blanco, C. Chanquía, K. Sapag, M.I. Oliva, G.A. Eimer, *Microporous and Mesoporous Materials* **248**, 62-71 (2017).
- [72] L. Liu, L. M. Sun, J. Liu, X. L. Xiao, Z. B. Hu, X. Z. Cao, B. Y. Wang, X. F. Liu, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 11258-11266 (2014).
- [73] S. F. Tong, M. B. Zheng, Y. Lu, Z. X. Lin, J. Li, X. P. Zhang, Y. Shi, P. He, H. S. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16177-16182 (2015).

- [74] Casamassima M., Darque-Ceretti E., Delamare F., Aucouturier M., *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **313**(25), (1991)
- [75] X. Chen, Y. Huang, K. Zhang, X. Feng, S. Li, *J. Alloy. Compd.*, **686**, 905-913 (2016).
- [76] Dolgov, Alexandr & Lopaev, D & Lee, Chris & Zoethout, Erwin & Medvedev, V & Yakushev, O & Bijkerk, F. *Applied Surface Science*. **353**, 708-713 (2015).
- [77] X. Xin, X. Zhou, F. Wang, X. Yao, X. Xu, Y. Zhu, Z. Liu, *J. Mater. Chem.* **22**, 7724-7729 (2012).
- [78] G. Lener, M. Otero, D.E. Barraco, E.P.M. Leiva, *Electrochim. Acta* **259**, 1053-1058 (2018).
- [79] Aiping Wang, Sanket Kadam, Hong Li, Siqi Shi & Yue Qi, *npj Computational Materials* **4**, 359-367 (2018).
- [80] M. Islam, G. Ali, M. Jeong, W. Choi, K. Y. Chung, and H. Jung *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**(17), 14833-14843 (2017).
- [81] D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, *Angew. Chem.* **47**, 373-376 (2008).
- [82] L. a. Solovyov, a. N. Shmakov, V.I. Zaikovskii, S.H. Joo, R. Ryoo, *Carbon N.* **40**, 2477-2481 (2002).
- [83] Xiao, Y., Zai, J., Tian, B. et al. *Nano-Micro Lett.* **9**(34), 435-440 (2017).
- [84] Maleki, H.; Deng, G.; Kerzhner-Haller, I.; Anani, A.; Howard, J. N.; *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4470-4475 (2000).
- [85] Shim, J.; KostECKI, R.; Richardson, T.; Song, X.; Striebel, K. A.; *J. Power Sources* **112**, 222-230 (2002).
- [86] Mazouzi, D.; Lestriez, B.; Roue, L.; Guyomard, D.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, 215-218 (2009).