



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA “LUIS RIVERA  
TERRAZAS”

**“Determinación del mecanismo de litación-  
delitación de electrodos fabricados a partir de  
ónix mexicano en baterías de ion litio”**

## **TESIS**

Que para obtener el grado de

**MAESTRÍA EN CIENCIAS  
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE  
MATERIALES)**

PRESENTA

**I.Q. Evelyn Krystal Tecpa Flores**

**No. de CVU: 1078787**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. Enrique Quiroga González (IFUAP-BUAP)**

**Junio 2023**



*A mamá, a papá y a Wen.  
Por todo su apoyo... siempre.  
Y a Cora.*

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico que me brindó para que mis estudios de maestría fueran posibles.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, y en especial al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” por darme la oportunidad de estudiar en sus instalaciones y aprender de ellos.

A mi asesor, el Dr. Enrique Quiroga González, por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por enseñarme y guiarme a través de este proyecto. También agradezco enormemente su empatía, paciencia y comprensión durante los momentos difíciles que pasé este último par de años.

A la Dra. Viridiana Aca López por su inconmensurable apoyo y guía. Doy gracias por todo su tiempo, dedicación, asesorías y consejos. Gracias por ayudarme cuando más lo necesitaba, de verdad lo aprecio mucho.

A los miembros del Comité Tutorial: Dr. Ulises Salazar Kuri, Dr. César Márquez Beltrán y Dr. Eduardo Jonathan Torres Herrera, por dedicar parte de su valioso tiempo a mejorar este trabajo.

Al Laboratorio Central dirigido por la Dra. Laura Elvira Serrano de La Rosa y al Laboratorio de Química General a cargo del Ing. Leonel San Román Escudero. Por su asesoría y ayuda para el uso de diferentes equipos.

A los doctores que durante las clases me compartieron sus conocimientos con gran entusiasmo. Al personal administrativo, de apoyo, mantenimiento y biblioteca, porque gracias a su labor el Instituto de Física puede funcionar. Mi especial admiración y reconocimiento a todos ellos por el extraordinario esfuerzo que realizaron durante la pandemia, para que el Instituto pudiera mantener la calidad que siempre lo ha caracterizado, a pesar de todos los retos y dificultades que eso implicaba.

A la Mtra. Lucrecia Hernández Ramos, por su auténtica preocupación por nosotros, por su dedicación a resolver nuestras dudas y problemas y también por su gran amabilidad.

A mis compañeros de maestría, por siempre estar dispuestos a ayudarnos unos a otros y por el agradable ambiente que construyeron. Creo que fuimos un grupo muy bonito.

A Nitze Velasco y Javier Benítez por el grupo de estudio, que me permitió aprender tantas cosas relacionadas (o no) con la maestría. Gracias por siempre estar dispuestos a ayudarme a entender los temas que se me hacían tan difíciles. Gracias por su

tiempo, por las risas y por los proyectos que realizamos juntos. Gracias por hacer de este posgrado en medio de la pandemia algo mucho más llevadero.

A mis amigos: Nitze, Jesús, Zury y Jeshua. Creo que no les he dicho lo suficiente cuánto los quiero y atesoro su amistad. Agradezco que hayamos podido llegar juntos hasta aquí y espero que el camino que tomemos a partir de ahora nos conduzca a la felicidad y a la realización que cada uno busca.

A mi familia, por tantas cosas que simplemente no puedo escribirlo todo aquí. Por su apoyo, por sus porras, por su paciencia, por preocuparse por mí y por ayudarme a salir adelante. Sobra decir que sin ellos no habría podido llegar hasta aquí. Cada noche me voy dormir pensando en lo afortunada que soy por tenerlos en mi vida. Los amo.

## Resumen

En esta tesis se estudió la posibilidad de utilizar un material activo a base de CaO obtenido de polvo de ónix mexicano ( $\text{CaCO}_3$ ) como ánodo en una batería de ion litio. Se estudió electroquímica, estructural y composicionalmente al material activo obtenido a partir de ónix mexicano con y sin incorporación de carbón, antes y después de haber sido usados como electrodos de baterías de ion litio, con el objetivo de dilucidar su mecanismo de almacenamiento de carga y la influencia del recubrimiento de carbón en su desempeño. Al material activo se le incorporó carbón mediante síntesis hidrotermal con la finalidad de mejorar su conductividad. Se realizaron caracterizaciones morfológicas, composicionales y electroquímicas del material con y sin incorporación de carbón para determinar el mecanismo de litación-delitación y elucidar el papel que juega este recubrimiento.

Antes de fabricar los electrodos, se realizó un proceso de litiado y delitiado en el material activo, con y sin incorporación de carbón. Posteriormente se caracterizó mediante SEM, EDS, XPS y DRX. Con esta última técnica de análisis, se encontró que el material activo constaba principalmente de hidróxido de calcio en fase portlandita además de carbonato de calcio en fase calcita, vaterita y aragonita. Mediante XPS, se determinó que la capa SEI estaba conformada de LiF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  y LiOH. También fue posible identificar la formación de  $\text{CaF}_2$  de manera significativa debido al contacto entre los compuestos de calcio y el electrolito  $\text{LiPF}_6$ .

Posteriormente se fabricaron los electrodos con los materiales activos y se caracterizaron mediante espectroscopia de impedancia, ciclado galvanostático a diferentes tasas de corriente y voltamperometría cíclica. Los resultados indicaron que el electrodo sin incorporación de carbón sometido a tasa de corriente alta (5C) mostró un mejor rendimiento en términos de eficiencia coulombica y pérdida de capacidad de litación durante el ciclado en comparación con los otros electrodos evaluados. Esto sugiere una mayor estabilidad y un mejor comportamiento electroquímico. Mediante voltamperometría cíclica se determinó que el mecanismo de litación y delitación del material es por conversión. El  $\text{Ca(OH)}_2$  responde mejor a altas velocidades (5C), ya que su litación ocurre en una sola etapa. Si bien la incorporación de carbón mejora la transferencia de carga entre el material activo y el electrolito y la conducción iónica a través del electrolito, la presencia de restos de azufre genera la producción de CaS, lo que disminuye la eficiencia coulombica del material.

## Abstract

In this thesis, the possibility of using a CaO-based active material obtained from Mexican onyx powder ( $\text{CaCO}_3$ ) as an anode in a lithium-ion battery was studied. The active material obtained from Mexican-onyx with and without incorporation of carbon was studied electrochemically, structurally, and compositionally before and after being used as an electrode in lithium-ion batteries, in order to elucidate their charge storage mechanism and the influence of the carbon incorporation on their performance. The active material was covered with carbon by hydrothermal synthesis to improve its conductivity. Morphological, compositional, and electrochemical characterizations of the material with and without carbon incorporation were carried out to determine the lithiation-delithiation mechanism and to elucidate the role of this incorporation.

Before manufacturing the electrodes, a lithiation and delithiation process was carried out on the active material, with and without carbon incorporation. Subsequently, it was characterized by SEM, EDS, XPS, and XRD. With this last technique of analysis, the active material was found to consist mainly of calcium hydroxide in the portlandite phase and calcium carbonate in the calcite, vaterite, and aragonite phases. Using XPS, it was determined that the SEI layer was made up of  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , and  $\text{LiOH}$ . It was also possible to identify the significant formation of  $\text{CaF}_2$  due to the contact between the calcium compounds and the  $\text{LiPF}_6$  electrolyte.

Subsequently, the electrodes were manufactured with the active materials and characterized by impedance spectroscopy, galvanostatic cycling at different current rates, and cyclic voltammetry. The results indicated that the electrode without carbon incorporation subjected to a high current rate (5C) showed a better performance in terms of coulombic efficiency and loss of lithiation capacity during cycling compared to the other electrodes evaluated. This suggests higher stability and better electrochemical behavior. Through cyclic voltammetry, it was determined that the mechanism of lithiation and delithiation of the material is by conversion.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  responds better to higher C-rates (5C) since its lithiation occurs in a single step. Although the carbon coating improves the charge transfer between the active material and the electrolyte and the ionic conduction through the electrolyte, the presence of traces of sulfur generates the production of  $\text{CaS}$ , which decreases the coulombic efficiency of the material.

## **Participación en eventos**

The effect of carbon coating in CaO anodes for Li-ion batteries of high discharge rate.  
E.K. Tecpa-Flores. E. Quiroga-González. XXX International Materials Research Congress,  
Cancún México. Póster (2022).

# Abreviaturas

**CB** - Negro de carbón

**CMC**- Carboximetilcelulosa

**C-rate** - Velocidad de descarga

**DEC** - Carbonato de dietilo

**DMC** - Carbonato de dimetilo

**DRX** - Difracción de Rayos X

**EC** - Carbonato de etileno

**EDS** - Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva

**EIS** - Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

**FET** - Transistor de Efecto de Campo

**LIB** - Baterías de ion litio

**MA** - Material Activo

**PC**- Carbonato de propileno

**SEI** - Interfaz Electrolito-Sólido

**SEM** - Microscopía Electrónica de Barrido

**SSD** - Detector de Estado Sólido

**VC** - Voltametría Cíclica

**XPS** - Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

# Contenido

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Hipótesis .....	3
1.2. Objetivo general .....	3
1.3 Objetivos específicos .....	3
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO .....	5
2.1 Baterías de ion Li .....	5
2.1.1 Funcionamiento de una batería de ion litio .....	6
2.1.2 Partes de una batería de ion litio .....	7
2.1.2.1 Colector de corriente .....	7
2.1.2.2 Separador .....	7
2.1.2.3 Ánodo y cátodo .....	7
2.1.2.4 Electrolito .....	8
2.1.2.5 Interfaz Electrolito-Sólido (SEI) .....	9
2.2 Materiales de especial consideración para el desarrollo de baterías de la presente tesis.....	9
2.2.1 Óxidos metálicos como ánodos.....	9
2.2.2 Ónix mexicano .....	10
2.2.3 Carbonato de calcio y óxido de calcio .....	10
2.2.4 Recubrimiento de carbón .....	11
2.3 Parámetros de las baterías de ion litio.....	11
2.3.1 Litiación y delitiación.....	11
2.3.2 Ciclabilidad .....	11
2.3.3 Pérdida de capacidad .....	12
2.3.4 Velocidad de carga (C-rate) .....	12
2.3.5 Eficiencia coulombica .....	12
2.4 Mecanismo de almacenamiento de carga .....	12
2.4.1 Intercalación-deintercalación.....	13
2.4.2 Conversión.....	13
2.4.3 Aleación .....	13
2.4.4 Pseudocapacitancia y mecanismos superficiales .....	14

2.5 Técnicas de caracterización .....	14
2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido .....	14
2.5.2 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva .....	16
.....	17
2.5.3 Difracción de rayos X.....	17
2.5.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	18
2.5.5 Voltamperometría cíclica .....	19
2.5.6 Ciclado galvanostático.....	22
2.5.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	22
<b>CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>24</b>
3.1 Obtención de material activo basado en ónix mexicano .....	24
3.1.1 Material activo sin incorporación de carbón .....	24
3.1.2 Material activo con incorporación de carbón .....	25
3.2 Preparación de los electrodos .....	26
3.2.1 Colectores de corriente .....	26
3.2.2 Preparación de la pasta.....	26
3.2.3 Preparación de los electrodos (Cu_P_ónix_TT y Cu_P_ónix_C_TT) .....	26
3.3 Ensamble de baterías .....	27
3.3.1 Ensamble de celdas tipo Swagelock .....	27
3.4 Preparación de las muestras para su caracterización .....	28
3.4.1 Para SEM y EDS.....	28
3.4.2 Para XPS.....	28
3.4.2.1 Muestras sin litiar.....	28
3.4.2.2 Muestras litiadas .....	28
3.5 Técnicas de caracterización utilizadas.....	29
3.5.1 SEM y EDS.....	29
3.5.2 XPS .....	29
3.5.3 DRX .....	29
3.5.4 EIS .....	29
3.5.5 Para ciclado galvanostático .....	30
3.5.6 Voltamperometría cíclica .....	30
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>31</b>

4.1 Caracterización morfológica.....	31
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido .....	31
4.2 Caracterización composicional.....	32
4.2.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X.....	32
4.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X .....	34
4.2.2.1 P_ónix_C_TT.....	34
4.2.2.2 P_ónix_TT-lit.....	36
4.2.2.3 P_ónix_C_TT-lit .....	40
4.2.3 Difracción de rayos X.....	42
4.2.3.1 Polvo_ónix.....	42
4.2.3.2 P_ónix_TT .....	43
4.2.3.3 P_ónix_TT-lit.....	44
4.2.3.4 P_ónix_C_TT.....	46
4.2.3.5 P_ónix_C_TT-lit .....	47
4.3 Caracterización electroquímica .....	48
4.3.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	48
4.3.2 Ciclado galvanostático de baterías.....	51
4.3.2.1 Media velocidad (C/2).....	51
4.3.2.2 Alta velocidad (5C) .....	54
4.3.3 Voltamperometría cíclica .....	58
4.4. Propuesta de mecanismo de almacenamiento.....	59
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES .....	62
Trabajo a futuro.....	63
REFERENCIAS .....	64

# CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El cambio climático observado en los últimos 250 años tiene un origen antropogénico [1]; las grandes cantidades de gases de efecto invernadero liberados por las actividades humanas han causado que, en 2016, 2019 y 2020, la temperatura global superara en 1.2°C a las temperaturas de la era preindustrial (finales del siglo XVII). Además, en 2020 se registró la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera más alta jamás registrada (4.14 ppm) [2]. Estos gases de efecto invernadero se deben principalmente a la combustión de combustibles fósiles relacionados con la producción de electricidad y calor [2], [3].

Es por ello que las tecnologías para el uso de fuentes de energías renovables se han desarrollado rápidamente desde inicios de este siglo [1], lo que ha permitido que sus precios disminuyan de manera continua a lo largo de los años. Actualmente la capacidad instalada de energías renovables es capaz de competir con plantas que funcionan a partir de combustibles fósiles ya existentes en algunos mercados [1]. Aunado a ello, alrededor del 15% de la energía primaria global proviene de fuentes renovables y se estima que para el 2040 alcance hasta un 30% [4].

En la actualidad, la transición energética hacia fuentes renovables está generando una creciente necesidad de almacenamiento de energía. En particular, se espera un incremento significativo en la demanda de baterías en el futuro cercano, debido a la intermitencia y falta de fiabilidad de algunas fuentes renovables causadas por las condiciones climáticas. Por esta razón, es esencial diseñar sistemas de almacenamiento de energía que proporcionen un suministro constante y predecible de energía eléctrica [5]. El uso de sistemas de almacenamiento eléctrico de energía estacionarios, en conjunto con los sistemas de generación de energías renovables, podrían mejorar la fiabilidad de estas fuentes, ya que pueden almacenar energía según la demanda y si esta se genera en exceso, almacenarla, para posteriormente liberar la energía almacenada en las baterías a la red en cuanto la producción sea demasiado baja [6].

El costo cada vez más accesible de las baterías ha permitido que algunas fuentes renovables de energía, en combinación con el almacenamiento de energía en baterías, sean competitivas económicamente. La energía solar fotovoltaica, por ejemplo, ha logrado competir con las plantas de gas [1]. En la actualidad, las baterías de iones de litio son las más comunes en el mercado y las más estudiadas debido a su alta capacidad, vida útil y eficiencia [5].

Por otro lado, la electrificación del transporte, tanto público como privado, ha ganado mucha atención en años recientes, por lo que se espera que el uso de fuentes renovables con estos fines se incremente de manera importante [1].

Hoy en día prácticamente todos los automóviles eléctricos que existen en el mercado son alimentados por baterías de ion litio [1] y se espera que esta tendencia continúe en el largo plazo [7]. Estas baterías también son una importante tecnología de almacenamiento estacionario de energía [1], pues el litio es el metal sólido más ligero y con el potencial electroquímico más alto, lo que le confiere una alta densidad energética. Esto permite la fabricación de baterías ligeras y pequeñas [8].

Una de las consideraciones más importantes a la hora de comercializar baterías es el costo asociado a su producción, el cual a su vez depende de la abundancia de los materiales y del proceso de fabricación. Así pues, la selección de los materiales con los cuales se producirán las baterías es de suma importancia y deben considerarse también aspectos como sustentabilidad, baja toxicidad, disponibilidad y bajo costo; especialmente cuando se trata de dispositivos de almacenamiento de energía a gran escala, como los automóviles o el almacenamiento de energía para la red eléctrica [8].

La cantidad de carga que una batería es capaz de almacenar, depende de dos aspectos principales; el primero, es la diferencia de potencial de las reacciones electroquímicas que ocurren entre ambos electrodos; el segundo, el número de electrones implicados en estas reacciones. Ambos factores se ven influenciados de manera importante por el mecanismo de litación-delitación que ocurre en la batería [5].

En años recientes se ha incrementado la investigación que busca materiales que puedan combinar la alta densidad energética de las baterías con la alta densidad de potencia, los bajos tiempos de carga y los largos ciclos de vida de los supercapacitores [9] para obtener dispositivos híbridos. Si bien tanto las baterías como los supercapacitores dependen de procesos electroquímicos para almacenar energía, su densidad de potencia y de energía se determina mediante mecanismos diferentes [10], lo que les confiere sus distintas propiedades de almacenamiento de carga. Mientras que en las baterías la reacción de inserción de litio se lleva a cabo en el bulto del material en el electrodo, en un capacitor ocurre una adsorción de los iones únicamente en la superficie del material, sin que se lleve a cabo una reacción química. Esto tiene como consecuencia que la primera sea capaz de almacenar grandes cantidades de carga, así como que el proceso sea lento debido a que está limitado por la difusión. Esto también implica que el capacitor no tenga limitantes en la difusión, lo cual le permite una alta densidad de potencia, sin embargo, su densidad energética es baja [10].

El óxido de calcio (CaO) es un material emergente que ha sido muy poco estudiado como electrodo en supercapacitores, a pesar de que *Minakshi et al.* reportaron que este material presenta una alta densidad de potencia [11]. A una densidad de corriente de 0.15 A, presenta una capacitancia de 55 Fg<sup>-1</sup> y una retención de casi el 100% después de 1000 ciclos (la mitad de los valores obtenidos para el carbón activado), haciéndolo un fuerte candidato

para su uso en supercapacitores. Una de las mayores ventajas del CaO es que es un material de bajo costo ampliamente utilizado, producido a gran escala y que puede obtenerse a partir de la piedra caliza, muy abundante en la corteza terrestre [12]. Por ello existe la posibilidad de utilizarlo como electrodo en baterías de iones de Li, con la finalidad de mejorar su potencia específica.

Se ha propuesto el uso del ónix mexicano, que consiste principalmente en carbonato de calcio, como precursor para la producción de óxido de calcio mediante tratamiento térmico. Como tratamiento adicional, para mejorar la conductividad del material, se le ha incorporado carbón de manera solvotérmica con una posterior pirolisis a alta temperatura [13]. Este material ha presentado un rendimiento extraordinario al usarlo como electrodo de baterías de ion litio. En particular, ha presentado una capacidad superior a la del grafito (el material más usado como ánodo de baterías de ion litio) a velocidades de carga/descarga superiores a 5C (carga/descarga en menos de 12 min). Considerando sólo la capacidad obtenida y evidencia de estudios de voltamperometría, los autores han propuesto un mecanismo de almacenamiento electroquímico de carga que consiste en una reacción de conversión del CaO con Li. Sin embargo, el mecanismo no está soportado con evidencia composicional. Por otro lado, no se sabe el papel que juega la incorporación de carbón en el proceso de almacenamiento. Es así que en esta tesis se investigará electroquímica, estructural y composicionalmente al material obtenido a partir de ónix mexicano con y sin carbón incorporado, antes y después de haber sido usados como electrodos de baterías de ion litio, con el objetivo de dilucidar su mecanismo de almacenamiento de carga y la influencia de la incorporación de carbón en su desempeño.

## **1.1 Hipótesis**

El mecanismo de almacenamiento de iones de litio en materiales a base de ónix mexicano, usados como electrodos en una batería de ion Li, es a través de la formación de  $\text{Li}_2\text{O}$ , que se puede delitiar y re-litiar de forma parcial.

## **1.2. Objetivo general**

Comprobar los mecanismos de almacenamiento de carga de electrodos a base de ónix mexicano con y sin carbón incorporado en baterías de ion Li.

## **1.3 Objetivos específicos**

1. Preparar electrodos a base de ónix mexicano con y sin carbón incorporado.
2. Caracterizar la estructura de los materiales de los electrodos mediante FE-SEM, EDS, DRX y XPS.

3. Caracterizar el funcionamiento de los electrodos en una batería de ion Li haciendo uso de espectroscopia de impedancia electroquímica, voltamperometría cíclica, y pruebas de carga/descarga.
4. Proponer un mecanismo de almacenamiento de carga, a partir de las caracterizaciones de los electrodos y materiales.

# CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

## 2.1 Baterías de ion Li

Las baterías son una tecnología atractiva para el almacenamiento de energía; presentan una alta densidad de potencia y energía, bajo peso y gran movilidad [6], lo que las hace altamente interesantes para su uso en automóviles, almacenamiento estacionario energético en red, dispositivos móviles, robótica, entre otras aplicaciones [14]. Sin embargo, aún hay un largo camino por recorrer, ya que es necesario implementar algunas mejoras en las baterías; por ejemplo, mayor densidad energética, ciclabilidad, velocidad de carga, seguridad (especialmente para vehículos eléctricos), vida útil y estabilidad, además de que disminuyan sus costos de producción [15].

Una batería permite convertir la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas de oxidación-reducción [6]. Se clasifican en primarias y secundarias. Las baterías primarias se refieren a las baterías no recargables, donde las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo son irreversibles. Algunos ejemplos de estas baterías son: Zn-aire, Zn-carbono y  $MnO_2$  alcalina [16]. Por otro lado, las baterías secundarias son aquellas que pueden cargarse y descargarse en repetidas ocasiones gracias a que las reacciones que ocurren son reversibles [17]; entre ellas se encuentran las baterías de Ni-Cd y las baterías de ion litio (LIB) [6], [16]. Así, la vida útil de las baterías secundarias es mucho más larga que la de las primarias [17].

Entre los distintos tipos de baterías secundarias, las LIB han demostrado tener las mejores características en cuanto a la alimentación de dispositivos móviles se refiere [6], [18]. Se utilizan en computadoras, celulares, videocámaras y herramientas inalámbricas, además de que están siendo ampliamente usadas en el mercado de vehículos eléctricos e híbridos [6], [15], [19], [20]; sin embargo, esta es aún una tecnología costosa [6].

Entre las características de las LIB se encuentran: alta densidad energética, alto voltaje de salida ( $\sim 3.6$  V) y baja tasa de autodescarga (menor al 3% por mes). Otro de sus beneficios es que no muestran efecto de memoria y tienen altas velocidades de carga y descarga (pueden alcanzar más del 80% de su capacidad nominal a una velocidad de carga de 1C). Además, presentan una alta eficiencia coulombica, funcionan en un amplio rango de temperatura, no necesitan mantenimiento y tienen un largo ciclo de vida. En comparación, las baterías secundarias a base de Ni-Cd ofrecen un voltaje de salida aproximadamente tres veces menor a la de las LIB, efecto de memoria y una tasa de autodescarga mensual de alrededor de 5-20% [15], [17], [19].

### 2.1.1 Funcionamiento de una batería de ion litio

Una LIB en su forma más básica consiste de: cátodo (electrodo positivo) y ánodo (electrodo negativo) con sus respectivos colectores de corriente, separador y electrolito (ver Fig. 1) [15].

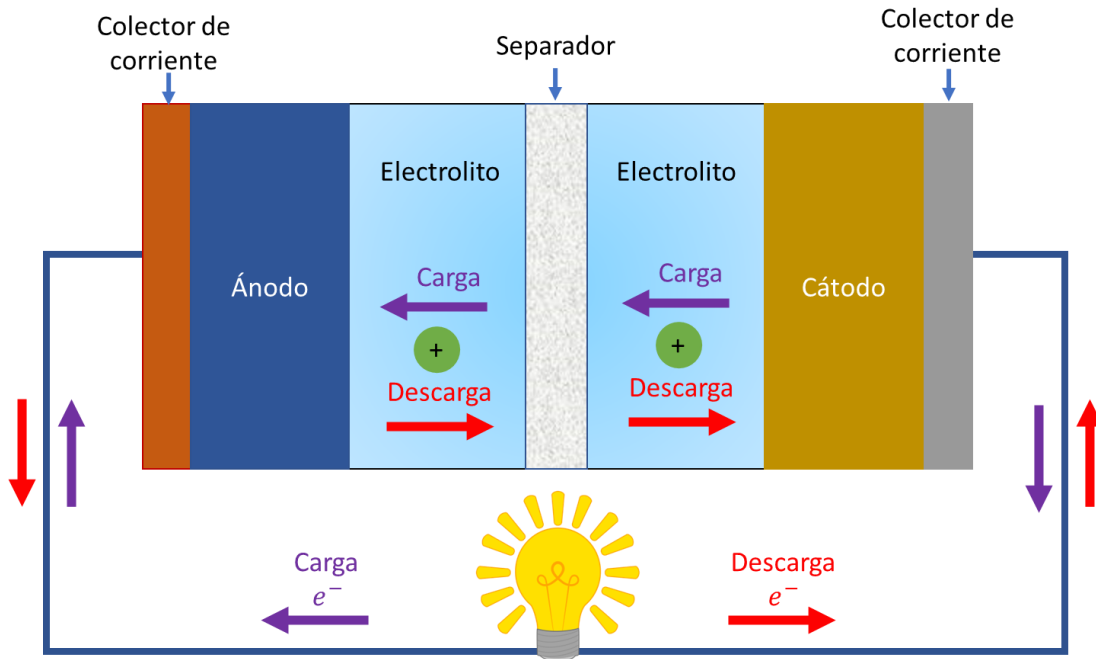


Figura 1. Esquema básico de una LIB.

Cuando ocurre el proceso de carga, los electrodos son conectados a una fuente de energía externa, así los electrones en el cátodo se mueven a través del circuito externo hacia el ánodo. Los iones de litio del cátodo también se dirigen hacia el ánodo, pero internamente, a través del electrolito. Es de esta forma que la energía suministrada por una fuente externa puede almacenarse electroquímicamente en la batería en forma de energía química [15].

Durante la descarga ocurre el mismo proceso, pero en dirección contraria, es decir, los electrones se mueven desde el ánodo hacia el cátodo a través del circuito externo y los iones de litio hacen lo mismo, pero a través del electrolito. En otras palabras, el material activo en el ánodo cede electrones, oxidándose y quedando parcialmente positivo. Por otro lado, el cátodo atrae esos electrones, adquiriendo una carga parcialmente negativa y reduciéndose (véase sección 2.4) [19]. Las reacciones que ocurren en ambos electrodos es lo que libera la energía química que se había almacenado durante el proceso de carga [15].

## **2.1.2 Partes de una batería de ion litio**

### **2.1.2.1 Colector de corriente**

Un colector de corriente permite conectar al electrodo con el circuito externo; sirve como soporte para el material en el electrodo y para acumular la energía eléctrica de este. Normalmente en las LIB un colector de corriente es una lámina metálica delgada y plana, ya sea de cobre (para los ánodos) o de aluminio (para los cátodos) [21].

### **2.1.2.2 Separador**

Por su parte, el separador es una barrera mecánica que evita el contacto físico directo entre el cátodo y el ánodo, pues podría ocurrir un cortocircuito. El separador debe permitir también el paso de los iones en el electrolito. Este material debe ser químicamente estable y no debe reaccionar ni con el cátodo ni con el ánodo. También debe ser mecánicamente robusto y con un tamaño de poro menor a 1 micrómetro. Normalmente se utilizan membranas poliméricas microporosas para este fin [22].

### **2.1.2.3 Ánodo y cátodo**

Los electrodos son la parte de la batería donde se encuentran los materiales activos (MA), además de otras sustancias, tales como aditivos conductores y aglutinantes [5]. La mejor combinación de cátodo y ánodo en una celda es aquella que es más ligera y que entrega un mayor voltaje y capacidad [6]. Una amplia variedad de materiales para ánodos y cátodos está siendo investigada en la actualidad [18], [19]. La correcta selección de materiales para la construcción de los electrodos es fundamental, pues determinará el voltaje de la celda, así como su ciclabilidad y su capacidad. Es importante notar que tanto el ánodo como el cátodo deben ser insolubles en el electrolito [15].

En la actualidad los cátodos más utilizados son de óxido de litio-cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) y fosfato de hierro-litio ( $\text{LiFePO}_4$ ) debido a su buena ciclabilidad. El  $\text{LiCoO}_2$  es fácil de manufacturar a gran escala y es estable en contacto con el aire. Sin embargo, tiene varias desventajas, entre las que se encuentra su alto costo, su baja capacidad práctica (alrededor de 140 mAh/g, con una capacidad teórica de 274 mAh/g) y la toxicidad del cobalto. Por otro lado, el  $\text{LiFePO}_4$  tiene un ciclo de vida notablemente largo, buena estabilidad y tolerancia a temperaturas en un intervalo de -20 a 70°C, no obstante, presenta una baja conductividad iónica y electrónica ( $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s y  $10^{-10}$  S/cm respectivamente) y baja capacidad de almacenamiento (170 mAh/g) [15].

Una de las razones por la que la elección correcta del material anódico es tan importante, es porque de ello depende en gran medida la ciclabilidad de la batería, así como el rendimiento electroquímico, velocidad de carga y densidad energética [15].

El ánodo tiene un menor potencial redox que el cátodo [17], por lo que bien podría componerse de litio metálico (a esto se le conoce como baterías de litio-metal, que no deben confundirse con las LIB). Sin embargo, este material forma dendritas, las cuales pueden llegar a provocar un cortocircuito e incluso causar que la batería se incendie, por lo que su uso no es seguro. Aunado a ello, el litio metálico no tiene una buena ciclabilidad [18].

El material comúnmente utilizado en los ánodos es el carbón [15] que, gracias a su estructura gráfica, permite que los iones de litio se intercalen con facilidad (lo que mejora la ciclabilidad). Entre sus desventajas se encuentran su baja capacidad volumétrica (330-430 mAh/cm<sup>3</sup>) [18] y gravimétrica (372 mAh/g) [15] en comparación con el silicio (2190 mAh/cm<sup>3</sup> y 4200 mAh/g respectivamente) [23].

Si bien la capacidad teórica del Si es considerablemente alta (4200 mAh/g en forma de aleación Li<sub>4.4</sub>Si), su conductividad es baja. Además, al litiarlo se expande hasta un 400%, por lo que para que sea funcional como material anódico debe de micro/nano-estructurarse, lo cual es costoso y complicado [15].

En cuanto a los materiales de aleación (los que se alean electroquímicamente con el litio a un bajo potencial, formando fases con este), pueden tener una buena capacidad tanto volumétrica como gravimétrica [18]. Entre las aleaciones más estudiadas para ánodos en baterías se encuentran las de Sn (Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> [24]) y el Sb (Ti<sub>2</sub>Sb-aleación [24]), además del Si [25]. Sin embargo, su considerable aumento de volumen durante la litiación (llegan a expandirse varias veces su propio tamaño) puede causar fracturas en el material, así como la pérdida de contacto con los colectores de corriente y, en el caso de los ánodos, también puede destruir la SEI. Si esto ocurre, el electrolito se encontrará en constante descomposición, además de que habrá una pérdida de litio y un aumento en la impedancia. Una posible solución a este problema es generar compósitos de carbón cuyas partículas sean lo suficientemente pequeñas para permitir una buena estabilidad mecánica y el transporte tanto de iones de litio como de electrones [18].

#### **2.1.2.4 Electrolito**

Dentro de una LIB, el electrolito es el medio de transporte de los iones de Li durante el ciclado. Debe ser electroquímicamente estable e inerte con los componentes de la batería. Algunas características con las que debe de contar un electrolito son: tener una buena conductividad iónica, ser aislante electrónico (para evitar la autodescarga) y tener una amplia ventana electroquímica (para evitar su degradación). También debe ser seguro, poco viscoso y tener un bajo costo de producción [15], [22].

Los solventes más empleados para fabricar electrolitos son de carácter orgánico (no acuosos). Entre los más comunes se encuentran el carbonato de dimetilo (DMC), carbonato

de dietilo (DEC) y carbonato de etileno (EC). Respecto a las sales más estudiadas se encuentran hexafluorofosfato de litio ( $\text{LiPF}_6$ ), tetrafluoroborato de litio ( $\text{LiBF}_4$ ), perclorato de litio ( $\text{LiClO}_4$ ) y trifluorometanosulfonato de litio ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), siendo la más común la  $\text{LiPF}_6$  diluida en una mezcla de diferentes solventes orgánicos [15], [20], [22].

### **2.1.2.5 Interfaz Electrolito-Sólido (SEI)**

Al observar que la pasivación de la superficie del ánodo debido al electrolito originaba una estabilidad a la batería, se propuso la existencia de una interfaz protectora entre el electrodo y el electrolito. La interfaz de electrolito sólido (SEI, por sus siglas en inglés) se forma de manera instantánea por sólidos que son productos de la reacción del Li con el electrolito. Cuando la capa SEI cubre toda la superficie del electrodo y alcanza cierto grosor, la reacción se detiene. Después de formada, esta capa permanece en el electrodo y no puede ser eliminada [22].

## **2.2 Materiales de especial consideración para el desarrollo de baterías de la presente tesis**

### **2.2.1 Óxidos metálicos como ánodos**

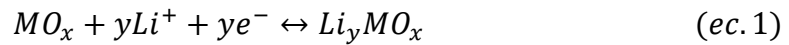
Los óxidos metálicos son materiales prometedores para la fabricación de ánodos, debido a su alta capacidad de almacenamiento de iones de Li. Pueden almacenar más de un ion de litio por átomo de metal y presentan altas capacidades teóricas [15]. En específico, los óxidos de metales de transición ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ,  $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$ , etc.) se presentan como una buena opción para la fabricación de ánodos, pues el mecanismo de almacenamiento de carga que se observa comúnmente es el de conversión [15], [26]. Entre los óxidos metálicos estudiados con este fin se encuentran el dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), tetróxido de tricobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), monóxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), óxido ferroso-férrico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) [27].

Anteriormente se buscaba que óxidos metálicos formaran  $\text{Li}_2\text{O}$  durante la primera carga, pues el  $\text{Li}_2\text{O}$  permite mantener las partículas de la aleación unidas, además de disminuir el cambio de volumen en estas. Sin embargo, el  $\text{Li}_2\text{O}$  tiene una baja conductividad eléctrica, por lo que ocurre una importante pérdida de capacidad e histéresis [18].

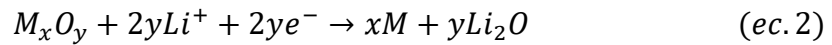
Por otro lado, los óxidos metálicos también podrían almacenar carga mediante aleación y presentar el problema de expansión volumétrica, con la consiguiente pulverización y pérdida de capacidad (muy importante durante el primer ciclo de carga). Una posible solución a estos problemas es el diseño de compósitos de óxido metálico/carbón.

Se han propuesto los siguientes mecanismos de almacenamiento de carga para los tres tipos de reacciones (ecs. 1-4) [15]:

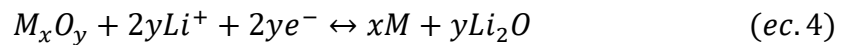
Mecanismo de intercalación-deintercalación:



Mecanismo para aleaciones de ion litio:



Mecanismo de conversión:



Los cuales se explican de manera más detallada en la sección 2.4.

### **2.2.2 Ónix mexicano**

El ónix mexicano es una roca cristalina conformada principalmente por carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) en fase calcita y, en menor medida, de protóxidos y óxidos de hierro y manganeso. En otras muestras, además de carbono, oxígeno y calcio, también se han identificado trazas de azufre y magnesio [13]. Tiene un sistema cristalino hexagonal y es un mineral anisotrópico [28].

### **2.2.3 Carbonato de calcio y óxido de calcio**

El óxido de calcio suele encontrarse en forma de cal, la cual también contiene trazas de silicio, óxido de silicio, óxido de aluminio y óxido de hierro en forma de impurezas. A temperatura ambiente es un sólido blanco, cáustico y alcalino ampliamente utilizado en la industria [12].

La piedra caliza contiene principalmente  $CaCO_3$ , el cual, al elevarse a altas temperaturas mediante calcinación (por encima de  $900^\circ C$ ) puede formar óxido de calcio ( $CaO$ ) mediante la ec. 5:



Este proceso es reversible, por lo que en cuanto el óxido de calcio se enfría, comienza a absorber  $CO_2$  de la atmósfera y a formar nuevamente  $CaCO_3$  [12].

## **2.2.4 Recubrimiento de carbón**

Una posible solución para mejorar la baja ciclabilidad de las LIB causada por el estrés mecánico (provocado por la expansión volumétrica) es la creación de un compuesto. El compuesto está formado principalmente de dos componentes. El primero es el carbón, cuya función es absorber el estrés previniendo el colapso de la estructura, mientras que el segundo elemento es el material activo que aumenta la capacidad. Con esto se busca obtener una capacidad mayor a la del carbón y una mejor ciclabilidad que aquella que alcanzaría el material activo por sí solo [15]. Además, este recubrimiento previene el contacto directo entre el material activo y el electrolito y reduce reacciones indeseadas con este último, las cuales podrían causar que la SEI sea inestable [17], [29].

El recubrimiento puede mejorar de manera importante el proceso de la carga/descarga a una alta densidad de corriente. Esto se debe principalmente a que el recubrimiento de carbón mejora la conductividad eléctrica y por lo tanto reduce la resistencia interna y la resistencia a la transferencia iónica. Entre los materiales que se utilizan para realizar este recubrimiento se encuentran el negro de carbón, glucosa, polipropileno, entre otros [17].

## **2.3 Parámetros de las baterías de ion litio**

### **2.3.1 Litiación y delitiación**

Se conoce como litiación al hecho de insertar iones de litio en la estructura de un electrodo. Por el contrario, delitiación se refiere a la acción inversa, es decir, a la extracción de los iones de litio del electrodo.

En el caso del ánodo, la litiación sucede durante el proceso de descarga y la delitiación durante la carga. Para los cátodos ocurre de manera opuesta.

### **2.3.2 Ciclabilidad**

Se le llama ciclabilidad al número de veces que una batería puede cargarse y descargarse (ciclo) durante su vida útil. La vida útil de una batería llega a su fin cuando, después de cargarse, únicamente puede alcanzar el 80% de su capacidad inicial, para aplicaciones de electromovilidad. Esto se debe a que normalmente en este punto el mecanismo de envejecimiento cambia, y con ello también lo hace la tasa de envejecimiento (*knee point*). Esta se vuelve demasiado rápida y la batería ya no puede usarse por razones de seguridad [30]. Para otras aplicaciones, como las estacionarias, la batería se puede usar hasta que no almacene prácticamente nada de cargas.

Las baterías suelen necesitar alrededor de cinco ciclos para estabilizarse, por lo que esta capacidad inicial debe ser medida después de realizar estos ciclos [5].

### 2.3.3 Pérdida de capacidad

Después de cierto periodo de tiempo el valor del estado de carga de una batería disminuye, debido ya sea a la autodescarga o a la pérdida de capacidad. La autodescarga es un proceso reversible, que puede solucionarse cargando de nuevo la batería, sin embargo, la pérdida de capacidad no lo es. La pérdida de capacidad puede ocurrir por diversos mecanismos, asociados a reacciones secundarias indeseadas que ocurren dentro de la batería debido a su sobrecarga o sobredescarga, o bien por reacciones parasitarias mientras la batería no está en uso. Estas pueden causar la descomposición del electrolito, la formación de una película pasiva, la disminución del material activo, entre otros, causando que la impedancia aumente y la capacidad disminuya a lo largo de los ciclos [31].

### 2.3.4 Velocidad de carga (C-rate)

C-rate es una medida de velocidad en la que una batería es cargada o descargada a su capacidad de almacenamiento máxima. Las unidades C indican la porción de la capacidad total posible que se alcanza en 1 hora de carga o descarga. Cuando una batería que tiene 1 Ah de capacidad se descarga a 1C debe proporcionar 1 A por 1 h. La corriente aplicada para cargar o descargar a los materiales que se usan como electrodos, dependen de la elección de la C-rate y de la capacidad específica del electrodo.

Para algunas aplicaciones se desea una carga o descarga más rápida, por lo que el estudio sobre el C-rate de un material es un método útil para investigar el comportamiento del almacenamiento de litio a diferentes velocidades de carga [31].

### 2.3.5 Eficiencia coulombica

Es la relación porcentual que existe entre la carga extraída de la batería ( $C_d$ ) en relación con la carga introducida a lo largo de un ciclo ( $C_c$ ), y se calcula de la siguiente forma:

$$\eta = \frac{C_d}{C_c} * 100 \quad (ec. 6)$$

En el caso de las medias celdas, lo que se analiza es el proceso de litiación y delitiación, por lo que, en el caso del ánodo, la ecuación toma la forma [5]:

$$\eta = \frac{C_{delitiación}}{C_{litiación}} * 100 \quad (ec. 7)$$

## 2.4 Mecanismo de almacenamiento de carga

La transferencia de electrones en una batería depende del mecanismo mediante el cual los iones activos interactúen con el material en el electrodo (en el caso de las LIBs, los iones activos son iones litio). La cantidad de carga que una batería es capaz de almacenar varía

en función de la diferencia de potencial de las reacciones electroquímicas que ocurren en los electrodos y del número de electrones involucrados en estas. Aumentar esta diferencia de potencial o utilizar iones activos con un mayor número de electrones involucrados, permitirá incrementar la capacidad de la batería para almacenar carga, aumentando así su capacidad. Esto depende del mecanismo a través del cual ocurre la litación y delitación en la batería [5].

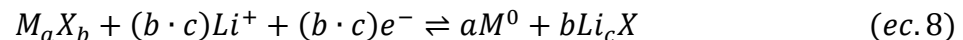
Entre los mecanismos más comunes se encuentran: Intercalación-deintercalación, conversión, aleación y pseudocapacitancia y mecanismos superficiales.

#### **2.4.1 Intercalación-deintercalación**

Ocurre cuando los iones se intercalan entre las capas del material en el electrodo, por lo que, salvo por el aumento en el espaciado entre las capas, no ocurre un cambio estructural en la estructura anfitriona [5], [32]. Si bien este mecanismo presenta una capacidad aceptable y buena ciclabilidad, tiene el problema de que es ineficiente ya que requiere un mayor número de átomos del material activo para almacenar un ion de litio. Esto resulta en una menor capacidad específica. Por otro lado, la intercalación de iones más grandes que los de litio presenta grandes dificultades [5].

#### **2.4.2 Conversión**

Este mecanismo sí implica reacciones electroquímicas que formen nuevas especies químicas y por ende las estructuras químicas resultantes son diferentes a las iniciales. En el caso de las LIBs puede ejemplificarse de la siguiente manera (ec. 8) [5]:



Donde  $M$  representa al metal de transición y  $X$  al anión. Como se puede observar, el metal de transición puede ser reducido hasta un estado de oxidación 0. Esto implica la participación de más electrones que en el caso de la intercalación/deintercalación, por lo que puede presentar mayores capacidades teóricas.

Sin embargo, ya que ocurren reacciones electroquímicas, el material en el electrodo se transforma, lo que puede llevar a que se reduzca su conductividad (debido a las nuevas especies generadas), así como también es posible que ocurra una expansión de su volumen. Esto puede generar una pérdida en su ciclabilidad y que presente histéresis a altos voltajes, lo que disminuye su eficiencia [5].

#### **2.4.3 Aleación**

Este mecanismo puede verse como una variación del mecanismo de conversión, sin embargo, en vez de formar especies químicas nuevas se forman aleaciones. Para los ánodos

suelen usarse materiales que tengan bajos potenciales de delitiación. Debido a que ocurre una reacción de aleación, el material en el electrodo sufre grandes expansiones volumétricas. Esto puede causar la ruptura del electrodo y la pérdida de contacto con los colectores de corriente, además de la pérdida de material activo y la descomposición del electrolito. Es por ello que cuando ocurre este tipo de mecanismo, es conveniente utilizar materiales estructurados que puedan soportar esta expansión y aumenten la conductividad [5].

#### **2.4.4 Pseudocapacitancia y mecanismos superficiales**

Debido a los inconvenientes que implica la expansión volumétrica se ha investigado el uso de materiales nanoestructurados, sin embargo, a causa de su gran área superficial, tienden a presentar comportamientos pseudocapacitivos, por lo que podrían no ser ideales para su uso en baterías. Si bien el hecho de que las conversiones ocurran en la superficie permite controlar la capacidad al modificar el tamaño de partícula o la morfología, también tiene la desventaja de que el electrolito se descomponga cuando el solvente se oxida a altos potenciales. Cuando se comienza a estudiar un material nanoestructurado es conveniente considerar este mecanismo, para clasificarlo correctamente y así determinar sus futuras aplicaciones [5].

### **2.5 Técnicas de caracterización**

#### **2.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es utilizada para caracterizar la morfología de una muestra. La formación de imágenes en el SEM depende de la adquisición de las señales que se producen durante la interacción entre un haz de electrones y la muestra. Estas interacciones pueden clasificarse en dos diferentes categorías: interacciones elásticas e inelásticas [33].

La dispersión elástica resulta de la desviación del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por los electrones de la capa externa con la misma energía. Este tipo de interacción presenta una muy baja pérdida de energía durante la colisión y un importante ángulo de desviación del electrón dispersado. Los electrones incidentes que se dispersan elásticamente a través de un ángulo mayor a  $90^\circ$  son conocidos como electrones retrodispersados y producen una señal útil para la formación de imágenes de la muestra [33].

La dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los átomos y electrones de la muestra, lo que la resulta en la transferencia de energía del haz de electrones primario hacia el átomo. La excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos de esta, lleva a la generación

de electrones secundarios (con energías menores a 50 eV) que pueden ser utilizados para realizar imágenes o analizar la muestra [33].

En la Fig. 2 se presentan los componentes del microscopio electrónico de barrido. En el cañón de electrones ubicado en la parte superior de la columna, el haz de electrones es emitido por el cátodo y acelerado a un voltaje de entre 0.5-30 keV. Entre el cátodo y el ánodo se forma una sección transversal pequeña cerca del ánodo, con un diámetro de alrededor de 10-15  $\mu\text{m}$  (o alrededor de 50  $\mu\text{m}$  para un filamento de tungsteno) [33], [34]. El diámetro del haz de electrones generado es demasiado grande para obtener imágenes de alta resolución. Es por ello que se utilizan lentes electromagnéticos (condensadores) y aperturas, con el fin de enfocar y definir el gas de electrones en un punto de la muestra de hasta 5-10 nm. Se requiere un entorno de alto vacío (alrededor de  $10^{-4}$  Pa) para que los electrones no sean dispersados por moléculas de aire o gas al viajar desde el cátodo hasta la muestra [33], [34].

En la parte inferior de la columna, se encuentra una cámara para la muestra. Dentro de ella se ubican los detectores para las distintas señales que son generadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra a analizar.

Mediante una consola electrónica se pueden obtener imágenes de la superficie de la muestra en tiempo real [33]. Esta consta de fuentes de alimentación eléctrica para el voltaje de aceleración, las lentes del condensador, los lentes objetivo y los amplificadores electrónicos de las señales obtenidas, además de monitores a través de los cuales se pueden observar las micrografías.

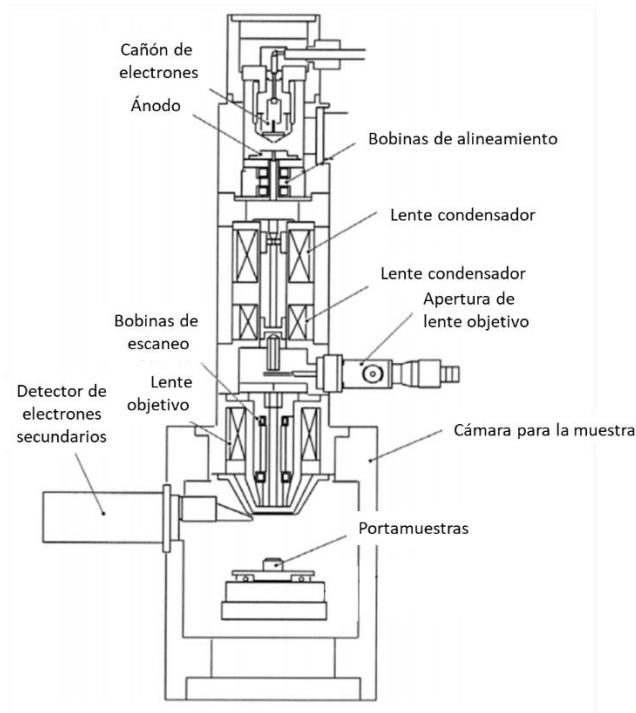


Figura 2. Esquema de los componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido convencional [33].

## 2.5.2 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) es un método espectroscópico que mide la energía de los rayos X emitidos [35]. Debido a que los rayos X característicos tienen una energía diferente dependiendo del elemento del que se trate, este puede ser identificado gracias al pico de energía. El contenido del elemento en el compuesto puede ser analizado mediante la integración de la intensidad del pico [36]. EDS es un método de análisis elemental ampliamente utilizado para identificar todos los elementos de la tabla periódica salvo hidrógeno, helio y litio [37].

Shindo et al. explican que la emisión de rayos X puede observarse cuando una muestra es bombardeada por electrones con energías suficientemente altas como para ionizar la materia [35]. Este es un fenómeno producido por la excitación de las capas interiores del átomo derivada de la incidencia de electrones; cuando un electrón de la capa interna transita a un estado excitado de energía, el hueco en la capa interior es llenado por un electrón de un nivel de energía superior, lo que resulta en la emisión de un rayo X característico de una energía intermedia entre estos dos niveles energéticos.

Los rayos X emitidos por la muestra entran al detector a través de un colimador; se suele utilizar un detector de estado sólido (SSD) de un monocristal de silicio de alta pureza, generalmente dopado con una pequeña cantidad de litio. Se considera que es aquí donde

ocurre una ionización sólida en la que se producen cargas electrónicas proporcionales a la energía del rayo X incidente. Las cargas entonces se acumulan en el transistor de efecto de campo (FET) y se produce un pulso de voltaje que es proporcional a las cargas que se han producido. Esto permite construir un espectro.

Normalmente se utiliza N<sub>2</sub> gaseoso para enfriar el detector con la finalidad de estabilizar al litio en el silicio y suprimir el ruido térmico. También se suelen utilizar dos tipos de ventanas para el detector con el fin de protegerlo. Estas pueden ser de berilio (en cuyo caso, debido a la absorción de rayos X de bajas energías en la película de berilio, no se pueden analizar elementos más ligeros de Z=11) o ventanas ultra delgadas (que permiten medir elementos a partir del carbono, Z=6). También es posible utilizar detectores sin ventana que permiten medir hasta boro, (Z=5); sin embargo, este tipo de detector debe utilizarse para realizar SEM a bajos voltajes de aceleración para reducir el daño del detector causado por electrones retrodispersados.

En general, la probabilidad de emisión de rayos X característicos aumenta con el incremento del número atómico, por lo que esta técnica es más útil para el análisis de elementos pesados, especialmente cuando el contenido del elemento es pequeño [37].

### **2.5.3 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X (DRX) es una herramienta muy poderosa y no destructiva para analizar materiales donde puede deducirse una variedad de información con base en el patrón de difracción obtenido. Algunos ejemplos de la información obtenida a partir de DRX son: la estructura cristalina, la fase de transición, calidad cristalina, orientación y estrés interno.

El principio de esta técnica de caracterización se basa en la interacción de rayos X con los átomos de una muestra. Los rayos X es radiación electromagnética con una longitud de onda de entre 10<sup>-3</sup> nm a 10 nm. Debido a que los átomos en un cristal tienen un arreglo periódico, los rayos X dispersados por estos átomos pueden estar en fase e interferir de manera constructiva en algunas direcciones. Si los átomos no están en un arreglo cristalino, los rayos dispersados por el material tendrán una fase aleatoria unos con otros, por lo que no habrá interferencia constructiva o destructiva y la intensidad de dispersión en cualquier dirección será sólo la suma de las intensidades de los rayos dispersados en esa dirección específica [38].

La condición de difracción está dada por la ley de Bragg (Ec. 9):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{ec. 9})$$

donde  $n$  es el orden de reflexión y es un número entero,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

De acuerdo a la ley de Bragg se puede considerar que el haz difractado es la reflexión del haz incidente por un conjunto de planos de la red. La condición de reflexión es que el ángulo incidente sea igual al ángulo de reflexión, esto asegura que las ondas dispersadas por todos los puntos en el plano estarán en fase con las demás.

Para medir DRX, un haz colimando de una fuente de rayos X incide sobre una muestra colocada en un portamuestras, que puede estar ubicado a cualquier ángulo deseado respecto al haz incidente y un detector mide la intensidad del haz difractado (este puede ser rotado a cualquier posición angular respecto a la muestra). El difractómetro mide el ángulo  $2\theta$  entre el haz incidente y el haz difractado (ver Fig. 3).

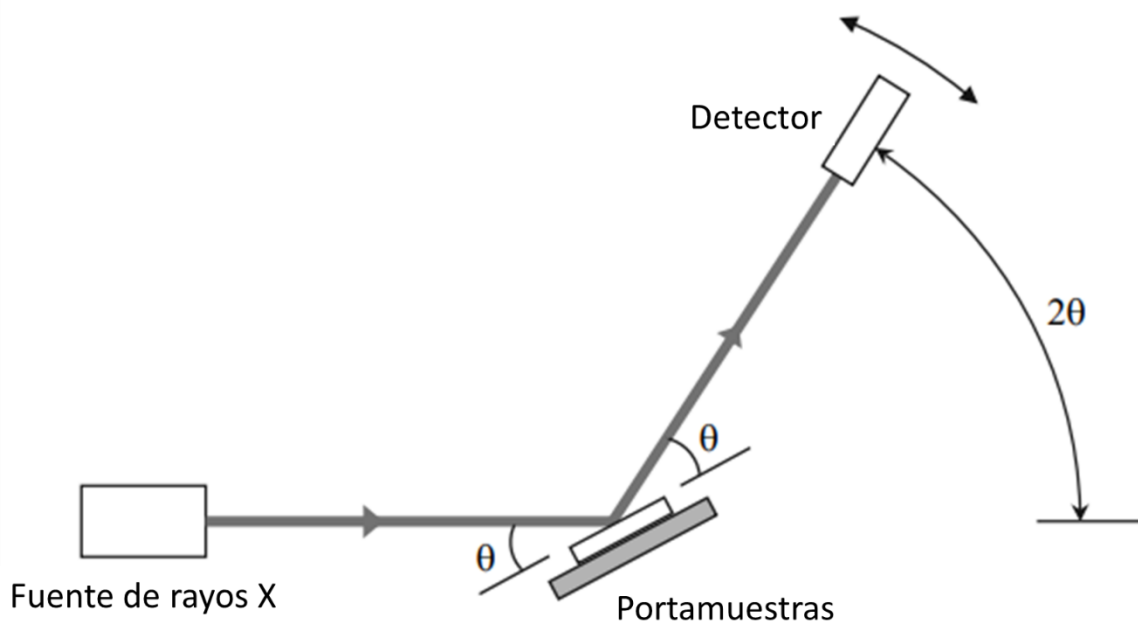


Figura 3. Componentes de un difractómetro [38].

#### 2.5.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

*Verma et al.* definen la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) como una técnica espectroscópica que es capaz de brindar información atómica y molecular sobre la superficie del material y provee un análisis cualitativo sobre la composición de la superficie. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, es decir, la expulsión de electrones desde la

superficie de la muestra debido al impacto de fotones y usa rayos X en el rango de 200-2000 eV.

La energía cinética de esos fotoelectrones ( $E_k$ ) es determinada por la energía de los rayos X utilizados ( $h\nu$ ) y la energía de enlace del electrón ( $E_B$ ). De manera experimental, la energía cinética está dada por:

$$E_k = h\nu - E_B - E_W \quad (\text{ec. 10})$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia (Hz) de la radiación incidente,  $h$  es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  J s) y  $E_W$  es la función trabajo de la muestra.

En XPS, la superficie de la muestra es irradiada con rayos X y los átomos en la superficie emiten electrones después de la transferencia de energía a estos. La energía de estos electrones es medida, y el átomo emisor (salvo por el hidrógeno y helio) pueden ser identificados gracias a la energía característica de estos electrones. Además, la resolución de alta energía del espectrómetro hace posible obtener información química sobre los enlaces atómicos.

Cuando la energía del fotón es menor que la energía de enlace de los electrones de las capas internas, el fotón interactúa con los niveles de valencia de la molécula o sólido, removiendo estos electrones (de valencia) y provocando la ionización del átomo o molécula. Así, la técnica de XPS es utilizada para examinar los niveles internos y estudiar la composición y los estados electrónicos en la superficie de una muestra mediante el análisis de la energía dispersiva de los fotoelectrones interiores emitidos. Al haber una energía de enlace característica asociada con cada uno de los orbitales atómicos internos para cada elemento, cada elemento producirá un grupo de picos característicos en el espectro a energías determinadas tanto por la energía del fotón como por sus respectivas energías de enlace. La intensidad de los picos está relacionada con la concentración de dicho elemento en la región muestreada.

Es posible determinar el estado químico cuando la precisión de la medida es del orden de 0.1 eV. Pequeñas variaciones en la energía de enlace podrían ser usadas para obtener información sobre el entorno químico del elemento [39].

### **2.5.5 Voltamperometría cíclica**

La voltametría cíclica (VC) es una técnica electroquímica versátil para el estudio de especies electroactivas. Su efectividad resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox en un amplio intervalo de potencial [40]. Esta técnica se utiliza ampliamente en la comprensión de los mecanismos de reacción redox, la reversibilidad de una reacción y la cinética en la transferencia de electrones [31].

En esta técnica el potencial aplicado al electrodo de trabajo se barre linealmente entre dos valores y lo hace con una forma triangular, tal y como se muestra en la Fig. 4. La velocidad de barrido es constante y la corriente resultante se mide en función del potencial [31]. Durante la medición, el potencial del electrodo de trabajo es controlado mediante un electrodo de referencia. El potencial que es aplicado a través de ambos electrodos puede ser considerado una señal de excitación. Se puede medir uno o múltiples ciclos [40]. En un voltamograma cíclico, se puede graficar la corriente ( $i$ ) en el electrodo de trabajo contra el voltaje aplicado (V) (ver Fig. 5) [31] o el potencial contra el tiempo, ya que el potencial varía linealmente con el tiempo [40]. El voltamograma resultante es análogo a un espectro convencional en el sentido de que brinda información en función de una energía de barrido [40]. Los potenciales de oxidación y reducción del analito y los coeficientes de difusión de las especies que participan en la reacción electroquímica también se pueden encontrar mediante este método [31].

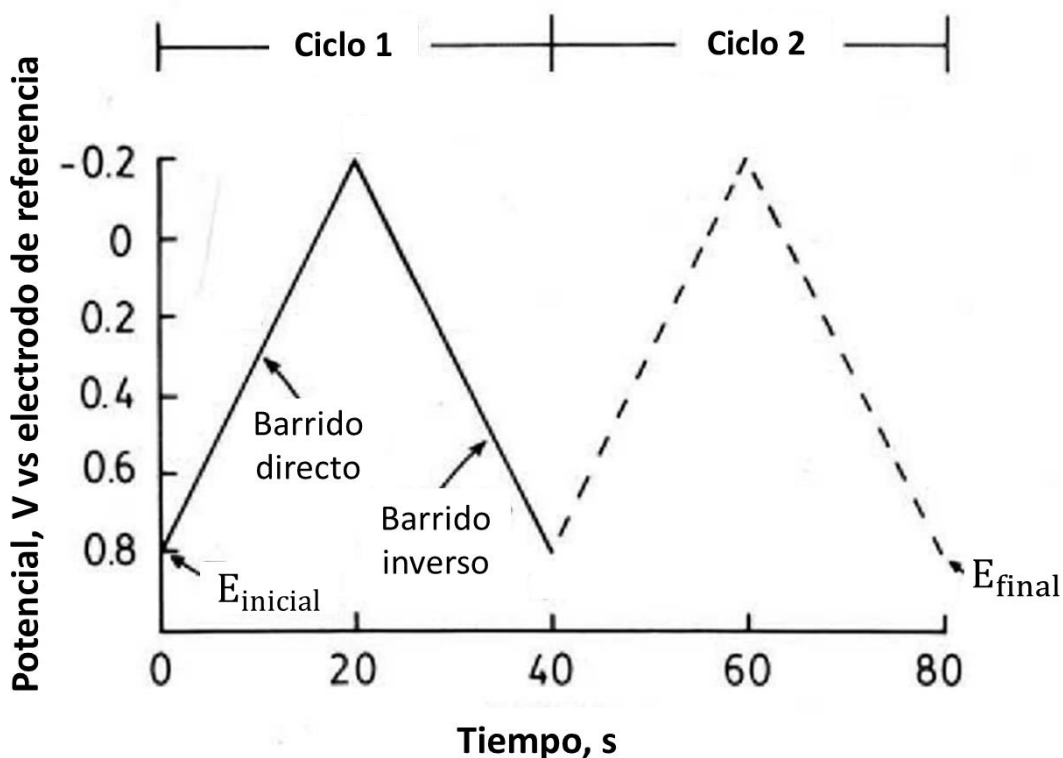


Figura 4. Señal lineal de excitación en una medición de voltamperometría cíclica [40].

En la figura 5 puede observarse un voltamograma cíclico con los elementos fundamentales, que son las magnitudes de la corriente del proceso anódico ( $i_{p,a}$ ) y catódico ( $i_{p,c}$ ), así como el pico de potencial anódico ( $E_{p,a}$ ) y catódico ( $E_{p,c}$ ).

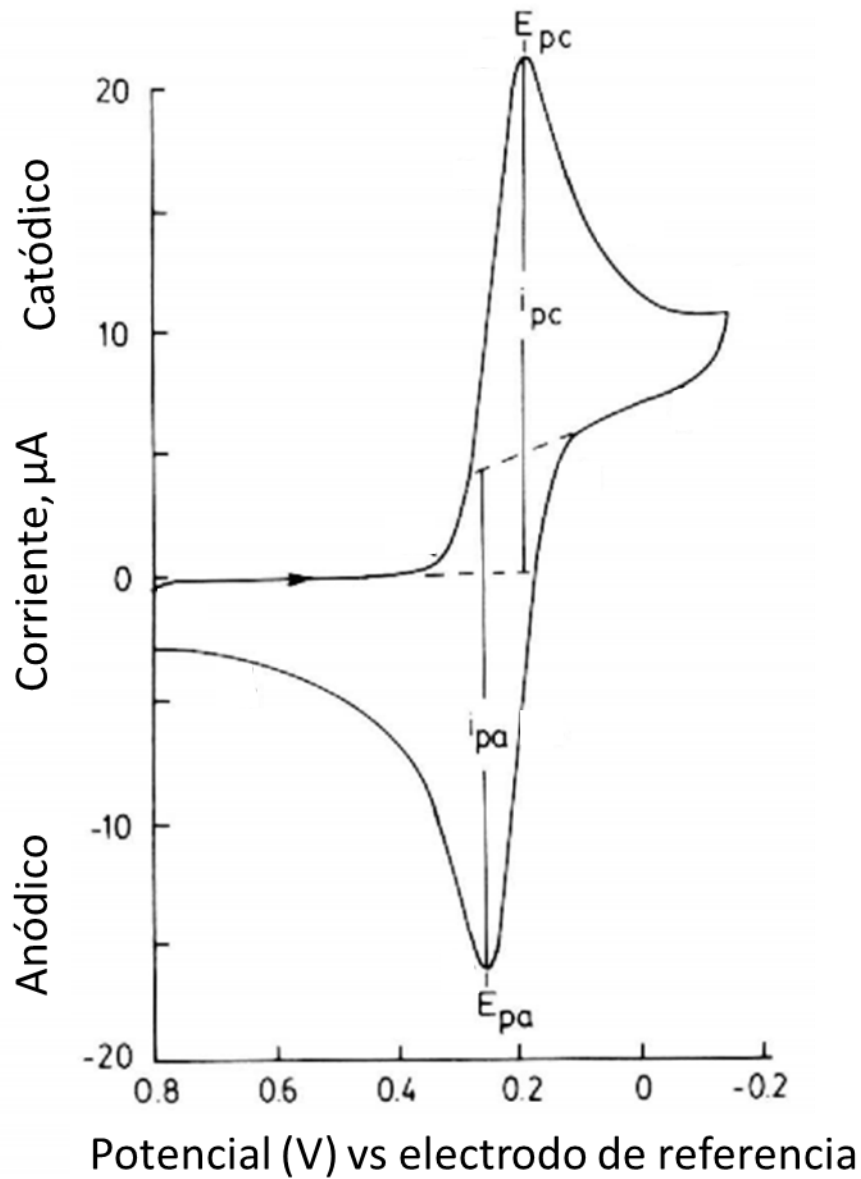


Figura 5. Voltamograma con sus parámetros principales.  $E_{p,a}$  y  $E_{p,c}$  son los picos de potencial para el proceso anódico y catódico, respectivamente [41].

La voltamperometría cíclica requiere un generador de ondas para producir la señal de excitación, un potenciostato para aplicar esta señal a la celda electroquímica, un convertidor corriente-voltaje para medir la corriente resultante y un osciloscopio para mostrar el voltamograma. Normalmente el barrido se hace a una velocidad lenta, de alrededor de 500 mV/s [40].

## 2.5.6 Ciclado galvanostático

El ciclado galvanostático o ciclado a corriente constante es una importante técnica para el análisis del almacenamiento de litio en baterías y del comportamiento del electrodo durante el ciclado.

El voltaje de una batería depende del estado de carga o descarga de los materiales de los que esté hecha la batería. Durante el ciclado galvanostático, una corriente constante ( $i$ ) es aplicada a la batería y el potencial ( $V$ ) es monitoreado en función del tiempo ( $t$ ) o del estado de carga/descarga. El total de carga almacenado (mAh) en el material es el producto de aplicar una corriente (en A) en un tiempo dado (en horas) para completar la litación o delitación y es conocido como la capacidad del material. La capacidad obtenida por unidad de masa de material activo es conocida como capacidad específica y es calculada como se muestra en la ecuación 11:

$$C = \frac{It}{m} \quad (ec. 11)$$

Donde  $C$  es la capacidad específica dada en mAh/g,  $i$  es la corriente aplicada en mA,  $t$  es el tiempo en horas que toma completar la carga/descarga y  $m$  es la masa de material activo en gramos. La capacidad teórica del material de un electrodo está dada por la ecuación 12:

$$C_{th} = \frac{1000 N F}{3600 M} \quad (ec. 12)$$

Donde  $C_{th}$  es la capacidad teórica específica (en mAh/g);  $F$  es la constante de Faraday (96946 C/mol);  $N$  es el número de moles de iones de litio/electrones involucrados en la reacción electroquímica por mol de material de electrodo y  $M$  es la masa molar del compuesto (g/mol). Cuando un material presenta una buena reversibilidad, comúnmente se describe como la retención de la capacidad a lo largo de un gran número de ciclos, y normalmente se presenta como una gráfica de capacidad versus número de ciclo [31].

## 2.5.7 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica no destructiva utilizada para la obtención de información mecánica y cinética en un amplio rango de materiales, incluyendo las baterías. En este caso, la celda se mantiene en equilibrio a un voltaje constante y se aplica una señal de corriente alterna. La respuesta del sistema a esta perturbación del equilibrio se mide en términos de la amplitud o fase de la corriente resultante. Esto provee información sobre la impedancia general de la celda. La frecuencia

de la señal de corriente alterna se varía y la impedancia de la celda es registrada en función de la frecuencia.

La impedancia es una cantidad compleja ( $Z$ ) que comprende una parte imaginaria ( $Z''$ ) y una parte real ( $Z'$ ). A la gráfica de la parte imaginaria versus la parte real a diferentes frecuencias se le conoce como diagrama de Nyquist. La EIS permite analizar el estado de carga de la celda, investigar los mecanismos de reacción, evaluar la cinética de cada electrodo y analizar el cambio de la superficie activa durante la operación. También ayuda a evaluar el separador, estudiar el comportamiento de la SEI e identificar posibles procesos de corrosión.

La impedancia total de una celda es una combinación de diferentes procesos que ocurren durante el ciclado, por ejemplo, la difusión, transferencia de electrones, impedancia debido a la transferencia de carga o a la transferencia en el bulto, la creación de la SEI, la impedancia Warburg y la impedancia de interfases. Las contribuciones relativas de estos procesos dependen de la frecuencia. La transferencia de electrones cinética domina en procesos a frecuencias altas/intermedias (1MHz-1kHz) y los procesos de difusión dominan a bajas frecuencias (1kHz-3mHz) [31].

# CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología utilizada en este trabajo. Primero se detalla la síntesis de los materiales activos a partir de polvo de ónix mexicano molido (Polvo\_ónix). En las siguientes secciones, se describirá detalladamente el procedimiento utilizado para preparar los electrodos a partir de los materiales mencionados, así como también se explicará el proceso de ensamblaje de las baterías de media celda.

## **3.1 Obtención de material activo basado en ónix mexicano**

Para la producción del material activo (MA) se utilizó como precursor polvo de ónix mexicano, obtenido de la región de Santiago Acatlán, Puebla, México. El material se obtuvo de talleres de artesanías de ónix. Este polvo contiene impurezas que son perceptibles a simple vista.

- i. Con el objetivo de tener partículas menores a 20  $\mu\text{m}$ , el polvo de ónix se muele en un molino planetario durante 3 horas.
- ii. El polvo obtenido se pasa por un tamiz (Gilson V3SH #635, 20 $\mu\text{m}$ ), agregando agua desionizada para facilitar el proceso.
- iii. El material obtenido se deja secar en un horno a aproximadamente 100°C hasta evaporar toda el agua.

De este proceso se obtiene el material denominado Polvo\_ónix. Las muestras se etiquetarán de la siguiente manera: P\_ónix\_TT, para el polvo de ónix mexicano con tratamiento térmico y P\_ónix\_C\_TT, para el polvo de ónix mexicano con incorporación de carbón y con tratamiento térmico.

### **3.1.1 Material activo sin incorporación de carbón**

Para sintetizar la muestra P\_ónix\_TT, se realizó el siguiente procedimiento.

- i. Se colocan 3 gramos de Polvo\_ónix en un crisol de porcelana. A continuación, en un horno tubular, con flujo de  $\text{N}_2$ , se somete al tratamiento térmico ilustrado en la Fig. 6:

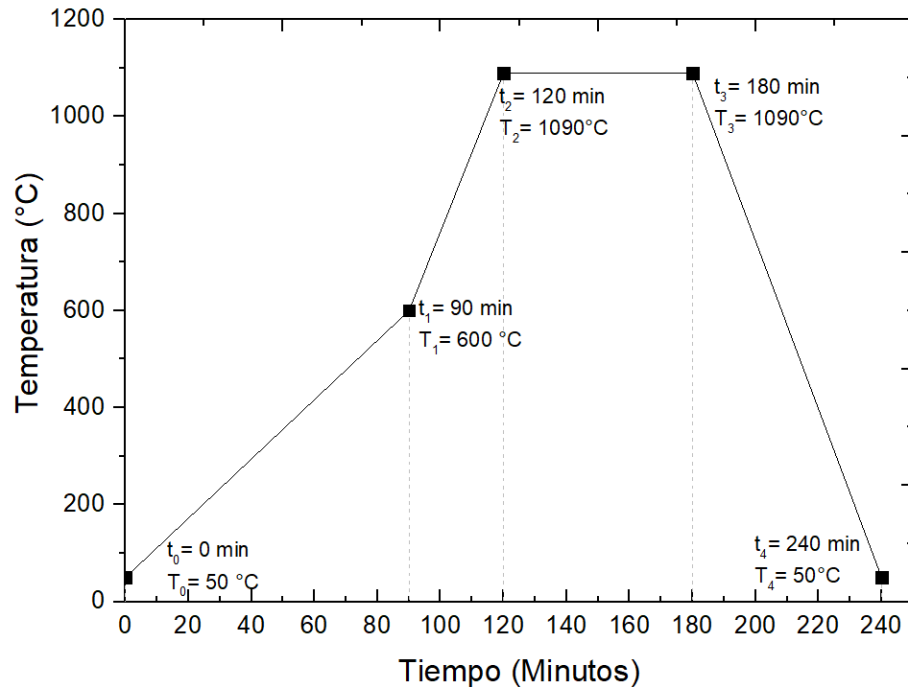


Figura 6. Rampa de temperatura para la síntesis de P\_ónix\_TT y P\_ónix\_C\_TT.

Se ha reportado que los carbonatos en la piedra caliza se descomponen a 900°C [42], por lo que, para asegurar la síntesis de CaO, la rampa de calentamiento llega hasta 1090°C.

### 3.1.2 Material activo con incorporación de carbón

Para sintetizar la muestra P\_ónix\_C\_TT, se realizó el siguiente procedimiento.

- i. Mediante agitación magnética, en un vaso de precipitado se disuelven 1.5 gr de sacarosa (CTR Scientific) en 7 ml de agua desionizada. Posteriormente se añaden 3 gr de Polvo\_ónix tamizado y se agita durante 10 minutos. Después, aún en agitación, se agregan, gota a gota, 0.7 mililitros de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96.2%, J.T. Baker).
- i. La mezcla resultante es de color café oscuro, se coloca en una autoclave de acero inoxidable de 20 ml con recubrimiento de teflón y se introduce a un horno durante 44 horas a 180 °C, con la finalidad de incorporar carbón al material mediante una síntesis hidrotermal. Una vez pasado este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente.
- ii. La pasta obtenida se coloca en viales, a los cuales se les agrega acetona (Meyer). Estos se someten a un baño ultrasónico por 5 minutos para después centrifugarlos por otros 5 minutos y posteriormente decantarlos. A las

muestras resultantes se les añade acetona y nuevamente se someten al baño ultrasónico. Este lavado se repite 9 veces.

- iii. La muestra se deja secar en un horno a 100°C durante 20 horas. Se obtiene un polvo ligeramente café.
- iv. El tratamiento térmico se lleva a cabo bajo las mismas condiciones y rampa de temperatura indicada en la sección 3.1.1 y Fig. 6 para la síntesis de P\_ónix\_TT.

## **3.2 Preparación de los electrodos**

### **3.2.1 Colectores de corriente**

Se utilizaron círculos de lámina de Cu (25 µm, MTI) como colectores de corriente. Estos se prepararon mediante el siguiente procedimiento:

- i. Se corta una lámina de cobre, se lija (A-99, Fandeli) y se lava con acetona, con la finalidad de eliminar grasa y contaminantes, y mejorar la adhesión de la pasta a la lámina de cobre (ver sección 3.2.3).
- ii. Con ayuda de un sacabocados, se recortan círculos de 10 mm de diámetro.
- iii. Se colocan en el horno a 100°C por aproximadamente 1 hora.
- iv. Se pesan.

### **3.2.2 Preparación de la pasta.**

Este método se utilizó para ambas muestras de MA (P\_ónix\_TT y P\_ónix\_C\_TT).

- i. En un mortero se colocan 15 mg de MA, 30 mg de negro de carbón (Carbon Black, CB, 99+%, Alfa Aesar) y 5 mg de carboximetilcelulosa de sodio (CMC, Alfa Aesar).
- ii. Se procede a mezclar y moler los polvos vigorosamente durante aproximadamente 7 minutos.
- iii. Se agregan algunas gotas de agua desionizada para formar una pasta. Se sigue moliendo por 15 minutos, verificando su consistencia. En caso de ser necesario se agregan más gotas de agua desionizada.

### **3.2.3 Preparación de los electrodos (Cu\_P\_ónix\_TT y Cu\_P\_ónix\_C\_TT)**

- i. Utilizando un doctor blade, se extiende la pasta (slurry) obtenida en el proceso descrito en la sección 3.2.2 sobre los colectores de corriente. Es importante asegurarse de que la pasta forme una capa uniforme de aproximadamente 10 µm de espesor.
- ii. Posteriormente se colocan en papel aluminio y se dejan secar en el horno a 120°C por aproximadamente 24 horas.

### **3.3 Ensamble de baterías**

Se ensamblaron baterías de media celda tipo Swagelok diseñadas en el Laboratorio de Energía del Instituto de Física (Fig. 7). Las cuales se utilizaron para mediciones de carga/descarga, voltamperometría cíclica, EIS y para realizar un proceso de litación a los ánodos de los materiales activos P\_ónix\_TT-lit y P\_ónix\_C\_TT-lit.

#### **3.3.1 Ensamble de celdas tipo Swagelock**

Estas celdas son de acero inoxidable y cuentan con una tapa de teflón. La base metálica y tornillo en la tapa sirven como contactos. En el interior de esta celda, encima del electrodo, se coloca un dado de acero inoxidable rodeado de teflón, con la finalidad de mejorar el contacto entre el electrodo y el tornillo.

- i. En el horno, a alrededor de 100°C, se pone a secar la celda, un electrodo y un separador (filtro de microfibra de vidrio, Whatman) por alrededor de 15 minutos. Posteriormente se dejan enfriar a temperatura ambiente.
- ii. Se pesa el electrodo.
- iii. Se coloca cinta teflón alrededor de las roscas tanto de la celda como del tornillo.
- iv. Los elementos anteriormente mencionados se introducen a la caja de guantes con atmósfera de Argón.
- v. Se coloca litio metálico (99.9%, MTI, 16 mm de diámetro y 0.6 mm de espesor) dentro de la base metálica. Este funcionará como ánodo en la media celda.
- vi. Se introduce el separador.
- vii. Se pone el electrodo en la celda, verificando que el material en el electrodo quede boca abajo, en contacto con el separador.
- viii. Se agrega el electrolito grado batería (1.0 M LiPF<sub>6</sub> en PC, Sigma-Aldrich).
- ix. Se introduce el dado, se coloca la tapa, se cierra y se aprieta el tornillo.



Figura 7. Celda tipo Swagelok.

### **3.4 Preparación de las muestras para su caracterización**

#### **3.4.1 Para SEM y EDS**

En este análisis se diluyeron las muestras P\_ónix\_TT y P\_ónix\_C\_TT en acetona. Posteriormente, con ayuda de una pipeta, se depositaron varias gotas en una oblea de silicio. Finalmente se dejaron secar a temperatura ambiente.

#### **3.4.2 Para XPS**

Para realizar análisis de XPS se prepararon pastillas de 6 mm de diámetro, tanto de P\_ónix\_TT-lit como de P\_ónix\_C\_TT y P\_ónix\_C\_TT-lit.

##### **3.4.2.1 Muestras sin litiar**

En el caso de P\_ónix\_TT y P\_ónix\_C\_TT, únicamente se colocó el polvo de MA en una empastilladora manual, a 2.5 toneladas métricas durante 10 minutos.

##### **3.4.2.2 Muestras litiadas**

Para las pastillas de P\_ónix\_TT-lit y P\_ónix\_C\_TT-lit, se llevó a cabo el siguiente proceso:

- i. Una vez terminado el tratamiento térmico de la sección 3.1, se pesan 250 mg de material activo y se introducen a la caja de guantes.
- ii. En el horno se ponen a secar los componentes de una celda tipo Swagelok de acero inoxidable y un separador durante 15 minutos a 100°C. Posteriormente se dejan enfriar a temperatura ambiente.
- iii. Se coloca cinta teflón alrededor de las roscas tanto de la celda como del tornillo.
- iv. Los elementos mencionados en el punto anterior (ii) se introducen a la caja de guantes con atmósfera de Argón.
- v. En el fondo de la celda se coloca el MA, teniendo cuidado de que el polvo quede uniformemente distribuido en toda la base.

- vi. Se coloca el separador.
- vii. Se coloca un chip de litio.
- viii. Se agrega el electrolito grado batería (1.0 M LiPF<sub>6</sub> en PC, Sigma-Aldrich).
- ix. Se introduce el dado, se coloca la tapa, se cierra y se aprieta el tornillo.
- x. Se pone a ciclar la batería a C/30 durante 3 ciclos.
- xi. Se desarma la batería, se extrae el polvo y se pone a secar en el horno a aprox. 100°C por 16 horas.
- xii. Se procede a empastillar de la misma manera que en la sección 3.4.2.1.

## **3.5 Técnicas de caracterización utilizadas**

### **3.5.1 SEM y EDS**

Las micrografías se obtuvieron gracias a un microscopio electrónico de barrido JSM-7800F (Jeol) con una energía de haz de electrones de 5.0 kV. El análisis elemental EDS se realizó mediante un sistema X-Max (Oxford Instruments) acoplado al microscopio.

Los tamaños de partícula se obtuvieron midiendo manualmente las micrografías con ayuda del programa ImageJ.

### **3.5.2 XPS**

Con la finalidad de identificar los diferentes compuestos presentes en las muestras, así como su presencia de manera semicuantitativa, se realizaron análisis XPS. Estos se llevaron a cabo usando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific K-alpha equipado con un haz monocromático AlK- $\alpha$  (1487 eV) y con una resolución de 0.04°.

### **3.5.3 DRX**

Una vez identificados los compuestos, se usó DRX para determinar las diferentes fases en las que se encontraban estos. Para este análisis se utilizó un difractómetro PANALYTICAL – EMPYREAN empleando la radiación K $\alpha$  del cobre (0.1504 nm).

Los refinamientos Rietveld se realizaron utilizando el software Profex.

### **3.5.4 EIS**

Para caracterizar el sistema electroquímico, la formación de la SEI y la velocidad a la que ocurren los diferentes procesos dentro de las baterías, se utilizó la espectroscopia de impedancia electroquímica. Estas se realizaron en una estación de trabajo electroquímica Zennium Pro y se analizaron con ayuda del paquete de software ThalesXT. Se utilizó una frecuencia de 1 Hz-500 kHz y una amplitud de 50 mV.

### **3.5.5 Para ciclado galvanostático**

Para obtener información sobre la capacidad específica del material a lo largo del ciclado, así como la eficiencia coulombica que alcanza, se llevaron a cabo ciclados galvanostáticos. Las pruebas de carga y descarga se realizaron en un ciclador de baterías MTI en modo galvanostático en una ventana de potencial de 0.02 V a 1.4 V. En el caso del material P\_ónix\_C\_TT se consideró que el MA tenía una capacidad gravimétrica teórica de 220 mAh/g, valor reportado en la referencia [13]. Se asume que el 30% del peso en el MA en esta muestra era carbón incorporado y que este material no contribuye a la capacidad del ánodo. Con estos datos se calculó la capacidad específica para P\_ónix\_TT en 317 mAh/g.

### **3.5.6 Voltamperometría cíclica**

Esta técnica se utilizó para identificar las reacciones redox ocurridas durante los procesos de carga/descarga, así como para determinar su reversibilidad. A cada media celda nueva se le realizó voltamperometría cíclica en una estación de trabajo electroquímica Zennium Pro y se analizaron con ayuda del paquete de software ThalesXT. La velocidad de barrido fue de 100  $\mu\text{V/s}$  durante 3 ciclos, con 100 muestras por ciclo y un rango de corriente de -50 mA a 50 mA.

# CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presenta el análisis y discusión de los resultados obtenidos de la caracterización morfológica, composicional y electroquímica de las muestras de polvo de ónix con tratamiento térmico (P\_ónix\_TT) y polvo de ónix con carbón incorporado y tratado térmicamente (P\_ónix\_C\_TT).

## 4.1 Caracterización morfológica

### 4.1.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Fig. 8 se muestran las micrografías SEM de las muestras P\_ónix\_TT y P\_ónix\_C\_TT. En ellas se observan partículas amorfas de diferentes tamaños que coalescen y dan lugar a cúmulos. Algunas partículas presentan fracturas causadas posiblemente debido a la acción mecánica ejercida sobre ellas durante el proceso de molienda (sección 3.1). Las partículas en la muestra P\_ónix\_TT (Fig. 8a) exhiben fisuras en su superficie, mientras que en la muestra P\_ónix\_C\_TT (Fig. 8b), las partículas presentan una superficie suave, uniforme y algunas están facetadas, lo que sugiere cierto grado de ordenamiento cristalino. Este fenómeno puede atribuirse al proceso hidrotermal empleado en la incorporación de C (véase sección 3.1.2), en el cual la elevada temperatura y presión podrían haber influido en la cristalización de la muestra.

El tamaño de las partículas se determinó con ayuda del software ImageJ. Se midieron 125 partículas. Para la muestra P\_ónix\_TT (Fig. 8 a) el diámetro promedio fue de 1.97  $\mu\text{m}$  con un valor de desviación estándar de  $\sigma=0.63$  y para P\_ónix\_C\_TT fue de 1.20  $\mu\text{m}$  ( $\sigma=0.42$ ). Se observó una disminución del diámetro promedio de las partículas en aproximadamente un  $\sim 39\%$  en la muestra P\_ónix\_C\_TT en comparación con la muestra sin C. Se sospecha que esta reducción está relacionada con el tratamiento hidrotermal utilizado en la producción de la muestra.

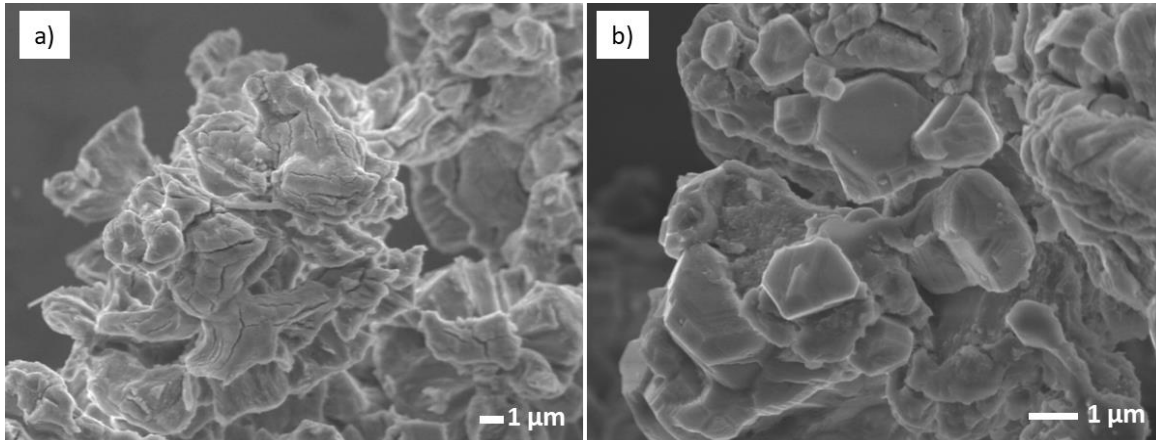


Figura 8. Imágenes SEM a) P\_ónix\_TT y b) P\_ónix\_C\_TT.

## 4.2 Caracterización composicional

A continuación, se describen los resultados obtenidos de la caracterización composicional del polvo de ónix molido y tamizado, antes (Polvo\_ónix) y después del tratamiento térmico (P\_ónix\_TT), así como del polvo de ónix después de la incorporación de carbón y de someterlo al tratamiento térmico (P\_ónix\_C\_TT). Adicionalmente, se estudiaron las mismas muestras después de ser litiadas por 3 ciclos a C/30 (P\_ónix\_TT-lit y P\_ónix\_C\_TT-lit), el extenso tiempo de litiación tiene la finalidad de asegurar que el Li se ha insertado en el MA. Cabe destacar que en esta sección no se analizarán electrodos preparados (Cu\_ónix\_TT y Cu\_ónix\_C\_TT), estos serán descritos en la sección correspondiente a la caracterización electroquímica.

### 4.2.1 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X

Una vez realizado el tratamiento térmico a las muestras, se analizó su composición elemental mediante EDS; en la Fig. 9 se presentan las regiones en donde se realizó el análisis. En la Tabla 1 se listan los elementos encontrados en cada una de las muestras.

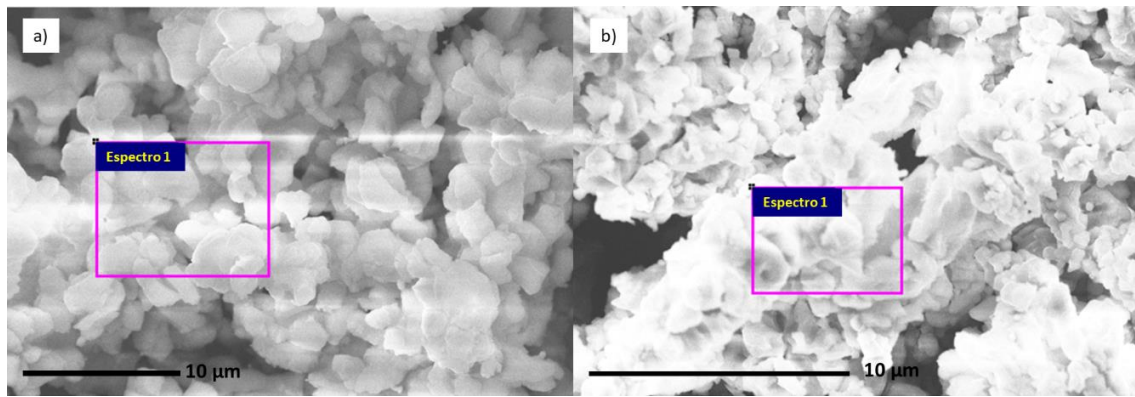


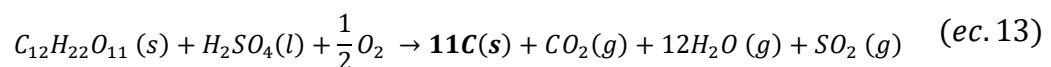
Figura 9. Micrografías SEM indicando las secciones donde se realizó el análisis EDS en a) P\_ónix\_TT y b) P\_ónix\_C\_TT.

Tabla 1. Determinación de la composición de las muestras P\_ónix\_TT y P\_ónix\_C\_TT mediante EDS.

Elemento	P_ónix_TT		P_ónix_C_TT	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
O	53.54	70.18	43.64	61.06
Ca	40.46	21.17	46.16	25.79
C	4.19	7.32	5.13	9.56
Si	1.06	0.80	0.38	0.31
Cl	0.29	0.17	0.53	0.33
Mg	0.26	0.23	0.20	0.18
S	0.19	0.13	3.96	2.77

Los elementos encontrados en las muestras coinciden con los reportados sobre la composición del ónix mexicano [13]. Ambas muestras presentan principalmente O y Ca que son los componentes del óxido de calcio (CaO); el tener CaO apunta a que el tratamiento térmico al que se sometió el ónix mexicano fue exitoso. Sin embargo, la presencia del C también podría indicar la existencia de calcita (CaCO<sub>3</sub>). Por otro lado, y como era de esperarse, la muestra con carbón incorporado (P\_ónix\_C\_TT) tiene un mayor porcentaje de este elemento, indicando que el proceso de incorporación se llevó a cabo de manera satisfactoria. En cuanto a las trazas de magnesio (Mg), estas coinciden con lo reportado en trabajos con calcita [43], además, el S también podría indicar la existencia de trazas de yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) [44].

Respecto al aumento de S en la muestra P\_ónix\_C\_TT en comparación con su homóloga, este se debe a que el carbón incorporado a la muestra se obtuvo mediante la deshidratación de sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de acuerdo a la ec. 13:



Por lo que, a pesar de haber lavado la muestra en repetidas ocasiones con agua y acetona, aún permanece una fracción de los precursores en las muestras.

Por otra parte, el pequeño porcentaje de silicio (Si) se debe al uso de Si como soporte de las muestras para realizar el análisis.

## **4.2.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X**

### **4.2.2.1 P\_ónix\_C\_TT**

En el espectro general XPS del P\_ónix\_C\_TT mostrado en la Fig. 10, los picos más sobresalientes corresponden a la energía de enlace de C 1s (285.19 eV), Ca 2p (347.25 eV) y O 1s (531.19 eV). La presencia de estos elementos coincide con la información obtenida en EDS.

Los espectros presentados se ajustaron a la energía de enlace del C-C (284.77 [45]). Al deconvolucionar los picos en el espectro C 1s (Fig. 10b), se leen cuatro picos a 284.77 eV, 286.21 eV, 288.96 eV y 289.74 eV, los cuales corresponden a la energía de enlace de C-C, C-O, C=O y al CaCO<sub>3</sub>, respectivamente. El enlace C-C, que es el que se encuentra en mayor proporción, puede atribuirse al grafito del carbón incorporado, pero también puede considerarse contaminación, al igual que el C-O y C=O [11].

Por otro lado, al analizar el espectro XPS del Ca 2p (Fig. 10c), se observan dos picos posicionados en 347.14 eV y 350.68 eV asignados al Ca(OH)<sub>2</sub> [46] y CaCO<sub>3</sub> [47], respectivamente. La existencia de estos compuestos también se ve reflejada en el espectro del O 1s (Ver Fig. 10d); Ca(OH)<sub>2</sub> en 531.54 eV y CaCO<sub>3</sub> en 531.92 eV. En ambos espectros (Ca 2p y O 1s), el pico de Ca(OH)<sub>2</sub> es más grande en comparación con el CaCO<sub>3</sub>. Sin embargo, debido al análisis EDS, también es necesario considerar la posible existencia de MgO a 531.20 eV [48], lo que lo haría difícil separar su energía de enlace de la del Ca(OH)<sub>2</sub> (ver Tabla 2).

Al analizar los espectros XPS de Ca 2p y O 1s, no se encontró la contribución del CaO que se esperaba (341.10 eV para la banda del Ca [49] y 529.4 eV para la del oxígeno [48]) y que se supuso a partir de los resultados EDS (Sección 4.2.1). Dados estos resultados se puede concluir que no se ha obtenido CaO a partir de CaCO<sub>3</sub> de acuerdo a la ec. 5.



A pesar de haber realizado el tratamiento térmico a una temperatura mayor a los 900°C (temperatura a la cual se inicia la reacción de la ec. 5 [11]).

Es posible que el tiempo utilizado no haya sido adecuado para que ocurriera la transformación del CaCO<sub>3</sub> a CaO, lo que podría explicar la falta de presencia de CaO en los espectros XPS. Asimismo, hay que tener en cuenta que el CaO es altamente reactivo, por lo que también podría haberse producido una reacción con algún otro componente durante el proceso que impidió su detección en los análisis realizados; por lo que al entrar

en contacto con el aire después del tratamiento térmico, el CaO reaccionó con la humedad presente en el ambiente para producir Ca(OH)<sub>2</sub> [50]. Finalmente, en la Tabla 2 se listan los compuestos hallados en los espectros XPS.

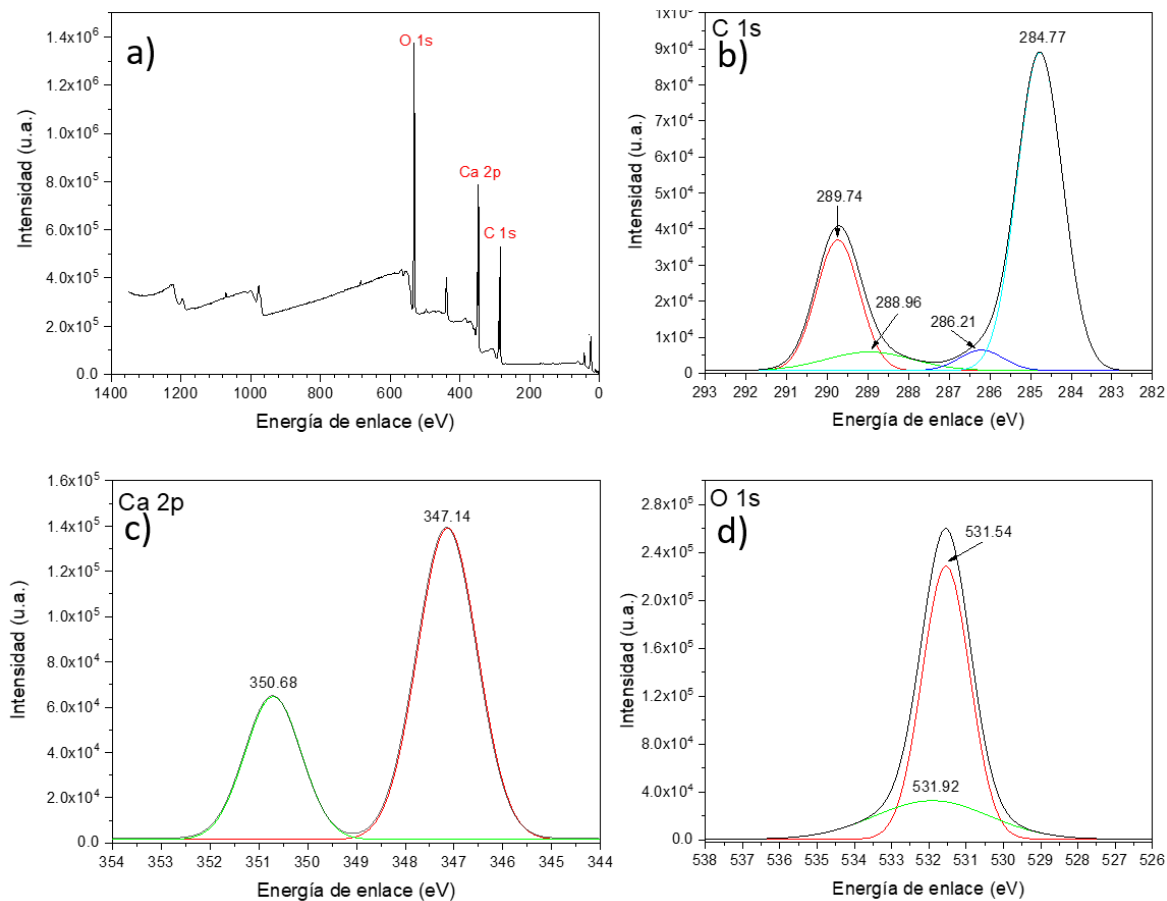


Figura 10. Espectros XPS de la muestra P\_ónix\_C\_TT, a) general, b) C1s, c) Ca 2p, d) O 1s.

Tabla 2. Compuestos presentes en la muestra P\_ónix\_C\_TT.

Elemento	Compuesto	Energía de enlace experimental (eV)	Energía de enlace reportada (eV)	Composición relativa (%)*	Ref.
C	C-C	284.77	284.80	64.07	[45]
C	C-O	286.21	286.00	3.98	[11]
C	C=O	288.96	289.00	7.11	[11]
C	CaCO <sub>3</sub>	289.74	289.80	24.83	[47]
Ca	Ca(OH) <sub>2</sub>	347.14	346.70	65.07	[46]
Ca	CaCO <sub>3</sub>	350.68	351.10	34.93	[47]
O	Ca(OH) <sub>2</sub>	531.54	531.20	74.68	[46]
O	MgO	531.54	531.20		[48]

O	CaCO <sub>3</sub>	531.92	531.70	25.32	[47]
---	-------------------	--------	--------	-------	------

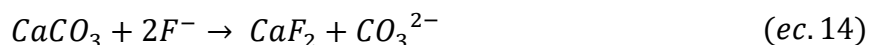
\*La composición relativa se calculó de acuerdo a cada elemento.

#### 4.2.2.2 P\_ónix\_TT-lit

En el espectro general (Fig. 11a) de la muestra P\_ónix\_TT-lit los picos más prominentes de nuevo corresponden a la energía de enlace de O 1s (531.20 eV), Ca 2p (347.20 eV) y C 1s (285.20 eV), sin embargo, en esta ocasión aparecen dos picos nuevos a 685.20 eV y 55.20 eV, que corresponden a F 1s y Li 1s, respectivamente.

En los espectros XPS de alta resolución de C 1s, Ca 2p y O 1s (Figs. b, c, f) es posible observar también los enlaces de C-C, C-O y C=O, además de CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> y MgO. Considerando que la muestra ya ha sido litiada, se plantea la posibilidad de que existan otros compuestos con Li y F: Li<sub>2</sub>O, LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y CaF<sub>2</sub>. No obstante, debido a que las energías características de ambos están muy próximas, no se lograron diferenciar claramente los picos correspondientes durante la deconvolución, tal como se muestra en la Tabla 3. A pesar de esto, la presencia de ambos elementos se confirmó en los espectros de alta resolución del litio y flúor. El espectro XPS del F 1s indica la formación de fluorita (CaF<sub>2</sub>) en 685.10 eV y de LiF en 687.23 eV. La formación de LiF sucede por la descomposición del electrolito LiPF<sub>6</sub>, y es uno de los principales componentes de la capa SEI [51].

No se ha reportado la formación de CaF<sub>2</sub> durante la litiación en los muy pocos trabajos relacionados al uso de CaO en baterías de ion litio (sólo 2); la razón es que en esos trabajos no se realizó análisis elemental posterior a la litiación del material. Sin embargo, es posible que este compuesto se origine a partir de la descomposición del electrolito 1M LiPF<sub>6</sub> en EC:DMC y la gran diferencia de electronegatividades entre el Ca (1.0) y el F (4.0) de lugar a este compuesto iónico [52]. El calcio de la CaF<sub>2</sub> proviene del CaCO<sub>3</sub> [53], como se muestra en la siguiente ecuación [54]:



Sin embargo, esta reacción podría suceder sólo de forma electroquímica, ya que la reacción química podría producir productos observables (como en este trabajo) sólo si hay una buena disociación electrolítica del CaCO<sub>3</sub> y de la sal de flúor LiPF<sub>6</sub>, como en el agua [55]. Por otro lado, la reacción podría ser irreversible, ya que la solubilidad del CaF<sub>2</sub> es 2 órdenes de magnitud menor que la del CaCO<sub>3</sub>, al menos en agua [56]. Se puede considerar que la generación de este material tiene un efecto negativo en el rendimiento de las baterías construidas, ya que el CaCO<sub>3</sub> participa en el proceso de litiación-delitiación [13].

En el espectro XPS del Ca 2p (Fig. 11c) no es posible observar la presencia de fluorita; esto se debe a que el pico de dicho compuesto (349.20 eV [57]) se encuentra muy próximo al del  $\text{CaCO}_3$  (351.10 eV) y no fue posible separarlos.

El espectro XPS del Li 1s también presenta LiF (55.62 eV), además de un pico en 55.26 eV que corresponde al  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Este último implicaría que la litiación y la formación de la SEI se realizaron de manera exitosa. Por otro lado, no se puede descartar la presencia de  $\text{Li}_2\text{O}$  (55.60 eV [58]) y LiOH (54.90 eV [58]) los cuales tienen una energía de enlace similar a la del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (55.26 eV), lo cual no permitió separar los picos. Debido a que las energías de enlace de los compuestos mencionados son muy similares entre sí, resulta difícil distinguir los picos correspondientes en el espectro del O 1s. En particular, los picos del  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ca(OH)}_2$  no pueden ser diferenciados de los de los otros compuestos mencionados (531.30 eV para el  $\text{Li}_2\text{O}$ , 531.30 eV para el LiOH y 531.5 eV para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [58]). Estos compuestos, incluyendo el LiF, son los principales constituyentes de la capa SEI formada durante el ciclado en las LIBs [59].

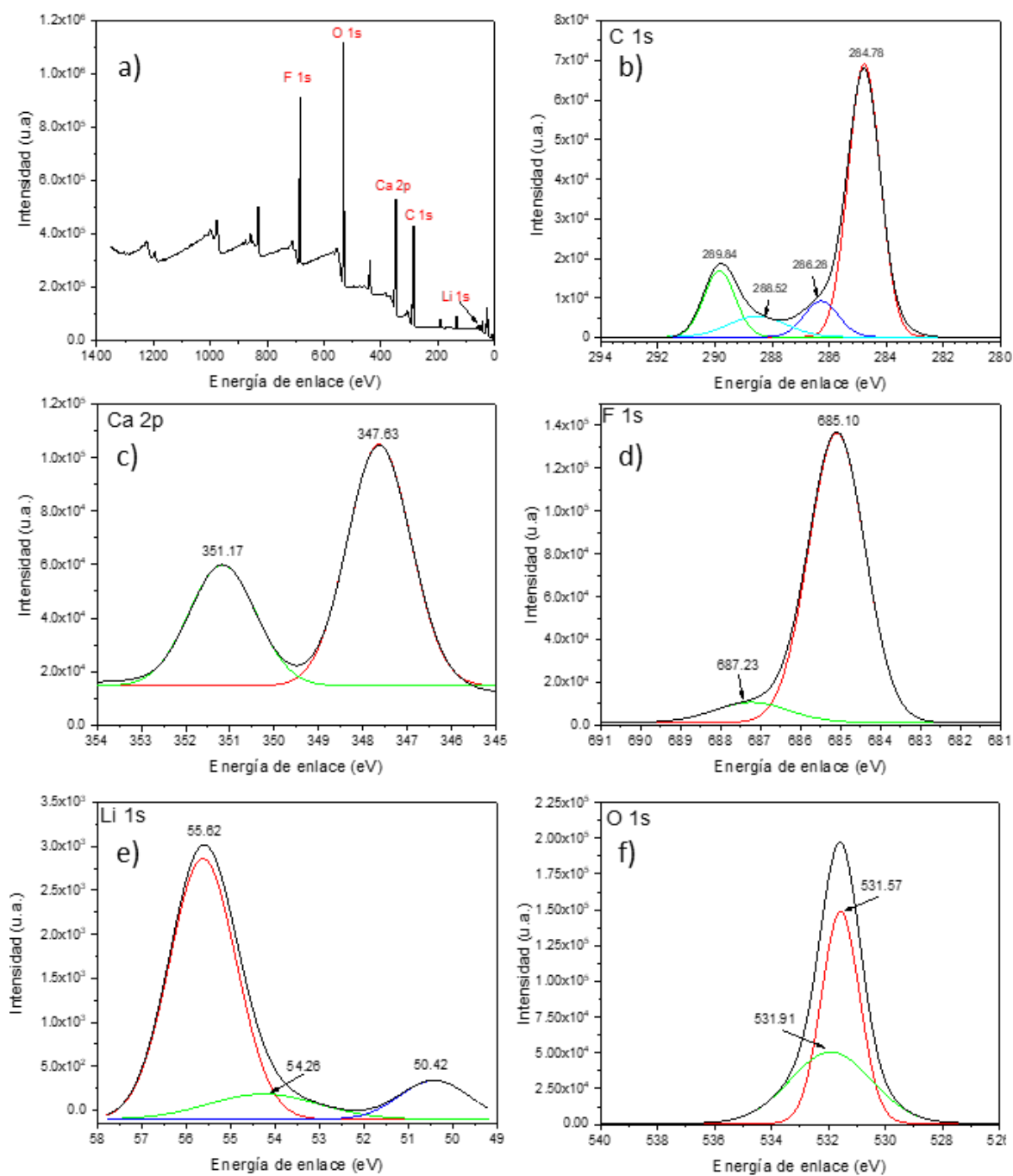


Figura 11. Espectros XPS de la muestra P\_ónix\_TT-lit. a) general, b) C 1s, c) Ca 2p, d) F 1s, e) Li 1s y f) O 1s.

Tabla 3. Compuestos presentes en la muestra P\_ónix\_TT-lit

Elemento	Compuesto	Energía de enlace experimental (eV)	Energía de enlace reportada (eV)	Composición relativa (%)*	Ref.
<b>C</b>	C-C	284.78	284.80	66.01	[45]
<b>C</b>	C-O	286.28	286.00	9.28	[11]
<b>C</b>	C=O	288.52	289	9.02	[11]
<b>C</b>	CaCO <sub>3</sub>	289.84	289.80	15.68	[47]
<b>C</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		289.80		[58]
<b>Ca</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>	347.63	346.70	65.51	[46]
<b>Ca</b>	CaCO <sub>3</sub>	351.17	351.10	34.49	[47]
<b>Ca</b>	CaF <sub>2</sub>		349.20		[57]
<b>F</b>	CaF <sub>2</sub>	685.10	684.90	91.55	[60]
<b>F</b>	LiF	687.23	685.90	8.45	[61]
<b>Li</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	54.26	55.12	13.80	[62]
<b>Li</b>	LiOH		54.90		[58]
<b>Li</b>	LiF	55.62	55.70	86.20	[63]
<b>Li</b>	Li <sub>2</sub> O		55.60		[51]
<b>O</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>		531.20		[46]
<b>O</b>	Li <sub>2</sub> O	531.57	531.30	58.10	[58]
<b>O</b>	LiOH		531.30		[58]
<b>O</b>	MgO		531.20		[48]
<b>O</b>	CaCO <sub>3</sub>	531.91	531.70	41.90	[47]
<b>O</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		531.50		[58]
<b>Mg</b>	MgO	50.42	50.25	100	[64]

\*La composición relativa se calculó de acuerdo a cada elemento.

La Tabla 3 muestra la presencia de flúor (del cual el LiF representa el 8.45% atómico). Con esta se puede asegurar que, a pesar de la dificultad de separar las señales de este compuesto de los otros compuestos de litio, la mayor parte del litio observado en la muestra (alrededor del 86%) se ha convertido en LiF.

Finalmente, el pico observado en el espectro del Li 1s a 50.42 eV corresponde al magnesio encontrado en EDS, en forma de MgO.

### 4.2.2.3 P\_ónix\_C\_TT-lit

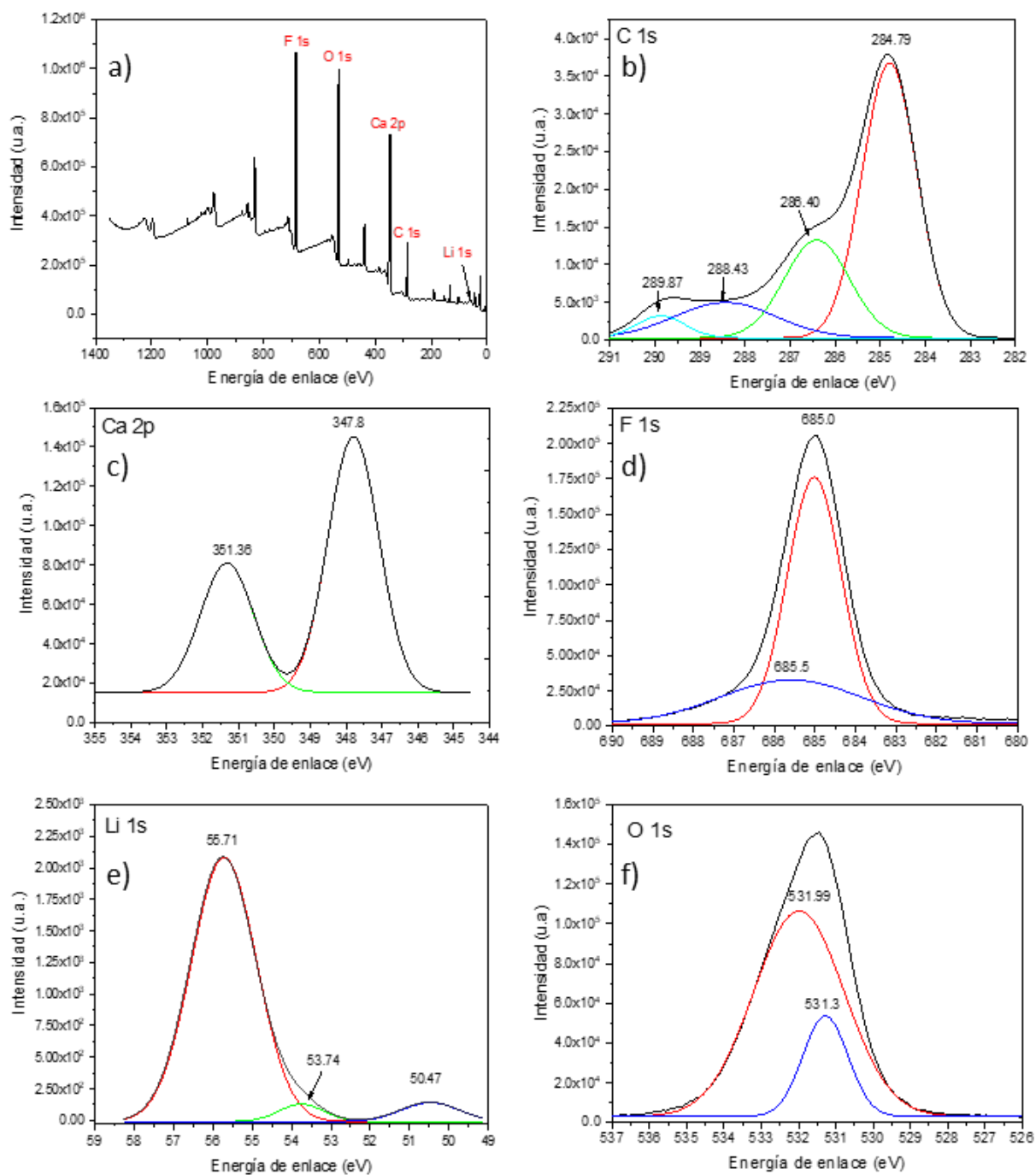


Figura 12. Espectros XPS de la muestra P\_ónix\_C\_TT-lit. a) general, b) C 1s, c) Ca 2p, d) F 1s, e) Li 1s y f) O 1s.

En la Fig. 12 se muestran los espectros XPS de los elementos C 1s, Ca 2p, F 1s, Li 1s y O 1s. Los resultados obtenidos son muy similares a la muestra anterior (P\_ónix\_TT-lit, ver Fig. 11). Al comparar los espectros de Li 1s en las muestras P\_ónix\_C\_TT-lit y P\_ónix\_TT-lit el porcentaje atómico del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es menor (4.12%) en la muestra con carbón incorporado.

Esto implica una mayor formación de LiF o de Li<sub>2</sub>O, el cual posee una energía de enlace muy similar a la del LiF (55.60 eV [58]).

Tabla 4. Compuestos presentes en la muestra P\_ónix\_C\_TT-lit.

Elemento	Compuesto	Energía de enlace experimental (eV)	Energía de enlace reportada (eV)	Composición relativa (%)*	Ref.
<b>C</b>	C-C	284.79	284.80	57.77	[45]
<b>C</b>	C-O	286.41	286.00	24.41	[11]
<b>C</b>	C=O	288.44	289.00	13.73	[11]
<b>C</b>	CaCO <sub>3</sub>	289.87	289.80	4.09	[47]
<b>C</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		289.80		[58]
<b>Ca</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>	347.78	346.70	66.12	[46]
<b>Ca</b>	CaCO <sub>3</sub>	351.36	351.10	33.88	[47]
<b>Ca</b>	CaF <sub>2</sub>		349.20		[57]
<b>F</b>	CaF <sub>2</sub>	685.01	684.90	68.26	[60]
<b>F</b>	LiF	686.50	685.90	31.74	[61]
<b>Li</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	53.75	55.12	9.88	[62]
<b>Li</b>	LiOH		54.90		[58]
<b>Li</b>	LiF	55.71	55.70	90.12	[63]
<b>Li</b>	Li <sub>2</sub> O		55.60		[58]
<b>O</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>	531.99	531.20	80.44	[46]
<b>O</b>	Li <sub>2</sub> O		531.30		[58]
<b>O</b>	LiOH		531.30		[58]
<b>O</b>	MgO		531.20		[48]
<b>O</b>	CaCO <sub>3</sub>	531.28	531.70	19.56	[47]
<b>O</b>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		531.5		[48]
<b>Mg</b>	MgO	50.47	50.25	100	[64]

\*La composición relativa se calculó de acuerdo a cada elemento.

Al comparar la composición relativa Ca(OH)<sub>2</sub> y CaCO<sub>3</sub> de cada una de las muestras (P\_ónix\_C\_TT, P\_ónix\_TT-lit y P\_ónix\_C\_TT-lit) es muy evidente que las cantidades

correspondientes a  $\text{Ca(OH)}_2$  son mayores que las de  $\text{CaCO}_3$ . Esto podría explicarse por la posibilidad de que una proporción mayor del carbonato de calcio presente en el Polvo\_ónix se haya transformado en  $\text{CaO}$  y, posteriormente, en  $\text{Ca(OH)}_2$ , en lugar de permanecer como  $\text{CaCO}_3$ .

### **4.2.3 Difracción de rayos X**

Trabajos previos han demostrado que el  $\text{CaCO}_3$  es un material polimorfo; con la finalidad de identificar qué fases conforman las muestras, estas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, adicionalmente se determinó de manera aproximada la composición de las muestras.

A los resultados obtenidos para las muestras P\_ónix\_TT, P\_ónix\_TT-lit, P\_ónix\_C\_TT y P\_ónix\_C\_TT-lit, se les realizó refinamiento Rietveld (mediante el software Profex), analizando las fases más abundantes y obviando las trazas. Si bien los resultados obtenidos por este método no son totalmente confiables y más si se consideran materiales amorfos, sí es posible determinar de manera cualitativa, la abundancia de cada una de las fases más abundantes.

#### **4.2.3.1 Polvo\_ónix**

En la Fig. 13 se muestra el difractograma de la muestra de Polvo\_ónix, la cual se compone de  $\text{CaCO}_3$  en la fase calcita casi en su totalidad y coincide con lo reportado en trabajos previos [65]. Estos resultados confirman la presencia del  $\text{CaCO}_3$  mencionado en la sección anterior y en el apartado del análisis EDS (Sección 4.2.1).

En la Fig. 13, los picos apreciables a simple vista en el patrón de difracción corresponden a la calcita, sin embargo, dado que este material se utilizó tal y como se encuentra en la naturaleza, es de esperarse que haya impurezas en él. Por ello, se realizó un acercamiento para encontrar picos a bajas intensidades. Se localizaron picos que demuestran la existencia de otras fases mucho menos abundantes:  $\text{CaCO}_3$  fase vaterita y aragonita, además  $\text{Ca(OH)}_2$  en fase portlandita y yeso [66]–[69]. Este último también comprueba lo supuesto en el apartado de EDS correspondiente al azufre.

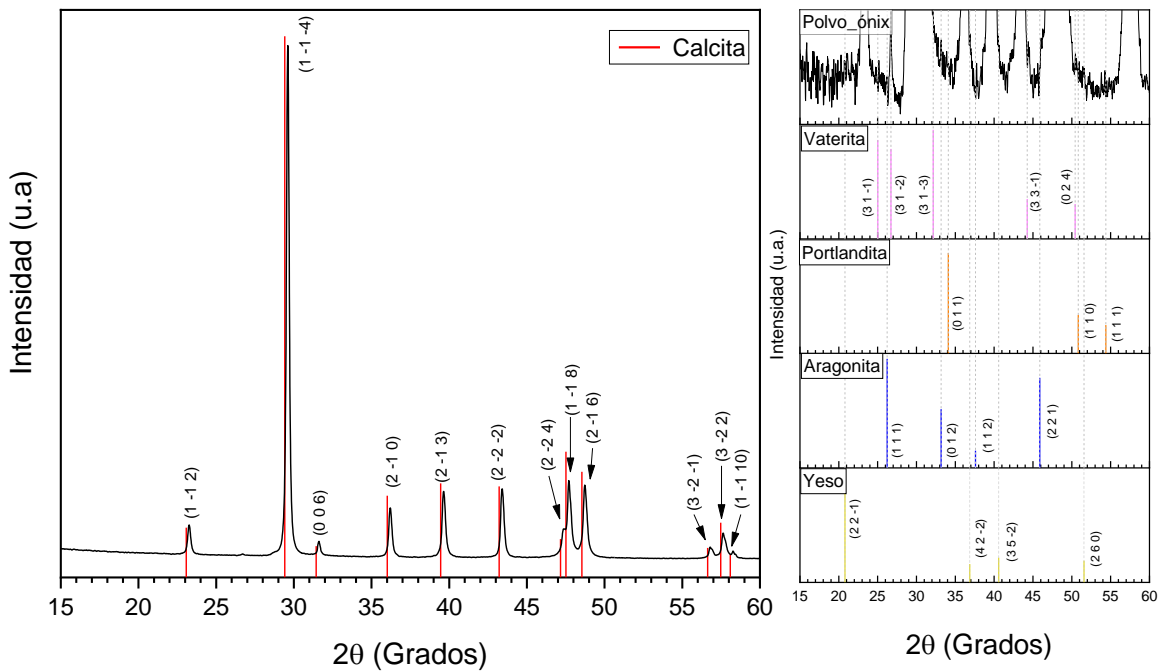


Figura 13. Patrón de difracción de la muestra Polvo\_ónix. La figura a la derecha muestra los pequeños picos que indican la presencia de trazas de diferentes fases de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ca(OH)}_2$ .

#### 4.2.3.2 P\_ónix\_TT

En esta muestra la calcita se ha convertido parcialmente en otras fases del  $\text{CaCO}_3$  (Tabla 5). Como se mencionó anteriormente, es posible que el tiempo al que se sometieron las muestras al tratamiento térmico no haya sido suficiente para que toda la calcita se convirtiera en  $\text{CaO}$ , sin embargo, el tratamiento térmico contribuyó a la formación de otras estructuras de  $\text{CaCO}_3$ , siendo ahora la vaterita la fase más abundante, seguida por la calcita y la aragonita. La otra parte de  $\text{CaO}$  resultante se hidrató rápidamente, dando lugar al hidróxido de calcio fase portlandita, que es el principal componente de esta muestra. La única traza que se mantiene como tal es la del yeso [69].

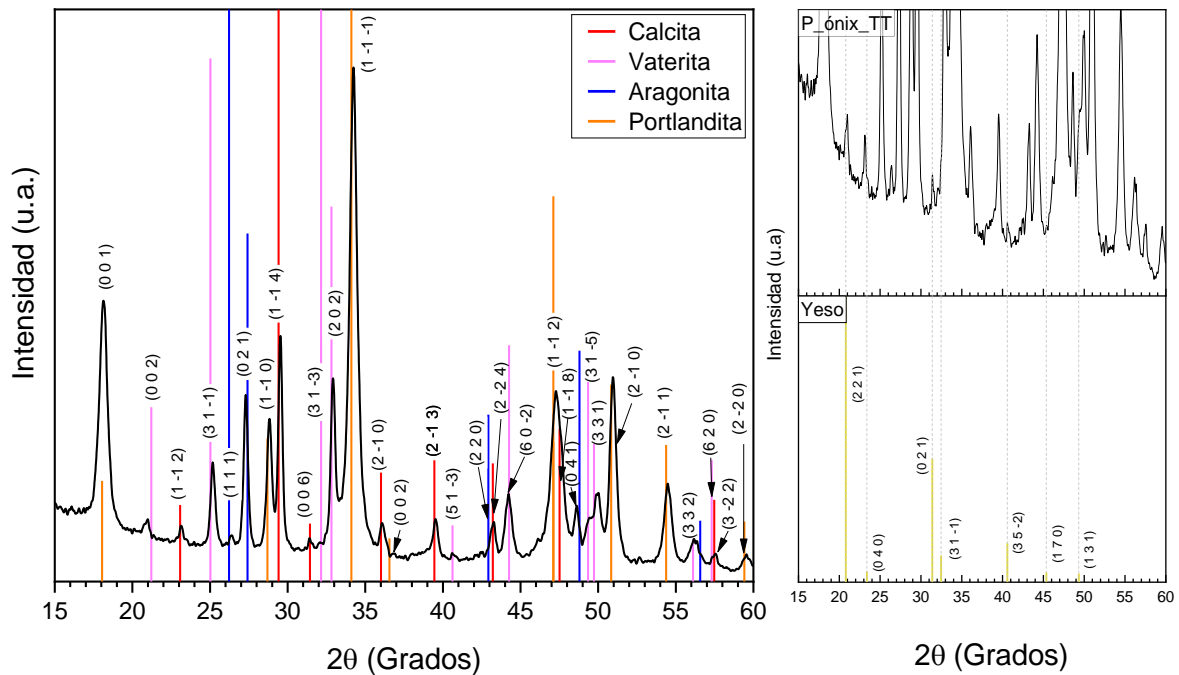


Figura 14. Patrón DRX de la muestra P\_ónix\_TT. El acercamiento muestra los pequeños picos que indican la presencia de trazas de diferentes compuestos.

Tabla 5. Fases presentes en la muestra P\_ónix\_TT, obtenidas mediante refinamiento Rietveld.

Compuesto	Porcentaje de fase	Ref.	
Vaterita	CaCO <sub>3</sub>	33.8 ± 0.24	[67]
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	13.35 ± 0.20	[65]
Aragonita	CaCO <sub>3</sub>	1.56 ± 0.19	[68]
Portlandita	Ca(OH) <sub>2</sub>	51.29 ± 0.28	[66]

La presencia mayoritaria de CaOH<sub>2</sub> en las muestras coincide con los resultados obtenidos en este apartado.

#### 4.2.3.3 P\_ónix\_TT-lit

Una vez que la muestra P\_ónix\_TT se ha litiado, en el patrón DRX mostrado en la Fig. 15 sólo es posible observar a la portlandita y fluorita. Es posible que haya ocurrido una amorfización del material o una reducción significativa del tamaño de cristal, ya que la presencia de carbonato de calcio fue detectada en el análisis XPS. Dadas las composiciones obtenidas por refinamiento Rietveld mostradas en la Tabla 6, también se puede concluir

que la tasa de corriente del proceso de litiación del  $\text{CaCO}_3$  es superior a la del  $\text{Ca(OH)}_2$ , por lo que la proporción de este último aumenta drásticamente a la hora de litiar la muestra.

El resto de  $\text{CaCO}_3$  reaccionó con el electrolito 1 M  $\text{LiPF}_6$  en EC:DMC, dando lugar a la formación de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). Esto coincide con los resultados mostrados en los espectros XPS para la misma muestra (Sección 4.2.2.2). Parte del carbonato de calcio permanece en forma de trazas de calcita y aragonita.

Además, es posible observar una pequeña cantidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [70], lo que evidencia la litiación de la muestra. Sin embargo, no se encontraron picos que coincidieran con los patrones de difracción del  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{LiOH}$ , revelando que estos se encuentran de manera amorfa en la muestra.

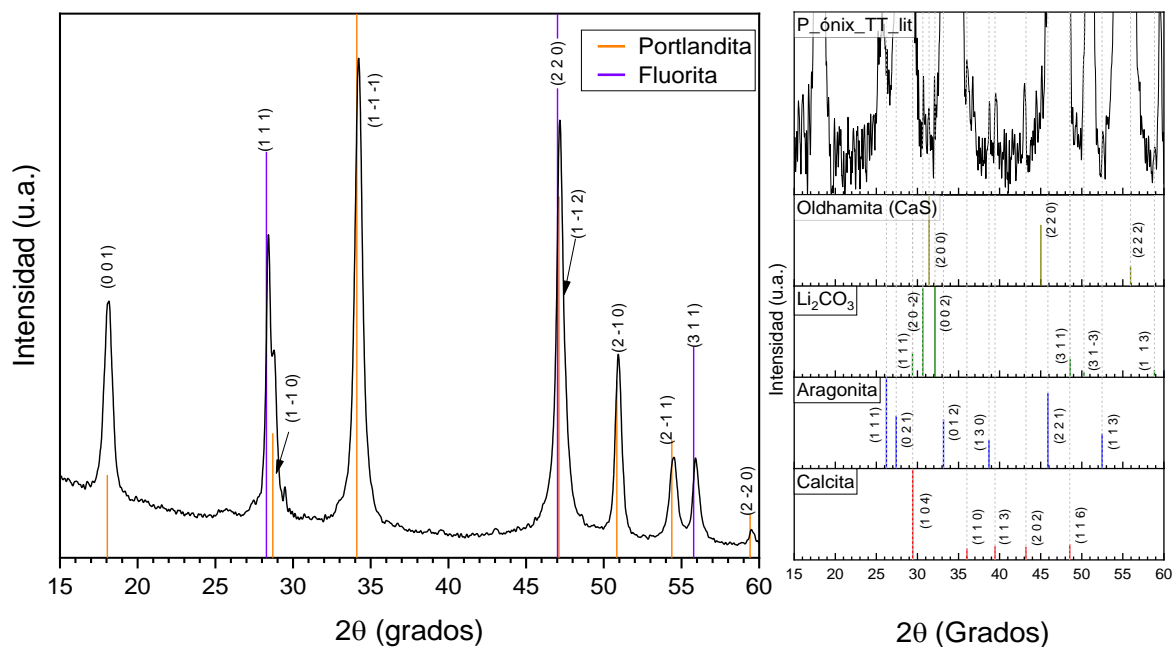


Figura 15. Patrón DRX de la muestra P\_ónix\_TT-lit. El acercamiento muestra los pequeños picos que indican la presencia de trazas de diferentes compuestos.

También es posible observar trazas de  $\text{CaS}$  en la forma de oldhamita [71]. Esto se debe a la presencia de azufre en la muestra; resultado que coincide con lo reportado con los espectros EDS.

Tabla 6. Fases presentes en la muestra P\_ónix\_TT-lit, obtenidas mediante refinamiento Rietveld.

Compuesto	Porcentaje de fase	Ref.
<b>Portlandita</b> $\text{Ca(OH)}_2$	$60.53 \pm 0.52$	[66]
<b>Fluorita</b> $\text{CaF}_2$	$39.47 \pm 0.52$	[72]

#### 4.2.3.4 P\_ónix\_C\_TT

En la muestra P\_ónix\_TT, el porcentaje de portlandita es notablemente mayor (~74.6 %), de acuerdo al análisis Rietveld (ver Tabla 7). La presencia mayoritaria de la fase portlandita se debe posiblemente a que la incorporación de carbón en la muestra se llevó a cabo mediante síntesis hidrotermal; por lo que además de añadir H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y sacarosa, también se agregó agua. Además, los granos presentes en esta muestra son más pequeños que en la muestra P\_ónix\_TT (sección 4.1.1), lo que puede haber contribuido a la mayor producción de CaO durante el tratamiento térmico. Como resultado, se habría obtenido un porcentaje más alto de hidróxido de calcio.

Por otro lado, es importante observar la formación de CaS (~15.1%) en la forma de oldhamita en la superficie del material [71]. Esto se debe al uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el proceso de incorporación de carbón de acuerdo a las ecuaciones 15 y 16 [73], [74]:

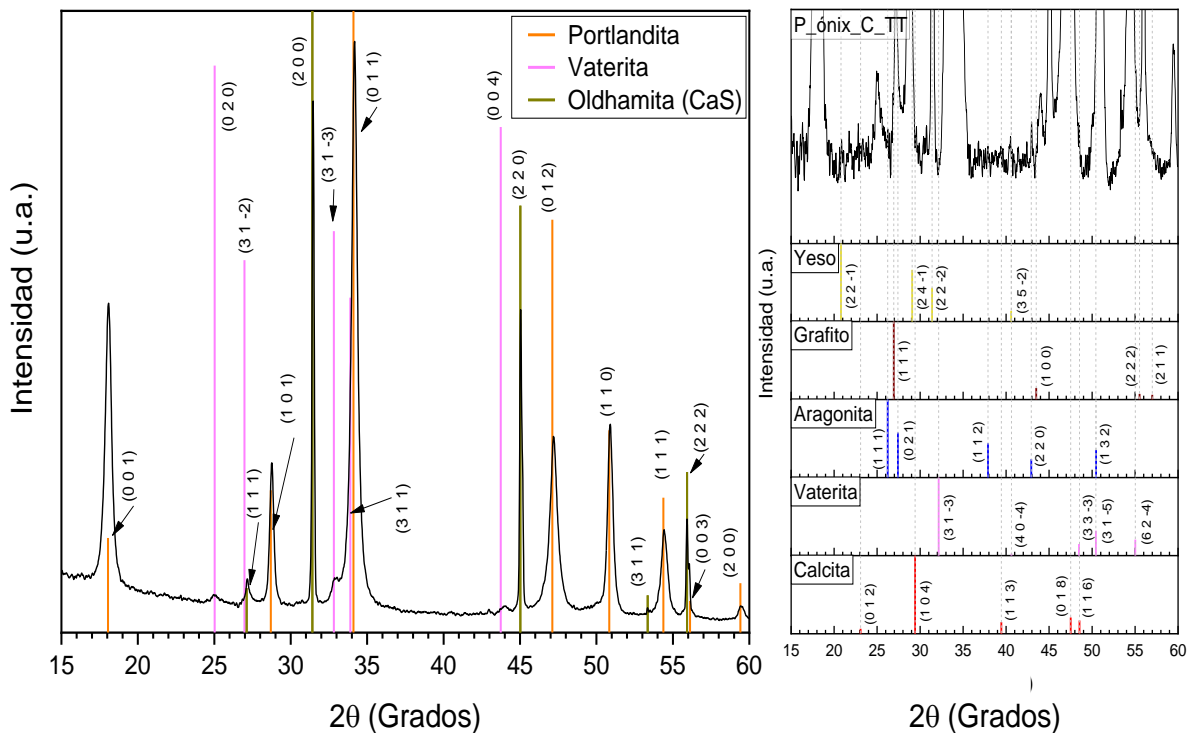
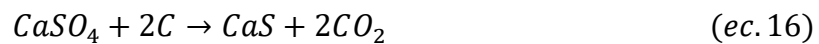
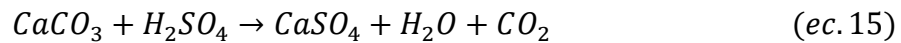


Figura 16. Patrón DRX de la muestra P\_ónix\_C\_TT. El acercamiento muestra los pequeños picos que indican la presencia de trazas de diferentes compuestos.

Se identificaron también trazas de aragonita, calcita, yeso y grafito [75]. Este último compuesto indica que la incorporación de carbón se llevó a cabo de manera exitosa.

Tabla 7. Fases presentes en la muestra P\_ónix\_C\_TT, obtenidas mediante refinamiento Rietveld.

Compuesto	Porcentaje de fase	Ref.	
Vaterita	CaCO <sub>3</sub>	8.02 ± 0.57	[67]
Calcita	CaCO <sub>3</sub>	2.22 ± 0.41	[65]
Portlandita	Ca(OH) <sub>2</sub>	74.63 ± 0.62	[66]
Oldhamita	CaS	15.12 ± 0.24	[71]

#### 4.2.3.5 P\_ónix\_C\_TT-lit

Al litiar la muestra P\_ónix\_C\_TT, el patrón de difracción en la Fig. 17 muestra que 11.89% pertenece a la fase calcita (ver Tabla 8). La portlandita reacciona parcialmente con el LiPF<sub>6</sub> para formar CaF<sub>2</sub> en una proporción muy significativa (ver tabla 8). También se observa una cantidad importante de CaS (12.36 %) similar a la muestra anterior. Ya que este porcentaje permanece casi constante, es probable que este material sea inactivo electroquímicamente.

Existen trazas de las otras fases del carbonato de calcio (aragonita y vaterita) y yeso. Nuevamente el grafito está presente y el carbonato de litio es indicador de la litiación.

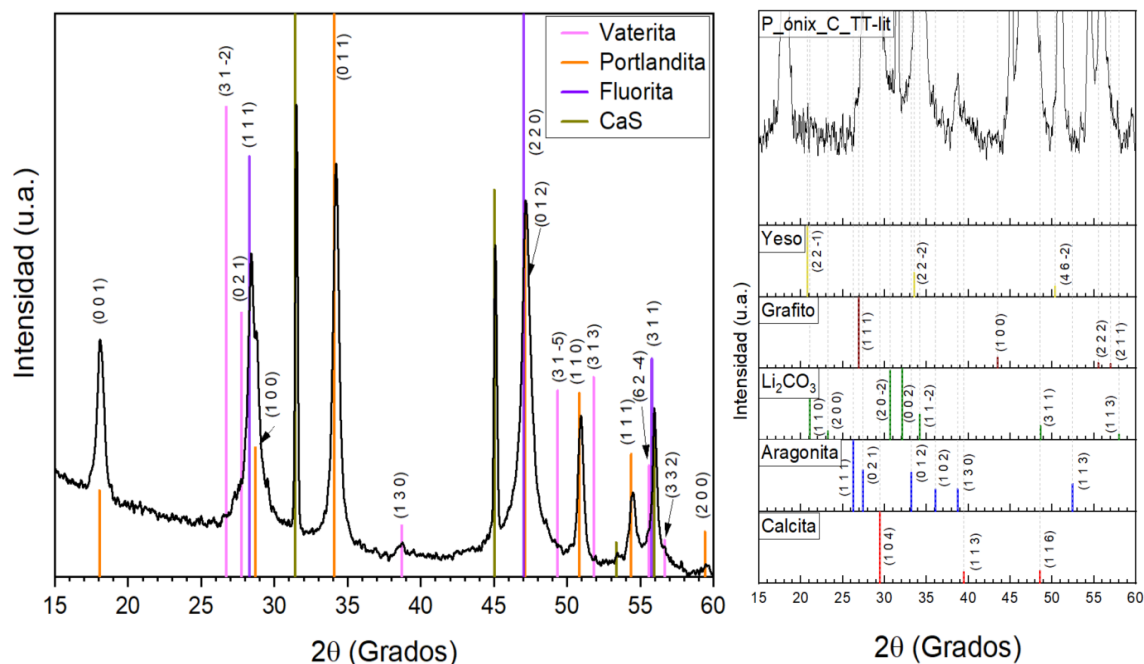


Figura 17. Patrón DRX de la muestra P\_ónix\_C\_TT-lit. El acercamiento muestra los pequeños picos que indican la presencia de trazas de diferentes compuestos.

Tabla 8. Fases presentes en la muestra P\_ónix\_C\_TT-lit, obtenidas mediante refinamiento Rietveld.

Compuesto		Porcentaje de fase	Ref.
<b>Calcita</b>	CaCO <sub>3</sub>	11.89 ± 0.70	[65]
<b>Portlandita</b>	Ca(OH) <sub>2</sub>	33.13 ± 29	[66]
<b>Oldhamita</b>	CaS	12.36 ± 0.18	[71]
<b>Fluorita</b>	CaF <sub>2</sub>	42.62 ± 0.66	[72]

En la muestra P\_ónix\_C\_TT la presencia de la portlandita es del 60.53% y después de litiarse es de únicamente del 33.13%. A diferencia de la muestra sin incorporación de C, en esta muestra se favorece la litiación del hidróxido de calcio, probablemente debido la incorporación de carbón en los granos.

Los análisis realizados permiten concluir que el LiF, LiOH y Li<sub>2</sub>O son materiales amorfos, debido a que no fue posible evaluar sus contribuciones mediante DRX. Sin embargo, su formación como parte de la capa SEI fue demostrada mediante XPS. La fluorita y oldhamita también podrían ser parte del SEI, sin embargo, su formación influye de manera negativa en el desempeño de las baterías, ya que el calcio del CaCO<sub>3</sub> y el Ca(OH)<sub>2</sub>, en lugar de contribuir al almacenamiento de carga, dan lugar a la fluorita y oldhamita: reduciendo así la capacidad de almacenamiento de la batería.

### 4.3 Caracterización electroquímica

La preparación de los electrodos de Cu\_P\_ónix\_TT y Cu\_P\_ónix\_C\_TT y su ensamble en las medias celdas fueron realizados tal y como se indica en la sección 3.2 y 3.3 de la metodología.

#### 4.3.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en un intervalo de 500 mHz a 500 kHz. Los espectros obtenidos se ajustaron a un circuito equivalente mediante el software EC-Lab de Biologic Science Instruments. El circuito equivalente permite modelar los procesos químicos y físicos que ocurren en la batería [76].

En la Fig. 18 a-b se presentan los espectros EIS para las muestras sin carbón incorporado (P\_ónix\_TT) y con C incorporado (P\_ónix\_C\_TT), litiadas una vez (descarga) y después de 30 ciclos de litiación/delitiación. Los procesos de litiación/delitiación se llevaron a cabo a C/2 (30 minutos para cada proceso de carga y descarga).

Los ajustes de los espectros EIS de ambas muestras sin litiar se llevaron a cabo con un circuito equivalente compuesto por una resistencia serial (R<sub>s</sub>) y dos circuitos equivalentes

RQ en serie (Fig. 18c). En las muestras litiadas por primera vez y después de 30 ciclos, el circuito equivalente constó de una  $R_s$  y tres circuitos RQ en serie (Fig. 18d).

Para ello se utilizaron elementos de fase constante (Q), ya que la impedancia obtenida en las mediciones suele diferir de la respuesta ideal que ofrecen los capacitores comunes (C). La desviación de esta idealidad puede representarse con el factor de idealidad  $\alpha$ , y su impedancia puede expresarse como [77]:

$$Z_Q(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (ec. 17)$$

La  $R_s$  puede ser atribuida a las conexiones (cables y otros elementos metálicos de la celda). Con cada circuito RQ se puede calcular una constante de tiempo  $\tau$  (CR), que permite dilucidar la velocidad con la que ocurren los diferentes procesos en la batería. Por lo tanto, al tener tres circuitos RQ, es posible calcular tres  $\tau$ . En las baterías recién ensambladas, etiquetadas como **Nuevas**, sólo se obtuvieron dos  $\tau$  ya que el circuito constó de 2 circuitos RQ. Las  $\tau$  calculadas en estos circuitos equivalentes corresponden a la formación de la capa SEI ( $\tau_{SEI}$ ), la conducción iónica a través del electrolito ( $\tau_{elec}$ ) y la impedancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga entre el electrolito y el material activo ( $\tau_{TC}$ ) [78]. El proceso más lento (constante de tiempo mayor) corresponde a la transferencia de carga.

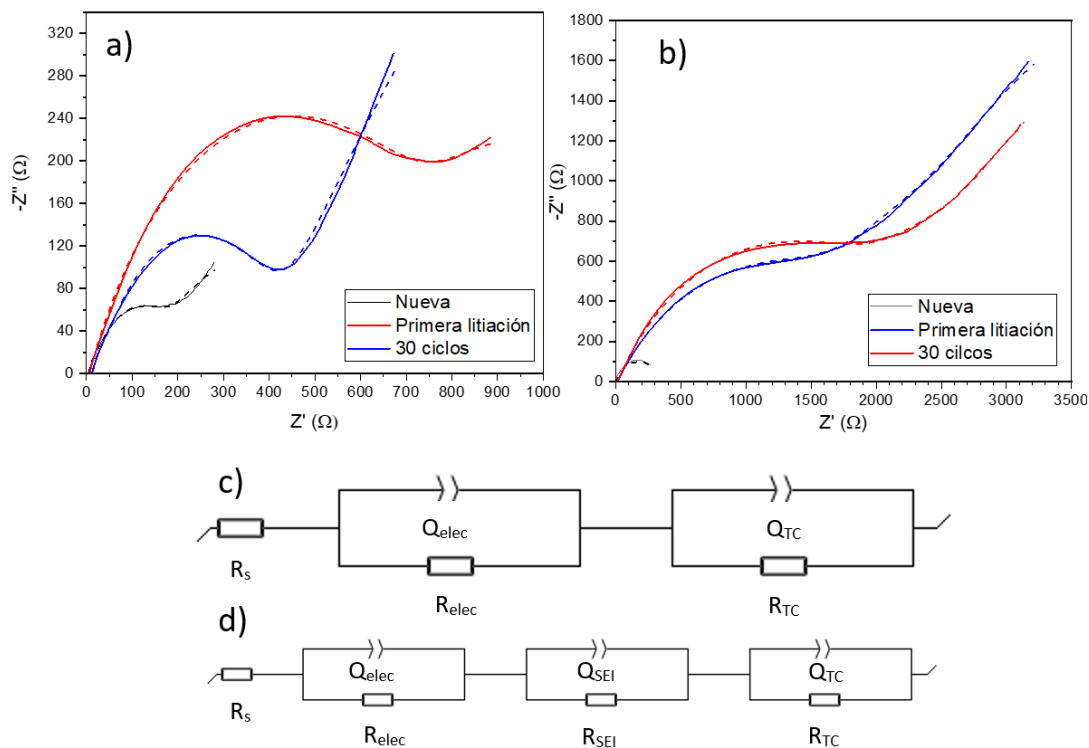


Figura 18. Diagrama de Nyquist para las muestras a) Cu\_P\_ónix\_TT y b) Cu\_P\_ónix\_C\_TT nuevas, litiadas y después de 30 ciclos. Las líneas punteadas muestran el ajuste obtenido mediante circuitos equivalentes. c) Circuito equivalente utilizado en dichos ajustes de las muestras Nuevas y d) circuito equivalente para las muestras litiadas y después de 30 ciclos de litación/delitación.

En la Tabla 9 se resumen los valores obtenidos en los circuitos equivalentes para ambos compuestos. Como es de esperarse, en las muestras Nuevas no se ha formado la capa SEI y sólo están presentes los semicírculos correspondientes al electrolito y a la transferencia de carga entre el electrolito y el interior del grano. Las constantes de tiempo son menores para la muestra con carbón incorporado, lo que indica que ambos procesos ocurren más rápidamente. En las muestras litiadas la resistencia relacionada con la capa SEI tiende a incrementarse conforme aumenta el número de ciclos de carga/descarga de la celda. Las resistencias son notablemente mayores en las muestras con carbón incorporado, lo que podría indicar que el carbón no aumenta la conductividad del material tal como era de esperarse en un principio. Sin embargo, las constantes de tiempo relacionadas con la transferencia de carga son menores en las muestras con carbón incorporado.

Tabla 9. Valores de los elementos del circuito con el que se ajustaron los espectros de impedancia para las muestras Cu\_P\_ónix\_TT y Cu\_P\_ónix\_C\_TT; nuevas, litiadas y cicladas 30 veces.

	Cu_P_ónix_TT			Cu_P_ónix_C_TT		
	Nueva	Primera litiación	Ciclada	Nueva	Primera litiación	Ciclada
$R_s (\Omega)$	2.102	6.247	13.06	1.713	13.32	11.85
$Q_{elec} (F \cdot s^{a-1})$	2.01E-04	4.8E-05	2.1E-06	6.1E-05	1.1E-05	1.4E-05
$\alpha_{elec}$	0.58	0.65	0.89	0.73	0.63	0.59
$R_{elec} (\Omega)$	249	841	17.05	220	2370	2112
$Q_{SEI} (F \cdot s^{a-1})$	-	2.58E-03	1.35E-05	-	1.14E-04	9.3E-05
$\alpha_{SEI}$	-	1	0.71	-	1	0.94
$R_{SEI} (\Omega)$	-	54.02	383.2	-	447.5	627.6
$Q_{TC} (F \cdot s^{a-1})$	1.63E-03	1.2E-03	8.5E-04	7.6E-04	1.5E-04	1.18E-04
$\alpha_{TC}$	1	1	0.60	0.52	1	1
$R_{TC} (\Omega)$	169	281.1	2451	160	2972	3359
$C_{elec} (F)$	2.30E-05	8.1E-06	5.5E-07	1.3E-05	1.3E-06	1.2E-06
$C_{SEI} (F)$	-	2.6E-03	1.5E-06	-	1.1E-04	7.9E-05
$C_{TC} (F)$	1.64E-03	2.6E-03	1.4E-03	1.1E-04	1.5E-04	1.2E-04
$\tau_{elec} (s)$	5.72E-03	6.84E-03	9.38E-06	2.87E-03	3.00E-03	2.51E-03
$\tau_{SEI} (s)$	-	0.139	5.71E-04	-	0.051	0.049
$\tau_{TC} (s)$	0.277	0.725	3.4314	0.019	0.458	0.396

### 4.3.2 Ciclado galvanostático de baterías

El ciclado galvanostático de las baterías que contenían los electrodos Cu\_P\_ónix\_TT y Cu\_P\_ónix\_C\_TT se llevó a cabo a dos tasas de corriente: C/2 y 5C, durante 30 ciclos.

#### 4.3.2.1 Media velocidad (C/2)

En la Fig. 19 a) se presentan las curvas de Capacidad específica vs Número de ciclo para la muestra sin carbón incorporado (Cu\_P\_ónix\_TT). Es posible observar que la capacidad específica inicial para este ánodo es de  $\sim 315$  mAh/g y se mantiene por 4 ciclos. A partir del quinto ciclo, la capacidad decrece a  $\sim 220$  mAh/g y continúa disminuyendo a lo largo del ciclado hasta llegar a  $\sim 54$  mAh/g. Como se puede observar después de los primeros cuatro ciclos, la pérdida de capacidad incrementa a largo del ciclado.

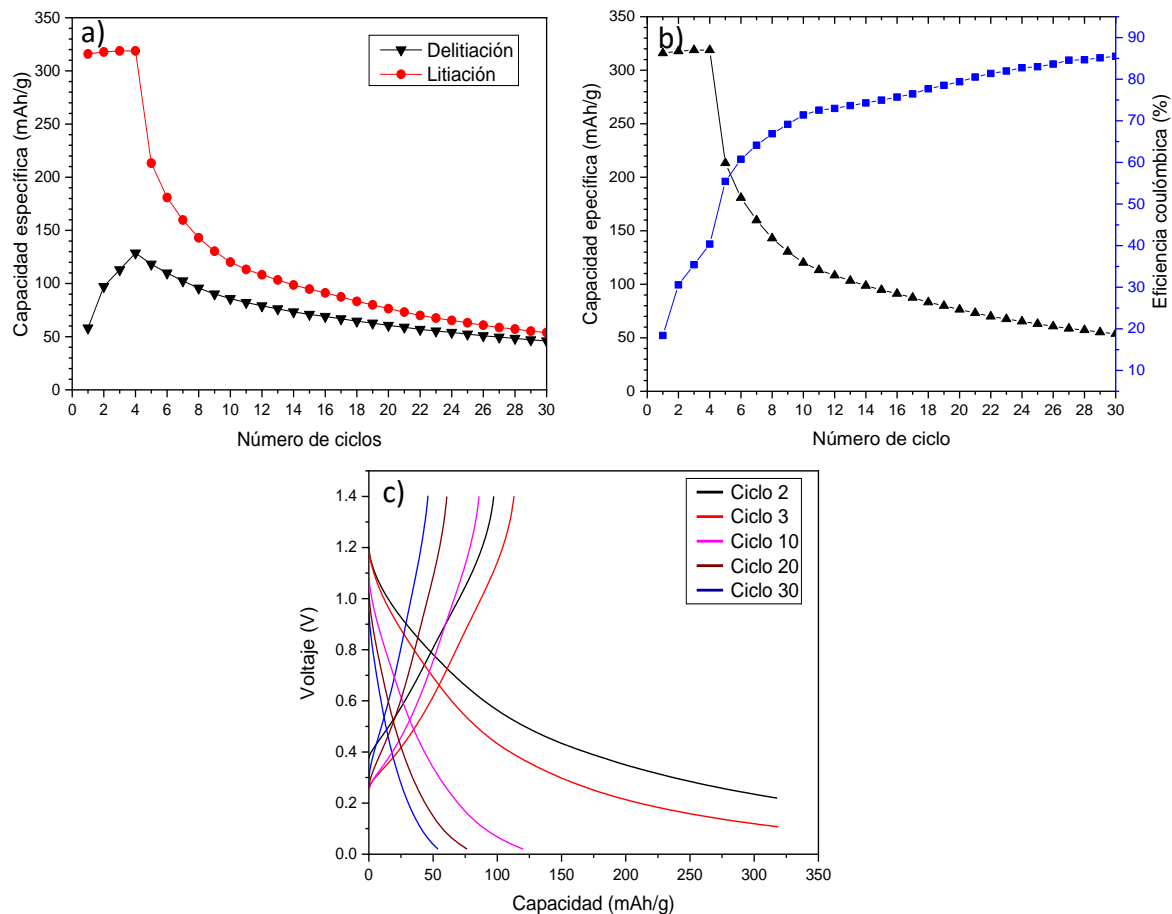


Figura 19. Ciclado galvanostático de la muestra Cu<sub>2</sub>P\_ónix\_TT a C/2 respecto al número de ciclo a) Capacidad de litación y delitación, b) capacidad específica y eficiencia coulombica, c) curvas de carga/descarga.

Por otro lado, la eficiencia coulombica (Fig. 19 b) es de un ~20% en el primer ciclo y aumenta gradualmente hasta llegar al 85%. En el caso de las curvas de voltaje vs capacidad (Fig.19 c), es posible observar que en el proceso de litación (curvas de pendiente negativa) durante los primeros ciclos (hasta el ciclo 3) no se alcanza el límite inferior de voltaje (0.02 V), lo que indica que la capacidad no se ve limitada por el voltaje asignado. Lo que limita la capacidad es el tiempo asignado, tomando en cuenta que la corriente aplicada es para alcanzar la capacidad nominal en 2h (C/2). Esto nos ayuda a entender por qué la eficiencia coulombica es baja en estos ciclos: la batería requiere de ciclos de precondicionamiento, y en este tiempo parte de la corriente se utiliza para procesos no relacionados con el almacenamiento de carga. En estas curvas tampoco se observa almacenamiento de carga a un potencial definido, ya que no se distinguen plateaus, por lo que el tipo de almacenamiento parece pseudocapacitivo [79].

En la Fig. 20 a) se presenta la curva de Capacidad específica vs Número de ciclo de la muestra Cu\_P\_ónix\_C\_TT. En ella, es posible observar que el proceso de litación fue limitado por el tiempo (120 minutos), en el primer ciclo la capacidad alcanzada es de 218 mAh/g y se mantiene constante durante los primeros 17 ciclos. Después de estos ciclos la capacidad comienza a descender hasta llegar a ~95 mAh/g, una pérdida de capacidad del ~56% desde el primer ciclo hasta el 30. En lo que respecta a la eficiencia coulombica, la litación inicia con una eficiencia del ~10% y va incrementando hasta tener un máximo del ~72%.

En las curvas de carga/descarga de la Fig. 20 c), los ciclos 2, 3 y 10 muestran que la batería se delitió muy poco. En los primeros ciclos de carga/descarga ocurren reacciones irreversibles que se relacionan con la baja eficiencia coulombica; una vez que se logra que la batería se estabilice, se puede apreciar que la diferencia de capacidad entre el fin de la litación y la delitiación de un mismo ciclo disminuye, lo que indica que comienza a haber una inserción/extracción de iones de litio, aunque los valores son menores en comparación con los de la muestra sin carbón incorporado.

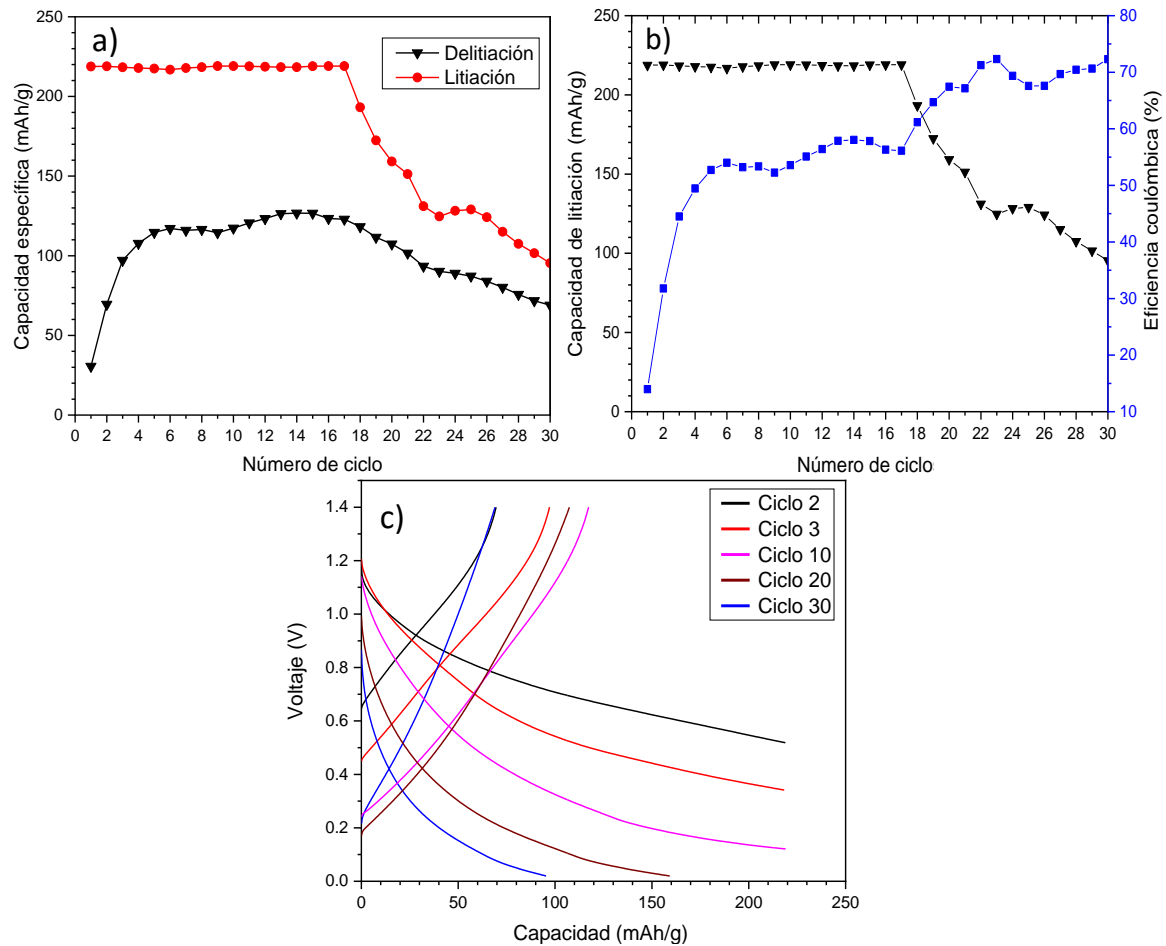


Figura 20. Ciclado galvanostático de la muestra Cu<sub>2</sub>P\_ónix\_C\_TT a C/2 respecto al número de ciclo a) Capacidad de litación y delitación, b) capacidad específica y eficiencia coulombica, c) curvas de carga/descarga.

#### 4.3.2.2 Alta velocidad (5C)

A continuación, se presentan los resultados correspondientes a la carga/descarga de las muestras Cu<sub>2</sub>P\_ónix\_TT y Cu<sub>2</sub>P\_ónix\_C\_TT a 5C. Como se puede observar, las muestras tienen un mejor desempeño al ser sometidas a una mayor velocidad de carga.

En la Fig. 21 a) se presentan las curvas de Capacidad específica vs Número de ciclo de la muestra sin carbón incorporado (Cu<sub>2</sub>P\_ónix\_TT). La muestra presenta una capacidad de litación inicial de 315 mAh/g y se mantiene con esa capacidad un ciclo más, para después disminuir hasta alcanzar ~256 mAh/g, atribuido a la formación de la capa SEI. Después de 30 ciclos de litación/delitación se observa una pérdida de capacidad irreversible de otros 10 mAh/g, lo que indica una buena ciclabilidad. La eficiencia coulombica también es mejor que en la muestra ciclada a C/2, ya que alcanza valores de hasta 97.5%.

Las curvas de carga/descarga (Fig. 21 c) demuestran que la eficiencia coulombica mejora de manera considerable a partir del ciclo 3, indicando que a velocidades mayores el preacondicionamiento necesario ocurre en menos ciclos y el voltaje mínimo también se alcanza más rápidamente. Tampoco se observan plateaus, por lo que puede concluirse que el tipo de almacenamiento también parece pseudocapacitivo.

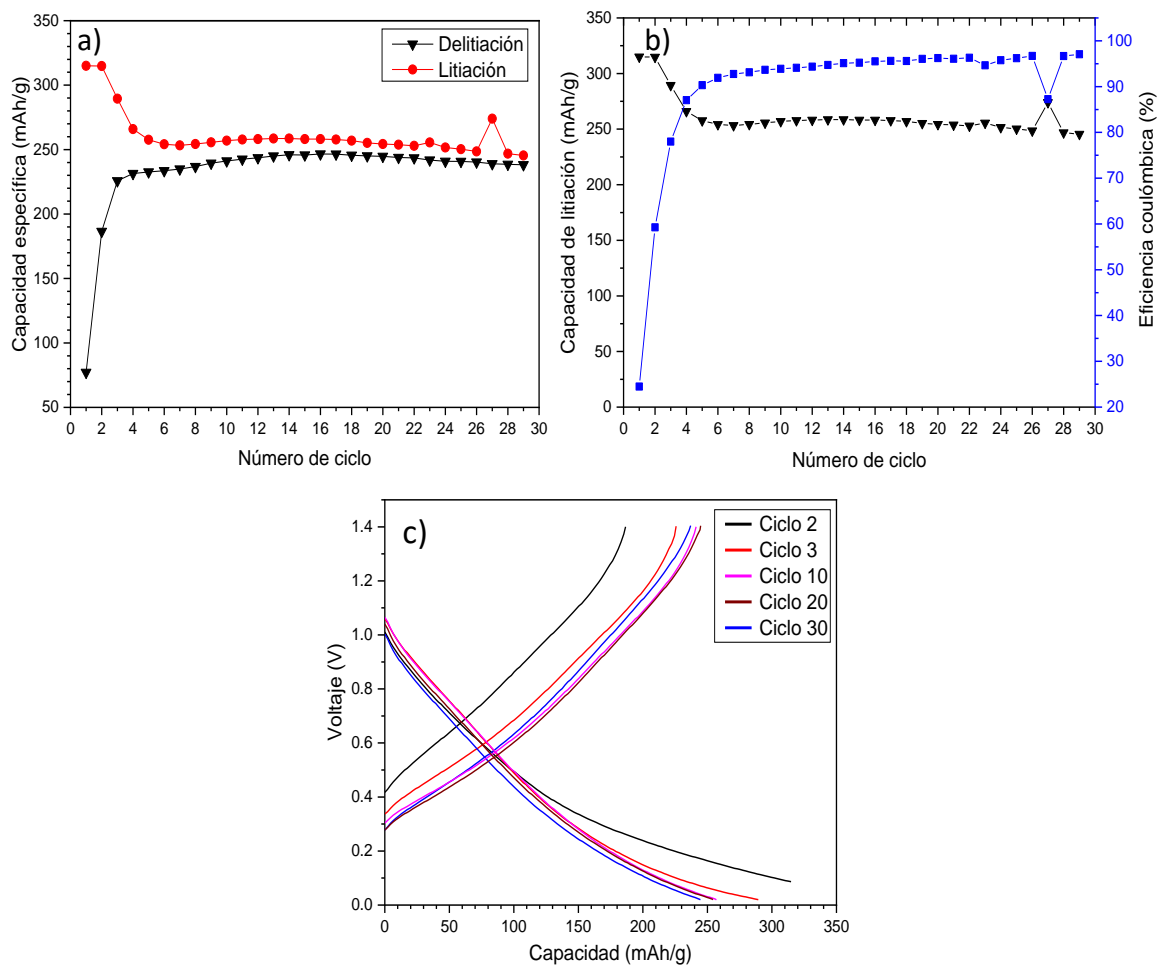


Figura 21. Ciclado galvanostático de la muestra Cu<sub>2</sub>P\_ónix\_TT a 5C respecto al número de ciclo  
a) Capacidad de litación y delitación, b) capacidad específica y eficiencia coulombica, c) curvas de carga/descarga.

Por otro lado, la muestra con carbón incorporado (Cu<sub>2</sub>P\_ónix\_C\_TT) ciclada a mayores corrientes (5C), al igual que cuando se cicló más lento (C/2), se ve limitada por el tiempo (Fig. 22a), alcanzando a una capacidad específica máxima de 220 mAh/g la cual se mantuvo a lo largo del experimento (30 ciclos). Esto podría deberse a que la capacidad específica real del material es mayor a la utilizada en el ciclador para litiar la muestra a 5C (220 mAh/g,

como se reporta en la metodología, sección 3.5.5). Para obtener resultados más fiables, se necesitaría aumentar el tiempo de litiación y delitiación. La grafica 22c) demuestra que durante al menos los primeros 10 ciclos la muestra no se litió de manera adecuada, ya que la diferencia de capacidad entre el final de la litiación y la delitiación es considerable en comparación a las del ciclo número 20 y 30. El ciclado permitió la estabilización de la batería, llegando a alcanzar una eficiencia coulombica de hasta 98%.

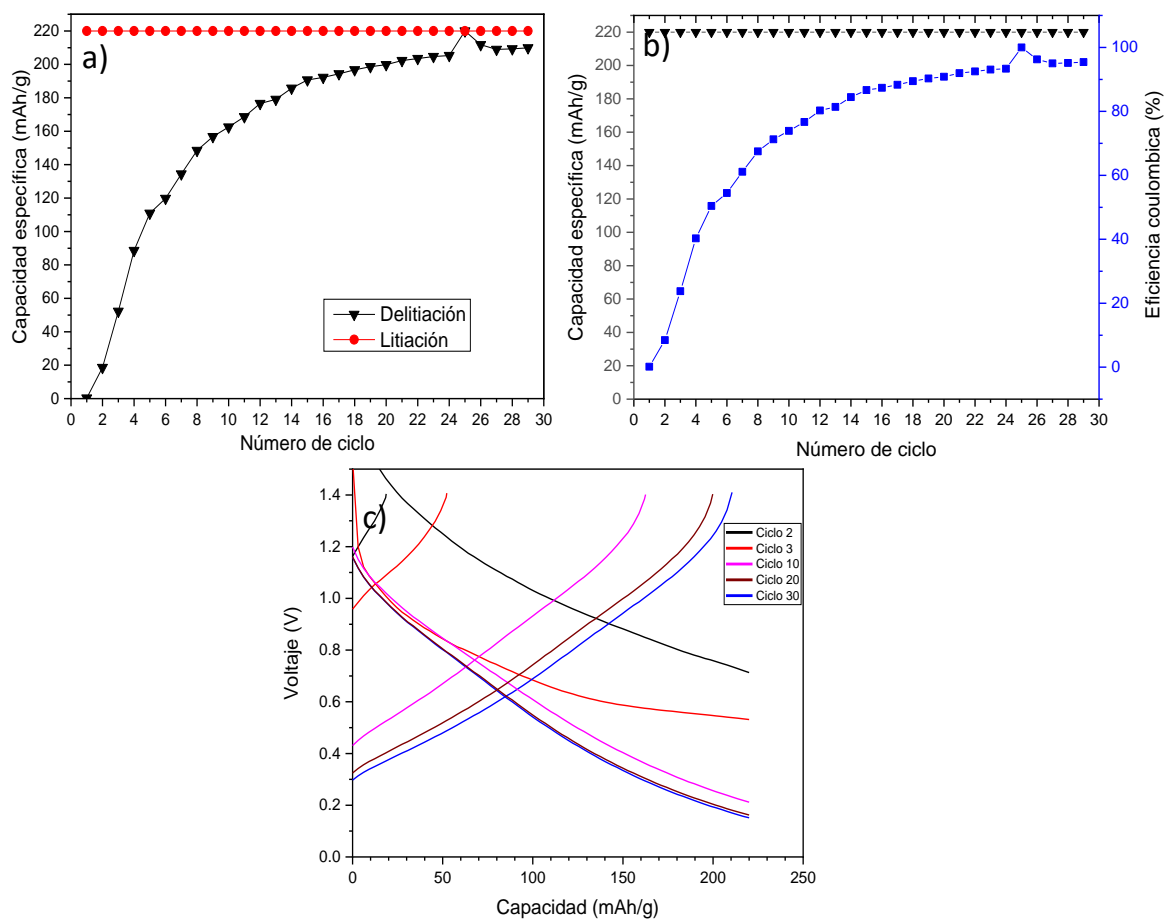


Figura 22. Ciclado galvanostático de la muestra Cu<sub>2</sub>P-ónix-C-TT a 5C. a) Capacidad de litiación y delitiación vs Número de ciclo, b) capacidad específica y eficiencia coulombica vs Número de ciclo y c) Curvas de carga/descarga.

Debido a la limitante del tiempo que presentaba la muestra con carbón incorporado (Cu<sub>2</sub>P-ónix-C-TT, Fig. 23), se ensambló otra celda para litiarla nuevamente a una velocidad de 5C pero sin limitar el tiempo de carga y descarga. La muestra presentó una capacidad

de litación inicial notablemente más alta (740.46 mAh/g). No obstante, en el segundo ciclo la capacidad específica fue de únicamente de 243 mAh/g, es decir, alrededor del 33 %. Esta pérdida se atribuye a la formación de la capa SEI. Para el ciclo 30 su capacidad específica de litación fue de 192.5 mAh/g y su eficiencia coulombica de 92%. Las curvas de carga y descarga (Fig. 23 c) muestran que, a estas velocidades, cuando no hay límite de tiempo es posible litiar de manera adecuada las muestras, lo que ayuda a aumentar la eficiencia coulombica rápidamente.

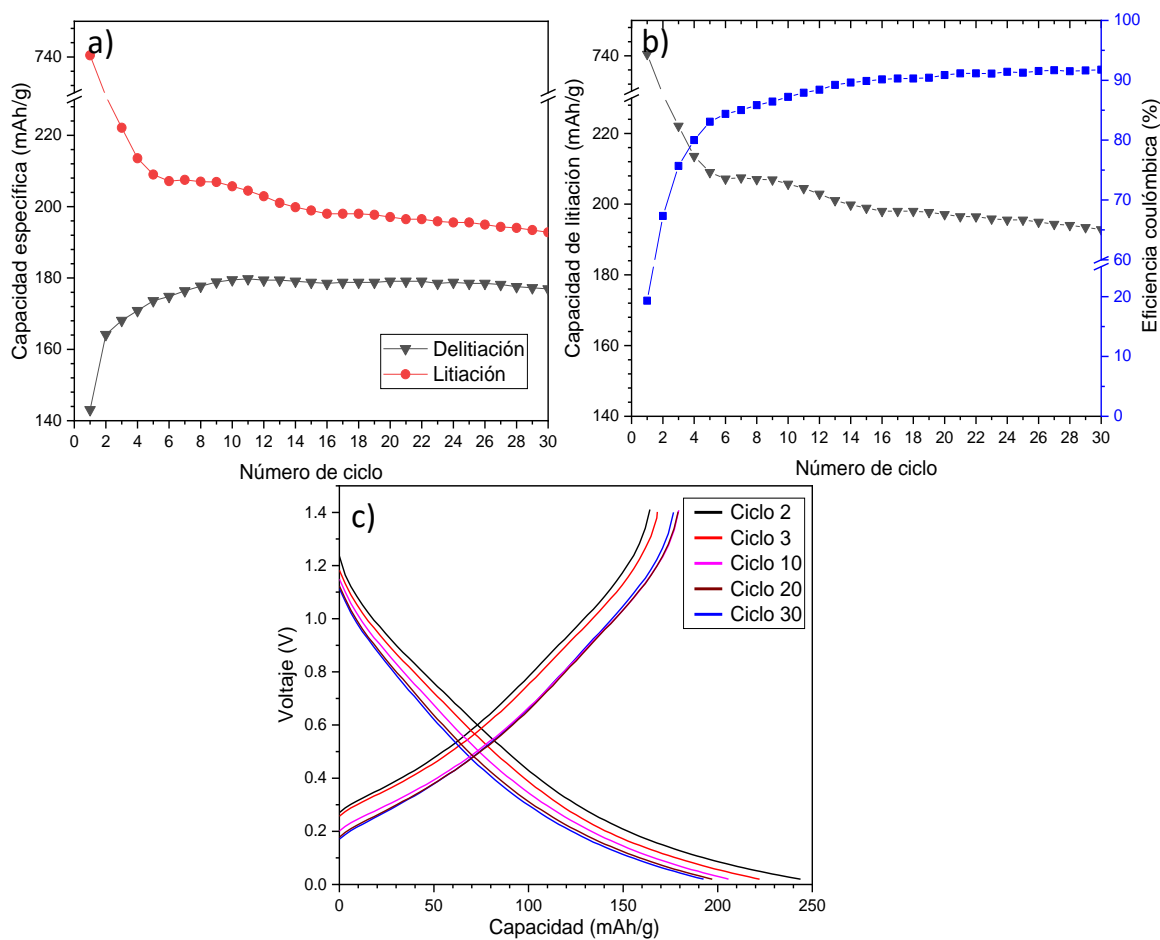


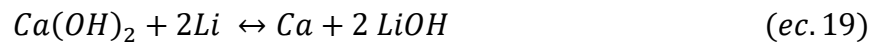
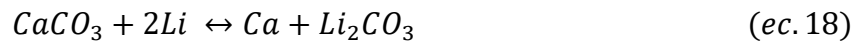
Figura 23. Ciclado galvanostático de la muestra Cu<sub>2</sub>P-ónix-C-TT a 5C sin límite de tiempo respecto al número de ciclo a) Capacidad de litación y delitación, b) capacidad específica y eficiencia coulombica, c) curvas de carga/descarga.

Los resultados anteriores indican que la muestra con mejor rendimiento es la Cu<sub>2</sub>P-ónix-TT a 5C limitada en el tiempo de litación, pues alcanzó la eficiencia coulombica más alta, y su capacidad de litación tuvo las menores pérdidas a lo largo de los 30 ciclos, indicando una mayor estabilidad.

### 4.3.3 Voltamperometría cíclica

Este análisis se llevó a cabo para conocer los procesos redox que ocurren durante la litación y delitación de la batería. En las Figuras 24 a) y b), se muestran dos voltamogramas cíclicos, uno para la muestra Cu\_P\_ónix\_TT y otro para Cu\_P\_ónix\_C\_TT, respectivamente. Se realizaron 3 ciclos a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s en una ventana de voltaje de 0.02 V - 2.5V.

En los voltamogramas se identifican dos picos relacionados a dos procesos redox importantes. Los picos A y B son atribuidos a la ec. 18 [13]. El segundo par redox (picos C y D) ha sido reportado como una reacción de CaO con Li y como una reacción de descomposición de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [13]. Sin embargo, al no contar con CaO en los electrodos, sino con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , es posible inferir que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presenta reacciones electroquímicas con litio a potenciales similares. Las reacciones se denotan en la ec. 19 y ec. 20. Es importante mencionar que la reacción de la ecuación 20 es subsecuente a la reacción de la ec. 18, y la reacción de la ec. 19 es independiente. Como podemos ver, la litación del  $\text{CaCO}_3$ , al ser en 2 etapas, podría ser más lenta. De hecho, al someter las muestras a ciclos de carga/descarga a una alta velocidad (5C, sección 4.3.2.2), el compuesto que se litia es, en su mayoría, hidróxido de calcio, ya que éste es capaz de responder más rápidamente.



En la muestra sin carbón incorporado (Cu\_P\_ónix\_TT), los picos del primer par redox se localizan en 2.1 V y 1.7 V [13], mientras que los picos C y D del segundo par se localizan en 1.0 V y 0.7 V respectivamente. También es posible apreciar que, después del primer ciclo, durante el proceso de delitación los picos se desplazan hacia la derecha y durante la litación lo hacen hacia la izquierda. Esto es un indicador de que la resistencia aumenta, y por lo tanto, hay una mayor dificultad para realizar la litación y la delitación.

La muestra Cu\_P\_ónix\_C\_TT (Fig. 24 b) también muestra parejas redox muy similares, pero con picos localizados en 1.9 y 1.7 V y 0.98 y 0.54 V, respectivamente. Para este sistema se observa que los picos se desplazan hacia la izquierda durante la litación y la delitación. Esto indica que el proceso de litación es más resistivo, mientras que el de la delitación se ha facilitado debido a la incorporación de carbón.

Por otro lado, los picos A, B, C y D se observan en ambas muestras a lo largo de los tres ciclos, lo que implica que las reacciones antes mencionadas son parcialmente reversibles.

Al comparar las parejas redox A-B y C-D, es posible apreciar que en ambos casos los picos más prominentes corresponden a C-D. Esto significa que la reacción de litiación-delitaci3n del hidr3xido de calcio (ec. 19) ocurre con mayor rapidez que aquella que implica el carbonato de calcio (ec. 18).

En el voltamperograma de Cu\_P\_3nix\_C\_TT (Fig. 24 b) es posible observar un pico en 0.54 V (pico F), que est3 asociado a la formaci3n de la capa SEI; la cual es responsable de una baja eficiencia coul3mbica durante los primeros ciclos de carga/descarga. Este pico desaparece en los pr3ximos ciclos, indicando que este proceso es irreversible [80].

En ambos compuestos existe un pico reversible a 0.23 V durante la delitaci3n (pico E), sin embargo, no es claro su origen, pero podr3a estar vinculado a la disponibilidad de Ca para posibilitar la reversibilidad de las reacciones. En la muestra con carb3n incorporado se puede observar un pico a 1.5 V durante la litiaci3n en el primer ciclo (pico G), y podr3a atribuirse la formaci3n de CaS en reacci3n no reversible [81]. Por otro lado, aparece un pico durante la litiaci3n a potenciales superiores 2 V, que probablemente se debe a la reacci3n electroqu3mica de sustituci3n de CaCO<sub>3</sub> con F<sup>-</sup>, como se describi3 en la ec. 14. Este proceso es tambi3n irreversible.

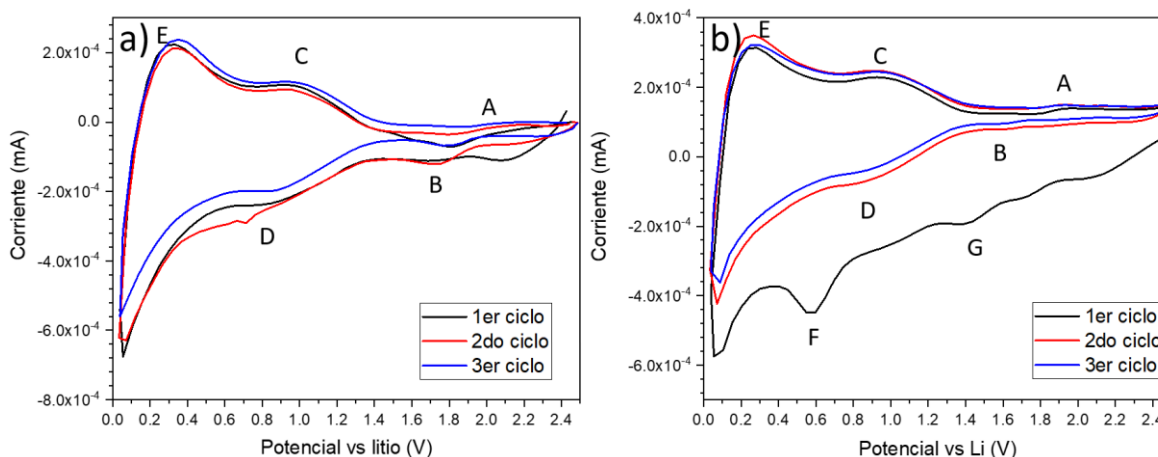
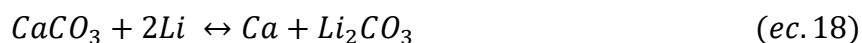


Figura 24. Voltamperometr3a c3clica de a)Cu\_P\_3nix\_TT y b)Cu\_P\_3nix\_C\_TT.

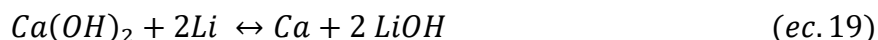
#### 4.4. Propuesta de mecanismo de almacenamiento

Gracias a los resultados obtenidos durante la caracterizaci3n, se puede inferir que durante el proceso de litiaci3n-delitaci3n de los materiales activos, ocurren reacciones que involucran ya sea al CaCO<sub>3</sub> o al Ca(OH)<sub>2</sub>. Recapitulando:

Reacciones con  $\text{CaCO}_3$ :

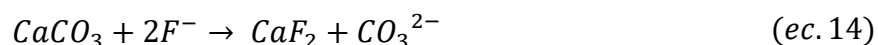


Reacciones con  $\text{Ca(OH)}_2$ :



Donde el  $\text{Ca(OH)}_2$  se litia y delitia con mayor rapidez en comparación con el  $\text{CaCO}_3$ . Considerando las capacidades obtenidas durante el ciclado de carga/descarga, se puede inferir que estas reacciones son parcialmente reversibles.

Además, tanto en el material sin incorporación de carbón como con él, al momento de litarlo por primera vez ocurre una reacción electroquímica secundaria que forma fluorita:



También es probable que el resto de la fluorita observada en las muestras por medio de XPS y DRX se deba a una reacción química del muy reactivo Ca metálico (derivado de ec. 18 y ec. 19) con el ion flúor:



Esta reacción química se podría volver reversible al aplicar un campo eléctrico y podría estar relacionada al pico E observado en los voltamperogramas de la figura 24.

Sin embargo, cuando las baterías se cargan/descargan a alta velocidad (e.g. velocidad 5C), las reacciones con el flúor podrían minimizarse, ya que no se deja suficiente tiempo para la reacción química. Esto permite tener una mayor reversibilidad en los procesos de almacenamiento de litio, y se logra una capacidad más estable desde los primeros ciclos. Por otro lado, a estas velocidades el material que responde es el  $\text{Ca(OH)}_2$ . El  $\text{CaCO}_3$  podría contribuir al almacenamiento de litio, pero de manera más lenta, ya que su proceso de litiación consta de 2 etapas.

En el caso de la muestra con carbón incorporado, a ésta le toma más ciclos estabilizar su capacidad cuando se cicla a 5C. Esto se puede deber a la presencia de CaS en la muestra. El azufre de este compuesto se puede litar, pero podría actuar como material muerto, a

menos que poco a poco se vaya transformando en  $\text{CaSO}_4$ , que se podría litiar de una forma más reversible.

## CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Si bien las condiciones de tratamiento térmico a las que se ha sometido el polvo de ónix deberían causar la producción de CaO (de acuerdo a literatura de descomposición de  $\text{CaCO}_3$ , composición del ónix mexicano), lo que se observa como producto es  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esto podría deberse a que el CaO reacciona rápidamente con el ambiente, hidratando el material. Además, parte del material no reacciona, por lo que el material activo obtenido consistió, principalmente, de  $\text{Ca(OH)}_2$  fase portlandita, y de  $\text{CaCO}_3$  en diferentes fases (calcita, vaterita y aragonita).

El dar un tratamiento hidrotermal al ónix mexicano para la incorporación de carbón en la muestra (previo al tratamiento térmico) ha causado el aumento en la proporción de  $\text{CaCO}_3$  y la aparición de una fase minoritaria de  $\text{CaSO}_4$  al final de los procesos de síntesis. Por otro lado, las partículas de material son más pequeñas al haber introducido el tratamiento hidrotermal, debido a la presión usada durante ese proceso.

Mediante los análisis realizados a lo largo de este trabajo se logró determinar que el almacenamiento de carga en ánodos a base de carbonato de calcio e hidróxido de calcio se lleva a cabo mediante un mecanismo de conversión. El proceso de litación-delitación a partir de hidróxido de calcio ocurre con mayor rapidez, ya que este consta de una sola etapa, mientras que el del carbonato de calcio implica dos. De esta forma es posible inferir que el almacenamiento de carga por litación-delitación en los electrodos ocurre, en su mayoría, en el hidróxido de calcio.

La litación-delitación de los materiales obtenidos, que consisten primordialmente de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ca(OH)}_2$ , se realiza a través de reacciones electroquímicas de conversión en la ventana de potencial de 0.5 a 2.0 V, produciendo como producto final  $\text{Li}_2\text{O}$  o  $\text{LiOH}$  y Ca metálico. El calcio puede reaccionar químicamente con el flúor del electrolito  $\text{LiPF}_6$ , produciendo  $\text{CaF}_2$ . Este compuesto podría descomponerse nuevamente en flúor y calcio de forma electroquímica, aunque la reacción podría ser primordialmente irreversible, causando una baja eficiencia coulombica durante los primeros ciclos de carga/descarga.

Las reacciones químicas con flúor podrían minimizarse cuando la carga/descarga se realiza a velocidades rápidas como 5C, mejorando así la estabilidad de la capacidad desde los primeros ciclos. A estas velocidades, el material que podría responder es el  $\text{Ca(OH)}_2$ , ya que su litación se realiza en una sola etapa. Sin embargo, en la muestra con incorporación de carbón, debido a la presencia de CaS, la eficiencia coulombica es baja durante los primeros ciclos.

La incorporación de carbón ayudó a que la transferencia de carga entre el electrolito y el material activo, así como la conducción iónica a través del electrolito ocurrieran a mayor velocidad. Sin embargo, a altas velocidades, el material activo presenta mejor capacidad específica, eficiencia coulombica y ciclabilidad cuando no tiene carbón incorporado.

## **Trabajo a futuro**

Como trabajo a futuro para complementar este trabajo de investigación se propone realizar los siguientes experimentos:

- Realizar un recubrimiento de carbón haciendo uso de diferentes ácidos, por ejemplo, ácido acético.
- Optimizar la composición de los electrodos, variando los porcentajes de MA, CB y CMC.
- Mediante Raman *operando* obtener el espectro de los electrodos durante su litación y delitaci3n, con la finalidad de dilucidar la evoluci3n las bandas durante el proceso de ciclado.
- Caracterizar mediante SEM la morfologí3a de los ánodos *post mortem*.
- Ciclar los ánodos a diferentes tasas de corriente (C-rates), variando el límite de tiempo.

## REFERENCIAS

- [1] S. Teske, *Achieving the Paris Climate Agreement goals: Global and regional 100% renewable energy scenarios with non-energy GHG pathways for +1.5°C and +2°C*, 1st ed. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-05843-2.
- [2] UNEP, “El aumento de las temperaturas mundiales es alarmante,” Jan. 21, 2021.
- [3] R. J. Barthelmie and S. C. Pryor, “Climate change mitigation potential of wind energy,” *Climate*, vol. 9, no. 9, Sep. 2021, doi: 10.3390/cli9090136.
- [4] D. E. H. J. Gernaat, H. S. de Boer, V. Daioglou, S. G. Yalew, C. Müller, and D. P. van Vuuren, “Climate change impacts on renewable energy supply,” *Nat Clim Chang*, vol. 11, no. 2, pp. 119–125, Feb. 2021, doi: 10.1038/s41558-020-00949-9.
- [5] R. Borah, F. R. Hughson, J. Johnston, and T. Nann, “On battery materials and methods,” *Mater Today Adv*, vol. 6, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100046.
- [6] J. Cho, S. Jeong, and Y. Kim, “Commercial and research battery technologies for electrical energy storage applications,” *Prog Energy Combust Sci*, vol. 48, pp. 84–101, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.pecs.2015.01.002.
- [7] T. Prior, P. A. Wäger, A. Stamp, R. Widmer, and D. Giurco, “Sustainable governance of scarce metals: The case of lithium,” *Science of the Total Environment*, vol. 461–462, pp. 785–791, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.042.
- [8] D. Larcher and J. M. Tarascon, “Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage,” *Nat Chem*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, Jan. 2015, doi: 10.1038/nchem.2085.
- [9] M. Lu, F. Beguin, and E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [10] P. Simon, Y. Gogotsi, and B. Dunn, “Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?,” *Science (1979)*, vol. 343, no. 6176, pp. 1210–1211, Mar. 2014, doi: 10.1126/science.1249625.
- [11] M. Minakshi, S. Higley, C. Baur, D. R. G. Mitchell, R. T. Jones, and M. Fichtner, “Calcined chicken eggshell electrode for battery and supercapacitor applications,” *RSC Adv*, vol. 9, no. 46, pp. 26981–26995, 2019, doi: 10.1039/C9RA04289J.

- [12] R. C. Ropp, "Group 16 (O, S, Se, Te) Alkaline Earth Compounds," in *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, Elsevier, 2013, pp. 105–197. doi: 10.1016/B978-0-444-59550-8.00003-X.
- [13] E. Quiroga-González and E. Morales-Merino, "Mexican Onyx Waste as Active Material and Active Material's Precursor for Conversion Anodes of Lithium Ion Batteries," *Front Energy Res*, vol. 9, Feb. 2021, doi: 10.3389/fenrg.2021.593574.
- [14] P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm, and P. Adelhelm, "From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges and Surprises," *Angewandte Chemie*, vol. 57, pp. 102–120, 2018, doi: 10.1002/ange.201703772.
- [15] D. Deng, "Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges," *Energy Sci Eng*, vol. 3, no. 5, pp. 385–418, Sep. 2015, doi: 10.1002/ese3.95.
- [16] R. A. Powers, "Advances and Trends in Primary and Small Secondary Batteries," *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, vol. 9, no. 4, pp. 32–36, 1994, doi: 10.1109/62.277751.
- [17] Y. Wu, *Lithium-ion batteries : fundamentals and applications*, 1st ed. Vancouver: CRC Press, 2015.
- [18] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Materials Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [19] L. Jörissen and H. Frey, "ENERGY | Energy Storage," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, pp. 215–231, 2009. doi: 10.1016/B978-044452745-5.00090-3.
- [20] A. Manthiram, "An Outlook on Lithium Ion Battery Technology," *ACS Cent Sci*, vol. 3, no. 10, pp. 1063–1069, Oct. 2017, doi: 10.1021/acscentsci.7b00288.
- [21] Y. Yue and H. Liang, "3D Current Collectors for Lithium-Ion Batteries: A Topical Review," *Small Methods*, vol. 2, no. 8, Aug. 2018, doi: 10.1002/SMTD.201800056.
- [22] 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.
- [23] S. J. Yeom *et al.*, "Native Void Space for Maximum Volumetric Capacity in Silicon-Based Anodes," *Nano Lett*, vol. 19, no. 12, pp. 8793–8800, Dec. 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b03583.
- [24] W.-J. Zhang, "Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries," *J Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 877–885, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.114.

- [25] A. Eftekhari, "Low voltage anode materials for lithium-ion batteries," *Energy Storage Mater*, vol. 7, pp. 157–180, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ensm.2017.01.009.
- [26] J. Zhang and A. Yu, "Nanostructured transition metal oxides as advanced anodes for lithium-ion batteries," *Science Bulletin*, vol. 60, no. 9. Science in China Press, pp. 823–838, May 09, 2015. doi: 10.1007/s11434-015-0771-6.
- [27] Y. Zhao *et al.*, "Recent Developments and Understanding of Novel Mixed Transition-Metal Oxides as Anodes in Lithium Ion Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 8. Wiley-VCH Verlag, Apr. 20, 2016. doi: 10.1002/aenm.201502175.
- [28] C. A. Márquez-Mata, H. R. Vega-Carrillo, Ma. J. Mata Chávez, and J. de J. Araiza-Ibarra, "Caracterización óptica, química y nuclear del ónix mexicano (CaCO<sub>3</sub>), correspondiente a la zona del semidesierto Zacatecano," *Research in Computing Science*, vol. 148, no. 1, pp. 37–47, Dec. 2019, doi: 10.13053/rcs-148-1-4.
- [29] Y. Park and J. Lee, "Silicon monoxide with black titania and carbon coating layer as an anode material for lithium-ion batteries," *Appl Surf Sci*, vol. 554, p. 149512, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149512.
- [30] X. Hu, L. Xu, X. Lin, and M. Pecht, "Battery Lifetime Prognostics," *Joule*, vol. 4, no. 2, pp. 310–346, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2019.11.018.
- [31] A. S. Hameed, "Phosphate Based Cathodes and Reduced Graphene Oxide Composite Anodes for Energy Storage Applications," National University of Singapore, Singapore, 2016. doi: 10.1007/978-981-10-2302-6.
- [32] D. C. Hannah, G. Sai Gautam, P. Canepa, and G. Ceder, "On the Balance of Intercalation and Conversion Reactions in Battery Cathodes," *Adv Energy Mater*, vol. 8, no. 20, Jul. 2018, doi: 10.1002/aenm.201800379.
- [33] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. Lin Wang, and D. Joy, "Fundamentals of Scanning Electron Microscopy," in *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 1st ed. NY: Springer, 2006, pp. 1–40. doi: 10.1007/978-0-387-39620-0\_1.
- [34] R. Reichelt, "Scanning Electron Microscopy," in *Science of Microscopy*, 1st ed. NY: Springer, 2007. doi: 10.1007/978-0-387-49762-4\_3.
- [35] R. Schneider, "Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy ( EDXS )," in *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, G. Friedbacher and H. Bubert, Eds., 2nd ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. 293–310. doi: 10.1002/9783527636921.ch18.

- [36] D. Shindo and T. Oikawa, "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy," in *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*, 1st ed. Springer Tokyo, 2002, pp. 81–102. doi: 10.1007/978-4-431-66988-3.
- [37] D. E. Newbury and N. W. M. Ritchie, "Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative?," *Scanning*, vol. 35, no. 3, pp. 141–168, May 2013, doi: 10.1002/sca.21041.
- [38] M. Lee, *X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH From Fundamentals to Applications*, 1st ed. Oakville: Apple Academic Press, Inc, 2016.
- [39] H. R. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical Methods*, 2nd ed. Nueva York: Springer, 2007.
- [40] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic Voltammetry," *J Chem Educ*, vol. 60, Sep. 1983, [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [41] F. Scholz, *Electroanalytical Methods Guide to Experiments and Applications*, 2nd ed. Berlin: Springer, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-02915-8.
- [42] E. Ferraz, J. A. F. Gamelas, J. Coroado, C. Monteiro, and F. Rocha, "Eggshell waste to produce building lime: calcium oxide reactivity, industrial, environmental and economic implications," *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 51, no. 5, Oct. 2018, doi: 10.1617/s11527-018-1243-7.
- [43] H. Huang *et al.*, "Element Patterns of Primary Low-Magnesium Calcite from the Seafloor of the Gulf of Mexico," *Minerals*, vol. 10, no. 4, p. 299, Mar. 2020, doi: 10.3390/min10040299.
- [44] J. E. Sawyer and D. W. Barker, "Gypsum: an old product with a new use," *IC-490*, vol. 5. pp. 46–47, 2003.
- [45] B. J. Bachman and M. J. Vasile, "Bombardment of polyimide films," *J. Vac. Sci. Technology*, vol. 7, pp. 2709–2716, 1989.
- [46] T. Sugama, L. E. Kukacka, N. Carciello, and N. J. Hocker, "Study of interactions at water-soluble polymer/Ca(OH)<sub>2</sub> or gibbsite interfaces by XPS," *Cem Concr Res*, vol. 19, no. 6, pp. 857–867, Nov. 1989, doi: 10.1016/0008-8846(89)90098-7.
- [47] M. I. Sosulnikov and Y. A. Teterin, " ," *Dokl Akad Nauk SSSR*, vol. 317, p. 418, 1991.
- [48] Y. Inoue and I. Yasumori, "Catalysis by Alkaline Earth Metal Oxides. III. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Catalytically Active MgO, CaO, and BaO Surfaces," *Bull Chem Soc Jpn*, vol. 54, no. 5, pp. 1505–1510, May 1981, doi: 10.1246/bcsj.54.1505.

- [49] B. Demri and D. Muster, "XPS study of some calcium compounds," *J Mater Process Technol*, vol. 55, no. 3–4, pp. 311–314, Dec. 1995, doi: 10.1016/0924-0136(95)02023-3.
- [50] S. Lin, T. Kiga, Y. Wang, and K. Nakayama, "Energy analysis of CaCO<sub>3</sub> calcination with CO<sub>2</sub> capture," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 356–361, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.062.
- [51] D. E. Arreaga-Salas, A. K. Sra, K. Roodenko, Y. J. Chabal, and C. L. Hinkle, "Progression of Solid Electrolyte Interphase Formation on Hydrogenated Amorphous Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 16, pp. 9072–9077, Apr. 2012, doi: 10.1021/jp300787p.
- [52] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, and C. J. Murphy, *Química, la ciencia central*, 11th ed., vol. 1. México: PEARSON EDUCACIÓN, 2009.
- [53] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, A. A. Alexandrov, and E. V. Chernova, "Transformation of Calcite CaCO<sub>3</sub> to Fluorite CaF<sub>2</sub> by Action of KF Solution," *SSRN Electronic Journal*, 2021, doi: 10.2139/ssrn.3856014.
- [54] E. T. Pedrosa, L. Boeck, C. V. Putnis, and A. Putnis, "The replacement of a carbonate rock by fluorite: Kinetics and microstructure," *American Mineralogist*, vol. 102, no. 1, pp. 126–134, Jan. 2017, doi: 10.2138/am-2017-5725.
- [55] S. Sar, C. Samuelsson, F. Engström, and L. S. Ökvist, "Experimental study on the dissolution behavior of calcium fluoride," *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 8, pp. 1–12, Aug. 2020, doi: 10.3390/met10080988.
- [56] P. P. Fedorov, A. A. Luginina, A. A. Alexandrov, and E. V. Chernova, "Transformation of Calcite CaCO<sub>3</sub> to Fluorite CaF<sub>2</sub> by Action of KF Solution." [Online]. Available: <https://ssrn.com/abstract=3856014>
- [57] H. Seyama and M. Soma, " ," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, vol. 80, p. 237, 1984.
- [58] J. Contour, A. Salesse, M. Froment, M. Garreau, J. Thevenin, and D. d Warin, "Analysis by electron-microscopy and XPS of lithium surfaces polarized in anhydrous organic electrolytes," *Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques*, vol. 4, pp. 483–491, 1979.
- [59] S. Zhang, Y. Liu, and H. Liu, "Understanding lithium transport in SEI films: a nonequilibrium molecular dynamics simulation," *Mol Simul*, vol. 46, no. 7, pp. 573–580, May 2020, doi: 10.1080/08927022.2020.1746304.
- [60] V. I. Nefedov, Buslaev Y.A., and Kokunov Y.V., " ," *Zh. Neorg. Khimii*, vol. 19, p. 1166, 1974.

- [61] K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling, and K. Siegbahn, "Valence Bands and Core Levels of the Isoelectronic Series LiF, BeO, BN, and Graphite Studied by ESCA," *Phys Scr*, vol. 1, no. 5–6, pp. 277–280, May 1970, doi: 10.1088/0031-8949/1/5-6/018.
- [62] Contarini S. and Rabalais J.W., " ," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 35, p. 191, 1985.
- [63] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., and Muilenberg G.E., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie, Minn.: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [64] R. Jerome, Ph. Teyssie, J. J. Pireaux, and J. J. Verbist, "Surface analysis of polymers end-capped with metal carboxylates using x-ray photoelectron spectroscopy," *Appl Surf Sci*, vol. 27, no. 1, pp. 93–105, Oct. 1986, doi: 10.1016/0169-4332(86)90098-X.
- [65] P. Ondrus, F. Veselovsky, A. Gabasova, and J. Hlousek, "Primary minerals of the Jachymov ore district," *Journal of the Czech Geological Society*, vol. 48, pp. 19–147, 2003.
- [66] D. M. Henderson and H. S. Gutowsky, "A nuclear magnetic resonance determination of the hydrogen positions in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  T = 25 C," *American Mineralogis*, vol. 47, pp. 1231–1251, 1962.
- [67] E. Mugnaioli, I. Andrusenko, T. Schüler, and N. Loges, "Ab Initio Structure Determination of Vaterite by Automated Electron Diffraction," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, pp. 7041–7045, 2012.
- [68] B. Pokroy, J. S. Fieramosca, R. B. Von Dreele, and A. N. Fitch, "Atomic Structure of Biogenic Aragonite," *Chemistry of Materials*, vol. 19, p. 3244, 2007.
- [69] W. A. Wooster, "On the crystal structure of gypsum  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ," *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, vol. 94, pp. 375–396, 1936.
- [70] J. Zemann, "Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ," *Acta Crystallogr*, vol. 10, pp. 664–666, 1957.
- [71] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Second edition., vol. 1. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [72] F. Kleemiss, O. V Dolomanov, M. Bodensteiner, and N. Peyerimhoff, "Accurate crystal structures and chemical properties from NoSpherA2," *Chem Sci*, vol. 12, pp. 1675–1692, 2020.

- [73] A. R. Lakshmanan, "A New High Sensitive CaSO<sub>4</sub>: Dy Thermostimulated Luminescence Phosphor," *physica status solidi (a)*, vol. 186, no. 1, pp. 153–166, Jul. 2001, doi: 10.1002/1521-396X(200107)186:1<153::AID-PSSA153>3.0.CO;2-W.
- [74] O. A. Medennikov, N. P. Shabelskaya, Y. A. Gaidukova, M. N. Astakhova, and G. M. Chernysheva, "The use of phosphoric acid waste product for calcium sulfide production," *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*, vol. 677, no. 5, p. 052049, Mar. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/677/5/052049.
- [75] H. Lipson and A. R. Stokes, "The Structure of Graphite," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 181, pp. 101–105, 1942.
- [76] Q. Fu *et al.*, "Electrochemical and Structural Investigation of Calcium Substituted Monoclinic Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Anode Materials for Li-Ion Batteries," *Adv Energy Mater*, vol. 9, no. 33, p. 1901864, Sep. 2019, doi: 10.1002/aenm.201901864.
- [77] R. Martín Saavedra, "SIMULACIÓN MEDIANTE CIRCUITOS EQUIVALENTES DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE ARMADURAS DE ACERO INOXIDABLE EN MORTERO," PROYECTO FIN DE CARRERA, UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID, Madrid, 2014.
- [78] C. Liu *et al.*, "High energy and power density Li–O<sub>2</sub> battery cathodes based on amorphous RuO<sub>2</sub> loaded carbon free and binderless nickel nanofoam architectures," *RSC Adv*, vol. 6, no. 85, pp. 81712–81718, 2016, doi: 10.1039/C6RA13007K.
- [79] T. Schoetz, L. W. Gordon, S. Ivanov, A. Bund, D. Mandler, and R. J. Messinger, "Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: A tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems," *Electrochim Acta*, vol. 412, p. 140072, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140072.
- [80] Y. Feng *et al.*, "SiO<sub>2</sub>/C Composite Derived from Rice Husks with Enhanced Capacity as Anodes for Lithium-Ion Batteries," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 37, pp. 10338–10344, Oct. 2018, doi: 10.1002/slct.201802353.
- [81] Q. Li *et al.*, "Synthesis and electrochemical performance of TiO<sub>2</sub>-sulfur composite cathode materials for lithium-sulfur batteries," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, no. 11, pp. 2959–2965, Nov. 2013, doi: 10.1007/s10008-013-2203-3.



Oficio No. IF-SACAD118/2023

Asunto: Oficio de modalidad de titulación.

**MTRO. RICARDO VALDERRAMA VALDEZ**

Director de Administración Escolar  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Presente

El que suscribe, Director del Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas", le informo que **EVELYN KRYSTAL TECPA FLORES**, matrícula: 220470498, presentará y defenderá su examen de grado de **MAESTRÍA EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)** en la **MODALIDAD DE PRESENTACIÓN DE TESIS**, cuyo título es: "**DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE LITIACIÓN-DELITIACIÓN DE ELECTRODOS FABRICADOS A PARTIR DE ÓNIX MEXICANO EN BATERÍAS DE ION LITIO**", que se llevará a cabo el día **jueves 06 de julio de 2023 a las 10:00 horas**, en el auditorio de este Instituto. El Jurado Examinador estuvo integrado por:

<b>Dr. Ulises Salazar Kuri.</b>	<b>Presidente</b>
<b>Dr. César Márquez Beltrán.</b>	<b>Secretario</b>
<b>Dr. Eduardo Jonathan Torres Herrera.</b>	<b>Vocal</b>
<b>Dr. Enrique Quiroga González.</b>	<b>Vocal</b>

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

*"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"*

Puebla, Pue., a 20 de junio de 2023

**DR. FELIPE PÉREZ RODRÍGUEZ**  
**DIRECTOR**



DR\*FPR/DRA\*MECR/LAE\*mhr

Instituto de Física  
"Luis Rivera Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 Sur, Edif. IF1.  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel  
Puebla, Pue. C.P. 72570  
01 (222) 229 55 00 Ext. 5610, 5611, 2008