



Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación



Universidad  
Nacional  
de Córdoba

# Estudio de Materiales Carbonosos Aplicables en Baterías de Litio

---

*Autora:*

Sofía RAVIOLO

*Directores:*

Dr. Marcos I. OLIVA

*Codirectoras:*

Dra. Paola M. CARRARO

Dra. Guillermina L. LUQUE

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación  
como parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctora en Física de la

Universidad Nacional de Córdoba

Junio 2023

Tribunal Especial Titulares:

Dr. Jorge Trincavelli <sup>a</sup>, Dra. Melina Cozzarin <sup>b</sup>, Dr. Oscar Oviedo <sup>c</sup>.

Suplentes: Dra. Rita Humana <sup>d</sup>, Dr. Germán Lener <sup>c</sup>, Dr. Sergio Ceppi <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación - Universidad Nacional de Córdoba. <sup>b</sup> YPF  
Tecnología S.A. <sup>c</sup> Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Nacional de Córdoba. <sup>d</sup> Facultad de Ciencias  
Exactas y Naturales - Universidad Nacional de Catamarca.



Este trabajo se distribuye bajo una licencia

Creative Commons Atribución No Comercial-Compartir Igual 4.0 Internacional.

*Estudio de Materiales Carbonosos Aplicables en Baterías de Litio*, © Junio 2023

Autora:

Sofía RAVIOLO

Directores:

Dr. Marcos I. OLIVA

Dra. Paola M. CARRARO

Dra. Guillermina L. LUQUE

Instituciones:

Instituto de Física Enrique Gaviola

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina





## RESUMEN

---

En las últimas décadas los sistemas de almacenamiento y transporte de energía han cobrado gran relevancia debido a la actual transición energética. Entre estos sistemas se destacan las baterías de litio a causa de sus características sobresalientes, como su elevada densidad energética y potencial operativo. No obstante, las baterías de ion litio con ánodo de grafito, que actualmente dominan el mercado, han alcanzado los límites teóricos de su desarrollo. Por lo tanto, es necesario estudiar y producir sistemas de almacenamiento mejorados que ofrezcan una mayor densidad energética, sean respetuosos con el medio ambiente y viables económicamente.

El objetivo principal de esta tesis se centra en investigar y desarrollar materiales innovadores aplicables en baterías, con el fin de mejorar sus características y promover su aplicabilidad. Se llevaron a cabo, entonces, estudios sobre diversos materiales a base de carbono aplicables en baterías de litio, incluyendo baterías de ion litio, litio azufre y litio oxígeno. Los materiales carbonosos cumplen roles clave como ánodos, cátodos e “interlayers” dentro de los sistemas mencionados anteriormente y despiertan un gran interés debido a su destacada conductividad, resistencia mecánica y versatilidad estructural. Para el análisis y estudio de los mismos, se utilizaron diversas técnicas experimentales y computacionales, como SEM, DRX, espectroscopía Raman, XPS, RMN, ciclado galvanostático, DFT, entre otras.

De acuerdo a los objetivos generales de la tesis, se investigó la utilización de biocarbones obtenidos a partir de residuos de la industria cervecera para la fabricación de electrodos en baterías de ion litio y litio azufre. Se emplearon métodos de síntesis sencillos y escalables, obteniendo como resultado materiales con elevadas capacidades específicas para el caso del ánodo de ion-Li y áreas superficiales competitivas para el caso del cátodo de Li-S.

Por otro lado, se llevaron a cabo estudios sobre materiales carbonosos porosos para su aplicación como cátodos en baterías de Li-O. Se sintetizaron entonces carbones con distribuciones de tamaño de poro definidas y se estudió la dinámica del electrolito confinado en ellos mediante espectroscopia RMN. Los resultados mostraron que las distribuciones de tamaño de poro modificaban drásticamente las interacciones entre los materiales carbonosos y el electrolito.

Por último, se realizaron estudios sobre carbones fluorados para la protección del litio metálico mediante la utilización de cálculos de primeros principios. Las simulaciones de estas estructuras en interacción con átomos de litio indicaron que la presencia de defectos es crucial para la estabilidad de dichos materiales.



## ABSTRACT

---

In recent decades, energy storage and transportation systems have gained significant importance due to the ongoing energy transition. Among these systems, lithium-ion batteries have stood out for their outstanding characteristics, such as high energy density and operational potential. However, lithium-ion batteries with graphite anodes, which currently dominate the market, have reached their theoretical development limits. Therefore, there is a need to study and produce improved energy storage systems that offer higher energy density, are environmentally friendly, and economically viable.

The main objective of this doctoral thesis is to investigate and develop innovative materials applicable in batteries to enhance their properties and promote their applicability. Studies were conducted on various carbon-based materials applicable in different kinds of lithium batteries, including lithium-ion, lithium-sulfur, and lithium-oxygen batteries. Carbonaceous materials play key roles as anodes, cathodes, and interlayers within the aforementioned systems, and are of great interest due to their remarkable conductivity, mechanical strength, and structural versatility. For the analysis and study of these materials, various experimental and computational techniques were employed, such as SEM, XRD, Raman spectroscopy, XPS, NMR, galvanostatic cycling, DFT, among others.

In line with the overall objectives of the thesis, the use of biocarbons derived from waste materials of the brewing industry was investigated for electrode fabrication in lithium-ion and lithium-sulfur batteries. Simple and scalable synthesis methods were employed, resulting in materials with high specific capacities for the lithium-ion anode and competitive surface areas for the lithium-sulfur cathode.

Furthermore, studies on porous carbon materials for their application as cathodes in lithium-oxygen batteries were conducted. Carbons with defined pore size distributions were synthesized, and the dynamics of the confined electrolyte in them were studied using NMR spectroscopy. The results demonstrated that pore size distributions significantly affected the interactions between carbonaceous materials and the electrolyte.

Finally, investigations on fluorinated carbons for the protection of metallic lithium were performed using first-principles calculations. Simulations of these structures interacting with lithium atoms indicated that the presence of defects is crucial for the stability of such materials.



## AGRADECIMIENTOS

---

- *A la Universidad pública, laica y gratuita.*
- *Al CONICET porque sin su apoyo económico esto no hubiera sido posible.*
- *A FAMAF por formarme y mostrarme lo lindo (y también lo feo) de hacer ciencia.*
  
- *Al LaES por adoptarme y hacerme sentir que esa era mi casa. Y muy especialmente a la Guille por agarrar la canastita, guiarme y acompañarme en este camino.*
- *A Santi, Lupe, Lelen, Nati, Vieja y Sole porque sobrevivir el doctorado hubiese sido imposible sin su apoyo.*
- *A mis amigos de la facu, por los almuerzos, los mates y lo compartido día a día.*
- *A Otío y Emi, por estar conmigo desde que daba clases en la cochera de casa, gracias por las empanadas compartidas.*
- *Al chapón por las salidas de montaña y por seguir siendo el mejor grupo del universo.*
- *A mi familia: Ma, Pa, Negro, Jofo, Edu y Bicho. Por ser los cimientos de todo.*
  
- *A Diego por ser, además del amor de mi vida, mi mejor amigo.*



# ÍNDICE GENERAL

---

Resumen . . . . .	iii
Abstract . . . . .	v
<b>1 INTRODUCCIÓN . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1 Matriz energética actual y Baterías de Litio como vectores energéticos . . . . .	2
1.2 Desarrollo histórico de las baterías . . . . .	3
1.3 Baterías Recargables: Componentes, Funcionamiento y Definiciones básicas . . . . .	5
1.4 Baterías recargables de Litio . . . . .	9
1.4.1 Baterías de ion litio . . . . .	10
1.4.2 Baterías de litio azufre . . . . .	12
1.4.3 Baterías de litio oxígeno . . . . .	14
1.5 Objetivos y estructura de la tesis . . . . .	16
<b>2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES . . . . .</b>	<b>19</b>
2.1 Técnicas de caracterización fisicoquímica . . . . .	19
2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microanálisis con sonda de electrones (EPMA) . . . . .	19
2.1.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) . . . . .	21
2.1.3 Espectroscopía Raman . . . . .	23
2.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	24
2.1.5 Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	25
2.1.6 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) . . . . .	27
2.1.7 Sortometría de adsorción de nitrógeno . . . . .	28
2.2 Celdas y técnicas electroquímicas . . . . .	34
2.2.1 Celdas Electroquímicas . . . . .	34
2.2.2 Preparación de electrodos de trabajo . . . . .	35
2.2.3 Ensamblado de celdas . . . . .	36
2.2.4 Técnicas electroquímicas . . . . .	37
2.3 Procedimientos computacionales . . . . .	41
2.3.1 Teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) . . . . .	41
<b>3 UTILIZACIÓN DE BIOCARBONES PARA BATERÍAS DE ION-LI Y LI-S . . . . .</b>	<b>43</b>
3.1 Introducción: Biocarbones ¿qué son y cuáles son sus ventajas? . . . . .	43
3.1.1 Biocarbones sintetizados con residuos de la industria cervecera . . . . .	44
3.2 Biocarbones sintetizados con residuos de la industria cervecera aplicables, en baterías de Ion-Li . . . . .	45
3.2.1 Introducción: Ánodos de “Hard Carbon” con óxido de silicio . . . . .	45

3.2.2	Métodos de síntesis . . . . .	46
3.2.3	Fabricación de electrodos y ensamblado de celda . . . . .	46
3.2.4	Resultados y Análisis: Caracterizaciones fisicoquímicas . . . . .	47
3.2.5	Resultados y Análisis: Caracterizaciones electroquímicas . . . . .	52
3.2.6	Conclusiones parciales biocarbones para ánodos de Ion-Li . . . . .	54
3.3	Biocarbones activados sintetizados con residuos de la industria cervecera, aplicables a baterías de Li-S . . . . .	55
3.3.1	Introducción: Cátodos de carbones porosos en baterías de Li-S . . . . .	55
3.3.2	Marco teórico: Proceso de activación con hidróxido de potasio . . . . .	56
3.3.3	Detalle experimental: Procesos de activación . . . . .	59
3.3.4	Fabricación de electrodos y ensamblado de celda . . . . .	60
3.3.5	Resultados y Análisis: Caracterizaciones fisicoquímicas . . . . .	61
3.3.6	Resultados y Análisis: Caracterizaciones electroquímicas . . . . .	69
3.3.7	Conclusiones parciales biocarbones para cátodos de Li-S . . . . .	72
<b>4</b>	<b>CARBONES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN SACAROSA . . . . .</b>	<b>73</b>
4.1	Introducción: Baterías de Li-O y Carbones Porosos . . . . .	73
4.2	Marco teórico de los métodos de síntesis empleados . . . . .	74
4.2.1	Métodos de “sol-gel” y “hard template” . . . . .	74
4.2.2	Activación mediante vapor de agua . . . . .	76
4.3	Detalle experimental: Síntesis de carbones microporosos, mesoporosos y jerárquicos . . . . .	77
4.3.1	Carbón mesoporoso . . . . .	77
4.3.2	Carbón microporoso . . . . .	78
4.3.3	Carbón jerárquico . . . . .	79
4.4	Resultados y Análisis . . . . .	79
4.4.1	Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales carbonosos . . . . .	79
4.4.2	Estudios mediante RMN de electrolito confinado . . . . .	85
4.5	Conclusiones parciales carbones porosos para baterías Li-O . . . . .	89
<b>5</b>	<b>ESTUDIOS POR PRIMEROS PRINCIPIOS DE MATERIALES CARBONOSOS FLUO- RADOS PARA LA PROTECCIÓN DE LITIO METÁLICO . . . . .</b>	<b>91</b>
5.1	Introducción, Protección de Litio Metálico: Motivaciones y Problemáticas para el uso de Carbones Fluorados . . . . .	91
5.2	Estructuras estudiadas y Métodos computacionales utilizados . . . . .	94
5.3	Resultados y Análisis . . . . .	97
5.3.1	Estudio de geometría en estructuras regulares . . . . .	97
5.3.2	Estudio de geometría en estructuras con defectos . . . . .	98
5.3.3	Estudio de energías de litiación y enlace en estructuras seleccionadas . . . . .	100
5.4	Conclusiones parciales: carbones fluorados para protección de Li metálico . . . . .	102
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES Y COMENTARIOS FINALES . . . . .</b>	<b>105</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA . . . . .</b>	<b>107</b>

## INTRODUCCIÓN

---

El progreso del ser humano como especie a lo largo de los siglos se debió, en gran medida, a las habilidades desarrolladas por el mismo para la manipulación, el transporte y el almacenamiento de energía. El manejo del fuego, la utilización de fuentes combustibles (como el aceite, carbón, petróleo y gas), la producción de energía eléctrica, entre otras, han permitido a la humanidad avanzar y transformar su entorno. Sin embargo, este crecimiento tecnológico ha implicado, en numerosas ocasiones, un retroceso en cuestiones referidas al cuidado y la valoración del medio ambiente [1, 2].

En vista de los notorios efectos adversos que este “progreso” ha producido a nivel climático global, es que en las últimas décadas se ha puesto en foco el estudio de distintas formas de energía que sean menos contaminantes. Estas son las energías renovables entre las que se encuentran la solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, mareomotriz, entre otras [3, 4]. No obstante, dado que dichas energías tienen las desventajas de estar dispersas y ser intermitentes, es necesario el uso de dispositivos que permitan su almacenamiento y transporte. Dentro de estos instrumentos se incluyen los acumuladores electroquímicos, destacándose las baterías como uno de ellos.

Actualmente, las baterías basadas en litio se presentan como la mejor opción para lograr este objetivo debido a su elevada densidad energética y potencial de operación [5]. La extracción, producción y comercialización de este metal es de particular interés económico, social, industrial y tecnológico para nuestro país. Esto se debe a que Argentina forma parte de una de las reservas mundiales más grandes de este mineral [6].

En la actualidad, las baterías más comercializadas son las de ion litio con ánodo de grafito. Sin embargo, este tipo de sistemas está alcanzando ya su límite teórico. Por tanto, es necesario el estudio y desarrollo de sistemas de almacenamiento mejorados que permitan alcanzar una mayor densidad energética y que sean viables económicamente, siendo al mismo tiempo respetuosos con el medio ambiente [7, 8].

En esta tesis se llevaron a cabo estudios experimentales y computacionales acerca de materiales carbonosos aplicables en baterías de litio. Los materiales analizados estaban constituidos principalmente por carbono en diferentes configuraciones y fueron evaluados para su aplicación en distintos tipos de baterías abarcando las de ion litio (Ion-Li), litio azufre (Li-S) y litio oxígeno (Li-O). En este capítulo, se presenta una descripción de la matriz energética actual, junto con un repaso histórico de la evolución de las baterías. Además, se abordan distintas definiciones fundamentales para comprender el funcionamiento y la evaluación de cada uno de los sistemas estudiados, así como los desafíos y problemas aso-

ciados a cada uno de ellos. Por ultimo, se mencionan también los objetivos y estructura de la presente tesis doctoral.

## 1.1 MATRIZ ENERGÉTICA ACTUAL Y BATERÍAS DE LITIO COMO VECTORES ENERGÉTICOS

La transición hacia una energía más sostenible y democrática busca, gradualmente, abandonar la quema de combustibles fósiles contaminantes y limitados que alimentan los sistemas energéticos. En su lugar, se pretende generar energía proveniente de fuentes renovables a través de sistemas de generación distribuida, que sean más equitativos y menos contaminantes.

Actualmente, la demanda energética global se encuentra cubierta en mayor medida por fuentes de energía convencionales y no renovables como el petróleo, carbón y gas natural [9]. Estas fuentes satisfacen conjuntamente más del 80 % de la demanda energética mundial. Por su parte, las fuentes de energía renovables modernas, como la hidroeléctrica, la eólica, los biocombustibles, la geotérmica, la solar y la oceánica, satisfacen solo el 11 % de la demanda total de energía (Figura 1.1) [10]. Estas tecnologías, que aprovechan la energía presente en el entorno, generan electricidad que debe ser consumida *ipso facto*, ya que de lo contrario se desperdicia. Por lo tanto, para lograr la integración de mayor porcentaje de fuentes de energía renovable se requiere la implementación de “vectores” energéticos. Estos son sistemas que permiten almacenar y transportar la energía para que pueda ser utilizada en el momento y lugar necesario.

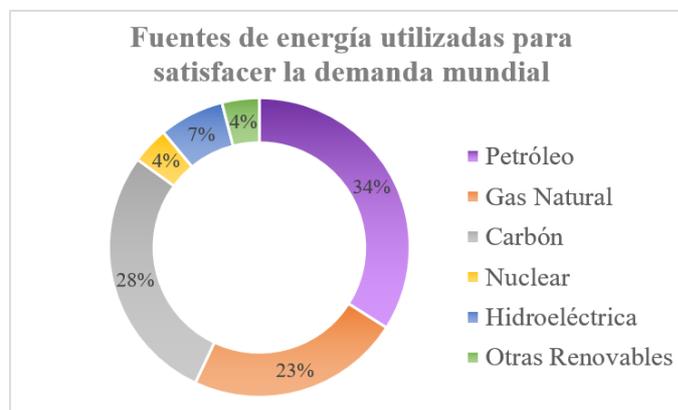


Figura 1.1: Gráfico circular que muestra el porcentaje de las diferentes fuentes de energía utilizadas para satisfacer la demanda mundial [10].

Existen distintas opciones de vectores energéticos, como por ejemplo, el hidrógeno [11], los capacitores [12] y diferentes tipos de baterías [13, 14]. Estas últimas se destacan por su alta densidad de energía, su seguridad operativa y la posibilidad de fabricar unidades de tamaño reducido. Los tipos de baterías se dividen en dos clases generales: primarias y secundarias. Las baterías primarias son celdas galvánicas que proporcionan trabajo eléctrico útil a partir de reactantes contenidos en su interior. Una vez agotados estos reactantes el sistema debe ser descartado. En cambio, en las baterías secundarias (o recargables) las

reacciones responsables de la generación de energía pueden revertirse mediante la aplicación de trabajo eléctrico y de esta manera volver a ser utilizadas. Dentro de ésta última categoría se destacan las baterías de litio. Esto se debe a su elevada densidad energética, la cual ha permitido su implementación en sistemas pequeños y livianos (Figura 1.2).

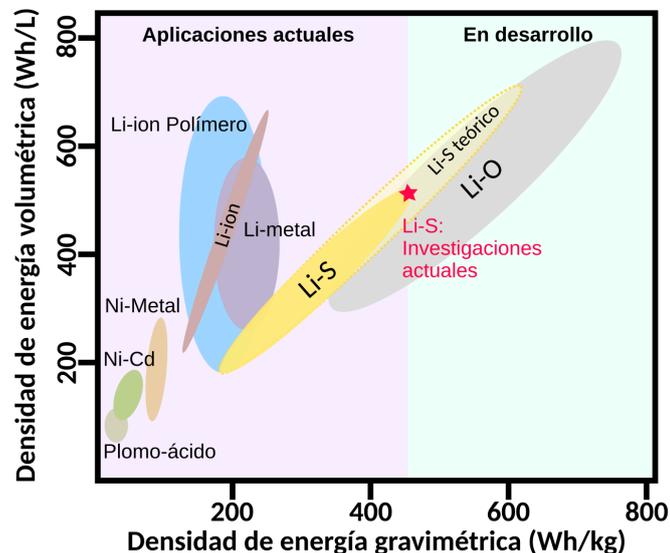


Figura 1.2: Densidad de energía volumétrica vs gravimétrica para diferentes tipos de baterías. Regiones lila y verde, tecnologías actuales y en desarrollo, respectivamente. Las densidades teóricas se ilustran con línea punteada [15].

Por lo tanto el litio, actualmente ubicado en el corazón de la transición energética, constituye un recurso determinante y de gran valor global. Esto repercute en nuestro país en forma particular, dado que la mayor reserva de este recurso se ubica en el sistema de salares andinos sudamericanos del cual forman parte las provincias del noroeste argentino (NOA). Esta región, compartida por Argentina, Bolivia y Chile, denominada “Triángulo del Litio” (Figura 1.3) concentra el 52% de las reservas mundiales de este material [16]. Por lo que un uso estratégico y regulado de este recurso podría consolidar nuevas formas de desarrollo para nuestro país, a partir de la creación de una industria energética de perfil local [17].

## 1.2 DESARROLLO HISTÓRICO DE LAS BATERÍAS

Los primeros experimentos sobre electroquímica le son atribuidos a Luigi Galvani (año 1780) por sus estudios en relación a la “electricidad animal” y “corriente galvánica”. Dichas investigaciones sentaron las bases para el entendimiento del impulso nervioso y el desarrollo de la pila eléctrica. Sin embargo, existe evidencia de que ya muchos siglos atrás algunas comunidades hacían uso de artefactos electroquímicos. Un ejemplo de esto son las *Baterías de Bagdad*, las cuales se estima que fueron producidas durante el período parto (150 a. C. - 223 d. C.). Estos artefactos eran capaces de entregar una diferencia de potencial de 1,1 V-2 V y estaban constituidos por un jarra de arcilla llena de una solución de vinagre en la cual se ubicaba una barra de hierro rodeada por un cilindro de cobre (Figura 1.4



Figura 1.3: Triángulo del litio conformado por la zona de salares andinos de Argentina, Bolivia y Chile [18].

(a)). Sin embargo, se considera que la primera batería de la historia fue la de zinc-cobre desarrollada por Alessandro Volta en el año 1800 (Figura 1.4 (b)), la cual fue rediseñada para su producción en masa por William Cruickshank en 1802. A partir de aquí, siguió un estudio y desarrollo de estos sistemas que trajo consigo muchos descubrimientos e implementaciones tecnológicas, como por ejemplo:

- La batería de Daniell (1836): la cual proporcionaba una corriente mayor y más fiable que la pila voltaica, a la vez que era más segura y menos corrosiva. Se utilizó en gran escala en las redes de telégrafo, hasta que fue sustituida por la pila Leclanché a finales de la década de 1860.
- Pila de plomo-ácido (1859): desarrollada por Gaston Planté, la cual fue el primer acumulador que podía recargarse haciendo pasar una corriente en sentido inverso a través de ella (Figura 1.4 (c)). Sin embargo, la ventaja presentada por su posibilidad de recarga venía acompañada por una menor densidad de energía en comparación con las baterías primarias. No obstante, modificaciones subsiguientes de la batería de plomo-ácido tuvieron un gran éxito en los primeros automóviles (1899).
- Pila Leclanché (1866): estaba constituida por electrodos de zinc y dióxido de manganeso. Esta batería se implementó en telegrafía, señalización, timbres eléctricos, así como para alimentar los primeros teléfonos.
- Batería recargable de níquel-cadmio (1899): presentada por Waldemar Jungner la cual tenía una densidad de energía significativamente mayor que las de plomo-ácido, pero era mucho más costosa. Modificaciones subsiguientes de este modelo lograron mejorar su densidad de energía hasta llegar a aproximadamente la mitad de la de las baterías primarias y superar significativamente a los demás modelos de baterías secundarias.

Cabe destacar que estos tres últimos modelos de baterías siguen siendo comercializadas en la actualidad (con modificaciones en su diseño). Por ejemplo, las baterías de plomo-áci-

do son utilizadas en la gran mayoría de los autos a combustión interna para la alimentación de las luces y el arranque del motor. Asimismo, las baterías de zinc-dióxido de manganeso son empleadas comúnmente en pequeños dispositivos electrónicos, como relojes, calculadoras, controles remotos, linternas y otros dispositivos portátiles de baja potencia. Por su parte, el uso de baterías de níquel-cadmio ha disminuido en los últimos años debido a preocupaciones ambientales relacionadas con el cadmio (que es altamente tóxico). Sin embargo, dada la elevada densidad de energía que estos sistemas ofrecen, todavía se utilizan en algunas aplicaciones que requieren de fuentes confiables y duraderas, como por ejemplo: equipos de emergencia y seguridad (UPS), torres de telefonía celular y equipos de comunicación en lugares remotos.

A pesar de estos avances tuvieron que pasar alrededor de 200 años desde el experimento de Galvani para que, en la década de 1980, John B. Goodenough fabricara la batería recargable de ion litio<sup>1</sup>. Este descubrimiento trajo aparejado un crecimiento científico y tecnológico exponencial, que permitió la implementación de estas baterías en pequeños dispositivos portátiles (celulares, computadoras, smartwatches, etc.), vehículos eléctricos de gran autonomía (llegando hasta 523 km en el Tesla modelo 3) y grandes grillas de almacenamiento de energía renovable.

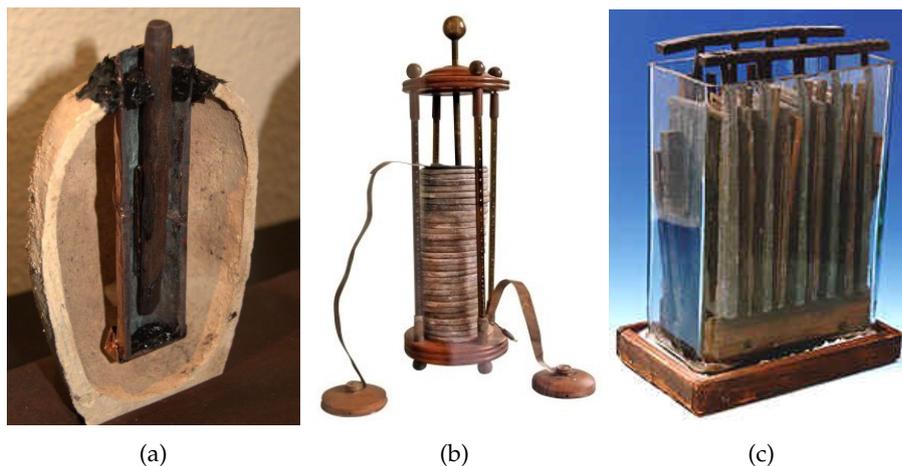


Figura 1.4: Selección de tres modelos de baterías destacables históricamente. (a) Batería de Bagdad (150 a. C. - 223 d. C.). (b) Batería de zinc-cobre, Alessandro Volta (año 1800). (c) Batería recargable de plomo-ácido, Gaston Planté (año 1859).

### 1.3 BATERÍAS RECARGABLES: COMPONENTES, FUNCIONAMIENTO Y DEFINICIONES BÁSICAS

Las baterías están conformadas por un ensamble de celdas electroquímicas, las cuales son las unidades fundamentales de almacenamiento de energía. Dichas celdas constan de cuatro componentes principales que trabajan en conjunto para lograr la generación de corriente eléctrica a través de reacciones químicas de reducción-oxidación (redox) [19, 20]. Estos componentes se encuentran ilustrados en la Figura 1.5 y son:

<sup>1</sup> Se agregarán más detalles sobre los descubrimientos que llevaron a la invención de este tipo de baterías en la sección 1.4.

- **Ánodo (electrodo negativo<sup>2</sup>):** es en donde ocurren los procesos de oxidación (pérdida de electrones). Es decir, aquí se producen electrones que circularán a través del circuito externo y se liberan iones positivos que fluirán a través del electrolito hacia el cátodo (durante la descarga).
- **Cátodo (electrodo positivo<sup>3</sup>):** es en donde se desarrolla la reducción (ganancia de electrones). Por lo que, en el cátodo los iones positivos del electrolito se combinan con los electrones provenientes del ánodo, generando una reacción que consume electrones.
- **Electrolito:** Es una solución que actúa como conductor iónico (y como aislante eléctrico) permitiendo el flujo de iones entre el ánodo y el cátodo. Puede ser líquido, sólido o incluso un gel. El electrolito facilita el movimiento de los iones necesarios para mantener el balance de carga en la celda.
- **Separador:** es un aislante eléctrico, que se ubica entre el ánodo y el cátodo, cuya función es evitar que se produzcan cortocircuitos entre los electrodos de la celda.

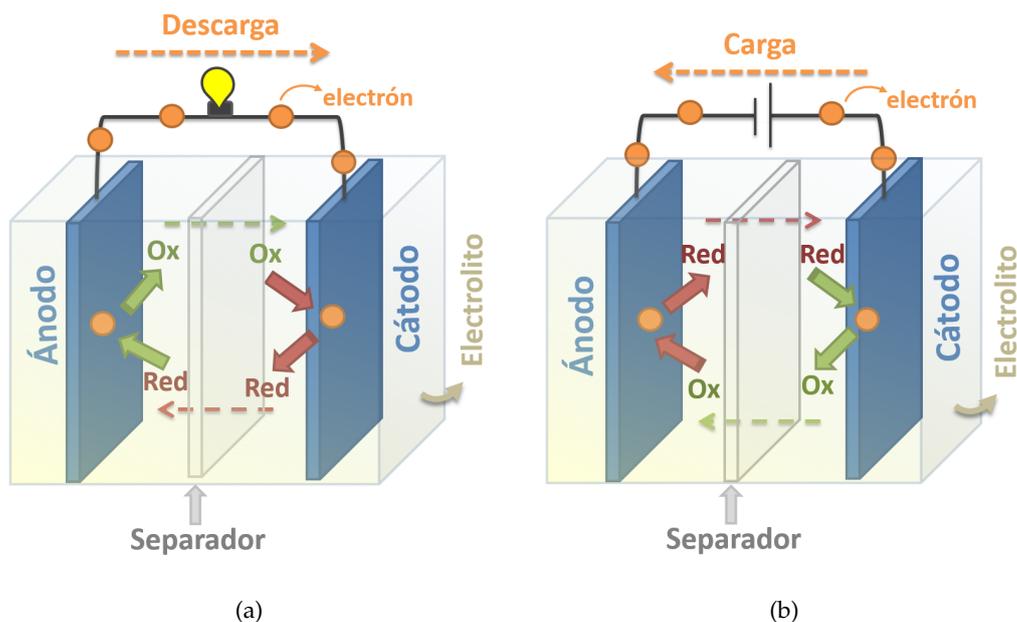


Figura 1.5: Esquema de los componentes de las baterías y de los procesos que en ellas ocurren: oxidación (verde), reducción (rojo), flujo de electrones (naranja). (a) y (b) Proceso de descarga y carga, respectivamente.

Las Figuras 1.5 (a) y (b) ilustran el proceso de descarga y carga de una batería, respectivamente. El primero sucede de forma espontánea y durante el mismo los electrones que fluyen, desde el ánodo hacia el cátodo, a través de un circuito externo son aprovechados en forma de corriente eléctrica. En cambio, para que ocurra el segundo proceso (carga)

- 2 Se denomina electrodo negativo a aquel en el que ocurren los procesos de oxidación. Durante la descarga de las baterías secundarias estos procesos se desarrollan en el ánodo.
- 3 Se llama electrodo positivo a aquel en el que ocurren los procesos de reducción. Durante la descarga de las baterías secundarias estos procesos se desarrollan en el cátodo.

tiene que aplicarse sobre el sistema una corriente externa inversa, lo que significa que este no es un proceso espontáneo. De esta forma tiene lugar en la celda la reacción opuesta a la de la descarga y el sistema vuelve (idealmente) a su estado inicial. Los valores de la diferencia de potencial y de la corriente dependen de los componentes que se estén oxidando y reduciendo. A su vez, estos componentes varían en función del tipo de sistema que se esté considerando (por ej: Ion-Li, Li-S, Li-O, etc).

A continuación, se detallan algunos conceptos importantes para comprender las diferentes propiedades de las celdas electroquímicas:

- **Potencial de celda**

El potencial de una celda electroquímica ( $U$ ) representa el trabajo necesario para llevar una carga de prueba (electrón) desde un electrodo al otro. Dado que los electrones se mueven a través de un circuito externo, entonces,  $U$  mide la diferencia entre la energía electrónica del nivel de Fermi de ambos electrodos [21].

El valor del potencial puede calcularse teóricamente conociendo cuáles son las reacciones que se dan en los electrodos durante el proceso redox. Estas reacciones de oxidación y reducción ocurren a diferentes potenciales, los cuales varían según los materiales de los electrodos utilizados. Dicha diferencia de potencial es la responsable de impulsar a los electrones a través del circuito externo, generando así una corriente eléctrica. Por lo tanto,  $U$  puede calcularse como la diferencia entre el potencial del cátodo y el del ánodo respecto a la escala absoluta, como se muestra en la ecuación 1.1.

$$U = U_{\text{cátodo}} - U_{\text{ánodo}} \quad (1.1)$$

- **Capacidad gravimétrica, material activo y capacidad específica**

El valor de la capacidad gravimétrica ( $G$ ) indica la cantidad de carga máxima ( $Q_{max}$ ) que el sistema permite almacenar por unidad de masa ( $m$ ). Esta cantidad suele expresarse en unidades de [ $mAh/g$ ] y está dada por la ecuación 1.2

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

La carga aquí considerada da cuenta de la cantidad de electrones involucrados en el proceso redox y es aquella que puede ser aprovechada para realizar trabajo (por medio de la corriente que produce en el circuito externo). Al describir una celda completa, la masa considerada debe ser la suma de las masas de todos sus componentes, es decir, electrodos, electrolito, separador, empaque, contactos eléctricos, etc. Por otra parte, en estudios donde se busca analizar el comportamiento de un único electrodo (y no de la celda completa), la masa involucrada debe ser la del electrodo en cuestión. A su vez, si se pretende estudiar el comportamiento de un material particular (que compone uno de los electrodos) usaremos únicamente la masa del mismo para calcular la capacidad. Estos materiales se denominan “material activo” y la capacidad

gravimétrica calculada para ellos, generalmente, es llamada “capacidad específica” ( $C_e$ )

- **Densidad energética**

La densidad energética sirve para cuantificar la cantidad de energía que una celda electroquímica puede almacenar. Dicha cantidad puede calcularse en función de la unidad de masa o de volumen ( $V$ ), dependiendo de esto es conocida como densidad de energía “gravimétrica” ( $E_G$ , ecuación 1.3) o “volumétrica” ( $E_V$ , ecuación 1.4), respectivamente.

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

$$E_V = \frac{\text{Energía}}{V} = \frac{Q_{max} \cdot U}{V} \quad (1.4)$$

Estas cantidades suelen expresarse en  $[Wh/kg]$  y  $[Wh/L]$  para el caso de  $E_G$  y  $E_V$ , respectivamente. Los valores de dichas densidades energéticas permiten la comparación directa no solo entre diferentes baterías, sino también entre distintos tipos de vectores energéticos.

- **Eficiencia coulombica**

La eficiencia coulombica ( $EF_C$ ) se utiliza para determinar si la capacidad de la celda se mantiene constante en cada ciclo o si experimenta una disminución. Esta cantidad se expresa como la relación entre la capacidad de carga ( $C_{carga}$ ) y la capacidad de descarga ( $C_{descarga}$ ) como lo indica la ecuación 1.5. Por lo tanto  $EF_C$  es un indicador de la reversibilidad del proceso de carga/descarga.

$$EF_C = \frac{C_{carga}}{C_{descarga}} 100\% \quad (1.5)$$

Se considera que una celda tiene un buen desempeño cuando, a lo largo de numerosos ciclos de carga y descarga, su eficiencia coulombica se mantiene cercana al 100% en todos los ciclos.

- **Interfase sólido-electrolito**

Se denomina Interfase Sólido-Electrolito (SEI, de sus siglas en inglés “*Solid-Electrolyte Interphase*”) a la capa pasivadora delgada que se forma sobre la superficie de contacto entre cada electrodo y el electrolito de una celda electroquímica. Dicha capa es generada debido a la descomposición que experimenta el electrolito al entrar en contacto directo con el electrodo.

Esta interfase desempeña un papel fundamental para el funcionamiento de la celda electroquímica, ya que actúa como una barrera que evita la descomposición del electrolito y protege al electrodo de reacciones no deseadas. Por este motivo, la formación de una SEI estable y homogénea contribuye a la estabilidad de la batería y prolonga

su vida útil. De lo contrario, la formación de una SEI inestable puede provocar el consumo excesivo de electrolito y limitar el rendimiento de la celda. Por otra parte, esta capa también debe cumplir los requisitos de ser delgada y conductora iónica ya que en el caso opuesto podría obstaculizar el flujo de iones entre el electrodo y el electrolito.

Dada la importancia y complejidad de esta interfase, en la actualidad continúan desarrollándose estudios que buscan profundizar en la comprensión y control de la formación de la SEI. Estos estudios tienen como objetivo alcanzar el desarrollo de baterías de alto rendimiento y larga duración.

#### 1.4 BATERÍAS RECARGABLES DE LITIO

Las primeras baterías a base de litio fueron sistemas primarios donde el ánodo estaba formado por litio metálico y el cátodo por diferentes materiales según el fabricante ( $\text{SO}_2$ ,  $(\text{CF}_x)_n$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{I}_2$ )[22]. Sin embargo, estos sistemas no permitían su recarga dado que la reacción de los iones litio ( $\text{Li}^+$ ) en el cátodo modificaba de forma irreversible su estructura.

La solución a este problema, y por ende la aparición de las primeras baterías de litio recargables, vino de la mano de la utilización de materiales de intercalación para el cátodo. Estos modelos fueron introducidos durante los años 70 por las empresas Exxon y Moli Energy con sus cátodos de  $\text{Li-TiS}_2$  y  $\text{Li-MoS}_2$ , respectivamente [23]. Dichos sistemas tienen la propiedad de intercalar iones litio sin modificar su orden estructural. De esta forma, los iones  $\text{Li}^+$  pueden desintercalarse durante la descarga y luego volver al estado inicial al aplicar un potencial externo durante el proceso de carga. Estas baterías representaron un notable progreso al ofrecer densidades de energía significativamente superiores a los sistemas recargables existentes en la época (hasta tres veces superior a las de níquel). No obstante, aún empleaban litio metálico como ánodo, lo que producía desafíos operativos importantes. Esto se debe a que el depósito de  $\text{Li}^+$ , durante la carga, no se dispone de manera uniforme en toda la superficie del ánodo (lo que genera el crecimiento de estructuras tridimensionales de Li) [24]. Dicha problemática traía como consecuencia una rápida disminución en la capacidad de las celdas a lo largo de los ciclos de carga y descarga, además de que presentaban fallas repentinas que comprometían la seguridad.

La invención que impulsó la existencia de las actuales baterías recargables a base de litio fue la implementación de materiales carbonosos como ánodo. Esta iniciativa fue propuesta por la empresa Sony y significó el avance tecnológico necesario para impulsar la comercialización de las baterías de Ion-Li a gran escala. Estos sistemas empleaban óxido de cobalto y litio ( $\text{LiCoO}_2$ ) como electrodo positivo y grafito como electrodo negativo [25]. A partir de este descubrimiento las baterías de Ion-Li cobraron gran importancia, revolucionando el mundo de la tecnología y la energía portátil en las últimas décadas.

La razón de que las baterías recargables de litio se destaquen por sobre los otros sistemas de almacenamiento secundarios, se debe a las propiedades únicas de este metal. La principal de ellas es que este elemento es el metal más liviano de la tabla periódica (6,941

g/mol), lo que le confiere una inigualable densidad de energía gravimétrica (Figura 1.2) [15]. A su vez, el litio posee el potencial de reducción más alto de todos los elementos (-3,1 eV vs electrodo normal de hidrógeno), lo que permite fabricar celdas con potenciales superiores a 3 V [26, 27]. A estas características se le suman los beneficios que se han alcanzado, gracias a su desarrollo tecnológico, como su elevada eficiencia, capacidad de recarga y vida útil prolongada.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el litio es un recurso no renovable, costoso, escaso y que no se encuentra uniformemente distribuido en nuestro planeta, por lo que es necesario maximizar su aprovechamiento mediante la producción de baterías recargables que sean superiores en varios aspectos. Para esto, es necesario comprender los principios de funcionamiento, características y desafíos asociados a ellas. A través de este conocimiento, se pueden desarrollar diferentes tipos de sistemas que aprovechen al máximo las ventajas del litio, contribuyendo así a un futuro energético más eficiente y sostenible. Es por esto que en los últimos años se han desarrollado distintos estudios que tienen por objeto lograr baterías que posean:

- Alta densidad de energía gravimétrica y volumétrica.
- Elevada capacidad y potencial de celda.
- Entrega de energía a corrientes altas y alta velocidad de recarga.
- Alta eficiencia en la entrega de la energía almacenada, elevada ciclabilidad (funcionamiento estable durante muchos ciclos de carga/descarga) y baja autodescarga durante tiempos de almacenamiento prolongados.
- Seguridad de operación y estabilidad térmica en amplios rangos de temperatura.
- Bajo costo en los materiales empleados y en el proceso productivo.
- Bajo impacto ambiental: baja toxicidad de los materiales empleados, uso de materiales abundantes y de procesos productivos amigables con el ambiente.

Para lograr estos objetivos, se han desarrollado distintas estrategias para mejorar las baterías de Ion-Li o incluso reemplazarlas por otras tecnologías superiores como las de Li-S o Li-O. En las secciones 1.4.1, 1.4.2 y 1.4.3 se expondrán los principios de funcionamiento y características particulares de estos sistemas junto con las principales problemáticas a resolver en cada uno de ellos.

#### 1.4.1 *Baterías de ion litio*

Como se mencionó anteriormente, estos sistemas están conformados por un ánodo, generalmente compuesto por un material carbonoso (grafito) que permite la intercalación de iones  $\text{Li}^+$  provenientes del cátodo, el cual está constituido por un óxido metálico ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$ =NMO,  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ , etc). La Figura 1.6 muestra el esquema de los componentes y de los procesos de carga y descarga de este tipo de baterías.

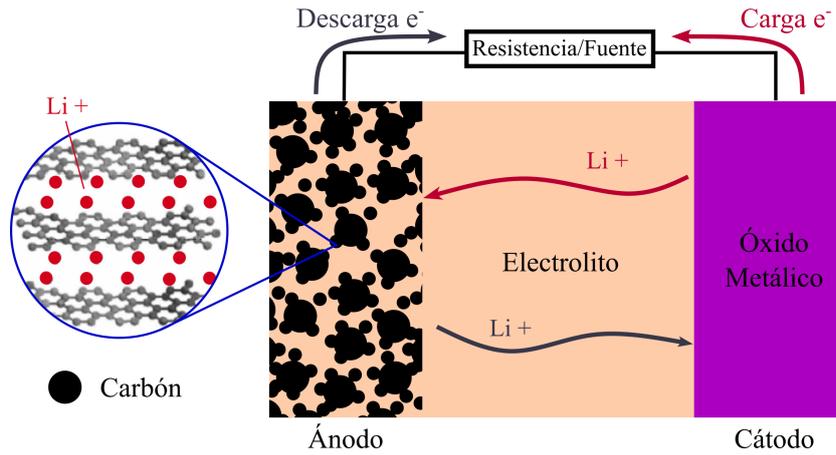


Figura 1.6: Esquema de los componentes y de los procesos de carga/descarga de baterías de Ion-Li.

Los ánodos de grafito son muy populares en estos sistemas y siguen siendo hasta el día de hoy uno de los electrodos más usados en las baterías comerciales. Esto se debe a las ventajas que ofrecen este tipo de materiales como: un potencial de operación bajo con un *plateau* definido (lo que a su vez produce un elevado voltaje de celda), una capacidad muy estable respecto a la velocidad de ciclado, gran durabilidad y alta eficiencia energética [28]. La actividad electroquímica en los carbones grafiticos proviene de la intercalación de  $\text{Li}^+$  entre los planos de grafeno, que ofrecen buena estabilidad mecánica 2D, elevada conductividad eléctrica y facilidad para transporte de iones [29]. Durante los ciclos de carga/descarga los procesos electroquímicos que se desarrollan en este electrodo son los que se muestran en la ecuación 1.6



A partir de la relación 1.6 puede calcularse la capacidad gravimétrica teórica del material anódico ( $G_C$ ), como se muestra en la ecuación 1.7. Donde  $N_e$  es el número de electrones que interviene en la reacción (en este caso  $N_e=1$ ),  $e$  es la carga del electrón ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $N_A$  el número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $N_C$  el número de átomos de carbono involucrados en la reacción (en este caso  $N_C=6$ ) y  $m_C$  la masa molar del carbono (12,0107 g/mol). El segundo factor presente en esta ecuación se emplea para efectuar el cambio de unidades de [C/g] a [mAh/g].

$$G_C = \frac{N_e \cdot e \cdot N_A}{N_C \cdot m_C} \cdot \frac{1 \text{mAh}}{3,6\text{C}} \quad (1.7)$$

$$G_C \approx 372 \text{mAh/g} \quad (1.8)$$

Esta capacidad, si bien es elevada comparada con la de otros tipos de baterías secundarias, sigue estando muy por debajo de la capacidad teórica del ánodo de litio metálico

(3861 mAh/g)<sup>4</sup>. Por lo que, en la actualidad existe una constante búsqueda por optimizar las características de esta celda electroquímica para elevar su capacidad de almacenamiento de energía. En la sección 3.2 se expone una estrategia que tiene por objeto abordar esta problemática, al mismo tiempo que se propone la utilización de materiales con menor impacto ambiental en la fabricación del electrodo negativo.

#### 1.4.2 Baterías de litio azufre

Estas baterías están conformadas por un ánodo de un litio metálico y un cátodo de azufre mezclado, generalmente, con un material carbonoso. El azufre presenta distintas ventajas para este tipo de sistemas electroquímicos. En primer lugar debe destacarse que éste es uno de los elementos más abundantes en nuestro planeta, lo que hace que su costo sea bajo. Además, el azufre presenta una baja toxicidad y es electroquímicamente activo, teniendo la capacidad de proporcionar un potencial de  $\sim 2,1$  V vs. Li/Li<sup>+</sup>. La Figura 1.7 muestra el esquema de los componentes y de los procesos de carga y descarga de este tipo de baterías.

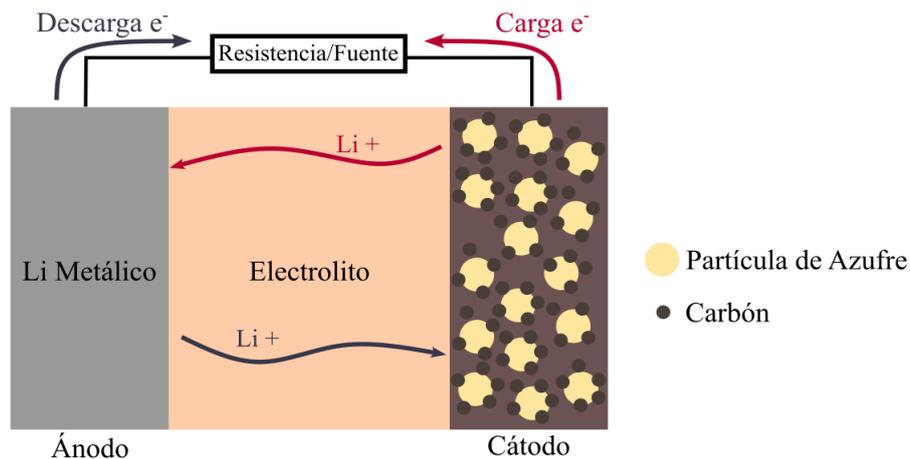
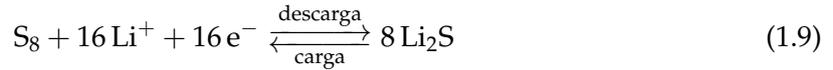


Figura 1.7: Esquema de los componentes y de los procesos de carga/descarga de baterías de Li-S.

Como puede verse en la figura, durante la descarga, en el ánodo de litio metálico tiene lugar la oxidación de los átomos de Li, lo que genera la producción de iones Li<sup>+</sup> y electrones. Estos últimos viajan a través del circuito externo produciendo corriente eléctrica. Por su parte, los iones Li<sup>+</sup> se desplazan a través del electrolito hacia el cátodo, donde reaccionan con los átomos de S. Cada átomo de azufre puede reaccionar con dos iones litio mediante la transferencia de dos electrones. Debe destacarse que debido a la fuerte tendencia que tiene el azufre a catenar (es decir, a formar estructuras de cadena larga vía una serie de enlaces covalentes), los átomos de S presentes en el cátodo no se encuentran aislados sino en estructuras de octasulfuro (ciclo S<sub>8</sub>). Por lo que la reacción general de descarga/carga se describe como se muestra en la ecuación 1.9.

<sup>4</sup> La cual se calcula utilizando una ecuación análoga a 1.7:  $G_{Li} = (N_e \cdot e \cdot N_A \cdot 1mAh) / (N_{Li} \cdot m_{Li} \cdot 3,6C)$ , donde  $N_e=1$ ,  $N_{Li}=1$  es el número de átomos de litio involucrados en la reacción y  $m_{Li}$  la masa molar del litio (6,941 g/mol).



Teniendo esto en cuenta, puede calcularse la capacidad teórica del azufre ( $G_S$ ) utilizando la ecuación 1.10 (análoga a 1.7). Donde el número de electrones y de átomos de azufre involucrados en la reacción es, en este caso,  $N_e=16$  y  $N_S=8$ , respectivamente. Mientras que  $m_S$  es la masa molar del S (32,065 g/mol).

$$G_S = \frac{N_e \cdot e \cdot N_A}{N_S \cdot m_S} \cdot \frac{1 \text{mAh}}{3,6\text{C}} \quad (1.10)$$

$$G_S \approx 1675 \text{mAh/g} \quad (1.11)$$

Lo que da como resultado una capacidad teórica más de cuatro veces superior a la del grafito (372 mAh/g) y una densidad de energía de  $\sim 2500$  Wh/kg (la cual es casi siete veces superior a la de las baterías de iones de litio convencionales) [30]. Por consiguiente, este sistema demuestra ser prometedor para integrarse en las baterías de litio de uso comercial.

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la reducción electroquímica del octasulfuro a sulfuro de litio ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) es una reacción compleja conformada por múltiples pasos que involucran la formación de los siguientes productos intermedios:  $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2$  [31]. Cabe resaltar que las solubilidades de estos compuestos en el electrolito son diferentes y dependen también del electrolito utilizado. Los sulfuros  $\text{Li}_2\text{S}_2$  y  $\text{Li}_2\text{S}$  se encuentran en forma sólida en el electrolito (debido a su baja solubilidad). En contraste, los polisulfuros de cadena larga (es decir, aquellos en los que  $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $5 \leq x \leq 8$ ) y de cadena corta ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $3 \leq x \leq 4$ ) son solubles en la mayoría de los electrolitos utilizados en este tipo de sistemas [32]. Esta cualidad trae aparejada una problemática que es conocida como efecto “shuttle”. Dicho fenómeno consiste en la migración de polisulfuros desde el electrodo positivo hacia el negativo. Lo que produce la pasivación de la superficie del ánodo junto con la pérdida de material activo del cátodo y, consecuentemente, la disminución de la capacidad de la celda con el ciclado.

Otro problema que exhibe este tipo de baterías está relacionado con el cambio de volumen que experimentan durante los ciclos. Esto se debe a la gran diferencia que existe entre la densidad del azufre elemental ( $2,03 \text{ g/cm}^3$ ) y la del  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $1,66 \text{ g/cm}^3$ ). Lo que resulta en un cambio de volumen del  $\sim 80\%$  entre los ciclos de carga y descarga, que conduce a la pulverización del material activo contribuyendo así al rápido decaimiento de la capacidad.

Por otra parte, debe recordarse que tanto el azufre elemental como el disulfuro de litio ( $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) y el sulfuro de litio ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) tienen baja conductividad iónica y eléctrica. Esto da lugar a una cinética rédox lenta y a una baja utilización del azufre.

Se han planteado diversas propuestas para abordar las problemáticas mencionadas, entre ellas se destaca la implementación de materiales carbonosos porosos en el cátodo. Los poros presentes en estos materiales han demostrado ser útiles para retener los polisulfuros en su interior, así como para disminuir los efectos del cambio de volumen. Además, estos

materiales carbonosos ayudan a mejorar la conductividad eléctrica y el transporte iónico. Esta propuesta se abordará de forma más detallada en la sección 3.3 en donde se presentarán los procesos de síntesis y caracterización de carbones porosos producidos a partir de un material renovable.

Este sistema también presenta un problema adicional asociado al uso de litio metálico como ánodo. Como se mencionó anteriormente, en este tipo de material los iones  $\text{Li}^+$  no se depositan uniformemente sobre la superficie del electrodo durante la carga de la batería. Esto hace que tiendan a formarse estructuras tridimensionales de litio (dendritas) que ponen en riesgo la seguridad de la batería y producen el decaimiento de la capacidad a lo largo del ciclado. Es por esto que en los últimos años se han propuesto diferentes estrategias para solucionar o disminuir este inconveniente. Una de ellas es el recubrimiento del electrodo de Li metálico mediante una capa protectora que sirva, entre otras cuestiones, para distribuir el depósito  $\text{Li}^+$  sobre la superficie. En el capítulo 5 se estudiará uno de los sistemas propuestos para tal fin.

#### 1.4.3 Baterías de litio oxígeno

Durante los últimos años, las baterías de litio-oxígeno ( $\text{Li-O}$  o  $\text{Li-O}_2$ ) han generado considerable interés debido a las múltiples ventajas que ofrecen en comparación con las baterías comerciales de Ion-Li. Estas ventajas incluyen mayor densidad de energética, costos más bajos y menor impacto ambiental [33-35]. Esto se debe a que las baterías Li-O utilizan oxígeno del aire como uno de sus reactivos, lo que significa que no necesitan cargar agentes oxidantes, y por lo tanto reducen su peso, aumentando su densidad energética. Como resultado, tienen la capacidad de brindar tiempos de operación más prolongados o mayor potencia de salida para un tamaño (o peso) determinado. Esto las hace atractivas para un amplio abanico de aplicaciones, incluyendo entre estas los vehículos eléctricos [36-38].

Las baterías de Li-O están compuestas por un electrodo negativo de litio metálico y moléculas de  $\text{O}_2$  como material activo del electrodo positivo. El cátodo en estos sistemas es una matriz porosa constituida, generalmente, por un material carbonoso. Esta matriz posibilita la conducción de electrones desde/hacia el circuito externo. A su vez, este material permite el contacto electroquímico entre los iones  $\text{Li}^+$ , presentes en el electrolito, y el oxígeno gaseoso que fluye desde el exterior de la batería. La Figura 1.8 muestra el esquema de los componentes y los procesos de carga/descarga de este tipo de sistemas.

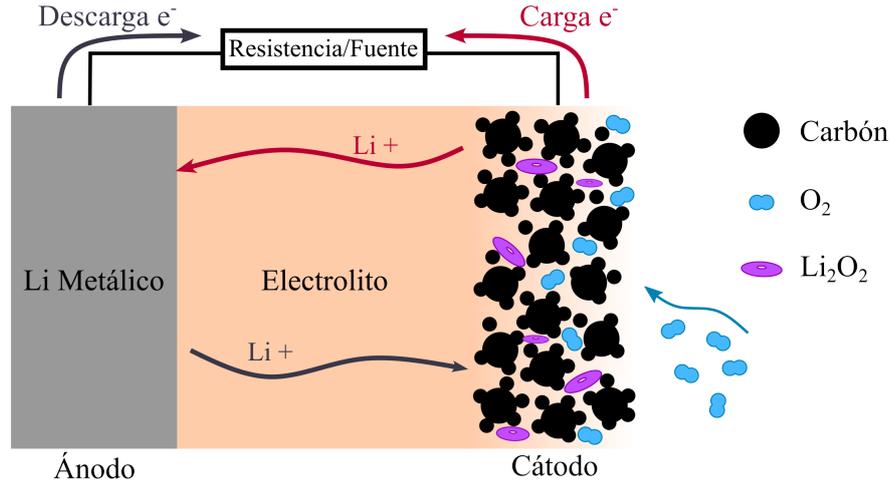
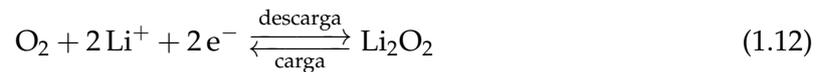


Figura 1.8: Esquema de los componentes y de los procesos de carga/descarga de baterías de Li-O.

Durante la descarga, el litio metálico del ánodo se oxida formando iones  $\text{Li}^+$  y electrones, los cuales se mueven, a través del electrolito o del circuito externo (respectivamente), hacia el cátodo. En dicho electrodo, el oxígeno molecular del aire captura los electrones, provenientes del ánodo, reduciéndose y formando  $\text{O}_2^{-2}$ . Estas moléculas se combinan con los iones  $\text{Li}^+$  dando lugar a la formación de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  como producto final<sup>5</sup>. Durante la carga, el proceso se invierte: los compuestos de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  se descomponen, liberando oxígeno gaseoso, mientras que los iones de litio regresan al ánodo. La reacción general de descarga/carga puede describirse como se muestra en la ecuación 1.12.



Considerando la reacción descrita anteriormente, puede calcularse la capacidad teórica del oxígeno ( $G_O$ ) utilizando la ecuación 1.13 (análoga a 1.7 y 1.10). Donde el número de electrones y de átomos de oxígeno involucrados en la reacción es, en este caso,  $N_e=2$  y  $N_O=2$ , respectivamente. Mientras que la masa molar del oxígeno es  $m_O=15,999$  g/mol.

$$G_O = \frac{N_e \cdot e \cdot N_A}{N_O \cdot m_O} \cdot \frac{1\text{mAh}}{3,6\text{C}} \quad (1.13)$$

$$G_O \approx 1675\text{mAh/g} \quad (1.14)$$

Esto da como resultado una elevada capacidad teórica de 1675 mAh/g (al igual que el azufre)<sup>6</sup>. Asimismo, este sistema cuenta con un elevado potencial de operación  $\sim 2,96$  V y

<sup>5</sup> En realidad este es un proceso que ocurre en dos pasos. Primero  $\text{O}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiO}_2$ . Luego el  $\text{O}_2^-$  del  $\text{LiO}_2$  vuelve a reducirse para formar finalmente  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

<sup>6</sup> Muchos trabajos presentan el cálculo de esta capacidad en función del producto de descarga,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , en lugar de definirlo basado en el reactivo  $\text{O}_2$ . Es por esto que en numerosas ocasiones se menciona que la capacidad teórica de este sistema es de 1168 mAh/g [39].

alta densidad de energía gravimétrica  $\sim 3500$  Wh/kg [34]. Por otra parte, debe destacarse que el oxígeno es un elemento abundante que puede obtenerse del aire. Esto garantiza su suministro y reduce la dependencia de materiales costosos o escasos. Todo esto, hace de las baterías de Li-O un sistema de almacenamiento prometedor.

Una cuestión que debe ser tenida en cuenta para el estudio de estos sistemas es que el peróxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) resultante de la reacción 1.13 es insoluble en solventes apróticos (líquidos orgánicos no acuosos, comúnmente utilizados en este tipo de sistemas). Por lo tanto, durante la descarga, este producto cristaliza en forma de grandes partículas toroidales o se deposita en el cátodo como una película delgada aislante. Esto último puede dificultar la conducción tanto eléctrica como iónica del cátodo, produciendo un decaimiento en la capacidad a lo largo de los ciclos. Es por esto que numerosos trabajos han concentrado sus esfuerzos en diseñar distintos materiales carbonosos que permitan que las vías de reacción entre el oxígeno, los iones de litio y los electrones se mantengan activas durante el mayor tiempo posible [39-42]. Sin embargo, para lograr este objetivo también es necesario entender en profundidad cómo son las interacciones entre dichos materiales carbonosos y los electrolitos apróticos que producen la formación de películas (entre los que se destacan las glimas). En el capítulo 4 se presentará un estudio de la variación de estas interacciones en función de la distribución del tamaño de poro en materiales carbonosos.

Por otra parte, debe recordarse que estas baterías también utilizan litio metálico como ánodo. Lo que adiciona a este sistema el problema, ya mencionado, de la formación de dendritas, lo cual será tratado en el capítulo 5.

## 1.5 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

El objetivo principal planteado para esta tesis fue la investigación y desarrollo de materiales innovadores que formen parte de los sistemas de almacenamiento y transporte de energía, con el propósito de mejorar sus características y fomentar su aplicabilidad. En esta tesis doctoral se presenta el estudio de diferentes materiales carbonosos caracterizados mediante técnicas fisicoquímicas, electroquímicas y computacionales. Dichos materiales fueron considerados y evaluados para su aplicación en distintos sistemas de almacenamiento de energía, como ser baterías de: ion litio, litio azufre y litio oxígeno.

Este trabajo de investigación se encuentra estructurado de la siguiente manera:

- Capítulo 2: en él se detallan los procedimientos y técnicas experimentales y computacionales utilizados para la caracterización de los materiales estudiados.
- Capítulo 3: aquí se presenta la síntesis, caracterización e implementación de biocarbones aplicables como electrodos en baterías de litio. Este capítulo se subdivide en dos grandes secciones: Biocarbones aplicables en baterías de Ion-Li (sección 3.2) y Biocarbones activados aplicables a baterías de Li-S (sección 3.3).
- Capítulo 4: en el cual se detallan los procedimientos de síntesis, caracterización y análisis de materiales carbonosos con distintas distribuciones de tamaño de poro.

Así mismo, se presenta el estudio mediante resonancia magnética nuclear de las interacciones entre dichos materiales y un electrolito aprótico.

- Capítulo 5: en él se presenta un estudio de la estabilidad de sistemas carbonosos fluorados aplicables para la protección de electrodos de litio metálico mediante cálculos de primeros principios, utilizando la teoría del funcional de la densidad electrónica.
- Capítulo 6: aquí se exponen las conclusiones generales y comentarios finales de este trabajo.



## PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES

---

Los objetivos de esta tesis se centran en el estudio de distintos materiales que pueden ser utilizados en sistemas de almacenamiento basados en litio como son las baterías de Ion-Li, Li-S y Li-O. A tal fin, se han sintetizado, caracterizado y evaluado dichos materiales mediante un amplio abanico de técnicas experimentales y computacionales. Las mismas fueron utilizadas para obtener información acerca de las propiedades físico-químicas y electroquímicas de los sistemas estudiados. En este capítulo se detallan las técnicas empleadas describiendo brevemente los principios de funcionamiento de cada una.

### 2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

#### 2.1.1 *Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)*

La microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés "*Scanning Electron Microscopy*") es una técnica que permite formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto, proporcionando información sobre sus características morfológicas [43]. El microscopio electrónico de barrido cuenta con una fuente que produce un haz de electrones primarios. Dichos electrones son acelerados y focalizados mediante un sistema de lentes electromagnéticas ubicadas en una columna que se encuentra en alto vacío (para evitar interacciones que podrían desviar su trayectoria, haciendo que la imagen pierda resolución). La posición del haz sobre la muestra es controlada mediante el uso de bobinas de barrido lo que permite recorrer punto a punto el área de la muestra seleccionada siguiendo trayectorias de líneas paralelas. Cuanto más pequeña sea el área de barrido, mayor será la magnificación de la imagen. Los componentes principales que integran un microscopio de barrido electrónico se ilustran en la Figura 2.1 (a).

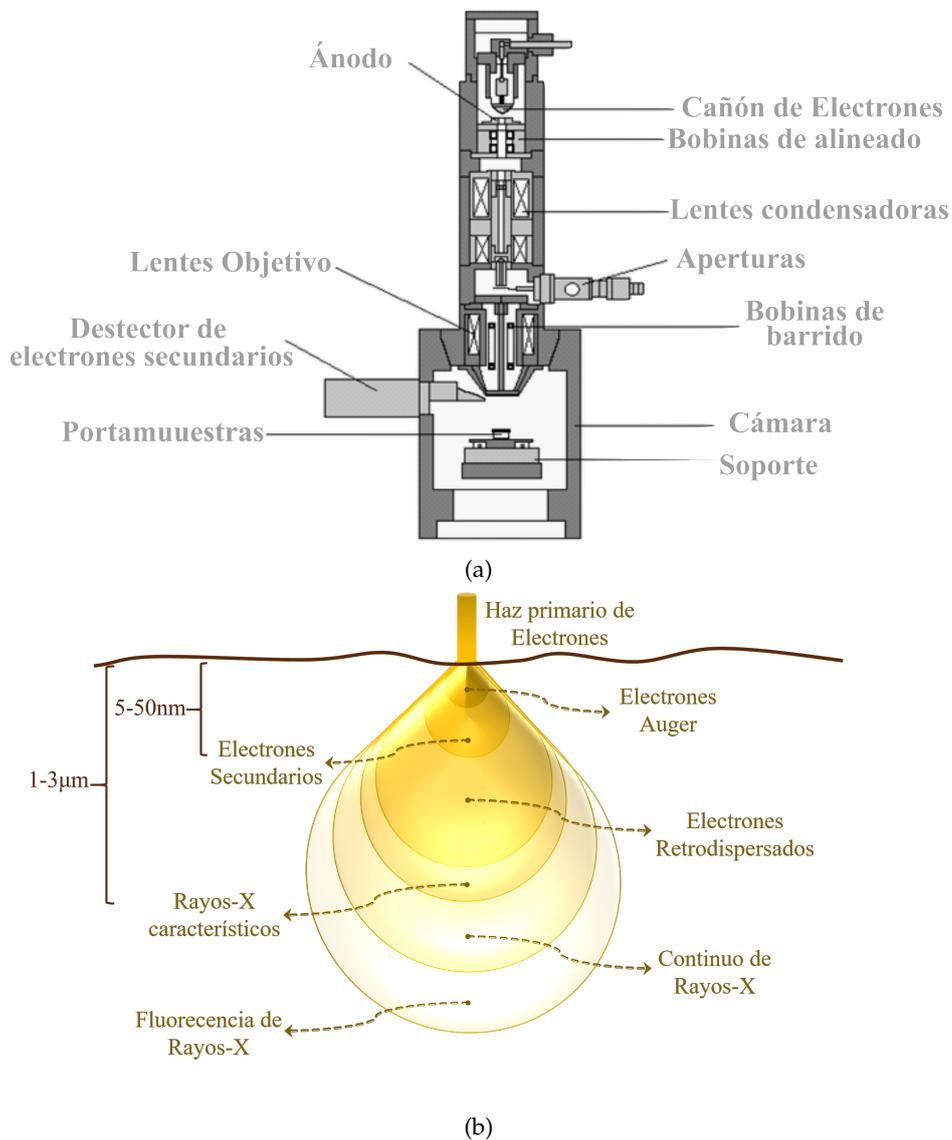


Figura 2.1: (a) Esquema de los componentes principales de un microscopio de barrido electrónico. (b) Esquema de las interacciones principales entre el haz de electrones y la superficie de la muestra.

La formación de imágenes en el SEM depende de la adquisición de señales producidas a partir de las interacciones del haz de electrones y la superficie de la muestra, ver Figura 2.1 (a). Estas interacciones pueden ser clasificadas como:

- Elásticas: El electrón del haz incidente es desviado debido a la interacción con un núcleo atómico (o con electrones externos de energía similar) de los átomos que componen la muestra. En este tipo de interacción no se produce pérdida de energía (significativa) durante la colisión, pero sí tiene lugar un amplio cambio en la dirección del electrón incidente. Dentro de las señales producidas por este tipo de interacciones se encuentran los electrones restrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés *backscattered electrons*), los cuales se dispersan elásticamente en un ángulo mayor a 90°.

Al provenir de una interacción con los núcleos de los átomos de la muestra, estos electrones pueden proporcionar información topográfica y química de la superficie<sup>1</sup>.

- Inelásticas: Esta categoría involucra distintos tipos de interacciones que dan como resultado que los electrones del haz primario transfieran una cantidad significativa de energía a los átomos (o electrones) con los que interactuaron. Las interacciones inelásticas que serán de interés para el desarrollo de esta tesis son las que producen:
  - Electrones secundarios (SE): Su formación tiene lugar cuando electrones pertenecientes a átomos de la muestra son emitidos a causa de choques con electrones del haz incidente. Dado que los SE poseen muy baja energía (entre 3-5 eV), solo llegan a escapar de la muestra aquellos que son generados a pocos nanómetros de la superficie. De este modo, los SE marcan con precisión la posición del haz brindando información topográfica de alta resolución, por lo que son utilizados para obtener micrografías que detallan la superficie de la muestra.
  - Rayos-X característicos: Se producen cuando un electrón de una capa interna es desalojado debido a la colisión con el haz primario. Esto deja al átomo en un estado energéticamente inestable, lo que lleva a que otro electrón de una capa más externa decaiga para ocupar este espacio vacío. Para que este proceso ocurra, el electrón que decae debe liberar una cantidad específica de energía, la cual depende, entre otros factores, del elemento químico ionizado. Si esta energía es liberada mediante la emisión de un fotón de rayos X, entonces, se puede obtener información acerca de la composición química de la muestra haciendo uso del microanálisis con sonda de electrones (EPMA, por sus siglas en inglés "*Electron Probe Microanalysis*")<sup>2</sup>.

En esta tesis el equipamiento utilizado para obtener información morfológica sobre las muestras estudiadas fue el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM, Carl Zeiss Sigma. El cual, a su vez, tiene acoplado un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía en el cual se realizaron los análisis elementales con microsonda de electrones. Este equipo pertenece al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LaMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba.

### 2.1.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones (XPS, por sus siglas en inglés "*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*") es una técnica de análisis superficial que permite, mediante la irradiación

---

1 Esto se explica de la siguiente manera: dado que los elementos con números atómicos más altos tienen más cargas positivas en el núcleo, retrodispersan más electrones lo que hace que la señal retrodispersada resultante sea más alta. Por lo tanto, el porcentaje de electrones incidentes que son reemitidos por la muestra, depende del número atómico de los materiales que la componen, lo que proporciona un contraste por número atómico en las imágenes SEM.

2 Esta técnica es comúnmente llamada análisis EDS (por sus siglas en inglés "*Energy Dispersive Spectroscopy*"), sin embargo, el término correcto es EPMA.

con rayos X, obtener información sobre la composición química de la muestra a través del análisis de los fotoelectrones emitidos [44, 45]. Por consiguiente, el espectro es una gráfica de la intensidad del haz de electrones (o de la cantidad de electrones emitidos) en función de la energía de dichos electrones. En esta técnica un haz de rayos X monocromático es producido mediante tubos equipados con blancos de magnesio (o aluminio) cuyas líneas  $K\alpha$  son lo suficientemente estrechas<sup>3</sup> (de 0,8 a 0,9 eV).

Cuando el haz monocromático incide sobre la muestra, pueden producirse distintos tipos de interacciones. Aquellas que son de interés para el desarrollo de esta técnica son las de absorción fotoeléctrica. En estas, los fotones de rayos X son absorbidos por los átomos dando como resultado la eyección de electrones, como se ilustra en la Figura 2.2. Esta técnica es utilizada para la obtención de información superficial, ya que los fotoelectrones producidos son capaces de atravesar unos pocos nanómetros en un sólido.

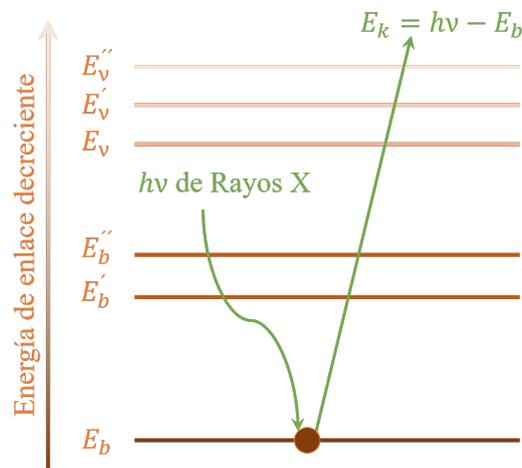


Figura 2.2: Esquema del proceso de emisión de fotoelectrones.

El detector, acoplado al equipo, recolecta los electrones emitidos y mide su energía cinética ( $E_k$ ), la cual está dada por la ecuación 2.1:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (2.1)$$

En donde  $E_b$  es la energía de enlace,  $h\nu$  la energía del fotón incidente y  $w$  es la función trabajo del espectrómetro. Nótese que mientras mayor sea la energía de enlace menor será la energía cinética del electrón emitido. Por lo tanto, calculando  $E_b$  se puede obtener información acerca del entorno químico del átomo que fue excitado. Esto se debe a que las variaciones en la cantidad de electrones de valencia y los tipos de enlace que forman, influyen en los valores de las energías de enlace. El efecto que produce el estado de oxidación sobre  $E_b$  puede explicarse de la siguiente manera: si el estado de oxidación de un átomo se hace más positivo entonces la atracción del núcleo hacia los electrones aumentará (debido al aumento de la carga efectiva de estos electrones) y esto generará un incremento en  $E_b$ .

<sup>3</sup> Adicionalmente, algunos instrumentos cuentan con un monocromador de cristal que permite obtener rayos X con una anchura de banda de aproximadamente 0,3 eV.

En este trabajo el espectrómetro de fotoelectrones de rayos X utilizado fue un Thermo Scientific™ K-Alpha™+ X-ray Photoelectron Spectrometer perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LaMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba.

### 2.1.3 Espectroscopía Raman

Cuando la luz impacta en una molécula, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente. No obstante, una pequeña fracción de luz se dispersa a frecuencias ópticas distintas y, generalmente, más bajas que las de los fotones incidentes. Estos cambios de frecuencia están determinados por la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. El fenómeno que da lugar a esta dispersión inelástica se conoce como efecto Raman [46].

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente monocromática de rayos láser (de longitud de onda visible) mientras se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo. Cuando la luz interactúa con la materia tienen lugar distintos procesos, los cuales pueden ser elásticos o inelásticos. En la dispersión elástica el fotón emitido tiene la misma energía que el que produjo la excitación, este fenómeno se denomina dispersión de Rayleigh.

Por otra parte, los procesos inelásticos pueden a su vez dividirse en dos casos, ilustrados en la Figura 2.3 [45]. El primero se produce cuando la radiación incidente (de frecuencia  $\nu_{ex}$ ) choca con una molécula que se encontraba en el estado fundamental, excitándola y haciendo que pase a un estado energético superior (estado virtual, representado por la línea de puntos). Cuando la molécula se relaja, a veces regresa al primer estado vibracional emitiendo un fotón de energía  $E_{dis} = h(\nu_{ex} - \nu_v)$ , donde  $\nu_v$  es la frecuencia de la transición vibracional. Este proceso se denomina difusión de Stokes y se da cuando la radiación dispersada es de frecuencia más baja que la radiación de excitación. El segundo caso, tiene lugar cuando la radiación incidente choca con una molécula que ya se encontraba en un estado excitado. Dicha molécula, al absorber energía, llega al estado virtual y al volverse a relajar decae hasta el estado vibracional fundamental. Este proceso hace que se emita un fotón de energía  $E_{dis} = h(\nu_{ex} + \nu_v)$ . En este caso, la frecuencia de la radiación dispersada es mayor que la de la radiación incidente y se denomina anti-Stokes.

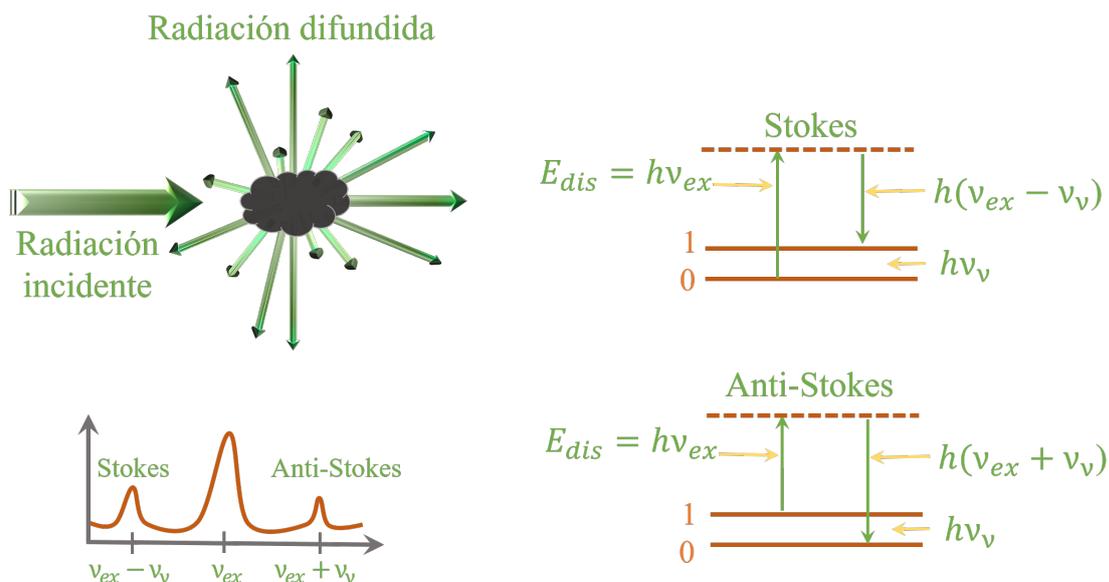


Figura 2.3: Esquema del proceso de emisión de fotoelectrones.

La energía de un modo vibracional depende de la estructura molecular y del entorno, es decir, la masa atómica, el orden de enlace, los sustituyentes moleculares, la geometría molecular, los enlaces de hidrógeno, entre otros. Estos factores afectan la constante de fuerza vibratoria y por ende la energía vibratoria. Es por esto que las intensidades de los picos Stokes y anti-Stokes dan información cuantitativa, y la posición de los picos proporciona datos cualitativos respecto a las moléculas de la muestra. Como las líneas anti-Stokes son notoriamente más débiles que las líneas Stokes, solo se usan éstas últimas para conformar el espectro, el cual se grafica poniendo en el eje de las ordenadas la intensidad de pico y en el de las abscisas el desplazamiento  $\Delta\nu$ . Este último se define como la diferencia en números de onda (en  $[cm^{-1}]$ ) entre la radiación observada ( $\lambda_{dis}$ ) y la de la fuente ( $\lambda_{ex}$ ), como se muestra en la ecuación 2.2.

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda_{dis}} - \frac{1}{\lambda_{ex}} \quad (2.2)$$

Los espectros Raman presentes en esta tesis fueron tomados irradiando con láser de HeNe ( $\lambda=633$  nm) en el equipo Horiba Jobin-Yvon-LabRam HR perteneciente al INFIQC-CONICET y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.

#### 2.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que la muestra se somete a una variación de temperatura mientras se monitorea su masa. Un termogravímetro es un horno de atmósfera controlada que contiene una balanza de precisión en la cual se ubica la muestra. Los gases utilizados durante el experimento pueden ser inertes o reactivos y al entrar al horno fluyen sobre la muestra y salen por un escape. Del análisis térmico pueden obtenerse datos como la entalpía, la capacidad térmica, los cambios de masa y el coeficiente de expansión térmica. La química del estado sólido utiliza el análisis térmico

para estudiar reacciones en estado sólido, reacciones de degradación térmica, transiciones de fase y diagramas de fase. La curva de pérdida de masa proporciona información sobre los cambios en la composición de la muestra, la estabilidad térmica y los parámetros cinéticos de las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso de calentamiento.

En este trabajo se el equipo utilizado para realizar estos estudios fue el TGA Q500 (TA Instruments), perteneciente a YPF Tecnología (Y-TEC), Buenos Aires, Argentina.

### 2.1.5 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que permite conocer la composición química así como el ordenamiento que presentan los átomos de materiales cristalinos. Estos últimos son aquellos en los que los átomos, iones o moléculas que los conforman están ordenados en forma periódica.

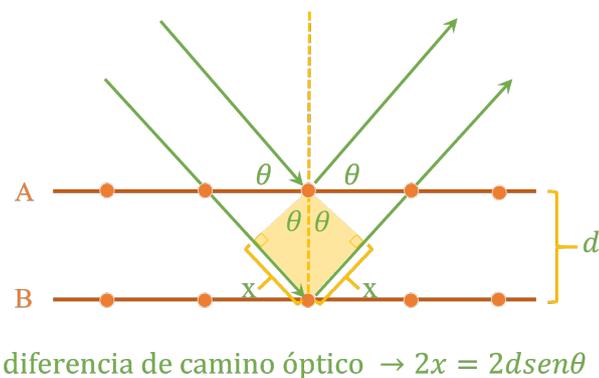


Figura 2.4: Esquema del proceso de difracción de rayos X en planos cristalinos (ley de Bragg).

En esta técnica, un haz de rayos X característico (con longitud de onda definida) es producido en un ánodo que suele ser de cobre o molibdeno<sup>4</sup>. Cuando estos rayos X alcanzan la muestra son desviados por los planos cristalinos de la misma, como se ilustra en la Figura 2.4, siguiendo la ley de Bragg 2.3 [47]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

donde  $\theta$  es el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos cristalinos,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d$  la distancia entre los planos cristalinos y  $n$  es un número natural que indica el orden de difracción. Es decir que, dependiendo del ángulo de incidencia y de la separación de los planos cristalinos la interferencia entre los haces reflejados puede ser constructiva o destructiva. Por lo que, midiendo la intensidad de rayos X recibidos en el detector, en función del ángulo  $2\theta$  podemos obtener las distancias entre los distintos planos que conforman la muestra y así conocer su estructura cristalina.

En este trabajo se utilizó la difracción de polvos de muestras policristalinas y amorfas. Las muestras en polvo policristalinas son aquellas que están conformadas por un arreglo periódico de celdas unitarias de tamaño finito orientadas al azar. Mientras que los mate-

<sup>4</sup> La longitud de onda del rayo emitido depende del material del ánodo.

riales amorfos están conformados por arreglos no periódicos de largo alcance pero que sí tienen correlación a corto alcance.

Si se considera un polvo micrométrico orientado al azar, en el cual una familia de planos ( $hkl$ ) difracta la radiación incidente en un ángulo de Bragg determinado, habrá cristales que difractarán en este ángulo hacia cualquier dirección del espacio, formándose un cono. Este proceso se ilustra en la Figura 2.5 (a). El método de polvos se basa en intersectar los conos barriendo sobre el ángulo  $2\theta$ . Los polvos policristalinos, analizados mediante esta técnica, presentan picos delgados y definidos, cuyas posiciones e intensidades brindan información acerca de la estructura y composición química de la muestra (Figura 2.5 (b)-(e)). En cambio, los materiales amorfos, al no tener ordenamiento periódico a largo alcance, producen conos más anchos y menos definidos. A pesar de esto, dichos picos sirven para obtener información química y estructural de estas muestras. En las Figuras 2.5 (f)-(i) se presentan esquemas de las estructuras de los polvos amorfos junto con sus conos de difracción y su difractograma correspondiente.

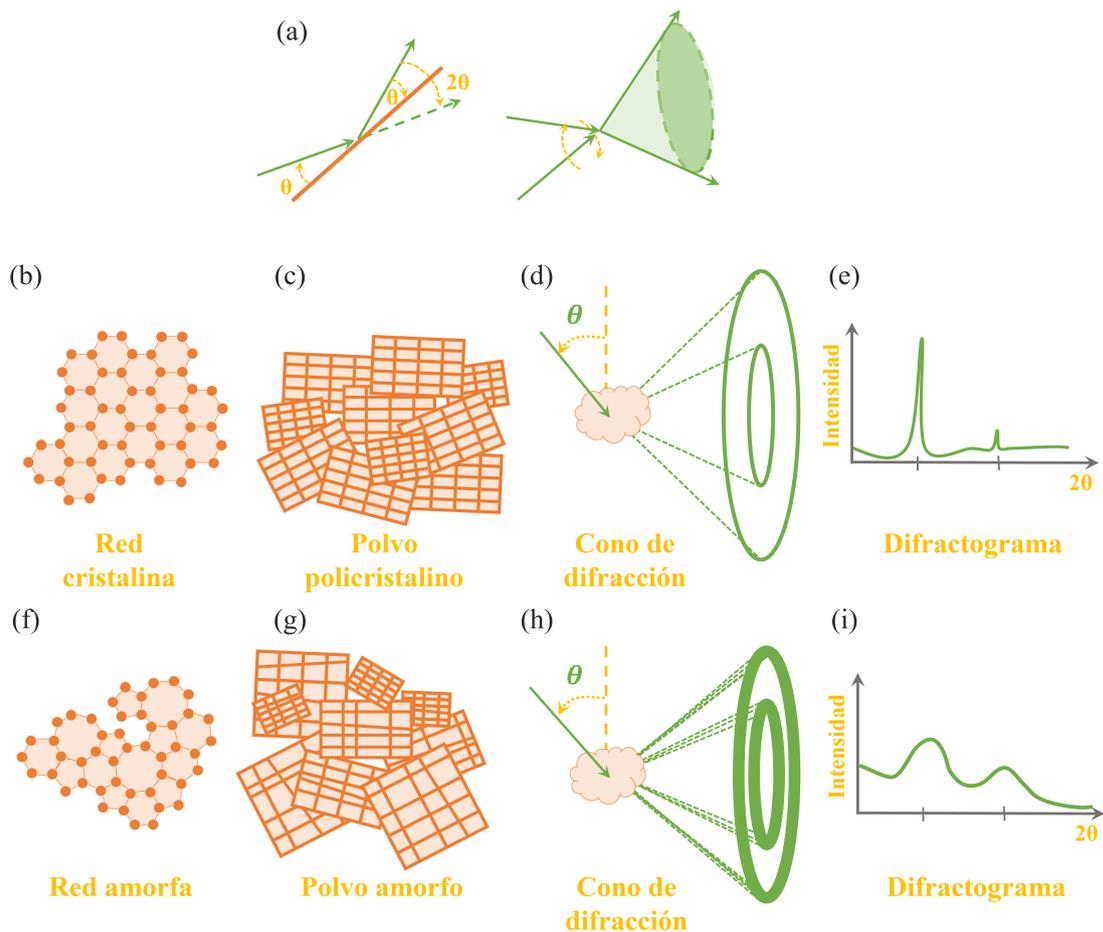


Figura 2.5: a) Esquema del cono de difracción formado por una familia de planos ( $hkl$ ) en una muestra en polvo. (b)-(i) Esquema de las estructuras de los polvos policristalinos y amorfos junto con sus conos de difracción y su difractograma correspondiente. Muestra: policristalina (b)-(e), amorfa (f)-(i).

Para el desarrollo de esta tesis, el difractor utilizado fue de la marca Pan-Analytical perteneciente al INFIQC-CONICET y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Las mediciones fueron tomadas utilizando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

### 2.1.6 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) aprovecha las propiedades magnéticas de ciertos núcleos atómicos para determinar propiedades físicas y químicas de los átomos (o moléculas) que los contienen, así como del entorno que los rodea. Los experimentos de RMN consisten en perturbar mediante un campo magnético oscilante ( $\vec{B}_1(t)$ ) a espines que se encuentran en equilibrio en un campo  $\vec{B}_0$ . Esto produce oscilaciones en los momentos magnéticos nucleares que pueden ser detectadas macroscópicamente, lo que permite obtener información de las interacciones internas del sistema. Además, estudiando el retorno de los espines a su estado de equilibrio, es posible obtener información de la dinámica del sistema.

Si se aplica un campo magnético  $\vec{B}_0$  a un núcleo de espín ( $\vec{I}$ ) no nulo y momento magnético  $\vec{\mu}$ , el hamiltoniano del sistema queda determinado por la ecuación 2.4 [48]:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.4)$$

Si el campo externo se encuentra en la dirección  $\hat{z}$  y el sistema está en equilibrio (es decir alcanza el equilibrio térmico), se tiene que los niveles de energía del sistema ( $E_m$ ) son:

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m, \quad m = I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad (2.5)$$

donde  $\gamma$  es la constante giromagnética del núcleo,  $m$  son los autovalores del operador  $I_z$  y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida. La diferencia de energía entre dos niveles consecutivos es  $\Delta E = -\gamma\hbar B_0$ . Esto define una frecuencia angular particular  $\omega_0 = \Delta E/\hbar = \gamma B_0$  denominada frecuencia de Larmor, la cual determina la frecuencia de resonancia de un espín en un cierto campo magnético  $B_0$ .

Para obtener una señal de RMN es necesario sacar el sistema del equilibrio. Para lograrlo, se lo somete a un campo magnético oscilante  $\vec{B}_1$  el cual se denomina campo de radiofrecuencia (o RF). Este campo es aplicado durante un tiempo  $t_p$ , lo que se denomina "pulso de radiofrecuencia". Si la frecuencia del pulso ( $\omega_1$ ) es lo suficientemente cercana a  $\omega_0$ , se produce un efecto resonante. La magnetización ( $\vec{M}$ ) del sistema se define como la suma de los momentos magnéticos individuales asociados a cada espín nuclear. Cuando los espines están en equilibrio termodinámico con el campo  $B_0$ , la magnetización se encuentra en la dirección  $\hat{z}$ . Luego de aplicar un pulso de radiofrecuencia,  $\vec{M}$  pasa a tener una componente en el plano  $xy$ , por lo que realiza un movimiento de precesión alrededor del eje  $z$  con frecuencia  $\omega_0$ . Esto produce una fuerza electromotriz oscilante en la bobina de detección, dando origen a la señal de RMN. La transformada de Fourier de la señal es conocida como "espectro de RMN" y da cuenta de la separación entre los niveles de

energía de los espines nucleares, o bien, de las frecuencias presentes en la muestra. Es por esto que toda interacción que modifique el campo magnético local de los núcleos de interés se ve reflejada como un corrimiento en la frecuencia de resonancia observada en el espectro. Los espectros de RMN se grafican en función de la variable  $\delta$ :

$$\delta = \frac{\omega - \omega_{\text{ref}}}{\omega_{\text{ref}}}, \quad (2.6)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia (variable de Fourier) y  $\omega_{\text{ref}}$  es la frecuencia de resonancia de un compuesto de referencia. Típicamente,  $\delta$  toma valores del orden de  $10^{-6}$ , por lo que se expresa en unidades de ppm.

Otra de las técnicas utilizadas en este trabajo fue la espectroscopía 2D de intercambio, también conocida como EXSY (“EXchange Spectroscopy”), la cual permite determinar las escalas de tiempo en las que las moléculas migran entre dos sitios asociados a distintas frecuencias de resonancia. Los resultados se muestran en mapas bidimensionales donde en la diagonal se encuentran las frecuencias asociadas a cada sitio. Si durante un tiempo de intercambio ( $\tau_{\text{mix}}$ ) existen moléculas que migran entre los sitios, entonces aparecerán picos fuera de la diagonal que den cuenta de este intercambio.

Los experimentos de RMN realizados en esta tesis fueron llevados a cabo por el Dr. Santiago Maldonado Ochoa en un imán Bruker con un campo de 7 T, operando con una consola Bruker Avance II, que corresponde a una frecuencia de  $^1\text{H}$  de 300MHz y 116MHz de  $^7\text{Li}$ , perteneciente al Laboratorio Nacional de Investigación y Servicios de Resonancia Magnética en Sólidos (LaNAIS) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba.

### 2.1.7 Sortimetría de adsorción de nitrógeno

La sortimetría es una técnica que aprovecha el proceso de adsorción espontáneo que se da en una interfaz gas-sólido para determinar las propiedades texturales del mismo; es decir, área superficial, distribución de tamaño de poro, volumen de poros, entre otras. Los procesos adsorptivos que serán de interés en este trabajo son los de fisisorción en los cuales las moléculas del gas son atraídas a la superficie del sólido mediante fuerzas de tipo Van der Waals. En el contexto de la fisisorción, los poros se clasifican según su tamaño en: macroporosos si su diámetro es superior a los 50 nm, mesoporosos si se encuentran entre 2 nm-50 nm y microporosos si su ancho es menor que 2 nm.

En esta técnica el gas que actúa como adsorbato (comúnmente  $\text{N}_2$  a 77 K) es introducido en un volumen fijo, mantenido a temperatura constante, en donde se encuentra el sólido a caracterizar que será el adsorbente. Durante el experimento se registra la isoterma de adsorción/desorción en donde se mide el volumen adsorbido/desorbido en función de la presión relativa.

### 2.1.7.1 Clasificación de isothermas y bucles de histéresis

Las isothermas presentan múltiples formas de acuerdo al tipo de porosidad del material. En la Figura 2.6 se muestra la clasificación de las distintas isothermas de acuerdo a la IUPAC 2015 [49], cuya interpretación es la siguiente:

- Las isothermas Tipo I son características de sólidos microporosos, que presentan superficies externas relativamente bajas, en los cuales el límite adsorbido está gobernado por el volumen de microporos accesible. Estas, a su vez, se clasifican en a y b dependiendo de qué tan pequeños sean los microporos. Donde “a” el caso de los ultramicroporos (diámetro de poro:  $d_p < 0,7$  nm) y “b” la forma presentada por materiales con microporos mayores ( $0,7 \text{ nm} < d_p < 2$  nm) .
- Las isothermas Tipo II están asociadas a materiales poco porosos con meso o macroporosidad. La forma de las mismas es el resultado de la adsorción monocapa-multicapa sin restricciones hasta un alto valor de presión relativa. En este tipo de isothermas, el espesor de la multicapa adsorbida parece aumentar sin límite cuando  $p/p_0 = 1$  <sup>5</sup>. Las isothermas Tipo II son las más adecuadas para utilizar el método BET <sup>6</sup> con precisión.
- Las isothermas Tipo III son características de sólidos no porosos o macroporosos con débil interacción adsorbato-adsorbente. En estas isothermas no hay formación de monocapa identificable (es decir no hay punto B)<sup>7</sup>. Además, otra diferencia es que la cantidad adsorbida permanece finita a la presión de saturación.
- Las isothermas de tipo IV son propias de los adsorbentes mesoporosos. En este caso, la adsorción monocapa-multicapa que inicia en las paredes del mesoporo, y que sigue el mismo camino que la primera parte de una isoterma Tipo II, es seguida por la condensación del adsorbente en el poro. Una característica típica de las isothermas de Tipo IV es una meseta de saturación final (de longitud variable). En el caso de una isoterma de tipo IVa, la condensación capilar se acompaña de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho del poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura. En adsorbentes que tienen mesoporos de menor ancho, se observan isothermas tipo IVb (completamente reversibles).
- Las isothermas Tipo V son similares a las del Tipo III en el rango  $p/p_0$  bajas, debido a las débiles interacciones adsorbato-adsorbente. Sin embargo, a una  $p/p_0$  más alta, el agrupamiento molecular es seguido por el llenado de poros. Este tipo de isothermas se observan por ejemplo en la adsorción de agua en adsorbentes microporosos y mesoporosos hidrofóbicos.
- Las isothermas tipo VI son representativas de la adsorción capa por capa en una superficie uniforme no porosa. Entre los mejores ejemplos de isothermas de Tipo VI

<sup>5</sup>  $p/p_0$  refiere a la presión relativa a la presión de saturación del gas utilizado, en este caso  $N_2$

<sup>6</sup> Brunauer-Emmett-Teller, el cual será explicado en la sección 2.1.7.2.

<sup>7</sup> El punto “B”, demarcado en la figura de esta isoterma, es el que indica la formación de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapas.

se encuentran las obtenidas con argón o criptón a baja temperatura sobre carbon black grafitizado.

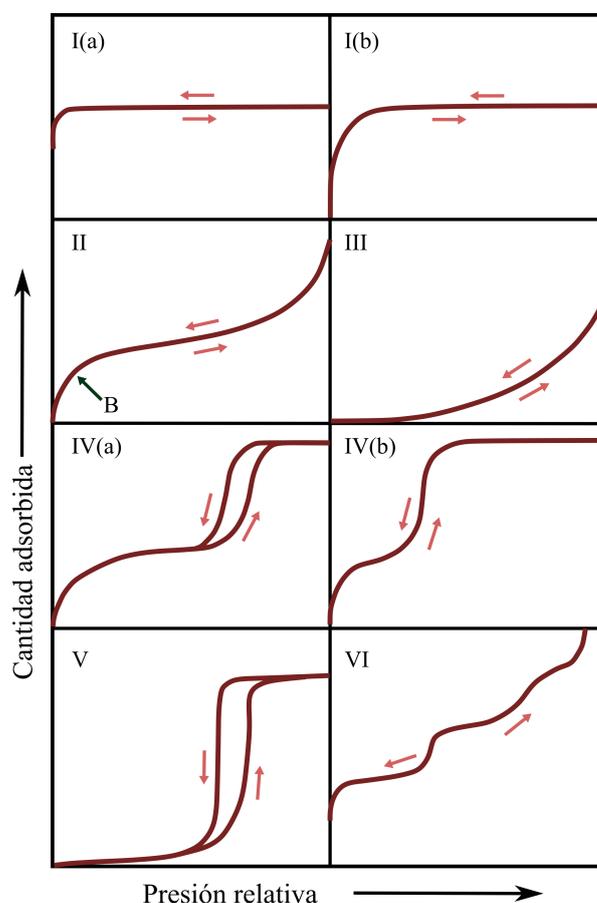


Figura 2.6: Esquema de los distintos tipos de isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (2015) [49].

A su vez algunas isothermas pueden presentar bucle de histéresis y la forma del mismo está relacionada con las características particulares de la estructura del poro y el mecanismo de adsorción subyacente. 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. La aparición de este tipo de fenómenos generalmente indica que ha tenido lugar una condensación capilar. Estos bucles de histéresis se clasifican en seis tipos, los cuales se encuentran ejemplificados en la Figura 2.7, y presentan las siguientes características:

- El bucle Tipo H1 se encuentra en materiales que exhiben una gama estrecha de mesoporos cilíndricos uniformes. Un ejemplo de estos materiales son las sílices moldeadas (p. ej., MCM-41, MCM-48, SBA-15), algunos vidrios de poro controlado y carbones mesoporosos ordenados. Sin embargo, la histéresis tipo H1 también se ha encontrado en redes de poros con presencia de cuello de botella donde el ancho del cuello es similar al ancho del tamaño de los poros (por ejemplo, carbones 3DOM)

- Los bucles de histéresis de Tipo H2 están dados por estructuras de poros más complejas (tipo "slit") en las que los efectos de red son importantes. Los bucles tipo H2(a) están caracterizados por tener una rama de desorción muy empinada, la cual se puede atribuir al bloqueo o percolación de poros cuando los cuellos de estos son estrechos. Los materiales que presentan este tipo de histéresis son, por ejemplo, geles de sílice y algunos vidrios porosos, así como algunos materiales mesoporosos ordenados (p. ej., sílices SBA-16 y KIT-5). El bucle tipo H2(b) también está asociado con el bloqueo de poros pero de mayor distribución de tamaño de los anchos del cuello.
- Los bucles Tipo H3 presentan dos características distintivas: (i) la rama de adsorción se parece a una isoterma de Tipo II (ii) el límite inferior de la rama de desorción normalmente se encuentra en la  $p/p_0$  inducida por cavitación. Los bucles de este tipo corresponden a materiales con poros no uniformes tipo *slit*, los cuales están presentes en agregados no rígidos de partículas en forma de placa (por ejemplo, ciertas arcillas), o por redes macroporosas, en las cuales los poros no están completamente llenos.
- Los bucles tipo H4 son similares a los H3, pero la rama de adsorción ahora es una combinación de los tipos I y II. Produciéndose la absorción más pronunciada a baja  $p/p_0$  (asociada con el llenado de microporos). Este tipo de bucle se encuentra en materiales con poros con geometrías tipo *slit* y cilíndricas combinadas, las cuales están presentes a menudo en cristales agregados de zeolitas, zeolitas mesoporosas y carbones micro y mesoporosos.
- El bucle tipo H5 es inusual y está asociado con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados (por ejemplo, sílices con plantilla hexagonal tapada)

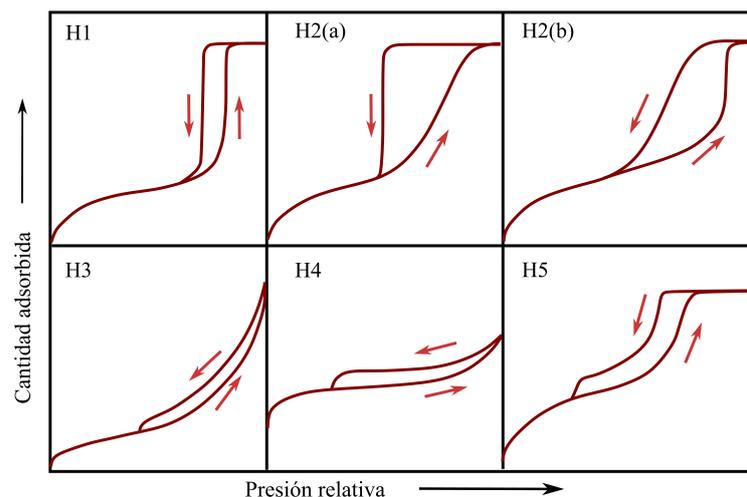


Figura 2.7: Esquema de los distintos tipos de bucles de histéresis en isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$  de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (2015) [49].

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

El método de Brunauer-Emmett-Teller es uno de los procedimientos más utilizados para evaluar el área superficial de materiales porosos [50]. Este método se basa en que las fuerzas de atracción responsables del proceso de adsorción son solo de Van der Waals, permitiendo así interpretar las isotermas de adsorción y calcular (a partir de una región de las mismas) lo que se denomina como el área superficial BET ( $S_{BET}$ ). Dicha área es la conformada por el área de microporos y mesoporos. Este método consiste en calcular el volumen de monocapa del adsorbato ( $V_m$ ) a partir del volumen de gas adsorbido ( $V_{ads}$ ) mediante un modelo que es válido para presiones relativas  $p/p_0$  entre 0,05 y 0,35 cuya expresión final está dada por la ecuación 2.7 (usualmente denominada ecuación BET):

$$\frac{p/p_0}{V_{ads}(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} p/p_0 \quad (2.7)$$

con  $C$  una constante que depende de la energía,  $p$  la presión del gas y  $p_0$  la presión de saturación a la temperatura de trabajo. De la representación lineal de  $\frac{p/p_0}{V_{ads}(1-p/p_0)}$  vs  $p/p_0$  en el rango de presiones relativas (0,05 y 0,35) se obtiene el valor de  $C$  y  $V_m$  a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la recta. Conociendo  $V_m$ , junto con el tamaño ocupado por cada molécula del gas adsorbido, se puede calcular  $S_{BET}$  mediante la ecuación 2.8:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A a_m}{v_m m_s} \quad (2.8)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $a_m$  corresponde al área efectiva ocupada por una molécula del adsorbato en la monocapa,  $v_m$  representa el volumen molar de una molécula de adsorbato y  $m_s$  es la masa del adsorbente. Los criterios de validación de la ecuación BET están dados por Rouquerol et al. [51] y son: (1) el parámetro  $C$  debe ser siempre positivo y (2) en el intervalo de  $p/p_0$  seleccionado el término  $V_{ads}(1-p/p_0)$  debe incrementar al aumentar  $p/p_0$ . Existe además otro criterio planteado por Keii et al. [52] en el cual proponen una modificación a la ecuación BET y exponen que para que el método sea válido esa ecuación debe ser no decreciente en el rango de  $p/p_0$  seleccionado.

### 2.1.7.3 Método $\alpha$ -plot

El método  $\alpha$ -plot se utiliza para calcular el volumen de microporo ( $V_{micro}$ ) y el área superficial externa ( $S_{ext}$ ) la cual coincide con el área de mesoporos en muestras mesoporosas. Para obtener estos valores, este método compara los volúmenes de adsorción medidos ( $V_{ads}$ ) con los de una isoterma de adsorción estándar de una muestra no porosa que presente la misma naturaleza química que el material analizado ( $V_{ref}$ ). La isoterma estándar se representa como  $\alpha$  vs  $p/p_0$  como se muestra en la ecuación 2.9:

$$\alpha = \frac{V_{ref} [(p/p_0)_{ads}]}{V_{ref} (0,4)} \quad (2.9)$$

siendo  $V_{ref} [(p/p_0)_{ads}]$  los valores que toma la isoterma de referencia para cada presión relativa  $(p/p_0)_{ads}$  asociada a los volúmenes adsorbidos en la isoterma medida. De este modo, los valores de  $\alpha$  son las cantidades adsorbidas del material de referencia normalizadas por el volumen adsorbido a una presión relativa de  $p/p_0 = 0,4$  (es decir por  $V_{ref}(0,4)$ ). Utilizando esto se obtienen los valores de  $\alpha$  para cada valor de  $p/p_0$  medido en el material cuya porosidad se desea conocer y se grafica la curva del volumen adsorbido por material analizado  $V_{ads}$  vs  $\alpha$ . Si no existieran microporos, esta curva pasaría por el origen del sistema de coordenadas. Por lo tanto, para un material microporoso la ordenada al origen de la sección lineal de la curva (la cual se encuentra en el rango entre el punto B y 0,35 de  $p/p_0$ ) se corresponde con el volumen de microporo ( $V_{micro}$ ) y su pendiente es una medida de la superficie externa del material ( $S_{ext}$ ) [53].

Cabe destacar que una vez obtenidas las áreas superficiales externas y BET, el área de microporos ( $S_{micro}$ ) puede calcularse fácilmente mediante la resta de las anteriores ( $S_{micro} = S_{BET} - S_{ext}$ ).

#### 2.1.7.4 Regla de Gurvich

Esta regla sirve para determinar el volumen total de los poros presentes en el material ( $V_{Tp}$ ) mediante la medición del máximo volumen de gas adsorbido. Para obtener  $V_{Tp}$  se asume que la densidad del nitrógeno saturado en los poros es igual a su densidad en estado líquido. De esta forma, el volumen total de poro se calcula según la ecuación 2.10:

$$V_{Tp} = \frac{n_{N_2}^{ads,sat}}{\rho_{N_2}^{liq}} \quad (2.10)$$

donde  $n_{N_2}^{ads,sat}$  es la cantidad específica máxima de nitrógeno adsorbido (g de  $N_2$ / g de material medido) y  $\rho_{N_2}^{liq}$  es la densidad del nitrógeno en estado líquido [54].

#### 2.1.7.5 Distribución de tamaño de poro

La distribución de tamaño de poro (DTP) relaciona el volumen adsorbido (en realidad su derivada) con el tamaño de poro. Para determinar esta distribución existen diferentes métodos, aplicables a distintos rangos de tamaños de poros. En los últimos años los que han tomado fuerza son aquellos que aplican métodos microscópicos basados en simulaciones moleculares, ya que proporcionan un enfoque más confiable para el análisis del tamaño de poro [49]. Entre ellos se encuentra el método basado en la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT). Este método, puede describir la configuración de la fase adsorbida a nivel molecular y capturar los detalles esenciales del mecanismo subyacente para el llenado de microporos, la condensación de poros y la histéresis [55]. Por lo tanto, el DFT permite una determinación precisa de la distribución del tamaño de los poros en el rango completo de microporos y mesoporos, lo cual es importante sobre todo para el análisis de materiales porosos jerárquicos.

La determinación de la DTP a partir de isotermas de fisisorción experimental se basa en el cálculo de Kernel DFT. Los Kernel son un conjunto de isotermas teóricas ( $N(p/p_0, W)$ )

calculadas para un par adsorbato/adsorbente particular, en poros de diferentes diámetros ( $W$ ) y para una forma de poro dada. El cálculo de la función de distribución del tamaño de poro  $f(W)$  se basa en la solución de la ecuación "GAI" (isoterma de adsorción general) 2.11. Dicha ecuación correlaciona la isoterma de adsorción experimental  $N(p/p_0)$  con las isotermas de adsorción o desorción teóricas  $N(p/p_0, W)$ .

$$N(p/p_0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N(p/p_0, W) f(W) \cdot dW \quad (2.11)$$

Existen distintos modelos que permiten la obtención de los Kernel. En la actualidad el más utilizado para el análisis de carbones porosos es el "Quenched Solid Density Functional Theory" (QSDFT) ya que tiene en cuenta cualitativamente los efectos de heterogeneidad superficial. En QSDFT el material se modela utilizando una distribución de átomos y la heterogeneidad de la superficie se caracteriza por un solo parámetro de rugosidad que representa el ancho característico de las ondulaciones de la superficie a nivel molecular [56].

Las propiedades texturales de los diferentes materiales empleados en el presente trabajo, se han obtenido a partir de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K realizadas en un equipo Micromeritics ASAP 2000 perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LaMARB) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba.

## 2.2 CELDAS Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La electroquímica es la rama de la Química dedicada al estudio de reacciones en donde se produce una conversión entre energía química y energía eléctrica. Dichas reacciones se conocen como reacciones de reducción-oxidación (redox) y son de particular interés aquellas que se dan en la interfase de un electrodo y un electrolito. Las mismas pueden ser espontáneas y liberar energía en forma de electricidad, o bien, se puede utilizar energía externa para inducir una reacción no espontánea.

En la presente sección se detallan los distintos componentes de una celda electroquímica así como el equipamiento y los procedimientos necesarios para su ensamblaje. Asimismo, se describen las técnicas utilizadas para la caracterización del comportamiento electroquímico de dichas celdas.

### 2.2.1 Celdas Electroquímicas

Las celdas electroquímicas utilizadas en esta tesis fueron del tipo botón 2032, las cuales se ilustran en la Figura 2.8. En la configuración mencionada, la celda cuenta con dos electrodos: el de trabajo (que es aquel cuyas propiedades se desean estudiar) y el contra-electrodo (utilizado también como electrodo de referencia). Los electrodos (ánodo y cátodo) se encuentran adheridos sobre un colector de corriente para facilitar el contacto eléctrico. El

material de estos colectores de corriente varía de acuerdo al tipo de electrodo. En este trabajo, se utilizaron colectores de corriente de cobre cuando se buscaba estudiar el comportamiento del ánodo y de aluminio cuando el electrodo de trabajo era el cátodo.

Estos componentes se encontraban, a su vez, inmersos en un electrolito y aislados eléctricamente mediante un separador. Tanto los electrodos como el electrolito y separador variaron de acuerdo al sistema a estudiar por lo que la características específicas de cada uno serán desarrolladas en cada capítulo. Por otra parte, la celda también cuenta con dos espaciadores y un resorte, los cuales sirven para asegurar el contacto eléctrico y dar estabilidad estructural. Finalmente, los últimos componentes son las tapas que se ensamblan una dentro de la otra brindando un sellado hermético a los materiales interiores.

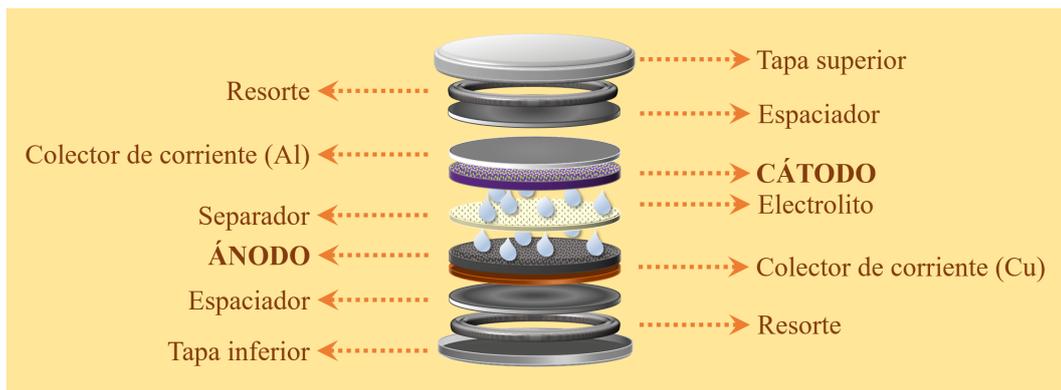


Figura 2.8: Esquema de los distintos componentes de una celda tipo botón.

### 2.2.2 Preparación de electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo fueron preparados mediante el método de “*Dr. Blade*”. Esta técnica consiste en aplicar una capa de pasta de electrodo (usualmente denominada “pintura”) sobre una lámina delgada, la cual desempeñará el rol de colector de corriente. Este depósito se realiza utilizando una cuchilla que permite regular el espesor de la capa aplicada. La Figura 2.9 muestra un ejemplo de la implementación de este método.

La pintura depositada se sintetiza mezclando, generalmente en un molino de bolas, los materiales activos que se desean estudiar junto con:

- aglutinante: sirve para aumentar la resistencia mecánica del electrodo de trabajo. Entre los aglutinantes más utilizados en el área (y empleados en este trabajo) se encuentran la carboximetilcelulosa (CMC) y el Fluoruro de Polivinilideno (PVDF).
- aditivo conductor: este material está formado por pequeñas partículas conductoras, las cuales se adicionan a la pintura para asegurar el contacto eléctrico entre los materiales del electrodo. El más común de estos aditivos, y el utilizado en esta tesis, es el *Carbón Súper P*.
- solvente: se utiliza para dar a la pintura una consistencia líquida que permita su aplicación sobre el colector de corriente. Los solventes utilizados en este trabajo fueron: agua, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) y N-metil-2pirrolidona (NMP). Una cuestión a

remarcar es que el solvente adecuado para cada sistema depende del aglutinante utilizado.

Luego del mezclado de estos elementos, la pintura resultante es aplicada sobre el colector de corriente, secada en estufa y cortada en discos del tamaño adecuado para el sistema particular. En este trabajo se utilizaron electrodos de 12 mm de diámetro.

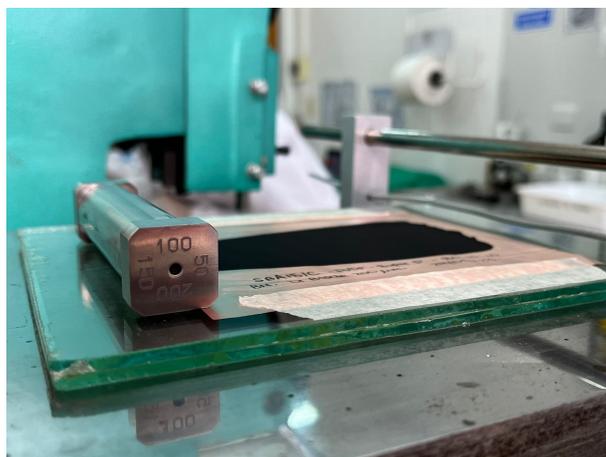


Figura 2.9: Fotografía de una pintura obtenida mediante el método de *Dr. Blade*. En ella puede observarse una lámina colectora de corriente de cobre sobre la cual ha sido aplicada la pasta de electrodo utilizando una cuchilla de de distintos espesores ( $50\ \mu\text{m}$ ,  $100\ \mu\text{m}$ ,  $150\ \mu\text{m}$  y  $200\ \mu\text{m}$ ).

### 2.2.3 Ensamblado de celdas

El ensamblado de las celdas electroquímicas utilizadas en este trabajo se realizó en una caja de guantes de atmósfera controlada. El uso obligatorio de atmósfera controlada en este proceso se debe a la alta reactividad del litio, el cual se oxida rápidamente en presencia de oxígeno y agua, lo que puede desencadenar reacciones exotérmicas altamente inflamables. Por esto, este metal debe manipularse en una atmósfera inerte como ser la de argón.



Figura 2.10: Fotografía de la caja de atmósfera controlada (GloveBox Vacuum Technology Inc. Modelo Super 1220/750/900) perteneciente al Laboratorio de Energías Sustentables, FAMAFA, UNC.

La caja de guantes utilizada durante el desarrollo de este trabajo se muestra en la Figura 2.10 y es de marca GloveBox MBraun VTI perteneciente al Laboratorio de Energías Sustentables (LaES) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba. Dicha caja se encuentra herméticamente aislada y cuenta con sistemas de monitoreo, circulación y filtrado que mantiene los niveles de agua y oxígeno por debajo de 1 ppm. A su vez presenta una presión superior a la atmosférica para minimizar las posibilidades de filtrado de aire desde el exterior, siendo el gas que la llena argón ultrapuro.

Para evitar el ingreso de humedad u otros contaminantes, previo a introducir cualquier material (o equipamiento) se requiere que el mismo sea secado en horno a vacío durante 12 h. Luego de esto, el material que desea ingresarse debe pasar por un proceso de vacío y llenado de argón en la precámara de la caja de guantes. Para el caso de materiales porosos, estudiados en esta tesis, este proceso debe ser respetado estrictamente, ya que sus poros suelen retener humedad cuando no se encuentran en atmósfera inerte (lo que aumenta el riesgo de contaminación).

Dado que toda manipulación de litio metálico y ciertas sales de litio se debe realizar en atmósfera inerte, tanto la preparación del electrolito como el ensamblado de las celdas electroquímicas se realizaron dentro de la caja de guantes. Dichas celdas fueron cerradas herméticamente para que pudieran luego ser extraídas (sde la caja de guantes) y caracterizadas. Para tal fin se utilizó un *crimper* (marca MTI, Modelo MSK-160D) ubicado dentro de la caja, en el cual fueron selladas las celdas botón.

#### 2.2.4 Técnicas electroquímicas

Para evaluar las propiedades de los distintos componentes de interés dentro de la batería se emplearon diferentes técnicas electroquímicas. A continuación se detallan los métodos electroquímicos utilizados:

##### 2.2.4.1 Ciclado Galvanostático y Rate Capability

El ciclado galvanostático, también conocido como cronopotenciometría, es un método en el cual se hace circular una corriente constante a través de una celda, mientras se registran los valores del potencial eléctrico. Una vez que se alcanza un valor específico de potencial o después de cierto tiempo transcurrido, se invierte el signo de la corriente (manteniendo su magnitud<sup>8</sup>) y se vuelven a medir los valores del potencial hasta alcanzar un potencial de corte determinado o después de un tiempo establecido. Esto es lo que se denomina un ciclo. Al repetir este procedimiento realizamos lo que se llama un ciclado galvanostático o ciclos de carga/descarga (también litiación/delitiación) los cuales se ilustran en la 2.11. Los detalles específicos de los procesos que en estos ciclos ocurren, para cada sistema dado, fueron mencionados en el capítulo 1.

---

<sup>8</sup> Esto no es un requisito indispensable para esta técnica. Pero en los estudios llevados a cabo en esta tesis los ciclados se realizaron de esta manera.

La forma de los perfiles de ciclado (potencial en función del tiempo o la capacidad) depende del sistema estudiado. En estos gráficos se espera observar regiones en donde el voltaje no varía, es decir zonas en las cuales se produce un aumento sostenido de capacidad, las cuales se denominan "plateaus". Los plateaus se producen cuando el material activo toma o libera carga a un potencial constante, indicando que a ese valor de potencial esta teniendo lugar una reacción rédox.

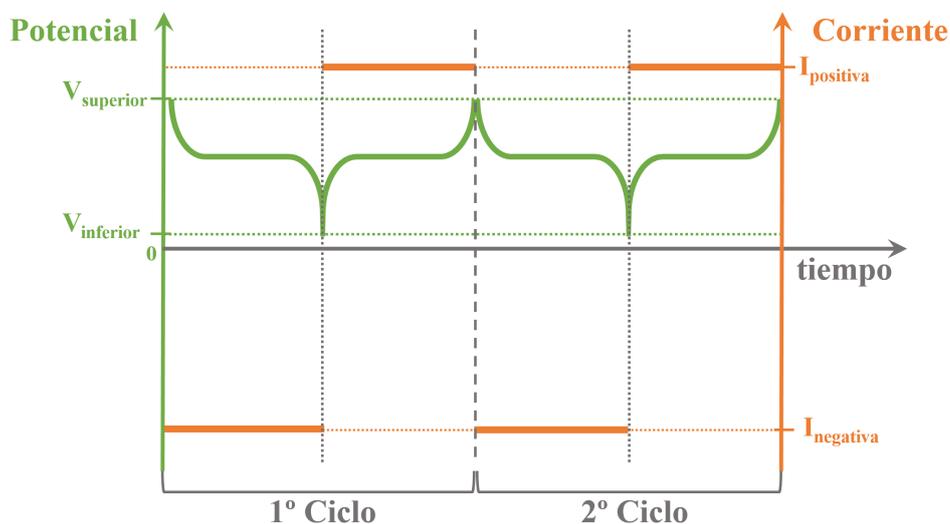


Figura 2.11: Esquema del proceso de carga/descarga galvanostático en el cual la corriente juega el papel de señal de excitación (señal naranaja, escala derecha) registrándose la respuesta en potencial (señal verde, escala izquierda) de la misma en función del tiempo (escala gris, horizontal).

En el caso de los ciclados galvanostáticos en los cuales la inversión en el signo de la corriente está determinada por el valor del potencial, es posible calcular el valor de la capacidad específica  $C_e$  del material activo estudiado (definida en la Sección 1.3). Este cálculo se lleva a cabo utilizando el tiempo de litiación/delitiación ( $t$ ) medido, es decir el tiempo que tarda la celda en alcanzar el potencial de corte. La determinación de la carga eléctrica involucrada en las reacciones redox ( $Q_{max}$ ), se realiza multiplicando  $t$  por la corriente constante ( $i$ ), que estuvo siendo aplicada en el sistema durante ese tiempo. Por lo que el valor de  $C_e$  se determina mediante las ecuaciones 2.12:

$$C_e = \frac{Q_{max}}{m} = \frac{i \cdot t}{m} \quad (2.12)$$

Donde  $m$  es la masa del material activo en el electrodo de trabajo. Por otra parte utilizando los valores obtenidos para  $C_e$  en la carga y descarga, también puede calcularse la eficiencia Coulombica ( $EF_C$ ) para cada ciclo. Esta última, como se explicó en la Sección 1.3, viene dada por la ecuación 1.5. Analizando la variación de  $C_e$  y  $EF_C$  en función del número de ciclo, puede obtenerse información respecto a la reversibilidad y estabilidad de los sistemas estudiados.

Al realizar una cronopotenciometría es habitual expresar la corriente en unidades de "[C]". Esta unidad se define de la siguiente manera: "n C" es la corriente necesaria para

descargar (o cargar) la batería en  $1/n$  horas. Por ejemplo, las cantidades  $0,2 C$ ,  $0,5 C$ ,  $1 C$  y  $2 C$  corresponderían a una descarga (o carga) completa en  $5 h$ ,  $2 h$ ,  $1 h$  y  $0,5 h$ , respectivamente. Para calcular los valores de corriente correspondientes a  $n C$  se utiliza la capacidad teórica del material activo ( $C_{e(teórica)}$ ) y la masa del mismo ( $m$ ), como se muestra en la ecuación 2.13.

$$i = C_{e(teórica)} \cdot m \cdot n \quad (2.13)$$

Para las baterías de Ion-Li y Li-S estudiadas en este trabajo se ha utilizado como capacidad teórica de referencia las del grafito ( $372 \text{ mAh/g}$ ) y el azufre ( $1675 \text{ mAh/g}$ ), respectivamente.

Si durante un ciclado de carga/descarga, luego de un determinado número de ciclos se cambia el módulo de la corriente, entonces, esta medida será lo que se denomina una "Rate Capability" (CR o C-Rate). Al modificar la corriente se cambia la velocidad a la que el sistema recibe o entrega la carga eléctrica. Al aumentar dicha velocidad algunos procesos electroquímicos quedan impedidos cinéticamente debido a que no tienen tiempo suficiente para reaccionar dando como resultado una disminución en la capacidad. Es por esto, que esta técnica es de interés, ya que permite cuantificar estas pérdidas en la capacidad para distintos valores de corriente. Este tipo de estudio también sirve para averiguar "los valores límites de corriente" ( $i_{max}$ ), es decir, el máximo valor de  $i$  en el cual el sistema sigue funcionando. Por otra parte, esta técnica también posibilita la evaluación de la reversibilidad del sistema. Un sistema se considera reversible cuando su capacidad regresa a los mismos valores después de haber aumentado la corriente y luego regresado a la corriente inicial.

Los equipos utilizados para implementar estas técnicas en este trabajo fueron potenciostatos/galvanostatos de las siguientes marcas y modelos: Arbin Instruments (Modelo BT 2043), Autolab MetroOhm (Modelo PGSTAT320N), Biologic Science Instrument (Modelo BCS-810). Todos los equipos anteriormente mencionados pertenecen al Laboratorio de Energías Sustentables (LaES) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba.

#### 2.2.4.2 Voltametría cíclica y $dQ/dV$

La voltametría cíclica (VC), o voltamperometría, es una técnica usualmente utilizada para investigar reacciones de reducción y oxidación. Esta técnica consiste en aplicar un potencial que varía de forma constante en el tiempo a la vez que se registra la correspondiente respuesta en corriente. Una vez alcanzado un valor de potencial de corte, el signo de la velocidad con la que varía el potencial se invierte hasta llegar a otro potencial de corte determinado. Esto constituye un ciclo (Figura 2.12), el cual se repite tantas veces como se desee.

La respuesta en corriente registrada formará picos (máximos o mínimos de acuerdo al sentido de barrido) en los valores de potencial en los cuales se producen las reacciones de reducción u oxidación. Las características de dicha respuesta dependen de la velocidad

de la transferencia de electrones, la reactividad química de las especies electroactivas y la velocidad de barrido de potencial [57]. Por lo que, variando estas magnitudes es posible realizar diferentes tipos de estudios basados en la voltametría cíclica, lo que hace de esta técnica una herramienta versátil para el análisis de procesos electroquímicos.

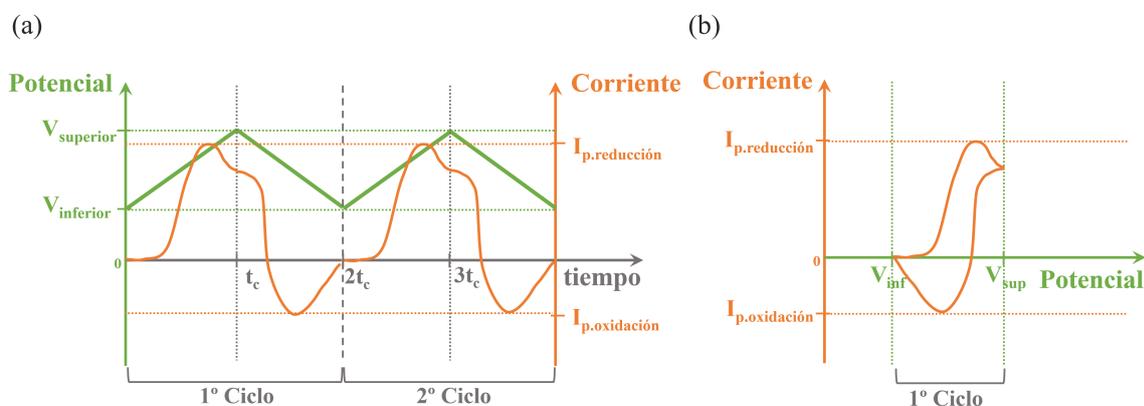


Figura 2.12: Esquema representativo de las mediciones de voltametría cíclica. (a) Se presenta la señal de excitación, es decir el potencial (señal verde, escala izquierda), y su respuesta en corriente (señal naranja, escala derecha) en función del tiempo (escala gris, horizontal). (b) Representación usual de un voltagrama en donde se muestra la respuesta en corriente en función del potencial aplicado.

Otra forma de obtener parte de la información brindada por la voltamperometría, es a través de la derivada de la carga en función del potencial ( $dQ/dV$ ) en los procesos de ciclo galvanostático. Es decir, los valores de  $dQ/dV$  se obtienen de derivar la carga medida ( $Q = i.t$ ) para cada punto de potencial en una cronopotenciometría. Al trazar la curva de  $dQ/dV$  en función del potencial, se pueden identificar diferentes regiones correspondientes a reacciones electroquímicas específicas, como la intercalación/desintercalación de iones en los electrodos o las reacciones de oxidación y reducción. Este estudio cuenta con la ventaja de utilizar datos ya medidos mediante otra técnica. En particular, en este trabajo, este procesamiento de datos fue utilizado para determinar a qué potenciales ocurren las distintas reacciones redox y con ellos identificar las distintas especies químicas electroactivas, presentes en los electrodos de trabajo.

Los equipos utilizados para obtener las voltametrías cíclicas fueron potenciostatos/galvanostatos de las siguientes marcas y modelos: Arbin Instruments (Modelo BT 2043), Autolab MetroOhm (Modelo PGSTAT320N), Biologic Science Instrument (Modelo BCS-810) y Gamby Instruments (Modelo Interface 1000). Todos los equipos anteriormente mencionados pertenecen al Laboratorio de Energías Sustentables (LaES) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba. Los resultados de  $dQ/dV$  se obtuvieron procesando los datos obtenidos utilizando los equipos mencionados anteriormente.

## 2.3 PROCEDIMIENTOS COMPUTACIONALES

Los cálculos computacionales constituyen una herramienta poderosa para el modelado de distintos sistemas, permitiendo predecir, validar o contrastar y dar explicación a resultados experimentales. A partir de simulaciones se puede realizar un análisis en profundidad sobre los procesos que tienen lugar en los sistemas modelados. De esta manera es posible estudiar propiedades tales como: su configuración de equilibrio, su distribución de densidad electrónica, la energía necesaria para la formación de enlaces, etc. A continuación se describen las bases del método computacional utilizado para los estudios que se desarrollaron en esta tesis.

### 2.3.1 Teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT)

La teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT, por sus siglas en inglés, *density functional theory*) permite, mediante el uso de distintos funcionales empleados en un método iterativo, dar una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger de un sistema de átomos multielectrónicos interactuantes [58]. Es decir, el DFT posibilita el estudio de la densidad electrónica, así como la forma en la que esta afecta a otras propiedades de sistemas grandes ( $10 \sim 1000$  átomos) que se encuentren en su estado fundamental.

Este método se fundamenta principalmente en los siguientes teoremas y aproximaciones:

- Aproximación de Born-Oppenheimer [59]: La misma es una aproximación a la ecuación de Schrödinger de un sistema de átomos multielectrónicos interactuantes, que permite separar el comportamiento nuclear y electrónico. Propone que, al ser los electrones entre  $10^3$ - $10^5$  veces más livianos y rápidos que los núcleos, se puede considerar a estos últimos como fijos y solo resolver el sistema de los electrones. Es decir, propone utilizar  $\psi_T = \psi_{electrones} \times \psi_{núcleos}$ , donde  $\psi$  es la solución de la ecuación de onda de cada sistema particular (núcleos o electrones).
- Teorema I (Hohenberg-Kohn)[60]: Prueba que la densidad electrónica del estado fundamental determina unívocamente el potencial y por lo tanto, todas las propiedades del sistema, incluyendo la función de onda de muchos cuerpos. Dicha densidad electrónica es representada como  $n(\mathbf{r})$ , donde  $\mathbf{r}$  es el vector tridimensional que indica la posición de los electrones.
- Teorema II (Hohenberg-Kohn) [60]: Demuestra que la densidad electrónica correcta del estado fundamental  $n(\mathbf{r})$  minimiza la energía en comparación con cualquier  $n'(\mathbf{r})$  de prueba. Esto sugiere que la densidad electrónica del sistema se puede inferir iterativamente partiendo de una estimación inicial.
- Aproximación de la interacción entre electrones (Kohn y Sham)[61]: Es una modificación de las ecuaciones fundamentales. En ella se propone resolver el hamiltoniano

para un sistema con electrones no interactuantes y aproximar esta interacción mediante un único funcional de “correlaciones e intercambio”. El problema se traslada, entonces, a la correcta descripción de dicho funcional el cual puede ser aproximado mediante distintos métodos.

- Pseudopotenciales: es una aproximación que permite reducir el número de variables mediante la consideración de los electrones internos junto con los núcleos (como una única entidad efectiva). Por lo tanto, los pseudopotenciales permiten tener en cuenta únicamente a los electrones más externos de cada átomo.
- Celda unidad: esta representación, si bien no es necesaria para todos los cálculos de DFT, resulta conveniente cuando se trabaja con sistemas sólidos. Sin embargo, solo puede ser utilizada en el caso de materiales cristalinos debido a las simetrías que presentan. En estos sistemas la estructura total puede ser representada mediante celdas unidades de pocos átomos repetidas periódicamente.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, la información necesaria para poder realizar un cálculo de DFT incluye: las coordenadas y el tipo de los átomos que se encuentran dentro de la celda unidad, los parámetros estructurales de la misma, los pseudopotenciales implementados para cada tipo de átomo, el funcional de correlación e intercambio utilizado y los parámetros y algoritmos empleados para la convergencia iterativa. El resultado del cálculo consta de las coordenadas espaciales de los átomos y la densidad electrónica de los mismos. También se obtiene la energía total del sistema y la estructura electrónica de bandas.

Hoy en día existen numerosos códigos computacionales, gratuitos o bajo licencia, que permiten realizar con gran eficiencia los cálculos de DFT. Uno de ellos es el “*Quantum Espresso*” (QE), un algoritmo de código abierto que permite realizar: cálculos del estado fundamental, optimización estructural, dinámica molecular, superficies de energía potencial, cálculos de electroquímica, entre otras. Debido a su gran cantidad de prestaciones y a que es uno de los códigos de mayor uso en el área, es que se decidió utilizar QE para desarrollar las simulaciones computacionales en la presente tesis. Dichas simulaciones fueron corridas en distintos clusters de la Universidad Nacional de Córdoba: “Verseo” perteneciente al Departamento de Química Teórica y Computacional (DQTC) de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) y “Eulogia” del Centro de Computación de Alto Desempeño (CCAD), de la Universidad Nacional de Córdoba.

## UTILIZACIÓN DE BIOCARBONES PARA BATERÍAS DE ION-LI Y LI-S

---

### 3.1 INTRODUCCIÓN: BIOCARBONES ¿QUÉ SON Y CUÁLES SON SUS VENTAJAS?

Como se mencionó en el Capítulo 1, uno de los principales atractivos de las baterías de litio es su versatilidad, ya que cubren una amplia gama de aplicaciones que requieren diferentes cantidades de vatios-hora. Sin embargo, desarrollar baterías de litio que puedan hacer frente a las necesidades energéticas fluctuantes de la sociedad es un desafío formidable, especialmente desde la perspectiva de los materiales necesarios para su fabricación. Recientemente, ha comenzado a ponerse atención en que los materiales y procesos involucrados en la producción de las baterías no solo cumplan con las cifras clásicas de mérito (energía y potencia específicas, vida útil, costo y seguridad), sino que también sean más **sostenibles**. Entendiendo al término “sostenibilidad”, en el sentido que proponen Larcher y Tarascon [8] como: un desarrollo tecnológico o científico que satisface las necesidades de la sociedad actual, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras. Es por esto que en la actualidad se está dando importancia a cuestiones como: la abundancia relativa de los materiales, el costo energético de la fabricación, la huella de carbono<sup>1</sup>, así como la posibilidad que brindan estos materiales y procesos de reciclar o dar un segundo uso a dichas baterías.

Entre los materiales más utilizados en la producción de baterías de litio se encuentran los carbones grafiticos, los cuales se emplean tanto en el ánodo de baterías de Ion-Li como en el cátodo de las de Li-S (entre otras). Los carbones grafiticos comercializados en la actualidad suelen ser de dos tipos: sintéticos o naturales [28]. Los primeros son aquellos que provienen de un proceso de grafitización a altas temperaturas ( $T^{\circ} > 2800^{\circ}\text{C}$ ) de derivados del petróleo, como ser el “Coque”. Mientras que los grafitos naturales se originan a partir de depósitos de materia orgánica sometidos a una combinación de altas temperaturas y presiones, durante un largo período. Estos últimos, son extraídos mediante procesos mineros, para ser posteriormente refinados por medio de tratamientos con ácidos fuertes. Tanto los grafitos sintéticos como los naturales, involucran procesos que no son amigables con el medio ambiente y utilizan como fuente recursos no renovables. Es por esto que se encuentran en estudio distintas alternativas para reemplazarlos por otros que sean más sostenibles. Una de estas alternativas es la de utilizar biocarbonos (BC). Estos

---

<sup>1</sup> y demás elementos contaminantes que se generan durante el proceso de producción.

son carbones provenientes de diversas fuentes de biomasa, las cuales son sometidas a un proceso de pirólisis a baja temperatura (por lo general  $T^{\circ} < 1000^{\circ}C$ ).

La biomasa existe en forma de macromoléculas biológicas o compuestos de carbohidratos en células vegetales o animales. Estos materiales están dotados de diversas microestructuras, composiciones complejas y abundantes grupos funcionales [62]. Dichas propiedades fisicoquímicas únicas ofrecen la oportunidad de usar una plantilla natural para orientar la fabricación de materiales de carbono con las funcionalidades y estructuras deseadas. Más aún, la principal ventaja de los biocarbones radica en la sostenibilidad de los mismos, ya que la biomasa es un recurso abundante, renovable, globalmente distribuido y de bajo costo. Asimismo, los procesos de producción involucrados suelen ser más simples e implican un costo energético mucho menor que el de los grafitos sintéticos o naturales. Esto hace que los biocarbones sean compatibles y competitivos para ser aplicados en baterías de litio.

### 3.1.1 Biocarbones sintetizados con residuos de la industria cervecera

Una de las grandes ventajas que presentan los biocarbones consiste en que pueden utilizar como fuente de biomasa recursos provenientes de desechos industriales, permitiendo su revalorización y reutilización. Tal es el caso de los BCs sintetizados con residuos de la industria cervecera (BSG, por sus siglas en inglés “*Brewing Spent Grains*”). Este desecho se produce durante el filtrado posterior al proceso de maceración. En la maceración, la malta<sup>2</sup> es mezclada con agua, a diferentes tiempos y temperaturas, con el objeto de convertir el almidón en azúcares fermentables. Luego de esta etapa sigue el filtrado en el cual se separa el mosto líquido (que es lo que posteriormente será la cerveza) de los restos sólidos (BSG) [63].



Figura 3.1: Esquema del impacto de la producción de electrodos a partir de BSG.

El BSG es un desperdicio significativo que representa casi el 85 % de todos los subproductos de la elaboración de cerveza [64]. Se producen 20 kg de BSG húmedo por cada 100 litros de cerveza elaborada, lo que significa una generación global anual de  $3 \times 10^7$  toneladas de este desecho [65]. Por lo tanto, el BSG es un biorresiduo que se produce en

<sup>2</sup> Se denomina malta al cereal que ha germinado y ha sido posteriormente secado.

gran volumen, se encuentra fácilmente disponible (ya que su producción está localizada en los puntos de fabricación cervecera) y es de bajo costo. Asimismo, al ser este un material lignocelulósico (contenido de lignina  $\sim 28\%$ ) compuesto por una matriz de polisacáridos de celulosa y hemicelulosa, es un bioresiduo acorde para la producción de biocarbones (Figura 3.1) [66].

En este marco, se decidió sintetizar, mediante diferentes métodos, biocarbones a partir de los desechos provenientes de la industria cervecera. Asimismo se estudiaron y evaluaron las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de estos materiales para analizar su aplicabilidad como ánodos en baterías de Ion-Li (Sección 3.2) y cátodos en baterías de Li-S (Sección 3.3). En el presente capítulo se muestran los resultados y el análisis desarrollado para cada uno de estos casos.

## 3.2 BIOCARBONES SINTETIZADOS CON RESIDUOS DE LA INDUSTRIA CERVECERA APLICABLES, EN BATERÍAS DE ION-LI

### 3.2.1 Introducción: Ánodos de "Hard Carbon" con óxido de silicio

Los ánodos de carbono comenzaron a comercializarse en baterías de Ion-Li (LIB) hace aproximadamente 30 años y siguen siendo hasta el día de hoy uno de los electrodos más usados en las baterías comerciales. Sin embargo, como se vio en la Sección 1.4.1, su capacidad específica (372 mAh/g) resulta insuficiente para las aplicaciones futuras que se esperan para estos sistemas [29].

Para aumentar este valor, se han sintetizado e investigado varios tipos de carbones desordenados con diferentes morfologías, entre los que se encuentran los "Hard Carbons" (HC), que exhiben capacidades cercanas a los 800 mAh/g. Esto se debe a que los mecanismos de almacenamiento de litio en estos materiales son, además de la intercalación, la adsorción (unión de  $\text{Li}^+$  en defectos, bordes, grupos funcionales y heteroátomos) y el llenado de poros (los  $\text{Li}^+$  se agrupan dentro de poros de  $d_p < 2$  nm) [67]. Otra ventaja de los HC, es que requieren procesos de síntesis simples basados en el calentamiento de un precursor rico en carbono (ya sea de origen natural o sintético) a bajas temperaturas en una atmósfera inerte [68].

Pueden realizarse mejoras adicionales en la densidad de energía mediante la adición de pequeños porcentajes de otros materiales al ánodo. Una de las opciones más atractivas para esto es la mezcla de carbono con silicio o  $\text{SiO}_x$  ya que el silicio presenta una elevada capacidad teórica de 3579 mAh/g [28, 69]. Sin embargo, la adición de Si está relacionada con varios desafíos que limitan el ciclo de vida de la batería debido a los grandes cambios de volumen que este material experimenta durante la litación (de hasta 300%) [70]. Es por esto que el  $\text{SiO}_x$  se adiciona en pequeñas cantidades (de hasta  $\sim 8\%$ ) y se encuentra en estudio para mejorar su funcionamiento.

Una de las formas de combinar estas dos estrategias para aumentar la capacidad de las LIB es la de utilizar biocarbones (amorfos, HC) que, a su vez, provengan de materiales que son fuente de silicio. Por ejemplo, existen numerosos trabajos en los cuales se utilizan

mezclas de SiO<sub>2</sub>/carbono provenientes de plantas de arroz como ánodo de baterías de Ion-Li [71-73]. Estas combinaciones permiten, además de aumentar la capacidad, disminuir los efectos del cambio de volumen del Si gracias a la estructura intrínsecamente porosa y amorfa de los biocarbones, lo que podría aumentar la ciclabilidad de estas baterías.

Otra cuestión a tener en cuenta es que, hasta la fecha, no se han reportado estudios relacionados con la implementación como ánodo de Ion-Li de mezclas de SiO<sub>2</sub>/carbono provenientes de BSG. Teniendo en cuenta los excelentes resultados obtenidos para los biocarbones de arroz (perteneciente a la misma familia de plantas de la cebada: Poaceae), es que se decidió abordar estos estudios. En las siguientes secciones se muestran los resultados y análisis de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a los biocarbones resultantes, así como, las caracterizaciones electroquímicas de su aplicación en baterías de Ion-Litio.

### 3.2.2 Métodos de síntesis

Los BSG fueron lavados con agua destilada y secados en un horno a 80 °C en vacío durante toda una noche. Una vez el material estuvo seco, fue molido para obtener granos más pequeños, y calcinado en un horno tubular (GSL-1700X-S-60UL) en atmósfera de argón a 400 °C durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El material obtenido se nombró como BBC\_400 y se utilizó como base para sinterizar el segundo biocarbón. Para esto, BBC\_400 fue pirolizado nuevamente durante 2 h a 700 °C utilizando una rampa de calentamiento de 3 °C/min en atmósfera de Ar. El biocarbón resultante fue nombrado BBC\_400-700. Los biocarbones obtenidos mediante ambos procesos de pirólisis, así como el material de partida (BSG), se muestran en la figura 3.2



Figura 3.2: Fotografía de BSG y los biocarbones obtenidos en los distintos procesos de pirólisis.

### 3.2.3 Fabricación de electrodos y ensamblado de celda

Las muestras BBC\_400 y BBC\_400-700 fueron utilizadas como material activo del ánodo en celdas de Ion-Li. Para esto, se mezcló durante 5 minutos en un molino de bolas cada biocarbón junto con carboximetilcelulosa (CMC) y carbón conductor (Super P Timcal), en una proporción 80:10:10. En la muestra BBC\_400 se utilizó como solvente agua ultrapura, las celdas armadas con estos electrodos se denotaron como BBC\_400. Por otra parte, para la muestra BBC\_400-700 se usaron dos solventes diferentes: i) agua ultrapura (nombradas

como BBC\_400-700) y ii) ácido fosfórico 0,1 M ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) pH=2, ajustado con hidróxido de potasio (señaladas como BBC\_400-700\_acid ).

Las mezclas anteriores se colocaron nuevamente en el molino durante 20 min a 600 rpm, hasta formar una pintura. Posteriormente, estas pinturas se extendieron sobre una lámina de cobre (previamente lijado) utilizando el método de *Dr. Blade*. Se aseguró que el espesor de la capa depositada fuera de 50  $\mu\text{m}$  y se procedió a secarlas a 80 °C durante 2 h. A continuación, se cortaron discos de 12 mm de diámetro que fueron insertados en una caja de guantes <sup>3</sup>. Estos electrodos fueron utilizados como ánodos en semi-celdas tipo botón con Li metálico como contra-electrodo, lana de vidrio (Whatman GF/F) como separador y hexafluorofosfato de litio 1M ( $\text{LiPF}_6$ ) disuelto en una mezcla 1:1 (v:v) de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC) como electrolito.

El rendimiento electroquímico de las celdas ensambladas se evaluó mediante mediciones de carga/descarga galvanostática. Estas medidas fueron realizadas a tasas C variables (tomando la capacidad nominal del grafito= 372 mAh/g), midiendo el primer ciclo a una corriente de 0,1C y los siguientes a 0,2 C o 0,5 C. Las cronopotenciometrías fueron tomadas en un rango potencial de 1,500 V-0,001 V. A partir de los datos obtenidos mediante esta técnica, se realizaron análisis de  $dQ/dV$ .

#### 3.2.4 Resultados y Análisis: Caracterizaciones fisicoquímicas

La morfología de los biocarbones obtenidos fue estudiada mediante microscopía de barrido electrónico. La figura 3.3 muestra las micrografías obtenidas para cada material en distintas magnificaciones. Puede observarse que ambos materiales presentan estructuras similares de placas compuestas por arreglos tubulares con un diámetro  $d_p = (14 \pm 5) \mu\text{m}$ , propios del producto de la pirólisis de biomasa compuesta por tallos o granos u hojas de distintos vegetales [69, 74, 75]. En las imágenes también puede advertirse la presencia de pequeñas partículas esféricas (de diámetro:  $d_e = (9 \pm 1) \mu\text{m}$ ) las cuales se encuentran en una de las caras de las láminas (cara superior en 3.3a, 3.3b, 3.3d y 3.3e; e inferior en 3.3c y 3.3f) <sup>4</sup>. Cabe aclarar que la muestra BBC\_400 tuvo que ser metalizada para disminuir los efectos de acumulación de carga en la superficie y así poder tomar imágenes de calidad. Esto indica que dicha muestra es menos conductora que BBC\_400-700 (para la cual no fue necesario recubrimiento alguno).

Para estudiar la composición química de los materiales carbonosos y de las partículas, se realizaron análisis mediante mapeos de EPMA. En la figura 3.4 se muestran las micrografías con sus respectivos mapas elementales para BBC\_400 y BBC\_400-700. Analizando estas imágenes se puede deducir que las partículas están compuestas de  $\text{SiO}_x$  y que en el caso de BBC\_400 se encuentran inmersas bajo una pequeña capa de carbono y oxígeno, mientras que en BBC\_400-700 están expuestas sobre la superficie de las láminas.

<sup>3</sup> Antes de ingresar los electrodos a la caja de guantes, se les realizó el protocolo de secado correspondiente, explicado en el Capítulo 2.

<sup>4</sup> Para obtener los valores de  $d_p$  y  $d_e$  se realizó un procesamiento de las imágenes SEM mediante el software *Imaje J*.

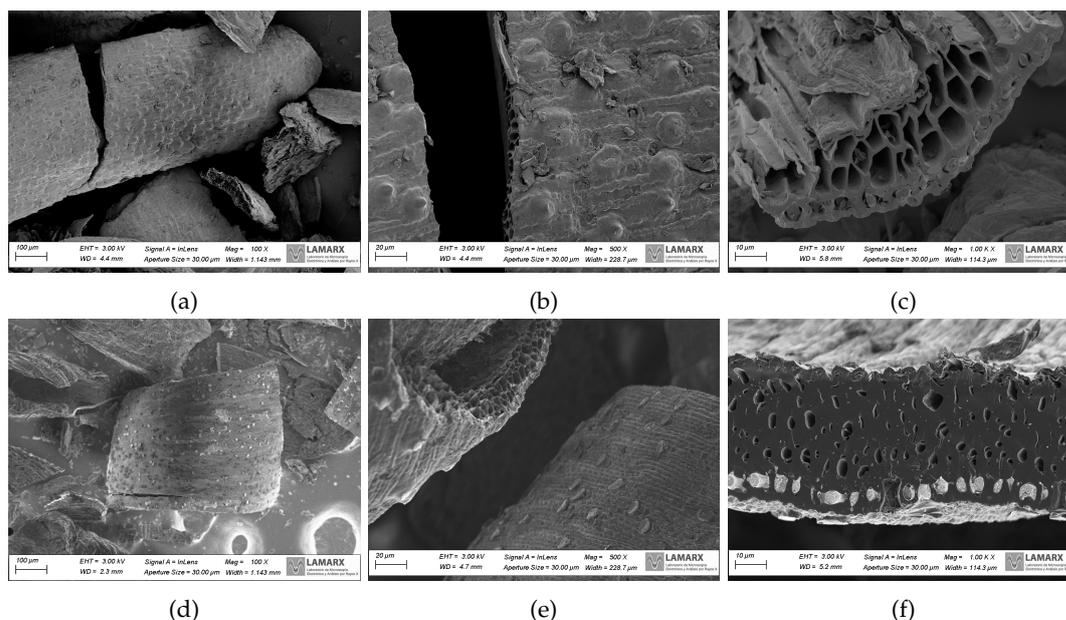


Figura 3.3: Micrografías SEM de los dos biocarbones sintetizados con BSG tomadas a baja, media y alta magnificación. Figuras (a)-(c) BBC\_400, (d)-(f) BBC\_400-700.

Los BBC también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman cuyos resultados se muestran en las figuras 3.5a y 3.5b respectivamente. El difractograma obtenido muestra dos picos anchos a  $\sim 24^\circ$  ( $23,5^\circ$  para BBC\_400 y  $23,9^\circ$  para BBC\_400-700) y  $\sim 43^\circ$  ( $42,5^\circ$  para BBC\_400 y  $43,7^\circ$  para BBC\_400-700), asociados con la difracción de los planos (002) y (100) del grafito, respectivamente [72]. La amplitud de las señales indica que los carbones obtenidos tienen un alto grado de desorden. Otra cuestión a remarcar es que la muestra BBC\_400-700 presenta picos más intensos que BBC\_400, lo que indica que esta última es menos grafitica. Esto es de esperarse, ya que a mayor temperatura de pirólisis se produce un ordenamiento en la apilación de los anillos aromáticos y un aumento en la eliminación de átomos de hidrógeno. Conociendo la posición de los picos, se calculó la distancia interplanar  $d_{002}$  empleando la ley de Bragg (ecuación 2.3) obteniendo los valores de 0,377 nm y 0,372 nm para BBC\_400 y BBC\_400-700, respectivamente. Una cuestión a remarcar es que ambas distancias son mayores que la que corresponde al grafito (0,334 nm), observándose una ligera disminución en el valor de  $d_{002}$  en la muestra pirolizada a mayor temperatura (lo que también sostiene el hecho de que ésta muestra es más grafitica).

Por otra parte, en los espectros Raman se observan tres picos a  $1320\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las bandas: D asociada a los defectos estructurales, G y 2D correspondientes a materiales grafiticos [76]. Es sabido que los anchos de los picos, así como la relación  $I_D/I_G$  (relación de intensidad Raman) es una medida del grado de desorden de la estructura. Analizando los valores de  $I_D/I_G$  obtenidos para cada material se puede decir que ambos presentan una estructura con un bajo grado de grafitización y alto nivel de defectos/desorden en la red de carbono. Por otra parte, el valor  $I_D/I_G$  más alto de BBC\_400-700, a pesar de tener una temperatura de pirólisis mayor, se debe a un fenómeno específico. Al aumentar la temperatura durante la grafitización de la muestra, se generan

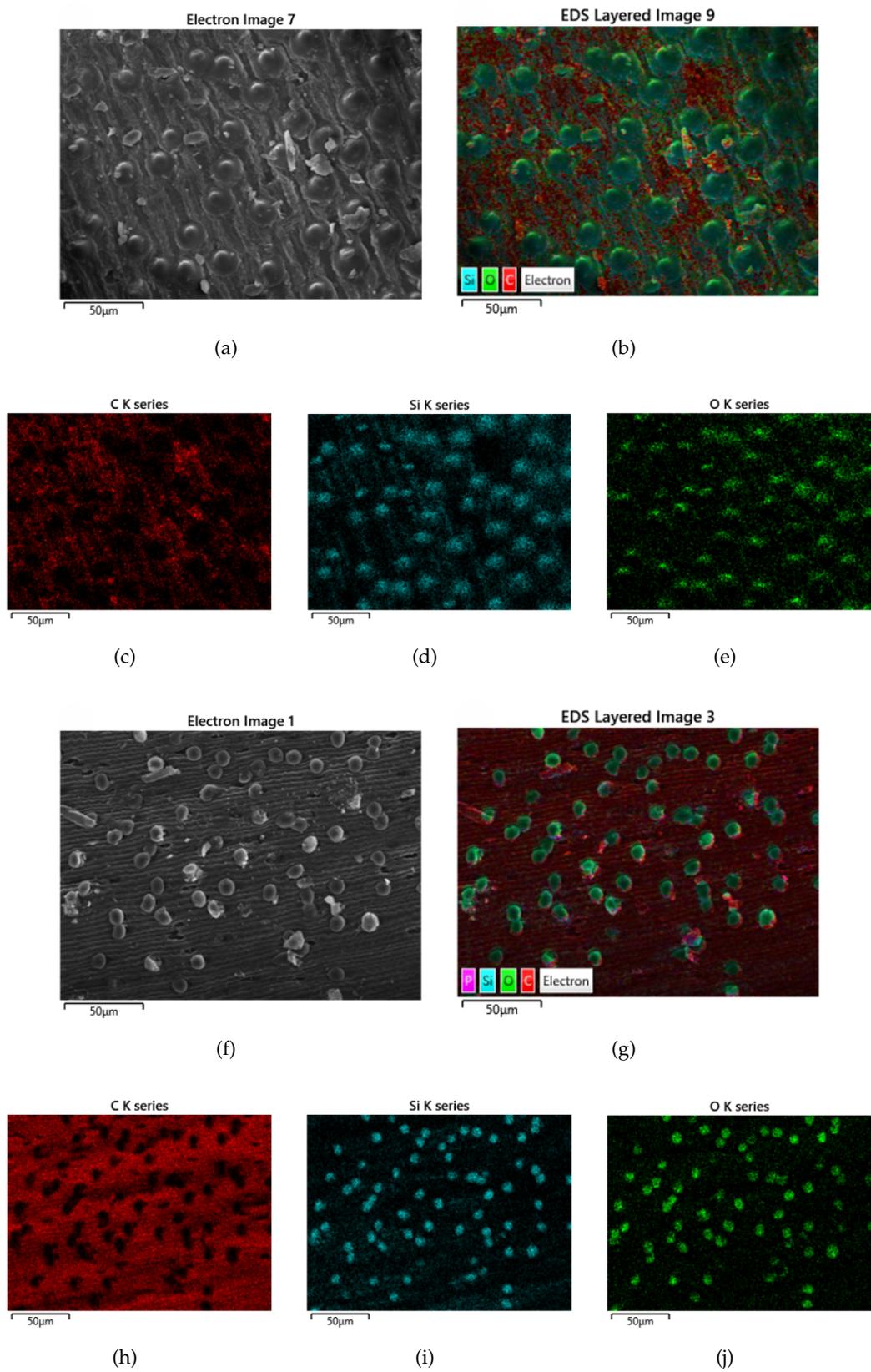


Figura 3.4: Análisis EPMA de (a)-(e) BBC\_400 y (f)-(j) BBC\_400-700. a) y f) micrografías, b) y g) mapeo de elementos superpuestos, c) y h) mapa de carbono, d) e i) mapa de silicio, e) y j) mapa de oxígeno.

una mayor cantidad de defectos (poros) debido al consumo de celulosa y hemicelulosa en el material. Esto a su vez produce un aumento en la intensidad del pico D [77]. Asimismo, debe notarse que BBC\_400 a pesar de presentar un  $I_D/I_G$  menor, exhibe al mismo tiempo un espectro más ruidoso y con un fondo más elevado, lo que indicaría que esta muestra es más amorfa que BBC\_400-700.

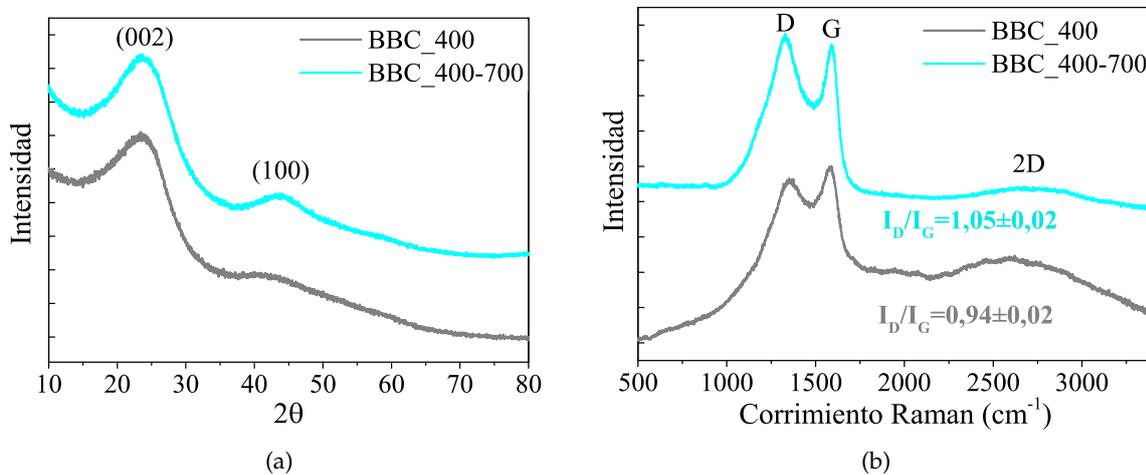


Figura 3.5: Caracterizaciones de los materiales BBC mediante (a) difracción de rayos-X y (b) espectrometría Raman.

Para conocer más acerca de la composición química de las muestras y analizar en profundidad el carácter de los grupos funcionales del carbono y la naturaleza del  $\text{SiO}_x$ , se realizaron distintas caracterizaciones mediante espectroscopía de fotoelectrones (XPS) las cuales se exhiben en la figura 3.6. Analizando la Figura 3.6a se puede decir que ambas muestras contienen los mismos elementos y estos son: C, O, N y Si.

En los espectros de alta resolución del C 1s (3.6b y 3.6c) se observa un pico principal ubicado en 284,4 eV atribuido a los átomos de carbono con orbitales híbridos tipo  $\text{sp}^2$ , lo que indica que las muestras de BBC presentan cierto grado de grafitización después del tratamiento, siendo este mayor en la muestra BBC\_400-700. El resto de los picos desconvolucionados ubicados en 285,2 eV, 286,3 eV, 287,7 eV y 289,3 eV, corresponden a C  $\text{sp}^3$ /C-OH, C-O, C=O y COOH, respectivamente [78]. Por otra parte, los espectros de Si 2p (3.6d y 3.6e) presentan dos picos, ambos relacionados con  $\text{SiO}_2$ . En este último caso puede observarse que los picos de la muestra BBC\_400 se encuentran ligeramente corridos hacia la izquierda, esto puede deberse al apantallamiento producido por la capa de carbono que recubre las esferas de sílice en este material.

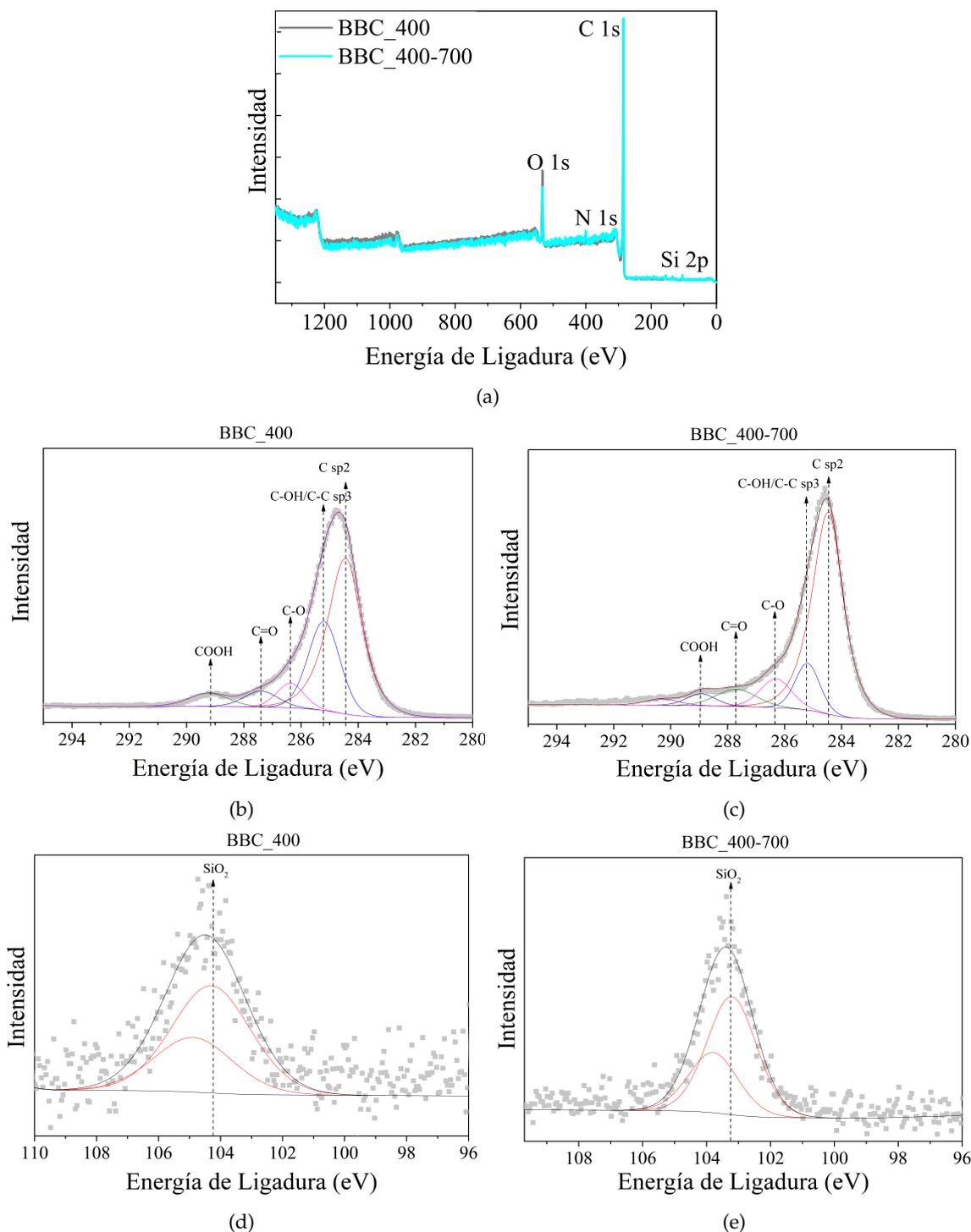


Figura 3.6: Caracterizaciones de los BBC mediante XPS. (a) espectros de estudio. (b) y (c) espectros de alta resolución de C 1s de BBC.400 y BBC.400-700, respectivamente. (d) y (e) espectros de alta resolución de Si de BBC.400 y BBC.400-700, respectivamente.

La proporción de C y Si en las muestras de BBC se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS). Los resultados muestran al C y al Si como los elementos más abundantes con composiciones atómicas de 92,8% y 7,2% en la muestra BBC.400 y de 92,2% y 7,8% para BBC.400-700, respectivamente. El contenido de silicio en los BBC se

atribuye principalmente a los “fitolitos” que se conforman por el silicio que las plantas absorben del suelo [79].

### 3.2.5 Resultados y Análisis: Caracterizaciones electroquímicas

Los electrodos sintetizados en primer lugar fueron BBC\_400 y BBC\_400-700 (es decir, los de solvente acuoso). El desempeño electroquímico de los mismos fue evaluado mediante ciclados galvanostáticos. En ellos, el primer ciclo se llevó a cabo a una corriente de 0,1 C para favorecer una formación estable de la interfaz sólido-electrolito (SEI), mientras que los ciclos restantes tuvieron lugar a una velocidad de 0,2 C. En las figuras 3.7a y 3.7b se muestran los perfiles del 5° ciclo de las celdas y la capacidad específica en función del número de ciclos, respectivamente. Del análisis de 3.7a se puede deducir que los procesos que tienen lugar en las dos celdas son similares, con dos mesetas correspondientes a la litiación-delitiación del SiO<sub>2</sub> y a la inserción-desinserción de Li<sup>+</sup> en las estructuras porosas del carbono. Por otra parte, también se observa que las capacidades de descarga son de 1527 mAh/g y 1195 mAh/g para BBC\_400 y BBC\_400-700, respectivamente. Como puede verse, si bien ambas son muy superiores a la C<sub>e</sub> del grafito (372 mAh/g), la capacidad del electrodo pirolizado a mayor temperatura es notoriamente inferior a la del otro BBC. Asimismo, la figura 3.7b muestra que mientras que en el electrodo BBC\_400-700 la capacidad decae abruptamente después de 15 ciclos, en el preparado solo a 400 °C la capacidad se mantiene por encima de los 1000 mAh/g durante 30 ciclos y luego decae con una pendiente menos pronunciada.

Analizando estos resultados junto con los obtenidos en las caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales, se dedujo que lo que podría estar ocurriendo era que: al ser BBC\_400 menos grafitica que BBC\_400-700, tolera mejor los cambios de volumen producidos durante la litiación/delitiación del silicio. Sin embargo, dado que la conductividad eléctrica del BBC\_400-700 era más elevada, se decidió estudiar otras opciones para mejorar su rendimiento. Fue por esto que se preparó otra pintura utilizando BBC\_400-700 como material activo y solvente ácido (BBC\_400-700\_acid) en lugar de acuoso. Los resultados de estas celdas se muestran en las figuras 3.7a y 3.7b. En ellas se puede apreciar que, si bien los procesos electroquímicos son los mismos que en las anteriores, BBC\_400-700\_acid presenta una capacidad más elevada (1966 mAh/g en el 5° ciclo) y una estabilidad de ciclado superior a BBC\_400-700. Estos resultados concuerdan con los expuestos en trabajos anteriores, donde se muestra que las pinturas preparadas con un valor de pH ácido, presentan una mayor resistencia mecánica [80, 81].

Adicionalmente, se realizó un análisis a partir de la derivada dQ/dV del 5° ciclo de la celda BBC\_400-700\_acid, cuyo gráfico se muestra en la figura 3.7c. En ella se pueden distinguir dos picos principales en la región catódica, ubicados uno a 0,43 V y el otro en 0,15 V. El primer pico está asociado a la litiación de SiO<sub>2</sub> [82]. Mientras que el segundo podría estar asociado tanto a la litiación de Si (formado a partir de SiO<sub>2</sub>), como a la inserción de Li<sup>+</sup> en estructuras porosas de carbono [83-86].

Los resultados observados en las figuras 3.7 concuerdan con estudios previos, donde los autores confirman que el uso de biocarbones es responsable de la alta capacidad específica de las celdas. Esto podría deberse a que los mismos actúan como reservorio de litio, favoreciendo las rutas de transporte y mejorando la difusión de  $\text{Li}^+$  y la penetración del electrolito [87-90]. Sin embargo, la interacción del litio con los grupos funcionales oxigenados del BBC (detectados mediante XPS) podría ser otra razón que explique esta elevada capacidad.

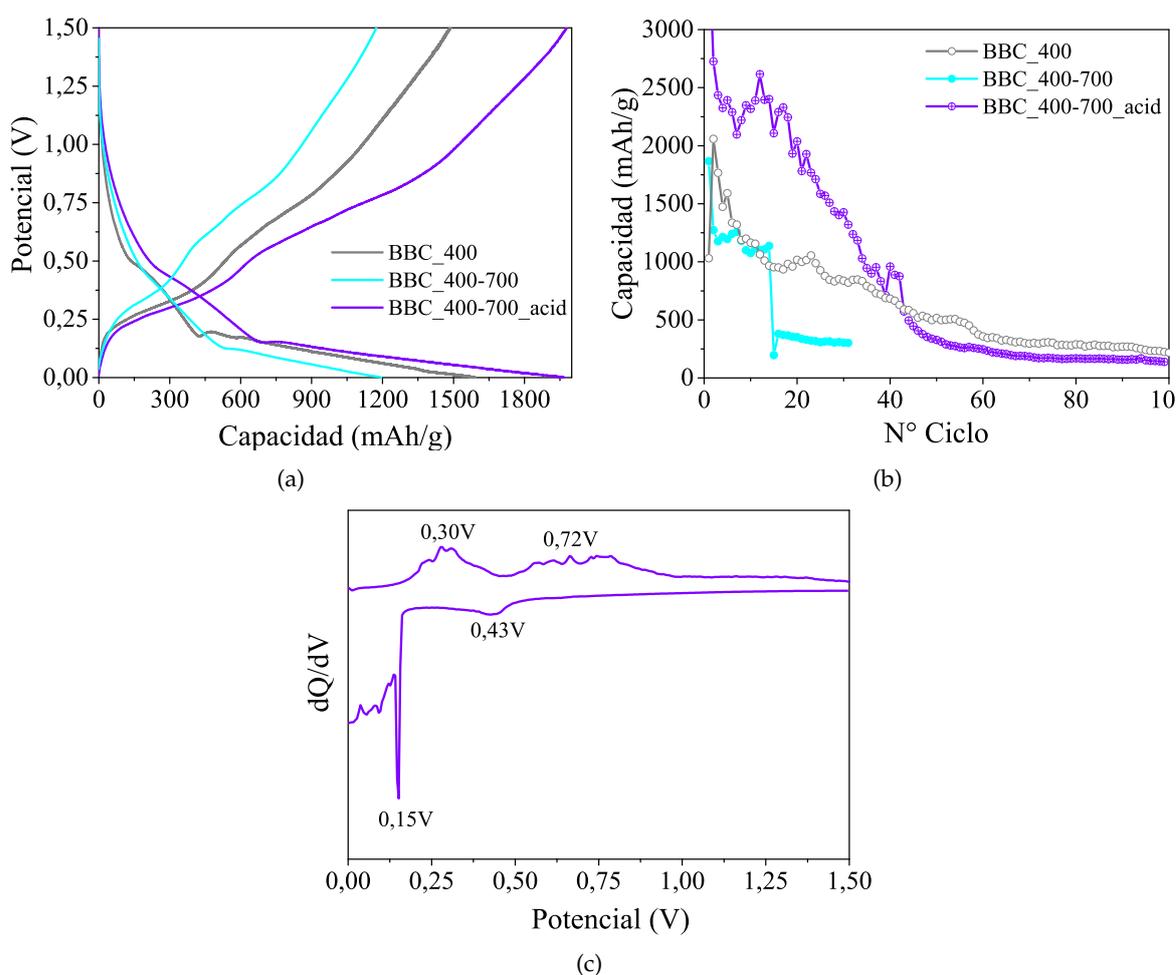


Figura 3.7: Caracterizaciones electroquímicas de los electrodos ciclados a 0,2 C: BBC\_400, BBC\_400-700 y BBC\_400-700\_acid. (a) Perfiles de carga y descarga del 5° ciclo, (b) Capacidad en función del número de ciclo. (c) Gráfico  $dQ/dV$  del 5° ciclo de BBC\_400-700\_acid.

A pesar de la optimización en la preparación de la pintura, puede observarse en 3.7b que la capacidad del electrodo BBC\_400-700\_acid continúa decayendo rápidamente luego de 20 ciclos. Este comportamiento podría estar relacionado con el deterioro y pasivación del contraelectrodo de litio metálico debido a la alta capacidad de los ánodos [91]. Para resolver este problema, se preparó una nueva celda que fue ciclada hasta el ciclo 30 y desconectada. Posteriormente, la celda fue desarmada en atmósfera de Ar, donde se corroboró que el electrodo BBC se encontraba en buen estado. A continuación, fue re-ensamblada utilizando un nuevo contraelectrodo de Li metálico (el electrolito también fue renovado) y ciclada nuevamente a 0,2 C. El resultado de dicha medición se muestra en la figura 3.8a, en

donde puede verse que la estabilidad en la capacidad es notablemente superior respecto a la celda presentada en 3.7b. Luego de 130 ciclos se renovó nuevamente el contraelectrodo volviendo a producir un aumento en la capacidad específica de 447 mAh/g a 966 mAh/g a 0,2C. Esto verifica que la disminución pronunciada en la capacidad a partir del ciclo 20 corresponde a un agotamiento del litio metálico y no un problema en el electrodo de trabajo. Todo lo expuesto anteriormente sostiene el hecho de que BBC es un material anódico con gran capacidad y buena ciclabilidad lo que lo convierte en un sistema prometedor para baterías de Ion-Li.

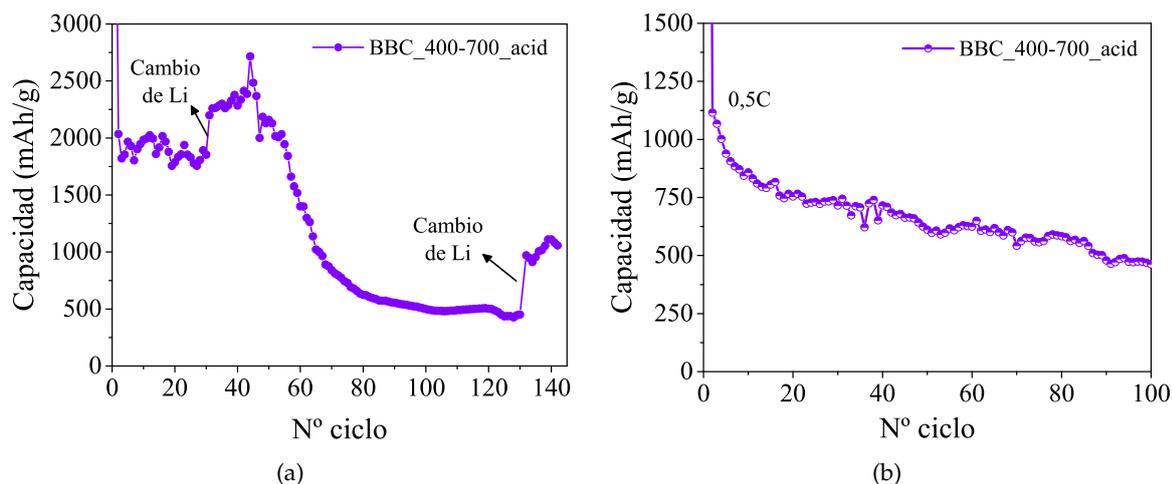


Figura 3.8: Capacidad en función del número de ciclo de celdas con electrodos BBC\_400-700.acid cicladas a: (a) 0,2C con dos intercambios de Li (luego del ciclo 30 y 130), (b) 0,5C.

Asimismo, se evaluó el comportamiento de los electrodos BBC\_400-700.acid a velocidades de corriente más altas (0,5 C) para examinar el rendimiento de estos ánodos en aplicaciones con mayor requerimiento de potencia. La ciclabilidad de dicha celda se muestra en la figura 3.8b. En ella podemos observar que, como es de esperarse, las capacidades disminuyen respecto a los electrodos ciclados a 0,2 C. Sin embargo, es interesante resaltar que al ser las capacidades específicas más bajas, no es necesario realizar la renovación del contraelectrodo de litio para que no se produzca el decaimiento con el ciclado. Los electrodos de BBC\_400-700.acid (a 0,5 C) mostraron capacidades superiores a 700 mAh/g en los primeros 20 ciclos y una capacidad reversible de 466 mAh/g luego de 100 ciclos, lo cual sigue considerándose como un desempeño muy bueno para este tipo de baterías. Otra cuestión a remarcar es que, a pesar de ser menores que las capacidades mostradas en la Figura 3.8a, siguen siendo significativamente superiores a las del grafito.

### 3.2.6 Conclusiones parciales biocarbones para ánodos de Ion-Li

En conclusión, se logró sintetizar un material activo para ánodos de baterías de Ion-Li a partir del desecho de la industria cervecera. El proceso de síntesis empleado es sencillo y respetuoso con el medio ambiente ya que solo se utilizan dos etapas de pirólisis a baja temperatura (<1000 °C), sin ningún tratamiento químico que genere residuos extra. Otro hecho a resaltar es que el agente aglutinante utilizado para la fabricación de los electrodos

fue CMC, un ligante de origen vegetal que es soluble en medios acuosos. Esto también reduce la contaminación generada en comparación a otros materiales que involucran medios orgánicos para preparar electrodos.

El material activo obtenido compuesto principalmente de carbono con pequeños porcentajes de óxido de silicio presentó capacidades específicas muy elevadas de 1527,55 mAh/g, 1195,39 mAh/g y 1966,98 mAh/g durante el 5° ciclo para BBC\_400, BBC\_400-700 y BBC\_400-700\_acid, respectivamente. Demostrando que aunque la cantidad de óxido de silicio es pequeña en relación con el carbono, este tiene una gran influencia en la performance de la celda. Debido a las altas capacidades del material, el litio metálico utilizado como contraelectrodo se agotó rápidamente provocando una disminución en la capacidad de la celda. Sin embargo, se demostró que renovando el electrodo de Li, el ánodo de BBC recupera y mantiene la capacidad, lo que verifica que el material tiene buena estabilidad, manteniendo incluso un valor de 466 mAh/g luego de 100 ciclos a 0,5 C.

### 3.3 BIOCARBONES ACTIVADOS SINTETIZADOS CON RESIDUOS DE LA INDUSTRIA CERVECERA, APLICABLES A BATERÍAS DE LI-S

#### 3.3.1 Introducción: Cátodos de carbones porosos en baterías de Li-S

Los carbones porosos son utilizados en un variado abanico de aplicaciones debido a su elevada área superficial, gran volumen de poro y excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. En especial, han llamado la atención debido a las posibles soluciones que conllevan para la actual crisis climática y energética, a causa de su utilidad en, por ejemplo, el almacenamiento de hidrógeno [92], celdas solares [93], el tratamiento de aguas contaminadas [94], la absorción de dióxido de carbono [95], los electrodos de baterías de litio [96], entre otras. En particular, en las baterías de Li-S es usual utilizar como cátodo materiales carbonosos impregnados con azufre ya que esto aumenta la conductividad eléctrica del electrodo. No obstante existen otros beneficios en este tipo de sistemas, los cuales están relacionados con la presencia de poros en el material, por ejemplo, los poros resultan de gran ayuda para la difusión y transporte de  $\text{Li}^+$  [96], así como para la carga, dispersión y retención de azufre en el cátodo [97]. Además, la estructura porosa disminuye los efectos del cambio de volumen durante los procesos de carga y descarga. Por otra parte, algunos de los beneficios que los carbones porosos proporcionan a este tipo de baterías dependen del diámetro de sus poros ( $d_p$ ), a continuación se lista la clasificación e impactos positivos de los poros [98]:

- Microporos ( $d_p < 2$  nm): facilitan la inmovilización de azufre y polisulfuros de litio debido a sus tamaños reducidos y, por lo tanto, restringen el efecto “shuttle” logrando una mayor estabilidad en el ciclado.
- Mesoporos ( $2 \text{ nm} \leq d_p \leq 50$  nm): ayudan a retener el azufre y sus especies reducidas. Además, proporcionan volúmenes de poro razonables para una alta carga de azufre

y un buen transporte de iones, lo que mejora la respuesta de la batería durante el ciclado a corrientes elevadas.

- Macroporos ( $50 \text{ nm} < d_p$ ): permiten una rápida entrada y difusión del electrolito, lo que puede mejorar la cinética de transporte de iones. A su vez, el gran espacio volumétrico disponible permite una elevada carga de azufre.

Por lo tanto, el estudio de materiales carbonosos porosos, y por ende de los procesos de síntesis de dichos poros, son de gran interés para evaluar su implementación como cátodos en baterías de Li-S. Entre las formas más efectivas para la síntesis de carbones porosos se encuentra la activación con hidróxido de potasio (KOH) [99, 100]. Sin embargo, obtener las condiciones óptimas del proceso de activación, para la generación de poros, no es una tarea fácil debido a las numerosas variables y procedimientos involucrados. Menos aún, si se tiene en cuenta el gran abanico de posibilidades que ofrece la bibliografía (incluso tratándose de una misma fuente de biomasa) [74, 101-106].

Considerando lo mencionado anteriormente, en este trabajo se decidió de realizar un estudio sistemático, variando los parámetros más influyentes en el proceso de activación con KOH. El objetivo de esto fue optimizar el área superficial del carbón activado obtenido. Este trabajo se realizó para biocarbones sintetizados con el residuo proveniente de la industria cervecera. Además del análisis de estructuras porosas, se llevó a cabo una caracterización fisicoquímica detallada de los biocarbones resultantes y un ensayo de su aplicación en baterías de litio-azufre. En las siguientes secciones se presenta un marco teórico que abarca las características clave del proceso de activación con KOH. Estas características fueron estudiadas para seleccionar los parámetros y condiciones más apropiados para investigar dicho proceso. Además, se describen los métodos de síntesis utilizados, así como los resultados y el análisis de las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas de los biocarbones obtenidos.

### 3.3.2 Marco teórico: Proceso de activación con hidróxido de potasio

Existen distintas maneras de sintetizar carbones porosos, las cuales se resumen en la figura 3.9. Una de las formas de obtenerlos es mediante la impregnación de matrices porosas, como sílicas o zeolitas, que luego son removidas [107, 108]. Otra manera es a través de procesos denominados “activación” en los cuales se desarrollan poros en materiales carbonosos ya existentes. Este proceso de activación puede ser mediado por un agente biológico (por ejemplo un microorganismo que consume parte del material generando poros a su paso) [109], un proceso físico (como ser la calcinación del material en una atmósfera reductora) [110], o una reacción química (en la cual el material carbonoso es mezclado con un agente químico activante, por ejemplo,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ) [99]. Este último proceso, a su vez puede ser de distintos tipos entre los cuales se destaca, debido a su alta efectividad, la activación básica con hidróxido de potasio [100].

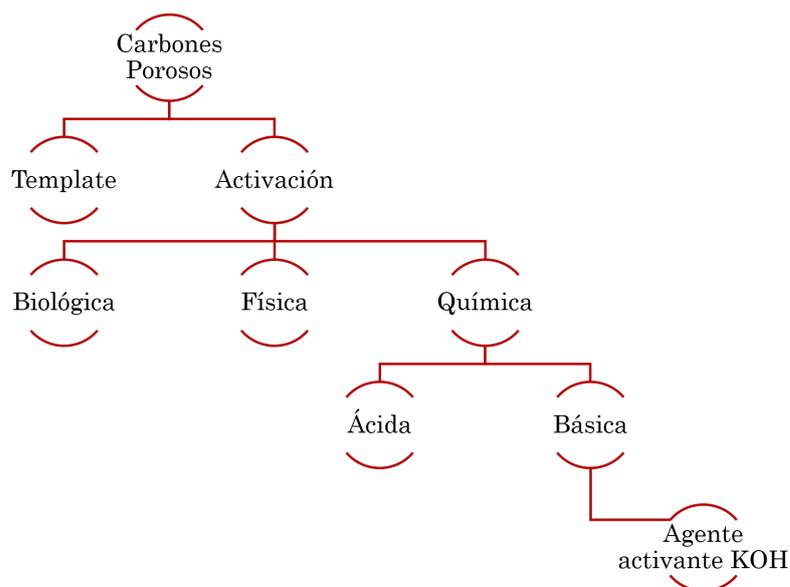
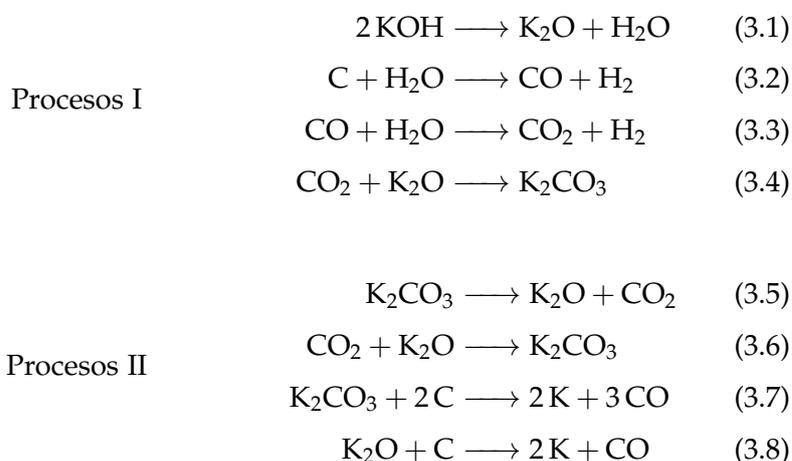


Figura 3.9: Esquema de las diferentes formas que existen en la actualidad para sintetizar carbones porosos.

Los mecanismos de activación mediante KOH son complejos debido a la multiplicidad de variables que pueden afectar tanto los parámetros experimentales como la reactividad de los precursores [111]. Sin embargo, numerosos autores coinciden en que las principales reacciones (esquematizadas en la figura 3.10) son las siguientes [111-113]:



Es decir, mientras la mezcla de KOH y biomasa es calcinada a temperaturas cercanas a los 700 °C, tienen lugar las reacciones (3.1-3.4), lo que resulta en la generación de H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O. Las reacciones subsiguientes (3.5-3.8) comienzan a ocurrir a temperaturas de pirólisis más altas (cercanas a los 800 °C). En ellas los K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O resultantes se transforman en potasio metálico (K) y elementos gaseosos (CO y CO<sub>2</sub>). A estas elevadas temperaturas de pirólisis, los gases liberados como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O actúan como agentes co-activantes promoviendo la formación de poros mediante procesos de activación física.

Asimismo, las partículas de potasio metálico producidas *in situ* penetran la matriz carbonosa. Esto promueve que, tras la remoción del K, sean generados más poros[112, 113].

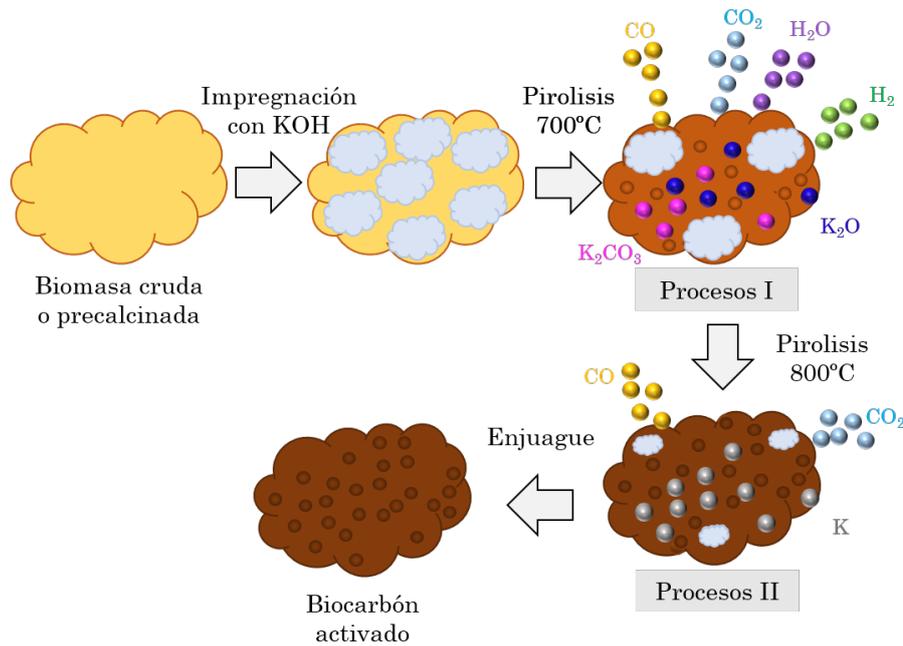


Figura 3.10: Esquema de los procesos que tienen lugar durante la activación con KOH.

Sin embargo, para que los procesos (3.1-3.8) tengan lugar, es necesario llevar a cabo determinados procedimientos, relacionados con el proceso de activación, que también tienen injerencia sobre la porosidad del material final. Dichos procedimientos se encuentran esquematizados en la figura 3.11, en donde también se listan las variables que juegan un rol importante en cada uno de ellos.

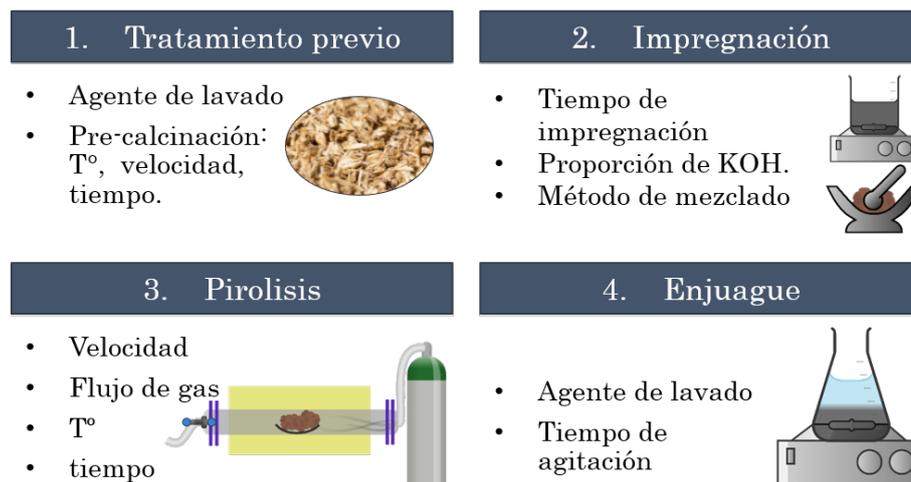


Figura 3.11: Esquema de los procedimientos fundamentales del proceso de activación y variables que influyen durante cada uno de ellos.

El tratamiento previo incluye los procesos que se le realizan al material antes de ser activado. En el caso de los biocarbons es usual realizar primero un enjuague de la biomasa, el cual puede ser con agua o con ácido diluido (para eliminar las posibles impurezas) [112,

114-116]. Luego del enjuague suele llevarse a cabo una primera pirólisis a temperaturas bajas (entre 200 °C-500 °C) para eliminar la celulosa y hemicelulosa también presentes en el material [102]. La segunda etapa es la que corresponde a la impregnación del material carbonoso con el hidróxido de potasio. Dicha impregnación puede realizarse de distintas formas, por ejemplo, en solución o como mezcla de sólidos [111, 114, 117]. En esta etapa algunas de las variables relevantes son la proporción entre KOH y carbón [103, 114], el tiempo en el que estos materiales están en contacto antes de ser calcinados [74, 102, 104, 114], entre otras. El paso siguiente es el de la pirólisis a altas temperaturas (entre 600 °C-1200 °C). En este paso se producen, dependiendo de la temperatura, las reacciones (3.1-3.8) al mismo tiempo que la grafitización del material. Un factor crucial en este proceso es la temperatura final [101, 104], aunque también son relevantes la velocidad con la cual se llega a dicha temperatura, el tiempo de permanencia en la misma, así como el tipo de gas utilizado y su velocidad de flujo [111, 114, 117]. Finalmente, la última etapa consiste en el enjuague del material carbonoso obtenido. Este proceso puede llevarse a cabo utilizando un agente ácido o solo agua ultra pura [112, 114, 118].

Utilizando la información expuesta anteriormente, se seleccionaron las variables de los procedimientos de activación que se presentan a continuación (en la Sección 3.3.3).

### 3.3.3 *Detalle experimental: Procesos de activación*

Los granos obtenidos del residuo de la industria cervecera fueron lavados, secados y molidos al igual que en la sección 3.2.2. El material resultante se pre-calcinó en un horno tubular (GSL-1700X-S-60UL) en atmósfera de argón a 400 °C durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El biocarbón obtenido (MBC) se utilizó como base para los pasos siguientes.

Los procesos de activación se llevaron a cabo de dos formas diferentes: mediante la agregación en solución o por medio de una mezcla sólida. Para la primera forma, 3,5 g de MBC se mezclaron mediante agitación magnética en una solución de 1M de KOH. Esto se hizo de tal que la proporción de KOH:MBC fuera 4:1. Para evaluar el efecto que tenía el tiempo de remojo en el área obtenida, las muestras permanecieron bajo agitación magnética durante diferentes períodos: 3 h o 24 h. Luego de esto fueron filtradas mediante una bomba de vacío. En el segundo método de activación (mix de sólidos), se utilizó la misma cantidad de MBC y se mezclaron durante 24 h con 14 g de KOH sólido (manteniendo la proporción de 4:1). Las mezclas resultantes de MBC:KOH se pirolizaron en el horno tubular durante dos horas bajo flujo de argón a diferentes temperaturas (700 °C o 900 °C) utilizando una rampa de 3 °C/min. Los materiales carbonizados obtenidos se lavaron de dos maneras diferentes: usando solo agua desionizada o mediante ácido clorhídrico y a continuación agua desionizada. En la primera forma de enjuague las muestras se filtraron con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro. En el segundo, los materiales se agitaron durante 1 h en 250 ml de solución de HCl 1 M y luego se lavaron repetidas veces con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, las muestras se secaron a 80

Muestras/Procesos	Pre- Calcinación	Proceso de activación	Pirolisis	Enjuague
MBC-3h-700-H <sub>2</sub> O	400°C, 3h, 5C°/min, Ar	3h en KOH solución	700°C, 2h, 3C°/min, Ar	H <sub>2</sub> O
MBC-3h-900-H <sub>2</sub> O	400°C, 3h, 5C°/min, Ar	3h en KOH solución	900°C, 2h, 3C°/min, Ar	H <sub>2</sub> O
MBC-24h-900-H <sub>2</sub> O	400°C, 3h, 5C°/min, Ar	24h en KOH solución	900°C, 2h, 3C°/min, Ar	H <sub>2</sub> O
MBC-24h-900-HCl	400°C, 3h, 5C°/min, Ar	24h en KOH solución	900°C, 2h, 3C°/min, Ar	HCl + H <sub>2</sub> O
MBC-24h-solid-900-HCl	400°C, 3h, 5C°/min, Ar	24h KOH mix de sólidos	900°C, 2h, 3C°/min, Ar	HCl + H <sub>2</sub> O

Tabla 3.1: Resumen de los procesos de activación de cada muestra y sus nombres respectivos.

°C al vacío durante 24 h. La Tabla 3.1 resume los procesos a los que fue sometida de cada muestra y su nombre respectivo.

### 3.3.4 Fabricación de electrodos y ensamblado de celda

Las muestras MBC-24h-900-HCl y MBC-24h-solid-900-HCl fueron seleccionadas para examinar su comportamiento como parte del cátodo de baterías de Li-S. Para tal fin, se prepararon mezclas de biocarbón/azufre mezclando 30:70 (en peso) en un mortero de ágata hasta que el color de la mezcla fuera uniforme. El compuesto resultante fue insertado en un autoclave de acero, el cual fue cerrado herméticamente en atmósfera de argón (dentro de la caja de guantes). Una vez cerrado, el reactor se colocó en un horno a 155 °C durante 5 h con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min.

Para obtener los electrodos de trabajo, se prepararon pinturas mezclando durante 5 minutos en un molino de bolas los biocarbones impregnados con azufre junto con fluoruro de polivinilideno (PVdF, (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, Sigma-Aldrich, CAS N° 24937-79-9) y carbón conductor (Super P Timcal), en una proporción 80:10:10. Posteriormente se añadió, como solvente, N-metil-2pirrolidona (NMP, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO) y se los mezcló nuevamente en el molino pero durante 20 min. Estas pinturas fueron extendidas mediante el método de *Dr. Blade* sobre una lámina de aluminio, previamente lijado, de forma tal que el espesor de la capa depositada fuese de 150 μm. Las pinturas obtenidas fueron secadas durante 2 horas a 80 °C y cortadas en electrodos de 12 mm de diámetro.

Las celdas utilizadas fueron del tipo botón y se ensamblaron en la caja de atmósfera inerte. Se emplearon láminas de litio metálico como ánodo y películas microporosas de polipropileno/polietileno (Celgard 2325) como separador. El electrolito utilizado consistió en una solución 1M de bis(trifluorometano sulfonimida) (LiTFSI) y 0,25 M de LiNO<sub>3</sub> disueltos en una mezcla 1:1 (v:v) de dioxolano (DOL) y dimetoxietano (DME). El rendimiento electroquímico de las celdas se evaluó mediante mediciones de cronopotenciometría, realizadas en un galvanostato/potenciostato empleando un rango potencial de 1,8 V-2,8 V

y una corriente específica de 0,1 C (para lo cual se tomó como referencia la capacidad nominal del azufre: 1675 mAh/g).

### 3.3.5 Resultados y Análisis: Caracterizaciones fisicoquímicas

A continuación se detallan los resultados y el análisis de las caracterizaciones efectuadas en los biocarbones sintetizados. En la figura 3.12 se exponen las micrografías SEM de los distintos biocarbones activados, tomadas a alta, media y baja magnificación. Se puede observar que a escala macroscópica todas las muestras presentan estructuras similares de placas compuestas por arreglos tubulares con diámetros  $d_p = (14 \pm 5) \mu\text{m}$ <sup>5</sup>. Estos arreglos, como se mencionó en la sección 3.2.4, son estructuras características que se forman al pirolizar tallos o granos u hojas de distintos vegetales (previo a la activación) [69, 74, 75]. Analizando las micrografías para cada MBC, en sus distintas escalas, se puede ver que todas las muestras presentan poros de distintos tamaños, es decir son de distribución jerárquica. La misma se genera mediante dos mecanismos, el primero tiene lugar durante el proceso de pre-calcinación, en el cual se consume la celulosa y hemicelulosa del material, creándose algunos macro y mesoporos [112]. El segundo es la activación, la cual se da cuando el KOH y el material carbonoso se calientan a altas temperaturas, produciendo varios compuestos gaseosos. Como ya se vio en la sección 3.3.2, estos gases al escapar a través de la matriz carbonosa, generan poros de diferentes tamaños (principalmente microporos y pequeños mesoporos) y ensanchan otros ya existentes.

Al observar detenidamente las micrografías de mayor magnificación, se evidencia un aumento en las cantidades y tamaños de los macro y mesoporos a medida que se varían los distintos parámetros del proceso de activación. Inicialmente, en la muestra MBC-3h-700-H<sub>2</sub>O, se observan macro y mesoporos solo en algunos lugares y en una cantidad reducida. Sin embargo, en los MBC sintetizados posteriormente, se observa una mayor presencia, tamaño y distribución uniforme de los macro y mesoporos. Siendo MBC-24h-sólido-900-HCl la muestra que presenta poros de mayor diámetro y en más cantidad. Esto indica que la selección y variación de los parámetros de activación se realizó de forma exitosa.

Combinando las micrografías con un mapeo de EPMA, como se muestra en la figura 3.13, pudieron observarse (nuevamente) esferas de óxido de silicio, presentes en los bordes y la superficie de las láminas de los MBC. Dichas esferas ya habían sido observadas en la sección 3.2. Esto indica que las mismas no se degradan, o al menos no completamente, durante el proceso de activación.

La figura 3.14a presenta los difractogramas de las diferentes muestras. En ellos puede observarse que todas las muestras exhiben dos picos anchos alrededor de 25° y 43° asociados a los planos de grafito (002) y (100). El hecho de que estos picos sean tan anchos sugiere que las muestras son poco cristalinas (amorfas). En las tres primeras muestras, además de estos picos, se observan otros situados en 28,1° y 38,9° asociados a SiO<sub>2</sub>. Así como otros a 34,5° y 42,1°, correspondientes a potasio metálico. Estos últimos picos se vuelven más

<sup>5</sup> Al igual que en la sección 3.2.4, estos valores se obtuvieron mediante el procesamiento de las imágenes SEM a través del software *Image J*.

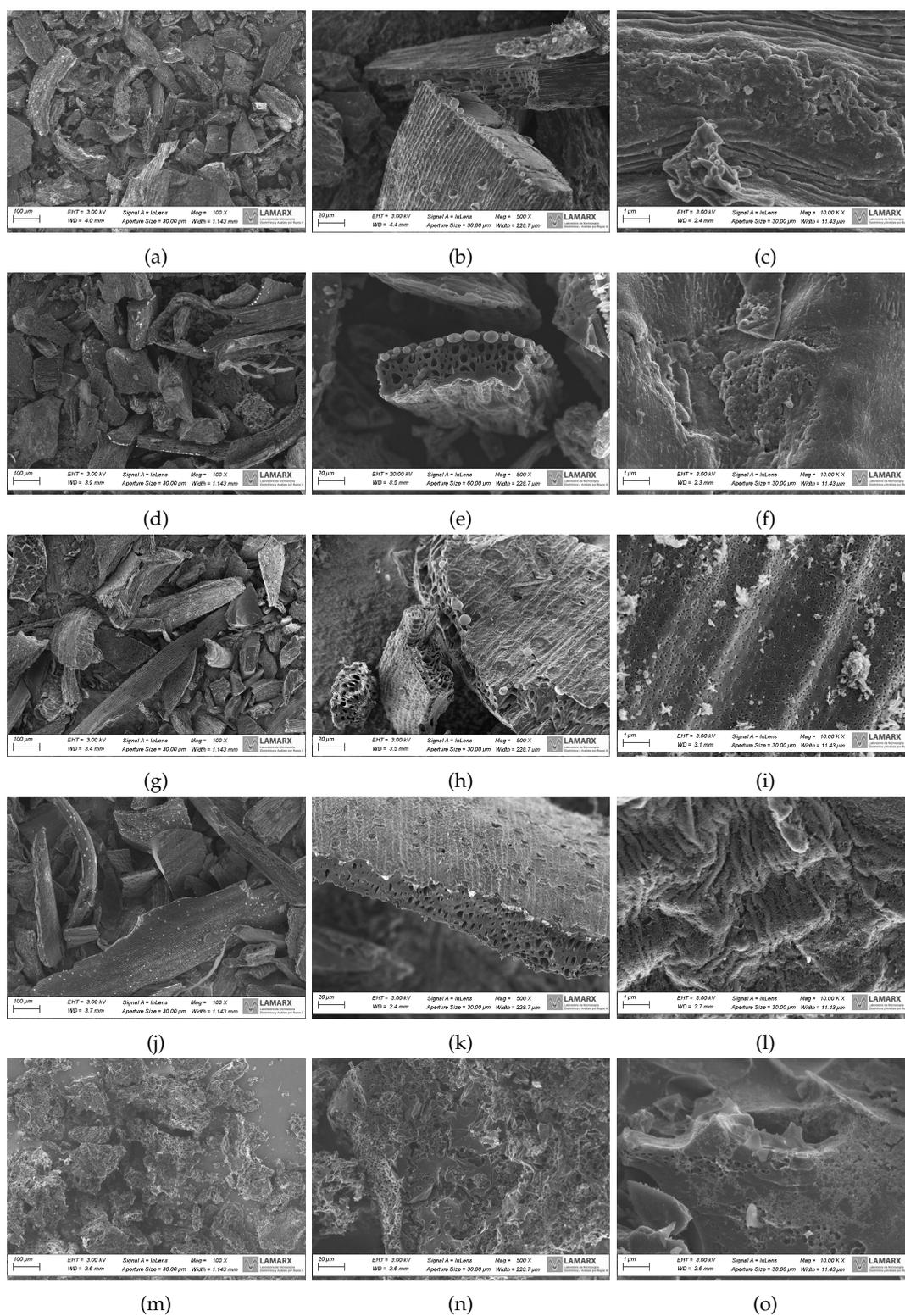


Figura 3.12: Micrografías SEM de los distintos biocarbones activados tomadas a baja (columna izquierda), media (columna central) y alta magnificación (columna derecha). Figuras (a)-(c) MBC-3h-700-H<sub>2</sub>O, (d)-(f) MBC-3h-900-H<sub>2</sub>O, (g)-(i) MBC-24h-900-H<sub>2</sub>O, (j)-(l) MBC-24h-900-HCl y (m)-(o) MBC-24h-solid-900-HCl.

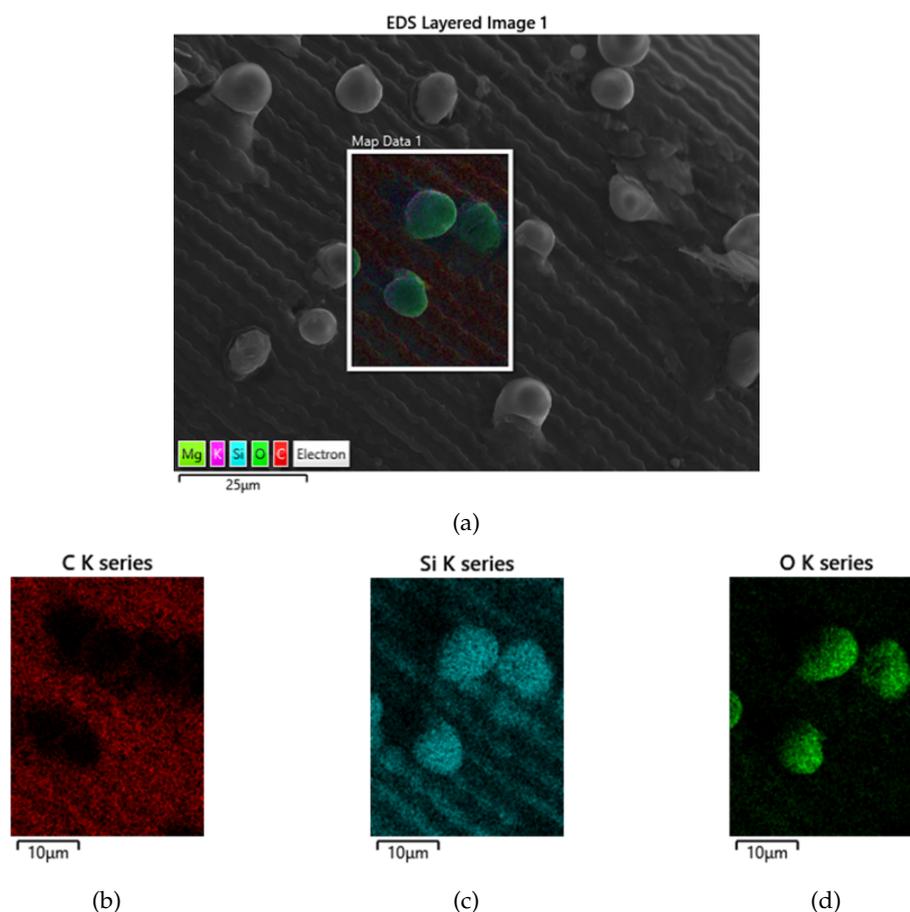


Figura 3.13: Análisis EPMA de MBC-3h-900-H<sub>2</sub>O a) micrografía con el mapeo de elementos superpuesto; b), c) y d) representan los mapas C, Si y O respectivamente.

intensos a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de remojo. Para los casos de las muestras que fueron lavadas con HCl, la intensidad de estos picos adicionales es casi nula (a excepción del de 28.1°), indicando que estos elementos adicionales fueron disueltos y parcialmente eliminados en el proceso de lavado. Por otra parte, se puede observar que el difractograma de MBC-24h-solid-900-HCl presenta picos más suaves y anchos lo que indica que la estructura de esta muestra es más amorfa que la de las anteriores.

Lo expuesto en el último párrafo concuerda con la información proporcionada por espectroscopía Raman que se muestra en la figura 3.14b. En ella se pueden observar los dos picos D y G, característicos de estructuras carbonosas desordenadas, ubicados a 1318  $\text{cm}^{-1}$  y 1600  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Asimismo, se detecta una pequeña elevación entre 2500  $\text{cm}^{-1}$  y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la banda 2D, también característica de este tipo de estructuras. Como es sabido, la banda G está asociada a enlaces tipo  $sp^2$ , mientras que la banda D está relacionada con defectos estructurales presentes en la matriz carbonosa (como poros, grupos funcionales, o enlaces tipo  $sp^3$ ). A partir de las intensidades de los picos se calcularon los índices  $I_D/I_G$  (que se exponen en la misma figura). Dicho índice sirve para caracterizar el grado de desorden y para aproximar la proporción de enlaces  $sp^3/sp^2$ . Como puede verse, la mayoría de las muestras presentan índices  $I_D/I_G$  muy similares, siendo el más bajo el del biocarbón MBC-3h-700-H<sub>2</sub>O. Esto es destacable ya que siendo

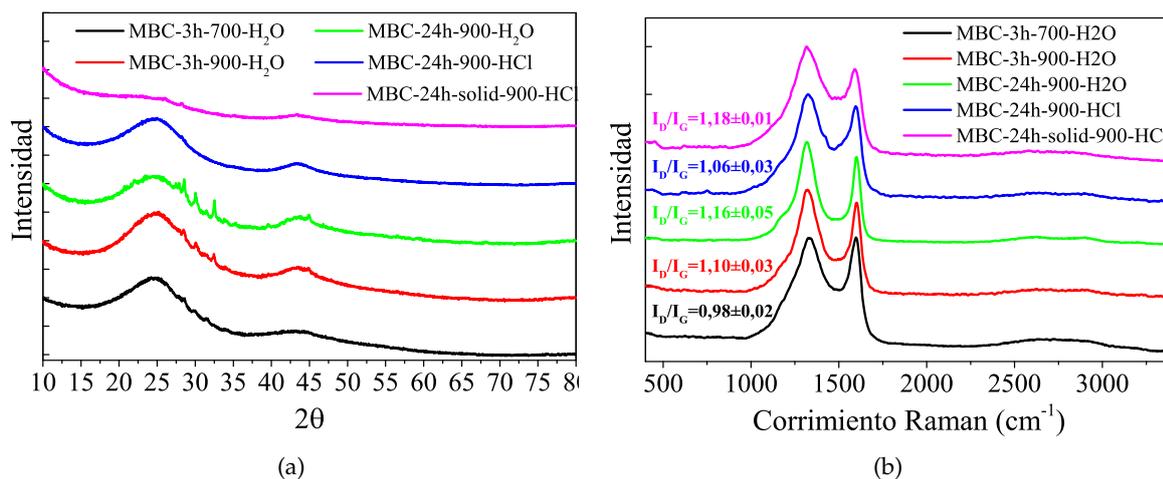


Figura 3.14: Caracterizaciones de los MBC mediante (a) difracción de rayos-X y (b) espectrometría Raman.

esta la muestra que fue pirolizada a menor temperatura, se podría esperar que sea la que tenga el nivel de grafitización más bajo. Sin embargo, debe recordarse que los pasos del proceso de activación (3.5-3.8) comienzan a ocurrir a medida que aumenta la temperatura. Esto significa que, al pirolizar a temperaturas  $T^\circ > 800$  °C, se agregan al material defectos estructurales (poros) que no estaban presentes en la muestra sintetizada a temperaturas más bajas. Esto hace que, en las muestras pirolizadas a 900 °C, aumente la intensidad del pico D y, en consecuencia, el índice  $I_D/I_G$ . Por otra parte, si se comparan estos valores para MBC-24h-900-H<sub>2</sub>O vs MBC-24h-900-HCl, puede observarse que en la muestra lavada con HCl la relación  $I_D/I_G$  disminuye ligeramente. Esto puede deberse a que ciertas impurezas se desorben durante el lavado, provocando la reducción del pico D. Finalmente, se debe destacar que la muestra MBC-24h-solid-900-HCl es la que presenta el mayor índice, lo cual resulta esperable, dado que es la que presenta mayor cantidad de poros y por tanto mayor pico D.

Para corroborar la información obtenida mediante estas técnicas (EPMA, Raman y DRX) y analizar en profundidad el carácter de los grupos funcionales y la composición química de las diferentes muestras, se realizaron distintas caracterizaciones mediante espectroscopía de fotoelectrones (XPS). En las Figuras 3.15 se observa el análisis de reconocimiento de las distintas muestras y un gráfico de barras en el que se exhibe la composición porcentual de las mismas. Se puede ver que el contenido de carbono es bastante similar en todos los MBC (oscilando entre el 75 % y el 88 %), siendo MBC-24h-solid-900-HCl la muestra que presenta la menor cantidad. Además, si se comparan los niveles de oxígeno, se puede ver que esta muestra es la que tiene los valores más altos. Estas dos cuestiones son esperables, ya que esta muestra experimentó el proceso de activación más eficaz, lo que resultó en la formación de un mayor número de grupos funcionales y, por consiguiente, en un alto contenido de oxígeno. Asimismo, el proceso de activación también redujo el contenido de carbono de la muestra mediante la liberación de CO<sub>2</sub> y CO (ecuaciones: 3.2,3.3,3.5,3.7,3.8). Observando el *inset* de la figura 3.15b queda claro que la muestra MBC-3h-700-H<sub>2</sub>O tiene mayor contenido de potasio que MBC-3h-900-H<sub>2</sub>O. Esto podría deberse a que, al ser me-

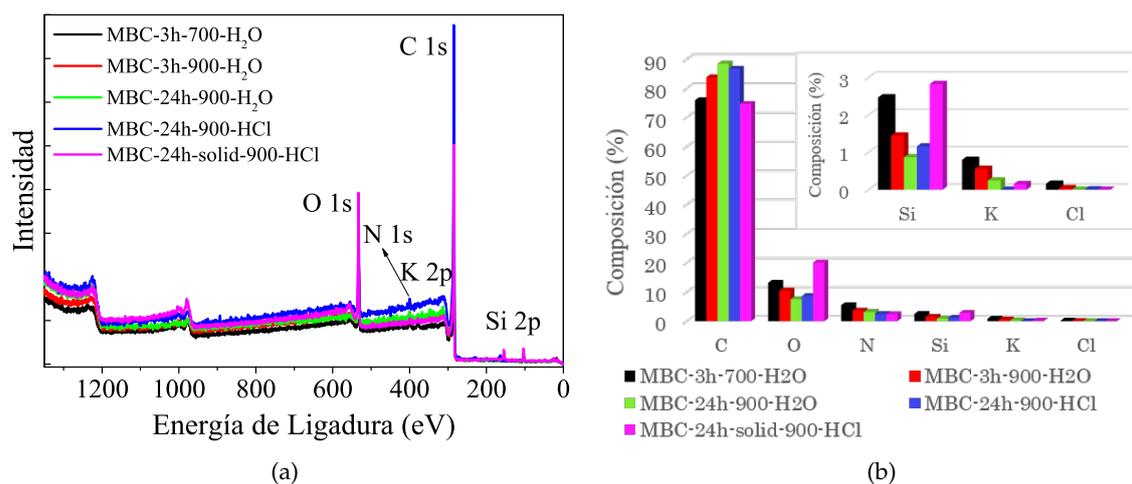


Figura 3.15: Caracterizaciones de los MBC mediante XPS: (a) espectros de estudio y (b) diagrama de composición porcentual con *inset* de una ampliación de los elementos con menores porcentajes.

nor la temperatura de pirólisis en la primera muestra, una fracción de KOH permanece sin reaccionar quedando como residuo al finalizar la síntesis. En cambio, en MBC-3h-900-H<sub>2</sub>O la mayor temperatura de activación permite que ocurran las reacciones (3.5-3.8). Por lo tanto, en este procedimiento se consume una mayor cantidad de KOH dejando menor contenido de potasio remanente en la muestra final. Por otra parte, también es importante tener en cuenta que en el proceso de activación se produce potasio metálico (3.8). Numerosos autores han planteado que el proceso de pirólisis elimina este potasio metálico si la temperatura es superior a 750 °C [114, 117]. Sin embargo, otras investigaciones informan que el potasio metálico permanece en la muestra, obstruyendo algunos de los microporos generados, a menos que se elimine mediante un lavado ácido [112, 118]. En este marco fue que se decidió sintetizar la muestra MBC-24h-900-HCl y MBC-24h-solid-900-HCl con el objeto de seleccionar el tipo enjuague óptimo. Contrastando el contenido de potasio entre las muestras mencionadas y MBC-24h-900-H<sub>2</sub>O se puede concluir que el lavado ácido efectivamente disminuye el porcentaje de potasio. Además, estas muestras también reportaron una baja cantidad de Cl, lo que demuestra que el posterior lavado con agua ultrapura se llevó a cabo con éxito.

En la Figura 3.16 se muestran los análisis de los espectros XPS de alta resolución de los picos de carbono y su respectivo gráfico de barras. La gran intensidad del pico C-C en 284,4 eV, que se ve en las figuras 3.16a-3.16e, indica que el carbono tipo sp<sup>2</sup> predomina en todas las muestras. Esto verifica el alto grado de grafitización de las mismas y, en consecuencia, su elevada conductividad eléctrica. Analizando los espectros, también se puede observar la presencia de carbono amorfo indicada por la señal C-OH/C-C(sp<sup>3</sup>) a 285,2 eV. Los otros picos a 286,3 eV, 287,5 eV y 289,3 eV corresponden a C-O, C=O y COOH respectivamente. Las muestras que no fueron enjuagadas con HCl presentan además un pico correspondiente a K 2p en 292,9 eV.

Con el fin de estudiar la estructura porosa de los biocarbonos sintetizados, se midieron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno que se presentan en la figura 3.17a. En

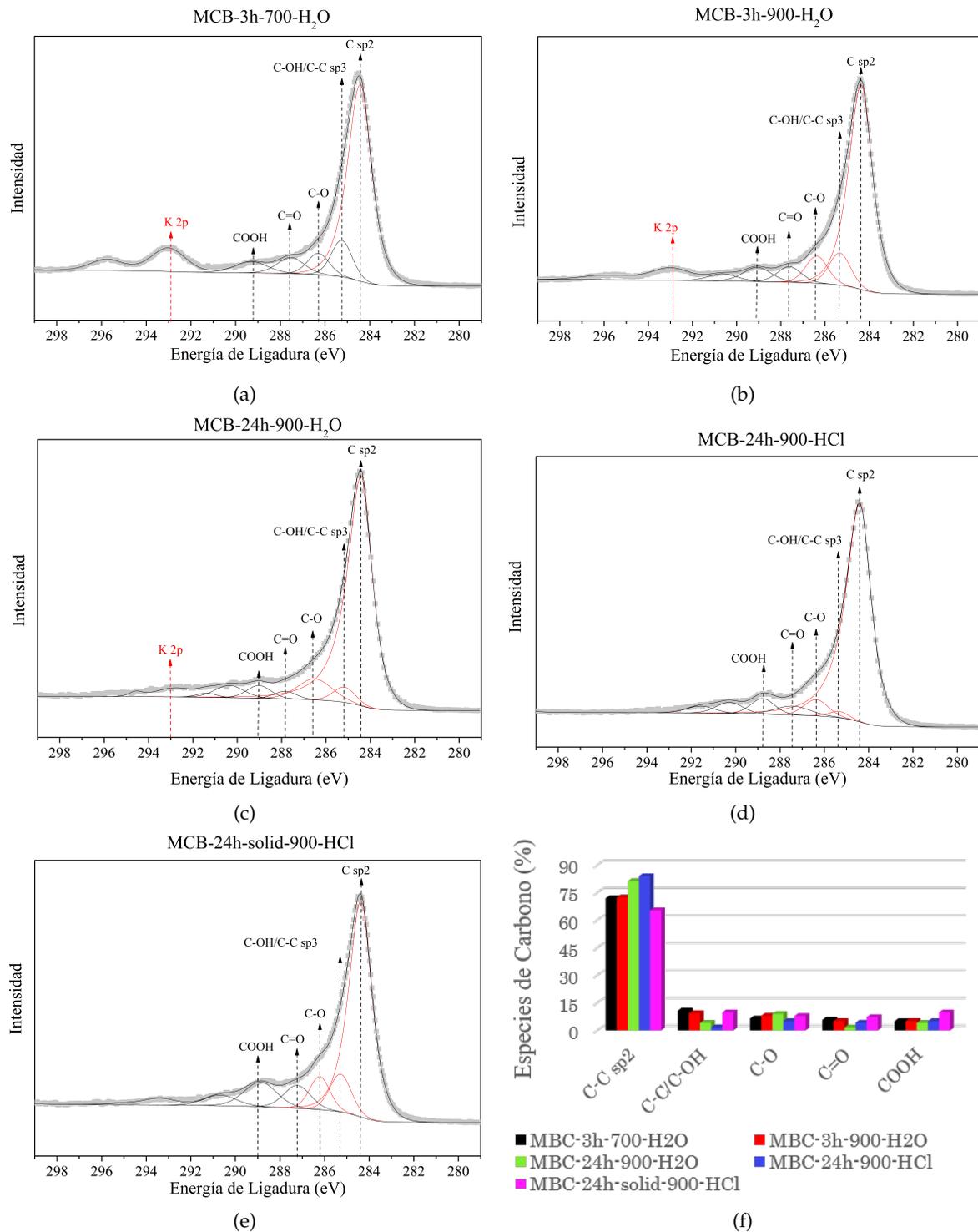


Figura 3.16: Espectros XPS de alta resolución de C 1s (a) MBC-3h-700-H<sub>2</sub>O, (b) MBC-3h-900-H<sub>2</sub>O, (c) MBC-24h-900-H<sub>2</sub>O, (d) MBC-24h-900-HCl, (e) MBC-24h-solid-900-HCl y (f) gráfico de barras porcentual de los ajustes de las curvas.

la tabla 3.2 se muestra un resumen de los parámetros texturales, calculados a partir del ajuste de estas isothermas. Los gráficos de barra obtenidos a partir de los valores de dicha tabla, se presentan en la figura 3.18.

Como se puede observar en la figura 3.17a, la muestra MBC-3h-700-H<sub>2</sub>O no presentó adsorción de nitrógeno, mostrando que el carbón es mayoritariamente no poroso. Esto puede deberse a que la temperatura de pirólisis no fue lo suficientemente alta para producir un proceso de activación notable. Por el contrario, las otras muestras sí presentaron adsorción exhibiendo isothermas de tipo I de acuerdo con los estándares de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [49]. Este tipo de isoterma se caracteriza por ser prácticamente horizontal en un amplio rango de presiones relativas y muestra una gran cantidad de adsorción de nitrógeno a baja presión. Esto último indica que los materiales tienen una alta proporción de microporos, generados durante la pirólisis y activación a alta temperatura. Asimismo, en el rango  $p/p_0$  de 0,45 - 1,0, las isothermas muestran un bucle de histéresis tipo H4, lo que indica la presencia de mesoporos con una geometría mixta cilíndrica y *slit*. Al comparar los resultados de las muestras MBC-3h-900-H<sub>2</sub>O vs MBC-24h-900-H<sub>2</sub>O (en la tabla 3.2 y la figura 3.18a), se puede observar que  $S_{BET}$  aumenta mientras que  $S_{micro}$  disminuye cuando se prolonga la duración del mezclado en solución. Sin embargo, cuando la muestra MBC-24h-900-H<sub>2</sub>O es lavada con HCl (MBC-24h-900-HCl) tanto los valores de  $S_{BET}$  como los de  $S_{micro}$  aumentan, y el último lo hace de forma más significativa. Esto podría deberse a que cuando el tiempo de remojo es mayor se generan más poros, pero los microporos producidos permanecen bloqueados por el potasio metálico formado durante el proceso de activación. Cuando la muestra se lava con HCl, estos poros se desobstruyen y el área superficial de los microporos aumenta considerablemente. Una vez obtenidas las condiciones óptimas para las muestras sintetizadas en solución (MBC-24h-900-HCl), se procedió a producir una muestra extra con los mismos parámetros pero utilizando un mezclado en estado sólido (MBC-24h-solid-900-HCl). Los resultados indican que el método de mezcla sólida es mucho más eficiente que el proceso de mezcla en solución, ya que los valores de  $S_{BET}$  y  $S_{micro}$  casi se triplican. La razón de esto es simple: cuando se utiliza el mezclado de sólidos, todo el KOH permanece con la muestra hasta la etapa de pirólisis, mientras que cuando se usa el método del mezclado en solución, las muestras se filtran antes de pirolizarse, perdiendo parte del KOH en el proceso.

En la figura 3.17b se presenta la distribución del tamaño de poro (PSD) de las muestras, la cual fue obtenida aplicando el método de teoría funcional de densidad en *quenched-solid* (QSDFT) para poros de geometría cilíndrica/*slit* en las ramas de adsorción [119, 120]. En ella se puede observar que todos los MBC (excepto MBC-3h-700-H<sub>2</sub>O) presentan un perfil de distribución similar de tipo bimodal, la cual está conformado por un pico amplio en la región de los mesoporos y uno más alto en el rango de los microporos. Los microporos identificados tienen diámetros entre 1,1 nm y 1,8 nm. Además, todas las muestras contienen mesoporos pequeños, en el rango 2nm-5nm, siendo MBC-24h-solid-900-HCl la que presenta el pico de mesoporo más ancho.

Mirando las figuras 3.18a y 3.18b queda claro que los MBC son principalmente carbones microporosos con superficies externas (mesoporosas) relativamente pequeñas. Además, es

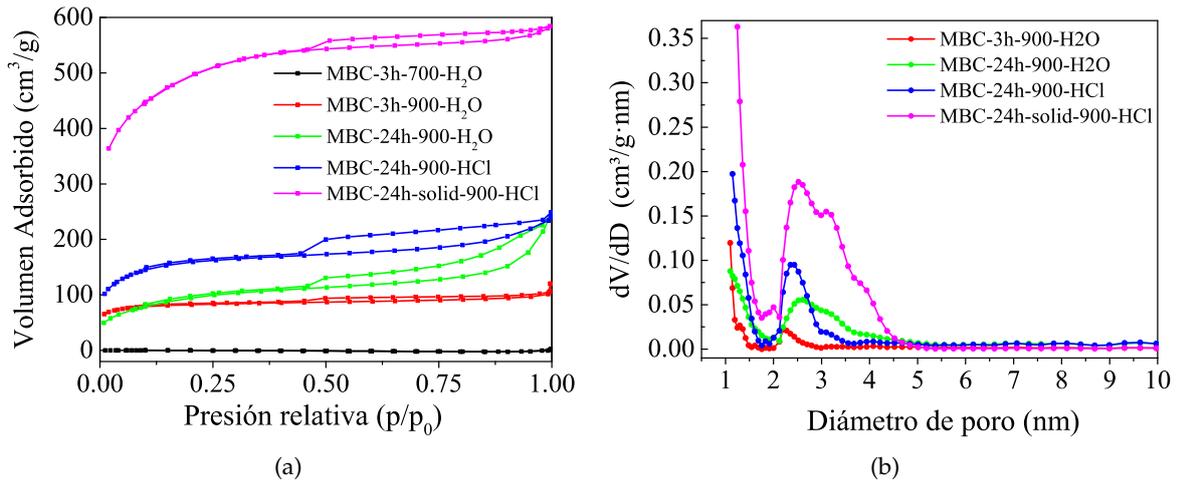


Figura 3.17: (a) Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , (b) Distribución de tamaño de poro de cada MBC.

Muestras/Características	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$V_{TP}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )
MBC-3h-700- $H_2O$	-	-	-	-
MBC-3h-900- $H_2O$	317	277	0,26	0,11
MBC-24h-900- $H_2O$	347	201	0,33	0,09
MBC-24h-900-HCl	604	485	0,39	0,20
MBC-24h-solid-900-HCl	1792	1400	0,89	0,61

Tabla 3.2: Parámetros texturales obtenidos a partir de isothermas de  $N_2$ .  $S_{BET}$  se calculó utilizando el método BET,  $S_{ext}$  y  $V_{micro}$  se determinaron aplicando el método  $\alpha$ -plot con una isoterma estándar NPC ( $S_{micro}=S_{BET}-S_{ext}$ ) y  $V_{TP}$  obtuvo a partir de la aplicación de la regla de Gurvich.

destacable que al modificar los parámetros de activación, tanto el área superficial como el volumen de los poros aumentan, siendo la diferencia más significativa observada entre las muestras MBC-24h-900-HCl y MBC-24h-solid-900-HCl.

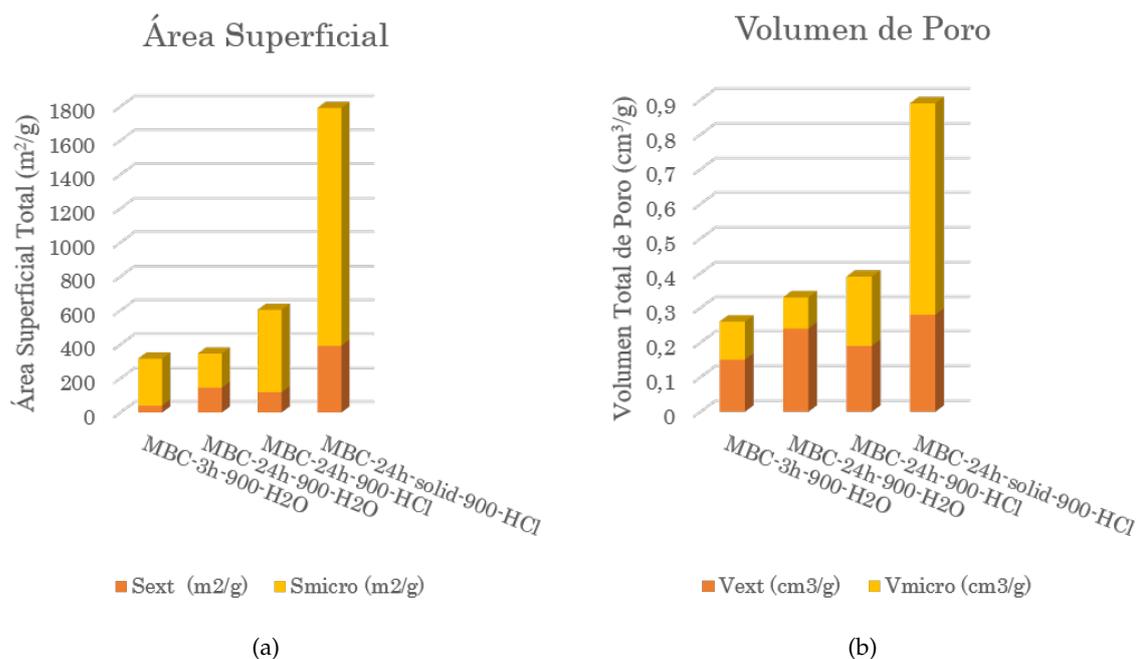


Figura 3.18: Gráficos de barra de MBC (a)  $S_{ext}$  y  $S_{micro}$  respecto a  $S_{BET}$ , (b)  $V_{ext}$  y  $V_{micro}$  respecto a  $V_{TP}$ .

### 3.3.6 Resultados y Análisis: Caracterizaciones electroquímicas

El desempeño electroquímico como parte del cátodo se estudió para las muestras MBC-24h-900-HCl y MBC-24h-solid-900-HCl, debido a que fueron las que exhibieron mayor área superficial. Previo al ensamblado de las celdas electroquímicas, los MBC impregnados con azufre se estudiaron mediante termogravimetría (TGA)<sup>6</sup> en atmósfera de nitrógeno, los resultados se muestran en la figura 3.19. En ella se puede ver que la evaporación de azufre ocurre entre 150 °C y 400 °C. MBC-24h-900-HCl y MBC-24h-Solid-900-HCl presentaron concentraciones de azufre de 71,4% y 71,9%, respectivamente, las cuales son muy cercanas a las cantidades teóricas añadidas (70%). Asimismo, puede observarse que la curva de MBC-24h-solid-900-HCl muestra una velocidad de evaporación de azufre ligeramente menor que MBC-24h-900-HCl. No obstante, ambos compuestos presentan una pendiente mucho más suave que la exhibida por materiales no porosos [121]. Estos resultados indican que la gran cantidad de micro/mesoporos produce un efecto retardante durante el proceso de sublimación del azufre, lo que sugiere que la porosidad de estas muestras podría disminuir el efecto *shuttle*.

<sup>6</sup> Si bien esta no es una técnica electroquímica, se presenta en esta sección dado que se utilizó para evaluar el contenido y la retención de azufre de los materiales activos de los electrodos sintetizados.

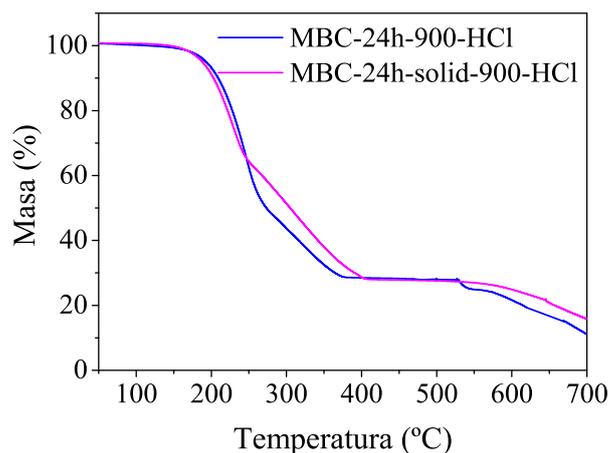


Figura 3.19: Análisis termogravimétrico MBC-24h-900-HCl y MBC-24h-Solid-900-HCl compuestos con azufre.

La figura 3.20 expone el comportamiento electroquímico de MBC-24h-900-HCl y MBC-24h-solid-900-HCl como cátodo en baterías de Li-S durante el ciclo galvanostático. La figura 3.20a muestra la capacidad específica respecto al número de ciclo. Se puede observar que MBC-24h-900-HCl presenta mayor capacidad, sin embargo, MBC-24h-solid-900-HCl ofrece una mejor estabilidad. Esto se ilustra con más detalle en la figura 3.20b, que contrasta la eficiencia culómbica de las dos celdas. Otra cuestión a remarcar es que MBC-24h-900-HCl y MBC-24h-solid-900-HCl exhiben, luego de 100 ciclos, valores de eficiencia de 97,12 % y 98,33 %, respectivamente. Por otra parte, la figura 3.20c presenta la capacidad específica de las celdas cicladas a diferentes velocidades. En ella se puede observar que, cuando la corriente es baja (0,05 C o 0,1 C), la celda con MBC-24h-900-HCl es la que ofrece mejor desempeño. Sin embargo, cuando la velocidad de cargado aumenta (0,5 C, 1 C y 2 C), MBC-24h-solid-900-HCl presenta mayor capacidad. Esto podría deberse a que la mayor porosidad en MBC-24h-solid-900-HCl mejora la difusión y transporte de los iones de litio presentes en el electrolito además de mejorar la carga y dispersión de azufre.

Finalmente, la figura 3.21 muestra los perfiles de litiación/delitiación de ambos materiales para distintos números de ciclo. La diferencia entre los plateaus (de potencial) de carga y descarga da el potencial de polarización. MBC-24h-solid-900-HCl presenta valores de potencial de polarización un levemente menores que MBC-24h-900-HCl. Esto podría estar relacionado con un mejor transporte iónico en este material debido a su mayor porosidad. Mirando los perfiles de delitiación, se puede observar un pequeño pico entre 2,2 V y 2,3 V que denota la evolución de polisulfuros de cadena larga en polisulfuros de cadena corta. Comparando la amplitud de estos picos se puede encontrar que los de MBC-24h-solid-900-HCl son más pequeños que los de MBC-24h-900-HCl. Esto sugiere que los polisulfuros de cadena larga pueden reducirse más fácilmente en MBC-24h-solid-900-HCl, lo que podría disminuir la cantidad de material activo que se pierde como resultado del efecto *shuttle*.

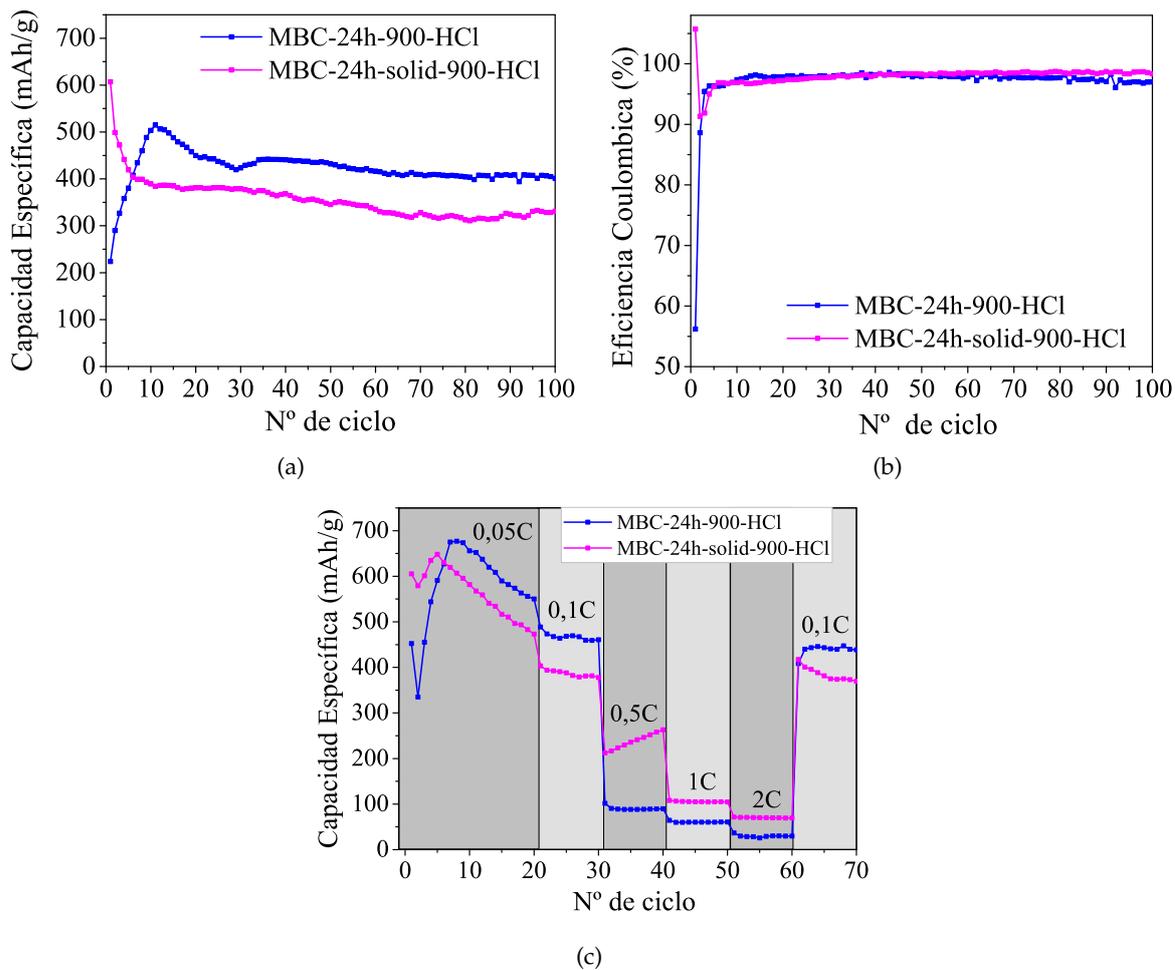


Figura 3.20: Datos galvanostáticos de carga/descarga para electrodos de MBC-azufre ciclados entre 1,8 V-2,8 V. (a) y (b) capacidad específica y eficiencia coulombica, respectivamente, de electrodos ciclados a 0,1 C; (c) C-rate.

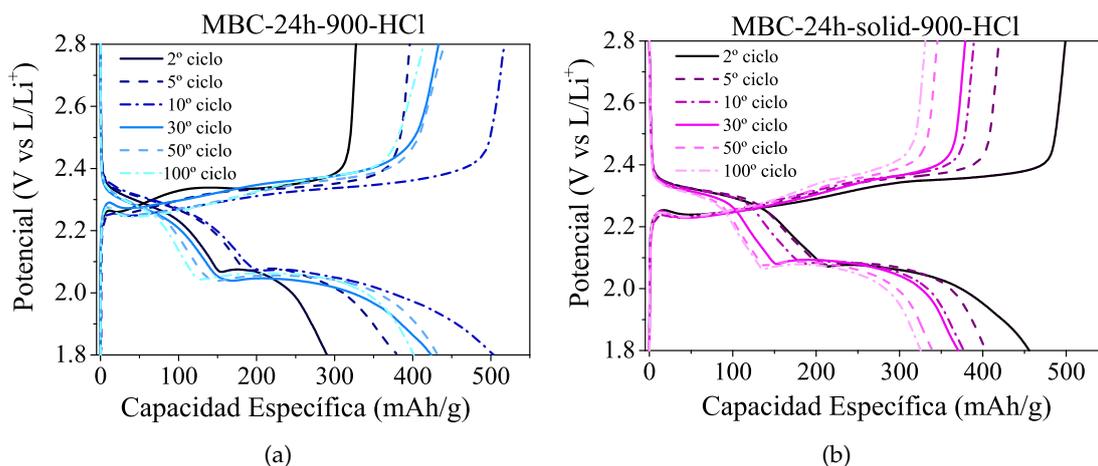


Figura 3.21: Perfiles de litación/delitación galvanostática en diferentes números de ciclo: (a) MBC-24h-900-HCl, (b) MBC-24h-solid-900-HCl

### 3.3.7 Conclusiones parciales biocarbones para cátodos de Li-S

En resumen, se sintetizaron con éxito diferentes biocarbones activados y se caracterizó físicoquímica y electroquímicamente la influencia de los diferentes parámetros presentes en el proceso de activación en el material final. El estudio sortométrico evidenció la necesidad de que la temperatura de pirólisis sea superior a 700 °C para que se puedan producir las reacciones 3.5-3.8 y así aumentar el área superficial de las muestras. También se observó que, cuando se usa el método de mezcla de solución, el tiempo de remojo influye en la estructura de poros resultante (aunque en menor proporción que las demás variables que se encuentran en juego). Asimismo, se obtuvo que el lavado con ácido clorhídrico ayuda a aumentar el área superficial, liberando los microporos bloqueados y disminuyendo el contenido de potasio residual en el material final. Además, se compararon los métodos de remojo en solución vs. de mezcla sólida, obteniendo mejores resultados con este último, en el cual el área superficial BET obtenida fue de 1792 m<sup>2</sup>/g. Este valor de  $S_{BET}$  es competitivo comparado con el de los carbones porosos comerciales, como por ejemplo el Ketjen Black que exhibe áreas de 1400 m<sup>2</sup>/g [122].

Los biocarbones obtenidos también fueron caracterizados mediante distintas técnicas físicoquímicas (además de la sortometría). Los resultados obtenidos mediante dichas técnicas evidenciaron la naturaleza carbonosa amorfa y porosa de estos materiales.

Finalmente, los biocarbones que presentaron mayor área se utilizaron con éxito como cátodos en baterías de litio-azufre y se estudió su comportamiento electroquímico. Los resultados galvanostáticos mostraron que los electrodos de los MBC presentan una capacidad específica satisfactoria y una excelente eficiencia culómbica, exhibiendo una capacidad de 402 mAh/g y 326 mAh/g luego de 100 ciclos de carga y descarga.

## CARBONES NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN SACAROSA

---

### 4.1 INTRODUCCIÓN: BATERÍAS DE LI-O Y CARBONES POROSOS

En los últimos años, las baterías de litio-oxígeno han despertado un gran interés debido a sus características excepcionales como: elevada densidad de energía volumétrica y gravimétrica, costos de producción menores (comparados con las de Ion-Li), tiempos de operación prolongados, entre otras [33-35].

En este contexto, los materiales porosos de carbono han surgido como candidatos prometedores para la fabricación de electrodos en baterías de Li-O, debido a su gran área superficial, alta conductividad y excelente estabilidad química. Estos materiales, a su vez, proporcionan una gran cantidad de sitios activos para las reacciones electroquímicas, lo que podría mejorar su rendimiento y estabilidad. Estudios recientes han demostrado que las propiedades únicas de estos materiales también pueden ayudar a abordar algunos de los desafíos claves asociados con las baterías de litio-oxígeno, como: la mala estabilidad durante el ciclado y la baja eficiencia coulombica [123-127]. No obstante, la mayoría de estos estudios evalúan el desempeño del electrodo en condiciones poco realistas con parámetros tecnológicos inadecuados. Un ejemplo de esto es el uso de cantidades excesivas de electrolito, las cuales dificultarían la producción a escalas industriales. Por otra parte, se sabe que el peróxido de litio ( $Li_2O_2$ ), el cual es insoluble en electrolitos no-acuosos, se produce en el cátodo durante la descarga y puede bloquear muchos de los sitios activos del electrodo [128, 129].

En consecuencia, es fundamental llevar a cabo una investigación exhaustiva sobre los electrodos positivos con el objetivo de mejorar su rendimiento y, de esta manera, alcanzar la viabilidad comercial de las baterías de Li-O. Para esto, los materiales de los electrodos deben diseñarse de forma tal que optimicen el uso del electrolito y exhiban gran cantidad de sitios activos. Estudios recientes han demostrado que las propiedades texturales de los materiales carbonosos tienen una influencia directa en el rendimiento electroquímico de las celdas de Li-O [42, 130]. Por otra parte, trabajos previos de carbones con distinto tamaño de poros (en el contexto de dispositivos para el almacenamiento de energía) han permitido inferir que cada uno de ellos ofrece diferentes ventajas, dependiendo del tamaño de poro y del sistema electroquímico particular. Por ejemplo, los carbones microporosos (diámetro de poro,  $d_p < 2$  nm) al tener una elevada área superficial podrían proporcionar un gran número de sitios activos para las reacciones electroquímicas. En cambio, los materiales

mesoporosos al tener mayor  $d_p$  ( $2 \text{ nm} \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$ ) proveen de mayor volumen para el flujo de iones (mayor transporte y difusión). Asimismo, se ha observado que en ciertos sistemas electroquímicos, los carbones jerárquicos<sup>1</sup> combinan las ventajas de cada una de las distribuciones de tamaño de poro (PSD) por las que están compuestos [131, 132]. Sin embargo, estas ventajas dependen del sistema electroquímico en cuestión y aún no está claro cuál de ellas aplica para el caso de las baterías de Li-O. En particular, no se ha determinado cuál (y por qué) es la distribución de tamaño de poro más apropiada para este tipo de baterías. A su vez, se desconoce cómo cambian las interacciones electrodo-electrolito en función de los distintos tamaños de poro.

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, en el presente capítulo se describe un estudio mediante RMN de electrolito aprótico confinado en materiales carbonosos con diferentes tamaños de poro. Para ello, se sintetizaron y caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas tres materiales carbonosos con una distribución de tamaño de poro definida: microporoso, mesoporoso y jerárquico (micro y mesoporoso). Posteriormente, se estudiaron las interacciones entre los iones  $Li^+$  (y el solvente) con los diferentes tamaños de poro mediante espectroscopía de RMN 1D y 2D.

## 4.2 MARCO TEÓRICO DE LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS EMPLEADOS

Como se mencionó anteriormente, en este capítulo se estudia la influencia del tamaño de poro en la interacción carbón-electrolito. Para lograr este objetivo, es fundamental que las superficies de carbono sean equivalentes entre las muestras (incluyendo el tipo y la cantidad de grupos funcionales). De esta manera, se evitan efectos que podrían interferir en la interacción molecular que se pretende investigar. Por tanto, se decidió emplear el mismo precursor de carbón (sacarosa) y métodos de síntesis similares, con el fin de minimizar las diferencias superficiales.

Existen distintas maneras de sintetizar carbones porosos (las cuales fueron comentadas sección 3.3, Figura 3.9), entre ellas se encuentran: la impregnación de *templates* y la activación física. En este estudio, se seleccionaron estos dos métodos de síntesis, los cuales fueron empleados de acuerdo al tamaño de poro que se deseaba obtener. Para los carbones con mesoporos, el método de síntesis utilizado fue la impregnación con sacarosa de matrices sólidas (o "*hard templates*") de óxido de silicio obtenidos mediante el método de "*sol-gel*". Por otra parte, para generar los microporos en el material carbonoso, se empleó el método de activación física mediante vapor de agua. A continuación se describe brevemente el marco teórico de cada uno de estos métodos de síntesis.

### 4.2.1 Métodos de "*sol-gel*" y "*hard template*"

Los materiales mesoporosos sintetizados en en este trabajo fueron del tipo CMK-3. Estos carbones se obtienen, mediante el método de *hard template*, a partir de la impregnación de

---

<sup>1</sup> Se considera que un material tiene distribución jerárquica cuando exhibe dos (o más) tamaños de poro definidos.

una matriz mesoporosa de óxido de silicio denominada SBA-15 [133]. Dicha matriz se sintetizó mediante el método *sol-gel* siguiendo el procedimiento descrito por Zhao [134]. El proceso de *sol-gel* involucra la evolución de redes inorgánicas a través de la formación de una fase líquida coloidal (*sol*) y su posterior gelación. El proceso de generación del gel consiste en reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación, que producen la formación de un gel de óxido. En el caso de los óxidos de silicio, controlando el pH y las concentraciones de los reactivos, pueden modificarse el tamaño, la forma y la química superficial del material resultante.

Durante el proceso de *sol-gel*, los tensoactivos o surfactantes (que son moléculas que poseen una cola hidrofóbica y una cabeza hidrofílica) se mezclan en una solución acuosa formando “coloides de asociación”, denominados micelas. Dichas micelas, a su vez se agrupan formando estructuras supramicelares dando lugar a arreglos regulares conocidos como cristales líquidos liotrópicos. Este proceso se denomina auto-ensamblado y se encuentra esquematizado en la Figura 4.1.

Como resultado, se obtiene un producto sólido que contiene ocluido en su interior una elevada cantidad de tensoactivo. Para eliminarlo, el material es calcinado a temperaturas de aproximadamente 550 °C. La matriz de óxido de silicio resultante constituye, en cierto modo, una réplica de la morfología de las micelas formadas durante la síntesis.

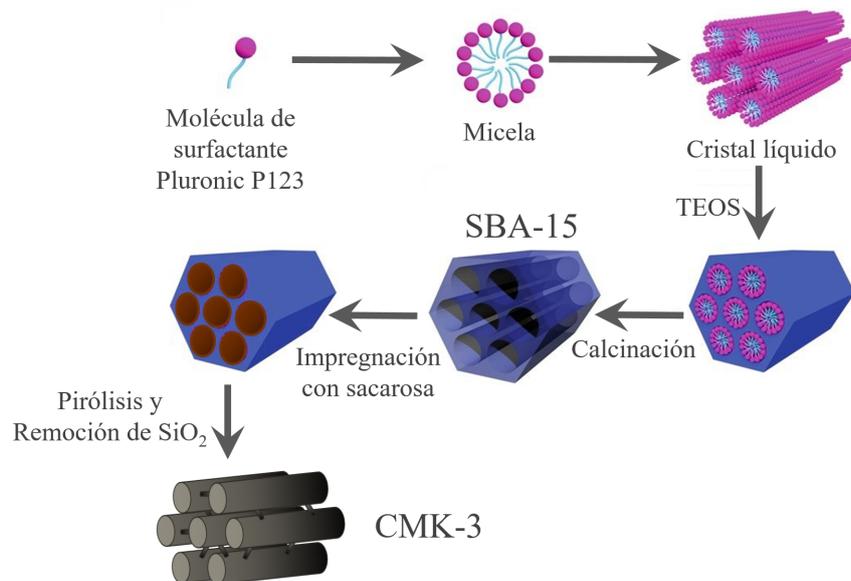


Figura 4.1: Esquema del proceso de síntesis de SBA-15 y CMK-3 [135].

A fin de obtener el carbón mesoporoso CMK-3, la matriz SBA-15 debe ser impregnada mediante el método de *hard template*. Este método involucra principalmente las siguientes etapas:

- i. Preparación de un *template* poroso con porosidad controlada. Para el caso del CMK-3 la matriz utilizada es el SBA-15.
- ii. Introducción de un precursor de carbón adecuado dentro de los poros del *template* mediante impregnación húmeda. Para el carbón mesoporoso utilizado en este ca-

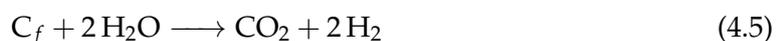
so, los precursores húmedos utilizados son soluciones de sacarosa disuelta en ácido sulfúrico y agua, en distintas proporciones. Estas soluciones se impregnan en el interior de la matriz en dos pasos diferentes.

- iii. Polimerización y pirólisis, las cuales dan lugar a la formación de carbón en el interior de los canales porosos. Obteniendo en consecuencia un compósito orgánico-inorgánico.
- iv. Remoción del *template* inorgánico para la obtención del carbón poroso final. Este paso involucra la disolución de la matriz de silicio y puede realizarse utilizando ácidos o bases fuertes.

La figura 4.1 esquematiza las etapas, descritas anteriormente, para el proceso de síntesis del carbón CMK-3.

#### 4.2.2 Activación mediante vapor de agua

La activación física tiene el objeto principal de aumentar el área superficial a través de la gasificación parcial del material carbonoso. Este método consiste en la calcinación (usualmente a  $T > 700$  °C) del material carbonoso en una atmósfera oxidante como ser, por ejemplo, vapor de agua. Durante el proceso de activación, el agente oxidante penetra en la estructura interna del carbón y gasifica los átomos de carbono, lo que da como resultado la apertura y el ensanchamiento de poros [136]. Los mecanismos de activación entre el carbón y el vapor incluyen la quimisorción de agua, la gasificación del carbón, el desplazamiento del agua y la gasificación (por vapor,  $\text{CO}_2$  e hidrógeno) [110, 137]. Las ecuaciones 4.1-4.8 muestran las principales reacciones que tienen lugar durante estos procesos, las cuales a su vez se ilustran en la Figura 4.2.



En dónde  $\text{C}_f$  es el símbolo utilizado para describir un átomo de carbono, libre de enlaces con complejos superficiales, y que está "disponible" para reaccionar con una molécula de oxígeno. Por otra parte  $\text{C}(\text{O})$  describe complejos de oxígeno superficial.

Como puede observarse en la ecuación 4.1, el proceso comienza con el intercambio de oxígeno entre la molécula de agua y la superficie de carbono. Esto da lugar a la formación

de un complejo de oxígeno superficial el cual, a su vez, puede convertirse en  $CO$  (ecuación 4.2). Asimismo, el  $CO$  puede aumentar la tasa de gasificación al eliminar el complejo de oxígeno superficial para producir  $CO_2$  (ecuación 4.3). Este proceso se continúa con una reacción en la que el vapor de agua se descompone en  $CO_2$  y gas hidrógeno  $H_2$  (ecuación 4.4). A su vez, dichas moléculas pueden continuar activando la superficie de acuerdo a las reacciones descritas en las ecuaciones 4.6 y 4.7, respectivamente.

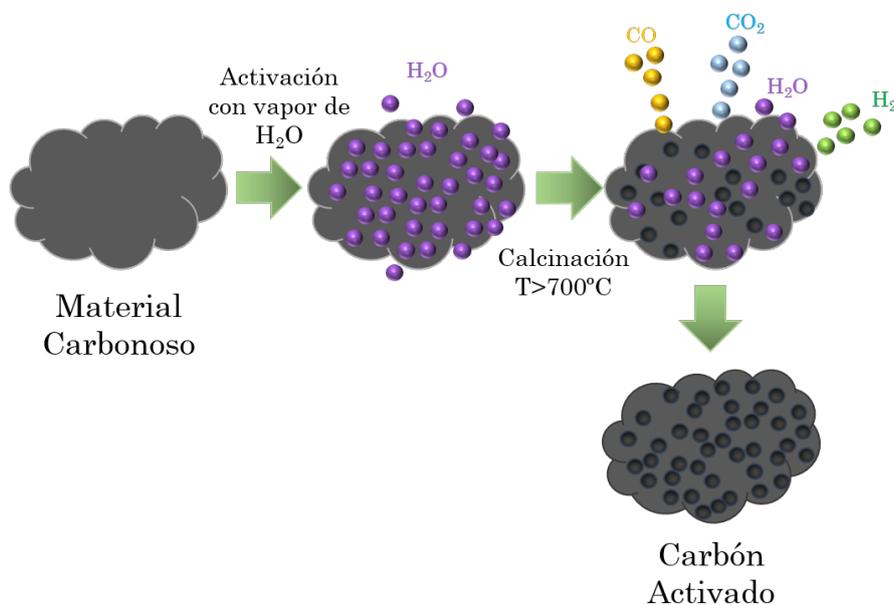


Figura 4.2: Esquema del proceso de activación física con vapor de agua.

#### 4.3 DETALLE EXPERIMENTAL: SÍNTESIS DE CARBONES MICROPOROSOS, MESOPOROSOS Y JERÁRQUICOS

Como se mencionó, los tres carbones fueron sintetizados utilizando sacarosa ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ , Anedra) como precursor. A continuación se detallan los procedimientos llevados a cabo para obtenerlos.

##### 4.3.1 Carbón mesoporoso

- *Síntesis de SBA-15*

Para sintetizar la matriz de sílice mesoporosa se utilizaron Pluronic P123 (*poly ethylene glycol block*, Aldrich) como agente director de estructura (surfactante) y tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98 %) como fuente de silicio. En primer lugar se disolvieron 11,92 g de Pluronic P123 en una solución compuesta por 304,72 g de agua y 22,84 g de ácido clorhídrico (HCl) al 36 % p/p. Dicho proceso fue llevado a cabo bajo agitación magnética a 40 °C durante aproximadamente 24 h. A continuación, se agregaron 25,19 g de TEOS mediante goteo lento (1 h) y se mantuvo bajo agitación a 40 °C durante 4 h más. Posteriormente, la mezcla se dejó en envejecimiento estático a 40 °C

durante 20 h. El producto parcialmente decantado fue transferido a un recipiente sellado para evitar la evaporación del líquido, y se colocó en un horno a 80 °C durante 48 h. El material resultante fue filtrado y lavado con abundante agua destilada hasta alcanzar el valor de pH de la misma. Posteriormente, se procedió a secarlo en una estufa a 60 °C durante 12 h y a calcinarlo a 550 °C durante 6 h (con una rampa de calentamiento de 1 °C/min), para eliminar completamente el surfactante.

- *Síntesis de CMK-3*

La matriz de sílice mesoporosa se impregnó con sacarosa en dos etapas, siguiendo el procedimiento propuesto por Barrera [138]. En la primera etapa, la matriz SBA-15 se infiltró con una solución de sacarosa disuelta en ácido sulfúrico y agua en una relación másica 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 a temperatura ambiente durante 1 h, luego se secó a 100 °C por 6 h y a 160 °C durante las 6 h siguientes. El material resultante se molió e impregnó por segunda vez con una mezcla de sacarosa, ácido sulfúrico y agua desionizada en una relación másica de 0,8:0,09:5. Para completar el paso de polimerización, la mezcla obtenida se secó en las mismas condiciones que se mencionaron anteriormente. A continuación, el material fue nuevamente molido y pirolizado durante 6 h a 900 °C en atmósfera de Argón. Finalmente, la matriz de silicato se eliminó utilizando una solución de ácido fluorhídrico (HF) al 10% (p/p) durante 24 h. El carbón obtenido se filtró y lavó sucesivamente con agua desionizada y etanol (1:1) hasta alcanzar el mismo pH que la solución de enjuague. Posteriormente se secó (a 80 °C durante 24 h) y etiquetó como  $C_{Meso}$ .

#### 4.3.2 *Carbón microporoso*

El material microporoso fue sintetizado mediante la activación con vapor de agua de un carbón producido a partir de sacarosa. Este último fue obtenido mediante el mismo proceso utilizado para la síntesis de CMK-3, pero sin emplear ninguna matriz sólida. Para esto, se utilizó una solución de sacarosa disuelta en ácido sulfúrico y agua, en relación másica de 1,3:0,14:5 (Sacarosa:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 1 h, luego se secó a 100 °C durante las primeras 6 h y a 160 °C durante 6 h siguientes. El material resultante fue molido e impregnado por segunda vez con una mezcla de sacarosa, ácido sulfúrico y agua desionizada en una relación másica de 0,8:0,09:5. La mezcla obtenida se secó en las mismas condiciones que se mencionaron anteriormente. A continuación el material fue nuevamente molido y pirolizado durante 6 h a 900 °C en atmósfera de Ar.

El carbón resultante fue molido y filtrado utilizando un tamiz con 105  $\mu$ m de espaciado de malla. Posteriormente, la muestra se sometió al proceso de activación con vapor de agua ultrapura. Para tal fin, el material molido se colocó en un horno tubular con flujo de argón y se calentó a 10 °C/min hasta llegar a una temperatura de 900 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se cambió el flujo y se redirigió el gas Ar para que burbujeara en una botella Dreschel con H<sub>2</sub>O ultrapura antes de ingresar en el horno (como se muestra en la Figura

4.3) . Este proceso se llevó a cabo durante 5 h. Después de eso, el gas volvió a cambiarse a Ar (puro) y se dejó que el sistema enfriara hasta alcanzar nuevamente temperatura ambiente. El material obtenido fue etiquetado como  $C_{Micro}$ .

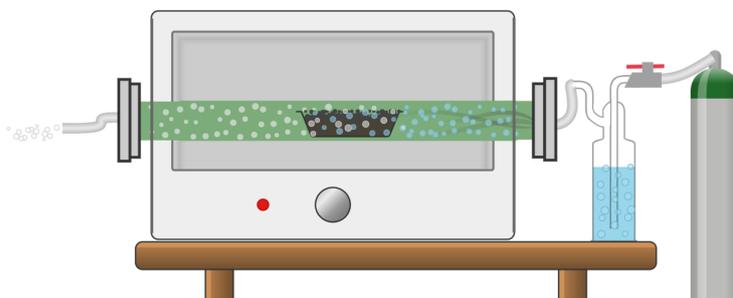


Figura 4.3: Esquema de la configuración adoptada para realizar el proceso de activación con vapor de agua.

### 4.3.3 Carbón jerárquico

El carbón jerárquico micro-mesoporoso ( $C_{Jerar}$ ) se sintetizó mediante la activación física con vapor de agua de carbón tipo CMK-3. Para ello, el carbón mesoporoso (obtenido utilizando el procedimiento descrito anteriormente 4.3.1) se molió y tamizó hasta obtener partículas de aproximadamente  $105 \mu\text{m}$  de diámetro. A continuación, el material resultante se colocó en un horno tubular y se llevó a cabo el mismo proceso de activación con vapor mencionado en la sección 4.3.2 (5 h a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de Ar con vapor de agua ultrapura).

## 4.4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.4.1 Caracterizaciones fisicoquímicas de los materiales carbonosos

La caracterización morfológica de los carbones obtenidos se muestra en la Figura 4.4, en la que pueden observarse micrografías de cada material tomadas con dos valores de magnificación distintos. Las Figuras 4.4 a)-b) muestran imágenes del carbón  $C_{Micro}$  el cual presenta partículas con superficie lisa y de forma poligonal, lo que se encuentra en concordancia con las imágenes reportadas previamente para este tipo de materiales [139]. Las Figuras 4.4 c)-d) y e)-f) corresponden a  $C_{Meso}$  y  $C_{Jerar}$  respectivamente, donde se observan partículas micrométricas uniformes en forma de cilindros, similares a las ya reportadas en literatura para carbones tipo CMK-3 [138, 140]. Debe destacarse que ambos materiales presentan morfologías muy similares, lo que indica que el proceso de activación no modificó la macroestructura de la muestra  $C_{Jerar}$ . Otra cuestión a remarcar es que para estos niveles de magnificación no se encontraron poros visibles en ninguna de las muestras, lo que es esperable dado el tamaño de los mismos. Sin embargo, para mayores valores de aumento, comienzan a distinguirse pequeños poros en las muestras (Figura 4.5).

Muestra	C (%)	O (%)	S (%)	Si (%)
$C_{Micro}$	$92,1 \pm 0,8$	$7 \pm 1$	$0,8 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$
$C_{Meso}$	$92 \pm 1$	$8 \pm 1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,05$
$C_{Jerar}$	$92,2 \pm 0,9$	$6 \pm 1$	$1,1 \pm 0,4$	$0,13 \pm 0,07$

Tabla 4.1: Composición promedio de los materiales carbonosos extraída de los espectros de EDS

Para analizar la composición química de los materiales se tomaron cinco espectros EDS en dos zonas diferentes de cada muestra. Los promedios obtenidos de la composición para cada uno de los materiales carbonosos se presentan en la Tabla 4.1. En ella puede verse que los elementos presentes en las tres muestras son los mismos, siendo el carbono el predominante, seguido por un porcentaje significativo de oxígeno. También se observan pequeñas trazas de azufre y silicio resultantes, probablemente, de contaminaciones durante el proceso de síntesis. Otra cuestión a resaltar es que la proporción de cada elemento es similar en las tres muestras. Los espectros EDS también sirvieron para confirmar que la matriz de SBA-15 fue removida exitosamente en las muestras  $C_{Meso}$  y  $C_{Jerar}$  ya que solo se observaron trazas de silicio.

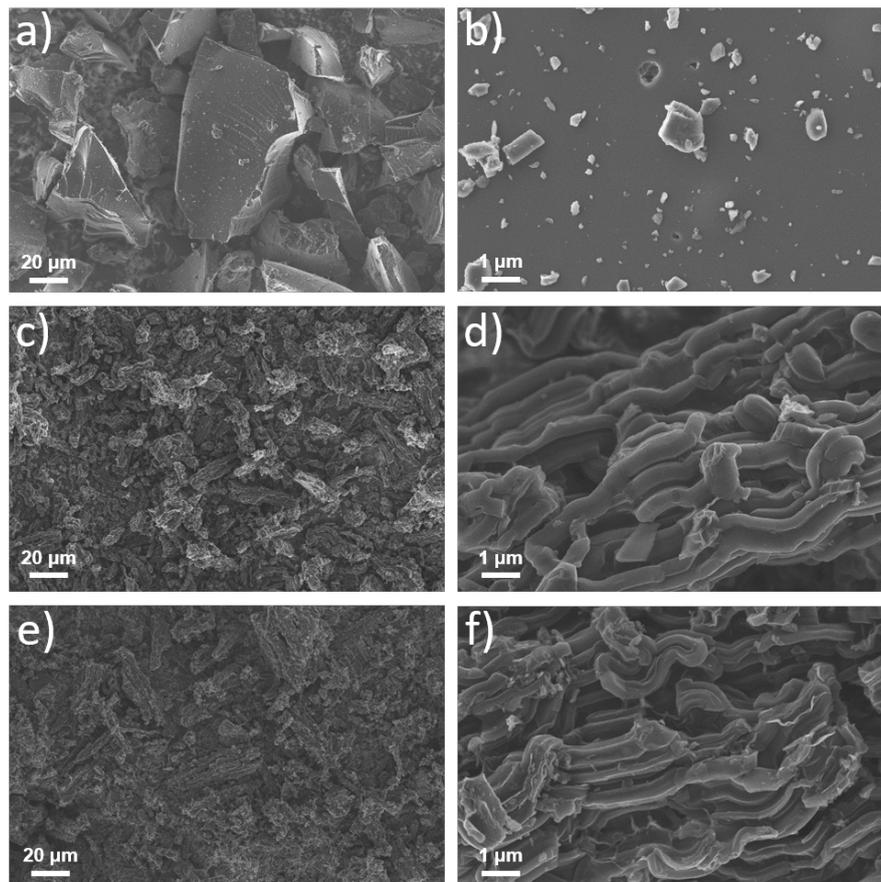


Figura 4.4: Micrografías SEM a baja (a, c, e) y alta (b, d, f) magnificación: a)-b)  $C_{Micro}$ , c)-d)  $C_{Meso}$ , and e)-f)  $C_{Jerar}$

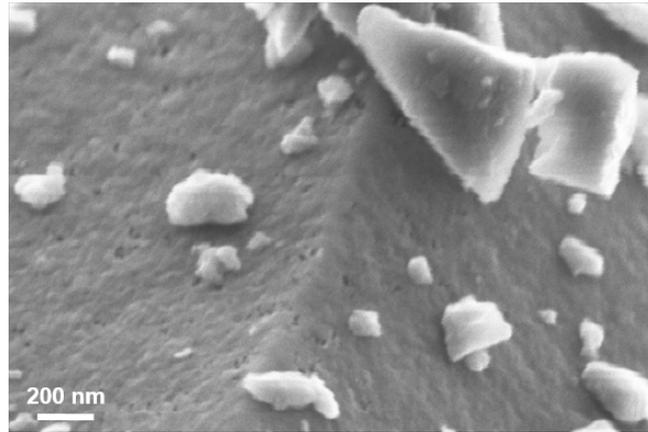


Figura 4.5: Micrografía SEM a muy alta magnificación de la muestra  $C_{Micro}$

Por otra parte, también se llevaron a cabo caracterizaciones con espectroscopía Raman, las cuales se muestran en la Figura 4.6. Puede observarse que en los tres espectros se encuentran presentes las bandas D, G y 2D, características de estructuras carbonosas desordenadas [141]. La banda D, relacionada con enlaces  $sp^3$  y defectos estructurales como poros, se ubica en  $1320\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas G y 2D, correspondientes a vibraciones en el plano de carbonos con hibridización  $sp^2$ , se ubican cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [142]. En la Figura también pueden observarse los cocientes entre las intensidades de los picos D y G ( $I_D/I_G$ ) que están relacionadas con el grado de desorden estructural de los materiales [143]. Como puede verse, el  $C_{Meso}$  tiene la relación  $I_D/I_G$  más baja, lo que indica que esta muestra es la que tiene menos defectos estructurales. Mientras que  $C_{Micro}$  y  $C_{Jerar}$  tienen la misma relación de intensidad, lo que sugiere que ambas estructuras tienen cantidades similares de defectos. Del análisis Raman se puede inferir que las tres muestras exhiben estructuras con una cantidad significativa de defectos/desorden en la red de carbono, así como una cantidad significativa de carbono grafitico ( $sp^2$ ).

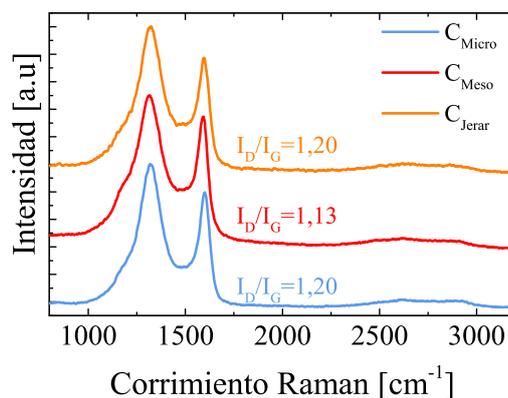


Figura 4.6: Espectros Raman de los tres carbonos porosos sintetizados

La porosidad de los materiales se estudió mediante isothermas de adsorción/desorción de  $N_2$ , las cuales se muestran en la Figura 4.7 a). A partir de dichas isothermas se obtuvieron distintos parámetros texturales, los cuales se presentan en la Tabla 4.2 y la Figura 4.8.

De acuerdo a la clasificación IUPAC, la isoterma de la muestra  $C_{Micro}$  puede categorizarse como Tipo I. Estas isotermas son características de sólidos microporosos de baja área superficial externa [49]. Por otra parte, tanto  $C_{Meso}$  como  $C_{Jerar}$  presentan isotermas Tipo IVa (con un bucle de histéresis tipo H2), que ya ha sido reportada para materiales tipo CMK-3 [133, 144]. Este tipo de isotermas es típico de sólidos mesoporosos con geometría de poro cilíndrica/*slit*. Comparando las isotermas de  $C_{Jerar}$  y  $C_{Meso}$ , puede observarse que la muestra jerárquica presenta un mayor volumen absorbido a presiones inferiores a  $0,1 p/p_0$ , lo que indica una mayor cantidad de microporos. Asimismo, la pendiente de la isoterma  $C_{Jerar}$  es ligeramente superior a  $C_{Meso}$  (en  $p/p_0 > 0.1$ ), lo que demuestra que la cantidad de mesoporos también es mayor en la muestra jerárquica.

Lo expuesto anteriormente se ve reflejado en los valores exhibidos en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.8a. Puede observarse que la muestra  $C_{Micro}$  ofrece un valor alto de  $S_{micro}$  ( $933 \text{ m}^2/\text{g}$ ), el cual representa aproximadamente el 89% del área superficial  $S_{BET}$ . Esto confirma que la estructura del poro obtenida para este material es principalmente microporosa. En cambio, la muestra  $C_{Meso}$  presenta el valor más bajo de  $S_{micro}$  ( $13 \text{ m}^2/\text{g}$ ), el cual representa el 3% del área de superficie total. Esto significa que dicha muestra es mayoritariamente mesoporosa. En lo que refiere a  $C_{Jerar}$ , puede verse que el valor de  $S_{micro}$  es de  $105 \text{ m}^2/\text{g}$ , el cual es superior a  $C_{Meso}$  y representa un 15% del área  $S_{BET}$ . Por otra parte, si se analizan los volúmenes de poro (Figura 4.8b), puede verse que en la muestra  $C_{Micro}$  el volumen asociado a los microporos  $V_{micro}$  es prácticamente igual al volumen total de poros  $V_{TP}$ . Por otra parte, comparando las muestras con mesoporos se observa que el volumen de microporos relativo al volumen total es más del triple en la muestra activada, ya que en  $C_{Meso}$   $V_{micro}/V_{TP}$  es del 2%, mientras que en  $C_{Jerar}$  el porcentaje crece hasta alcanzar un valor de 7%.

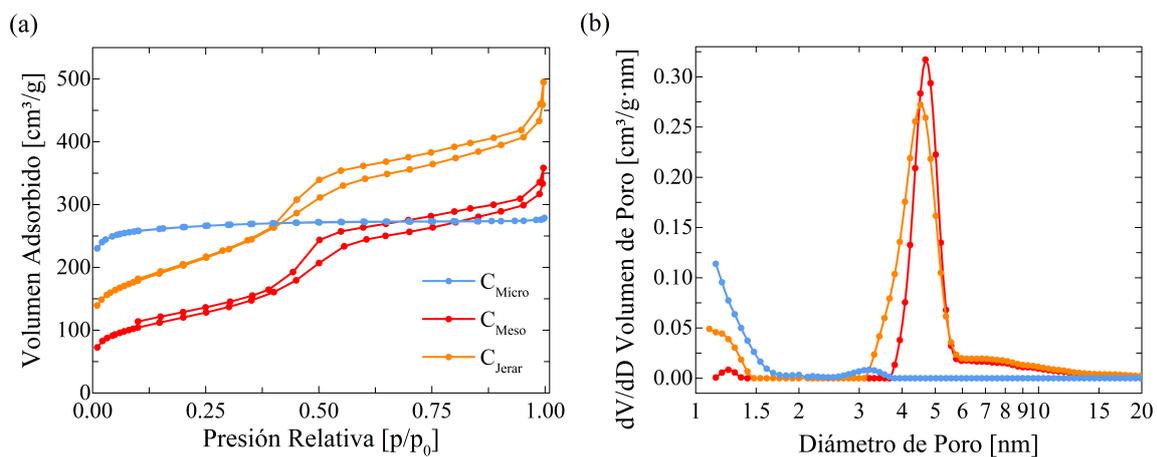


Figura 4.7: a) Isotermas de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$ . b) Distribución de tamaño de poro obtenida a partir de la rama de adsorción mediante QSDFT para poros de geometría cilíndrica/*slit*.

En la Figura 4.7 b) puede verse la distribución de tamaño de poro (PSD) de los distintos carbones, la cual fue obtenida aplicando el método de teoría funcional de densidad en *quenched-solid* (QSDFT) para poros de geometría cilíndrica/*slit* en las ramas de adsorción [119, 120]. En esta figura, puede observarse que la muestra  $C_{Micro}$  presenta una mayor can-

Muestras	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$S_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_{TP}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )
$C_{Micro}$	1053	933	120	0.43	0.36
$C_{Meso}$	429	13	416	0.53	0.01
$C_{Jerar}$	720	105	615	0.71	0.05

Tabla 4.2: Resumen de los parámetros texturales.

tividad de poros con diámetros inferiores a 1,7 nm y un pico muy pequeño alrededor de 3,2 nm. Mientras que  $C_{Meso}$  exhibe un pico intenso y agudo en 4,7 nm que indica la presencia de una gran cantidad de mesoporos y otro pico bajo ubicado en 1,2 nm, señalando la existencia de una pequeña cantidad de microporos. Por último, la muestra  $C_{Jerar}$  presenta una distribución de tamaño de poro bimodal con dos picos. El primero está ubicado en el rango  $d_p < 1,5$  nm y el segundo, correspondiente a la región mesoporosa, tiene un máximo en 4,5 nm (ligeramente desplazado a la izquierda del pico  $C_{Meso}$ ). Analizando los resultados obtenidos para los distintos parámetros texturales de las tres muestras, puede inferirse que  $C_{Micro}$  y  $C_{Meso}$  son principalmente microporosas y mesoporosas, respectivamente. Por otra parte,  $C_{Jerar}$  presenta una cantidad significativa de ambos, microporos y mesoporos.

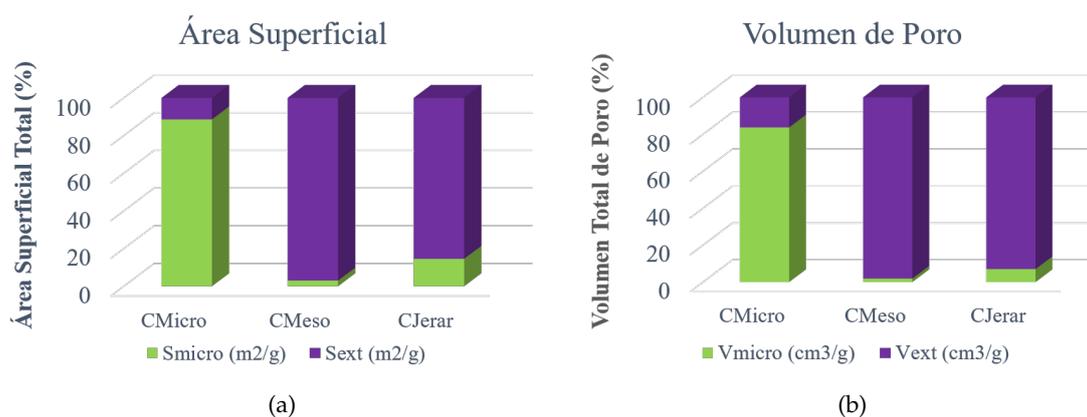


Figura 4.8: Gráficos de barra con la representación porcentual de: (a)  $S_{micro}$  y  $S_{ext}$  vs  $S_{BET}$  y (b)  $V_{micro}$  y  $V_{ext}$  vs  $V_{TP}$ .

La composición elemental de los materiales sintetizados se analizó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) (Figura 4.9). Los espectros generales de los materiales evidenciaron una composición mayoritaria de carbono, representando aproximadamente el 92 % en las tres muestras. A su vez, todos los carbones presentaron una presencia significativa de oxígeno, con una composición porcentual del 6%. Estos resultados concuerdan con los valores que fueron obtenidos mediante EDS (Tabla 4.1).

Para identificar el entorno químico de las muestras, también se midieron espectros XPS en la región C1s, los cuales se muestran en la Figura 4.10. Estos espectros exhiben seis picos deconvolucionados atribuidos a diferentes especies de C presentes en las muestras. Puede observarse que el pico principal en todos los materiales sintetizados corresponde a átomos de carbono con orbitales híbridos tipo  $sp^2$ , ubicados en 284,4 eV. Este hecho indica que los

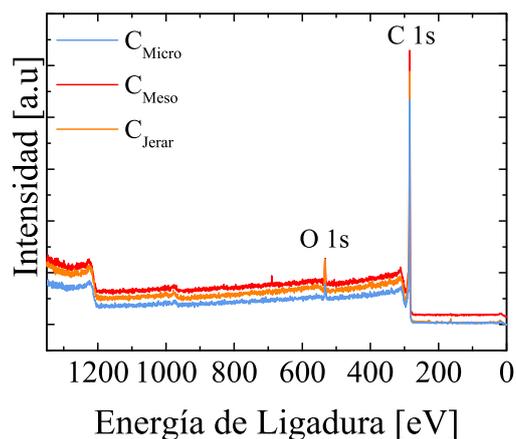


Figura 4.9: Espectros generales obtenidos mediante XPS para las muestras  $C_{Micro}$ ,  $C_{Meso}$  y  $C_{Jerar}$

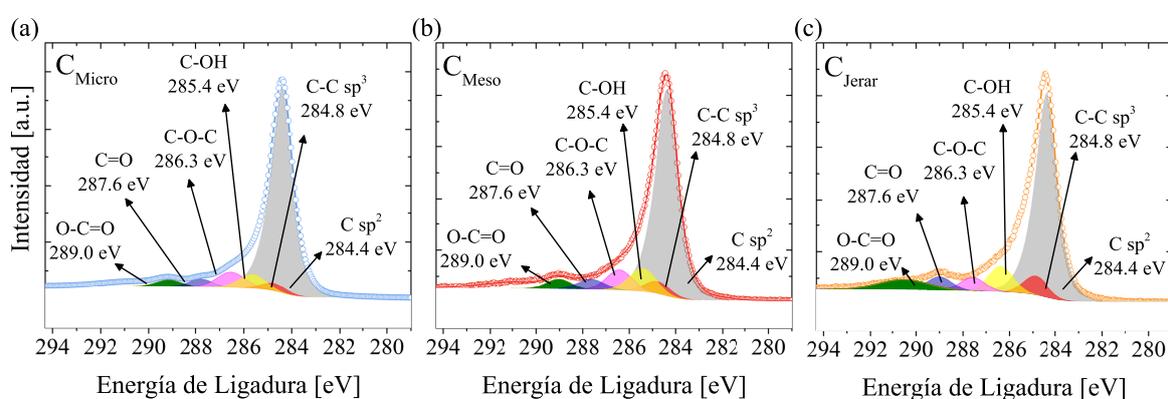


Figura 4.10: Espectros XPS de la región de C 1s: a)  $C_{Micro}$ , b)  $C_{Meso}$ , y c)  $C_{Jerar}$ .

carbónes sintetizados son altamente gráficos ya que entre el 68% - 79% (dependiendo de la muestra) de la cantidad total de átomos de C corresponde a  $C sp^2$  (Figura 4.11). Por otra parte, el resto de los picos deconvolucionados representa átomos de C en diferentes configuraciones: C alifático  $sp^3$  (284,8 eV), C-OH (285,4 eV), C-O-C (286,3 eV), C=O (287,6 eV) y O-C=O (289,0 eV) [145-147]. Como puede observarse en la Figura 4.11 los tipos y porcentajes de las especies de carbono y grupos funcionales presentes son similares en las tres muestras, lo que sugiere que esto no debería diferenciar las interacciones entre la superficie de los carbonos y los iones del electrolito.

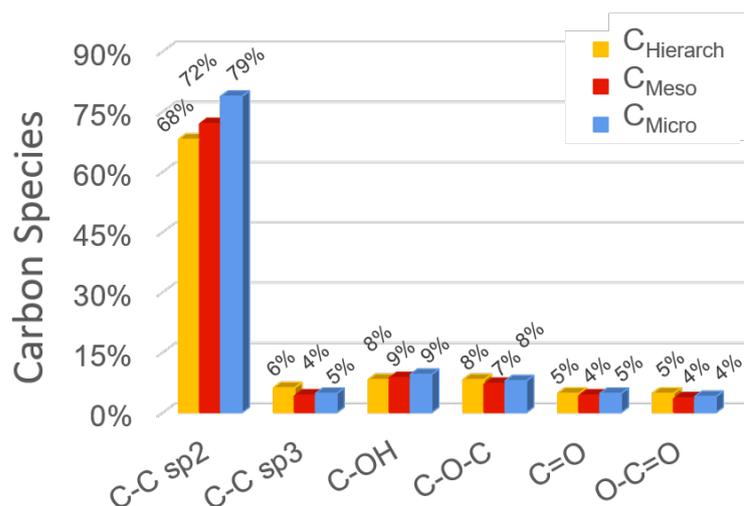


Figura 4.11: Gráfico de barras representando los porcentajes de especies de C.

#### 4.4.2 Estudios mediante RMN de electrolito confinado

Para estudiar las interacciones entre los iones de litio y el solvente con las distintas matrices de carbono porosas, se utilizó espectroscopía de RMN 1D y 2D. Para tal fin, los distintos carbones fueron secados en horno a 80 °C durante 24 h en vacío con el objeto de eliminar la contaminación con humedad de los poros. Luego del secado, se llevaron a la caja de guantes de atmósfera controlada y fueron saturados con electrolito aprótico de tetraetilenglicol dimetil éter (TEGDME) con concentración de 1 M LiTFSI, el cual es comúnmente utilizado en baterías de Li-O. A continuación, las muestras fueron envasadas en rotores NMR-MAS de 4 mm de diámetro en donde se midieron espectros de <sup>1</sup>H y <sup>7</sup>Li del electrolito libre (*bulk*) y confinado en los tres diferentes carbones. Los espectros fueron adquiridos utilizando la técnica MAS (Magic Angle Spinning) rotando la muestra a 10 kHz, lo que permite promediar las inhomogeneidades de campo producidas por el material carbonoso, suprimiendo el ensanchamiento del espectro y permitiendo la separación espectroscópica de las moléculas en diferentes entornos porosos [148].

La Figura 4.12 muestra los espectros 1D MAS del <sup>1</sup>H (fila superior) y <sup>7</sup>Li (fila inferior) para las muestras C<sub>Micro</sub>, C<sub>Meso</sub> y C<sub>Jerar</sub>. La escala de desplazamiento químico ( $\Delta\delta$ ) representa la diferencia con los valores del *bulk*, es decir, que la frecuencia de referencia fue la del electrolito libre. Observando la figura, puede verse que en todos los casos las muestras exhiben un pico en  $\Delta\delta = 0$ , correspondiente al electrolito fuera de los poros, y distintos picos en regiones  $\Delta\delta < 0$  los cuales corresponden al electrolito confinado. Esto último se debe a un mecanismo conocido como corrimiento químico independiente del núcleo (NICS) el cual se observa en núcleos que se encuentran próximos a estructuras aromáticas, como las paredes de los poros de una matriz de carbono [148, 149]. Este mecanismo explica que las resonancias correspondientes a moléculas que están cerca de la superficie de carbono se desplazan a frecuencias más bajas (en comparación con el líquido libre) debido a que en la superficie del material carbonoso se produce la circulación de electrones deslocalizados lo

que genera un campo magnético localmente reducido y, por lo tanto, un cambio a valores de  $\Delta\delta < 0$  para las especies adsorbidas. A su vez, este corrimiento en los valores de  $\delta$  se encuentra correlacionado con el tamaño de poro, ya que mientras más pequeño sea este, menor será  $\delta$  [150, 151]. En consonancia con esto, en los espectros de RMN 1D, de acuerdo a Xing et al. [151], se atribuye  $\Delta\delta \sim -4$  ppm a los poros de alrededor de 2 nm, por lo tanto,  $\Delta\delta < -4$  ppm corresponden a microporos y  $\Delta\delta > -4$  ppm a mesoporos.

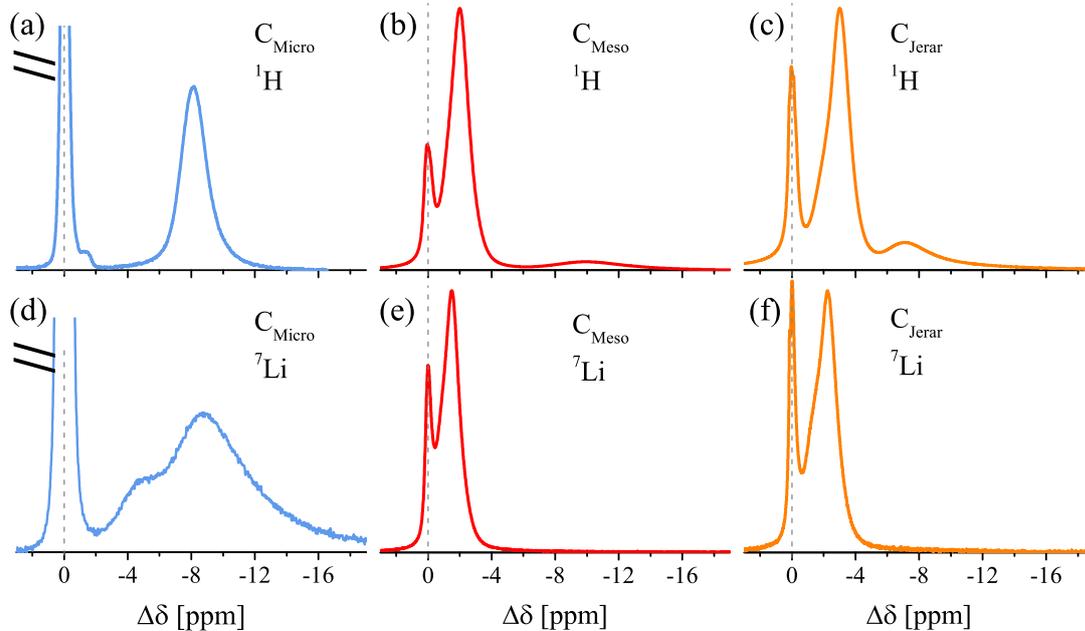


Figura 4.12: Espectros 1D RMN MAS de  $^1\text{H}$  y  $^7\text{Li}$  de electrolito confinado en carbonos con distintas PSD:  $C_{Micro}$  (a  $^1\text{H}$  y d  $^7\text{Li}$ ),  $C_{Meso}$  (b  $^1\text{H}$  y e  $^7\text{Li}$ ) y  $C_{Jerar}$  (c  $^1\text{H}$  y f  $^7\text{Li}$ )

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, si se analiza en la Figura 4.12 los espectros correspondientes al solvente  $^1\text{H}$  (4.12 a, b y c) puede observarse que la muestra  $C_{Micro}$  presenta un pico en  $\Delta\delta \sim -8$  ppm, indicando la presencia de los microporos de 1 nm de diámetro. Por otro lado, los espectros  $^1\text{H}$  de las muestras  $C_{Meso}$  y  $C_{Jerar}$  exhiben dos picos uno correspondiente a mesoporos ( $\Delta\delta = -2$  ppm y  $\Delta\delta = -3$  ppm, respectivamente) y otro más pequeño atribuido a los microporos ( $\Delta\delta = -10$  ppm y  $\Delta\delta = -7.2$  ppm, respectivamente). Debe resaltarse que el espectro del carbón jerárquico presenta un claro aumento en la amplitud del pico atribuido a microporos, así como un aumento en el tamaño de los mismos (menor  $|\Delta\delta|$ ), lo cual es consistente con lo que se observó en el análisis de PSD (Figura 4.7 b). Asimismo, el hecho de que el espectro de electrolito confinado de  $C_{Jerar}$  se corra hacia valores menores  $\Delta\delta$  respecto al de  $C_{Meso}$  (es decir hacia tamaños de poros más chicos) en la región atribuida a los mesoporos, concuerda con la distribución de tamaños de poro obtenida en 4.7. Esto puede deberse a que el proceso de activación no solo genera un aumento en la cantidad de microporos sino que también ensancha otros ya existentes produciendo la aparición de pequeños mesoporos ( $d_p \sim 2$  nm- 3 nm).

Dado que el cambio en los espectros es producido por la perturbación del campo magnético inducida por la pared del poro, la diferencia entre los espectros de  $^7\text{Li}$  y  $^1\text{H}$  se debe a las diferentes interacciones entre las paredes de los poros con cada uno de los

respectivos núcleos [148]. Por este motivo se midieron, a su vez, los espectros de  $^7\text{Li}$ , los cuales se muestran en la Figura 4.12 d), e) y f) correspondientes a  $C_{Micro}$ ,  $C_{Meso}$  y  $C_{Jerar}$ , respectivamente. El espectro de  $^7\text{Li}$  (Figura 4.12 d) de la muestra de  $C_{Micro}$  presenta dos resonancias en  $\Delta\delta = -4.7$  ppm y  $-8.6$  ppm, las cuales indican la presencia de iones de Li en los microporos de alrededor de 1,6 nm y 0,9 nm respectivamente [151]. Estas dos contribuciones indican que los iones Li son menos móviles que el solvente en los microporos, dado que el espectro  $^1\text{H}$  (4.12 a) de  $C_{Micro}$  presenta solo un pico en la región de los microporos. Es decir, durante el tiempo de adquisición del espectro ( $\sim 10$  ms) las moléculas del solvente exploran todo el entorno microporoso, por lo que el corrimiento químico se promedia en un solo pico, mientras que los iones Li tienden a residir en los diferentes tamaños de microporos, lo que hace que las contribuciones puedan diferenciarse. Por otra parte, para las muestras  $C_{Meso}$  y  $C_{Jerar}$ , los espectros  $^7\text{Li}$  y  $^1\text{H}$  muestran una forma muy similar con un pico intenso en la región mesoporosa. La principal diferencia entre los espectros de  $^7\text{Li}$  y  $^1\text{H}$  de estas muestras es que no se observan picos en la región de los microporos para los núcleos de  $^7\text{Li}$ . La ausencia de este pico podría indicar la presencia de una cantidad mucho menor (o nula) de  $\text{Li}^+$  que de solvente en los microporos. Dado que el espectro del carbón microporoso (Figura 4.12 d) muestra que los iones de litio pueden desolvatarse para acceder microporos (incluso por debajo de 1 nm), la ausencia del pico de microporos en la muestra jerárquica (Figura 4.12 f) podría interpretarse como una preferencia de los iones por tamaños de poro más grandes.

Con el objeto de estudiar la interconectividad entre los poros de las diferentes categorías, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía 2D-EXSY. En esta técnica los picos que se encuentran sobre la diagonal del gráfico equivalen a los obtenidos mediante espectroscopía 1D, mientras que la presencia de “picos cruzados” (es decir, fuera de la diagonal) permite determinar la interconectividad entre los distintos sitios (región micro vs meso, meso vs *bulk*, etc). En la Figura 4.13 se muestran los espectros 2D de  $^1\text{H}$  para las muestras  $C_{Micro}$ ,  $C_{Meso}$  y  $C_{Jerar}$  durante dos tiempos de mezcla: corto (entre 1-10ms, a, c y e) y largo (entre 100-120ms, b, d y f). A fines prácticos, se asignó la menor curva de nivel a una intensidad  $\sim 1\%$  respecto al máximo, es por esto que en ningún caso pueden observarse los picos cruzados de *bulk*-micro.

Observando las Figuras 4.13 a) y b) para el caso de la muestra  $C_{Micro}$  puede verse que, tanto para  $\tau_{mix} = 1$  ms como  $\tau_{mix} = 100$  ms, se destacan sobre la diagonal dos resonancias. La primera de ellas está asociada con el electrolito libre ( $\Delta\delta = 0$  ppm) y la segunda con el electrolito en los microporos ( $\Delta\delta \sim -8$  ppm). Como ya se anticipó, en esta figura no se observan picos de interacción entre *bulk* y microporos debido a su baja intensidad (aunque sí están presentes). Por otra parte, en los espectros correspondientes a  $C_{Meso}$  (Figuras 4.13 c y d) puede observarse sobre la diagonal, además del pico asociado al electrolito libre, el correspondiente a los mesoporos ( $\Delta\delta = -2$  ppm). Es de destacar, que para el espectro tomado a  $\tau_{mix}$  largo se observan además dos picos cruzados correspondientes al intercambio entre los núcleos  $^1\text{H}$  de sitios mesoporosos y el *bulk*. Por último, en el caso de la muestra jerárquica (Figuras 4.13 e y f), se observan tres resonancias en la diagonal asociadas con las regiones: *bulk* (0 ppm), mesoporos ( $-3$  ppm) y microporos ( $-7$  ppm). Una cuestión a

remarcar es que a  $\tau_{mix}$  largo, además de estas tres resonancias, se observan picos fuera de la diagonal asociados al intercambio entre *bulk*-mesoporos y mesoporos-microporos.

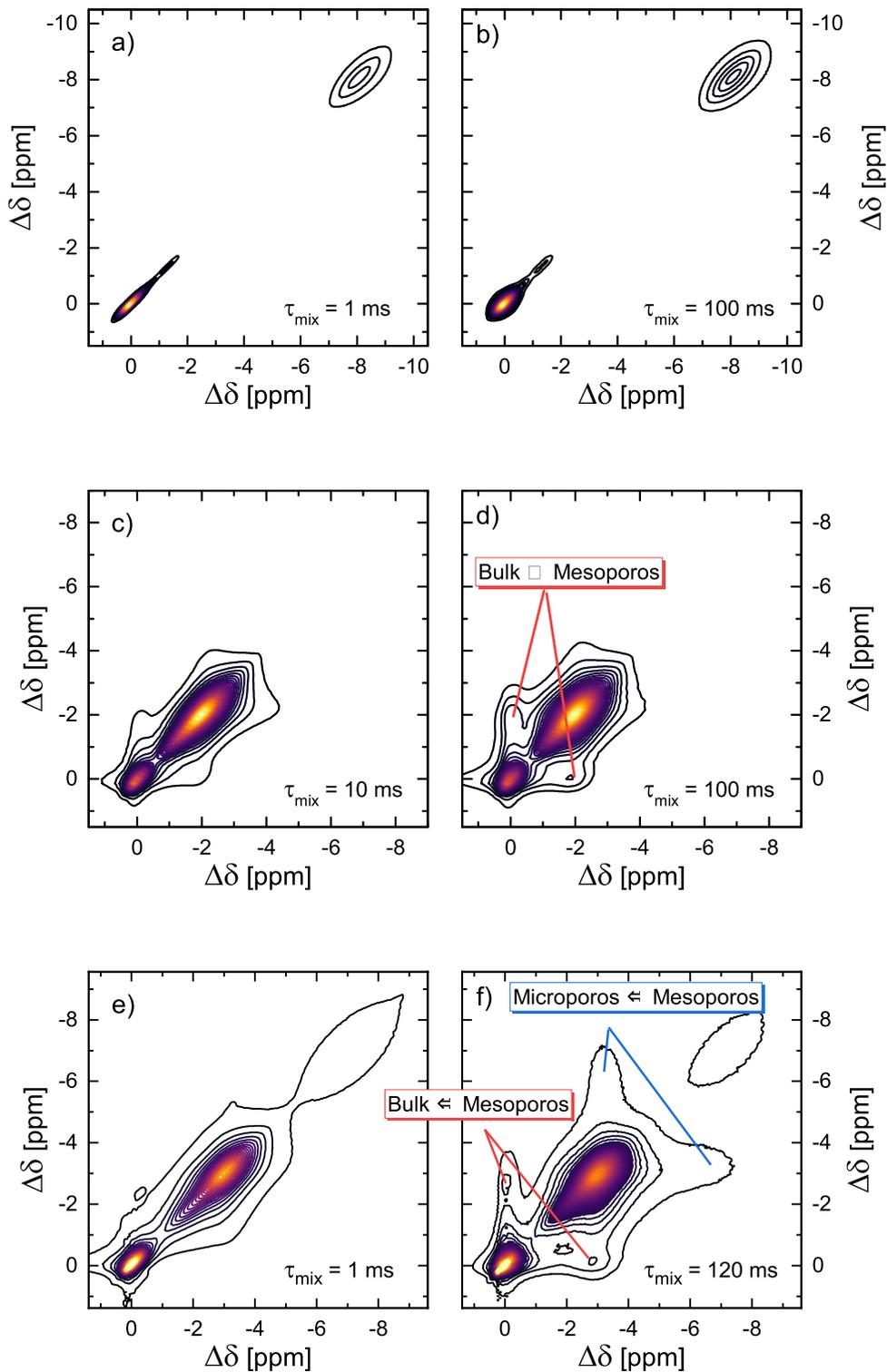


Figura 4.13: Espectros 2D de  $^1\text{H}$  para tiempos de mezcla cortos (a, c y e) y largos (b, d y f). Correspondientes a los tres carbonos porosos:  $C_{Micro}$  (a y b),  $C_{Meso}$  (c y d) y  $C_{Jerar}$  (e y f).

Como se mencionó la presencia de picos cruzados entre resonancias es una señal de que estos poros se encuentran interconectados, más aun, el hecho de que en todas las muestras los picos cruzados *micro-bulk* sean pequeños (tanto que no logran apreciarse en estas figuras) indica que el intercambio entre ellos es mucho más lento que entre *bulk*-mesoporos y meso-microporos en estas muestras.

#### 4.5 CONCLUSIONES PARCIALES CARBONES POROSOS PARA BATERÍAS LI-O

Como se describió en este capítulo, se sintetizaron con éxito tres carbones a base de sacarosa con distribuciones de tamaño de poro definidas utilizando activación física con vapor de agua para generar los microporos e impregnación de matrices mesoporosas de silicio (obtenidas mediante *sol-gel*) para formar las mesoestructuras. Estos materiales fueron caracterizados mediante: SEM, EDS, Raman, XPS y sortometría. Dichas caracterizaciones arrojaron como resultado que los materiales obtenidos exhibían las distribuciones de tamaño de poro deseadas y eran de naturaleza carbonosa (principalmente grafitica) con presencia de defectos (poros). Asimismo se verificó que las especies de grupos funcionales presentes en las tres muestras eran las mismas y los porcentajes de cada una eran comparables entre sí (situación que era deseada ya que se buscaba estudiar solo el efecto del cambio en el tamaño de poro). Sugiriendo que esto no construiría una razón para diferenciar las interacciones entre la superficie de las muestras y los iones del electrolito.

La dinámica del electrolito LiTFSI-TEGDME (comunmente utilizado en baterías de Li-O) confinado en los carbones sintetizados se estudió mediante espectroscopía RMN 1D y 2D. En el caso del carbón microporoso, se observó que el litio confinado es menos móvil que las moléculas de solvente. Por otra parte, en las muestras mesoporosas y jerárquicas, los espectros de iones y solvente eran similares en la región de los mesoporos, mientras que no se detectó presencia de iones Li en los microporos. Estos resultados permitieron concluir que aunque los iones de litio son capaces de desolvatarse para acceder a los microporos en la muestra microporosa pura, la presencia de mesoporos en la distribución jerárquica desfavorece la desolvatación, impidiendo la entrada de iones a los microporos.

La espectroscopia 2D permitió estudiar el intercambio de electrolito entre los diferentes ambientes: *bulk*, mesoporos y microporos. Para el caso de la muestra mesoporosa se observaron picos cruzados, que señalan la interconectividad entre los mesoporos y el electrolito libre. En el caso del carbono jerárquico, los mapas 2D del solvente revelaron la interconectividad entre *bulk*-mesoporos y meso-microporos. Por otra parte es de destacar que las interacciones *bulk*-microporo exhibieron señales muy pequeñas tanto para la muestra  $C_{Micro}$  como para  $C_{Jerar}$  lo que indica que este proceso de intercambio es más lento que los otros.

Estos estudios ayudan a identificar en las matrices porosas los “sitios activos” (aquellos a los que los iones Li pueden acceder y moverse con facilidad). Esto permitiría inferir cuál es la distribución de tamaño de poro adecuada para este sistema y así optimizar la cantidad de electrolito utilizada, produciendo un incremento en la densidad energética de la celda final. En el caso de los sistemas estudiados, se puede inferir que la distribución de

poros que presenta mejores resultados es la mesoporosa. Ya que, tanto  $C_{Micro}$  como  $C_{Jerar}$  presentan una movilidad lenta entre los microporos y el *bulk*. A esto se suma que en la muestra jerárquica los iones  $Li^+$  no ingresan en los microporos (aunque el solvente sí lo hace), lo que los convierte en sitios electroquímicamente inactivos que requieren el uso de mayor volumen de electrolito.

## ESTUDIOS POR PRIMEROS PRINCIPIOS DE MATERIALES CARBONOSOS FLUORADOS PARA LA PROTECCIÓN DE LITIO METÁLICO

---

### 5.1 INTRODUCCIÓN, PROTECCIÓN DE LITIO METÁLICO: MOTIVACIONES Y PROBLEMÁTICAS PARA EL USO DE CARBONES FLUORADOS

Como hemos mencionado en los capítulos anteriores, en las últimas décadas las baterías de litio se han convertido en una tecnología de auge cuyas aplicaciones continúan en crecimiento y desarrollo. En este contexto, el litio metálico se presenta como uno de los materiales anódicos más prometedores, aplicable en baterías de: Li-metal, Li-S y Li-Ox. Esto se debe a que ofrece las ventajas de contar con una alta capacidad teórica (que supera 10 veces la de los ánodos actuales, 3860 mAh/g contra 372 mAh/g del grafito), un bajo potencial de reducción (-3,040 V frente a SHE <sup>1</sup>) y una baja densidad (0,534 g/cm<sup>3</sup>) [26, 27]. Sin embargo, estos materiales presentan una gran inestabilidad en la interfase formada entre el electrodo y electrolito (SEI). Esto genera distintas complicaciones, como por ejemplo:

- El consumo constante de electrolito para la formación de nueva SEI. Lo que a su vez trae aparejado una disminución en la capacidad de la batería con el correr de los ciclos.
- El crecimiento dendrítico (ramificación tridimensional) de litio durante el ciclado electroquímico, el cual se ilustra en la Figura 5.1. Este fenómeno puede generar tanto problemas de seguridad en la celda (cortocircuitos), como pérdida de material activo (produciendo un decaimiento en la capacidad durante ciclado) [24].

Para entender y contrarrestar estos problemas se han utilizado diversas técnicas de monitoreo y control, con el fin de detectar y evitar la propagación de dendritas. Entre las estrategias que se han desarrollado para disminuir la nucleación y crecimiento de estas estructuras, así como para aumentar la estabilidad de la SEI, se encuentran: el uso de electrolitos sólidos o electrolitos con aditivos que modifican la formación de la SEI, la modificación de la estructura del electrodo para limitar los defectos superficiales, la protección del litio metálico mediante la formación artificial de una SEI resistente (también conocida como “*interlayer*”), entre otras [152, 153].

En este contexto, el grafeno y sus derivados se presentan como materiales prometedores que podrían cumplir con las condiciones necesarias para la formación de una SEI artificial

---

<sup>1</sup> Standard Hydrogen Electrode

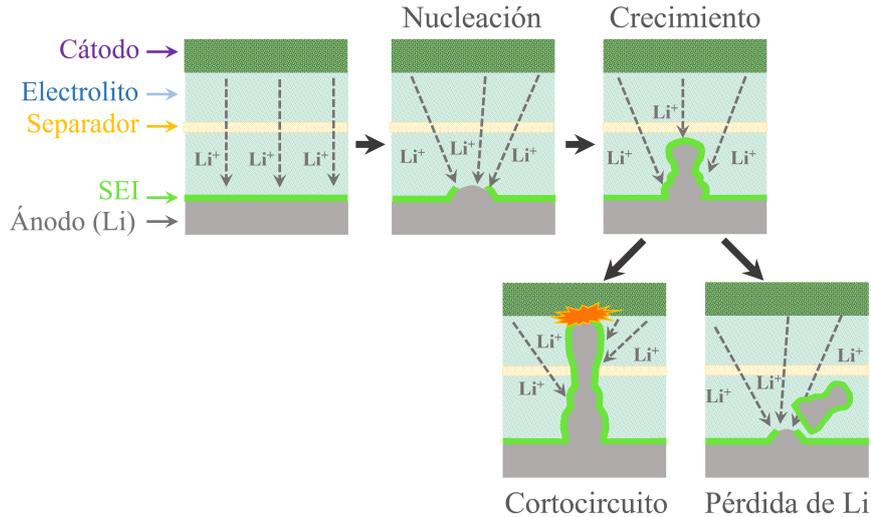


Figura 5.1: Esquema de la nucleación y crecimiento de dendritas en electrodos de litio metálico. En la figura puede verse como el depósito en un principio uniforme de iones de  $\text{Li}^+$  va formando con el correr de los ciclos sitios de nucleación preferenciales, los cuales dan lugar al crecimiento de estructuras dendríticas tridimensionales. Estas estructuras pueden perforar el separador y producir un cortocircuito (e incluso provocar la explosión de la celda) o desprenderse del electrodo produciendo pérdida de material activo (tanto de  $\text{Li}$  metálico como de electrolito consumido para la formación de nueva SEI).

que ayude a suprimir el crecimiento de dendritas [154]. Esto se debe a su naturaleza de láminas delgadas, livianas y con gran estabilidad mecánica (alto módulo de Young) [155]. Además, estos materiales carbonosos cuentan con la ventaja de que sus propiedades pueden modificarse fácilmente mediante la introducción de defectos estructurales o a través de su funcionalización con otros compuestos químicos, lo que permite adaptarlos de acuerdo a los requisitos de cada aplicación [156]. Se ha visto en distintos estudios que la funcionalización de materiales carbonosos con flúor es beneficiosa para su aplicación en baterías de litio. Por ejemplo, Groult et al. [157], en su trabajo sobre ánodos fluorados de grafito para baterías de Ion-Li, mostraron que la modificación de este material carbonoso con F produce una reducción del oxígeno superficial, promoviendo la formación de una SEI más estable. Asimismo, estos autores encontraron que los ánodos de grafito fluorado presentan un incremento en el desorden superficial lo que genera un aumento de la conductividad iónica y una mayor capacidad para el almacenamiento de  $\text{Li}^+$ . Por otra parte, Kim et al. [158], encontraron que los ánodos de grafito fluorado exhiben una expansión volumétrica menor que el grafito no tratado. Por estos motivos, distintos trabajos han presentado propuestas respecto a la utilización de materiales gráfiticos funcionalizados con flúor como “*interlayers*” para aplicaciones en baterías [159, 160]. En particular, en el artículo presentado por Bobnar et al. [159], los autores estudiaron el comportamiento de electrodos de litio metálico protegidos mediante *interlayers* de óxido de grafeno reducido (RGO) fluorado, a los que denominaron FGI. En dicho trabajo se muestra que el rendimiento electroquímico de baterías de celda completa mejora ante la presencia del FGI. Los autores atribuyeron este hecho a que dicho material actúa como una capa conductora de iones de litio y como

aislante electrónico, a la vez que ayuda a suprimir de manera efectiva la formación de dendritas. (Figura 5.2).

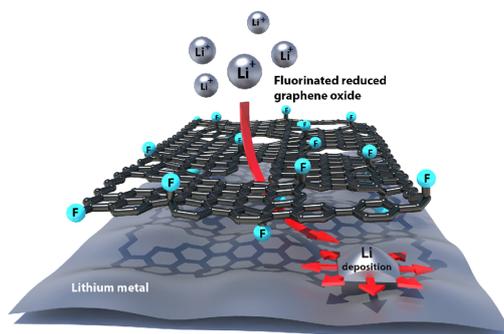


Figura 5.2: Figura extraída del trabajo de Bobnar et al. [159]. El esquema muestra la penetración de iones  $\text{Li}^+$  a través del FGI y su deposición en la superficie de litio metálico de manera uniforme (ayudando a disminuir la formación de dendritas).

En el artículo mencionado anteriormente, los autores estudiaron la estabilidad electroquímica de electrodos protegidos con FGI y la compararon con celdas de litio metálico no protegido. En la Figura 5.3 podemos observar dos de las curvas obtenidas mediante el ciclado galvanostático de celdas simétricas<sup>2</sup>. La Figura 5.3 (a) muestra el perfil del potencial en función del tiempo de las celdas durante 650 h. En ella se puede observar que el electrodo no protegido se rompe luego de aproximadamente 430 h, mientras que el recubierto con FGI continúa durante más tiempo con un perfil de potencial estable. Esto indica que el recubrimiento con FGI ayuda a mejorar la performance de la celda. Sin embargo, en dicho estudio se observaron perfiles extraños y sobrepotenciales altos durante los primeros ciclos, como puede verse en la Figura 5.3 (b). Los autores atribuyeron este fenómeno a la formación de rutas de transporte a través del FGI sin ofrecer más detalles ni respaldar esta afirmación con otros experimentos (ya que priorizaron otros análisis). No obstante, es posible que estos perfiles de ciclado estén indicando que el FGI no es completamente estable en presencia de litio. Esta hipótesis se fundamenta en que la elevada energía de interacción entre el litio y el flúor podría ser lo suficientemente fuerte para provocar la ruptura del enlace covalente entre F y C. Es decir, provocar la separación del átomo de F de la red carbonosa dando lugar a la formación de fluoruro de litio (LiF), el cual posee una elevada energía de disociación (6,1 eV) [161].

Por otra parte, cabe resaltar que hasta la fecha no ha sido reportado en bibliografía un estudio teórico sobre los mecanismos de litiación/delitiación en materiales carbonosos funcionalizados con flúor. Conocer estos mecanismos e interacciones es crucial para entender los procesos que tienen lugar durante la implementación de la SEI artificial, lo que permitiría dar un mayor aprovechamiento a este recurso. Con el objeto de profundizar en estos conocimientos y dar explicación a los fenómenos observados por Bobnar et al. [159], mencionados anteriormente, se decidió realizar un estudio computacional de la estabilidad de estructuras carbonosas fluoradas en presencia de átomos de litio. En este capítulo se presenta un estudio mediante cálculos de primeros principios, utilizando la teoría del

<sup>2</sup> Las celdas simétricas son aquellas que están compuestas por dos electrodos iguales. Este tipo de configuración es muy utilizada en trabajos que buscan estudiar la protección del litio metálico.

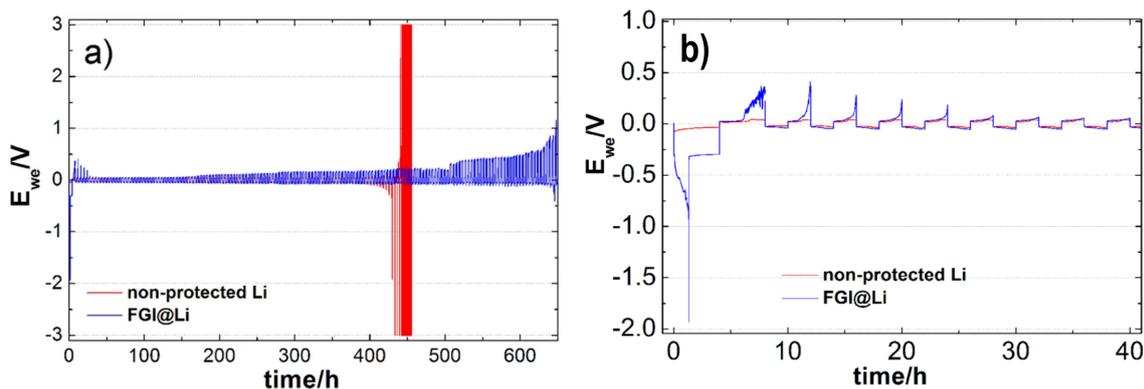


Figura 5.3: Curvas de voltaje versus tiempo para celdas simétricas de Li con electrolito a base de éter ( $27 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ ) cicladas a una densidad de corriente de  $0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Comparación de la estabilidad electroquímica de electrodos protegidos con FGI (FGI@Li, azul) y Li no protegido (rojo). (a) Ciclado hasta 650 h en donde se puede observar que el electrodo no protegido se rompe luego de aproximadamente 430 h. (b) Zoom de los primeros ciclos de estas mismas celdas, en donde puede verse que los sobrepotenciales de la celda con electrodos protegidos presentan un comportamiento extraño y valores mayores a los de la no protegida. Figuras extraídas del trabajo de Bobnar et al. [159].

funcional de la densidad electrónica (DFT), de distintas estructuras carbonosas fluoradas: grafito, grafeno y RGO. Lo que se buscó fue analizar comparativamente cómo variaba la estabilidad (y la formación de enlaces) en estos sistemas ante la presencia de átomos de litio. Asimismo, teniendo en cuenta que la introducción de defectos puede modificar las propiedades químicas, eléctricas y mecánicas de estos materiales, en este capítulo se presenta un estudio comparativo de la estabilidad de estas estructuras considerando la adición de defectos de distintos tipos en la red de átomos de carbono.

## 5.2 ESTRUCTURAS ESTUDIADAS Y MÉTODOS COMPUTACIONALES UTILIZADOS

Las estructuras carbonosas fluoradas que fueron estudiadas mediante esta técnica se muestran en la Tabla 5.1. Se analizaron tres configuraciones adoptadas por los átomos de carbono (Grafeno, Grafito y RGO), enlazadas con átomos de flúor en configuración tipo  $sp^3$ . A su vez, se consideraron dos configuraciones de los sistemas carbonosos para ser comparadas entre sí: la regular (es decir sin defectos) y otra con defectos. Los defectos introducidos en todas las estructuras fueron vacancias de un átomo de la red de carbono (Figura 5.4 (b)). Mientras que, para solo uno de los sistemas (el grafeno fluorado) se simuló además una segunda estructura con defectos denominados tipo *Stone-Wales* (SW) (Figura 5.4 (c))<sup>3</sup>. Cada una de las estructuras mencionadas anteriormente fueron simuladas con y sin litio para estudiar la interacción de las mismas con estos átomos.

Por otra parte, se simularon estructuras adicionales para tener como referencia y poder realizar el estudio de las energías de los sistemas, estas fueron:

<sup>3</sup> Este tipo de defectos consiste en una deformación de la red de átomos de carbono debida al cambio en la conectividad de dos de estos átomos. En este tipo de estructuras cuatro anillos adyacentes, conformados cada uno por seis átomos de carbono, se transforman en dos anillos de cinco C y dos anillos de siete C.

Tipo de estructura C-F/ Características	Estructura Regular		Estructura con Defectos			
			Vacancia		Stone-Wales	
	Sin Li	Con Li	Sin Li	Con Li	Sin Li	Con Li
Grafeno-F	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Grafito-F	✓	✓	✓	✓	-	-
RGO-F	✓	✓	✓	✓	-	-

Tabla 5.1: Estructuras carbonosas fluoradas que fueron estudiadas mediante DFT.

- Estructuras prístinas (es decir, sin F y sin defectos) de los tres sistemas carbonosos. Cada una de ellas fue simulada con y sin litio.
- Litio metálico (*bulk*), es decir con estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). El cual se ilustra en la Figura 5.4 (d).
- Fluoruro de litio *bulk*, es decir con estructura cúbica simple (sc). El cual se grafica en la Figura 5.4 (e).
- Fluoruro de litio como molécula aislada en el vacío, la cual puede verse en la Figura 5.4 (f).

Los cálculos DFT de los sistemas estudiados se realizaron con el programa *Quantum Espresso* y se basaron en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) empleando los funcionales de correlación e intercambio de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [162]. Dichos cálculos tuvieron por objeto la optimización de la geometría y energías. Para esto, se utilizó el tipo de cálculo “vc-relax” el cual relaja tanto la posición de los átomos como el tamaño de la celda hasta encontrar la estructura de equilibrio. A su vez, la energía total fue minimizada en cada cálculo electrónico hasta lograr el criterio de convergencia de  $1 \times 10^{-7}$  Ry<sup>4</sup>. Por otra parte, se incluyeron interacciones de van der Waals mediante el método DFT-D y se seleccionó un valor de 80 Ry ( $\sim 1090$  eV) para la energía cinética de corte. La zona de Brillouin fue muestreada con una grilla de puntos-k de  $2 \times 2 \times 1$ . La celda ortorrómbica simulada, la cual fue repetida en forma periódica en las direcciones *xyz*, exhibía los parámetros de red:  $a=9,86 \text{ \AA}$ ,  $b=8,54 \text{ \AA}$ , mientras que el parámetro *c* dependía de cada caso. Para todos los átomos se utilizaron pseudopotenciales PAW (*projector-augmented-wave*). Cada celda unidad contenía un único átomo de F enlazado en configuración tipo  $sp^3$  con la red de carbono, la cual contenía 32 átomos por cada lámina de grafeno, es decir, que la celda unidad de grafito y la de RGO presentaban 64 átomos de carbono. Esta última configuración carbonosa (RGO) contaba a su vez con 6 átomos de oxígeno y 4 de hidrógeno, conformando dos grupos epóxido (-O-) y dos hidróxidos (-OH) por cada celda unidad. Esta configuración, ya ha sido reportada para este sistema anteriormente y utilizada para cálculos DFT [163].

El proceso de litación fue estudiado de forma teórica agregando un átomo de litio en las diferentes estructuras y analizando su efecto en la posición de los demás átomos y en

<sup>4</sup> 1 Ry  $\sim 13,6$  eV

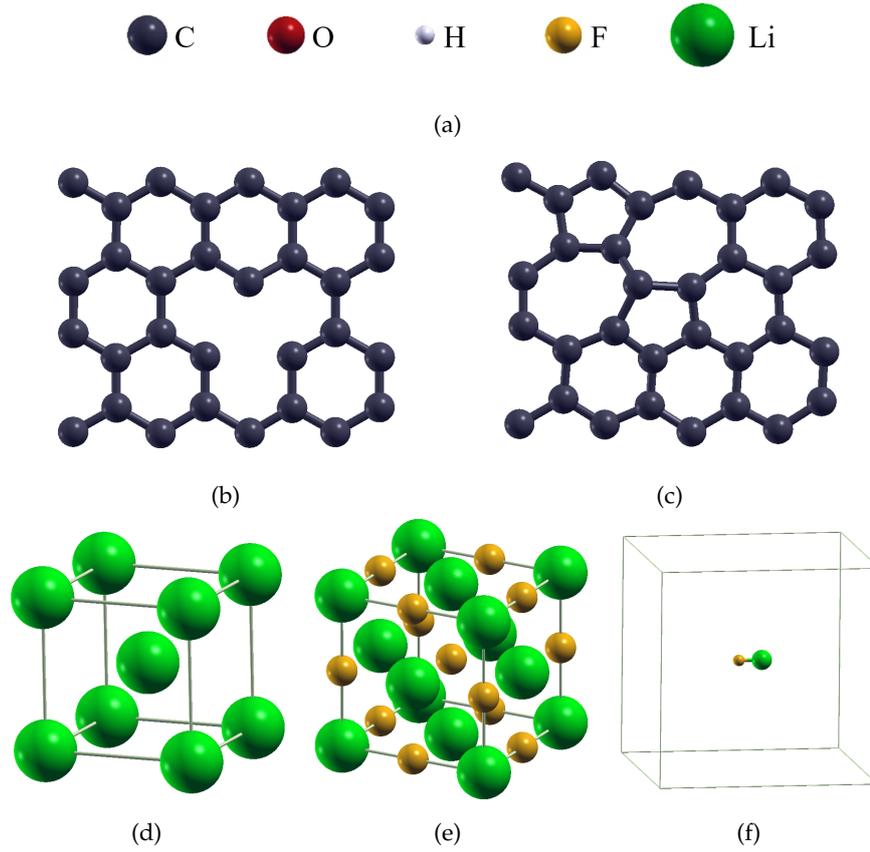


Figura 5.4: Figuras de algunas de las estructuras simuladas mediante DFT. (a) código de colores utilizado para graficar los distintos átomos presentes en las estructuras; (b) y (c) ilustración de los defectos tipo vacancia y Stone-Wales (SW), respectivamente, en grafeno prístino; (d) litio metálico (*bulk*); (e) LiF *bulk*; (f) molécula de LiF aislada.

la energía del sistema. A partir de estos cálculos pudo obtenerse la energía de litación ( $E_{Lit}$ ) para cada estructura. Esta cantidad puede ser determinada mediante la ecuación 5.1 y representa la energía necesaria para extraer un átomo de Li de la estructura del litio metálico e insertarlo en la estructura carbonosa fluorada.

$$E_{Lit} = E_{C/F-Li} - E_{C/F} - E_{Li(bulk)} \quad (5.1)$$

Donde  $E_{C/F-Li}$  y  $E_{C/F}$  son las energías del sistema carbonoso fluorado con y sin litio, respectivamente, calculadas mediante DFT. Mientras que  $E_{Li(bulk)}$  es la energía de un átomo de litio en la estructura metálica (bcc).

Esta energía de litación expresada en  $eV$  está directamente relacionada con el valor del potencial ( $U$ ) expresado en  $V$  (vs.  $Li/Li^+$ ) mediante la relación  $U_{Li/Li^+} \approx -\frac{E_{Lit}}{e}$ , donde  $e$  es la carga elemental del electrón<sup>5</sup>.

5 El hecho de que haya un “ $\approx$ ” en esta relación se debe a que en realidad  $U_{Li/Li^+} = -\frac{\Delta G}{zF}$ , donde  $\Delta G$  es el cambio en la energía de formación de Gibbs,  $z$  es la cantidad de electrones involucrados en la reacción (en este caso uno) y  $F$  es la constante de Faraday. Si el montaje experimental se desarrolla en condiciones de temperatura y presión constantes entonces  $\Delta G = \Delta E_f + P\Delta V_f - T\Delta S_f$ , donde  $\Delta E_f$ ,  $\Delta V_f$ ,  $\Delta S_f$ ,  $P$  y  $T$  son la variación en la energía interna de formación, el cambio en el volumen, la diferencia en la entropía de formación, la presión y temperatura absoluta, respectivamente. Si se trabaja en condiciones estándares de presión y temperatura, estos últimos dos términos ( $P\Delta V_f$  y  $T\Delta S_f$ ) pueden despreciarse ya que son de cinco y tres ordenes de magnitud

Por otra parte, para estudiar la estabilidad de las estructuras carbonosas fluoradas en comparación con la estructura del fluoruro de litio, se realizó el cálculo de la energía de enlace ( $E_{Enl(LiF)}$ ), para cada estructura carbonosa, la cual puede ser obtenida mediante la ecuación 5.2.

$$E_{Enl(LiF)} = E_{C/F-Li} - E_C - E_{LiF(molécula/bulk)} \quad (5.2)$$

Donde  $E_C$  y  $E_{LiF(molécula/bulk)}$  son las energías calculadas mediante DFT de la estructura carbonosa prístina (sin F ni Li) y la del LiF como molécula o en estado *bulk* (para poder comparar la estabilidad del C/F-Li respecto a cada una de estas estructuras).

### 5.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los resultados de las simulaciones realizadas, las cuales fueron procesadas mediante el programa X-Crysden para graficar las configuraciones optimizadas de cada una de las estructuras.

#### 5.3.1 Estudio de geometría en estructuras regulares

La Figura 5.5 presenta la geometría optimizada de cada una de las estructuras carbonosas (regulares) fluoradas sin y con litio. En ellas podemos ver que, en todos los casos, cuando no hay átomos de litio (columna izquierda) el enlace  $sp^3$  entre el átomo de flúor y la red carbonosa es estable y produce solo una leve deformación de la misma (levantando el átomo de C enlazado a él). Esto era esperable, ya que estudios previos han mostrado la estabilidad de este enlace he incluso han reportado su energía de  $\sim 1,084$  eV [165]. Sin embargo, se observa que esta situación cambia ante la inserción de litio (columna derecha). Para los casos de grafeno y grafito fluorados, se observa que bajo la presencia de un átomo de Li, tiende a formarse fluoruro de litio, produciendo que el átomo de flúor rompa su enlace con la red de carbono. En el caso del RGO, si bien el átomo de flúor se desprende para formar LiF, la interacción entre el Li y los grupos funcionales -O- y -OH es tan fuerte que éstos terminan atrayéndolo y formando enlaces.

Estos resultados indican que los materiales carbonosos fluorados (sin defectos) no son estables ante la presencia de litio, ya que los átomos de flúor enlazados a la red carbonosa son fácilmente atraídos por el Li para formar LiF de forma irreversible (debido a su elevada energía de disociación: 6,1 eV [161]). Esto sugiere que, para emplear este tipo de materiales como *interlayer*, sería conveniente estudiar la forma de anclar los átomos de F a la red, dado que, de lo contrario los F superficiales podrían ser removidos durante las litiaciones. Estos resultados servirían para explicar la irregularidad observada en los perfiles de ciclado expuestos por Bobnar et al. [159].

---

(respectivamente) menores que el primero. Por lo tanto, la variación en la energía de formación de Gibbs puede ser aproximada por el cambio en la energía interna de formación  $\Delta G \approx \Delta E_f$  [164]. La cual para el caso de los sistemas que estamos contemplando es  $\Delta E_f = E_{Lit}$

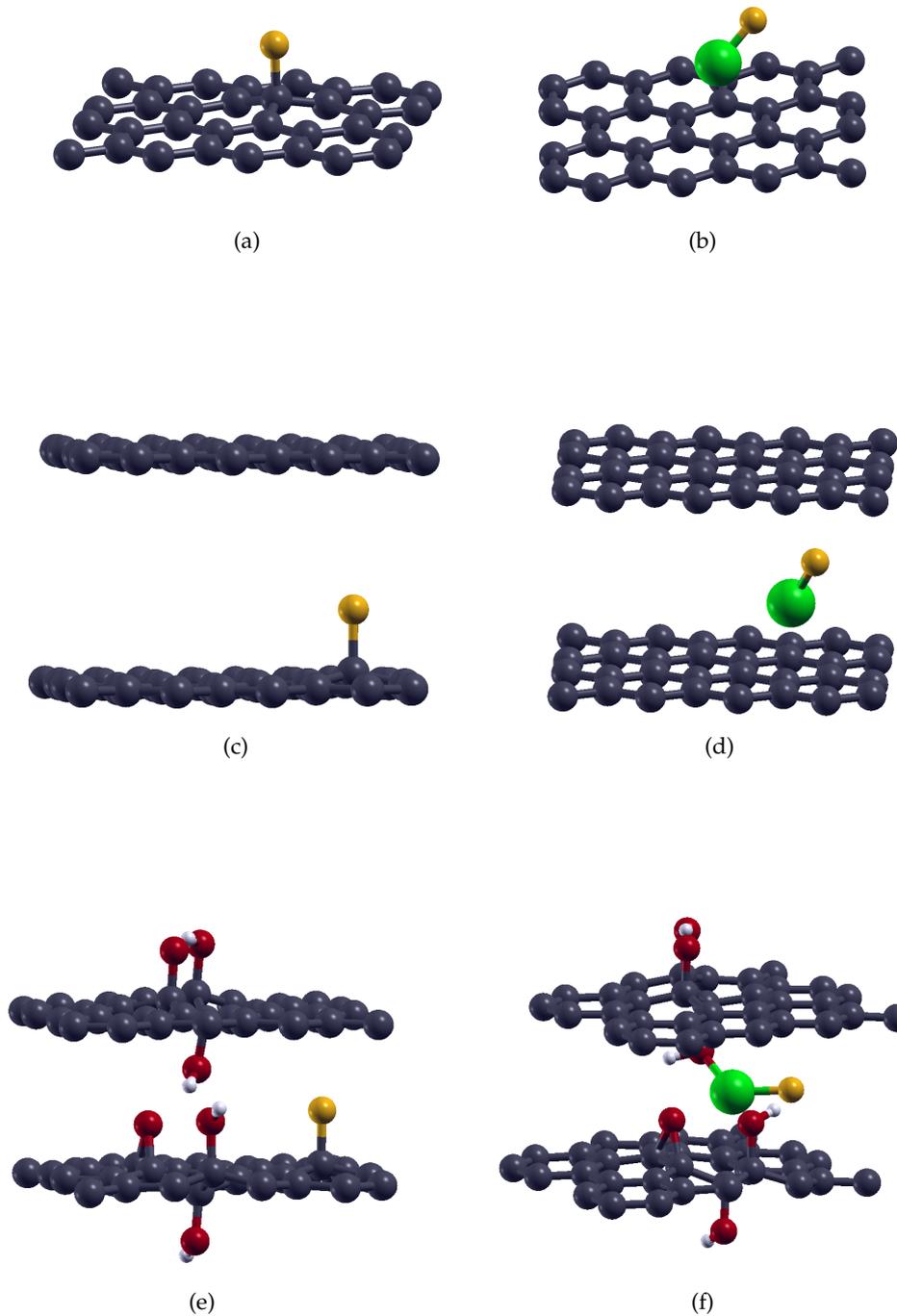


Figura 5.5: Resultados obtenidos mediante DFT de las estructuras geométricas optimizadas de sistemas carbonosos fluorados sin (columna izquierda) y con litio (columna derecha). (a)-(b) Grafeno, (c)-(d) Grafito, (e)-(f) RGO.

### 5.3.2 Estudio de geometría en estructuras con defectos

Como se mencionó anteriormente, dado que los defectos estructurales modifican muchas de las propiedades de estos sistemas carbonosos, se seleccionaron dos tipos de defectos muy comunes en estructuras de C (vacancias y SW) cuyos resultados simulados se muestran a continuación.

### 5.3.2.1 Vacancias

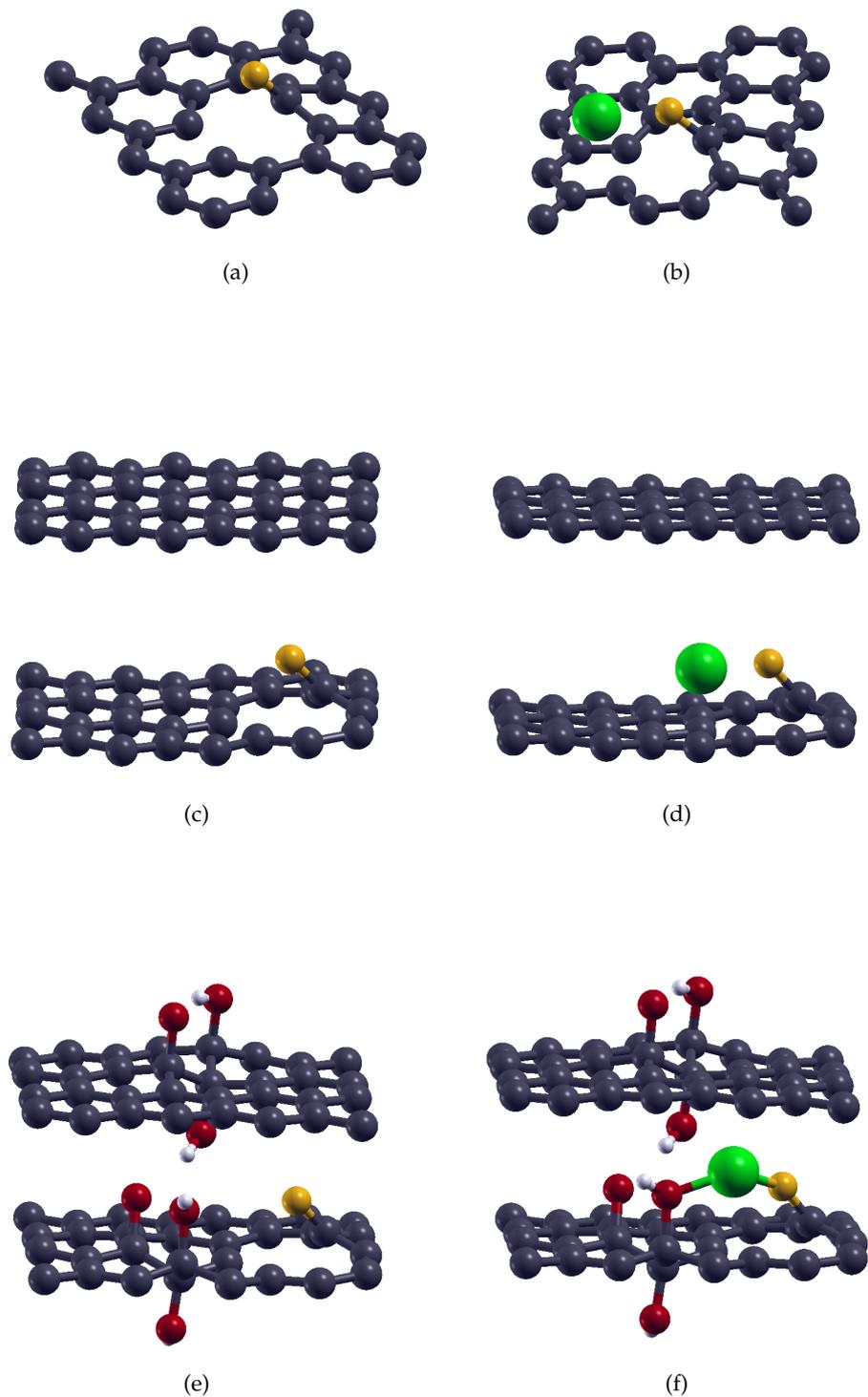


Figura 5.6: Resultados obtenidos mediante DFT de las estructuras geométricas optimizadas de sistemas carbonosos fluorados con vacancias, sin Li (columna izquierda) y con litio (columna derecha). (a)-(b) Grafeno, (c)-(d) Grafito, (e)-(f) RGO.

En la Figura 5.6 se presentan los resultados de las estructuras carbonosas fluoradas con vacancia de un átomo de carbono de la red, en presencia y ausencia de litio. En ella puede observarse que cuando no hay litio (columna izquierda), el enlace entre la red carbonosa y

el átomo de F sigue siendo estable para las tres estructuras seleccionadas. Sin embargo, a diferencia de lo observado en las Figuras 5.5 (a), (c) y (e), el enlace C-F no es perpendicular al plano de la red sino que se produce una leve inclinación del flúor hacia el espacio vacío de la misma, debido al cambio en la distribución electrónica de la región. No obstante, la diferencia más grande, respecto al caso anterior, se da entre las estructuras regulares litiadas (5.5 (b), (d) y (f)) y las estructuras con vacancias litiadas (5.6 (b), (d) y (f)). Ya que, para este último caso se puede observar que la interacción entre el átomo de litio y el flúor no es lo suficientemente fuerte para romper el enlace con la red carbonosa. Dicho de otra manera, la vacancia en la red aumenta la interacción con el flúor de forma tal que el enlace no se rompe ante la presencia de litio. Para el caso particular del RGO (5.6 (f)) puede observarse, nuevamente, que se produce un enlace entre los grupos funcionales y el Li (al ser fuerte la interacción entre ellos).

### 5.3.2.2 Stone-Wales

Observando los resultados anteriores se decidió simular defectos SW en grafeno, muy comunes en estructuras carbonosas, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.7. En ella se puede ver que si bien el enlace entre el flúor y la red carbonosa es estable (Figura 5.7 (a)), la situación cambia cuando el sistema se encuentra en presencia de litio (Figura 5.7 (b)). En esta segunda situación, el átomo de flúor se disocia de la red carbonosa para formar LiF (al igual que en el caso de estructuras sin defectos Figura 5.5). Es decir, que el defecto tipo SW no cumple el mismo rol que las vacancias para ayudar a anclar el F a la estructura carbonosa.

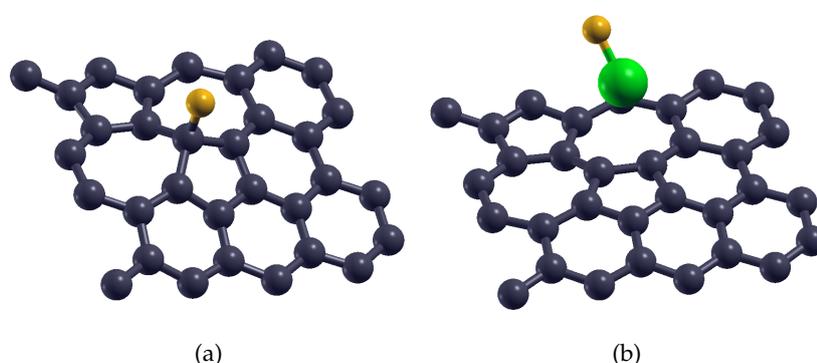


Figura 5.7: Resultados obtenidos mediante DFT de la estructura geométrica optimizada de grafeno con defecto tipo S.W. y fluorado: (a) sin litio y (b) con litio.

### 5.3.3 Estudio de energías de litiación y enlace en estructuras seleccionadas

A partir de las estructuras simuladas se realizó el cálculo de las energías de litiación y enlace del fluoruro de litio (en estado molecular y *bulk*) como se indicó en las ecuaciones 5.1 y 5.2, respectivamente. Cabe mencionar que para elaborar estos cálculos se realizó una selección de las estructuras. Se decidió excluir el grafito (en todas las configuraciones) y el grafeno con defecto tipo SW, dado que representaban casos menos interesantes. Esto permitió que los resultados pudieran ser comparados de forma más clara. La Tabla 5.2

muestra, entonces, los resultados obtenidos para las estructuras de grafeno y RGO. Debe resaltarse que el cálculo de estas energías permite realizar un análisis de la estabilidad de las estructuras finales, ya que mientras más negativos sean los valores de las mismas más estable es la estructura final.

Tipo de Estructuras		$E_{Lit}$ [eV]	$E_{Enl(LiF)}$ (molécula) [eV]	$E_{Enl(LiF)}$ (bulk) [eV]
Prístinas	Grafeno	-0,08	-	-
	RGO	-2,86	-	-
Fluoradas Regulares	Grafeno	-3,20	-0,78	2,40
	RGO	-4,38	-1,92	1,26
Fluoradas Con Vacancia	Grafeno	-1,33	-1,70	1,49
	RGO	-2,36	-2,58	0,60

Tabla 5.2: Energías de estructuras carbonosas seleccionadas: prístinas (sin flúor ni defectos), Fluoradas Regulares (sin defectos) y Fluoradas con Vacancia

En primer lugar, se llevó a cabo el cálculo de las  $E_{Lit}$  de las estructuras carbonosas prístinas (sin flúor) para compararlas con las de las estructuras fluoradas. Observando los valores obtenidos, puede verse que la adición de flúor a la estructura carbonosa produce una disminución en la  $E_{Lit}$  tanto en el caso del grafeno (-0,08 eV prístina vs -3,20 eV fluorada) como del RGO (-2,86 eV prístina vs -4,38 eV fluorada). Esto implica que existe un aumento en el potencial de litación. Además, significa que la interacción entre los sistemas carbonosos fluorados y el litio es mayor que en las estructuras sin F. Esto último es beneficioso si se piensa a estos materiales como *interlayers* que deben permanecer adheridos a la superficie del litio metálico. Por otra parte, haciendo una comparación entre las  $E_{Lit}$  de todas las estructuras puede observarse que los valores de las energías de litación del RGO son menores que los del grafeno para cada uno de los casos. Esto era de esperarse debido a la fuerte interacción que existe entre el litio y los grupos -O- y -OH. Sin embargo, se observa que la presencia de flúor (y defectos) ayuda a reducir las diferencias que existen entre estos valores, es decir, a disminuir  $\Delta E_{Lit} = |E_{Lit}(RGO) - E_{Lit}(Grafeno)|$ , ya que este valor para las estructuras prístinas es de 2,78 eV, en las fluoradas regulares de 1,18 eV y para las fluoradas con vacancias 1,03 eV.

Otra cuestión a resaltar respecto a las energías de litación, es que si se comparan para el mismo sistema carbonoso fluorado, la  $E_{Lit}$  de la estructura regular vs la de la estructura con defectos, se encuentra que la misma aumenta. Esto significa que en todos los casos el litio se inserta favorablemente en las estructuras, siendo los sitios sin defectos los más favorables energéticamente seguidos por las estructuras con vacancias. Por lo tanto, si se piensa en un material carbonoso hipotético en donde el flúor se encuentre enlazado a sitios sin defectos y a otros cercanos a vacancias, el Li se dirigirá primero a los sitios sin defectos (por ser energéticamente más favorables).

Por otra parte, el análisis de las energías de enlace del fluoruro de litio molecular sirve para estudiar cuan estable es el enlace entre el LiF y la estructura carbonosa. Observando la Tabla 5.2 puede verse que el grafeno fluorado sin defectos es el que posee una  $E_{Enl(LiF_{molécula})}$

mayor (-0,78 eV), es decir que es la estructura menos estable. Esto era de esperarse ya que se vió en la Figura 5.5 (b) que el LiF se desprende de esta estructura carbonosa. Comparando este caso con el del RGO (regular) fluorado se observa que la  $E_{Enl(LiF_{molécula})}$  es menor (-1,92 eV). Esto se debe a que el LiF es atraído y enlazado a los grupos funcionales de la estructura, sin embargo esto sucede luego de que el flúor se desprende de la red carbonosa (como se vio en la Figura 5.5 (d)). Algo similar ocurre en el caso de las estructuras con vacancias, en donde se observa que el RGO enlaza de manera más estable al fluoruro de litio que el grafeno. Por otra parte, si se comparan para cada sistema las energías de las estructuras fluoradas regulares vs las de las estructuras con vacancias, se observa que las  $E_{Enl(LiF_{molécula})(vacancia)} < E_{Enl(LiF_{molécula})(regulares)}$ . Esto verifica que este tipo de defectos estructurales ayudan a retener el LiF (como se vio en la Figura 5.6).

Por último, cabe resaltar que en todos los casos la  $E_{Enl(LiF_{bulk})} > 0$  (siendo el caso del grafeno-F regular el más inestable de todos). Esto significa que el fluoruro de litio es más estable en configuración *bulk* que inmerso en la estructura carbonosa. Esto que indicaría que los LiF que se desorban tenderán a unirse formando aglomerados. No obstante, la presencia de LiF en el electrolito podría tener consecuencias positivas para el rendimiento de la batería, ya que se han reportado estudios que muestran que este compuesto ayuda a la formación de una SEI más estable [166].

#### 5.4 CONCLUSIONES PARCIALES: CARBONES FLUORADOS PARA PROTECCIÓN DE LI METÁLICO

Estos estudios computacionales permitieron avanzar en la comprensión de los mecanismos de litación y delitación en estructuras carbonosas fluoradas y, por ende, en el entendimiento de los procesos que tienen lugar durante la implementación de este material como SEI artificial. A partir de los resultados obtenidos, se puede decir que la adición de flúor a estos sistemas genera una reestructuración de los mismos durante los primeros ciclos de carga/descarga. Luego de esto, la presencia del flúor posibilitaría una mejor adherencia del interlayer ya que produce una mayor interacción con el litio.

El análisis de los resultados permitió inferir que la estabilidad de estos sistemas depende fuertemente de la presencia de defectos. En este sentido, en estructuras regulares (en las tres configuraciones: grafito, grafeno y RGO) se observó que ante la presencia de litio se produce una “desfluoración” de la red carbonosa debido a la elevada energía de interacción Li-F. Aunque, en las estructuras tipo RGO se advirtió que la interacción entre el Li y los grupos -O- y -OH es lo suficientemente fuerte como para recapturar el LiF desorbido. Por otra parte, el análisis de sistemas con defectos permitió verificar que las vacancias ayudan a retener el F evitando la disociación del LiF. Por este motivo, los átomos de flúor cercanos a defectos podrían permanecer en la red carbonosa y ayudar a mejorar el rendimiento del film protector. Sin embargo, se observó que los defectos tipo SW no cumplían el mismo rol en cuanto a la retención del F.

Teniendo en cuenta los resultados del presente capítulo, puede interpretarse lo observado durante la implementación de estos materiales como *interlayers* (Figura 5.3) en el trabajo

de Bobnar et al. [159]. Dado que la  $E_{Li}$  de las estructuras regulares es menor que la de las estructuras con vacancias, el Li tenderá a dirigirse primero hacia los átomos de flúor que se encuentren enlazados en sitios sin defectos. Como se vio en las secciones anteriores, esto traerá como resultado la ruptura del enlace C-F y la formación de LiF, el cual de acuerdo a lo que se vio en el análisis de las energías, tenderá a aglomerarse fuera de la estructura carbonosa formando clusters. Sin embargo, luego de esto el Li se aproximará al F cercano a sitios con vacancias, los cuales permanecerán enlazados de forma estable a la estructura carbonosa. Una consecuencia de este proceso podría ser lo que se observa en el ciclado presentado en la Figura 5.3. En donde, durante los primeros ciclos pueden verse perfiles de potencial anómalos con valores superiores a los del blanco, lo cual podría indicar la posible “desfluoración” de los sitios sin defectos del material carbonoso. Más aun, los ciclos subsiguientes en donde el sobrepotencial se estabiliza y el *interlayer* cumple su función, podrían estar asociados al accionar de los átomos de F cercanos a vacancias, los cuales permanecen estables en la estructura durante el proceso de ciclado.



## CONCLUSIONES GENERALES Y COMENTARIOS FINALES

---

Los materiales carbonosos se utilizan en numerosos sistemas de almacenamiento de energía debido a sus excelentes propiedades físicas como son su conductividad eléctrica, resistencia mecánica, versatilidad estructural, entre otras. A lo largo de esta tesis se estudiaron diferentes materiales basados en carbono con potenciales aplicaciones en almacenamiento de energía en general y para baterías de litio en particular. La principal motivación se centró en la necesidad maximizar el aprovechamiento de un recurso tan escaso y estratégico como lo es el litio. Con este propósito, se llevó a cabo un profundo análisis de diversos materiales, tecnologías y técnicas con el fin de determinar si podrían contribuir a mejorar el rendimiento de estos sistemas de almacenamiento y al mismo tiempo reducir su impacto ambiental.

De este modo, se investigaron diferentes tipos de sistemas de almacenamiento basados en litio, en los cuales los materiales carbonosos desempeñaron distintos roles: ánodos para baterías de Ion-Li (sección 3.2), cátodos para baterías de Li-S (sección 3.3) y Li-O (capítulo 4), e *interlayers* para baterías con ánodo de Li metálico (capítulo 5). Cada uno de los estudios desarrollados tuvo como fin conocer las características específicas de los materiales en cuestión, permitiendo evaluar su utilidad para abordar problemáticas concretas de cada sistema particular. A tal fin, se empleó un gran abanico de procedimientos y técnicas, experimentales y computacionales, entre las cuales se destacan: SEM, DRX, espectroscopía Raman, XPS, RMN, ciclado galvanostático, DFT, entre otras.

La utilización de materiales considerados de “desecho” como materia prima y la adopción de métodos de producción poco contaminantes ha adquirido relevancia en la búsqueda de sistemas de almacenamiento de energía eficientes y que al mismo tiempo generen un bajo impacto ambiental. En este trabajo se planteó el estudio de biocarbones, provenientes de los granos que se desechan luego del proceso de fabricación de cerveza (BSG), para producir electrodos de baterías de Ion-Li y Li-S.

Para el primero de estos casos se llevó a cabo la síntesis, caracterización e implementación de biocarbones obtenidos a partir del residuo BSG para su utilización como ánodos en baterías de Ion-Li. Los biocarbones obtenidos (BBC) fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas y evaluados electroquímicamente. Asimismo, las condiciones de fabricación de los electrodos fueron optimizadas mediante la modificación del pH de los mismos. Como resultado, se lograron emplear exitosamente dos métodos de síntesis, sencillos y escalables, consistentes en uno y dos pasos de pirólisis a baja tempe-

ratura ( $<1000\text{ C}^\circ$ ). Estos procesos de síntesis son respetuosos con el medio ambiente ya que no requieren ningún tratamiento químico extra. Otro hecho a resaltar es que el agente aglutinante utilizado para la fabricación de los electrodos fue CMC, es decir, un ligante de origen vegetal que es soluble en medios acuosos (lo que reduce la contaminación generada en el proceso productivo). Las caracterizaciones fisicoquímicas permitieron corroborar la naturaleza macroporosa y amorfa, así como demostrar que el material sintetizado estaba compuesto en gran medida por carbono con pequeños porcentajes de óxido de silicio. Las caracterizaciones electroquímicas de los materiales activos finales arrojaron que los ánodos sintetizados exhibían capacidades específicas elevadas de hasta  $\sim 2000\text{ mAh/g}$ . Este valor equivale a más de cinco veces la capacidad teórica del grafito utilizado en celdas comerciales ( $372\text{ mAh/g}$ ). Por otra parte, se encontró que debido a las altas capacidades, el litio metálico utilizado como contraelectrodo se agotaba rápidamente provocando una disminución en la capacidad de la celda. En este punto, se demostró que renovando el electrodo de Li, el ánodo de BBC recupera y mantiene la capacidad, lo que verifica que este material cuenta además con una buena estabilidad.

En segundo lugar, se realizó un estudio sobre la aplicación de biocarbones activados con KOH como cátodos en baterías de Li-S. Este proceso de activación básica genera poros en los materiales carbonosos, adecuándolos para diversas aplicaciones (incluyendo los cátodos de baterías de Li-S). Dado que el proceso de activación involucra múltiples pasos y variables que pueden influir en los resultados finales, se llevaron a cabo estudios detallados y sistemáticos para optimizar el área superficial de los biocarbones obtenidos. Los materiales resultantes fueron caracterizados mediante diversas técnicas fisicoquímicas y luego infiltrados con azufre para evaluar su comportamiento electroquímico como cátodos. Como resultado, los estudios sortométricos evidenciaron que para aumentar el área superficial de las muestras es necesario que: 1) la temperatura de pirólisis sea superior a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 2) el tiempo de remojo sea prolongado (si se utiliza el mezclado en solución), 3) el enjuague posterior al proceso de activación sea realizado con HCl, y, por último, 4) el método de mezclado sea efectuado con los productos sólidos. Teniendo esto en cuenta, se obtuvieron materiales con áreas superficiales de hasta  $1792\text{ m}^2/\text{g}$ , valor que es competitivo con el de los carbones porosos comerciales. Por otra parte, las caracterizaciones fisicoquímicas de los biocarbones sintetizados evidenciaron la naturaleza principalmente amorfa y porosa de los mismos. Asimismo, los resultados galvanostáticos expusieron que los electrodos elaborados con estos materiales presentaban capacidades específicas satisfactorias y excelentes eficiencias culómbicas.

Por otra parte, se desarrollaron estudios sobre materiales carbonosos porosos aplicables como cátodo en baterías de Li-O. Estos materiales se presentan como candidatos prometedores para tal fin debido a su elevada área superficial. Dada la influencia que tienen las propiedades texturales de estos sólidos en el rendimiento electroquímico de las celdas, se decidió llevar a cabo un estudio mediante RMN de electrolito confinado en materiales carbonosos con diferentes tamaños de poro. De este modo, se sintetizaron con éxito tres carbones a base de sacarosa con distribuciones de tamaño de poro definidas: microporosa, mesoporosa y jerárquica (micro-mesoporosa). Las caracterizaciones fisicoquímicas

señalaron que los tres materiales obtenidos exhibían las distribuciones de tamaño de poro deseadas, eran de naturaleza principalmente carbonosa y presentaban las mismas especies y cantidades de grupos funcionales entre sí. Por otra parte, la dinámica del electrolito aprótico confinado en los carbones sintetizados fue estudiada mediante espectroscopia RMN 1D y 2D. Estas caracterizaciones permitieron concluir que aunque los iones de litio son capaces de desolvatarse para acceder a los microporos en la muestra microporosa pura, la presencia de mesoporos en la de distribución jerárquica desfavorece la desolvatación, impidiendo la entrada de iones a los microporos. Los resultados obtenidos a partir de espectroscopia 2D verificaron la interconectividad entre mesoporos y microporos en la muestra jerárquica, así como demostraron que el proceso de intercambio entre el bulk y los microporos es la más lento.

Por último, se realizaron estudios sobre carbones fluorados para la protección de Li metálico. Este metal es uno de los materiales más prometedores para su empleo como ánodo de baterías a causa de su elevada capacidad específica. Sin embargo, debido la inestabilidad que presenta la SEI de este material aún no es posible implementarlo en baterías comerciales. Una de las estrategias que se han propuesto para resolver este inconveniente es el uso de *interlayers* de materiales carbonosos fluorados. Es por esto que en este trabajo se realizaron cálculos de primeros principios de la litación de estructuras carbonosas (grafito, grafeno y óxido de grafeno reducido) modificadas con flúor. El análisis de los resultados obtenidos permitió inferir que la estabilidad de dichas estructuras depende fuertemente de la presencia de defectos y del tipo de los mismos. En consecuencia, estos estudios podrían servir para explicar el comportamiento anómalo que exhiben los resultados experimentales de estos sistemas durante su evaluación electroquímica. Un ejemplo de ello se encuentra en el trabajo realizado por Bobnar et al. [159], donde se observaron perfiles de potencial anómalos durante los primeros ciclos, lo cual podría sugerir la posible “desfluoración” de los sitios no defectuosos del material carbonoso. Por otra parte, los ciclos subsiguientes, en los que el sobrepotencial se estabiliza y el *interlayer* cumple su función, podrían estar relacionados con la acción de los átomos de F cercanos a vacancias, que se mantienen estables en la estructura durante el proceso de ciclado.

Para finalizar, es importante destacar que todos los estudios relacionados con sistemas de producción, transporte y almacenamiento de energía, se encuentran inmersos en diversos contextos económicos, ambientales y sociales. Estos factores deben ser tenidos en cuenta a la hora de decidir el curso de futuras investigaciones puesto que, por ejemplo, la inclusión o exclusión de ciertos materiales en el proceso productivo de un acumulador energético, como las baterías, tiene un impacto directo en el tipo de minería requerida, los costos asociados (tanto económicos como ambientales) y el alcance de su impacto social (a nivel local o global) [17, 164]. Por ende, es imperativo evaluar estos aspectos desde diversas perspectivas y disciplinas, con el fin de lograr una comprensión integral y eficaz del sistema en cuestión.



## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] A. K. Das y A. Sharma, "Climate change and the energy sector", en *Advancement in Oxygenated Fuels for Sustainable Development*, Elsevier, 2023, págs. 1-6. doi: 10.1016/B978-0-323-90875-7.00006-X. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978032390875700006X>.
- [2] Y. Zhang, J. J. Schauer, Y. Zhang, L. Zeng, Y. Wei, Y. Liu y M. Shao, "Characteristics of Particulate Carbon Emissions from Real-World Chinese Coal Combustion", *Environmental Science & Technology*, vol. 42, n.º 14, págs. 5068-5073, jul. de 2008, issn: 0013-936X. doi: 10.1021/es7022576. dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es7022576>.
- [3] A. M. M. Nunes, L. M. Coelho Junior, R. Abrahão, E. P. Santos Júnior, F. J. Simioni, P. Rotella Junior y L. C. S. Rocha, "Public Policies for Renewable Energy: A Review of the Perspectives for a Circular Economy", *Energies*, vol. 16, n.º 1, pág. 485, ene. de 2023, issn: 1996-1073. doi: 10.3390/en16010485. dirección: <https://www.mdpi.com/1996-1073/16/1/485>.
- [4] A. Rehman, M. M. Alam, I. Ozturk, R. Alvarado, M. Murshed, C. Işık y H. Ma, "Globalization and renewable energy use: how are they contributing to upsurge the CO2 emissions? A global perspective", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, n.º 4, págs. 9699-9712, sep. de 2022, issn: 1614-7499. doi: 10.1007/s11356-022-22775-6. dirección: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-022-22775-6>.
- [5] J.-M. Tarascon y M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries", *Nature*, vol. 414, n.º 6861, págs. 359-367, nov. de 2001, issn: 0028-0836. doi: 10.1038/35104644. dirección: <https://www.nature.com/articles/35104644>.
- [6] J. Lunde Seefeldt, "Lessons from the Lithium Triangle: Considering Policy Explanations for the Variation in Lithium Industry Development in the "Lithium Triangle" Countries of Chile, Argentina, and Bolivia", *Politics & Policy*, vol. 48, n.º 4, págs. 727-765, ago. de 2020, issn: 1555-5623. doi: 10.1111/polp.12365. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/polp.12365>.
- [7] X.-Q. Zhang, C.-Z. Zhao, J.-Q. Huang y Q. Zhang, "Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries", *Engineering*, vol. 4, n.º 6, págs. 831-847, dic. de 2018, issn: 20958099. doi: 10.1016/j.eng.2018.10.008. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2095809918312177>.
- [8] D. Larcher y J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nature Chemistry*, vol. 7, n.º 1, págs. 19-29, ene. de 2015, issn: 1755-4330. doi: 10.1038/nchem.2085. dirección: <http://www.nature.com/articles/nchem.2085>.
- [9] R. B. Jackson et al., "Global fossil carbon emissions rebound near pre-COVID-19 levels", *Environmental Research Letters*, vol. 17, n.º 3, pág. 031001, mar. de 2022, issn: 1748-9326. doi: 10.1088/1748-9326/ac55b6. dirección: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/ac55b6>.
- [10] P. K. Maurya, S. Mondal, V. Kumar y S. P. Singh, "Roadmap to sustainable carbon-neutral energy and environment: can we cross the barrier of biomass productivity?", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, n.º 36, págs. 49327-49342, sep. de 2021, issn: 0944-1344. doi: 10.1007/s11356-021-15540-8. dirección: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-021-15540-8>.
- [11] M. K. Singla, P. Nijhawan y A. S. Oberoi, "Correction to: Hydrogen fuel and fuel cell technology for cleaner future: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, n.º 15, págs. 19536-19536, abr. de 2021, issn: 0944-1344. doi: 10.1007/s11356-021-13191-3. dirección: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-021-13191-3>.
- [12] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood y E. E. Kwon, "Recent advancements in supercapacitor technology", *Nano Energy*, vol. 52, págs. 441-473, oct. de 2018, issn: 22112855. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.013. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285518305755>.
- [13] Q. Shao, S. Zhu y J. Chen, "A review on lithium-sulfur batteries: Challenge, development, and perspective", *Nano Research*, ene. de 2023, issn: 1998-0124. doi: 10.1007/s12274-022-5227-0. dirección: <https://link.springer.com/10.1007/s12274-022-5227-0>.
- [14] R. Li, Y. Fan, C. Zhao, A. Hu, B. Zhou, M. He, J. Chen, Z. Yan, Y. Pan y J. Long, "Air-Stable Protective Layers for Lithium Anode Achieving Safe Lithium Metal Batteries", *Small Methods*, vol. 7, n.º 1, pág. 2201177, ene. de 2023, issn: 2366-9608. doi: 10.1002/smt.d.202201177. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smt.d.202201177>.

- [15] S.-H. Chung y A. Manthiram, "Current Status and Future Prospects of Metal-Sulfur Batteries", *Advanced Materials*, vol. 31, n.º 27, pág. 1901 125, jul. de 2019, ISSN: 0935-9648. DOI: 10.1002/adma.201901125. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201901125>.
- [16] M. D. Sanchez-Lopez, "Geopolitics of the Li-ion battery value chain and the Lithium Triangle in South America", *Latin American Policy*, vol. 14, n.º 1, págs. 22-45, mar. de 2023, ISSN: 2041-7365. DOI: 10.1111/lamp.12285. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/lamp.12285>.
- [17] B. Fornillo, *Litio en Sudamérica: Geopolítica, Energía, Territorios*. 2019, ISBN: 9789874728005.
- [18] Mara Laudonia, "El futuro en el triángulo de litio", *El Litoral*, 2016. dirección: [https://www.ellitoral.com/politica/futuro-triangulo-litio%7B%5C\\_%7D0%7B%5C\\_%7DFfEtvmwVXm.html](https://www.ellitoral.com/politica/futuro-triangulo-litio%7B%5C_%7D0%7B%5C_%7DFfEtvmwVXm.html).
- [19] A. Dutta, S. Mitra, M. Basak y T. Banerjee, "A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception", *Energy Storage*, vol. 5, n.º 1, feb. de 2023, ISSN: 2578-4862. DOI: 10.1002/est2.339. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/est2.339>.
- [20] A. K. BOCKRIS, John O.'M.; REDDY, *Modern electrochemistry: electrodicts in chemistry, engineering, biology and environmental science*. mar. de 1998.
- [21] S. Trasatti, "The "absolute" electrode potential—the end of the story", *Electrochimica Acta*, vol. 35, n.º 1, págs. 269-271, ene. de 1990, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/0013-4686(90)85069-Y. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001346869085069Y>.
- [22] J. Besenhard y G. Eichinger, "High energy density lithium cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 68, n.º 1, págs. 1-18, feb. de 1976, ISSN: 00220728. DOI: 10.1016/S0022-0728(76)80298-7. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022072876802987>.
- [23] M. S. Whittingham, "Preparation of stoichiometric Titanium Disulfide", 1977. dirección: <https://patentimages.storage.googleapis.com/aa/64/2c/c95a89e99a8d59/US4007055.pdf>.
- [24] P. Wang, W. Qu, W.-L. Song, H. Chen, R. Chen y D. Fang, "Electro-Chemo-Mechanical Issues at the Interfaces in Solid-State Lithium Metal Batteries", *Advanced Functional Materials*, pág. 1900950, abr. de 2019, ISSN: 1616-301X. DOI: 10.1002/adfm.201900950. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201900950>.
- [25] K. OZAWA, "Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO<sub>2</sub> and carbon electrodes: the LiCoO<sub>2</sub>/C system", *Solid State Ionics*, vol. 69, n.º 3-4, págs. 212-221, ago. de 1994, ISSN: 01672738. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90411-1. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273894904111>.
- [26] Y. Guo, H. Li y T. Zhai, "Reviving Lithium-Metal Anodes for Next-Generation High-Energy Batteries", *Advanced Materials*, vol. 29, n.º 29, pág. 1700007, ago. de 2017, ISSN: 09359648. DOI: 10.1002/adma.201700007. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201700007>.
- [27] B. Liu, J.-G. Zhang y W. Xu, "Advancing Lithium Metal Batteries", *Joule*, vol. 2, n.º 5, págs. 833-845, mayo de 2018, ISSN: 25424351. DOI: 10.1016/j.joule.2018.03.008. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435118300977>.
- [28] S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmich, M. Winter y T. Placke, "Toward Green Battery Cells: Perspective on Materials and Technologies", *Small Methods*, vol. 4, n.º 7, pág. 2000039, jul. de 2020, ISSN: 2366-9608. DOI: 10.1002/smt.d.202000039. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smt.d.202000039>.
- [29] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee y G. Yushin, "Li-ion battery materials: present and future", *Materials Today*, vol. 18, n.º 5, págs. 252-264, jun. de 2015, ISSN: 13697021. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040%20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118>.
- [30] J. Liu, Q. Zhang y Y.-k. Sun, "Recent progress of advanced binders for Li-S batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 396, n.º March, págs. 19-32, ago. de 2018, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.096. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.096%20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775318305949>.
- [31] M. Hagen, P. Schiffels, M. Hammer, S. Dörfler, J. Tübke, M. J. Hoffmann, H. Althues y S. Kaskel, "In-Situ Raman Investigation of Polysulfide Formation in Li-S Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n.º 8, A1205-A1214, mayo de 2013, ISSN: 0013-4651. DOI: 10.1149/2.045308jes. dirección: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.045308jes>.
- [32] X. Yang, X. Li, K. Adair, H. Zhang y X. Sun, "Structural Design of Lithium-Sulfur Batteries: From Fundamental Research to Practical Application", *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, n.º 3, págs. 239-293, sep. de 2018, ISSN: 2520-8489. DOI: 10.1007/s41918-018-0010-3. dirección: <http://link.springer.com/10.1007/s41918-018-0010-3>.

- [33] J. Li, L. Hou, M. Yu, Q. Li, T. Zhang y H. Sun, "Review and Recent Advances of Oxygen Transfer in Li-air Batteries", *ChemElectroChem*, vol. 8, n.º 19, págs. 3588-3603, oct. de 2021, issn: 2196-0216. doi: [10.1002/celec.202100560](https://doi.org/10.1002/celec.202100560). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.202100560>.
- [34] W.-J. Kwak et al., "Lithium–Oxygen Batteries and Related Systems: Potential, Status, and Future", *Chemical Reviews*, vol. 120, n.º 14, págs. 6626-6683, jul. de 2020, issn: 0009-2665. doi: [10.1021/acs.chemrev.9b00609](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00609). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.9b00609>.
- [35] A. Kraytsberg e Y. Ein-Eli, "Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective", *Journal of Power Sources*, vol. 196, n.º 3, págs. 886-893, feb. de 2011, issn: 03787753. doi: [10.1016/j.jpowsour.2010.09.031](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.031). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531001637X>.
- [36] D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone y P. Mustarelli, "Recent advances in the development of Li–air batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 220, págs. 253-263, dic. de 2012, issn: 03787753. doi: [10.1016/j.jpowsour.2012.07.123](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.123). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531201258X>.
- [37] Y. Shao, F. Ding, J. Xiao, J. Zhang, W. Xu, S. Park, J.-G. Zhang, Y. Wang y J. Liu, "Making Li-Air Batteries Rechargeable: Material Challenges", *Advanced Functional Materials*, vol. 23, n.º 8, págs. 987-1004, feb. de 2013, issn: 1616301X. doi: [10.1002/adfm.201200688](https://doi.org/10.1002/adfm.201200688). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201200688>.
- [38] M. Park, H. Sun, H. Lee, J. Lee y J. Cho, "Lithium-Air Batteries: Survey on the Current Status and Perspectives Towards Automotive Applications from a Battery Industry Standpoint", *Advanced Energy Materials*, vol. 2, n.º 7, págs. 780-800, jul. de 2012, issn: 16146832. doi: [10.1002/aenm.201200020](https://doi.org/10.1002/aenm.201200020). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201200020>.
- [39] S. H. Oh y L. F. Nazar, "Oxide Catalysts for Rechargeable High-Capacity Li-O<sub>2</sub> Batteries", *Advanced Energy Materials*, vol. 2, n.º 7, págs. 903-910, jul. de 2012, issn: 16146832. doi: [10.1002/aenm.201200018](https://doi.org/10.1002/aenm.201200018). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201200018>.
- [40] J. Lu, L. Li, J.-B. Park, Y.-K. Sun, F. Wu y K. Amine, "Aprotic and Aqueous Li–O<sub>2</sub> Batteries", *Chemical Reviews*, vol. 114, n.º 11, págs. 5611-5640, jun. de 2014, issn: 0009-2665. doi: [10.1021/cr400573b](https://doi.org/10.1021/cr400573b). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400573b>.
- [41] J. Saengkaew, T. Kameda, M. Ono, E. Mizuki, S. Nagaiishi, S. Iwamura, S. R. Mukai y S. Matsuda, "Carbon Gel-Based Self-Standing Membranes as the Positive Electrodes of Lithium-Oxygen Batteries under Lean-Electrolyte and High-Areal-Capacity Conditions", *Journal of Physical Chemistry C*, 2022, issn: 19327455. doi: [10.1021/acs.jpcc.2c06979](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06979).
- [42] J. Saengkaew, T. Kameda, M. Ono y S. Matsuda, "Self-standing porous carbon electrodes for lithium-oxygen batteries under lean electrolyte and high areal capacity conditions", *Materials Advances*, págs. 3536-3544, 2022, issn: 26335409. doi: [10.1039/d1ma01001h](https://doi.org/10.1039/d1ma01001h).
- [43] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang y D. Joy, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)", en *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, New York, NY: Springer New York, 2006, págs. 1-40, isbn: 0387333258. doi: [10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1). dirección: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-39620-0%7B%5C-%7D1>.
- [44] J. F. Watts y J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley, sep. de 2019, vol. 3, isbn: 9781119417583. doi: [10.1002/9781119417583](https://doi.org/10.1002/9781119417583). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119417583>.
- [45] Douglas A. Skoog, F. J. H. Kentucky y S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*. 2000, isbn: 9786074813906. doi: <http://library.lol/main/11EB6EC76A5CAA600CA07E536AE4C789>.
- [46] T. S. Srivatsan, "Practical Raman Spectroscopy: An Introduction", *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 29, n.º 5, págs. 649-649, mayo de 2014, issn: 1042-6914. doi: [10.1080/10426914.2014.901106](https://doi.org/10.1080/10426914.2014.901106). dirección: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426914.2014.901106?journalCode=lmpmp2020http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426914.2014.901106>.
- [47] P. K. Pearson, "The reflection of X-rays by crystals", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, n.º 605, págs. 428-438, jul. de 1913, issn: 0950-1207. doi: [10.1098/rspa.1913.0040](https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040). dirección: <https://royalsocietypublishing.org/doi/epdf/10.1098/rspa.1913.0040><https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1913.0040>.
- [48] M. H. Levitt, *Spin Dynamics*. John Wiley & Sons, 2008, isbn: 0470511176. dirección: <https://www.ebook.de/de/product/6622123/malcolm%7B%5C-%7Dh%7B%5C-%7Dlevitt%7B%5C-%7Dspin%7B%5C-%7Ddynamics.html>.
- [49] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol y K. S. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, n.º 9-10, págs. 1051-1069, 2015, issn: 13653075. doi: [10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117).

- [50] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, n.º 2, págs. 309-319, feb. de 1938, issn: 15205126. doi: [10.1021/JA01269A023](https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023) / ASSET / JA01269A023.FP.PNG.V03. dirección: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>.
- [51] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing y K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, n.º 8, págs. 1739-1758, ene. de 1994, issn: 1365-3075. doi: [10.1351/pac199466081739](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022460X03005157%20https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199466081739/html). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022460X03005157%20https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac199466081739/html>.
- [52] T. Keii, T. Takagi y S. Kanetaka, "A new plotting of the BET method", *Analytical Chemistry*, vol. 33, n.º 13, págs. 1965-1965, dic. de 1961, issn: 0003-2700. doi: [10.1021/ac50154a063](https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac50154a063). dirección: [https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac50154a063?casa%7B%5C\\_%7Dtoken=EZjgP2Y-k0gAAAAA:Ky7F4vyGZTAAgUlUFZzvdIeY9fqjY6E1vZokjEcb8Vk6GujHDqcSqMhDWajp0gu5b-8ciDOD6tpZZsLSQ%20https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50154a063](https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac50154a063?casa%7B%5C_%7Dtoken=EZjgP2Y-k0gAAAAA:Ky7F4vyGZTAAgUlUFZzvdIeY9fqjY6E1vZokjEcb8Vk6GujHDqcSqMhDWajp0gu5b-8ciDOD6tpZZsLSQ%20https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50154a063).
- [53] J. P. Olivier, "An overview of physical adsorption methods for the characterization of finely divided and porous materials and their application to fluid cracking catalysts", en *Fluid Catalytic Cracking VI - Preparation and Characterization of Catalysts, Proceedings of the 6th International Symposium in Fluid Cracking Catalysts (FCCs)*, 2004, págs. 1-33. doi: [10.1016/S0167-2991\(04\)80755-9](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016729910480755-9). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016729910480755-9>.
- [54] D. Ongari, P. G. Boyd, S. Barthel, M. Witman, M. Haranczyk y B. Smit, "Accurate Characterization of the Pore Volume in Microporous Crystalline Materials", *Langmuir*, vol. 33, n.º 51, págs. 14529-14538, dic. de 2017, issn: 0743-7463. doi: [10.1021/acs.langmuir.7b01682](https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.7b01682). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.7b01682>.
- [55] C. Schlumberger y M. Thommes, "Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry—A Tutorial Review", *Advanced Materials Interfaces*, vol. 8, n.º 4, pág. 2002181, feb. de 2021, issn: 2196-7350. doi: [10.1002/admi.202002181](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.202002181). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admi.202002181>.
- [56] M. Thommes y K. A. Cychosz, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges", *Adsorption*, vol. 20, n.º 2-3, págs. 233-250, 2014, issn: 09295607. doi: [10.1007/s10450-014-9606-z](https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z).
- [57] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart y J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry", *Journal of Chemical Education*, vol. 95, n.º 2, págs. 197-206, 2018, issn: 19381328. doi: [10.1021/acs.jchemed.7b00361](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361).
- [58] David Sholl and Janice A. Steckel., "Density Functional Theory. A Practical Introduction.", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n.º 3, C. F. Zinola, ed., págs. 485-485, ene. de 2010, issn: 14337851. doi: [10.1002/anie.200905551](https://www.taylorfrancis.com/books/9781420045451%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200905551). dirección: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420045451%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200905551>.
- [59] A. Macías y A. Riera, "Ab initio quantum chemistry in the molecular model of atomic collisions", *Physics Reports*, vol. 90, n.º 5, págs. 299-376, oct. de 1982, issn: 03701573. doi: [10.1016/0370-1573\(82\)90173-9](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0370157382901739). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0370157382901739>.
- [60] T. L. Gilbert, "Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials", *Physical Review B*, vol. 12, n.º 6, págs. 2111-2120, sep. de 1975, issn: 0556-2805. doi: [10.1103/PhysRevB.12.2111](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.2111). dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.2111>.
- [61] O. Gritsenko, R. van Leeuwen, E. van Lenthe y E. J. Baerends, "Self-consistent approximation to the Kohn-Sham exchange potential", *Physical Review A*, vol. 51, n.º 3, págs. 1944-1954, mar. de 1995, issn: 1050-2947. doi: [10.1103/PhysRevA.51.1944](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.51.1944). dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.51.1944>.
- [62] X. Liu, M. Zarrabeitia, B. Qin, G. A. Elia y S. Passerini, "Cathode-Electrolyte Interphase in a LiTFSI/Tetraglyme Electrolyte Promoting the Cyclability of V2O5", *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, n.º 49, págs. 54782-54790, dic. de 2020, issn: 19448252. doi: [10.1021/ACSAMI.0C16727](https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsaami.0c16727) / ASSET / IMAGES / LARGE / AM0C16727-0007.JPEG. dirección: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsaami.0c16727>.
- [63] S. Aliyu y M. Bala, "Brewer's spent grain : A review of its potentials and applications", n.º February, 2011. doi: <https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/92219>.
- [64] S. D. Magar, C. Leibing, J. L. Gómez-Urbano, D. Carriazo y A. Balducci, "Brewers' Spent Grains-Derived Carbon as Anode for Alkali Metal-Ion Batteries", *Energy Technology*, vol. 10, n.º 9, pág. 2200379, sep. de 2022, issn: 2194-4288. doi: [10.1002/ente.202200379](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ente.202200379). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ente.202200379>.

- [65] A. O. Balogun, F. Sotoudehniakarani y A. G. McDonald, "Thermo-kinetic, spectroscopic study of brewer's spent grains and characterisation of their pyrolysis products", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 127, n.º September, págs. 8-16, 2017, issn: 01652370. doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.009. dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.009>.
- [66] S. I. Mussatto, G. J. M. Rocha e I. C. Roberto, "Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain", *Cellulose*, vol. 15, n.º 4, págs. 641-649, ago. de 2008, issn: 0969-0239. doi: 10.1007/s10570-008-9198-4. dirección: <http://link.springer.com/10.1007/s10570-008-9198-4>.
- [67] N. A. Kaskhedikar y J. Maier, "Lithium Storage in Carbon Nanostructures", *Advanced Materials*, vol. 21, n.º 25-26, págs. 2664-2680, jul. de 2009, issn: 09359648. doi: 10.1002/adma.200901079. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200901079>.
- [68] L. Xie, C. Tang, Z. Bi, M. Song, Y. Fan, C. Yan, X. Li, F. Su, Q. Zhang y C. Chen, "Hard Carbon Anodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Review and Perspective", *Advanced Energy Materials*, vol. 11, n.º 38, pág. 2101650, oct. de 2021, issn: 1614-6832. doi: 10.1002/aenm.202101650. dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202101650>.
- [69] A. Xing, S. Tian, H. Tang, D. Losic y Z. Bao, "Mesoporous silicon engineered by the reduction of biosilica from rice husk as a high-performance anode for lithium-ion batteries", *RSC Advances*, vol. 3, n.º 26, pág. 10145, 2013, issn: 2046-2069. doi: 10.1039/c3ra41889h. dirección: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra41889h>.
- [70] I. Dienwiebel, M. Winter y M. Börner, "Visualization of Degradation Mechanisms of Negative Electrodes Based on Silicon Nanoparticles in Lithium-Ion Batteries via Quasi In Situ Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, n.º 27, págs. 11016-11025, jul. de 2022, issn: 1932-7447. doi: 10.1021/acs.jpcc.2c03294. dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.2c03294>.
- [71] D. P. Wong, R. Suriyaprabha, R. Yuvakumar, V. Rajendran, Y.-T. Chen, B.-J. Hwang, L.-C. Chen y K.-H. Chen, "Binder-free rice husk-based silicon-graphene composite as energy efficient Li-ion battery anodes", *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n.º 33, págs. 13437-13441, 2014, issn: 2050-7488. doi: 10.1039/C4TA00940A. dirección: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA00940A>.
- [72] Y. Guo, X. Chen, W. Liu, X. Wang, Y. Feng, Y. Li, L. Ma, B. Di e Y. Tian, "Preparation of Rice Husk-Based C/SiO<sub>2</sub> Composites and Their Performance as Anode Materials in Lithium Ion Batteries", *Journal of Electronic Materials*, vol. 49, n.º 2, págs. 1081-1089, feb. de 2020, issn: 0361-5235. doi: 10.1007/s11664-019-07785-4. dirección: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-019-07785-4>.
- [73] L. Wang, J. Xue, B. Gao, P. Gao, C. Mou y J. Li, "Rice husk derived carbon-silica composites as anodes for lithium ion batteries", *RSC Adv.*, vol. 4, n.º 110, págs. 64744-64746, 2014, issn: 2046-2069. doi: 10.1039/C4RA09627D. dirección: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA09627D>.
- [74] S. Zhang, Y. Pang, Y. Wang, B. Dong, S. Lu, M. Li y S. Ding, "NiO nanosheets anchored on honeycomb porous carbon derived from wheat husk for symmetric supercapacitor with high performance", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 735, págs. 1722-1729, feb. de 2018, issn: 09258388. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.294. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.294> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817340768>.
- [75] Z. Liu, Z. Li, J. Ma, X. Dong, W. Ku, M. Wang, H. Sun, S. Liang y G. Lu, "Nitrogen and cobalt-doped porous biocarbon materials derived from corn stover as efficient electrocatalysts for aluminum-air batteries", *Energy*, vol. 162, págs. 453-459, nov. de 2018, issn: 03605442. doi: 10.1016/j.energy.2018.07.175. dirección: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.175> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544218314725>.
- [76] M. V. Bracamonte, G. I. Lacconi, S. E. Urreta y L. E. F. Foa Torres, "On the Nature of Defects in Liquid-Phase Exfoliated Graphene", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n.º 28, págs. 15455-15459, jul. de 2014, issn: 1932-7447. doi: 10.1021/jp501930a. dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp501930a>.
- [77] R. Azargohar, S. Nanda, J. A. Kozinski, A. K. Dalai y R. Sutarto, "Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass", *Fuel*, vol. 125, págs. 90-100, jun. de 2014, issn: 00162361. doi: 10.1016/j.fuel.2014.01.083. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236114001021>.
- [78] M. d. C. Rojas, M. L. Nieva Lobos, M. L. Para, M. E. González Quijón, O. Cámara, D. Barraco, E. L. Moyano y G. L. Luque, "Activated carbon from pyrolysis of peanut shells as cathode for lithium-sulfur batteries", *Biomass and Bioenergy*, vol. 146, n.º April 2020, pág. 105971, mar. de 2021, issn: 09619534. doi: 10.1016/j.biombioe.2021.105971. dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953421000088>.

- [79] Z. Li, B. Delvaux, J. Yans, N. Dufour, D. Houben y J.-T. Cornelis, "Phytolith-rich biochar increases cotton biomass and silicon-mineralomass in a highly weathered soil", *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 181, n.º 4, págs. 537-546, ago. de 2018, ISSN: 1436-8730. DOI: [10.1002/jpln.201800031](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jpln.201800031). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jpln.201800031>.
- [80] A. Tranchot, H. Idrissi, P. X. Thivel y L. Roué, "Impact of the Slurry pH on the Expansion/Contraction Behavior of Silicon/Carbon/Carboxymethylcellulose Electrodes for Li-Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n.º 6, A1020-A1026, mar. de 2016, ISSN: 0013-4651. DOI: [10.1149/2.1071606jes](https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.1071606jes). dirección: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.1071606jes>.
- [81] C. E. L. Foss, S. Müssig, A. M. Svensson, P. J. S. Vie, A. Ulvestad, J. P. Mæhlen y A. Y. Kopolov, "Anodes for Li-ion batteries prepared from microcrystalline silicon and enabled by binder's chemistry and pseudo-self-healing", *Scientific Reports*, vol. 10, n.º 1, pág. 13 193, ago. de 2020, ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/s41598-020-70001-5](https://www.nature.com/articles/s41598-020-70001-5). dirección: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-70001-5>.
- [82] M. Li, Y. Zeng, Y. Ren, C. Zeng, J. Gu, X. Feng y H. He, "Fabrication and lithium storage performance of sugar apple-shaped SiO<sub>2</sub>@C nanocomposite spheres", *Journal of Power Sources*, vol. 288, págs. 53-61, ago. de 2015, ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2015.04.127](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315007843). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315007843>.
- [83] Y. Feng, X. Liu, L. Liu, Z. Zhang, Y. Teng, D. Yu, J. Sui y X. Wang, "SiO<sub>2</sub>/C Composite Derived from Rice Husks with Enhanced Capacity as Anodes for Lithium-Ion Batteries", *ChemistrySelect*, vol. 3, n.º 37, págs. 10 338-10 344, oct. de 2018, ISSN: 23656549. DOI: [10.1002/slct.201802353](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201802353). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201802353>.
- [84] G. Lener, A. Garcia-Blanco, O. Furlong, M. Nazzarro, K. Sapag, D. Barraco y E. Leiva, "A silica/carbon composite as anode for lithium-ion batteries with a large rate capability: Experiment and theoretical considerations", *Electrochimica Acta*, vol. 279, págs. 289-300, jul. de 2018, ISSN: 00134686. DOI: [10.1016/j.electacta.2018.05.050](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468618310715). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468618310715>.
- [85] D. Saikia, T.-H. Wang, C.-J. Chou, J. Fang, L.-D. Tsai y H.-M. Kao, "A comparative study of ordered mesoporous carbons with different pore structures as anode materials for lithium-ion batteries", *RSC Advances*, vol. 5, n.º 53, págs. 42 922-42 930, 2015, ISSN: 2046-2069. DOI: [10.1039/C5RA05168A](http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA05168A). dirección: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA05168A>.
- [86] R. Guo, L. Zhao y W. Yue, "Assembly of core-shell structured porous carbon-graphene composites as anode materials for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 152, págs. 338-344, ene. de 2015, ISSN: 00134686. DOI: [10.1016/j.electacta.2014.11.140](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468614023597). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468614023597>.
- [87] T. Kasuh, A. Mabuchi, K. Tokumitsu y H. Fujimoto, "Recent trends in carbon negative electrode materials", *Journal of Power Sources*, vol. 68, n.º 1, págs. 99-101, sep. de 1997, ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/S0378-7753\(97\)02582-2](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775397025822). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775397025822>.
- [88] Y.-P. Wu, C.-R. Wan, C.-Y. Jiang, S.-B. Fang e Y.-Y. Jiang, "Mechanism of lithium storage in low temperature carbon", *Carbon*, vol. 37, n.º 12, págs. 1901-1908, 1999, ISSN: 00086223. DOI: [10.1016/S0008-6223\(99\)00067-6](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622399000676). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622399000676>.
- [89] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki y M. Endo, "A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons", *Science*, vol. 264, n.º 5158, págs. 556-558, abr. de 1994, ISSN: 0036-8075. DOI: [10.1126/science.264.5158.556](https://www.science.org/doi/10.1126/science.264.5158.556). dirección: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.264.5158.556>.
- [90] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu y J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials", *Science*, vol. 270, n.º 5236, págs. 590-593, oct. de 1995, ISSN: 0036-8075. DOI: [10.1126/science.270.5236.590](https://www.science.org/doi/10.1126/science.270.5236.590). dirección: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.270.5236.590>.
- [91] J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon y D. Larcher, "In Situ Observation and Long-Term Reactivity of Si/C/CMC Composites Electrodes for Li-Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, n.º 6, A750-A759, jun. de 2011, ISSN: 0013-4651. DOI: [10.1149/1.3581024](https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3581024). dirección: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3581024>.
- [92] H. Wang, Q. Gao y J. Hu, "High Hydrogen Storage Capacity of Porous Carbons Prepared by Using Activated Carbon", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n.º 20, págs. 7016-7022, mayo de 2009, ISSN: 0002-7863. DOI: [10.1021/ja8083225](https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja8083225). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja8083225>.
- [93] K. IMOTO, M. SUZUKI, K. TAKAHASHI, T. YAMAGUCHI, T. KOMURA, J.-i. NAKAMURA y K. MURATA, "Activated Carbon Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cell", *Electrochemistry*, vol. 71, n.º 11, págs. 944-946, nov. de 2003, ISSN: 1344-3542. DOI: [10.5796/electrochemistry.71.944](https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/71/11/71%7B%5C-%7D944/%7B%5C-%7Darticle). dirección: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/71/11/71%7B%5C-%7D944/%7B%5C-%7Darticle>.

- [94] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques y M. Sillanpää, "An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications", *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, págs. 499-511, mar. de 2013, ISSN: 13858947. DOI: [10.1016/j.cej.2012.12.038](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712016786>.
- [95] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand y A. Shamiri, "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 89, n.º 2, págs. 143-151, nov. de 2010, ISSN: 01652370. DOI: [10.1016/j.jaap.2010.07.006](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237010001063>.
- [96] A. Vu, Y. Qian y A. Stein, "Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries - How to Prepare Them and What Makes Them Special", *Advanced Energy Materials*, vol. 2, n.º 9, págs. 1056-1085, sep. de 2012, ISSN: 16146832. DOI: [10.1002/aenm.201200320](https://doi.org/10.1002/aenm.201200320). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201804786> <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201200320>.
- [97] A. Fu, C. Wang, F. Pei, J. Cui, X. Fang y N. Zheng, "Recent Advances in Hollow Porous Carbon Materials for Lithium-Sulfur Batteries", *Small*, vol. 15, n.º 10, pág. 1804786, feb. de 2019, ISSN: 1613-6810. DOI: [10.1002/sml.201804786](https://doi.org/10.1002/sml.201804786). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201804786>.
- [98] C. Dong, W. Gao, B. Jin y Q. Jiang, "Advances in Cathode Materials for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries", *iScience*, vol. 6, págs. 151-198, ago. de 2018, ISSN: 25890042. DOI: [10.1016/j.isci.2018.07.021](https://doi.org/10.1016/j.isci.2018.07.021). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589004218301093>.
- [99] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali y M. Sillanpää, "Methods for preparation and activation of activated carbon: a review", *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, n.º 2, págs. 393-415, mar. de 2020, ISSN: 1610-3653. DOI: [10.1007/s10311-019-00955-0](https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0). dirección: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-019-00955-0> <http://link.springer.com/10.1007/s10311-019-00955-0>.
- [100] S. Imtiaz, J. Zhang, Z. A. Zafar, S. Ji, T. Huang, J. A. Anderson, Z. Zhang e Y. Huang, "Biomass-derived nanostructured porous carbons for lithium-sulfur batteries", *Science China Materials*, vol. 59, n.º 5, págs. 389-407, mayo de 2016, ISSN: 2095-8226. DOI: [10.1007/s40843-016-5047-8](https://doi.org/10.1007/s40843-016-5047-8). dirección: <http://link.springer.com/10.1007/s40843-016-5047-8>.
- [101] L. Chen, Y. Zhang, C. Lin, W. Yang, Y. Meng, Y. Guo, M. Li y D. Xiao, "Hierarchically porous nitrogen-rich carbon derived from wheat straw as an ultra-high-rate anode for lithium ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, n.º 25, págs. 9684-9690, 2014, ISSN: 20507496. DOI: [10.1039/c4ta00501e](https://doi.org/10.1039/c4ta00501e).
- [102] X. Li, C. Han, X. Chen y C. Shi, "Preparation and performance of straw based activated carbon for supercapacitor in non-aqueous electrolytes", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 131, n.º 1-3, págs. 303-309, 2010, ISSN: 13871811. DOI: [10.1016/j.micromeso.2010.01.007](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.01.007). dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.01.007>.
- [103] S. W. Xu, Y. Q. Zhao, Y. X. Xu, Q. H. Chen, G. Q. Zhang, Q. Q. Xu, D. D. Zhao, X. Zhang y C. L. Xu, "Heteroatom doped porous carbon sheets derived from protein-rich wheat gluten for supercapacitors: The synergistic effect of pore properties and heteroatom on the electrochemical performance in different electrolytes", *Journal of Power Sources*, vol. 401, n.º August, págs. 375-385, 2018, ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2018.09.012](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.012). dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.012>.
- [104] Y. Cheng, S. Ji, X. Xu y J. Liu, "Wheat straw carbon matrix wrapped sulfur composites as a superior cathode for Li-S batteries", *RSC Advances*, vol. 5, n.º 121, págs. 100089-100096, 2015, ISSN: 20462069. DOI: [10.1039/c5ra21416e](https://doi.org/10.1039/c5ra21416e).
- [105] D. Wang, Y. Min e Y. Yu, "Facile synthesis of wheat bran-derived honeycomb-like hierarchical carbon for advanced symmetric supercapacitor applications", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 19, n.º 2, págs. 577-584, 2014, ISSN: 14328488. DOI: [10.1007/s10008-014-2639-0](https://doi.org/10.1007/s10008-014-2639-0).
- [106] X. Wu, L. Jiang, C. Long y Z. Fan, "From flour to honeycomb-like carbon foam: Carbon makes room for high energy density supercapacitors", *Nano Energy*, vol. 13, págs. 527-536, 2015, ISSN: 22112855. DOI: [10.1016/j.nanoen.2015.03.013](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.013). dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.03.013>.
- [107] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue y A. Tomita, "Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels", *Chemistry of Materials*, vol. 9, n.º 2, págs. 609-615, 1997, ISSN: 08974756. DOI: [10.1021/cm960430h](https://doi.org/10.1021/cm960430h).
- [108] A. Prabhu, A. Al Shoaibi y C. Srinivasakannan, "Synthesis and characterization of mesoporous carbon by simple one pot method", *Materials Letters*, vol. 136, págs. 81-84, 2014, ISSN: 0167577X. DOI: [10.1016/j.matlet.2014.08.012](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.012). dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.012>.

- [109] L. Xia, Y. Zhou, J. Ren, H. Wu, D. Lin, F. Xie, W. Jie, K. H. Lam, C. Xu y Q. Zheng, "An Eco-friendly Microorganism Method to Activate Biomass for Cathode Materials for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries", *Energy and Fuels*, vol. 32, n.º 9, págs. 9997-10007, 2018, ISSN: 15205029. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.8b01453](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01453).
- [110] B. Sajjadi, W.-Y. Chen y N. O. Egiebor, "A comprehensive review on physical activation of biochar for energy and environmental applications", *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 35, n.º 6, págs. 735-776, jul. de 2019, ISSN: 2191-0235. DOI: [10.1515/revce-2017-0113](https://doi.org/10.1515/revce-2017-0113). dirección: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/revce-2017-0113/html>.
- [111] J. Wang y S. Kaskel, "KOH activation of carbon-based materials for energy storage", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, n.º 45, pág. 23710, 2012, ISSN: 0959-9428. DOI: [10.1039/c2jm34066f](https://doi.org/10.1039/c2jm34066f). dirección: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm34066f>.
- [112] Y. Zhu, Z. Li y J. Chen, "Applications of lignin-derived catalysts for green synthesis", *Green Energy and Environment*, vol. 4, n.º 3, págs. 210-244, 2019, ISSN: 24680257. DOI: [10.1016/j.gee.2019.01.003](https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.003). dirección: <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.003>.
- [113] E. Isaac, A. Samson y O. Adeosun, *Sustainable Lignin for Carbon Fibers: Principles, Techniques, and Applications*. 2019, ISBN: 9783030187910. DOI: [10.1007/978-3-030-18792-7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-18792-7).
- [114] X.-f. Li, Q. Xu, Y. Fu y Q.-x. Guo, "Preparation and characterization of activated carbon from Kraft lignin via KOH activation", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 33, n.º 2, págs. 519-526, jul. de 2014, ISSN: 19447442. DOI: [10.1002/ep.11794](https://doi.org/10.1002/ep.11794). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ep.11794>.
- [115] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama y A. Watkinson, "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation", *Carbon*, vol. 38, n.º 13, págs. 1873-1878, 2000, ISSN: 00086223. DOI: [10.1016/S0008-6223\(00\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00027-0). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622300000270>.
- [116] A. Tiihonen, V. Siipola, K. Lahtinen, H. Pajari, P. Widsten, T. Tamminen, T. Kallio y K. Miettunen, "Biocarbon from brewery residues as a counter electrode catalyst in dye solar cells", *Electrochimica Acta*, vol. 368, pág. 137583, feb. de 2021, ISSN: 00134686. DOI: [10.1016/j.electacta.2020.137583](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137583). dirección: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137583> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468620319769>.
- [117] Q. CAO, K. XIE, Y. LV y W. BAO, "Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob", *Bioresource Technology*, vol. 97, n.º 1, págs. 110-115, ene. de 2006, ISSN: 09608524. DOI: [10.1016/j.biortech.2005.02.026](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.026). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405001094>.
- [118] J. Zhou, M. Wang y X. Li, "Facile preparation of nitrogen-doped high-surface-area porous carbon derived from sucrose for high performance supercapacitors", *Applied Surface Science*, vol. 462, n.º May, págs. 444-452, dic. de 2018, ISSN: 01694332. DOI: [10.1016/j.apsusc.2018.08.158](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.158). dirección: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.158> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433218322943>.
- [119] K. Gubbins, "Theory and simulation of adsorption in micropores", *NATO ASI Series C Mathematical and Physical Sciences-Advanced Study Institute*, vol. 491, 1997.
- [120] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch y M. Thommes, "Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons", *Carbon*, vol. 47, n.º 7, págs. 1617-1628, jun. de 2009, ISSN: 00086223. DOI: [10.1016/j.carbon.2009.01.050](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.050). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622309000633>.
- [121] C. Milroy y A. Manthiram, "An Elastic, Conductive, Electroactive Nanocomposite Binder for Flexible Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Materials*, vol. 28, n.º 44, págs. 9744-9751, nov. de 2016, ISSN: 09359648. DOI: [10.1002/adma.201601665](https://doi.org/10.1002/adma.201601665). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201601665>.
- [122] S. Ren, X. Duan, F. Ge, Z. Chen, Q. Yang, M. Zhang y H. Zheng, "Novel MOF-derived hollow CoFe alloy coupled with N-doped Ketjen Black as boosted bifunctional oxygen catalysts for Zn-air batteries", *Chemical Engineering Journal*, vol. 427, pág. 131614, ene. de 2022, ISSN: 13858947. DOI: [10.1016/j.cej.2021.131614](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131614). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894721031958>.
- [123] A. Nomura, K. Ito y Y. Kubo, "CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium-Air Batteries", *Scientific Reports*, vol. 7, n.º 1, pág. 45596, abr. de 2017, ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/srep45596](https://doi.org/10.1038/srep45596). dirección: <https://www.nature.com/articles/srep45596>.
- [124] R. A. Wong, A. Dutta, C. Yang, K. Yamanaka, T. Ohta, A. Nakao, K. Waki y H. R. Byon, "Structurally Tuning Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Controlling the Surface Properties of Carbon Electrodes: Implications for Li-O<sub>2</sub> Batteries", *Chemistry of Materials*, vol. 28, n.º 21, págs. 8006-8015, nov. de 2016, ISSN: 0897-4756. DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b03751](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03751). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.6b03751>.

- [125] J. Xiao, D. Wang, W. Xu, D. Wang, R. E. Williford, J. Liu y J.-G. Zhang, "Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, n.º 4, A487, 2010, ISSN: 00134651. DOI: [10.1149/1.3314375](https://doi.org/10.1149/1.3314375). dirección: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3314375>.
- [126] J. Kang, O. L. Li y N. Saito, "Hierarchical meso-macro structure porous carbon black as electrode materials in Li-air battery", *Journal of Power Sources*, vol. 261, págs. 156-161, sep. de 2014, ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2014.03.072](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.072). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314003954>.
- [127] N. Kunanusont e Y. Shimoyama, "Porous carbon electrode for Li-air battery fabricated from solvent expansion during supercritical drying", *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 133, págs. 77-85, mar. de 2018, ISSN: 08968446. DOI: [10.1016/j.supflu.2017.09.030](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.030). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0896844617304436>.
- [128] X. Ren, S. S. Zhang, D. T. Tran y J. Read, "Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n.º 27, pág. 10118, 2011, ISSN: 0959-9428. DOI: [10.1039/c0jm04170j](https://doi.org/10.1039/c0jm04170j). dirección: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm04170j>.
- [129] Q. Xiong, C. Li, Z. Li, Y. Liang, J. Li, J. Yan, G. Huang y X. Zhang, "Hydrogen-Bond-Assisted Solution Discharge in Aprotic Li-O<sub>2</sub> Batteries", *Advanced Materials*, vol. 34, n.º 23, pág. 2110416, jun. de 2022, ISSN: 0935-9648. DOI: [10.1002/adma.202110416](https://doi.org/10.1002/adma.202110416). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202110416>.
- [130] J. Saengkaew, T. Kameda, M. Ono, E. Mizuki, S. Nagaishi, S. Iwamura, S. R. Mukai y S. Matsuda, "Carbon Gel-Based Self-Standing Membranes as the Positive Electrodes of Lithium-Oxygen Batteries under Lean-Electrolyte and High-Areal-Capacity Conditions", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, n.º 2, págs. 939-948, ene. de 2023, ISSN: 1932-7447. DOI: [10.1021/acs.jpcc.2c06979](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06979). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.2c06979>.
- [131] L. Borchardt, D. Leistenschneider, J. Haase y M. Dvoyashkin, "Revising the Concept of Pore Hierarchy for Ionic Transport in Carbon Materials for Supercapacitors", *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n.º 24, págs. 1-8, 2018, ISSN: 16146840. DOI: [10.1002/aenm.201800892](https://doi.org/10.1002/aenm.201800892).
- [132] H. Zhang, L. Zhang, J. Chen, H. Su, F. Liu y W. Yang, "One-step synthesis of hierarchically porous carbons for high-performance electric double layer supercapacitors", *Journal of Power Sources*, vol. 315, págs. 120-126, 2016, ISSN: 03787753. DOI: [10.1016/j.jpowsour.2016.03.005](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.005). dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.005>.
- [133] S. Jun, Sang Hoon Joo, R. Ryo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna y O. Terasaki, "Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure [5]", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, n.º 43, págs. 10712-10713, nov. de 2000, ISSN: 00027863. DOI: [10.1021/JA002261E/ASSET/IMAGES/LARGE/JA002261EF00003.JPEG](https://doi.org/10.1021/JA002261E/ASSET/IMAGES/LARGE/JA002261EF00003.JPEG). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja002261e>.
- [134] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science (New York, N.Y.)*, vol. 279, n.º 5350, págs. 548-552, ene. de 1998, ISSN: 1095-9203. DOI: [10.1126/SCIENCE.279.5350.548](https://doi.org/10.1126/SCIENCE.279.5350.548). dirección: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/9438845/>.
- [135] A. Zeleňáková, P. Hrubovčák, O. Kapusta, N. Kučerka, A. Kuklin, O. Ivankov y V. Zeleňák, "Size and distribution of the iron oxide nanoparticles in SBA-15 nanoporous silica via SANS study", *Scientific Reports*, vol. 9, n.º 1, pág. 15852, nov. de 2019, ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/s41598-019-52417-w](https://doi.org/10.1038/s41598-019-52417-w). dirección: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-52417-w>.
- [136] R. A. Hutchins, *Activated carbon*. 2018, págs. 29-40, ISBN: 9781351077910. DOI: [10.1142/9789813221918\\_0005](https://doi.org/10.1142/9789813221918_0005).
- [137] H. E. Klei, J. Sahaglan y D. W. Sundstrom, "Kinetics of the Activated Carbon-Steam Reaction", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 14, n.º 4, págs. 470-473, 1975, ISSN: 01964305. DOI: [10.1021/I260056A020/ASSET/I260056A020.FP.PNG.V03](https://doi.org/10.1021/I260056A020/ASSET/I260056A020.FP.PNG.V03). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i260056a020>.
- [138] D. Barrera, M. Dávila, V. Cornette, J. C. De Oliveira, R. H. López y K. Sapag, "Pore size distribution of ordered nanostructured carbon CMK-3 by means of experimental techniques and Monte Carlo simulations", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 180, págs. 71-78, 2013, ISSN: 13871811. DOI: [10.1016/j.micromeso.2013.06.028](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.028). dirección: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.028>.
- [139] K. Kubota et al., "Structural Analysis of Sucrose-Derived Hard Carbon and Correlation with the Electrochemical Properties for Lithium, Sodium, and Potassium Insertion", *Chemistry of Materials*, vol. 32, n.º 7, págs. 2961-2977, 2020. DOI: [10.1021/acs.chemmater.9b05235](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05235). dirección: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05235>.

- [140] M. Anbia y R. Dehghan, "Functionalized CMK-3 mesoporous carbon with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole for Hg(II) removal from aqueous media", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, n.º 7, págs. 1541-1548, jul. de 2014, issn: 1001-0742. doi: [10.1016/J.JES.2014.05.021](https://doi.org/10.1016/J.JES.2014.05.021).
- [141] G. Li, Z. Lu, B. Huang, Z. Wang, H. Huang, R. Xue y L. Chen, "Raman scattering investigation of carbons obtained by heat treatment of a polyfurfuryl alcohol", *Solid State Ionics*, vol. 89, n.º 3-4, págs. 327-331, ago. de 1996, issn: 0167-2738. doi: [10.1016/0167-2738\(96\)00352-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00352-9).
- [142] A. Ferrari y J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", *Physical Review B*, vol. 61, n.º 20, pág. 14 095, mayo de 2000, issn: 1550235X. doi: [10.1103/PhysRevB.61.14095](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095). dirección: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [143] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso y J. M. Tascón, "Raman microprobe studies on carbon materials", *Carbon*, vol. 32, n.º 8, págs. 1523-1532, ene. de 1994, issn: 0008-6223. doi: [10.1016/0008-6223\(94\)90148-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90148-1).
- [144] V. K. Saini, M. Andrade, M. L. Pinto, A. P. Carvalho y J. Pires, "How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica", *Separation and Purification Technology*, vol. 75, n.º 3, págs. 366-376, nov. de 2010, issn: 13835866. doi: [10.1016/j.seppur.2010.09.006](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.09.006). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586610003527>.
- [145] S. Kaciulis, "Spectroscopy of carbon: from diamond to nitride films", *Surface and Interface Analysis*, vol. 44, n.º 8, págs. 1155-1161, ago. de 2012, issn: 01422421. doi: [10.1002/sia.4892](https://doi.org/10.1002/sia.4892). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sia.4892>.
- [146] X. Chen, X. Wang y D. Fang, "A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 28, n.º 12, págs. 1048-1058, dic. de 2020, issn: 1536-383X. doi: [10.1080/1536383X.2020.1794851](https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851). dirección: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1536383X.2020.1794851>.
- [147] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour y M. Atieh, "XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods", *Ceramics International*, vol. 45, n.º 11, págs. 14 439-14 448, ago. de 2019, issn: 02728842. doi: [10.1016/j.ceramint.2019.04.165](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219309903>.
- [148] A. C. Forse, C. Merlet, C. P. Grey y J. M. Griffin, "NMR studies of adsorption and diffusion in porous carbonaceous materials", *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 124-125, págs. 57-84, 2021, issn: 00796565. doi: [10.1016/j.pnmrs.2021.03.003](https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2021.03.003). dirección: <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2021.03.003>.
- [149] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao y N. J. R. van Eikema Hommes, "Nucleus-Independent Chemical Shifts: A Simple and Efficient Aromaticity Probe", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, n.º 26, págs. 6317-6318, ene. de 1996, issn: 0002-7863. doi: [10.1021/ja960582d](https://doi.org/10.1021/ja960582d). dirección: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja960582d>.
- [150] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta y P. v. R. Schleyer, "NICS as an aromaticity criterion", *Chem. Rev.*, vol. 105, pág. 3842, 2005.
- [151] Y. Z. Xing, Z. X. Luo, A. Kleinhammes e Y. Wu, "Probing carbon micropore size distribution by nucleus independent chemical shift", *Carbon*, vol. 77, págs. 1132-1139, 2014, issn: 00086223. doi: [10.1016/j.carbon.2014.06.031](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.031).
- [152] H. Yang, C. Guo, A. Naveed, J. Lei, J. Yang, Y. Nuli y J. Wang, "Recent progress and perspective on lithium metal anode protection", *Energy Storage Materials*, vol. 14, n.º March, págs. 199-221, 2018, issn: 24058297. doi: [10.1016/j.ensm.2018.03.001](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.03.001). dirección: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.03.001>.
- [153] J. Li, Z. Kong, X. Liu, B. Zheng, Q. H. Fan, E. Garratt, T. Schuelke, K. Wang, H. Xu y H. Jin, "Strategies to anode protection in lithium metal battery: A review", *InfoMat*, vol. 3, n.º 12, págs. 1333-1363, 2021, issn: 2567-3165. doi: [10.1002/inf2.12189](https://doi.org/10.1002/inf2.12189).
- [154] Y.-j. Zhang, X.-h. Xia, D.-h. Wang, X.-l. Wang, C.-d. Gu y J.-p. Tu, "Integrated reduced graphene oxide multilayer/Li composite anode for rechargeable lithium metal batteries", *RSC Advances*, vol. 6, n.º 14, págs. 11 657-11 664, 2016, issn: 2046-2069. doi: [10.1039/C5RA25553H](https://doi.org/10.1039/C5RA25553H). dirección: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA25553H>.
- [155] R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong y K. S. Novoselov, "The mechanics of graphene nanocomposites: A review", *Composites Science and Technology*, vol. 72, n.º 12, págs. 1459-1476, jul. de 2012, issn: 02663538. doi: [10.1016/j.compscitech.2012.05.005](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.005). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353812001789>.
- [156] Q. Tang, Z. Zhou y Z. Chen, "Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization", *Nanoscale*, vol. 5, n.º 11, pág. 4541, 2013, issn: 2040-3364. doi: [10.1039/c3nr33218g](https://doi.org/10.1039/c3nr33218g). dirección: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3nr33218g>.

- [157] H. Groult, T. Nakajima, L. Perrigaud, Y. Ohzawa, H. Yashiro, S. Komaba y N. Kumagai, "Surface-fluorinated graphite anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 126, n.º 7, págs. 1111-1116, 2005, ISSN: 00221139. DOI: [10.1016/j.jfluchem.2005.03.014](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.03.014).
- [158] K. H. Kim, J. H. Cho, J. U. Hwang, J. S. Im e Y.-S. Lee, "A key strategy to form a LiF-based SEI layer for a lithium-ion battery anode with enhanced cycling stability by introducing a semi-ionic C F bond", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 99, págs. 48-54, jul. de 2021, ISSN: 1226086X. DOI: [10.1016/j.jiec.2021.04.002](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.002). dirección: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.002%20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X21001775>.
- [159] J. Bobnar, M. Lozinšek, G. Kapun, C. Njel, R. Dedryvère, B. Genorio y R. Dominko, "Fluorinated reduced graphene oxide as a protective layer on the metallic lithium for application in the high energy batteries", *Scientific Reports*, vol. 8, n.º 1, pág. 5819, dic. de 2018, ISSN: 2045-2322. DOI: [10.1038/s41598-018-23991-2](https://doi.org/10.1038/s41598-018-23991-2). dirección: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-23991-2>.
- [160] A. Vizintin, M. Lozinšek, R. K. Chellappan, D. Foix, A. Krajnc, G. Mali, G. Drazic, B. Genorio, R. Dedryvère y R. Dominko, "Fluorinated Reduced Graphene Oxide as an Interlayer in Li-S Batteries", *Chemistry of Materials*, vol. 27, n.º 20, págs. 7070-7081, 2015, ISSN: 15205002. DOI: [10.1021/acs.chemmater.5b02906](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02906).
- [161] W. Liu, H. Li, J.-Y. Xie y Z.-W. Fu, "Rechargeable Room-Temperature CF x -Sodium Battery", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, n.º 4, págs. 2209-2212, feb. de 2014, ISSN: 1944-8244. DOI: [10.1021/am4051348](https://doi.org/10.1021/am4051348). dirección: [http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/am4051348/suppl%7B%5C\\_%7Dfile/am4051348%7B%5C\\_%7Dsi%7B%5C\\_%7D001.pdf%20https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am4051348](http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/am4051348/suppl%7B%5C_%7Dfile/am4051348%7B%5C_%7Dsi%7B%5C_%7D001.pdf%20https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am4051348).
- [162] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters*, vol. 77, n.º 18, págs. 3865-3868, oct. de 1996, ISSN: 0031-9007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865). dirección: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [163] C. Robledo, M. Otero, G. Luque, O. Cámara, D. Barraco, M. Rojas y E. Leiva, "First-principles studies of lithium storage in reduced graphite oxide", *Electrochimica Acta*, vol. 140, págs. 232-237, sep. de 2014, ISSN: 00134686. DOI: [10.1016/j.electacta.2014.07.013](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.013). dirección: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468614013917>.
- [164] M. Otero, "Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en baterías de ion-litio", 2018. DOI: [10.1360/zd-2013-43-6-1064](https://doi.org/10.1360/zd-2013-43-6-1064).
- [165] H. Tachikawa y H. Kawabata, "Additions of fluorine atoms to the surfaces of graphene Nanoflakes:A density functional theory study", *Solid State Sciences*, vol. 97, n.º August, pág. 106 007, 2019, ISSN: 12932558. DOI: [10.1016/j.solidstatesciences.2019.106007](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106007). dirección: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106007>.
- [166] X.-Q. Zhang, X.-B. Cheng, X. Chen, C. Yan y Q. Zhang, "Fluoroethylene Carbonate Additives to Render Uniform Li Deposits in Lithium Metal Batteries", *Advanced Functional Materials*, vol. 27, n.º 10, pág. 1605 989, mar. de 2017, ISSN: 1616301X. DOI: [10.1002/adfm.201605989](https://doi.org/10.1002/adfm.201605989). dirección: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201605989>.

