



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA
ELECTRÓNICA

**"CARBÓN EXPANDIDO DE CÁSCARA DE
COCO CON APLICACIÓN EN BATERÍAS DE
ION SODIO"**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES

P R E S E N T A

FÁTIMA GARCÍA SANDOVAL

ASESOR EXTERNO

ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ

ASESORA INTERNA

DRA. BEATRIZ EUGENIA GRANIEL GARCÍA

CO-ASESORA EXTERNA

DRA. EBELIA DEL ÁNGEL MERAZ



JULIO 2025

Agradecimientos

A Dios, por darme la valentía y la fortaleza para culminar esta meta.

A mi director de tesis, el Dr. Enrique Quiroga González, quien me abrió las puertas de su laboratorio, compartió conmigo su conocimiento y me contagió su curiosidad por la ciencia. Le expreso mi profunda admiración, no solo por su trabajo académico, sino también por el gran ser humano que es. Gracias por permitirme conocerlo y trabajar a su lado.

A la Dra. Beatriz Eugenia Graniel y a la Dra. Ebelia del Ángel Meráz por sus aportaciones a este trabajo de tesis, por su disponibilidad y sus correcciones.

A mis papás, Antonio y Jasmín: gracias por todo el sacrificio y esfuerzo que han hecho por mí. Este logro también es de ustedes, fruto de todos los años en los que me apoyaron para estudiar. Gracias por cada moneda que invirtieron en mí; esto es una forma de honrar todo ese trabajo y demostrarles que ha valido la pena.

A Omar, gracias por ser mi gran apoyo, por animarme cuando sentía que ya no podía más, por acompañarme cuando no había nadie más en el laboratorio. Gracias por ser mi equipo, mi compañero de aventuras, con quien quiero cosechar todo lo sembrado. Gracias por tantas tardes de conversación en las que soñamos con este momento que hoy se hace realidad.

A Fabi, por ser para mí un ejemplo de perseverancia, por motivarme y apoyarme. Me encanta que seamos amigas y hermanas. También a Jaz y Toñito: los quiero mucho.

A mi abuelito Trino y mi abuelita Chelo, que aunque ya no están físicamente, sé que desde el cielo están orgullosos de mí.

A Ofe, por cuidarme y apoyarme cuando más lo necesité, y por confiar en que podía seguir adelante.

A mis compañeros de laboratorio: Nancy, Karla, Liz, Kary, Jairo, Eli, Farid, Grecia, Janely y Jeshua. Gracias por cada explicación, charla o consejo durante este tiempo. Gracias por llevarme al doctor, por enseñarme a hacer los electrodos, por mostrarme cómo usar los programas para graficar mis curvas, por sus increíbles explicaciones sobre ciencia de materiales, por revisar mi tesis y brindarme su retroalimentación. Cada uno sabe cómo puso su granito de arena.

Resumen

En esta tesis se investigó la viabilidad de expandir carbón duro derivado de cáscara de coco para su uso como ánodo en baterías de ion sodio. El carbón expandible se sintetizó mediante dos métodos distintos: el primero empleó H_2SO_4 y H_2O_2 , mientras que el segundo utilizó HNO_3 y CH_3COOH . Para el carbón expandido con la primera síntesis, se llevó a cabo un proceso de expansión a $800\text{ }^\circ\text{C}$ con tiempos de 60 segundos y 10 minutos. En el caso de la segunda síntesis, el proceso de expansión se realizó a $900\text{ }^\circ\text{C}$ con tiempos de 120 segundos y 10 minutos. El material obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. Los resultados de la espectroscopía Raman mostraron que el tratamiento con H_2SO_4 redujo defectos estructurales en el material, lo que permitió una mayor participación de los iones de sodio en reacciones electroquímicas reversibles y facilitó su intercalación. Posteriormente, se fabricaron electrodos con los materiales activos para su evaluación en baterías tipo Swagelok y tipo botón. Los electrodos se caracterizaron mediante espectroscopía de impedancia, ciclado galvanostático y voltamperometría cíclica. Los resultados revelaron que el electrodo fabricado con el material sintetizado mediante H_2SO_4 y H_2O_2 , con un tiempo de expansión de 10 minutos, alcanzó la mayor capacidad específica, registrando 169 mAh/g . Además, se observó que las baterías tipo botón presentaron una mayor estabilidad en comparación con las tipo Swagelok.

Abstract

In this thesis, the feasibility of expanding hard carbon derived from coconut shells for use as an anode in sodium-ion batteries was investigated. The expandable carbon was synthesized using two distinct methods: the first employed H_2SO_4 and H_2O_2 , while the second utilized HNO_3 and CH_3COOH . For the carbon expanded through the first synthesis, an expansion process was conducted at $800\text{ }^\circ\text{C}$ with durations of 60 seconds and 10 minutes. In the case of the second synthesis, the expansion process was carried out at $900\text{ }^\circ\text{C}$ with durations of 120 seconds and 10 minutes. The obtained material was characterized using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Raman spectroscopy results showed that the treatment with H_2SO_4 reduced structural defects in the material, allowing a greater participation of sodium ions in reversible electrochemical reactions and facilitating their intercalation. Subsequently, electrodes were fabricated with the active materials for evaluation in Swagelok-type and coin-cell-type batteries. The electrodes were characterized using impedance spectroscopy, galvanostatic cycling, and cyclic voltammetry. The results revealed that the electrode fabricated with the material synthesized using H_2SO_4 and H_2O_2 , and with an expansion time of 10 minutes, achieved the highest specific capacity, recording 169 mAh/g . Additionally, it was observed that coin-cell-type batteries exhibited greater stability compared to Swagelok-type batteries.

Abreviaturas

+GO - Óxido de grafito

CB - Negro de carbón

CMC - Carboximetilcelulosa

CV - Voltamperometría cíclica

DEC - Carbonato de dietilo

DMC - Carbonato de dimetilo

DME - Dimetoxietano

DXR - Difracción de rayos X

EC - Carbonato de etileno

EG - Grafito expandido

EIS - Espectroscopía de impedancia electroquímica

FAO - Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

Gr - Grafito

ICE - Eficiencia coulombica inicial

LIB - Batería de ion litio

MA - Material activo

PC - Carbonato de propileno

SEI - Interfaz sólido-electrolito

SIB - Batería de ion sodio

THF - Tetrahidrofurano

Contenido

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN | 8 |
| 1.1 Antecedentes | 8 |
| 1.2 Planteamiento del problema | 9 |
| 1.3 Justificación..... | 10 |
| 1.4 Hipótesis..... | 11 |
| 1.5 Objetivos | 11 |
| 1.5.1 Objetivo general..... | 11 |
| 1.5.2 Objetivos específicos..... | 11 |
| CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO | 13 |
| 2.1 Baterías de ion sodio..... | 13 |
| 2.1.1 Partes de una batería de ion Na..... | 13 |
| 2.1.2.1 Colector de corriente | 14 |
| 2.1.2.2 Separador..... | 14 |
| 2.1.2.3 Ánodo y cátodo | 14 |
| 2.1.2.4 Electrolito | 15 |
| 2.1.2.5 Aglutinante..... | 16 |
| 2.1.2.6 Aditivo conductor..... | 16 |
| 2.1.2.7 Interfaz sólido-electrolito..... | 17 |
| 2.1.2 Funcionamiento de una batería de ion Na | 17 |
| 2.2 Mecanismos de sodiación/desodiación en ánodos de SIBs..... | 19 |
| 2.2.1 Conversión | 19 |
| 2.2.2 Aleación..... | 20 |
| 2.2.3 Inserción o intercalación | 20 |
| 2.2.3.1 Sitios de almacenamiento de Na en carbones..... | 20 |
| 2.2.3.2 Modelos de almacenamiento de Na en carbón..... | 21 |
| 2.3 Parámetros de las baterías de ion sodio..... | 23 |
| 2.3.1 Capacidad en una batería | 23 |
| 2.3.2 Capacidad reversible | 23 |
| 2.3.3 Capacidad irreversible..... | 23 |
| 2.3.4 Sodiación y desodiación..... | 23 |
| 2.3.5 Ciclabilidad o retención..... | 23 |
| 2.3.6 Velocidad de carga (c-rate) | 24 |
| 2.3.7 Eficiencia coulombica..... | 24 |
| 2.4 Materiales utilizados como ánodos para SIBs..... | 25 |
| 2.4.1 Carbón blando y carbón duro | 25 |
| 2.4.2 Carbón activado | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4.3 Biocarbones..... | 26 |
| 2.4.3.1 Cáscara de coco como fuente de biomasa para producir biocarbón | 27 |
| 2.4.3.2 Pirólisis de cáscara de coco..... | 28 |
| 2.4.4 Grafito expandido (EG)..... | 28 |
| 2.7 Técnicas de caracterización usadas en el desarrollo de la tesis | 29 |
| 2.7.1 Difracción de rayos X (DXR)..... | 29 |
| 2.7.2 Espectroscopía Raman | 30 |
| 2.7.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) | 32 |
| 2.7.4 Ciclado galvanostático..... | 32 |
| 2.7.5 Voltamperometría cíclica | 33 |
| CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA..... | 35 |
| 3.1 Producción de biocarbón a partir de biomasa..... | 38 |
| 3.2 Producción de carbón expandido | 39 |
| 3.2.1 Método 1 para hacer el carbón expandido..... | 40 |
| 3.2.1.1 Carbón expandido con atmósfera de nitrógeno | 41 |
| 3.2.1.2 Carbón expandido con trampas de agua | 42 |
| 3.2.2 Método 2 para hacer el carbón expandido..... | 43 |
| 3.3 Preparación de electrodos | 45 |
| 3.3.1 Colectores de corriente..... | 45 |
| 3.3.2 Preparación de la pasta..... | 45 |
| 3.3.3 Preparación de los electrodos de carbón expandido | 46 |
| 3.4 Ensamble de baterías | 47 |
| 3.4.1 Ensamble de baterías tipo Swagelok | 48 |
| 3.4.2 Ensamble de baterías tipo botón | 49 |
| CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 50 |
| 4.1 Caracterización estructural | 50 |
| 4.1.1 Difracción de rayos x..... | 50 |
| 4.1.2 Espectroscopía Raman | 55 |
| 4.2 Caracterización electroquímica..... | 60 |
| 4.2.1 Ciclado galvanostático de baterías..... | 60 |
| 4.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) | 66 |
| 4.2.3 Voltamperometría cíclica..... | 73 |
| CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES | 77 |
| Trabajo a futuro | 77 |
| Referencias | 79 |

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Actualmente, a nivel mundial se enfrentan desafíos por la sustentabilidad energética, y a pesar de que se cuenta con las energías renovables estas presentan un problema de almacenamiento, pues la generación de electricidad se realiza de forma intermitente y no siempre simultánea a la demanda, por estas razones es necesario la instalación de un sistema de almacenamiento de energía estacionario como las baterías, para que el aporte a la red eléctrica sea modulable, de esta manera se aumenta su eficacia y rentabilidad.

Hoy en día, las baterías de ion litio (Li^+) son las más usadas en el mercado de dispositivos electrónicos portátiles, no muestran efecto memoria, presentan un bajo porcentaje de autodescarga, y son las baterías recargables con mayor densidad energética y energía específica [1].

A pesar de todo ello, algunos estudios recientes indican que en el año 2025 los recursos de litio naturales pueden no llegar a satisfacer las demandas necesarias de dicho metal para todos los equipos de esta era digital de “smart cities” y de coches eléctricos, aun teniendo en cuenta las estimaciones del reciclado de las baterías de ion Li^+ [2]. Es así, que, por cuestiones de sostenibilidad, se están buscando alternativas a la tecnología del litio a nivel internacional.

Una de las alternativas más promisorias son las baterías de ion sodio (Na^+), ya que las reservas de Na^+ son mucho mayores (simplemente el mar representa una fuente casi inagotable de Na^+). El material no es costoso y es de fácil extracción. Por todo lo anterior, las baterías de ion Na^+ pueden ser el reemplazo idóneo para las baterías de ion Li^+ [3][4].

El Li y el Na comparten propiedades comunes al ser los dos metales alcalinos, además de que el ion Na^+ se puede insertar y extraer de forma reversible en materiales como el grafito expandido (EG). EG es un material derivado del grafito (Gr) que es formado mediante

procesos de oxidación-reducción, conservando la estructura de capas ordenadas, pero con una distancia entre ellas más grande [5].

Caso parecido es el de biocarbones duros, donde se ha reportado que los iones de Na⁺ se pueden almacenar en sitios defectuosos de la superficie (a potenciales altos) o intercalándose en capas y poros de dominios gráfiticos (a potenciales bajos) [6].

1.2 Planteamiento del problema

Las baterías de ion Na⁺ pueden ser el reemplazo idóneo para las baterías de ion Li⁺, debido a la abundancia del Na [7]. Sin embargo, la difusividad del Na en los materiales almacenadores de carga es más baja que la del Li, y su transporte en electrolitos es más lento que en las baterías de ion Li⁺, el Gr comúnmente se utiliza como ánodo y tiene una capacidad reversible de 360 a 372 mAh [8], pero cuando se utiliza como ánodo en baterías de ion Na⁺ presenta una capacidad muy baja de 35 mAh/g; esto se debe a que la inserción electroquímica de iones de Na⁺ en el Gr presenta una insuficiencia de espacio entre capas ya que el radio y el peso de los iones de Na⁺ es mayor (radio 1.02 Å y peso 23 g/mol) al de los iones de Li⁺ (radio 0.76 Å y peso 7 g/mol) [6]. En suma, el radio iónico del Na es un 55% más grande que el Li [9], por lo que afecta los procesos de transporte iónico y almacenamiento de masa en las baterías [7]. La Tabla 1.1 muestra una comparación más específica entre el Li y Na para la fabricación de baterías, mencionando los datos anteriores.

Tabla 1.1 Comparación de las características del Li y Na [10]

| Características | Li | Na |
|--|-------|-------|
| Abundancia en corteza terrestre (g/kg) | 0.02 | 23.6 |
| Radio iónico (Å) | 0.76 | 1.02 |
| Capacidad volumétrica (mAh/cm ³) | 2,062 | 1,132 |
| Masa molar (g/mol) | 6.9 | 23 |
| Capacidad reversible (mAh/g) | 372 | 35 |
| Potencial electrodo normal (V) | 3.045 | 2.714 |

La distancia entre capas en el Gr es de 0.3354 nm, y de acuerdo con cálculos teóricos, confirmados experimentalmente, son necesarias distancias interlaminares superiores a 0.37 nm para que los iones de $+Na$ se puedan intercalar. Otros estudios teóricos incluso elevan este valor de distancia interlaminar hasta 0.394 nm [11]. Es clara la necesidad de expandir el Gr, pero esto puede resultar en un alto costo, tomando en cuenta la materia prima (Gr de alta calidad).

1.3 Justificación

Ya que el Na no puede ser intercalado en el Gr debido al pequeño espacio entre capas, se han estudiado otros materiales con distancias interlaminares superiores. Tal es el caso del óxido de grafito ($+GO$), debido a la distancia entre capas agrandada por la oxidación, pero éste presenta la desventaja de contener grandes cantidades de grupos oxígeno, que obstaculizan la intercalación. Por otro lado, una cantidad significativa de Na puede ser intercalada electroquímicamente en EG, debido a la distancia entre capas y la reducción de grupos que contienen oxígeno. La Fig. 1.1 ilustra de manera esquemática estos fenómenos [5].



Figura 1.1 Almacenamiento de Na en materiales a base de Gr [5]

El EG cuenta con una separación entre capas de alrededor de 0.43 nm, presenta una capacidad de almacenamiento de Na reversible de ~ 280 mAh/g a densidades de corrientes bajas, con una buena ciclabilidad (retención de la capacidad durante varios ciclos de carga/descarga). Por otro lado, en los perfiles de potencial vs capacidad no aparecen

plateaus cerca de 0 V, debido a la adsorción de iones de Na⁺ en nanoporos, lo que reduce el riesgo de deposición metálica (plating) [11].

Por su parte, los carbones amorfos cuentan también con un buen espaciado entre capas que va de los 0.36 a 0.4 nm [6] y una capacidad reversible de ~300 mAh/g [12]. El carbón duro (hard carbon) de biomasa, se ha usado de manera satisfactoria ya que contiene capas de Gr apiladas aleatoriamente y una estructura tortuosa, que le permite almacenar eficazmente iones de Na en los microporos y exhibir una alta capacidad reversible y un buen rendimiento cinético. Mientras que el carbón blando (soft carbon) generalmente exhibe una baja eficiencia coulombica inicial (ICE por sus siglas en inglés) y una baja capacidad específica. Otras ventajas que presentan este tipo de materiales es que no son tóxicos, ayudan a reducir los costos y a mejorar el rendimiento electroquímico [6].

Sin embargo, a pesar de todos los estudios teóricos, aún no se ha probado si un biocarbón de biomasa se puede expandir y usarse como almacenador de iones de Na. En este trabajo de investigación se pretende utilizar la cáscara de coco para convertirla en un biocarbón y mediante un tratamiento químico y térmico expandirlo para que pueda ser utilizado como ánodo en baterías de ion Na.

1.4 Hipótesis

Es posible el producir carbón expandido a partir de cáscara de coco, con propiedades útiles como ánodo de baterías de ion Na.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

- Producir carbón expandido a partir de cáscara de coco, para su uso como ánodo de baterías de ion Na.

1.5.2 Objetivos específicos

- Desarrollar una metodología para la producción de biocarbón expandido a partir

de biomasa de cáscara de coco utilizando dos métodos de síntesis.

- Caracterizar morfológica y estructuralmente los materiales anódicos sintetizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía Raman, antes de las pruebas electroquímicas.
- Ensamblar baterías de ion sodio utilizando los materiales sintetizados como ánodo.
- Analizar la respuesta electroquímica de los materiales sintetizados mediante Voltamperometría Cíclica (CV), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y ciclado de carga/descarga galvanostático.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Baterías de ion sodio

Una batería es un dispositivo compuesto por celdas electroquímicas que convierte la energía química de sus materiales activos en energía eléctrica mediante reacciones de óxido-reducción (redox). Existen dos tipos de baterías: primarias y secundarias. Las baterías primarias se caracterizan por ser irreversibles, es decir, no son recargables. Esto ocurre porque, una vez agotada la cantidad inicial de reactivos, es difícil restaurar la energía. En cambio, las baterías secundarias, también conocidas como acumuladores, tienen reacciones electroquímicas reversibles, lo que las hace recargables [13].

Entre las baterías secundarias, las de iones, y en particular las baterías de ion de Na (SIBs), han sido menos investigadas debido al gran éxito de las baterías ion de Li (LIBs). Desde 1982, se comenzó a estudiar los materiales de inserción de Na sin embargo, esta línea de investigación casi desapareció. Entre 2004 y 2010, solo se publicaron 17 artículos científicos. No obstante, en junio de 2010, se publicó un artículo titulado "¿Es el litio el nuevo oro?" [14], donde se planteó la preocupación sobre la insostenibilidad del Li. Como resultado, el interés por las SIBs aumentó considerablemente, ya que entre junio de 2010 y 2016 se publicaron 1577 artículos [15]. Actualmente, el auge de las SIBs continúa en crecimiento, tan solo el portal ELSEVIER ha publicado 53794 artículos de investigación a la fecha.

2.1.1 Partes de una batería de ion Na

La Fig. 2.1 muestra las partes de una batería de ion sodio (SIB), la cual está compuesta por un electrodo positivo (cátodo), un electrodo negativo (ánodo) donde se depositan el aglutinante y el aditivo conductor, el electrolito que cubre al separador y los colectores de corriente.

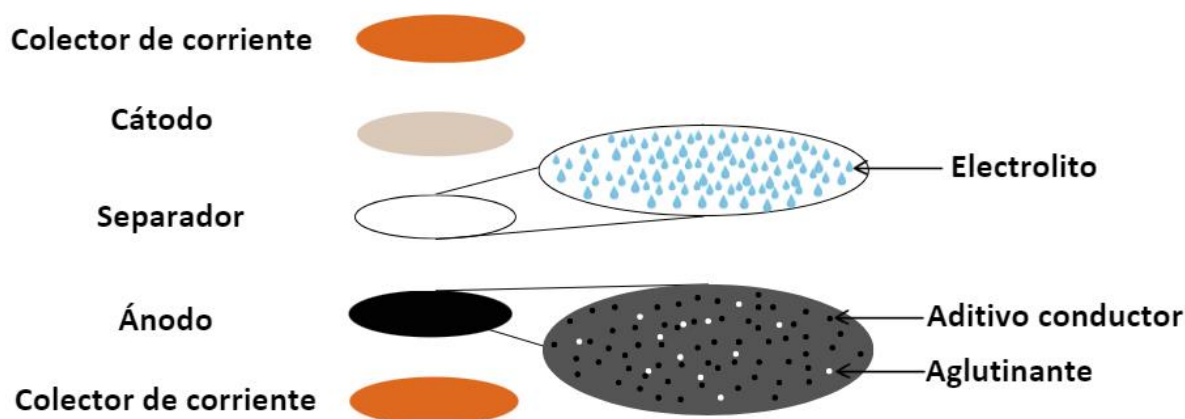


Figura 2.1 Partes que integran una SIB. Elaboración propia.

2.1.2.1 Colector de corriente

El colector de corriente actúa como un soporte para el material depositado en su superficie, formando los electrodos (ánodo y cátodo) y conectándolos al circuito externo. A diferencia de las LIBs, donde el material más utilizado para los ánodos es el cobre (Cu), en las SIBs se pueden emplear tanto Cu como aluminio (Al). Se ha reportado que ambos materiales se comportan de manera casi idéntica en aspectos como la capacidad de sodiación y desodiación, la estabilidad del ciclo, la capacidad de carga y la velocidad [16].

2.1.2.2 Separador

El separador es un material electrónicamente no conductor pero que permite acomodar el electrolito para que los iones se muevan a través de él y evita que los electrodos de polaridad opuesta hagan contacto [17]. El tamaño de los poros del separador debe ser inferior a $1 \mu\text{m}$ para prevenir la penetración de materiales activos [18]. Comúnmente se emplean membranas poliméricas microporosas [19].

2.1.2.3 Ánodo y cátodo

Los materiales utilizados para fabricar el cátodo (electrodo positivo) en las SIBs incluyen óxidos polianiónicos como fosfatos, pirofosfatos, fluorosulfatos, oxiclорuros y materiales tipo NASICON (conductor superiónico de Na). Estos materiales catódicos presentan un cambio estructural mínimo durante la intercalación, lo que asegura un proceso reversible [20]. Otros

materiales de electrodos positivos, altamente estudiados, son los óxidos estratificados (óxidos en capas), que pueden estar basados en hierro, manganeso, entre otros [21].

La investigación sobre los materiales para fabricar el ánodo (electrodo negativo) en las SIBs se ha desarrollado en cuatro categorías, que son idénticas a las de las LIBs: (1) materiales carbonosos, (2) óxidos y compuestos polianiónicos (como fosfatos), (3) elementos del bloque p (metales, aleaciones, fósforo/fosfuro) que permiten sodiación/desodiación reversible, y (4) óxidos y sulfuros con reacciones de conversión [21].

Los principales desafíos de los materiales anódicos en las SIBs son: (1) baja eficiencia coulombiana, (2) expansión de gran volumen, (3) rendimiento moderado en ciclo y velocidad, y (4) comprensión insuficiente del mecanismo de almacenamiento de Na [12]. Es crucial mejorar estos electrodos, ya que los materiales anódicos pueden incrementar significativamente el rendimiento cinético del transporte de iones o electrones, mejorando las propiedades electroquímicas de los sistemas de baterías. Los materiales anódicos generalmente presentan una región de potencial inclinada y una meseta de bajo potencial [12].

2.1.2.4 Electrolito

El electrolito es una solución líquida o sólida de sales, bases o ácidos que permiten el transporte iónico entre los electrodos [22]. Un buen electrolito debe cumplir con ciertas características, como: alta conductividad iónica, conductividad electrónica despreciable para evitar cortocircuitos, buena estabilidad mecánica, electroquímica, térmica y de tensión, así como excelentes propiedades interfaciales [23].

Aunque los electrolitos sólidos se utilizan comúnmente en aplicaciones de baterías recargables, en las SIBs han demostrado ser poco eficientes debido a la baja conductividad iónica, ya que los iones de Na son más grandes que los de Li. Por otro lado, se han estudiado los electrolitos líquidos para mejorar la movilidad iónica. En este tipo de electrolitos, se emplea una sal iónica de Na mezclada con disolventes orgánicos simples o agua, clasificándose en electrolitos acuosos o no acuosos, dependiendo del disolvente [23].

Los electrolitos líquidos no acuosos presentan una alta conductividad iónica y están compuestos por sales iónicas de Na como perclorato de sodio ($NaClO_4$) y hexafluorofosfato de sodio ($NaPF_6$) en disolventes orgánicos simples o mezclados con carbonato de etileno ($C_3H_4O_3$) abreviado como EC, el carbonato de propileno ($C_4H_2O_3$) abreviado como PC, el carbonato de dimetilo ($OC(OCH_3)$) abreviado como DMC, el carbonato de dietilo ($C_5H_{10}O_3$) abreviado como DEC, el dime-toxietano ($C_4H_{10}O_2$) abreviado como DME, el tetrahidrofurano ($(CH_2)_4O$) abreviado como THF.

Según la literatura se encontró que el $NaPF_6$ disuelto en la mezcla binaria de disolventes EC:PC (50:50 wt%) es el mejor electrolito líquido para ser utilizado en celdas de Na/carbono duro [10]. Además, Bhide [22] junto con su grupo de investigadores reportaron que según los perfiles de CV los electrolitos basados en $NaPF_6$ presentaron una estabilidad electroquímica prometedora [23].

2.1.2.5 Aglutinante

El aglutinante es un material que actúa como fuerza adhesiva para unir el material activo y el aditivo conductor. La elección de un buen aglutinante es crucial para maximizar el rendimiento de los electrodos, ya que ayuda a mantener el contacto entre las partículas del material activo, preserva la integridad estructural del electrodo durante el ciclado, mejora la humectación del electrodo en el electrolito y facilita la transferencia electrónica entre ellos [24].

Se ha encontrado que la suspensión de materiales activos se mejora usando aglutinantes solubles en agua que tienen un grupo carboxílico, por ejemplo, Carboximetilcelulosa de sodio ($(C_{12}H_{14}O_9R_6)_n$) abreviado como CMC y poliacrilatos. En el caso específico de los carbones duros, el CMC ha mostrado una excelente retención de capacidad, superior al 96.5% incluso después de 100 ciclos en celdas tipo moneda, además de mejorar la eficiencia coulombica [7].

2.1.2.6 Aditivo conductor

El aditivo conductor es un material que se combina con el material activo (MA) y, junto con el aglutinante, conecta electrónicamente las partículas del electrodo. Además, ayuda a ajustar y controlar parámetros de los electrodos como la resistividad eléctrica, la resistividad iónica y la densidad del electrodo. Entre los aditivos conductores más comunes se encuentran los negros de carbón, grafitos finos, productos fibrosos y carbones nanoestructurados [25].

El negro de carbón (carbón black) por sus siglas en inglés CB, es ampliamente utilizado debido a su alta conductividad eléctrica y su bajo costo, ya que se obtiene mediante la combustión incompleta de diversos alquitranes [26].

2.1.2.7 Interfaz sólido-electrolito

La interfaz sólido- electrolito (SEI) es una película superficial (llamada capa de pasivación) que se forma por la reacción del Na con los disolventes, las sales de electrolitos, los aditivos y los aglutinantes, causando la descomposición del electrolito y la aparición de esta fina capa superficial que se establece en la superficie de los materiales carbonáceos. La formación de un SEI estable es muy deseable para obtener valores altos de eficiencia durante el ciclo [27], ya que protege contra una mayor descomposición electrolítica en la superficie de carbono.

Este proceso ha sido mayormente estudiado en el Li pero entre las comparaciones que se han realizado con respecto al Na, se ha encontrado que el Na al tener una mayor solubilidad y una menor acidez, la formación de la capa de pasivación SEI es más difícil en las células de Na. Este hecho indica que el Na metálico y el carbono insertado con sodio sufren corrosión (oxidación química) debido a una pasivación insuficiente, además de una continua descomposición del electrolito durante cada ciclo, causando que la reversibilidad electroquímica de la deposición/disolución del metal Na sea menor que el Li metálico [21].

Debido a que los disolventes apróticos como el EC y el PC, no son termodinámicamente estables en ~ 0 V frente al electrodo de Na/Na⁺, la pasivación debe desempeñar un papel clave para lograr el rendimiento estable del ciclo para que los materiales de los electrodos tengan alta reversibilidad [21].

2.1.2 Funcionamiento de una batería de ion Na

El proceso de carga y descarga de una SIB se ilustra en la Fig. 2.2. Durante la carga, cuando los electrodos se conectan a través de un circuito externo, se genera una diferencia de potencial. A través de reacciones químicas redox espontáneas, el electrodo negativo (ánodo) libera electrones, oxidándose y quedando parcialmente positivo, mientras que el electrodo positivo (cátodo) acepta los electrones, reduciéndose y quedando parcialmente negativo. Los electrones se transportan desde el cátodo hacia el ánodo a través del circuito externo,

mientras que los iones de Na fluyen internamente del cátodo al ánodo a través del electrolito [13].

En el proceso de descarga, ocurre el mismo mecanismo, pero en dirección contraria: los electrones se desplazan desde el ánodo hacia el cátodo a través del circuito externo, mientras que los iones de Na se mueven del ánodo al cátodo por medio del electrolito. Este proceso continúa hasta alcanzar el equilibrio en la diferencia de potencial (descarga) y es reversible al suministrar energía en forma de corriente eléctrica (carga) [28].

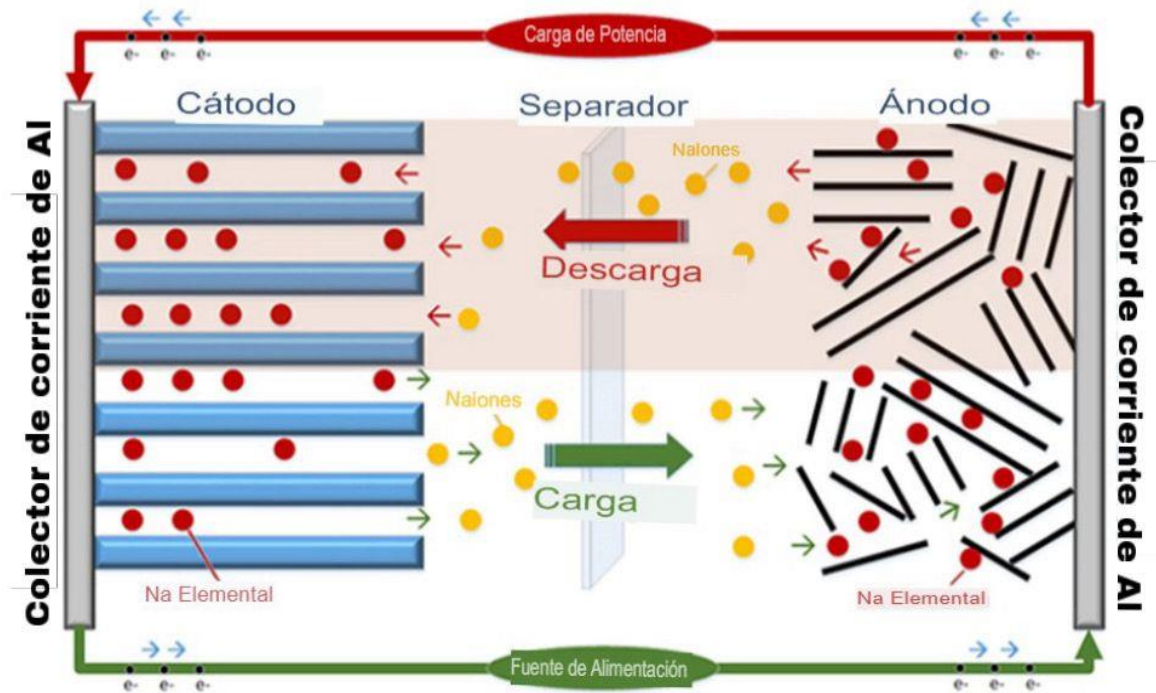
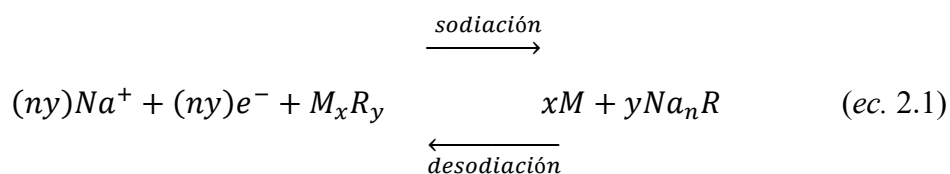


Figura 2.2 Proceso de carga y descarga de una SIB [13]

2.2 Mecanismos de sodiación/desodiación en ánodos de SIBs

2.2.1 Conversión

Este mecanismo se basa en la formación de nuevas especies químicas a través de reacciones electroquímicas, las cuales ocurren generalmente en compuestos de metales de transición. En estas reacciones, se produce una sustitución simple del metal por sodio (reducción). Las reacciones de conversión con Na se representan de la siguiente manera (ec. 2.1):



Donde ny representa un factor estequiométrico, es decir una cantidad de iones de Na^+ y electrones (e^-) que participan en la reacción, M_xR_y es el material del electrodo en su estado original antes de la sodiación, xM es la posible estructura modificada del material tras el proceso de sodiación, Na_nR es el producto resultante tras la incorporación de Na en el material del electrodo [29].

La nueva especie después de la conversión da como resultado capacidades teóricas dos o tres veces mayores en comparación con el mecanismo de intercalación debido al múltiple cambio de electrones por metal de transición, por ejemplo, FeS_2 como ánodo se reduce por Na^+ para formar Na_2S y Fe metálico durante el proceso de sodiación, obteniendo una capacidad de 894 mAh g⁻¹ [27].

Sin embargo, este mecanismo presenta algunas limitaciones. La reacción de conversión hacia el sodio sufre de histéresis de alto voltaje debido a la caída óhmica de voltaje, al sobrepotencial de la reacción y a la falta de homogeneidad composicional. Además, la gran expansión de volumen después de la conversión puede provocar una descomposición indeseada del electrolito, lo que conlleva a baja eficiencia de almacenamiento, pobre estabilidad cíclica, menor rendimiento de velocidad y baja eficiencia coulombica inicial (ICE [30]).

2.2.2 Aleación

Este mecanismo consiste en la formación de aleaciones de sodio con uno o más elementos, tanto metales como no metales, tales como estaño, antimonio, bismuto, plomo, germanio y fósforo. Estos materiales han sido ampliamente estudiados debido a que presentan altos valores de capacidad teórica, producto del intercambio de electrones que ocurre durante este proceso [27].

No obstante, el mecanismo de aleación presenta varias desventajas. La expansión de volumen es significativa, lo que provoca cambios estructurales severos que pueden llevar a la desintegración del electrodo y, en consecuencia, a una pérdida de capacidad. Además, con cada ciclo de aleación, los cambios en el material del electrodo favorecen una reducción continua del electrolito, lo que disminuye la eficiencia coulombica y acorta la vida útil del ciclo [27].

2.2.3 Inserción o intercalación

Este mecanismo sucede cuando hay una intercalación de los iones de Na^+ dentro de la estructura cristalina, no ocurre un cambio severo e irreversible de los parámetros cristalinos, como la fase cristalina, el volumen de celda unitaria y las distancias de enlace. Los ánodos a base de carbono son el material de tipo intercalación más estudiado para el almacenamiento de sodio debido a su bajo costo y excelente estabilidad química, existen diferentes sitios y modelos de almacenamiento de sodio en carbones, a continuación, se explican más a detalle [30].

2.2.3.1 Sitios de almacenamiento de Na en carbones

Existen cuatro categorías que explican los principales sitios activos con capacidad de absorber iones de sodio+ de los electrodos del carbono, a continuación, se enumeran [31]:

- I. Los iones de Na se adhieren a la superficie de los poros abiertos dependiendo de la extensión de la superficie contribuyendo a cambiar rápidamente la concentración de Na y por consecuencia a la pendiente de la región inclinada. Este proceso capacitivo inductivo causa la descomposición del electrolito y resulta en una capacidad de almacenamiento de Na irreversible.

- II. El carbono duro contiene nanoporos que aumentan su área superficial y proporcionan sitios adicionales para almacenar iones de Na. El tamaño y la disposición de estos nanoporos afectan la difusión y el almacenamiento de los iones.
- III. Defectos en la estructura del carbono duro, como vacantes y límites de granos, sirven como sitios para la adsorción de iones de Na, mejorando la movilidad de electrones y iones, lo que incrementa el rendimiento electroquímico.
- IV. La disposición desordenada de los átomos de carbono en el carbono duro facilita la intercalación y desintercalación de iones de Na, mientras que el espaciamiento entre capas favorece la migración rápida de iones[31] [32].

2.2.3.2 Modelos de almacenamiento de Na en carbón

Conociendo los sitios de almacenamiento del Na, se pueden identificar cuatro modelos de almacenamiento, los cuales se explican a continuación y se ilustran en la Fig. 2.3 [32].

- I. Modelo de inserción-adsorción: en la región inclinada los iones de Na⁺ se insertan en las capas de Gr, en la región de la meseta se absorben de forma aleatoria en los nanoporos de las capas apiladas.
- II. Modelos de adsorción-intercalación: en la región inclinada los iones de Na se adsorben en la superficie o en los sitios defectuosos de los electrodos de carbón, en la región de la meseta los iones de Na se intercalan en las capas de Gr.
- III. Modelo de adsorción-llenado: en la región inclinada los iones de Na se adsorben en los sitios de defecto, en la región de la meseta los iones de Na llenan los nanoporos.
- IV. Modelo de tres etapas: en la región inclinada hay una adsorción defectuosa de Na, en la región de la meseta los iones de Na primero se intercala en las capas de Gr y por último llenan los nanoporos [32] [33][34].

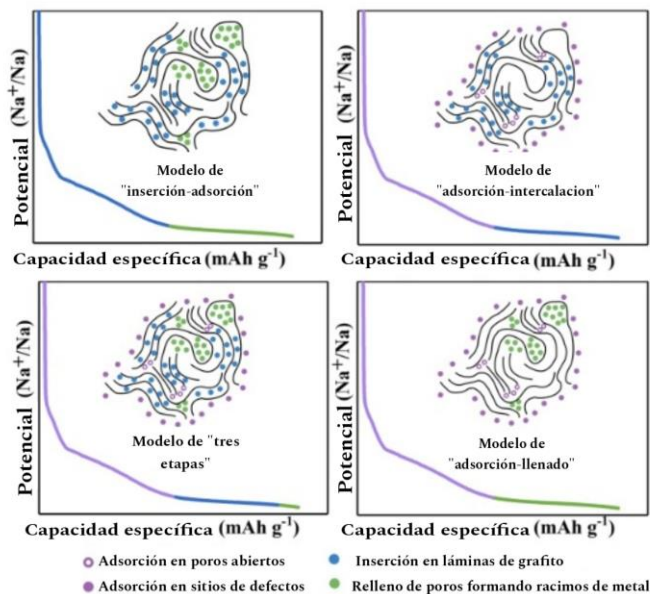


Figura 2.3 Modelos de almacenamiento de Na en carbones [32]

Es importante señalar que los modelos propuestos para el almacenamiento de Na⁺ en materiales carbonosos no son mutuamente excluyentes. En otras palabras, un mismo material no se limita a seguir un único mecanismo de almacenamiento. En la práctica, el comportamiento electroquímico observado en los carbones duros suele ser resultado de la combinación de varios sitios de almacenamiento.

La proporción en la que cada mecanismo contribuye depende fuertemente de factores como el grado de orden/desorden estructural, la distribución de poros, la química superficial y el tratamiento térmico o químico previo. Por tanto, la interpretación del comportamiento de un material debe considerar este carácter mixto y multifactorial, en lugar de asumir un modelo único de almacenamiento.

2.3 Parámetros de las baterías de ion sodio

2.3.1 Capacidad en una batería

Ésta se refiere a la cantidad de energía que una celda o batería puede almacenar y entregar, dentro de los límites de diseño establecido y el intervalo de las condiciones de mantenimiento, expresada generalmente en kilowats hora (kWh) [35]. Este término también puede aplicarse para un electrodo o un MA [36].

2.3.2 Capacidad reversible

La capacidad reversible de una batería es la cantidad de carga eléctrica que puede ser intercambiada cíclicamente entre el ánodo y el cátodo mediante reacciones electroquímicas completamente reversibles. Representa la capacidad útil de la batería durante su operación normal y se mide a través de procesos controlados de carga y descarga [11].

2.3.3 Capacidad irreversible

Es la capacidad consumida y no recuperable durante el primer ciclo de descarga y carga, atribuida principalmente a la formación de la SEI en la superficie del electrodo debido a la descomposición del electrolito [11].

2.3.4 Sodiación y desodiación

Se conoce como sodiación al proceso en el que los iones de Na^+ se insertan o intercalan en el material del electrodo durante la descarga de la batería. La desodiación es el proceso inverso, en el que los iones de Na^+ se liberan o extraen del material del electrodo durante la carga de la batería.

Electroquímicamente, el procedimiento consiste en utilizar sodio metálico como contraelectrodo y aplicar una corriente en un sentido u otro, según se desee llevar a cabo la sodiación o la desodiación del material activo.

2.3.5 Ciclabilidad o retención

La ciclabilidad representa el número de veces que una batería puede ser cargada y descargada durante su vida útil. De acuerdo con la industria estándar, una batería ha llegado

al final de su vida útil, cuando la capacidad (específica) ha alcanzado el 80% de su valor "inicial". Dado que las baterías requieren de uno a cinco ciclos para equilibrar la química de la batería, la capacidad "inicial" debe registrarse después de estos ciclos de equilibrio [37].

2.3.6 Velocidad de carga (c-rate)

La c-rate es una medida que indica la velocidad a la que una batería se carga o descarga en relación con su capacidad de almacenamiento máxima. Se define como la corriente de carga o descarga dividida por la capacidad total de la batería. Se utiliza la unidad C como forma estándar, permitiendo una comparación directa entre diferentes baterías. Por ejemplo, una tasa de carga de C/10 implica cargar la batería a una corriente que es una décima parte de su capacidad máxima, resultando en un tiempo de carga de 10 horas [38].

2.3.7 Eficiencia coulombica

Es un parámetro que representa en porcentaje la relación de la carga extraída de la batería (C_d) sobre la carga inyectado a la batería (C_c) durante un ciclo, se calcula de la siguiente manera (ec. 2.2):

$$\eta = \frac{C_d}{C_c} * 100 \quad (\text{ec. 2.2})$$

En las medias celdas y para los fines de este proyecto se estudian los procesos de sodiación y desodiación. En particular, para el ánodo, la ecuación correspondiente adopta la siguiente forma [37]:

$$\eta = \frac{C_{desodiación}}{C_{sodiación}} * 100 \quad (\text{ec. 2.3})$$

2.4 Materiales utilizados como ánodos para SIBs

2.4.1 Carbón blando y carbón duro

Los carbones blandos y duros son materiales que tienen una estructura desordenada, se diferencian al pasar por un tratamiento térmico, es decir cuando la temperatura de pirólisis aumenta a un nivel muy alto. Los carbones blandos se convierten en Gr o pseudografito, por lo tanto, su estructura se vuelve más ordenada [12][31], el carbón duro no se puede convertir en Gr, aunque se someta a elevadas temperaturas como 3000°C, pues continúa teniendo su estructura tortuosa y asimétrica [12][39][40]. Esto se debe a que las zonas amorfas de los materiales de carbono duro suelen estar incrustadas en capas gráficas alineadas y junto con microporos reticulados forman una estructura más rígida incluso a altas temperaturas y proporcionan más espacio para la ocupación de Na [12]. La Fig. 2.4 muestra la estructura básica del Gr, carbón blando y carbón duro.

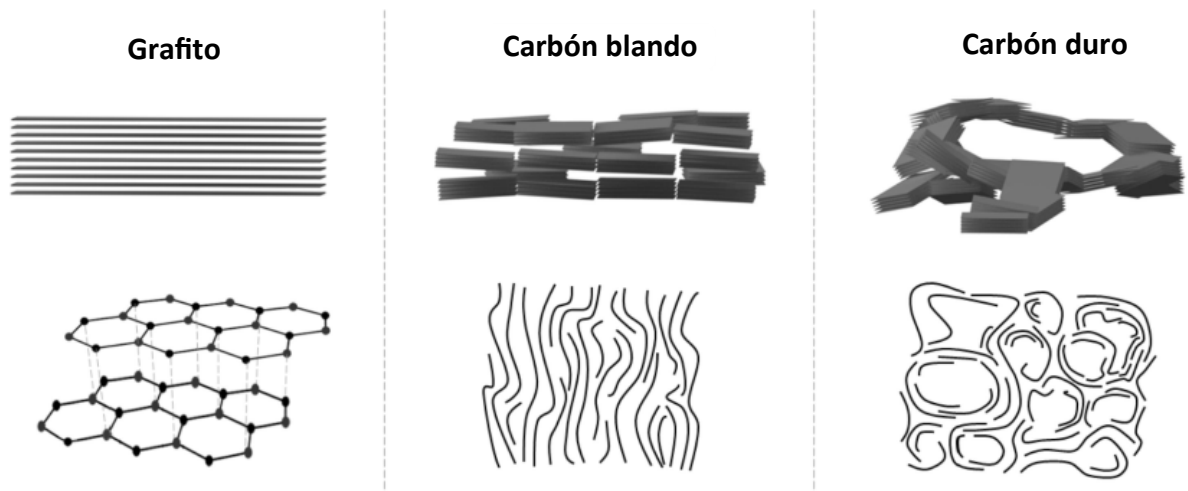


Figura 2.4 Estructura básica de Gr, carbón blando y carbón duro [40]

Para formar carbón blando no poroso se utilizan precursores aromáticos (alquitrán de hulla, brea de petróleo y plásticos) [12][40], por otro lado, la obtención de carbón duro es mediante carbonos procedentes de biomasa que tienen estructuras menos aromáticas y que proporcionan estructuras porosas y amorfas [40] estos materiales carbonosos contienen electrones localizados (carbonos tipo diamante) [31].

En cuanto a la capacidad, el carbón blando no ha logrado buenos resultados comparado con el carbón duro (~ 300 mAh/g) pues uno de los mejores resultados que se ha obtenido de este material es 200 mAh/g utilizando antracita y compuestos aromáticos [41]. Sin embargo, los potenciales de operación de los ánodos de carbono blando son mayores que los de carbono duro [12].

Los carbones duros son buenos candidatos como material de electrodo para aplicaciones de almacenamiento, ya que tienen una estructura más desordenada, una mayor concentración de defectos, un mayor contenido de heteroátomos y una mayor distancia entre las capas, además de que la estructura de sus poros es más cerrada en comparación con los carbones blandos, lo cual proporciona más sitios de almacenamiento y vías de difusión para los iones de Na [31].

2.4.2 Carbón activado

El carbón activado se produce mediante un tratamiento térmico en atmósfera inerte seguido de gasificación parcial con vapor de agua o CO_2 , lo que modifica su porosidad. Las materias primas más comunes incluyen madera, cáscaras, huesos, coques de petróleo y carbones de bajo rango. Sus propiedades clave son alta porosidad y superficie específica (>1000 m²/g), con predominancia de microporos (<2 nm) debido al tamaño reducido y bajo ordenamiento de los dominios grafénicos, lo que limita su conductividad eléctrica. Además, la química superficial puede ajustarse entre carácter ácido o básico mediante tratamientos específicos, permitiendo aplicaciones personalizadas [42].

2.4.3 Biocarbones

Los biocarbones son materiales que se producen a partir de fuentes de biomasa mediante tratamientos termoquímicos en una atmósfera controlada o ausente de oxígeno, el tratamiento más utilizado es la pirólisis a temperaturas de 350-1300°C con un rendimiento promedio de 35%, aunque de acuerdo a la literatura se ha encontrado que temperaturas $>1000^\circ\text{C}$ la superficie del biocarbón tiende a disminuir debido a la contracción del estrechamiento del biocarbón pues sus poros provocan el colapso de su meso/microporosidad a temperaturas extremadamente altas [40].

Los biocarbones presentan láminas de grafeno altamente desordenadas que dejan un mayor espacio entre capas y microporosidad, lo que los hace más aptos para el almacenamiento de iones de Na que el Gr [39].

Además, los biocarbones resultan ser más económicos y su impacto ambiental es menor a comparación de los carbones duros comerciales, pues su costo es tres veces más alto que el del Gr y en su producción se suele utilizar compuestos derivados de fuentes fósiles (resinas fenólicas) lo que implica un impacto negativo en el medio ambiente [43].

2.4.3.1 Cáscara de coco como fuente de biomasa para producir biocarbón

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO) informó que en el 2019 México estaba dentro de los diez mayores productores mundiales de coco, con una producción de 1.29 millones de toneladas [44].

La cáscara de coco está compuesta principalmente de lignina, celulosa y hemicelulosas y se le puede dar varios usos mediante su transformación en biocarbón, como acondicionador de suelo, fertilizante, material de tratamiento de agua, biodiesel, etc, en este caso se utiliza como ánodo de SIBs [45].

El biocarbón resultante después de la pirólisis es un material relativamente seco y rico en carbono, que contiene una cantidad significativa de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. La presencia de estos elementos explica la existencia de diversos grupos funcionales en la superficie del biocarbón, como ácido carboxílico (COOH), ésteres (C=OOR), aromáticos, cetonas (C=OR), isocianatos (C-CH₃.NC), hidroxilos (OH), aril éteres, quinonas, compuestos organosilícicos (Si-O), alquilos, alquilidenos (CH-CH, C-CH, CH-C) y amidas (C=O-N) [45].

Además, la presencia de una cantidad considerable de cenizas sugiere la existencia de minerales como carbonatos, óxidos o fosfatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, como el potasio (K) y el sodio (Na). Los grupos funcionales superficiales y los minerales presentes actúan como sitios activos para procesos de adsorción [45].

2.4.3.2 Pirólisis de cáscara de coco

La pirolisis es un proceso termoquímico que degrada térmicamente la biomasa bajo diferentes temperaturas, tasa de calentamiento, tiempo de retención y con un caudal de gas inerte [45]. En el proceso se eliminan compuestos volátiles y de humedad, las biomoléculas como los carbohidratos, proteínas y ácidos grasos se transforman en carbón [28].

Específicamente, la pirolisis para cáscara de coco se divide en dos etapas, en la primera etapa los enlaces de la lignina, la celulosa y la hemicelulosa de la biomasa forman grupos carboxil, carbonil e hidroxilo en la superficie, posteriormente sufren procesos de descarboxilación, deshidratación y deshidrogenación para formar moléculas más grandes o compuestos pesados de biomasa. En la segunda etapa, por la aplicación continua de la energía térmica, las moléculas más grandes o compuestos pesados de biomasa pasan por reacciones químicas que producen biocarbón, bioaceite y gas de síntesis. Este último contiene metano, hidrogeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono [45].

2.4.4 Grafito expandido (EG)

El EG se ha utilizado como ánodo carbonáceo modificado a través de la reducción química de los copos de óxido de grafito. La razón por la que el EG muestra una mayor distancia entre capas (0.43 nm) es debido a la existencia de pilares de anión funcionalizados en las capas, permitiendo así la inserción fácil y la posterior difusión de los iones Na en los espacios de intercapa, ya que son lo suficientemente grandes [46].

Aún con la obtención de un mayor espaciamiento entre capas, los pilares como componentes inactivos a menudo reducen las capacidades volumétricas, gravimétricas y la densidad de energía de los materiales de electrodos, también un gran número de pilares actúan como obstáculo en los materiales de electrodos y tienden a reaccionar fácilmente con el componente electrolítico [46].

2.7 Técnicas de caracterización usadas en el desarrollo de la tesis

2.7.1 Difracción de rayos X (DXR)

La DXR es una técnica común y accesible para estudios de baterías y materiales de baterías [47]. Esta técnica de caracterización funciona aplicando un haz de luz de incidente con una longitud de onda que caracteriza la muestra en una escala atómica o mesoscópica. La radiación dispersada coherentemente permite conocer las características estructurales de la muestra [48] como su estructura cristalina, la pureza de la fase, la anisotropía y la evolución de los materiales de los electrodos [49].

El instrumento para realizar esta técnica de caracterización es mediante un difractómetro de rayos X, sus componentes básicos son: fuente de rayos X, muestra y detector de rayos X, todos los elementos se encuentran dentro de una circunferencia conocida como círculo de enfoque (Fig. 2.5). El ángulo entre el plano de la muestra y el haz de rayos X es θ , denominada ángulo de Bragg, mientras que el ángulo entre la proyección de la fuente de rayos X y el detector es 2θ . La fuente de rayos X permanece fija, mientras que el detector se mueve a través de distintos ángulos. El radio de enfoque no es constante y, a medida que este aumenta, el ángulo 2θ disminuye. El rango de medición 2θ suele estar entre 0° a 170° , aunque la elección del rango depende de la estructura cristalina del material y para una muestra desconocida se utiliza una amplia gama de ángulos porque no se conocen las posiciones de los reflejos [50].

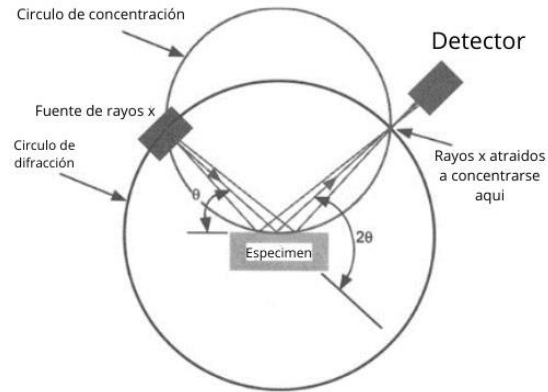


Figura 2.5 Esquema de un difractograma de rayos X [50]

Para la determinación de las estructuras cristalinas se utiliza la ley de Bragg (ec. 2.2)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ec. 2.4})$$

Donde λ es la longitud de onda de un haz incidente de rayos X sobre el material a analizar, θ es el ángulo que produce difracción, d es una separación determinada y n es igual a un número entero.

Para estimar el tamaño promedio de cristalitas se utiliza la ecuación de Scherrer (ec. 2.5)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{ec. 2.5})$$

Donde D es el tamaño promedio de los cristalitas, K es la constante de forma, generalmente tomada como $K \approx 0.9K$, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho completo a la mitad de la altura (FWHM), θ es el ángulo de difracción.

2.7.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización no destructiva y no necesita de ninguna preparación de la muestra a estudiar, siendo empleada para el análisis cuantitativo de cualquier material [51].

El procedimiento de medición consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático sobre una muestra. La mayor parte de la luz se dispersa de forma elástica (dispersión Rayleigh), manteniendo la misma frecuencia, mientras que una fracción menor se dispersa

inelásticamente, generando cambios en la frecuencia que son característicos de la composición química y el estado físico de la muestra [51].

Microscópicamente, este fenómeno ocurre cuando la luz excita la nube electrónica de una molécula, llevándola a un estado excitado virtual. Al regresar al estado fundamental, se emite un fotón. Si el proceso es inelástico, la molécula puede cambiar a un estado rotacional o vibracional diferente, lo que modifica la frecuencia del fotón emitido [51].

Se distinguen tres tipos de dispersión (Fig. 2.6):

- I. Dispersión Rayleigh: El choque es elástico, y no hay variación de frecuencia, por lo que no aporta información espectroscópica.
- II. Dispersión Raman-Stokes: El choque es inelástico, y el fotón emitido tiene menor frecuencia porque la molécula gana energía, pasando a un estado vibracional o rotacional superior.
- III. Dispersión Raman Anti-Stokes: También inelástica, pero aquí la molécula pierde energía al fotón, decaen a un estado de mínima energía, y el fotón emitido tiene mayor frecuencia [51].

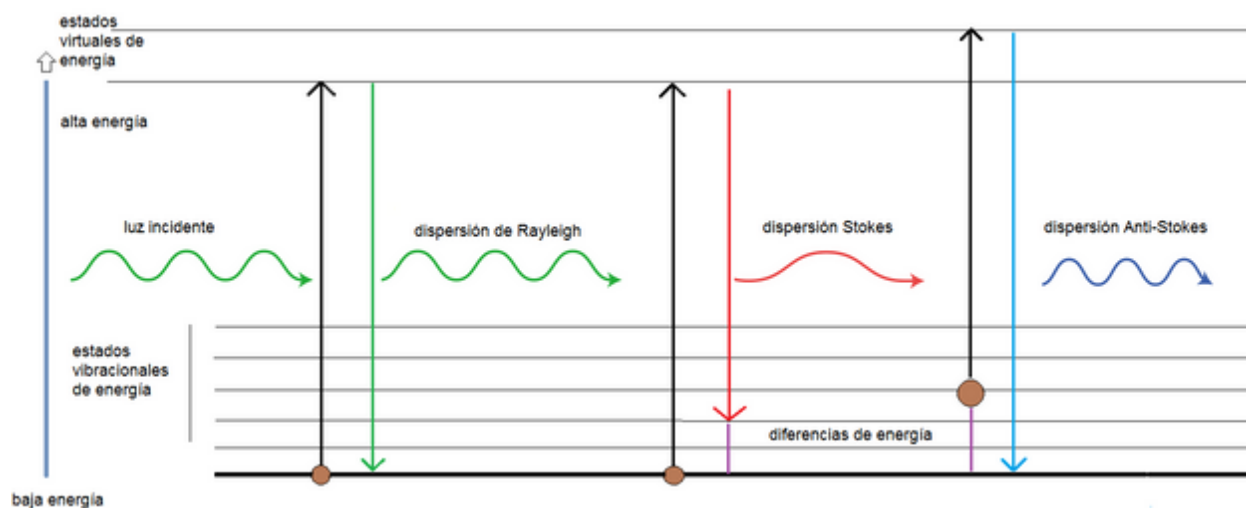


Figura 2.6 Representación esquemática de los diferentes tipos de dispersión [51]

Para los materiales de carbono, el espectro Raman normalmente exhibe un pico ancho a alrededor de 1340 cm^{-1} llamado banda D, y un pico más agudo a unos 1580 cm^{-1} llamado banda G [52].

La banda G es característica de las vibraciones de los enlaces C=C (dobles enlaces) con hibridación sp^2 (presente en estructuras de grafito de carbones). La banda D aparece debido a defectos en la estructura cristalina, con hibridación sp^3 (en una estructura de diamante) [53].

2.7.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La EIS es una técnica no destructiva que proporciona una cantidad considerable de información, para caracterizar la impedancia estática o dinámica de una batería en un espacio de tiempo relativamente corto, preservando al mismo tiempo la integridad de esta [54].

En EIS, se aplica una pequeña señal de corriente alterna en un amplio rango de frecuencias generalmente de mHz a MHz y se mide la respuesta. EIS se puede utilizar en el modo poliótico (tensión constante) o galvanostático (corriente constante), la respuesta en corriente o voltaje tienen la misma frecuencia, pero la fase cambia [54].

Un espectro de impedancia generado consiste en componentes resistivos y reactivo. La resistencia se compone de una combinación de resistencias electrónicas e iónicas. La impedancia es un número complejo (Z) que se compone de una parte imaginaria (Z') y una parte real (Z''), al plano que sirve para representarla se le conoce como diagrama de Nyquist, donde se muestra la resistencia a lo largo del eje x (*real*) y la reacción (incluida la capacitancia) a lo largo del eje y (imaginaria) [54].

2.7.4 Ciclado galvanostático

El ciclado galvanostático es una técnica que sirve para examinar el almacenamiento y comportamiento cíclico de un material de electrodo. Funciona aplicando una corriente constante (I) a la celda y se monitorea el potencial de la celda (V) en función del tiempo (t) o del estado de carga/descarga. La extracción/inserción es la carga total (en mAh)

almacenada por el material y denominada como capacidad del electrodo, por otro lado, a la capacidad obtenida por unidad de masa del material activo se denomina capacidad específica, como se muestra en la ecuación 2.6:

$$C = \frac{It}{m} \quad (\text{ec. 2.6})$$

Donde C es la capacidad específica en mAhg⁻¹; I es la corriente aplicada en mA; t es el tiempo tomado para completar la carga/descarga en horas y m es la masa del material activo en gramos. La capacidad específica de un electrodo está dada por la siguiente relación (ec. 2.7).

$$C_{th} = \frac{N F 1000}{3600 M} \quad (\text{ec. 2.7})$$

Donde C_{th} es la capacidad específica teórica en mAh g⁻¹, F es la constante de Faraday (96.496 coulombs por mol), N es el número de moles iones de Na⁺/electrones involucrados en la reacción electroquímica por mol del material del electrodo y M es la masa molar del compuesto (g/mol). Cuando un material del electrodo se considera bueno es por la retención de capacidad en un gran número de ciclos y generalmente se representa como una gráfica de capacidad versus número de ciclos [55].

2.7.5 Voltamperometría cíclica

La CV es una técnica electroquímica comúnmente empleada para investigar los procesos de reducción y oxidación de especies moleculares, así como las reacciones químicas iniciales por la transferencia de electrones [56]. Además, permite determinar si una reacción química es reversible o irreversible, identificar el potencial en el que ocurren las reacciones redox y cuantificar la concentración de sustancias cuya concentración no se conoce [57].

El plano por medio del que se representa la CV se llama voltamperograma, el eje x representa el potencial aplicado, mientras que el eje y es la corriente resultante. Los resultados de la CV se representan con un pico anódico y catódico, ya que no solo termina con un solo barrido dentro de un rango de voltaje fijo, por ejemplo, como se muestra en la

Fig. 2.7, dentro de un rango de voltaje E_1 a E_2 , cuando E_2 se alcanza al final, se invierte a E_1 de nuevo y debido a estar característica se llama “cíclica” [57].

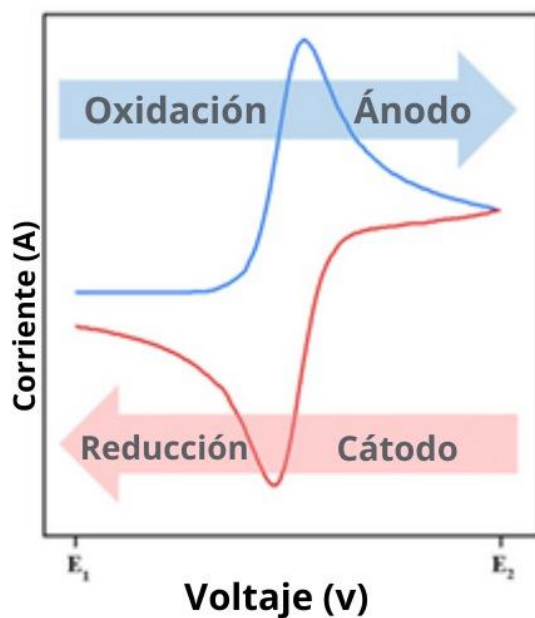


Figura 2.7 Volta vs perfil temporal para barrido lineal y voltamperometría cíclica [57]

En las mediciones de CV, el parámetro más importante es la velocidad de exploración (v). El voltaje de barrido de E_1 a E_2 , representa la pendiente para un cambio de voltaje lineal durante la medición y lo hace de una forma triangular[57]. La velocidad de barrido es constante y la corriente resultante se mide en función del potencial [55].

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

Este trabajo de investigación constó de cuatro etapas, las cuales se describen a continuación:

Etapla 1: Se sintetizó biocarbón expandido a partir de cáscara de coco de acuerdo con la metodología descrita en Fig. 3.1. La cáscara de coco se limpió para eliminar impurezas y se sometió a pirólisis en un horno tubular (marca AYSPEL) bajo flujo de nitrógeno. Posteriormente, se utilizó el carbón obtenido como precursor para producir carbón expandible mediante dos métodos: el primero empleó H_2SO_4 y H_2O_2 , y el segundo utilizó HNO_3 y CH_3COOH . Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener carbón expandido.

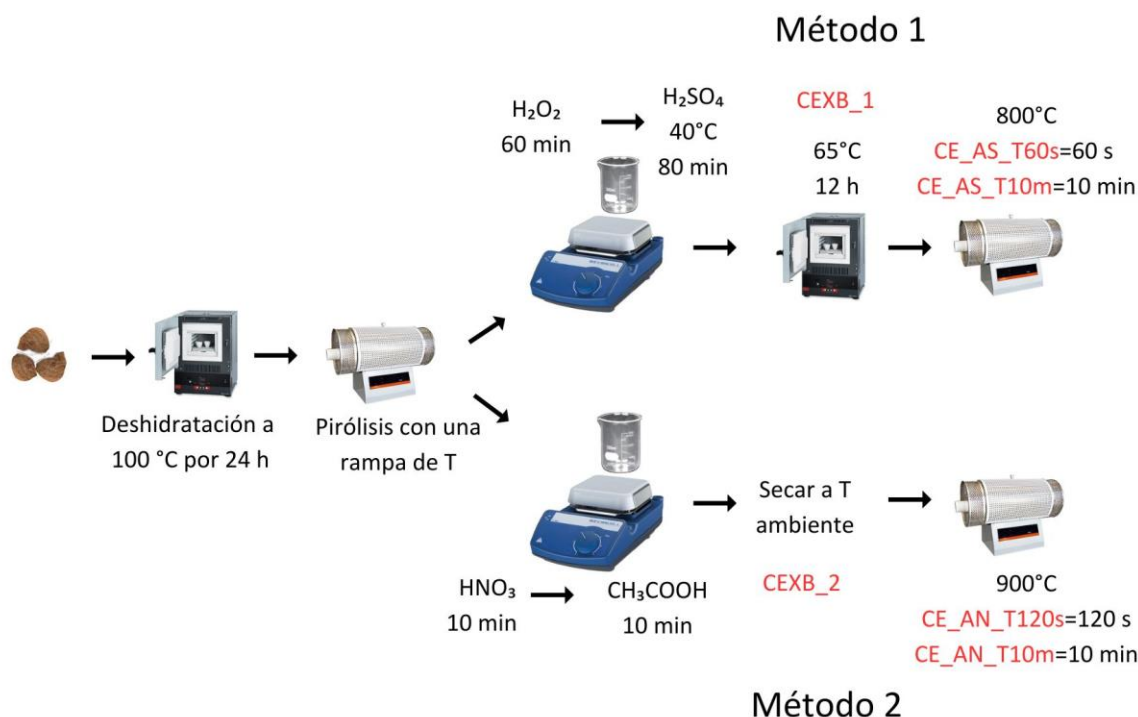


Figura 3.1 Metodología para la obtención de carbón expandido. Elaboración propia.

Etapa 2: Se caracterizó estructuralmente el polvo de los carbones mediante DXR con un difractómetro PANALYTICAL-EMPYREAN utilizando radiación Cu K α (1.506 Å) en un rango de medición de 10° a 90° en 2 θ . También se analizó mediante espectroscopia Raman con un laser de He-Ne (632.8 nm).

Etapa 3: Se prepararon los electrodos, incluyendo la elaboración de la pasta, los colectores de corriente y el ensamblaje de baterías de ion-sodio dentro de una caja de guantes con atmósfera de argón.

Etapa 4: Se analizaron las propiedades electroquímicas mediante tres técnicas de caracterización electroquímica.

Pruebas de voltamperometría cíclica (CV) se realizaron en un potenciostato de la marca BioLogic modelo BCS 815, aplicando una velocidad de barrido de 0.2 mV/s durante 3 ciclos, con 50 muestras por ciclo. Posteriormente se varió la velocidad de barrido para conocer si una reacción que es reversible a bajas velocidades se convierte a irreversible a velocidades altas de barrido [58].

Las pruebas de carga/descarga se realizaron en un analizador de baterías MTI modelo BST8-MA (10mA) de ocho canales, a una velocidad de C/10 y en un rango de voltaje de operación que se determinó por medio de CV. Con los resultados obtenidos se graficaron curvas de capacidad y eficiencia coulombica vs número de ciclos, y de voltaje vs capacidad. Las pruebas de EIS se realizaron en un potenciostato de la marca BioLogic modelo BCS 815, a voltaje de circuito abierto y una perturbación de 30 mV en un rango de frecuencias de 0.500 Hz a 10 kHz.

Fig 3.2 presenta el diagrama de bloques de la metodología general aplicada en este trabajo de investigación.

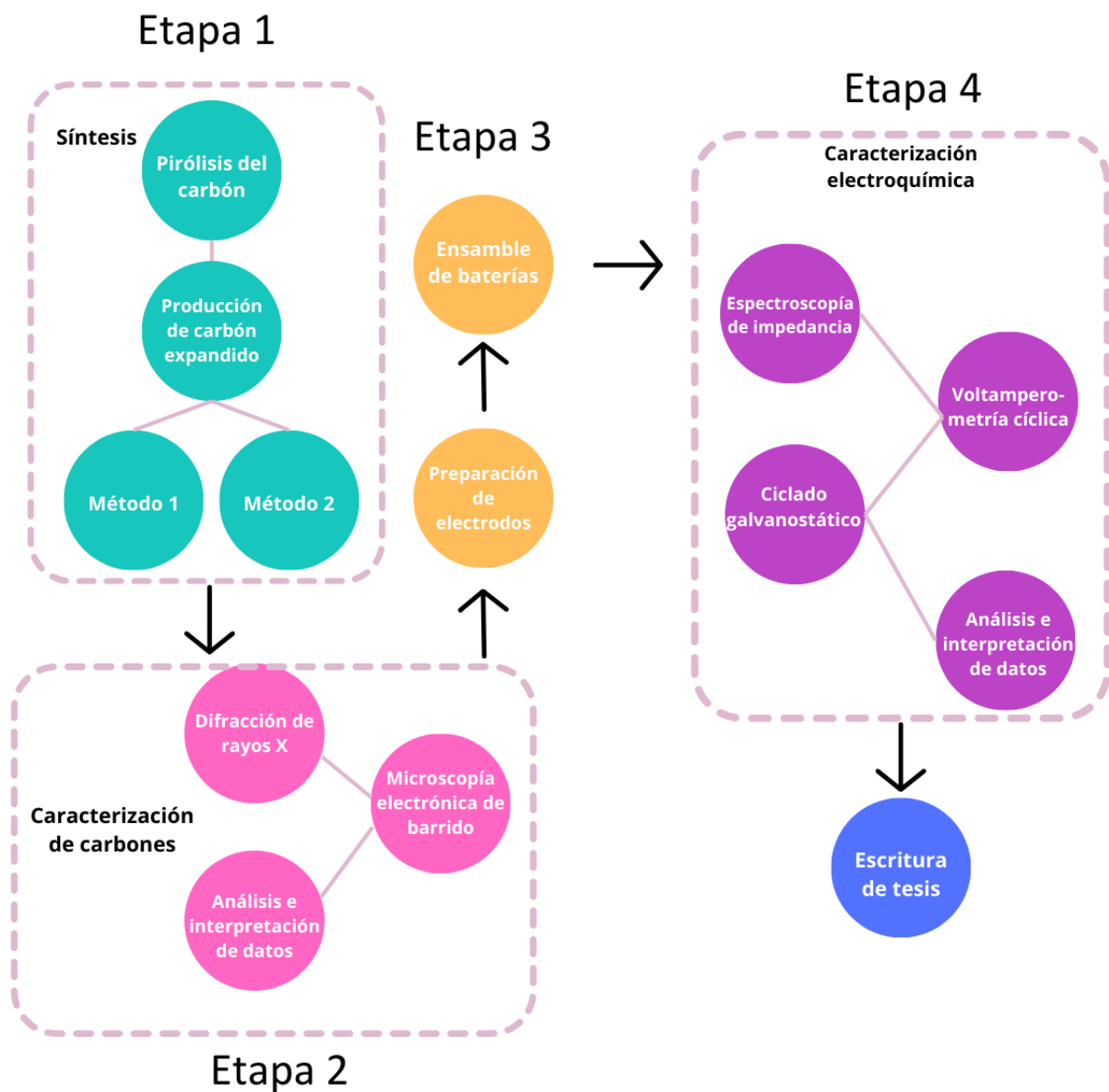


Figura 3.2 Diagrama de bloques de la metodología. Elaboración propia.

3.1 Producción de biocarbón a partir de biomasa

Para este procedimiento, se utilizaron muestras de cáscaras de coco, las cuales se sometieron a un tratamiento de lijado y tamizado para eliminar impurezas. Posteriormente, las cáscaras fueron deshidratadas mediante un triturado en trozos pequeños y expuestas a una temperatura de 100 °C durante 24 horas. Antes y después del proceso de pirólisis, las muestras se pesaron para calcular la pérdida de peso. Este procedimiento permitió evaluar la transformación de las cáscaras de coco y su eficiencia mediante la ecuación (ec.3.1):

$$\text{Pérdida de peso} = \text{Peso antes de la pirólisis} - \text{Peso después de la pirólisis} \quad (\text{ec. 3.1})$$

La relación de rendimiento porcentual de puede expresar por ec. 3.2:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{Producido}}{\text{Peso inicial}} \times 100\% \quad (\text{ec. 3.2})$$

Para realizar la pirólisis, se utilizó un horno tubular AYSPEL con flujo de nitrógeno. El horno se programó con cuatro rampas de temperatura (Fig. 3.3): comenzó en 25 °C hasta alcanzar los 600 °C en 180 minutos, luego se incrementó de 600 °C a 900 °C durante 60 minutos, manteniendo posteriormente una temperatura constante de 900 °C por 180 minutos. El sistema se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente.

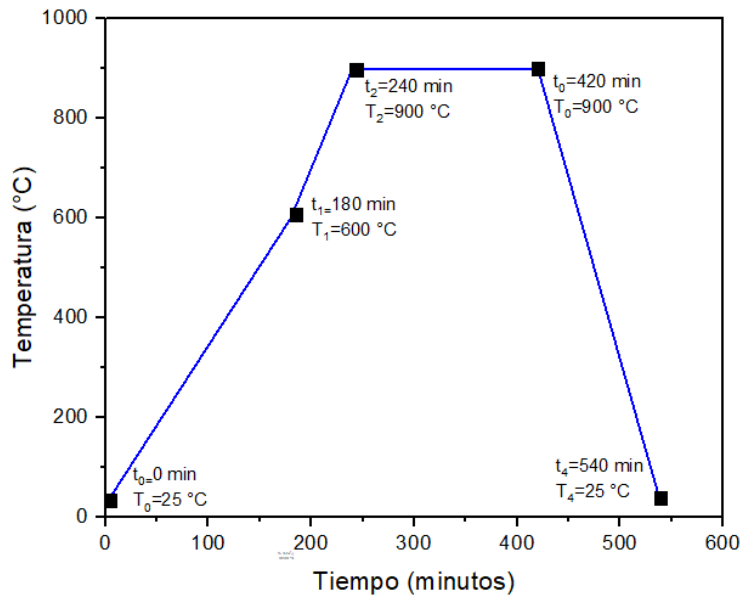


Figura 3.3 Rampa de temperaturas para producción de carbón de cáscara de coco

El carbón obtenido después de la pirólisis se muestra en Fig. 3.4 a, al igual que en el proceso de deshidratación fue pesado, posteriormente fue triturado en un mortero (Fig. 3.4 b), finalmente se guardó en un soporte y se etiquetó como CC.

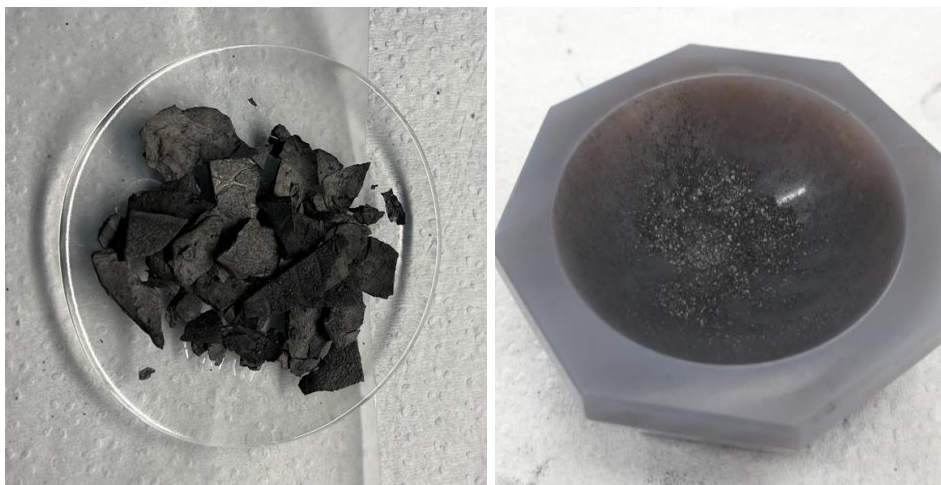


Figura 3.4 a) Carbón pirolizado, b) Carbón pirolizado triturado

3.2 Producción de carbón expandido

Para este trabajo de investigación se utilizaron dos métodos de síntesis para expandir el biocarbón de cáscara de coco, tomando como base técnicas para la expansión de grafito (Gr). El primero es utilizando H_2SO_4 y H_2O_2 [59], y para el segundo se usa HNO_3 y CH_3COOH [66].

Existen diferentes compuestos químicamente oxidativos como el KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , H_3PO_4 y H_2O_2 . que se utilizan en metodologías de expansión de Gr. De entre ellos, el KMnO_4 es el más comúnmente utilizado [60][61][62], pero debido a que es un compuesto comburente se optó por no utilizarlo.

Las cargas creadas al oxidar (positivas o negativas, según el método elegido) provocan una repulsión entre las capas de Gr que aumenta su distancia relativa; de esta manera agentes intercalantes pueden entrar entre las capas del Gr, sirviendo como pilares y manteniendo su expansión [63].

3.2.1 Método 1 para hacer el carbón expandido

Para el primer método el agente oxidante es el H_2O_2 , que rompe los enlaces C-C entre las capas y añade grupos oxigenados en la superficie, además de que genera defectos en la red cristalina y aumenta la porosidad del material [64]. Las reacciones químicas principales son las siguientes, ec 3.3 y ec. 3.4:

- Formación de grupos funcionales oxigenados



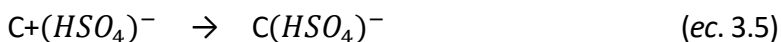
- Formación de carboxilos en una oxidación avanzada



La formación de estos grupos debilita las interacciones entre capas del Gr y facilitan su separación.

Por otro lado, los aniones del H_2SO_4 son atraídos por las capas cargadas positivamente del Gr durante la oxidación aumentando la distancia interplanar. Al tener un medio ácido proporcionado por el H_2SO_4 los iones sulfato $(HSO_4)^-$ y $(SO_4^{2-})^-$ se intercalan de la siguiente manera [65] en las ec. 3.5 y ec 3.6:

- Intercalación de iones hidrogenosulfato



- Intercalación de iones sulfato



Finalmente, mediante el tratamiento térmico se generan gases como O_2 , SO_2 , o CO_2 , expandiendo violentamente las capas del material [64][63].

A continuación, se enumeran los pasos que se realizaron para expandir el carbón con el primer método [59]:

- I. En un vaso de precipitado con un agitador magnético se coloca 1 g del carbón elaborado en la sección 3.1, se coloca en una parrilla con agitación magnética y a temperatura ambiente se le agrega lentamente 0.265 ml de H_2O_2 , se mantiene así

durante 60 min.

- II. Posteriormente se le añade 3.335 ml de H_2SO_4 , manteniendo la agitación a una temperatura de 40°C durante 80 min.
- III. El carbón expandible resultante se divide en dos partes, ya que se emplearon dos métodos distintos para su expansión: (1) utilizando una atmósfera de nitrógeno y (2) mediante trampas de agua. Estos métodos se describen a continuación.

3.2.1.1 Carbón expandido con atmósfera de nitrógeno

A continuación, se describe el procedimiento que se siguió para expandir la primera parte del carbón expandible con atmósfera de nitrógeno:

- I. La mezcla se lava una vez, con una proporción de 2:1 (agua desionizada:carbón expandible).
- II. Con una pipeta de transferencia se agrega carbón expandible a un vial.
- III. Posteriormente se añade agua desionizada.
- IV. El vial se cierra y se agita durante 30 s.
- V. Se centrifuga durante 10 minutos.
- VI. Se observa que el carbón de la mezcla se haya decantado y se quita el líquido con una pipeta de transferencia.
- VII. Se extrae la pasta con la ayuda de una espátula y se coloca en un vidrio de reloj.
- VIII. Se introduce al horno y se deja secar a una temperatura de 65 °C durante 12 hrs.
- IX. Una muestra del carbón expandible se guardó y etiquetó como CEXB_1 ya que posteriormente fue caracterizada estructuralmente. El resto del carbón expandible se trató térmicamente para expandirse e igualmente se caracterizó estructuralmente.
- X. Para expandir el carbón, se programa el horno tubular a una temperatura de 800 °C. Uno de los extremos se sella para permitir la inyección de nitrógeno y evitar la oxidación del carbón, mientras que el otro extremo se deja abierto, por donde se introduce un crisol cerámico que contiene al carbón expandible (Fig. 3.5 a).
- XI. El crisol se desplaza con la ayuda de una varilla metálica lenta y cuidadosamente por el tubo durante 10 min, con el fin de evitar un choque térmico.

- XII. Ya en el centro se deja ahí la muestra durante 60 s.
- XIII. Se repite el paso XI.
- XIV. Se dejó enfriar el crisol y se lava el carbón expandido tres veces repitiendo los pasos II-VI.
- XV. Se seco el carbón a 65 °C durante 2 hrs, se guardó el carbón expandido en un soporte y se etiqueto como CE_AS_T60s.

3.2.1.2 Carbón expandido con trampas de agua

A continuación, se describe el procedimiento que se siguió para expandir la segunda parte del carbón expandible con trampas de agua:

- I. Para la segunda parte del carbón expandible, se introduce el crisol y se empuja con la varilla metálica hasta llegar al centro.
- II. Se sellan ambos extremos del tubo, las mangueras que están conectadas a los tubos se colocan dentro de dos vasos de precipitado con agua y óxido de calcio (CaO) para que al reaccionar con el H_2SO_4 se forme sulfato de calcio (CaSO_4) como se muestra en la Fig. 3.5 b.
- III. El horno se encendió con la muestra dentro, para llegar a la temperatura de expansión (800 °C) transcurrió 13.51 min, se mantuvo durante 10 min y se dejó enfriar pasando un tiempo de 57.11 min.
- IV. El carbón expandido se guardó en un soporte y se etiqueto de CE_AS_T10m.

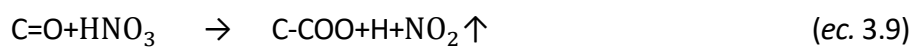


Figura 3.5 a) Introducción del carbón expandido por uno de los extremos del horno tubular, b) Trampas de agua para expansión del carbón

3.2.2 Método 2 para hacer el carbón expandido

Para el segundo método se utilizó HNO_3 actúa como agente oxidante e intercalante al mismo tiempo [66] es decir, introduce grupos funcionales oxigenados (como grupos carboxilos y carbonilos) en las láminas del Gr, de igual manera facilita la inserción de especies intercalantes (como compuestos basados en sulfatos o nitratos) [67] [68] por último, genera gases temperaturas altas como CO_2 , NO_2 y O_2 que generan la expansión del Gr.

- Formación de grupos carbonilo y carboxilo



Mediante la oxidación, los grupos hidroxilo se transforman en carbonilos ($\text{C}=\text{O}$), y posteriormente en carboxilos ($-\text{COOH}$), lo que incrementa la acidez superficial del carbono.

También se hizo uso del CH_3COOH como conintercalante orgánico pues se ha reportado un volumen de expansión de $354 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [66].

- Cointercalacion con grupos oxigenados

El CH_3COOH puede formar puentes de hidrógeno o interacciones con los grupos funcionales oxigenados generados por el HNO_3 , estabilizando su permanencia entre las láminas:



A continuación, se enumeran los pasos para expandir el carbón con el segundo método:

- I. En un vaso de precipitado con un agitador magnético se agrega 1 g del carbón elaborado en la sección 3.1, se coloca en una parrilla con agitación magnética y a temperatura ambiente se le agrega 0.6 ml de HNO_3 , durante 10 minutos.
- II. Luego se añade lentamente 6 ml de CH_3COOH , se agita nuevamente durante 10 min a temperatura ambiente.
- III. Se repiten los pasos II-VII de la sección 3.2.1.1.
- IV. El carbón expandible se deja secando a temperatura ambiente durante 12 hrs.
- V. El carbón expandible se divide en dos partes, la primera parte se etiqueta como

CEXB_2 ya que posteriormente fue caracterizado estructuralmente. La segunda parte del carbón expandible se expandió.

- VI. Para expandir el carbón se repite el paso X de la sección 3.2.1.1 pero a una temperatura de 900 °C.
- VII. Se deja en el centro del tubo, pero una muestra durante 120 s y otra muestra durante 10 min.
- VIII. Se repite el paso XII y XIV de la sección 3.2.1.1.
- IX. Se seca el carbón expandido a temperatura ambiente durante 12 hrs.
- X. La muestra que se expandió durante 120 s se etiqueto como CE_AN_T120s y la muestra que se expandió durante 10 min se etiqueto como CE_AN_T10m, ambas muestras se guardan en soportes.

3.3 Preparación de electrodos

3.3.1 Colectores de corriente

Para armar los colectores de corriente se utilizaron círculos de lámina de Cu (25 μm , MT), mediante el siguiente procedimiento:

- I. Se corta una lámina de cobre, se lija (A-99, Fandeli) con la finalidad de generar espacios y se adhiera mejor la pasta, luego se lava con acetona durante 30 minutos para eliminar grasa y contaminantes.
- II. Se quita el exceso de acetona y con un sacabocados, se recortan círculos de aproximadamente 10 mm de diámetro.
- III. En un soporte, se colocan en el horno a 100°C durante 1 h.
- IV. Se pesan para que posteriormente y por medio de la ecuación 3.7 se pueda conocer el porcentaje del MA. El valor de 0.45 es de acuerdo con la Tabla 3.1.

$$\%MA = (\text{colector con la pasta adherida} - \text{colector sin la pasta}) * 0.45 \quad (\text{ec.3.11})$$

3.3.2 Preparación de la pasta

Los electrodos se fabricarán a partir de 3 componentes: material activo (MA, carbón expandido), aditivo conductor (Carbon black -CB-, 99+%, Alfa Aesar) y aglutinante (carboximetilcelulosa -C.M.C.-, Alfa Aesar).

Para determinar la proporción en porcentaje de los componentes del electrodo, inicialmente se utilizó la relación estándar de 80% de material activo (MA), 10% de negro de carbón (CB) y 10% de carboximetilcelulosa (CMC) (proporción alrededor de lo usado en electrodos preparados en investigación bajo condiciones cercanas a la industria [69]). Sin embargo, tras realizar pruebas de ciclado galvanostático, se observó que el carbón expandido (CE) no ofreció una adecuada conductividad eléctrica. Por esta razón, se ajustaron los porcentajes, y las nuevas proporciones empleadas para ensamblar las baterías se detallan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Componentes y sus proporciones de los ánodos de pasta

| Material Activo | Aditivo conductor | Aglutinante |
|--------------------------|-------------------|---|
| Carbón expandido (MA) | Carbón black (CB) | Carboximetilcelulosa de sodio (C.M.C.) |
| 45 % | 45 % | 10 % |

Pasos para la preparación de la pasta para electrodos:

- I. En un mortero se colocan 4.5 mg de MA, 4.5 mg de CB y 1mg de C.M.C.
- II. Se procede a mezclar y moler los polvos vigorosamente durante 10 minutos.
- III. Se agregan aproximadamente 100 µl de agua desionizada para formar una pasta, las gotas de agua se van agregando lentamente verificando su consistencia y se continúa mezclando durante 30 min.

3.3.3 Preparación de los electrodos de carbón expandido

- I. Con la ayuda de un Doctor Blade, se extiende la pasta (slurry) obtenida en el proceso 3.3.2 sobre el colector de corriente de Cu. La capa debe ser uniforme y con un espesor de aproximadamente 10 µm.
- II. Se dejan secar a temperatura ambiente para verificar que no se formen grietas.
- III. Se colocan en soportes y se introducen al horno durante 1 h a una temperatura de 100 °C.

3.4 Ensamble de baterías

En este apartado se explica cómo se realizó el proceso para el ensamble de las baterías como se muestra en la Fig. 3.6, utilizando semiceldas de acero inoxidable modelo Swagelok con electrodo de trabajo (es el electrodo en funcionamiento que lleva a cabo el evento electroquímico de interés) y electrodo de referencia (es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio bien definido y estable) [70]. De igual manera se muestra el ensamble de las pilas de botón.

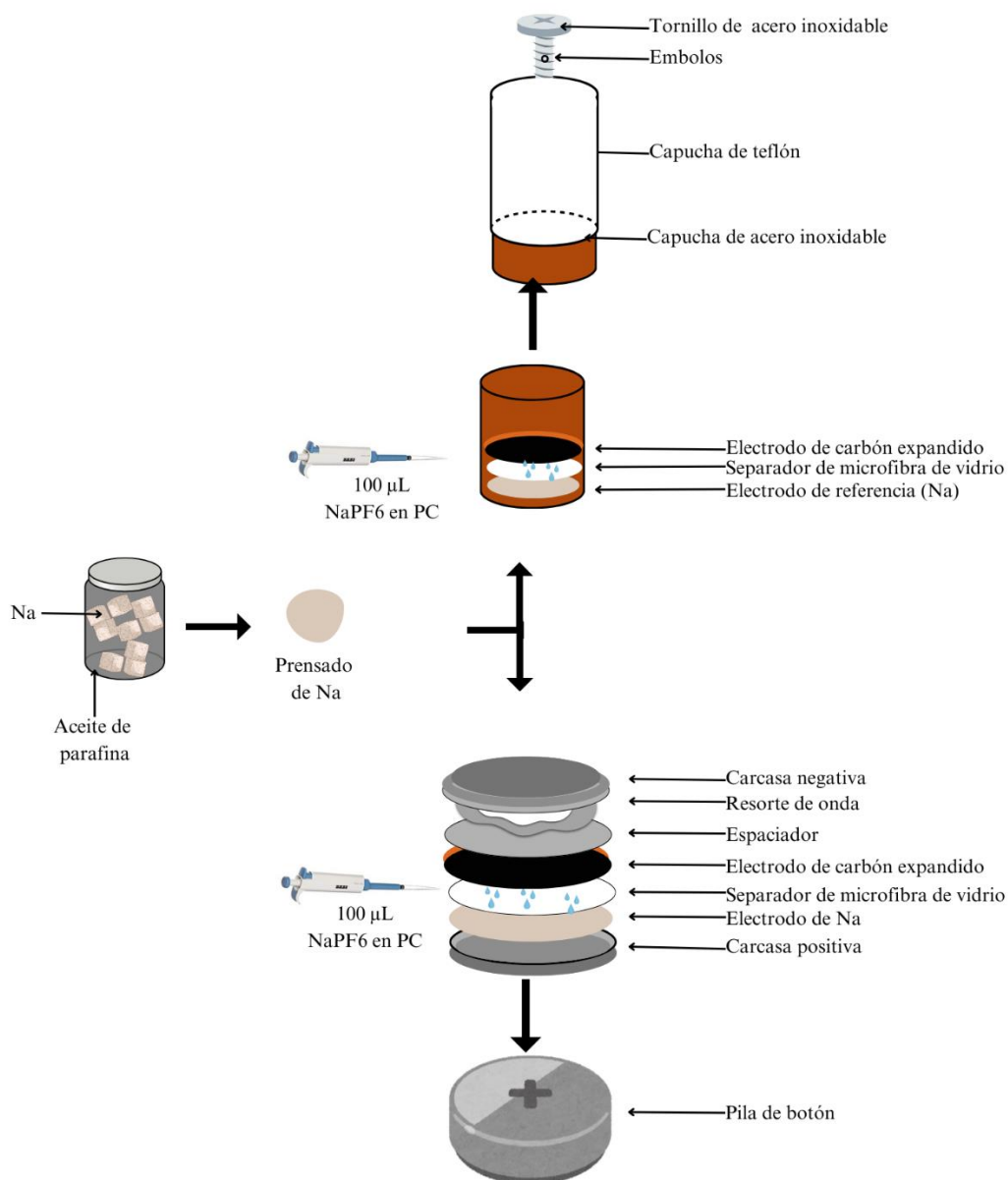


Figura 3.6 Proceso del ensamble de baterías Swagelok y pila de botón. Elaboración propia.

3.4.1 Ensamble de baterías tipo Swagelok

A continuación, se describen las etapas para el ensamble de la batería Swagelok.

- I. Primero, la capucha de acero se debe lijar, con el fin de quitar el óxido que se forma dentro de ella. Se le agrega un 10 ml de acetona para limpiarla y finalmente lavarla.
- II. Se coloca cinta teflón en las roscas del tornillo, la capucha de acero y el dado.
- III. Se ponen a secar en el horno a una temperatura de 100 °C la celda, un electrodo y un separador (filtro de microfibra de vidrio, Whatman), durante 1 h.
- IV. Todos los elementos se colocan dentro de la caja de guantes con atmósfera de argón, con el fin de evitar la oxidación [71].
- V. Para formar el electrodo, se toma un cubo de Na del envase con parafina, se corta un pedazo y se forma un círculo con ayuda de una prensa. Se coloca dentro de la base metálica. Este funciona como ánodo en la media celda.
- VI. Se introduce el separador de microfibra de vidrio (filtro de microfibra de vidrio, Whatman).
- VII. Se añaden 100 μL de electrolito (1M de NaPF_6 en PC 1:1, p: p) hasta empapar el separador.
- VIII. Se pone el electrodo de carbón expandido, verificando que el lado del MA quede en contacto con el separador.
- IX. Se introduce el dado para sellar la celda y el tornillo que funciona como conductor, finalmente la celda se cerrará a la máxima presión, con objeto de optimizar todos los contactos.

En la Fig. 3.6 se pueden observar cómo se debe realizar la conexión de la batería a un potencióstato, donde el cable rojo es el positivo y el cable negro el negativo, conectados a los émbolos de la batería y a uno de los canales del potencióstato.

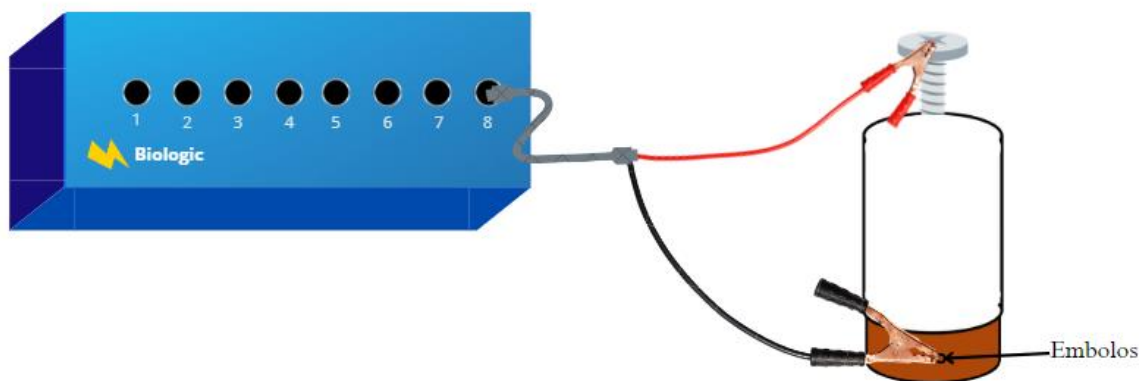


Figura 3.6 Conexión de una batería a un potenciómetro. Elaboración propia.

3.4.2 Ensamble de baterías tipo botón

- I. Para iniciar, todos los componentes se introdujeron en una caja de guantes con atmósfera de argón para evitar la exposición a la humedad y el oxígeno.
- II. Con ayuda de una espátula, se rayó la carcasa positiva para mejorar la adhesión.
- III. A continuación, se repitieron los pasos V, VI, VII y VIII de la sección 3.4.2, colocando el material correspondiente sobre la carcasa positiva.
- IV. Posteriormente, se colocaron el espaciador y el resorte de onda.
- V. Se ensambló la carcasa negativa y se retiró de la caja de guantes.
- VI. Finalmente, se colocó en una máquina de sellado, asegurándose de que la parte positiva estuviera orientada hacia abajo y a una presión de 4.5 PSI.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización estructural

A continuación, se presentan los resultados de los carbones expandibles CEXB_1 y CEXB_2, asimismo de los carbones expandidos CE_AS_T60s, CE_AS_T10m, CE_AN_T120s y CE_AN_T10m.

4.1.1 Difracción de rayos x

Con el objetivo de confirmar la existencia de dominios grafiticos en las muestras y determinar cuál muestra presenta la mayor distancia entre capas grafiticas, se llevó a cabo una caracterización mediante DXR. Durante este proceso, los datos fueron sometidos a un ajuste de línea base y a un suavizado para eliminar el ruido de fondo, asegurando que este no interfiriera con la interpretación de los picos de difracción. Asimismo, los datos obtenidos se normalizaron en función del pico con la intensidad máxima, lo que permitió comparar los resultados de manera uniforme y mejorar el análisis cualitativo de las muestras.

Los resultados obtenidos, ilustrados en las Fig. 4.1a y Fig. 4.2 a, muestran picos anchos característicos de una estructura amorfa propia de carbones duros. Los patrones de difracción consisten en reflexiones amplias, correspondientes a los planos (002), (100), (101), (004) y (110). Estos picos indican la presencia de dominios estructurales de Gr, además de defectos que influyen en las propiedades electroquímicas [72].

El plano (002) se interpreta como un conjunto de capas bien apiladas con una distancia uniforme entre ellas (d_{002}), siendo además el pico característico del Gr. Las reflexiones (100) y (110) están asociadas al orden en el plano basal [72], mientras que (110) también ha sido reportado como representativo del plano cristalino de la celulosa, presente en este caso en la cáscara de coco [45].

Con el objetivo de analizar si el plano (002) se desplaza hacia ángulos menores, lo cual, según la ley de Bragg, indicaría un aumento en la distancia interplanar (d) debido a la relación inversa entre el ángulo 2θ y d , se compararon las tres muestras analizadas de los dos métodos distintos: en el método 1, las muestras CEXB_1, CE_AS_T60s, CE_AS_T10m y en el método 2, las muestras CEXB_2, CE_AN_T120s y CE_AN_T10m. Al observar que el plano (002) no mostró un desplazamiento hacia ángulos menores, se procedió a analizar el grado de apilamiento o desorden de las capas de carbono, considerando las reflexiones (002) y (004) como indicadores clave [73].

Para ambos métodos, se realizó una deconvolución del segundo pico, donde confluyen los planos (100), (101) y (004), como se observa en Fig. 4.1b-d y Fig. 4.2 b-d.

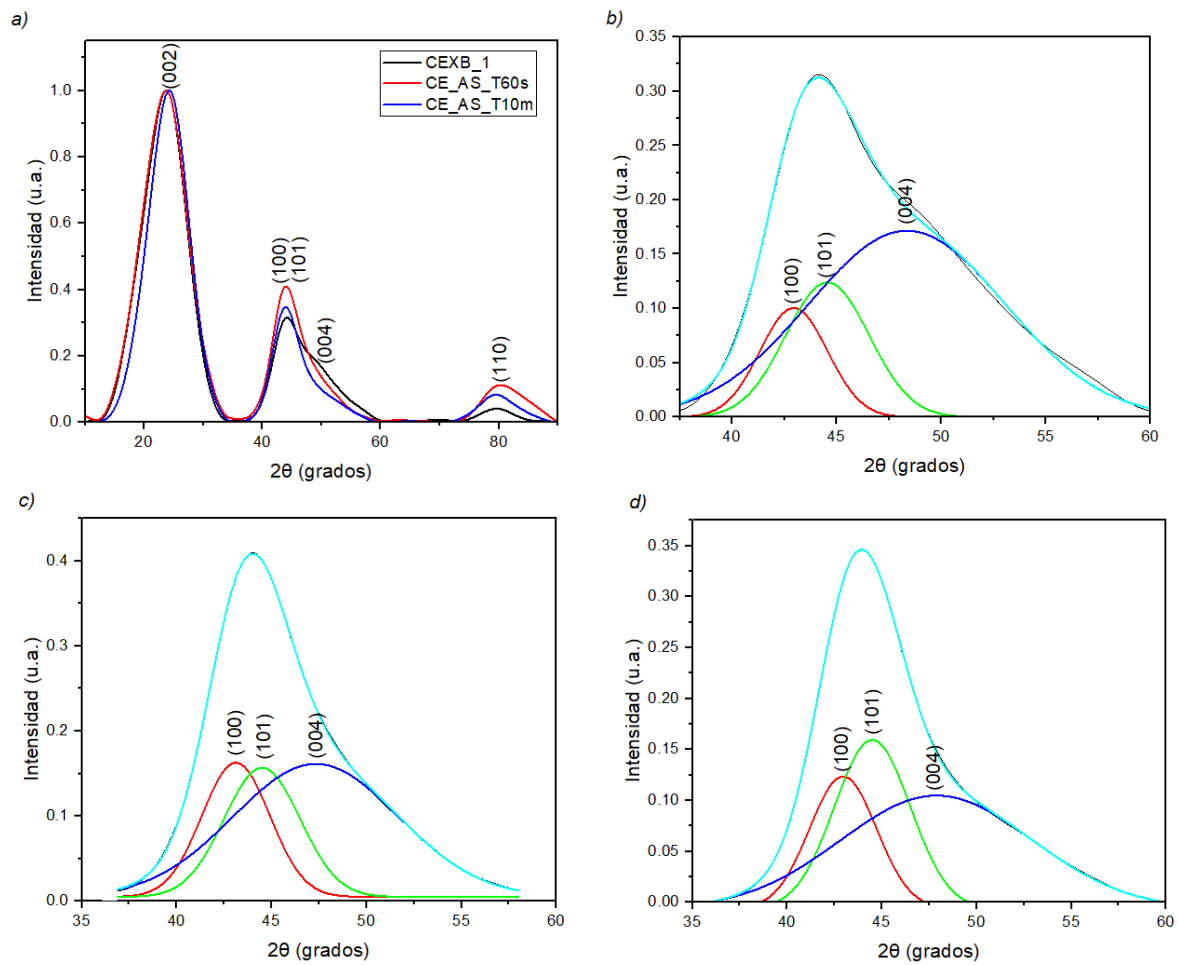


Figura 4.1 a) Comparación de los difractogramas de las muestras CEXB_1, CE_AS_T60s y CE_AS_T10m, b) Deconvolución del segundo pico de la muestra CEXB_1, c) Deconvolución del segundo pico de la muestra CE_AS_T60s, d) Deconvolución del segundo pico de la muestra CE_AS_T10m

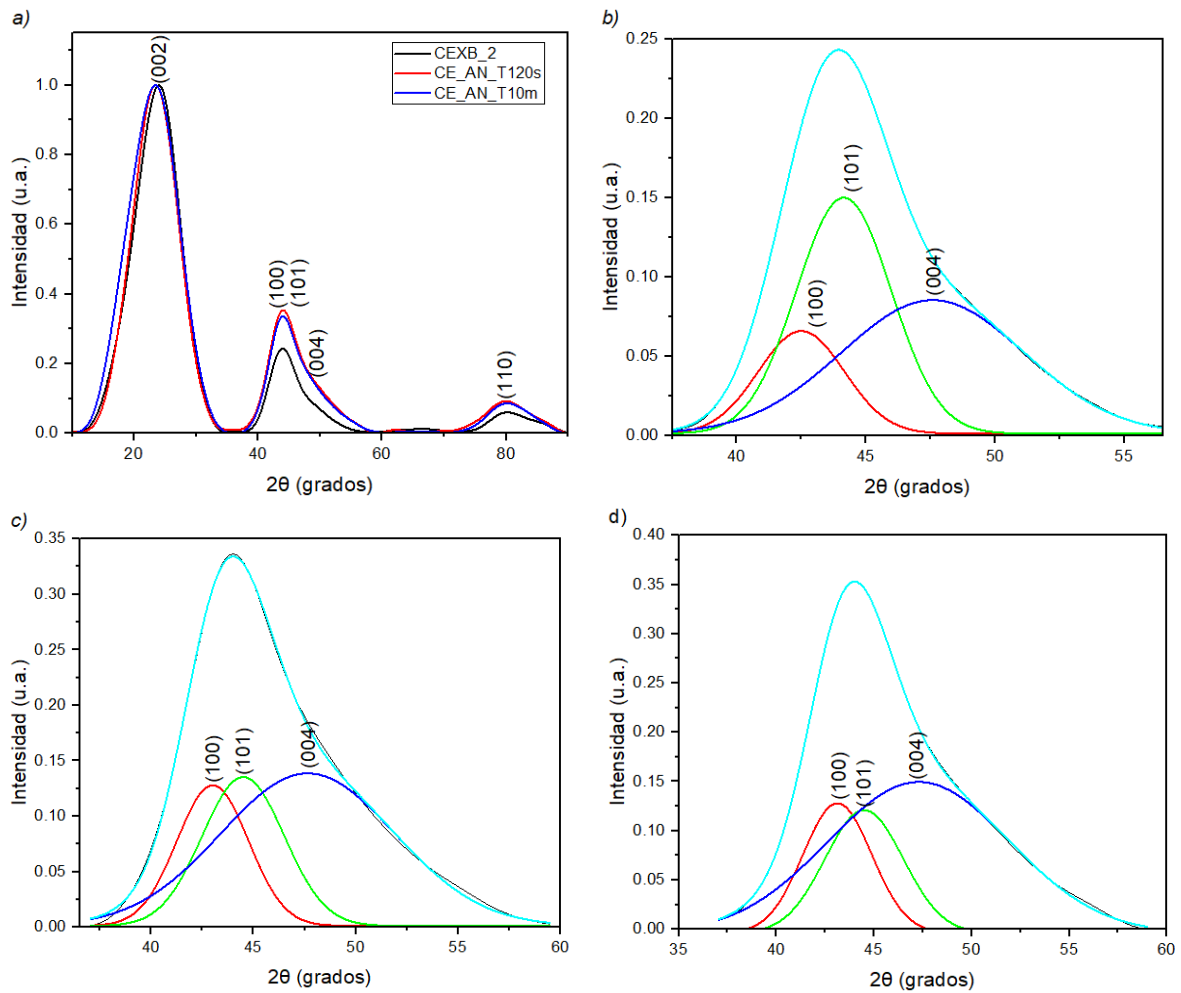


Figura 4.2 a) Comparación de los difractogramas de las muestras CEXB_2, CE_AN_T120s y CE_AN_T10m, b) Deconvolución del segundo pico de la muestra CEXB_2, c) Deconvolución del segundo pico de la muestra CE_AN_T120s, d) Deconvolución del segundo pico de la muestra CE_AN_T10m

Los resultados se presentan en la Tabla 4.1, donde se muestran las posiciones de los picos en 2θ correspondientes a cada plano cristalográfico de las muestras analizadas de ambos métodos. Para calcular la distancia entre capas (d , en nm) se calculó aplicando la ley de Bragg (ec. 2.2), mientras que para determinar el tamaño del cristal (L , en nm), se utilizó la ecuación de Scherrer (ec 2.3).

Tabla 4.1 Valores de DXR de las muestras CEXB_1, CE_AS_T60s, CE_AS_T10m, CEXB_2, CE_AN_T120s, CE_AN_T10m

| Método | Nombre de la muestra | Plano cristalográfico | Posición del pico 2θ (°) | L (nm) | d (nm) | Distancia interlaminar |
|----------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|--------|--------|------------------------|
| Método 1 | CEXB_1 | 002 | 23.76 | 0.918 | 0.374 | 0.374 |
| | | 100 | 42.96 | 2.236 | 0.210 | |
| | | 101 | 44.59 | 1.823 | 0.203 | |
| | | 004 | 48.36 | 0.786 | 0.188 | 0.376 |
| | | 110 | 79.59 | 1.591 | 0.120 | |
| | CE_AS_T60s | 002 | 23.69 | 0.883 | 0.375 | 0.375 |
| | | 100 | 43.12 | 2.025 | 0.210 | |
| | | 101 | 44.50 | 1.823 | 0.203 | |
| | | 004 | 47.33 | 0.850 | 0.192 | 0.383 |
| | | 110 | 80.28 | 1.157 | 0.119 | |
| | CE_AS_T10m | 002 | 24.26 | 0.987 | 0.367 | 0.367 |
| | | 100 | 42.96 | 2.051 | 0.210 | |
| | | 101 | 44.50 | 1.823 | 0.203 | |
| | | 004 | 47.89 | 0.730 | 0.190 | 0.379 |
| | | 110 | 79.48 | 1.369 | 0.120 | |
| Método 2 | CEXB_2 | 002 | 23.96 | 0.920 | 0.371 | 0.371 |
| | | 100 | 42.50 | 2.174 | 0.213 | |
| | | 101 | 44.14 | 1.984 | 0.205 | |
| | | 004 | 47.58 | 1.016 | 0.191 | 0.381 |
| | | 110 | 80.16 | 1.198 | 0.120 | |
| | CE_AN_T120s | 002 | 23.42 | 0.915 | 0.380 | 0.380 |
| | | 100 | 43.13 | 2.061 | 0.210 | |
| | | 101 | 44.50 | 1.823 | 0.203 | |
| | | 004 | 47.30 | 0.792 | 0.192 | 0.384 |
| | | 110 | 79.94 | 1.169 | 0.120 | |
| | CE_AN_T10m | 002 | 23.42 | 0.811 | 0.380 | 0.380 |
| | | 100 | 43.01 | 2.076 | 0.210 | |
| | | 101 | 44.50 | 1.823 | 0.203 | |
| | | 004 | 47.65 | 0.868 | 0.191 | 0.381 |
| | | 110 | 80.16 | 1.231 | 0.120 | |

Considerando el plano (004) y tomando en cuenta que una celda unitaria de Gr consta de dos capas, los resultados de la distancia interlaminar se presentan en la Tabla 4.2. Se observa que dichos valores no coinciden exactamente con el espaciamiento del plano (002) (Tabla 4.1). Esta discrepancia puede deberse a variaciones en el ajuste realizado durante la deconvolución del plano (004).

Se calculó el porcentaje de expansión con respecto al carbón expandible. En los resultados se observa que las muestras sometidas a un tiempo de expansión corto presentan un mayor aumento en el porcentaje de expansión, siendo CE_AS_T60s la muestra con el mejor desempeño. Por otro lado, las muestras con mayor tiempo de expansión presentan una disminución en el porcentaje de expansión, incluso menor que el carbón expandible, como se observa en el caso de la muestra CE_AN_T10m.

Para evaluar la anisotropía, se calculó el cociente entre los planos (004) y (110). Como se observa en la Tabla 4.3, en el caso del método 1, podría interpretarse que al carbón le crecen más capas; sin embargo, la razón por la cual el material parece más anisotrópico es que los extremos de los planos en el eje XY se redujeron, lo cual queda reflejado en el comportamiento del plano (110).

En contraste, para el método 2 se observa un fenómeno diferente. Los resultados muestran que la anisotropía disminuye y, al analizar también el plano (110), se evidencia que las capas sufrieron una reducción en la dirección del eje Z.

Tabla 4.2 Cálculo del espaciamiento intercapa y anisotropía

| Método | Nombre de la muestra | Espaciamiento intercapa (nm) | Porcentaje de expansión | tamaño [004] / tamaño [110] |
|-----------------|----------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Método 1 | CEXB_1 | 0.3761 | 0 | 0.494 |
| | CE_AS_T60s | 0.3838 | 2.06% | 0.734 |
| | CE_AS_T10m | 0.3796 | 0.93% | 0.533 |
| Método 2 | CEXB_2 | 0.3819 | 0 | 0.848 |
| | CE_AN_T120s | 0.384 | 0.56% | 0.678 |
| | CE_AN_T10m | 0.3814 | -0.14% | 0.705 |

4.1.2 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de las diferentes muestras obtenidas mediante ambos métodos también se ajustaron a la línea base y se les aplicó una corrección basal. Posteriormente, los espectros se deconvolucionaron en cinco bandas gaussianas (D4, D1, D3, G y D2), siguiendo el criterio propuesto por Sadezky [74], quien indicó que los espectros de materiales de carbono amorfo pueden descomponerse en cinco bandas características. Los espectros obtenidos corresponden a vibraciones de primer orden, ya que abarcan un rango de 800 a 2000 cm^{-1} [75].

Solo para este análisis se caracterizó la muestra CC, la Fig. 4.3 muestra su espectro deconvolucionado. En la Fig. 4.4 a-f se muestra los espectros de los carbones expandibles y expandidos deconvolucionados.

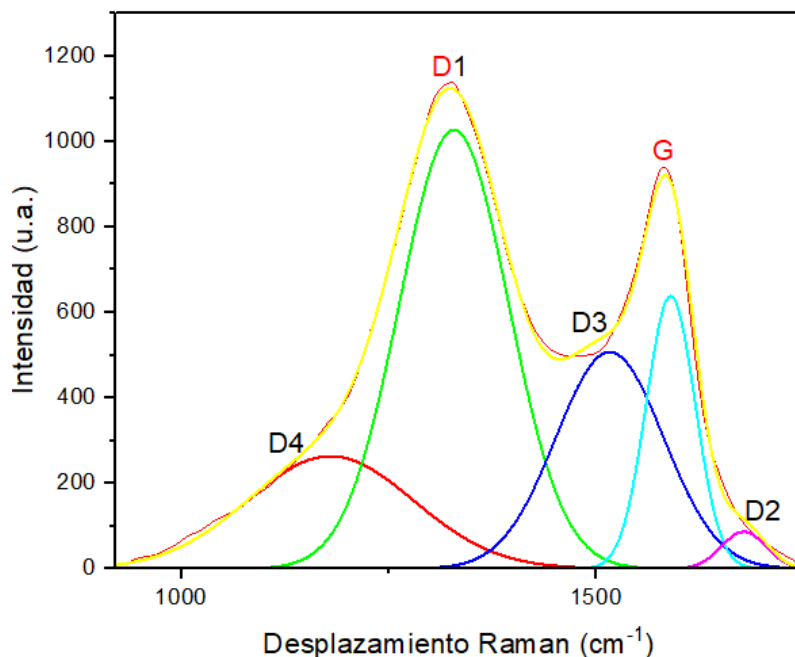


Figura 4.3 Espectro Raman deconvolucionado de la muestra CC

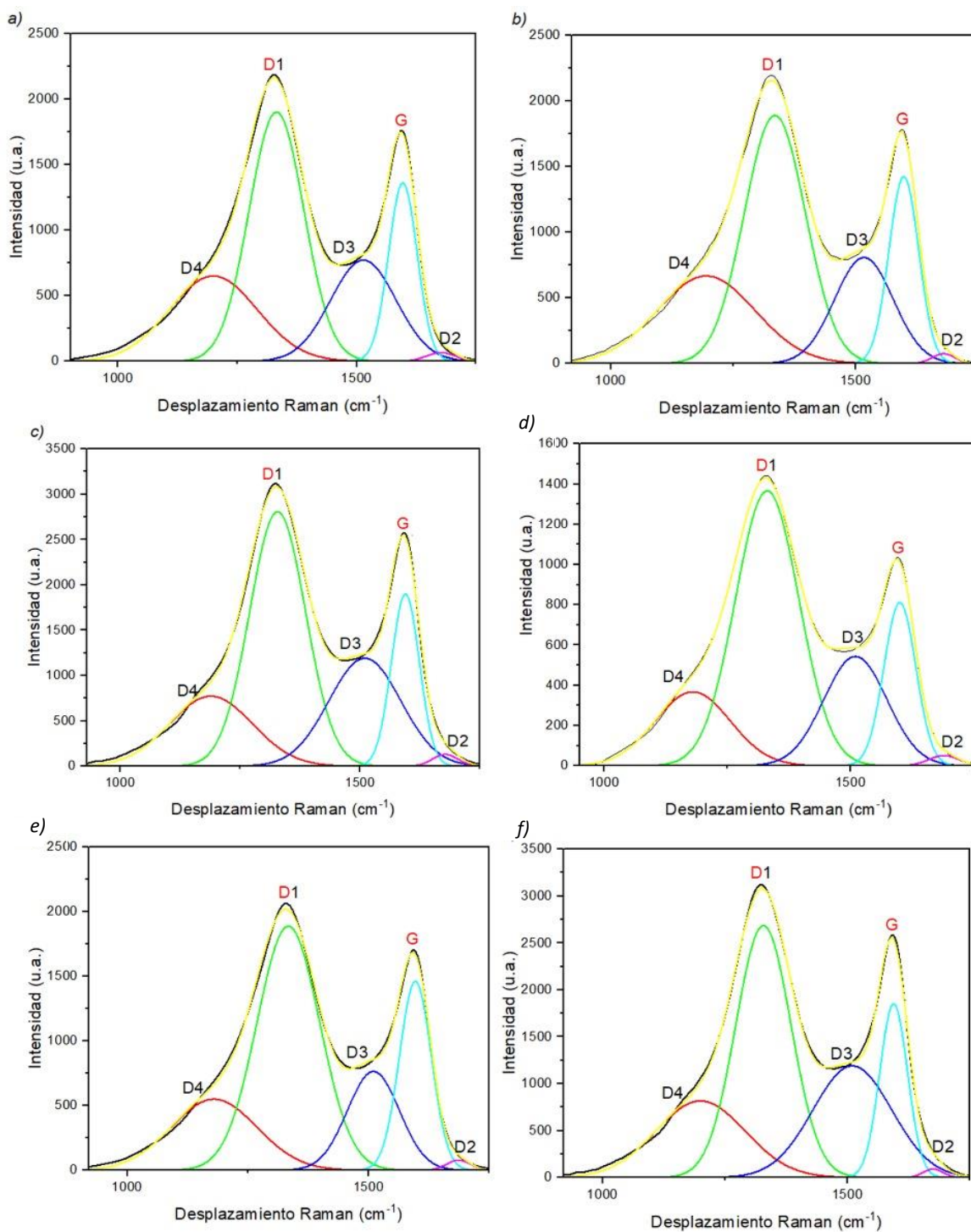


Figura 4.4 Espectros Raman deconvolucionados de a) CEXB_1 b) CE_AS_T60s c) CE_AS_T10m d) CEXB_2 e) CE_AN_T120s f) CE_AN_T10m

A continuación, la Tabla 4.3 muestra los valores de los espectros deconvolucionados.

Tabla 4.3 Valores de los espectros Raman deconvolucionados en cinco bandas gaussianas de las muestras CC, CEXB_1, CE_AS_T60s, CE_AS_T10m, CEXB_2, CE_AN_T120s, CE_AN_T10m

| Método | Nombre de la muestra | Banda | Posición | FWHM (nm) | Área (u.a.) |
|-----------------|----------------------|-------|----------|-----------|-------------|
| Sin tratamiento | CC | D4 | 1180.00 | 200.00 | 66005.84 |
| | | D1 | 1328.77 | 131.19 | 168975.34 |
| | | D3 | 1516.47 | 129.64 | 82382.96 |
| | | G | 1590.00 | 59.00 | 47168.51 |
| | | D2 | 1678.14 | 53.36 | 5790.09 |
| Método 1 | CEXB_1 | D4 | 1180.00 | 152.46 | 70156.64 |
| | | D1 | 1330.98 | 128.83 | 220686.39 |
| | | D3 | 1510.00 | 128.14 | 87228.53 |
| | | G | 1600.23 | 64.68 | 65736.83 |
| | | D2 | 1689.88 | 61.78 | 3921.36 |
| | CE_AS_T60s | D4 | 1180.00 | 177.74 | 122546.38 |
| | | D1 | 1333.88 | 129.87 | 307481.52 |
| | | D3 | 1510.00 | 107.46 | 103036.97 |
| | | G | 1597.02 | 66.01 | 120985.77 |
| | | D2 | 1686.52 | 50.00 | 4891.54 |
| | CE_AS_T10m | D4 | 1200.00 | 182.26 | 186566.43 |
| | | D1 | 1328.53 | 112.76 | 379671.32 |
| | | D3 | 1510.00 | 160.68 | 239828.22 |
| | | G | 1594.33 | 56.79 | 131839.09 |
| | | D2 | 1675.00 | 39.95 | 4519.77 |
| Método 2 | CEXB_2 | D4 | 1199.65 | 183.86 | 150122.74 |
| | | D1 | 1332.12 | 115.00 | 274190.55 |
| | | D3 | 1514.13 | 137.19 | 132811.72 |
| | | G | 1596.88 | 59.93 | 102292.86 |
| | | D2 | 1676.61 | 60.00 | 5000.00 |
| | CE_AN_T120s | D4 | 1195.00 | 199.59 | 166971.76 |
| | | D1 | 1335.19 | 124.92 | 296144.09 |
| | | D3 | 1516.89 | 119.68 | 121221.06 |
| | | G | 1598.26 | 60.76 | 108548.27 |
| | | D2 | 1679.78 | 47.12 | 4401.73 |
| | CE_AN_T10m | D4 | 1189.10 | 172.99 | 167582.03 |
| | | D1 | 1328.21 | 116.76 | 410809.46 |
| | | D3 | 1510.00 | 150.00 | 224048.98 |
| | | G | 1594.55 | 58.28 | 138773.14 |
| | | D2 | 1677.34 | 52.94 | 8656.39 |

Tomando los valores de Tabla 4.3 se usó la ec. 4.1 para calcular el grado de desorden con respecto al orden laminar de CEXB_1 para el método 1 y CEXB_2 para el método 2. Además, se presenta el ancho medio de pico por sus siglas en ingles FWHM, lo cual indica la dispersión de defectos y la homogeneidad estructural, es decir, si hay mayor variación en el tamaño del enlace, ya sea para hibridación sp³ (banda D que corresponde al orden tipo diamante) o sp² (banda G que corresponde al orden laminar).

$$R = \frac{D1+D2+D3}{D1+D2+D3+G} \quad (\text{ec. 4.1})$$

Tabla 4.4 Resultados del cálculo de R y valores de FWHM de las bandas D y G

| Método | Nombre de la muestra | R | FWHM (nm) | |
|-----------------|----------------------|-------|-----------|---------|
| | | | Banda D | Banda G |
| Sin tratamiento | CC | 0.845 | 131.19 | 59.00 |
| Método 1 | CEXB_1 | 0.826 | 128.83 | 64.68 |
| | CE_AS_T60s | 0.774 | 129.87 | 66.01 |
| | CE_AS_T10m | 0.826 | 112.76 | 56.79 |
| Método 2 | CEXB_2 | 0.801 | 115 | 59.93 |
| | CE_AN_T120s | 0.795 | 124.92 | 60.76 |
| | CE_AN_T10m | 0.823 | 116.76 | 58.28 |

La muestra CC presenta el valor más alto de R, lo que sugiere una estructura inicial altamente defectuosa, probablemente debido a su naturaleza amorfa. Además, muestra el valor más alto de la banda D, lo que indica una mayor dispersión de defectos, confirmando que posee una estructura más desordenada y heterogénea. En cuanto a la banda G, las regiones sp² en esta muestra tienen una organización moderada en comparación con las muestras tratadas.

La muestra CE_AS_T60s presenta el valor más alto en la banda G, lo cual indica un aumento en la diversidad de tamaños de enlace. Esto refleja una mayor variedad en las longitudes y

entornos estructurales de los enlaces sp^2 , sugiriendo una mayor heterogeneidad estructural.

Por otro lado, la muestra CE_AS_T10m muestra los valores más bajos en las bandas D y G. Estos resultados reflejan una menor dispersión de defectos y una mayor homogeneidad estructural. Sin embargo, esto no implica una mayor grafiticidad, ya que no se observa evidencia de apilamiento de planos grafiticos.

La muestra CE_AN_T120s presenta uno de los valores más bajos de R , lo que podría indicar una reorganización estructural que mantiene ciertos defectos, pero modifica su proporción. Esto podría deberse a la sustitución de grupos funcionales (grupos hidroxilo ($-OH$), carbonilo ($C=O$) y carboxilo ($-COOH$))[76] durante el proceso de oxidación. Además, el aumento en la banda D sugiere una mayor dispersión de los defectos estructurales.

Por último, en la muestra CE_AN_T10m, la proporción general entre orden y desorden se mantiene prácticamente inalterada, lo que indica que no se producen cambios significativos en su estructura

4.2 Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se lleva a cabo mediante el siguiente orden para todas las muestras:

- Medición de EIS
- Medición de ciclado galvanostático durante 15 ciclos
- Medición de EIS
- Medición de voltamperometría cíclica a velocidades rápidas (5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s)
- Medición de EIS en voltajes específicos (0.4 V y 2 V)
- Medición de ciclado galvanostático durante 50 ciclos
- Medición de voltamperometría cíclica a velocidades lentas (0.2 mV/s, 0.5 mV/s, 1 mV/s, 2 mV/s, 5 mV/s)

4.2.1 Ciclado galvanostático de baterías

El ciclado galvanostático de las baterías se llevó a cabo a una tasa de corriente de $C/10$ y en una ventana de potencial de 0.2 V a 3.2 V, donde para calcular la capacidad específica se utilizó la ec. 2.6, considerando que el MA tenía una capacidad gravimétrica teórica de 2804 mAh/g, valor reportado en la referencia [5], la eficiencia coulombica se calculó con la ec. 2.2. Primero se realizó un ciclado de 15 ciclos y posteriormente de 50 ciclos, solo estos últimos fueron graficados.

En la Fig. 4.5 se muestran las curvas de capacidad específica frente al número de ciclos para la primera muestra sometida a ciclado, utilizando un ensamble de batería Swagelok. En el primer ciclo, la capacidad específica alcanza un valor aproximado de ~ 192 mAh/g, lo cual es consistente con la tendencia de registrar una alta capacidad inicial, seguida de una pérdida asociada a la formación de la capa de electrolito sólido (SEI) [73]. Sin embargo, en este caso, se observa una variación incontrolada en la capacidad antes de estabilizarse alrededor del ciclo 15.

Para mejorar el contacto y prevenir la fuga de electrolito, las muestras posteriores fueron ensambladas en pilas de botón. Estas se sometieron a un protocolo de ciclado que incluyó 15 ciclos iniciales, seguidos de un ciclado extendido de hasta 50 ciclos, con el objetivo de envejecer las muestras y lograr una mayor estabilidad en su desempeño.

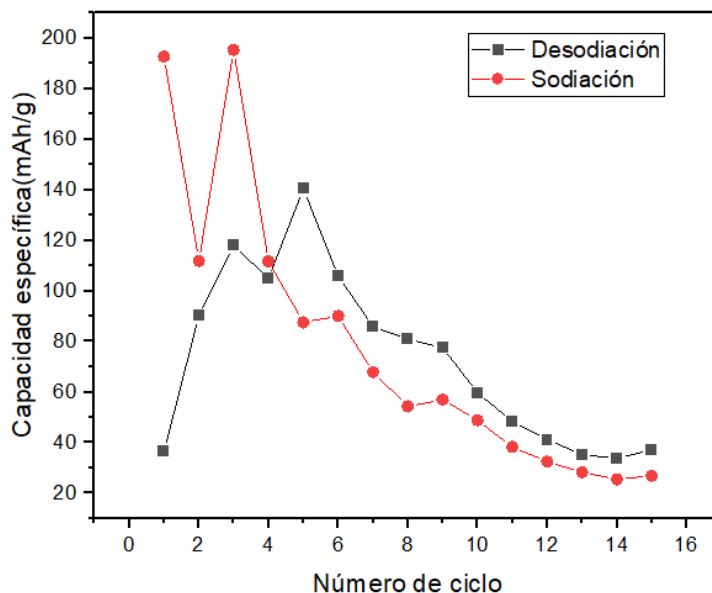


Figura 4.5 Curva de capacidad específica vs Número de ciclo del ensamble de la batería Swagelok

En la Fig. 4.6 a, se presenta la curva de Capacidad específica vs Número de ciclo de la muestra CE_AS_T60s, se observa que la capacidad específica inicial es de ~ 0.14 mAh/g, esto debido a las pruebas que se sometió el electrodo antes de ponerse a ciclar, la capacidad específica aumenta en el segundo ciclo hasta ~ 27 mAh/g, a partir del tercer ciclo varía en un rango de ~ 23 mAh/g a ~ 25 mAh/g, finalizando en el ciclo 50 con ~ 24 mAh/g.

La Fig. 4.6 b, muestra que la eficiencia coulombica en el primer ciclo es de $\sim 67\%$, de igual manera aumenta gradualmente hasta llegar hasta $\sim 97\%$ en el ciclo 50. Por otro lado, la curva de Capacidad específica vs Voltaje (Fig. 4.6 c) muestra que en el ciclo 2 su capacidad es limitada que puede deberse a la formación de la SEI, los otros ciclos parecen ser estables alcanzando los límites del voltaje, pero se observa que el ciclo 49 parece no completarse.

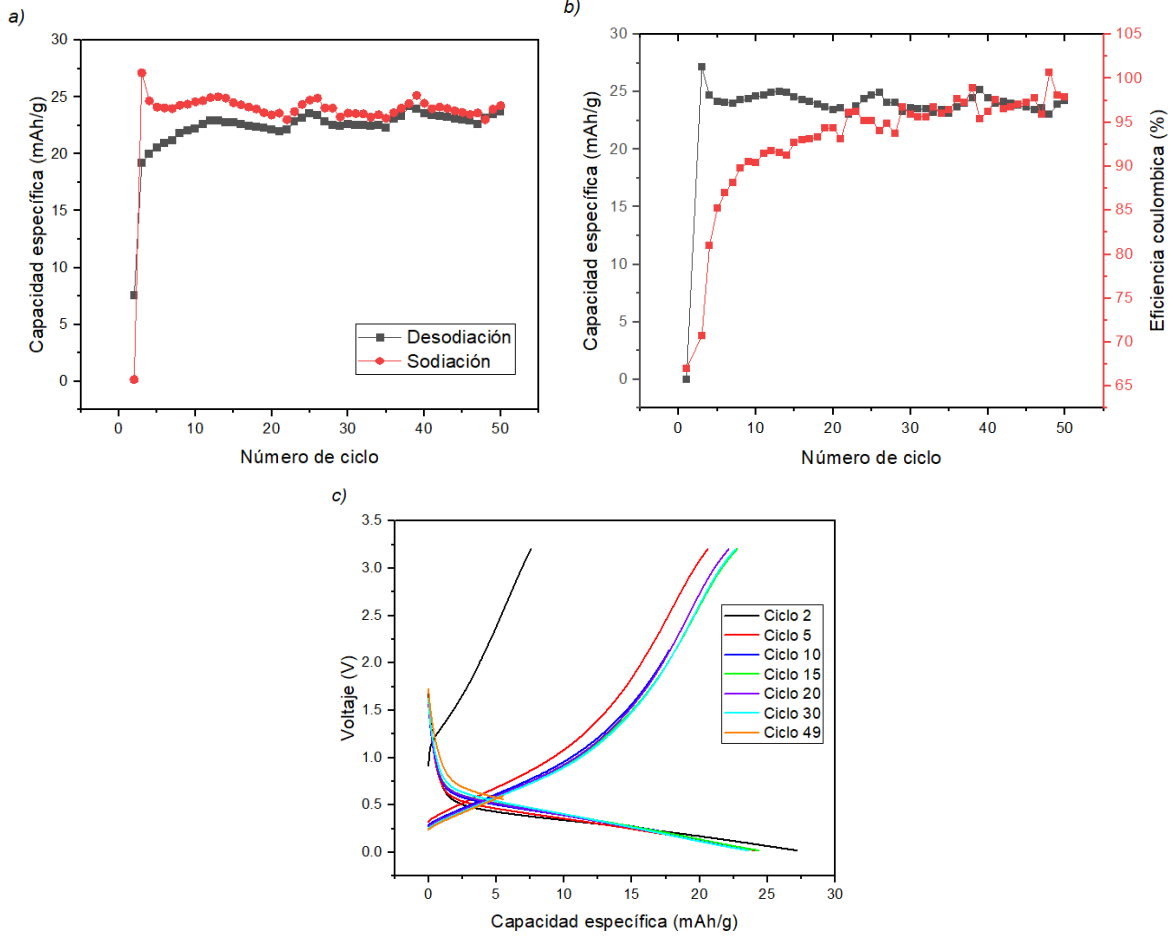


Figura 4.6 Ciclado galvanostático de la muestra CE_AS_T60s a C/10 respecto al número de ciclo a) Capacidad de sodiación y desodiación, b) capacidad específica y eficiencia coulombica, c) curvas de carga/descarga.

En la Fig. 4.7 a, se muestra la curva de Capacidad específica vs. Número de ciclos para la muestra CE_AS_T10m. La capacidad específica inicial es de aproximadamente 169 mAh/g y un rango de capacidad específica observado oscila entre ~ 136 mAh/g y ~ 178 mAh/g, alcanzando la máxima capacidad en el último ciclo.

Se observan fluctuaciones durante todo el ciclado, este comportamiento podría atribuirse con su alta capacidad específica (169 mAh/g), la cual implica que se requiere un mayor tiempo para completar los procesos de carga y descarga en comparación con las otras muestras. Al prolongarse el tiempo de operación, es más probable que ocurran fluctuaciones en la temperatura ambiental y en la temperatura de la celda.

En contraste, las demás muestras presentan capacidades significativamente menores, en un rango de 18 a 27 mAh/g, lo que conlleva tiempos de carga y descarga más cortos. Esto reduce la exposición a variaciones externas durante el ciclado, lo que podría explicar por qué sus curvas de sodiación y desodiación son más estables y continuas, con menores oscilaciones entre puntos consecutivos.

En la Fig. 4.7 c, y en las demás muestras, no se observan *plateaus* aparentes, lo que indica que no hay regiones donde ocurra una reacción electroquímica bien definida. Por lo tanto, se infiere que el almacenamiento de iones podría ser predominantemente textural. Esto implica que los iones de Na se almacenan en poros, superficies o defectos estructurales del material, un comportamiento característico de los carbones duros.

Particularmente en esta batería, se observa una mejora en la capacidad, probablemente atribuible al tratamiento químico con H₂SO₄. Este tratamiento elimina impurezas y reduce defectos estructurales que, de otro modo, podrían atrapar iones de manera irreversible, haciéndolos inaccesibles en ciclos posteriores. Al corregir estos defectos, un mayor número de iones puede participar en reacciones reversibles, lo que no solo mejora la capacidad específica, sino que también facilita parcialmente la intercalación de iones de Na.

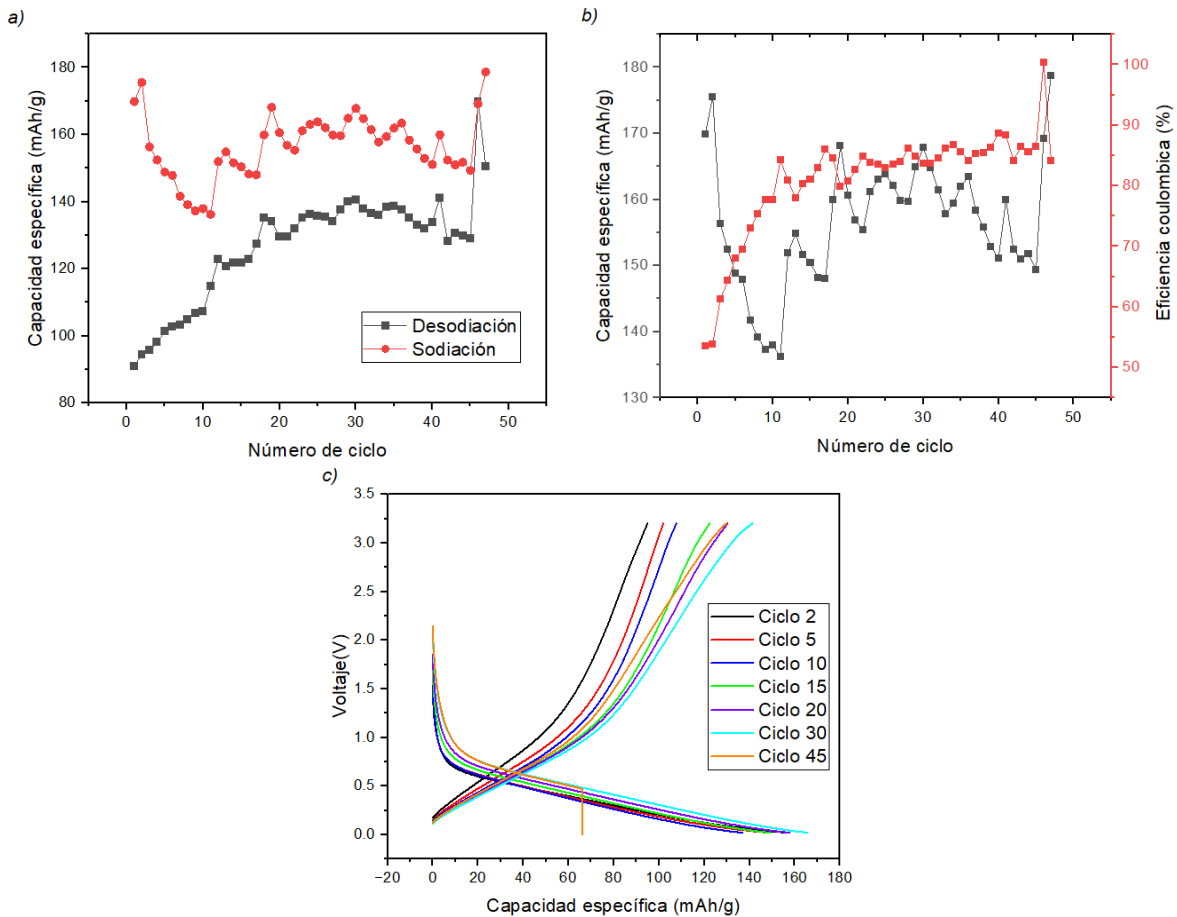


Figura 4.7 Ciclado galvanostático de la muestra CE_AS_T10m a C/10 respecto al número de ciclo a) Capacidad de sodiación y desodiación, b) capacidad específica y eficiencia coulombica, c) curvas de carga/descarga.

En la Fig. 4.8 a, se presenta la curva de Capacidad específica vs Número de ciclo de la muestra CE_AN_T120s, se observa que la capacidad específica inicial es de ~ 11 mAh/g, en el segundo ciclo aumenta la capacidad hasta ~ 18 mAh/g, comienza a cambiar de forma ascendente, en un rango de variación de ~ 17 mAh/g a ~ 20 mAh/g, alcanzando las mejores capacidades en los últimos ciclos.

La Fig. 4.8 b, muestra que la eficiencia coulombica en el primer ciclo es de $\sim 81\%$, de igual manera aumenta gradualmente hasta llegar hasta $\sim 98\%$ en el ciclo 50.

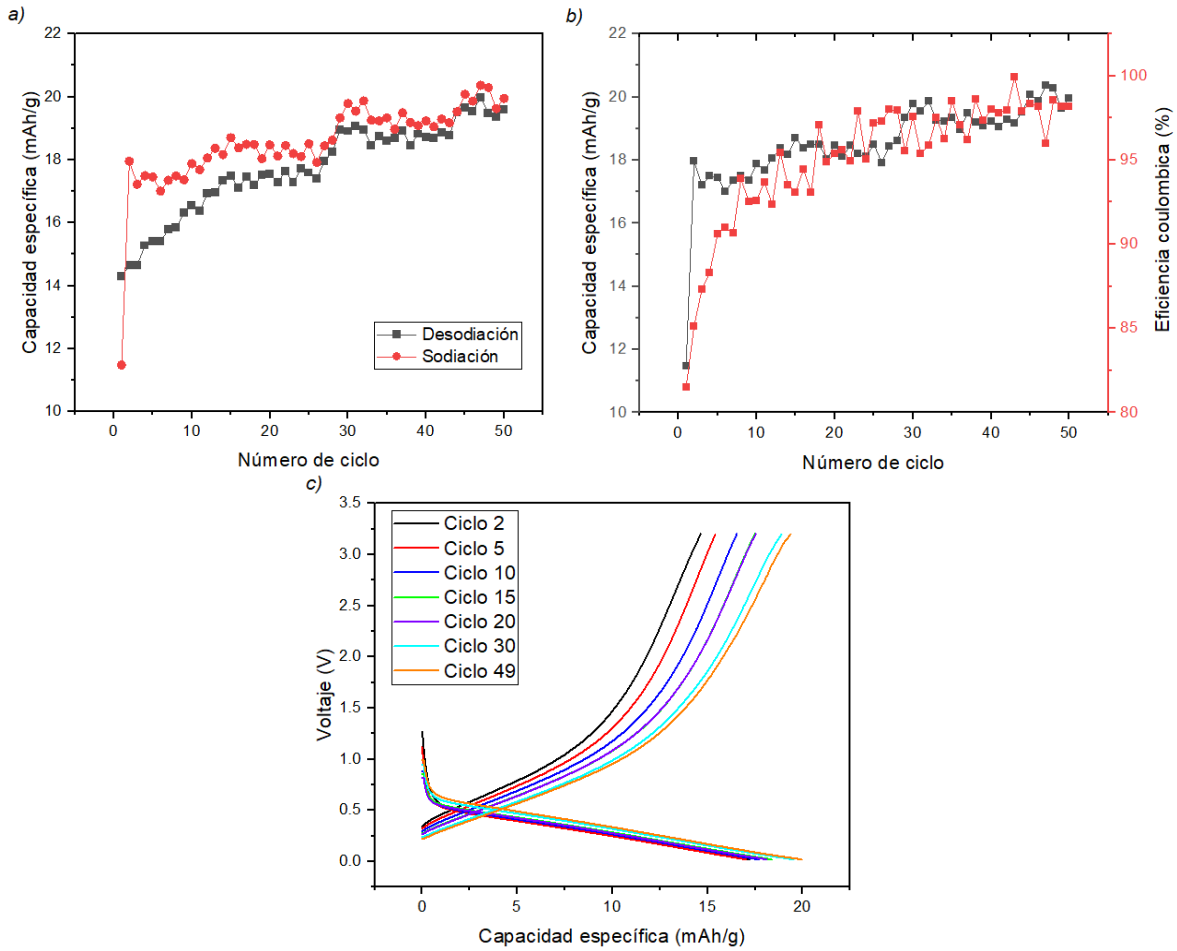
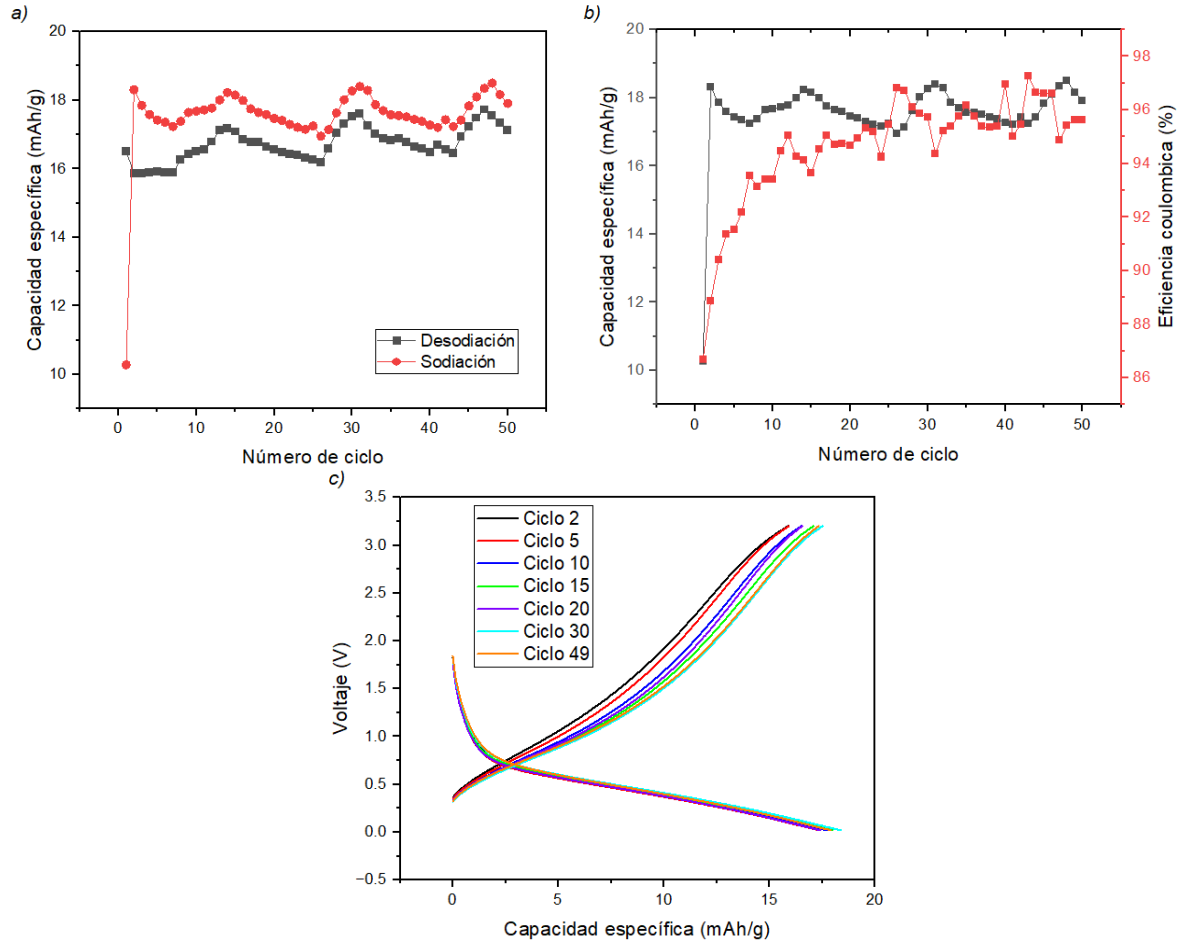


Figura 4.8 Ciclado galvanostático de la muestra CE_AN_T120s a C/10 respecto al número de ciclo a) Capacidad de sodiación y desodiación, b) capacidad específica y eficiencia coulombica, c) curvas de carga/descarga.

En la Fig. 4.9 a, se presenta la curva de Capacidad específica vs Número de ciclo de la muestra CE_AN_T10m, se observa que la capacidad específica inicial es de ~ 10 mAh/g, en el segundo ciclo aumenta la capacidad hasta ~ 18 mAh/g, se observan variaciones durante el ciclado en un rango de ~ 16 mAh/g a ~ 18 mAh/g, alcanzando la mejor capacidad en el ciclo 48 con 18.5 mAh/g.

La Fig. 4.9 b, muestra que la eficiencia coulombica, en el primer ciclo es de $\sim 86\%$, de igual manera aumenta gradualmente hasta llegar hasta $\sim 96\%$ en el ciclo 50.

Figura 4.9 Ciclado galvanostático de la muestra CE_AN_T10m a C/10 respecto al número de ciclo a) Capacidad de sodiación y desodiación, b) capacidad específica y eficiencia coulombica, c) curvas de carga/descarga.



A excepción de la batería CE_AS_T10m, las muestras presentan una capacidad específica baja. Aunque se les aplicó un tratamiento químico, el carbón estudiado no corresponde a un carbón activado, lo que implica menor porosidad y una superficie limitada para la interacción con los iones de Na. Además, a pesar de haber recibido un tratamiento térmico, como se describe en la sección 3.2.2, el espaciado entre capas no alcanzó el valor esperado.

4.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para conocer la velocidad la que ocurren los diferentes procesos dentro de las baterías, se utilizó la EIS. Las mediciones se llevaron a cabo en un rango de frecuencias de 0.500 Hz a 10 kHz y una amplitud de 30 mV.

En la Fig. 4.10 a-d se presentan los espectros EIS para las muestras CE_AS_T60s, CE_AS_T10m, CE_AN_T120s y CE_AN_T10m, antes de 15 ciclos, después de 15 ciclos, a 0.4 V y a 2V. El orden en que se aplicaron las técnicas electroquímicas permitió evaluar la

formación de la capa SEI. En todos los casos, se observó un comportamiento similar: la impedancia aumenta después de 15 ciclos, lo que indica que efectivamente la SEI se ha formado. En el caso de la medición a 0.4 V, potencial identificado como un pico característico en la voltamperometría cíclica, se asocia con el proceso de sodiación. Este comportamiento puede reflejar un estado dinámico en la formación de la SEI. Por otro lado, el pico a 2 V, también identificado mediante voltamperometría cíclica, se atribuye al proceso de desodiación. En este estado, la desodiación disminuye la conductividad electrónica e iónica del electrodo y puede estar relacionada con una reestructuración o descomposición parcial de la SEI en condiciones de carga elevada.

Para el análisis cuantitativo de los procesos en la interfaz, los espectros obtenidos se ajustan a la función de transferencia (impedancia) de determinados circuitos equivalentes [77]. Esto se llevó a cabo mediante el software EC-Lab de Biologic Science Instruments.

Los ajustes de los espectros EIS de todas las muestras se ajustaron a un circuito equivalente compuesto por una resistencia serial (R_S) y dos circuitos equivalentes RQ en serie (Fig 4.11 a). Se considera como un buen ajuste cuando la curva ajustada se parece mucho a la curva medida (Fig 4.11 b), esto al considerar el valor de R y buscando que los valores sean consistentes en un rango de 1 orden de magnitud.

En la Tabla 4.5 se muestran los valores obtenidos en los circuitos equivalentes para todas las muestras. Además, se agregó el cálculo de RQ donde el producto es la constante de tiempo τ . Ya que se tienen dos circuitos RQ, es posible calcular dos τ .

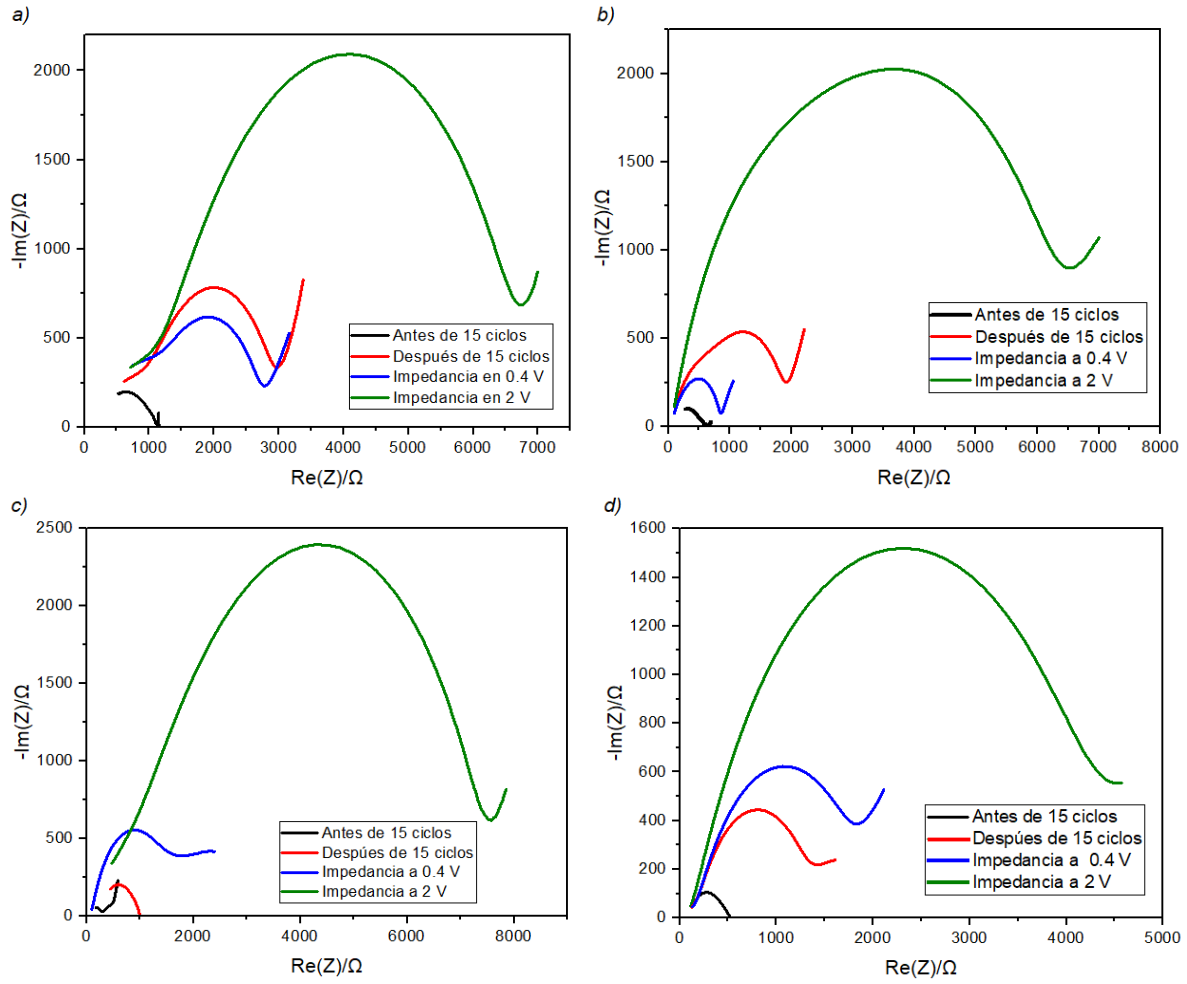


Figura 4.10 Diagrama de Nyquist para las muestras a) CE_AS_T60s b) CE_AS_T10m c) CE_AN_T120s d) CE_AN_T10m antes de ciclar, después de ciclar, impedancia a 0.4 V y 2 V

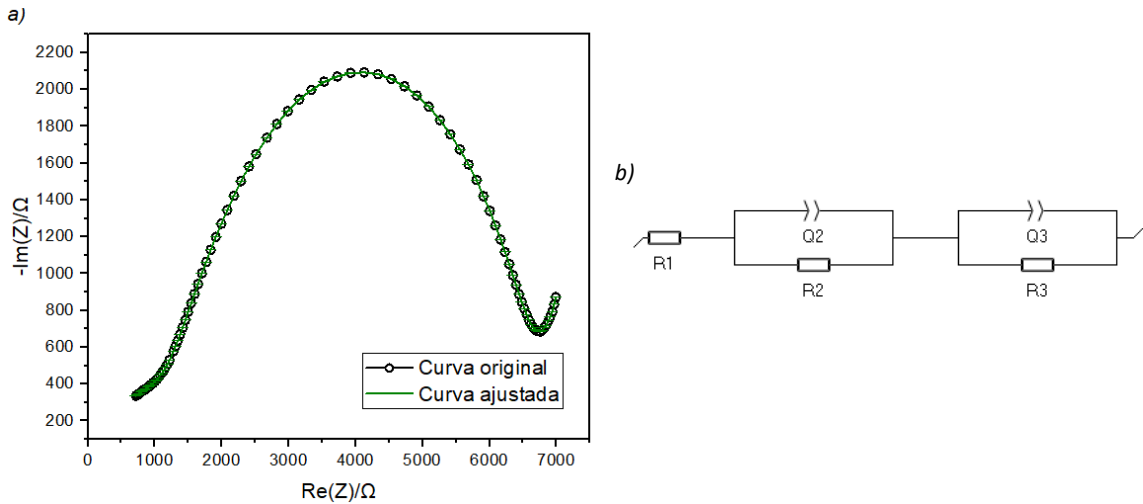


Figura 4.11 a) Ejemplo del ajuste que se realizó en las curvas b) circuito equivalente usado en los ajustes de las muestras

Tabla 4.5 Valores de los elementos del circuito con el que se ajustaron los espectros de impedancia para las muestras CE_AS_T60s, CE_AS_T10m, CE_AN_T120s y CE_AN_T10m

| Muestra | Parámetro | Impedancia antes de ciclar | Impedancia después de ciclar | Impedancia a 2V | Impedancia a 0.4 V |
|-------------|-------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------|--------------------|
| CE_AS_T60s | R1 (Ω) | 315.80 | 143.50 | 141.20 | 241.50 |
| | Q2 (μF) | 1.24 | 2.63 | 2.37 | 0.49 |
| | a2 | 0.70 | 0.55 | 0.80 | 0.70 |
| | R2 (Ω) | 661.80 | 958.30 | 1226.00 | 865.90 |
| | R2/Q2 (μs) | 822.62 | 2516.50 | 2899.49 | 426.89 |
| | Q3 (μF) | 11.27 | 3.61 | 2.43 | 3.69 |
| | a3 | 0.88 | 0.79 | 0.54 | 0.72 |
| | R3 (Ω) | 73.65 | 1994.00 | 5571.00 | 1762.00 |
| CE_AS_T10m | R3/Q3 (μs) | 830.04 | 7196.35 | 13520.82 | 6507.07 |
| | R1 (Ω) | 134.10 | 11.51 | 41.88 | 54.99 |
| | Q2 (μF) | 8.45 | 10.69 | 2.81 | 4.70 |
| | a2 | 0.54 | 0.58 | 0.72 | 0.71 |
| | R2 (Ω) | 450.40 | 2120.00 | 6311.00 | 838.50 |
| | R2/Q2 (μs) | 3804.08 | 22662.80 | 17752.84 | 3943.47 |
| | Q3 (μF) | 2907.00 | 589.00 | 370.00 | 933.00 |
| | a3 | 1.00 | 1.00 | 0.62 | 0.90 |
| CE_AN_T120s | R3 (Ω) | 53.36 | 1879.00 | 4877.00 | 677.40 |
| | R3/Q3 (μs) | 155117.52 | 1106731.00 | 1804490.00 | 632014.20 |
| | R1 (Ω) | 33.60 | 88.73 | 326.70 | 98.95 |
| | Q2 (μF) | 11.61 | 7.23 | 1.11 | 4.45 |
| | a2 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.80 |
| | R2 (Ω) | 287.30 | 1001.00 | 3644.00 | 1342.00 |
| | R2/Q2 (μs) | 3335.55 | 7241.23 | 4044.84 | 5973.24 |
| | Q3 (μF) | 437.40 | 1350.00 | 19.48 | 162.00 |
| CE_AN_T10m | a3 | 0.60 | 0.71 | 0.61 | 0.70 |
| | R3 (Ω) | 227.80 | 249.00 | 4789.00 | 1229.00 |
| | R3/Q3 (μs) | 99639.72 | 336150.00 | 93289.72 | 199098.00 |
| | R1 (Ω) | 141.50 | 72.30 | 30.84 | 76.68 |
| | Q2 (μF) | 1.41 | 54.18 | 19.52 | 14.79 |
| | a2 | 0.78 | 0.53 | 0.69 | 0.61 |
| | R2 (Ω) | 240.70 | 109.10 | 1979.00 | 107.60 |
| | R2/Q2 (μs) | 338.18 | 5911.04 | 8192.64 | 1591.40 |
| CE_AN_T10m | Q3 (μF) | 28.22 | 7.04 | 54.22 | 14.84 |
| | a3 | 0.71 | 0.77 | 0.50 | 0.75 |
| CE_AN_T10m | R3 (Ω) | 86.61 | 4405.00 | 151.10 | 1300.00 |

| | | | | | |
|--|----------------------------------|---------|----------|----------|----------|
| | R3/Q3 (μs) | 2444.13 | 30997.99 | 38630.08 | 19292.00 |
|--|----------------------------------|---------|----------|----------|----------|

Al medir mediante EIS, se obtiene un espectro que representa la respuesta del sistema frente a una amplia gama de frecuencias. Esta respuesta refleja la contribución de distintos procesos físico-químicos que ocurren en el sistema, algunos de los cuales pueden estar asociados a constantes de tiempo características, como es el caso de la inserción de iones sodio en materiales carbonosos.

Al modelar estos espectros mediante circuitos equivalentes, se obtienen parámetros eléctricos (como resistencias, capacitancias o elementos de fase constante) que, si bien no siempre representan directamente componentes físicos reales, permiten describir el comportamiento del sistema. A partir de estos valores, es posible calcular constantes de tiempo asociadas a distintos procesos, por ejemplo mediante el producto $R \cdot C$, lo cual ayuda a interpretar la dinámica de fenómenos como la transferencia de carga, la formación de la SEI o la difusión de iones en el electrodo.

Se graficaron los valores de τ_1 y τ_2 como se muestra en la Fig. 4.12 a-b, también se representaron los valores de sodiación/desodiación correspondientes a los ciclos 2, 5 y 40 (Fig. 4.13), se eligieron estos ciclos con el fin de observar si coincidían las tres muestras en el mismo ciclo llegar a su máxima capacidad, esto para las baterías CE_AS_60s, CE_AN_T120s y CE_AN_T10m, este análisis se realizó con el fin de saber si hay una relación de la capacitancia y la constante de tiempo. No se incluyó la muestra CE_AS_T10m en la comparación, ya que, como se indicó en la sección 4.2.1, es la batería con mayor capacidad y los valores de las otras baterías presentan capacidades parecidas.

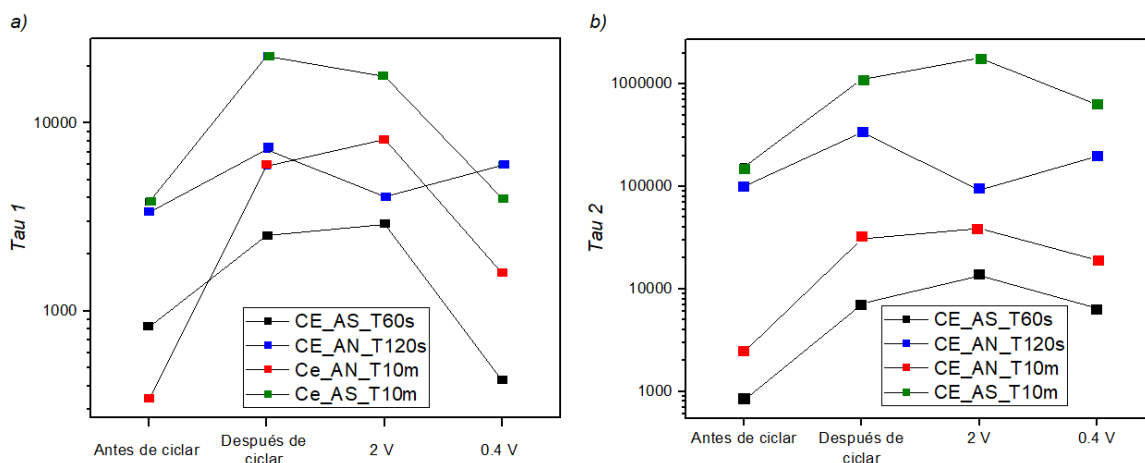


Figura 4.12 Valores de a) Tau 1 b) Tau 2 antes de ciclar, después de ciclar, impedancia a 2 V y 0.4 V

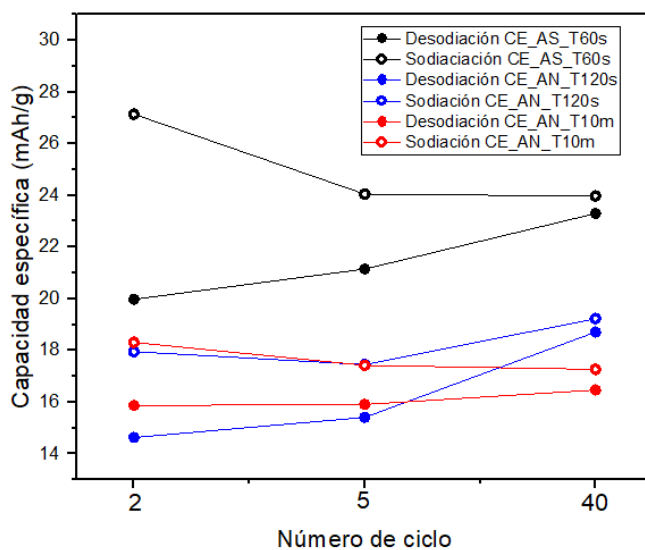


Figura 4.13 Capacidad de sodiación y desodiación en los ciclos 2, 5 y 10 de las muestras CE_AS_T60s, CE_AN_T60s y CE_AN_T10m

Se observa que las muestras CE_AS_T60s y CE_AN_T10m presentan constantes de tiempo similares, CE_AN_T120s tiene una constante de tiempo intermedia, pero muestra una capacidad comparable con CE_AN_T10m, por otro lado, CE_AS_T60s tiene una capacidad ligeramente superior en un $\sim 33\%$ considerando el primer ciclo.

No se observa una correlación directa entre la capacidad y la constante de tiempo, al menos en las muestras distintas de CE_AS_T10m. Esto indica que otros factores, como defectos estructurales o grupos funcionales, podrían ser determinantes para la capacidad reversible y la velocidad del proceso. Los defectos estructurales o la presencia de grupos funcionales pueden aumentar o disminuir la capacidad reversible, dependiendo de cómo afectan la movilidad iónica o las reacciones superficiales.

Esto podría deberse a que el tratamiento incrementa la cantidad de ciertos grupos funcionales que reducen la capacidad reversible. Para confirmar esta hipótesis, se sugiere realizar un análisis mediante espectroscopía FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier), que identifica y caracteriza grupos funcionales en la superficie del material.

De acuerdo con la Fig. 4.12 se observa que la muestra con procesos más lentos es CE_AS_T10m, esto ocurre ya que los procesos electroquímicos en esta muestra no se limitan a la superficie del material, sino que ocurren en su interior ("bulto"), pues al tener una disposición más ordenada de enlaces sp^2 y sp^3 hay una mejor penetración de los iones en el material. La estructura ordenada facilita que los iones se difundan más profundamente en el material, incrementando la capacidad de almacenamiento de la muestra, ya que un mayor número de iones puede reaccionar o ser alojado en el interior del material.

Aunque la penetración de iones en el interior mejora la capacidad, estos procesos son intrínsecamente más lentos. Esto se debe a que los iones deben atravesar mayores distancias y enfrentan mayor resistencia, ya sea por la estructura del material o por las interacciones electroquímicas internas.

4.2.3 Voltamperometría cíclica

Las pruebas de CV se realizaron en un voltaje de operación de 0.2 V a 3.4 V. Primero se midieron a velocidades de escaneo rápidas (5, 10, 20, 50, 100 y 200 mV/s) y posteriormente a velocidades de escaneo lentas (0.2, 0.5, 1, 2 y 5 mV/s). En la Fig. 4.14 se presentan los voltamperogramas y se observa que las curvas son características de carbones duros [78] [79].

A velocidades de escaneo lentas los picos son más visibles, se observan claramente los picos de sodiación y desodiación, correspondientes a los procesos redox reversibles asociados con la inserción/extracción de iones Na^+ en la estructura del carbono. El pico de sodiación, visible como una corriente catódica (hacia abajo), y el pico de desodiación [82]., como una corriente anódica (hacia arriba), se presentan de manera simétrica y reproducible, lo que sugiere una cinética de reacción favorable en el material.

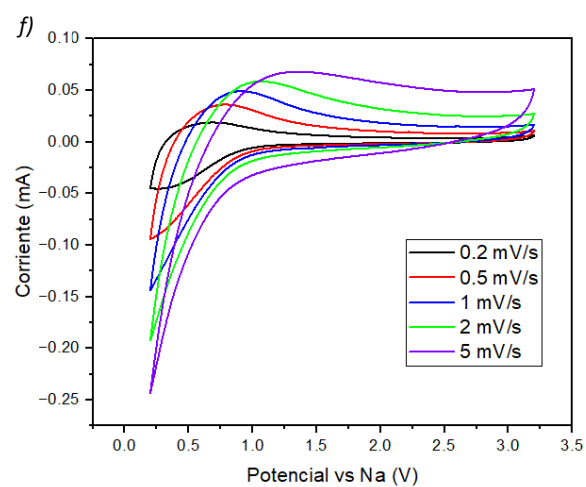
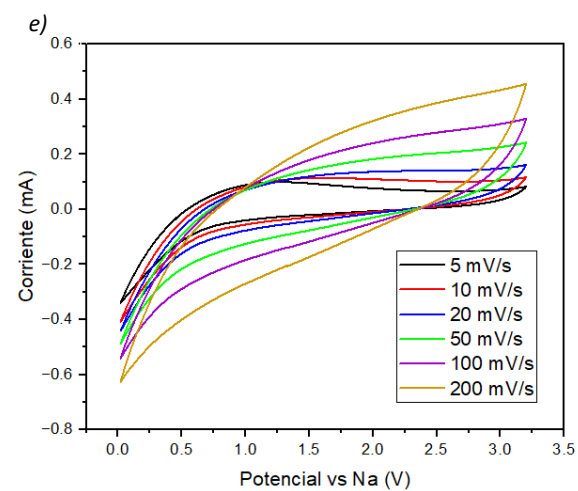
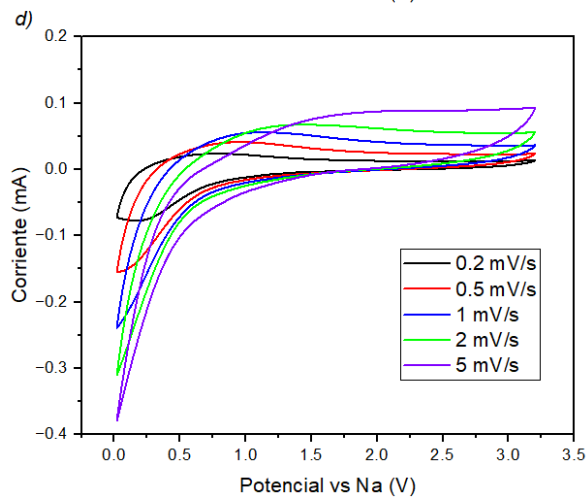
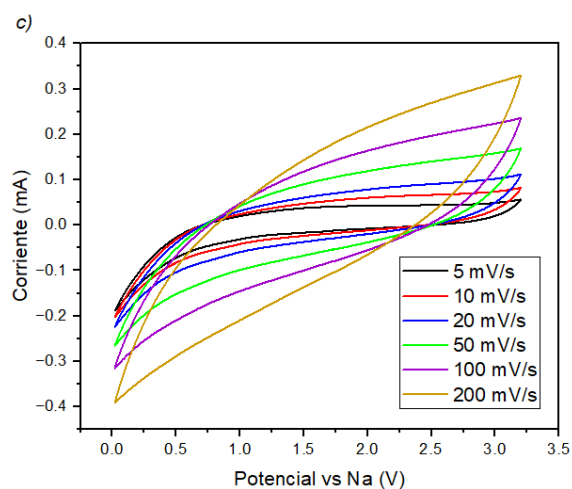
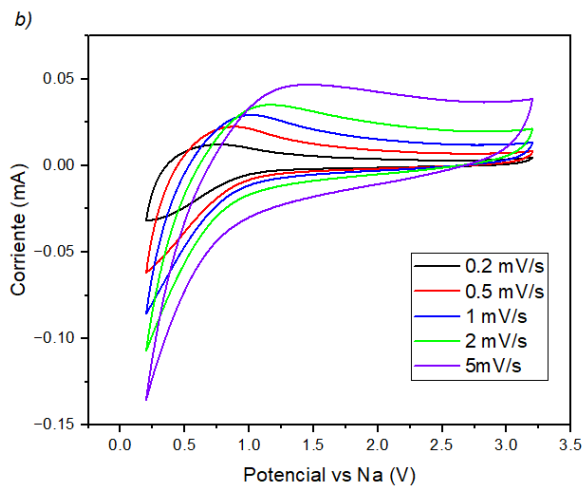
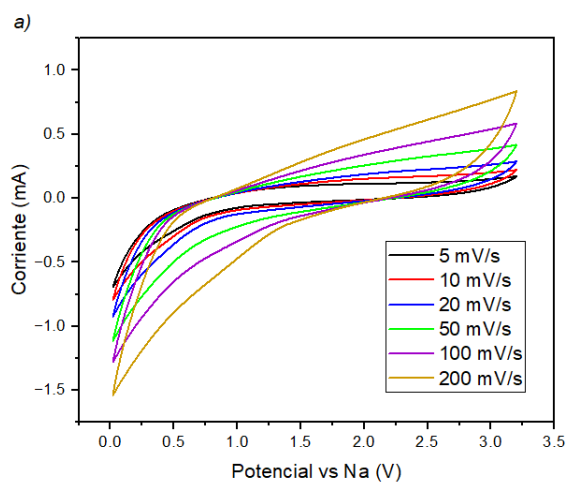
Además, se observó que la posición del pico de sodiación varía entre muestras. Esta variación puede relacionarse con la energía necesaria para insertar iones Na^+ : a menor potencial (más a la izquierda), mayor es la energía requerida para sodiar el material, mientras que un desplazamiento del pico hacia la derecha indica un proceso más favorable energéticamente. Este análisis sugiere que las modificaciones estructurales inducidas por los diferentes tratamientos térmicos y químicos tienen un efecto directo sobre la accesibilidad y energía de los sitios de almacenamiento.

Por otro lado, a velocidades de barrido elevadas, se presenta una disminución en la definición y altura de los picos redox. Este fenómeno se debe a que el tiempo disponible para la difusión de Na^+ en el volumen del electrodo es limitado, por lo que el material no puede responder completamente mediante reacciones redox en bulto. En estas condiciones, predominan procesos de tipo capacitivo, los cuales ocurren principalmente en la superficie del material o en defectos estructurales accesibles rápidamente [70][80].

Una señal característica de este comportamiento capacitivo es la presencia de una "panza" o protuberancia ancha alrededor de 0.8 V en la rama catódica de la CV, especialmente

visible a velocidades rápidas, lo que sugiere la participación de fenómenos superficiales rápidos. La respuesta se vuelve típicamente capacitiva, como se puede inferir por el incremento proporcional de la corriente con la velocidad de barrido.

Este análisis permite concluir que el almacenamiento de carga en los materiales carbonosos sintetizados presenta una naturaleza dual, combinando procesos redox intercalativos dominantes a bajas velocidades y contribuciones capacitivo-superficiales a velocidades altas.



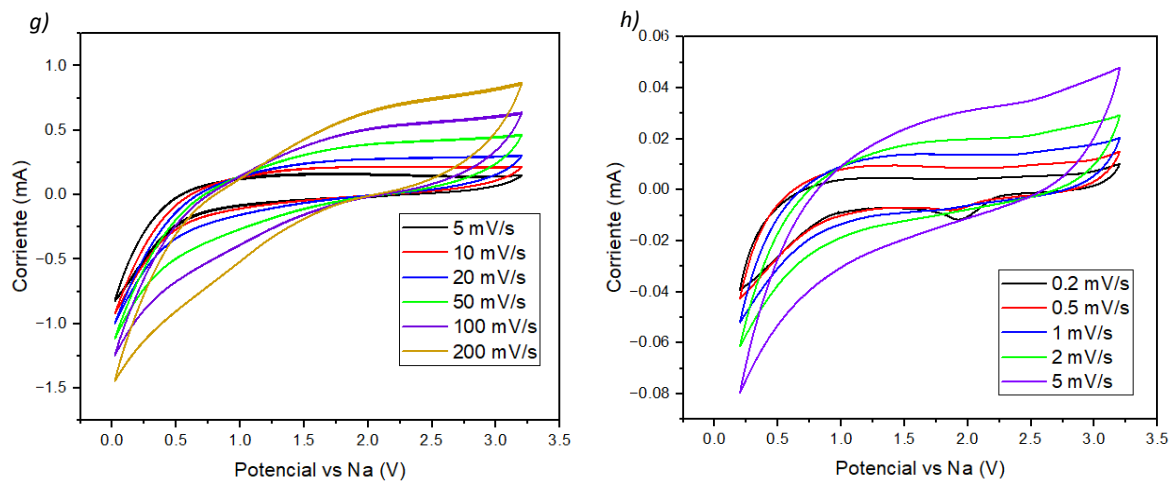


Figura 4.14 Voltamperogramas de las muestras a) Velocidades rápidas CE_AS_T60s b) velocidades lentas CE_AS_T60s c) velocidades rápidas CE_AS_T10m d) velocidades lentas CE_AS_T10m e) velocidades rápidas CE_AN_T120s f) velocidades lentas CE_AN_T120s g) velocidades rápidas CE_AN_T10m h) velocidades lentas CE_AS_T10m

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Gracias a esta tesis se confirma la viabilidad de expandir un carbón duro, con un aumento en el espaciado entre capas del 2.06%. El tiempo de expansión es una variable clave que influye significativamente en la estructura del material. En este trabajo las muestras expandidas durante 60 segundos mostraron los mejores resultados. Sin embargo, el material sintetizado con H_2SO_4 y H_2O_2 , expandido durante 10 minutos demostró la mayor capacidad específica.

El proceso de expansión utilizando trampas de agua demostró ser más efectivo, mientras que las muestras sintetizadas en una atmósfera de nitrógeno no se expandieron adecuadamente y se oxidaron, lo que llevó a un incremento en los grupos funcionales que pueden afectar negativamente las reacciones reversibles.

Se logró una capacidad específica de 169 mAh/g al corregir los defectos del material con H_2SO_4 , aumentando la capacidad en un 79.29%. El mecanismo de almacenamiento de energía en esta muestra es predominantemente textual, gracias a la mejora en el orden estructural de esta muestra permite la penetración de los iones, aumentando así la capacidad.

Además, se comprobó que el envejecimiento de un electrodo mediante 15 ciclos seguido de 50 ciclos mejora la estabilidad. El ensamblaje del electrodo en una configuración de pila tipo botón mejoró aún más el contacto y el rendimiento.

Trabajo a futuro

Como trabajo futuro, se recomienda realizar pruebas complementarias mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), con el objetivo de identificar y caracterizar los grupos funcionales presentes en la superficie del material carbonoso. Esto permitiría verificar la hipótesis planteada en este estudio, en la que se sugiere que ciertos

tratamientos químicos podrían incrementar la cantidad de grupos funcionales que, a su vez, reducen la capacidad reversible del material.

Asimismo, se propone replicar la metodología desarrollada en este trabajo utilizando otras fuentes de carbono duro. Esto permitiría evaluar la reproducibilidad del proceso y determinar cómo el cambio en la materia prima afecta la estructura, la química superficial y el desempeño electroquímico del material resultante.

También se considera relevante analizar la adecuación de los tratamientos químicos empleados, verificando si las concentraciones, tiempos o condiciones actuales son las más apropiadas, o si un incremento controlado en la severidad del ataque químico podría mejorar parámetros estructurales clave como la distancia interplanar, lo que podría favorecer el almacenamiento de iones sodio.

Por último, se sugiere sustituir la media celda utilizada en este estudio por una celda completa de ion sodio, utilizando un cátodo adecuado y un electrolito orgánico o acuoso. Esta modificación permitiría estudiar el comportamiento del material en condiciones más realistas de operación, y explorar su aplicabilidad en dispositivos electroquímicos completos para almacenamiento de energía.

Referencias

- [1] P. Adelhelm, P. Hartmann, C. L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, and J. Janek, "From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 1016–1055, 2015, doi: 10.3762/bjnano.6.105.
- [2] E. Gonzalo, "Baterías de ión-sodio: una alternativa más que factible para resolver los problemas energéticos futuros," <http://cicnetwork.es/entornoc/baterias-ion-sodio-unaalternativa-factible/>.
- [3] H. Chen *et al.*, "Use of a water-in-salt electrolyte to avoid organic material dissolution and enhance the kinetics of aqueous potassium ion batteries," *Sustain Energy Fuels*, vol. 4, no. 1, pp. 128–131, Dec. 2019, doi: 10.1039/C9SE00545E.
- [4] R.-S. Kühnel, D. Reber, and C. Battaglia, "Towards High-Voltage Sodium-Ion Batteries Based on Aqueous Electrolytes," *ECS Meeting Abstracts*, vol. MA2019-03, no. 2, p. 114, Feb. 2019, doi: 10.1149/MA2019-03/2/114.
- [5] Y. Wen *et al.*, "Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries," *Nat Commun*, vol. 5, Jun. 2014, doi: 10.1038/ncomms5033.
- [6] M. Yan *et al.*, "Recent Advances in Biomass-Derived Carbon Materials for Sodium-Ion Energy Storage Devices," *Nanomaterials 2022, Vol. 12, Page 930*, vol. 12, no. 6, p. 930, Mar. 2022, doi: 10.3390/NANO12060930.
- [7] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, "Research development on sodium-ion batteries," Dec. 10, 2014, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cr500192f.
- [8] A. Rodriguez, M. Ortiz, and J. Thomas, "Baterías de ion litio: presente y futuro," *El litio en la Argentina*.
- [9] X. Jian *et al.*, "Self-tunable ultrathin carbon nanocups as the electrode material of sodium-ion batteries with unprecedented capacity and stability," *Chemical Engineering Journal*, vol. 364, pp. 578–588, May 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.02.003.
- [10] K. Vignarooban *et al.*, "Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 4, pp. 2829–2846, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.090.
- [11] C. Antuña Nieto, A. Ramos Alonso, and J. Carlos Luengo García, "Nanofibras de grafito expandidas: preparación y aplicación como ánodos en baterías ión-sodio para almacenamiento de energía renovable," Jul. 2015.
- [12] Q. Wang *et al.*, "Advanced Nanostructured Anode Materials for Sodium-Ion Batteries," 2017, doi: 10.1002/sml.201701835.

- [13] E. Guervós Sánchez and M. Vidal Martínez, “¿Qué debemos conocer de las pilas y las baterías?,” 2016.
- [14] J. M. Tarascon, “Is lithium the new gold?,” *Nature Chemistry* 2010 2:6, vol. 2, no. 6, pp. 510–510, Jun. 2010, doi: 10.1038/nchem.680.
- [15] G. Longoni, “Investigation of Sodium-ion Battery Materials,” 2017.
- [16] T. E. Fan and H. F. Xie, “Sb₂S₃-rGO for high-performance sodium-ion battery anodes on Al and Cu foil current collector,” *J Alloys Compd*, vol. 775, pp. 549–553, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.103.
- [17] R. M. . Dell and D. A. J. Rand, *Understanding batteries*. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2001.
- [18] L. Zhang, X. Li, M. Yang, and W. Chen, “High-safety separators for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries: advances and perspective,” Oct. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ensm.2021.06.033.
- [19] K. Xu, “Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries,” *Chem Rev*, vol. 104, no. 10, pp. 4303–4417, Oct. 2004, doi: 10.1021/CR030203G.
- [20] J. Y. Hwang, S. T. Myung, and Y. K. Sun, “Sodium-ion batteries: present and future,” 2017.
- [21] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, “Research development on sodium-ion batteries,” Dec. 10, 2014, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/cr500192f.
- [22] V. Quintero, O. Che, E. Ching, O. Auciello, and E. De Obaldía, “Baterías de ion litio: características y aplicaciones Lithium ion batteries: features and applications Universidad de Texas en Dallas.” [Online]. Available: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>
- [23] A. Bhide, J. Hofmann, A. Katharina Dürr, J. Janek, and P. Adelhelm, “Electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries and their compatibility with Na_{0.7}CoO₂,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 5, pp. 1987–1998, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3CP53077A.
- [24] R. R. Li *et al.*, “Binders for sodium-ion batteries: progress, challenges and strategies,” *Chemical Communications*, vol. 57, no. 93, pp. 12406–12416, Nov. 2021, doi: 10.1039/D1CC04563F.
- [25] M. E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, and E. Grivei, “Development of carbon conductive additives for advanced lithium ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 196, no. 7, pp. 3404–3413, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2010.07.002.
- [26] K. H. Nam, K. Hwa Chae, J. H. Choi, K. J. Jeon, and C. M. Park, “Superior carbon black: High-performance anode and conducting additive for rechargeable Li- and Na-ion batteries,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 417, p. 129242, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.129242.

- [27] H. Zhang, I. Hasa, and S. Passerini, "Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials," Jun. 15, 2018, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/aenm.201702582.
- [28] J. S. Martínez Flores, "Evaluación del desempeño de compósitos basados en Estructuras Metal-Orgánicas/biocarbón como ánodos de baterías ion-sodio," 2022.
- [29] V. Aca López, "Nanoparedes de silicio como ánodo de baterías de ion litio," 2020.
- [30] L. Fang *et al.*, "Conversion-Alloying Anode Materials for Sodium Ion Batteries," *Small*, vol. 17, no. 37, Sep. 2021, doi: 10.1002/SMLL.202101137.
- [31] F. Xie, Z. Xu, Z. Guo, and M. M. Titirici, "Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond," 2020, doi: 10.1088/25161083/aba5f5.
- [32] X. Chen *et al.*, "Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes," Nov. 01, 2022, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/cey2.196.
- [33] F. Xie, Z. Xu, Z. Guo, and M. M. Titirici, "Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond," Oct. 01, 2020, *Institute of Physics*. doi: 10.1088/2516-1083/aba5f5.
- [34] Q. Jia *et al.*, "A Review of Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries: Key Materials, Sodium-Storage Mechanisms, Applications, and Large-Scale Design Principles," *Molecules* 2024, Vol. 29, Page 4331, vol. 29, no. 18, p. 4331, Sep. 2024, doi: 10.3390/MOLECULES29184331.
- [35] H. Rubenbauer and S. Henninger, "Definitions and reference values for battery systems in electrical power grids".
- [36] J. D. Garay, "Cátodo de baterías de iones de litio basado en compósitos de LiFePO₄ y S: alta capacidad de almacenamiento y alta velocidad de carga," Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2020.
- [37] R. Borah, F.R. Hughson, J. Johnston, and T. Nann, "On battery materials and methods," 2020.
- [38] E. K. Tecpa Flores, "Determinación del mecanismo de litación- delitación de electrodos fabricados a partir de ónix mexicano en baterías de ion litio," 2023.
- [39] Z. Jian *et al.*, "Insights on the Mechanism of Na-Ion Storage in Soft Carbon Anode," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 5, pp. 2314–2320, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b05474.
- [40] P. Molaiyan, G. S. Dos Reis, D. Karuppiah, C. M. Subramaniam, F. García-Alvarado, and U. Lassi, "Recent Progress in Biomass-Derived Carbon Materials for Li-Ion and Na-Ion Batteries—A Review," Feb. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/batteries9020116.
- [41] J. Wang *et al.*, "Coal-Based modified Carbon for High Performance Sodium-Ion Battery," *Solid State Ion*, vol. 368, p. 115701, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.SSI.2021.115701.
- [42] R. Moliner, "Del carbón activo al grafeno: Evolución de los materiales de carbono," 2016, doi: 10.1021/ACSOMEGA.2C06054.

- [43] G. Simões Dos Reis *et al.*, "Facile Synthesis of Sustainable Activated Biochars with Different Pore Structures as Efficient Additive-Carbon-Free Anodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries," *ACS Omega*, vol. 7, no. 46, pp. 42570–42581, Nov. 2022, doi: 10.1021/ACSOMEGA.2C06054.
- [44] FAO, "Statistical yearbook world food and agriculture," 2022, doi: 10.4060/cc2211en.
- [45] A. Ajiën, J. Idris, N. Md Sofwan, R. Husen, and H. Seli, "Coconut shell and husk biochar: A review of production and activation technology, economic, financial aspect and application," <https://doi.org/10.1177/0734242X221127167>, vol. 41, no. 1, pp. 37–51, Nov. 2022, doi: 10.1177/0734242X221127167.
- [46] S. Kim, Y. J. Kim, and W. H. Ryu, "Controllable Insertion Mechanism of Expanded Graphite Anodes Employing Conversion Reaction Pillars for Sodium-Ion Batteries," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 20, pp. 24070–24080, May 2021, doi: 10.1021/ACSAMI.1C05928.
- [47] A. Brennhagen, C. Cavallo, D. S. Wragg, J. Sottmann, A. Y. Kuposov, and H. Fjellvåg, "Understanding the (De)Sodiation Mechanisms in Na-Based Batteries through Operando X-Ray Methods," 2021, doi: 10.1002/batt.202000294.
- [48] A. Burian, J. C. Dore, and K. Jurkiewicz, "Structural studies of carbons by neutron and x-ray scattering," *Reports on Progress in Physics*, vol. 82, no. 1, p. 016501, Nov. 2018, doi: 10.1088/1361-6633/AAE882.
- [49] Z. Shadike *et al.*, "Advanced Characterization Techniques for Sodium-Ion Battery Studies," Jun. 15, 2018, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/aenm.201702588.
- [50] C. Suryanarayana and M. G. Norton, "Practical Aspects of X-Ray Diffraction," *X-Ray Diffraction*, pp. 63–94, 1998, doi: 10.1007/978-1-4899-0148-4_3.
- [51] J. Otero Marquéz and V. Gutierrez Cano, "Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones," 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [52] H. Moon *et al.*, "Assessing the Reactivity of Hard Carbon Anodes: Linking Material Properties with Electrochemical Response Upon Sodium- and Lithium-Ion Storage," *Batter Supercaps*, vol. 4, no. 6, pp. 960–977, Jun. 2021, doi: 10.1002/BATT.202000322.
- [53] A. C. Ferrari, "Espectroscopia Raman de grafeno y grafito: trastorno, acoplamiento electrón-fonón, dopaje y efectos no adiabáticos.," 2007.
- [54] L. A. Middlemiss, A. J. R. Rennie, R. Sayers, and A. R. West, "Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 232–241, May 2020, doi: 10.1016/J.EGYR.2020.03.029.
- [55] A. S. Hameed, "Phosphate Based Cathodes and Reduced Graphene Oxide Composite Anodes for Energy Storage Applications," 2016, doi: 10.1007/978-981-10-2302-6.
- [56] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/ACS.JCHEMED.7B00361.

- [57] T. Kim *et al.*, "Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research," *Journal of Electrochemical Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 14–25, Jan. 2020, doi: 10.33961/JECST.2019.00619.
- [58] A. J. Bard, L. R. Faulkner, and H. S. White, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications."
- [59] J. Huang, "Green Preparation of Expandable Graphite and Its Application in Flame- Resistance Polymer Elastomer.," University of Science and Technology., 2017.
- [60] Y. Wen *et al.*, "Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries," *4033*, 2014, doi: 10.1038/ncomms5033.
- [61] C. Dai, C. Gu, B. Liu, and Y. Lyu, "Preparation of low-temperature expandable graphite as a novel steam plugging agent in heavy oil reservoirs," *111535*, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111535.
- [62] N. Soltani, A. Bahrami, L. Giebeler, and T. Gemming, "Progress and challenges in using sustainable carbon anodes in rechargeable metal-ion batteries," *100929*, 2021, doi: 10.1016/j.pecs.2021.100929.
- [63] M. Salvatore, "Synthesis and Characterization of Expandable Graphite using different Oxidizing Agents," 2017.
- [64] O. Bityasmawan Abdillah, O. Floweri, T. Rona Mayangsari, S. Puji Santosa, T. Ogi, and F. Iskandar, "Effect of H₂SO₄/H₂O₂ pre-treatment on electrochemical properties of exfoliated graphite prepared by an electro-exfoliation method."
- [65] Z. Xia, V. Bellani, J. Sun, and V. Palermo, "Electrochemical exfoliation of graphite in H₂SO₄, Li₂SO₄ and NaClO₄ solutions monitored in situ by Raman microscopy and spectroscopy," *Faraday Discuss*, vol. 227, no. 0, pp. 291–305, Apr. 2021, doi: 10.1039/C9FD00123A.
- [66] Y. Berestneva, "Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid: morphology and physicochemical properties.," 2020.
- [67] M.V. Savoskin, A.P. Yaroshenko, G.E. Whyman, and R.D. Mysyk, "New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability," vol. 67, no. 5–6, pp. 1127–1131, 2006, doi: 10.1016/j.jpccs.2006.01.034.
- [68] M. V. Savos'kin, A. P. Yaroshenko, R. D. Mysyk, G. E. Vaiman, L. L. Vovchenko, and A. F. Popov, "Stabilization of Graphite Nitrate by Intercalation of Organic Compounds," vol. 40, pp. 92–97, 2004.
- [69] "Batteries & Supercaps," vol. 4, pp. 359–367, 2021.
- [70] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *J Chem Educ*, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [71] A. Wain Martin, "Trabajo final de master LiMn_{2-x}GexO₄ como material catódico para baterías de ión-litio," Universidad del País Vasco, 2014.

- [72] T. R. Penki, D. Shanmughasundaram, B. Kishore, and N. Munichandraiah, "High rate capability of coconut kernel derived carbon as an anode material for lithium-ion batteries," *Adv Mater Lett*, vol. 5, no. 4, pp. 184–190, Apr. 2014, doi: 10.5185/amlett.2013.8530.
- [73] L. Liu, Y. Tian, A. Abdussalam, M. R. H. S. Gilani, W. Zhang, and G. Xu, "Hard Carbons as Anodes in Sodium-Ion Batteries: Sodium Storage Mechanism and Optimization Strategies," *Molecules* 2022, Vol. 27, Page 6516, vol. 27, no. 19, p. 6516, Oct. 2022, doi: 10.3390/MOLECULES27196516.
- [74] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information," *Carbon N Y*, vol. 43, no. 8, pp. 1731–1742, Jul. 2005, doi: 10.1016/J.CARBON.2005.02.018.
- [75] T. Wu, C. Lu, T. Sun, and Y. Li, "Study on Raman multi-peak fitting and structure quantitative analysis of PAN-based carbon fibers," *J Mater Sci*, vol. 57, no. 32, pp. 15385–15412, Aug. 2022, doi: 10.1007/S10853-022-07589-8/TABLES/5.
- [76] T. Wei, H. Hong, H. Zhang, and F. Wu, "Comparative Carbonization Study of Pyrolyzed Biomass: New Insights Into the Structure and Composition Evolution of Biochar," *Bioenergy Res*, vol. 18, no. 1, p. 13, Jan. 2025, doi: 10.1007/s12155-025-10819-x.
- [77] U. Piratoba Morales, Á. Mariño Camargo, and J. J. Olaya Flóres, "Impedancia electroquímica - interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes," 2009.
- [78] T. Zhang *et al.*, "Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries," *RSC Adv*, vol. 7, no. 66, pp. 41504–41511, 2017, doi: 10.1039/C7RA07231G.
- [79] H. D. Dawoud, T. Al Tahtamouni, and N. Bensalah, "Sputtered manganese oxide thin film on carbon nanotubes sheet as a flexible and binder-free electrode for supercapacitors," *Int J Energy Res*, vol. 43, no. 3, pp. 1245–1254, Mar. 2019, doi: 10.1002/er.4364.
- [80] S. Gómez Biedma, E. Soria, and M. Vivó, "Análisis electroquímico," 2002.
- [81] L. Xiao *et al.*, "Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 19, pp. 279–288, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.10.034.
- [82] H. Mao *et al.*, "Hybrid catalyst-assisted synthesis of multifunctional carbon derived from Camellia shell for high-performance sodium-ion batteries and sodium-ion hybrid capacitors," 2024.