

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California



Maestría en Ciencias en nanociencias

Estudio teórico-experimental de nanopartículas de carbono dopadas con nitrógeno y boro para almacenamiento de iones de litio

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
maestro en Ciencias

Presenta:

Marco Vinicio Rodríguez Barreras.

Ensenada, Baja California, México
2025

Tesis defendida por:
Marco Vinicio Rodríguez Barreras.

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Rodrigo Ponce Pérez
Codirector de tesis

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Codirector de tesis

Dra. María Guadalupe Moreno Armenta

Dr. Miguel Ángel Alonso Arévalo

Dra. Eunice Vargas Viveros

Dr. Carlos Belman Rodríguez



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias.

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado.

Resumen de la tesis que presenta **Marco Vinicio Rodríguez Barreras** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Estudio teórico-experimental de nanopartículas de carbono dopadas con nitrógeno y boro para almacenamiento de iones de litio.

Resumen aprobado por:

Dr. Rodrigo Ponce Pérez
Codirector de tesis

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Codirector de tesis

Esta tesis presenta un estudio teórico-experimental del efecto que tiene dopar partículas de carbono con B y N sobre su capacidad de almacenamiento de iones de Li. Se sintetizaron 5 compuestos orgánicos del tipo: $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ variando "x" desde 2 hasta 10, los cuales fueron sometidos a un proceso de pirólisis a alta temperatura para obtener las muestras carbonáceas dopadas con B y N (CBN_x). Estas se caracterizan por ser partículas de $4.3 \pm 1.42 \mu m$, cuya morfología tiende a ser esférica a medida que la longitud de cadena de carbono del precursor orgánico aumenta. Asimismo, la cristalinidad de las muestras se ve afectada por la presencia de B y N, observando que el incremento de su concentración en el compuesto orgánico genera la aparición de fases secundarias, como nitruro de B y carbonitruros. También, se observa que la concentración de B y N en las muestras CBN_x alcanzan la condición de dopaje, concentración atómica $\leq 1\%$, cuando se utiliza un compuesto orgánico $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ con $x \geq 6$. La evaluación electroquímica de las muestras CBN_x como ánodo de baterías recargables de iones de Li (BIL) demostró su potencial en el almacenamiento de energía. La muestra CBN_{octil}, obtenida a partir de pirólisis del compuesto $[(C_8H_{17})_3N]BH_3$, presentó el mejor desempeño electroquímico, con una capacidad específica de 501.9 mAh/g a una densidad de corriente de 120 mA g⁻¹ después de 200 ciclos. Complementariamente, se realizaron estudios de primeros principios con la teoría del funcional de la densidad para calcular la energía de formación de las partículas de carbono dopadas con B, N y BN, e identificar las configuraciones que pueden tomar en la celda C₅₀ tipo grafeno. Los resultados computacionales mostraron 4 configuraciones posibles para el dopaje individual, y 4 favorables para el co-dopaje dual de B y N. Los estudios de litación de la celda revelaron que el B y N grafíticos como dopaje individual generan nuevos sitios aptos para almacenamiento de iones de Li, mientras que, el co-dopaje presenta estos sitios solo si ambos se encuentran separados, presentando una capacidad gravimétrica teórica de 532 mAh/g en la celda BC₄₈N optima.

Palabras clave: partículas de carbono, dopaje de boro y nitrógeno, almacenamiento de iones de Li, ánodo, baterías recargables.

Abstract of the thesis presented **by Marco Vinicio Rodríguez Barreras** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Theoretical-experimental study of carbon nanoparticles doped with nitrogen and boron for lithium-ion storage.

Abstract approved by:

Dr. Rodrigo Ponce Pérez
Thesis codirector

Dr. Jassiel Rolando Rodríguez Barreras
Thesis codirector

This thesis presents a theoretical and experimental study of the effect of doping carbon particles with B and N on their Li-ion storage capacity. Five organic compounds of the type: $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ were synthesized by varying "x" from 2 to 10, which were subjected to a high-temperature pyrolysis process to obtain carbonaceous samples doped with B and N (CBN_x). These are characterized by being particles of $4.3 \pm 1.42 \mu m$, whose morphology tends to be spherical as the carbon chain length of the organic compound increases. The crystallinity of the samples is affected by the presence of B and N, observing that the increase in their concentration in the organic compound generates the appearance of secondary phases, such as B nitride and carbon nitride. Also, it is observed that the concentration of B and N in the CBN_x samples reach the doping condition, atomic concentration $\leq 1\%$, when the organic compound $[(C_6H_{13})_3N]BH_3$ with $x \geq 6$ is used. The electrochemical evaluation of CBN_x samples as anodes for rechargeable lithium-ion batteries (LIBs) demonstrated their potential in energy storage. The CBN_{octil} sample, obtained from the pyrolysis of the compound $[(C_8H_{17})_3N]BH_3$, presented the best electrochemical performance, with a specific capacity of 501.9 mAh/g^{-1} at a current density of 120 mA g^{-1} after 200 cycles. First-principles studies using density functional theory were performed to calculate the formation energy of carbon particles doped with B, N, and BN, and to identify the configurations they can take in the graphene-like C₅₀ cell. Computational results showed 4 possible configurations for individual doping, and 4 favorable configurations for co-doping of B and N. Lithiation studies of the cell revealed that graphitic B and N as individual doping generate new sites suitable for Li ion storage, while the co-doping of B and N presents these sites only if both are separated from each other, presenting a theoretical gravimetric capacity of 532 mAh/g in the optimal BC₄₈N cell.

Keywords: carbon particles, boron and nitrogen doping, lithium-ion storage, anode, rechargeable batteries.

Dedicatoria

**A mi padre y a mi madre por siempre apoyarme y
alentarme a continuar con mis estudios.**

Agradecimientos

Quiero agradecer al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM, las instituciones donde desarrollé mis estudios de posgrado, las cuales siempre mantuvieron sus puertas abiertas y un ambiente cordial y alegre. También, agradezco a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de maestría.

A los proyectos DGAPA-UNAM IA100624 y IN101523 por el financiamiento parcial y al centro de supercómputo DGCTIC-UNAM proyectos No. LANCAD-UNAM-DGTIC-422 y LANCAD-UNAM-DGTIC-150 donde se desarrollaron los cálculos del presente trabajo.

A los Dres. Rodrigo Ponce Pérez y Jassiel Rolando Rodríguez Barreras por su dirección, apoyo y orientación incondicional durante mi aprendizaje sobre técnicas y conceptos de simulación computacional y de baterías recargables que inicialmente eran desconocidos para mí.

A todos mis profesores y amigos que estuvieron conmigo durante la maestría, con quienes compartí grandes momentos y que me brindaron apoyo y valiosos consejos, muchísimas gracias a todos ustedes por hacer que esta etapa de mi vida sea tan feliz y alegre.

No podría faltar el agradecimiento a mis padres, Mirna Luz Barreras Gastelum y José Refugio Rodríguez Celaya, por la educación que me brindaron, por su apoyo constante y consejos. ¡Gracias!, por estar siempre a mi lado en este camino lleno de tropiezos y alegrías.

¡Muchas gracias a todos!

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas	xi
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	3
1.1.1 Tipos de baterías	3
1.1.2 La importancia económica de las baterías	5
1.1.3 Componentes de una batería.....	5
1.1.4 Ánodos para BIL.....	7
1.1.5 Ánodos basados en carbono para BIL	8
1.1.6 Ánodos a base de carbono dopado	9
1.1.7 Teoría funcional de la densidad para la simulación de la difusión de iones de Li	10
1.2 Hipótesis.....	11
1.3 Objetivos	12
1.3.1 Objetivo general	12
1.3.2 Objetivos específicos.....	12
Capítulo 2. Metodología.....	13
2.1 Materiales y reactivos	13
2.2 Síntesis de compuestos orgánicos	14
2.3 Síntesis de partículas de carbono CBN por pirólisis	15
2.4 Caracterización fisicoquímica de los materiales	15

2.4.1	Espectroscopía por infrarrojo de los compuestos orgánicos	16
2.4.2	Microscopía electrónica de barrido	16
2.4.3	Espectroscopía de energía dispersiva	16
2.4.4	Microscopía electrónica de transmisión	17
2.4.5	Difracción de rayos X.....	17
2.4.6	Espectroscopía Raman	18
2.4.7	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X	18
2.5	Fabricación del ánodo y ensamblaje de la celda.....	19
2.6	Caracterización electroquímica de las celdas	19
2.6.1	Voltametría cíclica	19
2.6.2	Carga y descarga galvanostática	20
2.6.3	Técnica de titulación galvanostática intermitente.....	20
2.6.4	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	21
2.6.5	Difusión de los iones de Li	21
2.7	Simulación computacional	23
2.7.1	Origen de la teoría funcional de la densidad	23
2.7.2	Método computacional.....	26
2.7.3	Diseño y optimización de las celdas de C.....	26
2.7.4	Energía de adsorción, capacidad gravimétrica y caminos de mínima energía	27
Capítulo 3.	Resultados	28
3.1	Caracterización fisicoquímica.....	28
3.1.1	Espectroscopía infrarroja de los compuestos orgánicos.....	28
3.1.2	Morfología y estructura cristalina	29
3.1.3	Análisis de la composición elemental superficial y estados de oxidación	34
3.2	Caracterización electroquímica.....	36
3.2.1	Voltametría cíclica y pseudocapacitancia	36
3.2.2	Ciclado galvanostático.....	39

3.2.3	Impedancia electroquímica y difusión	41
3.3	Simulación computacional	45
3.3.1	Dopaje de la celda, litiación y capacidad gravimétrica teórica máxima	46
3.3.2	Método de barrera energética de banda elástica ajustada	50
Capítulo 4.	Conclusiones	54
	Literatura citada	55
	Anexos	61

Lista de figuras

Figura	Página
Figura 1. Desarrollo de las baterías de iones de Li desde 1970 hasta 2015 (Crabtree et al., 2015).	4
Figura 2. Crecimiento económico de (a) distintas baterías secundarias (b) demanda de baterías de iones de Li en vehículos eléctricos (Pillot, 2019).	5
Figura 3. Esquema de la distribución de los componentes de distintos tipos de baterías: (a) tipo moneda, (b) cilíndrica y (c) prismática (Abbas et al., 2020).	6
Figura 4. Estructura y funcionamiento de una batería secundaria (a) durante la carga y (b) durante la descarga.	6
Figura 5. Innovaciones en baterías secundarias en los últimos años (Winter et al., 2018).	7
Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de los compuestos orgánicos del tipo $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$	14
Figura 7. Espectros de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier de los precursores sintetizados.	29
Figura 8. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de las muestras CBN_x : a) CBN_{etil} , b) CBN_{butil} , c) CBN_{hexil} , d) CBN_{octil} y e) CB_{decil}	30
Figura 9. Micrografías por microscopía electrónica de transmisión de la muestra CBN_{octil} a distintas magnificaciones: a) 40kX, b) 100kX y c) 300kX.	31
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de las muestras CBN_x : a) CBN_{etil} , b) CBN_{butil} , c) CBN_{hexil} , d) CBN_{octil} , e) CB_{decil}	33
Figura 11. Espectros Raman de las muestras CBN_x	34
Figura 12. Espectros de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de las muestras CBN_x : a) CBN_{etil} , b) CBN_{butil} , c) CBN_{hexil} , d) CBN_{octil} , e) CB_{decil}	35
Figura 13. Curvas de voltametría cíclica de los electrodos a base de muestras CBN_x : a) CBN_{etil} , b) CBN_{butil} , c) CBN_{hexil} , d) CBN_{octil} , e) CB_{decil}	37
Figura 14. Valores de b de los electrodos a base de muestras CBN_x durante: a) carga y b) descarga.	38
Figura 15. Porcentajes de contribuciones de intercalación en los electrodos.	38
Figura 16. Perfiles de carga y descarga de las muestras CBN_x a distintas densidades de corriente: a) CBN_{etil} , b) CBN_{butil} , c) CBN_{hexil} , d) CBN_{octil} , e) CB_{decil}	39
Figura 17. Perfiles de carga y descarga (izquierda) y desempeño (derecha) de las muestras CBN_x a $120mA\ g^{-1}$: a) CBN_{etil} , b) CBN_{butil} , c) CBN_{hexil} , d) CBN_{octil} , e) CB_{decil}	41

Figura 18. Gráficos de Nyquist a través de los ciclos de carga y descarga para: a) CBN _{etil} , b) CBN _{butil} , c) CBN _{hexil} , d) CBN _{octil} , e) CB _{decil}	42
Figura 19. Gráficos de variación de resistencia con respecto a la frecuencia angular luego del ciclado.	43
Figura 20. Coeficientes de difusión mediante ecuación de Randles-Sevcik durante: a) carga, b) descarga.	44
Figura 21. Gráficos de TGI para: a) CBN _{etil} , b) CBN _{butil} , c) CBN _{hexil} , d) CBN _{octil} , e) CB _{decil}	45
Figura 22. Celda primitiva de: a) grafito, b) grafeno, c) super celda C ₅₀	46
Figura 23. Celdas a base de C ₅₀ dopadas: a) C ₄₉ B, b) C ₄₉ N _{graf} , c) C ₄₈ N _{pirro} , d) C ₄₈ N _{piri} , e) BC ₄₈ N _{orto} , f) BC ₄₈ N _{meta} , g) BC ₄₈ N _{para} , h) BC ₄₈ N.	47
Figura 24. Litiación de la celda C ₅₀ para: a) 1 ion de Li, b) 2 iones de Li, c) 3 iones de Li.	48
Figura 25. Capacidad gravimétrica teórica máxima de la celda C ₅₀ y sus configuraciones dopadas. ...	50
Figura 26. Difusión del ion de Li en una celda C ₄₉ B mediante el método de BEA: a) rutas de mínima energía, b) ilustración del movimiento del ion de un sitio hollow a otro.	51
Figura 27. Ilustraciones del movimiento del ion de Li en las diversas dopadas: a) grafeno, b) N grafitico, c) N piridínico, d) N pirrólico.	52
Figura 28. Histogramas de distribución de diámetro de la muestras CBN _x : a) CBN _{etil} , b) CBN _{butil} , c) CBN _{hexil} , d) CBN _{octil} , e) CBN _{decil}	61
Figura 29. Histograma de distribución de diámetro de las nanopartículas identificadas en la muestra CBN _{octil}	62
Figura 30. Deconvoluciones de la muestra CBN _{etil}	63
Figura 31. Deconvoluciones de la muestra CBN _{butil}	63
Figura 32. Deconvoluciones de la muestra CBN _{hexil}	64
Figura 34. Deconvoluciones de la muestra CBN _{decil}	65
Figura 35. Configuraciones durante la litiación de la celda C ₅₀ con 1 ion de Li.	66
Figura 36. Configuraciones durante la litiación de la celda C ₅₀ con 2 iones de Li.	66
Figura 37. Configuraciones durante la litiación de la celda C ₅₀ con 3 iones de Li.	67
Figura 38. Saturación de la celda C ₅₀ con 6 iones de Li con configuración C ₆ Li.	67
Figura 39. Saturación de las celdas con dopaje sencillo: a) C ₄₉ B, b) C ₄₉ N _{graf} , c) C ₄₈ N _{piri} y d) C ₄₉ N _{pirro}	68
Figura 40. Saturación de las celdas con co-dopaje: a) BC ₄₈ N _{orto} , b) BC ₄₈ N _{meta} , c) BC ₄₈ N _{para} y d) BC ₄₈ N.	68

Lista de tablas

Tabla	Página
Tabla 1. Precursores utilizados y su abreviatura correspondiente como precursor y material pirolizado.	15
Tabla 2. Porcentaje atómico de elementos presentes en las muestras CBN _x	35
Tabla 3. Coeficientes de Wartburg y coeficientes de difusión de los electrodos anódicos luego de 200 ciclos de carga y descarga.	43
Tabla 4. Energías del estado base y de adsorción a lo largo de la litación de la celda C ₅₀	48
Tabla 5. Energías del estado base y de adsorción a lo largo de la litación de las diversas celdas.	49
Tabla 6. Energías de barrera presentadas durante la difusión de los iones de Li en los diversos sistemas.	53

Capítulo 1. Introducción

Las baterías son dispositivos electroquímicos que permiten el almacenamiento y suministro de energía eléctrica obtenida mediante reacciones químicas del tipo óxido-reducción (REDOX). Existen 2 tipos de baterías: las baterías primarias, las cuales solo entregan un ciclo de descarga (típicamente conocidas como pilas alcalinas o secas); y las baterías recargables o secundarias, aquellas que entregan múltiples ciclos de carga y descarga, tal como las utilizadas en computadoras portátiles, tabletas y teléfonos celulares (Burheim, 2017).

El origen de las baterías se remonta a finales del siglo XVIII, cuando el científico Alessandro Volta construyó la primer batería de la que se tiene registro. Esta constaba de una serie de discos metálicos de Zn y Cu, separados por una membrana de celulosa impregnada con una solución electrolítica de NaCl. Este descubrimiento sentó las bases para el desarrollo de diversas tecnologías de almacenamiento de energía electroquímica, como son las baterías de: Pb-ácido, Ni-Cd, Ni con hidruros metálicos, iones de Li, entre otras (Scrosati, 2011).

Las baterías de iones de Li (BIL) son las baterías recargables más utilizadas a nivel mundial, estas fueron desarrolladas por SONY y se comenzaron a comercializar en 1991. Estas mostraron propiedades únicas y distintivas con respecto a otras baterías, como voltaje de celda de 4.25 V, densidad energética ~ 100 Wh/Kg y eficiencias $>99\%$ con tiempos de carga < 2 h, un hito en su tiempo. Lo anterior derivado de los componentes que la integran, un ánodo que contiene grafito, un cátodo hecho de un óxido de metal de transición que contiene Li, una membrana polimérica porosa que evita el contacto de los electrodos y un líquido electrolítico que contiene una o más sales de Li disueltas en una mezcla de solventes orgánicos (Deimede & Elmasides, 2015).

En la actualidad, las BIL son ampliamente utilizadas en diferentes campos tecnológicos porque cuentan con una alta densidad energética (>250 Wh/Kg) y una larga vida útil (>5 años) que satisface los requerimientos de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos modernos (Nzereogu et al., 2022). Sin embargo, la demanda energética de estos nuevos dispositivos sigue incrementando, exigiendo BIL con mayor densidad energética sin aumentar su volumen. Por tanto, se buscan nuevas opciones para reemplazar las BIL comerciales que utilizan grafito como ánodo, esto debido a que presenta una capacidad gravimétrica teórica máxima de 372 mAh/g y está ya ha sido alcanzada experimentalmente, convirtiéndose en la principal limitante para mejorar la densidad energética de la BIL (Pillot, 2019). Existen

muchos desafíos para reemplazar el ánodo de grafito por algún nuevo material de intercalación que cuente con una capacidad específica teórica superior, y que presente propiedades eléctricas y químicas similares al grafito para mantener un desempeño estable a largo plazo (H. Zhang et al., 2021).

Una estrategia por la que se ha optado es modificar alguna de las diversas formas de carbono que ya han sido utilizadas en baterías, como: grafito, carbón vítreo, grafeno, carbón activado, y esferas de carbono. Debido a que presentan características eléctricas y químicas similares al grafito, pero con sus propias peculiaridades que generan un desempeño electroquímico muy particular.

El carbón activado está constituido de partículas de carbono modificadas químicamente que usualmente cuentan con valor de área superficial $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$, una gran cantidad de defectos estructurales y un diámetro de poro uniforme. Estas características permiten que el carbón activado presente valores altos de capacidad de almacenamiento de iones de Li durante la carga inicial, pero esta se pierde abrupta y gradualmente durante los ciclos de carga y descarga, volviéndolo así un material poco adecuado para su uso comercial como ánodo de BIL (Badi et al., 2014).

Por otro lado, el grafito ha sido un material ampliamente utilizado en la fabricación de ánodos para baterías de iones Li comerciales debido a su bajo costo, estabilidad química y mecánica, eficiencia electroquímica y capacidad específica. Dentro de las investigaciones realizadas para diversos materiales carbonáceos como ánodo se observó que las partículas de grafito con forma de esfera cuentan con una eficiencia coulombica mayor al 99.9 % lo que las vuelve un material destacado (Y. Zhang et al., 2018).

Por su parte, en el carbón vítreo las partículas de carbono poseen una estructura amorfa con alta estabilidad química y mecánica, razón por la que fue utilizado en los primeros ánodos de BIL, ya que ofrece un desempeño y estabilidad electroquímica muy parecida a la brindada por los ánodos comerciales de grafito (Zampardi et al., 2015).

El grafeno es un material bidimensional de actualidad que cuenta con una buena estabilidad estructural y química y ha mostrado valores altos de conductividad eléctrica (Vargas et al., 2013). Estas características lo hacen un material destacable para el desarrollo de nuevos ánodos integrados por materiales compuestos o funcionales que promuevan valores altos de eficiencia, capacidad y retención de energía (Yao et al., 2015).

Por último, las partículas de carbono con forma de esfera y bajo orden cristalino han presentado valores altos de capacidad específica, por lo que han sido investigadas ampliamente para su aplicación en BIL. Estas usualmente presentan un excelente desempeño electroquímico en cuanto a capacidad de almacenamiento de energía y muestran una buena estabilidad mecánica y química al aumentar los ciclos de carga y descarga. Además, su síntesis es relativamente sencilla, vía pirólisis, lo que las vuelve una opción prometedora y escalable para el desarrollo de nuevos materiales para ánodos (K. Kim et al., 2018).

Es importante resaltar que la morfología de los materiales carbonáceos ha tenido un impacto en el desempeño de los ánodos de BIL. De igual manera, este se ha visto modificado por otras características como la estructura cristalina o el dopaje. Por ejemplo, el dopaje con elementos como el N, S y P favorecen al incremento de su capacidad, conductividad eléctrica, estabilidad química y retención de energía (Yun et al., 2014), (Wasalathilake et al., 2018). También, al dopar las hojas de grafeno con N se generan nuevos sitios aptos para el almacenamiento de los iones de Li, dando como resultado un aumento en la capacidad específica del material (Sen et al., 2014). Por otro lado, que el dopaje en hojas de grafeno con B permite entregar una capacidad específica de 368.4 mAh/g a una velocidad de corriente de 0.1 C (10 horas para descargarse), mostrando una capacidad moderada de 118.8 mAh/g a una velocidad de carga de 5.0 C, la cual es 6 veces más alta que la capacidad reportada para el grafito comercial (20mAh/g) (Bao et al., 2023). Por su parte, Mir y colaboradores (Mir et al., 2019), realizaron un estudio teórico donde se analiza el dopaje de carbono con B y N, observando que la presencia de heteroátomos promueve la generación de nuevos sitios de adsorción de iones de Li con menor energía a los reportados para el carbono tipo grafeno. Debido a todos estos estudios se ha observado que la simulación computacional es una herramienta que proporciona información que permite predecir teóricamente materiales nuevos y estudiar sus propiedades para profundizar en el entendimiento de su desempeño experimental.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Tipos de baterías

Las baterías primarias poseen una mayor capacidad y densidad energética, generalmente son menos tóxicas que las secundarias. Debido a su condición como baterías de un solo uso, suelen ser desechadas y no se cuenta con una forma eficiente para su reciclaje. La capacidad específica de estas baterías varía entre

250-350 Wh/kg para las baterías de Li/CuO, 250-320 Wh/kg para las de Li/CuS, 250-300 Wh/kg para las de Zn/HgO, y 200-300 Wh/kg para las de Zn/O₂ (Linden & Reddy, 2002).

Por otro lado, las baterías secundarias pueden contener materiales tóxicos como cadmio y plomo, y requieren un reciclaje adecuado. La capacidad específica de estas baterías varía entre 30-50 Wh/kg para las baterías de Pb/ácido, 60-80 Wh/kg para las de Ni/MH, 40-60 Wh/kg para las de Ni/Cd y 150-250 Wh/kg para las de iones de Li (Linden & Reddy, 2002).

En la actualidad, las baterías secundarias de iones de Li son ampliamente utilizadas a nivel mundial, cuentan con un gran impacto económico debido a su vasta utilización, su importancia se debe a diversas propiedades como son: alta capacidad de almacenamiento de energía y tiempo de vida útil prolongado debido a sus múltiples ciclos de carga y descarga (Deimede & Elmasides, 2015).

En la Figura 1 se puede observar la evolución histórica desde 1970 a 2015 de las baterías de Li respecto a su costo y densidad energética. En esta figura se observa como el costo por unidad energética ha ido disminuyendo conforme se ha incrementado la capacidad energética, esto debido a la aparición de nuevos materiales para la investigación. Debido a esto, se ha realizado una búsqueda continua de materiales que brinden mejoras en cuanto a capacidad específica, desempeño y disminución en costos de fabricación de estos dispositivos.

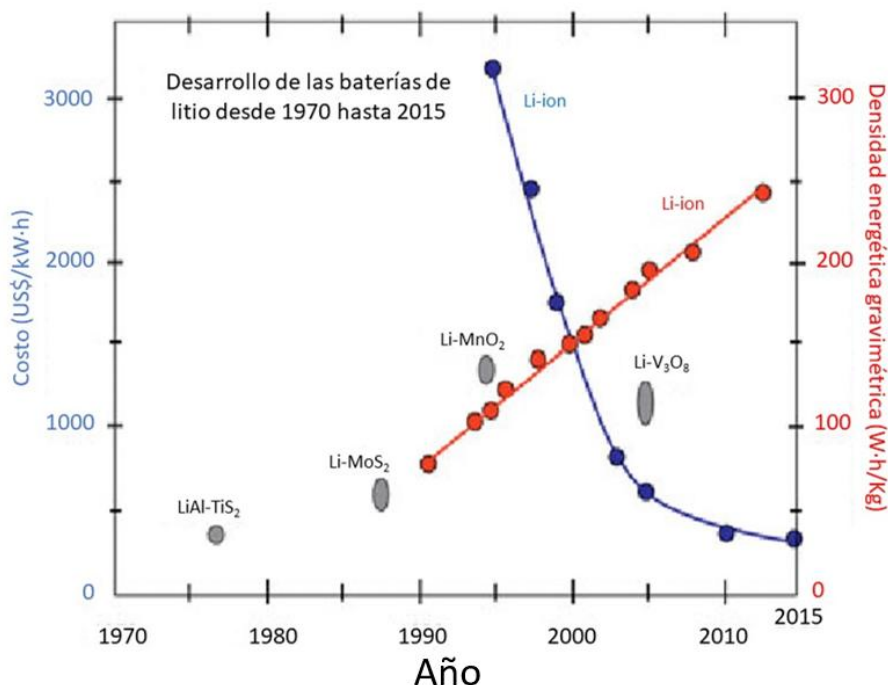


Figura 1. Desarrollo de las baterías de iones de Li desde 1970 hasta 2015 (Crabtree et al., 2015).

1.1.2 La importancia económica de las baterías

En la última década, las baterías han emergido como un dispositivo con una importancia económica destacable, esto debido a su papel fundamental en diversos sectores como lo son: la electrónica de consumo, los vehículos eléctricos y los sistemas de almacenamiento de energía renovable (Luo et al., 2015).

En 2019 se reportó el crecimiento económico de algunas baterías secundarias (Pillot, 2019), en la Figura 2a se puede observar cómo el mercado de BIL ha tenido un crecimiento constante de aproximadamente un 15% anual en el sector de vehículos eléctricos (EV). Por su parte, la Figura 2b muestra la demanda de BIL (en millones de dólares) para aplicaciones en diversos sistemas de transporte como: EV, autobuses eléctricos (E-bus) y vehículos eléctricos híbridos (HEV), donde se observa una tendencia general de incremento respecto al tiempo (aprox. \$10,000 MDD por año), dejando observar la importancia económica que las BIL tienen en la actualidad y seguirán teniendo en el futuro.

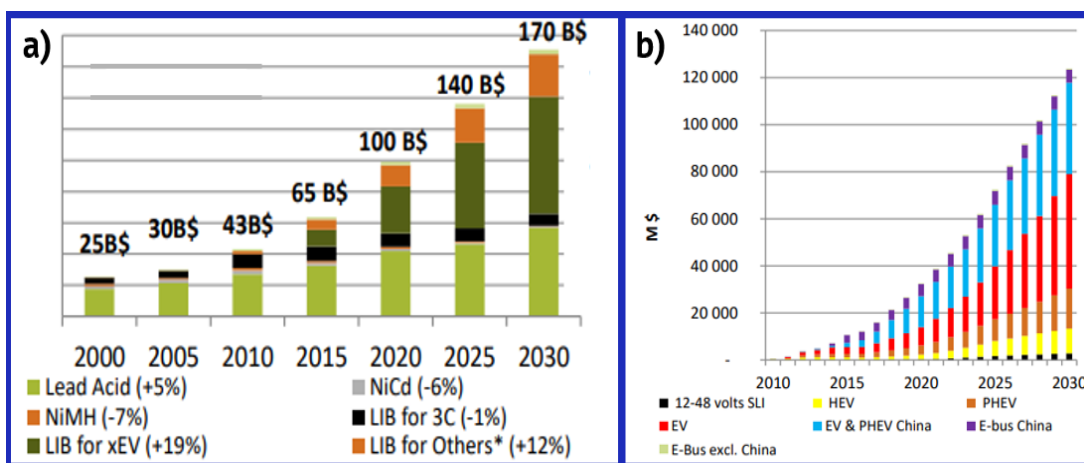


Figura 2. Crecimiento económico de (a) distintas baterías secundarias (b) demanda de baterías de iones de Li en vehículos eléctricos (Pillot, 2019).

1.1.3 Componentes de una batería

Las propiedades de las baterías están directamente relacionadas a las características de sus componentes, los cuales son: un ánodo, un cátodo, un separador y líquido electrolítico, esto se aprecia de mejor manera en la Figura 3 la cual muestra algunas distribuciones de componentes en distintos tipos de baterías. El orden y la distribución cambia según el tipo de celda que se busque ensamblar, pero los componentes generales siguen siendo los mismos.

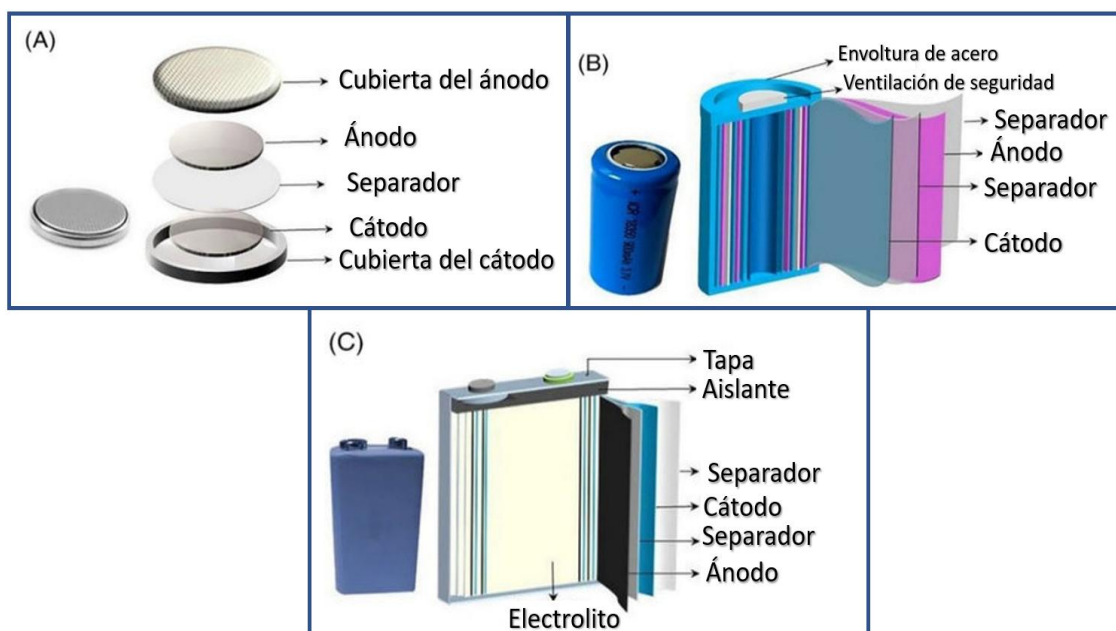


Figura 3. Esquema de la distribución de los componentes de distintos tipos de baterías: (a) tipo moneda, (b) cilíndrica y (c) prismática (Abbas et al., 2020).

Los separadores cumplen la función de evitar un cortocircuito debido al contacto entre el ánodo y el cátodo, todo esto mientras permiten el flujo libre de iones de Li a través del electrolito líquido que llena los espacios abiertos en su estructura porosa (X. Huang, 2011). El cátodo de las baterías secundarias es el encargado de llevar a cabo la reacción de reducción durante la descarga y la reacción de oxidación durante la carga. En las baterías secundarias el ánodo es el encargado de llevar a cabo la reacción de oxidación durante la descarga y la reacción de reducción durante la carga (durante la descarga el número de oxidación del elemento de reacción de un ánodo aumenta, mientras que, durante la carga, el número de oxidación del elemento reaccionante disminuye), estos procesos se representan en la Figura 4.

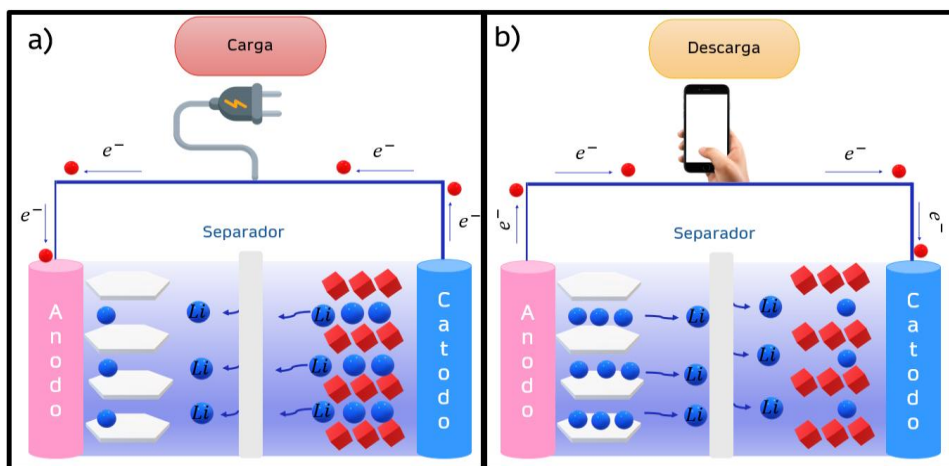


Figura 4. Estructura y funcionamiento de una batería secundaria (a) durante la carga y (b) durante la descarga.

Las BIL comerciales utilizan un ánodo compuesto en su mayor parte de grafito, un cátodo de cobaltato de Li (LiCoO_2), un separador de polipropileno (PP) y un líquido electrolítico que contiene una o más sales de Li disueltas como el hexafluorofosfato de Li (LiPF_6) (Guo et al., 2008). Actualmente, estos componentes permiten que las BIL (grafito/ LiCoO_2) entreguen una densidad energética entre 265-300 Wh/Kg. Este desempeño ha crecido a lo largo del tiempo ya que en los 90's alcanzaban 100 Wh/Kg. Sin embargo, estos sistemas de almacenamiento de energía aún están lejos de alcanzar su límite teórico de aproximadamente 400 Wh/Kg (Kaskhedikar & Maier, 2009), como se aprecia en la Figura 5. Este comportamiento sucede de igual manera para otros materiales novedosos que aún no alcanzan su límite teórico, por lo que existe potencial de mejora.

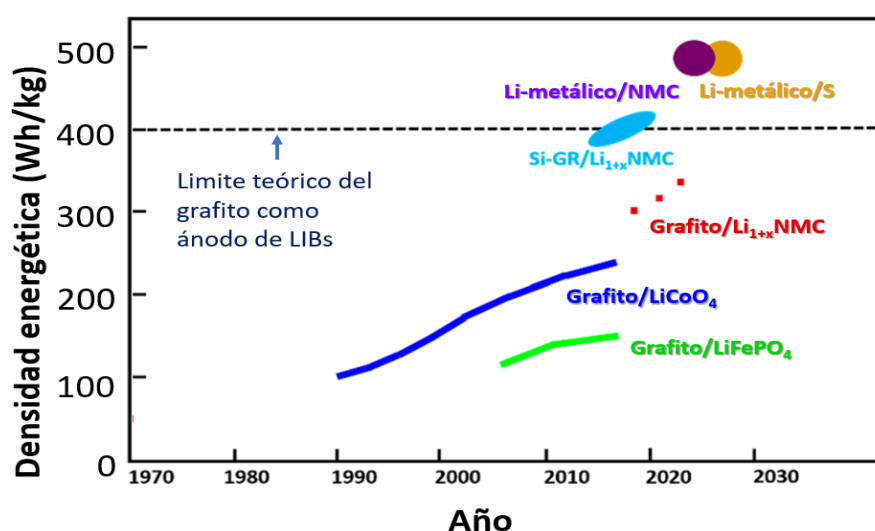


Figura 5. Innovaciones en baterías secundarias en los últimos años (Winter et al., 2018).

1.1.4 Ánodos para BIL

Existen diversos tipos de ánodos para las BIL, estos se diferencian principalmente por el tipo de reacción que tiene el material activo con el Li, ya que esto afecta sus propiedades electroquímicas, tales como: capacidad específica, eficiencia coulombica, número de ciclos de carga y descarga, tiempo de carga, polarización y resistencia eléctrica. Cabe mencionar que también la morfología, porosidad y otras propiedades fisicoquímicas tienen un impacto en el desempeño del material seleccionado para el ánodo, donde se pueden tener lugar 3 tipos de reacciones REDOX: intercalación, aleación y conversión.

La reacción de intercalación ($\text{Li} + \text{MO} \leftrightarrow \text{LiMO}$) consiste en la inserción reversible de iones en los espacios intersticiales entre las capas de un material activo sin alterar significativamente su estructura cristalina,

pero cuenta con la desventaja de contar con valores bajos o moderados de capacidad específica. Los materiales anódicos que presentan esta reacción incluyen al grafito, grafeno y óxidos y calcogenuros de metales de transición como el TiO_2 , TaS_2 , TiS_2 , entre otros (Manfo & Şahin, 2023).

Por su parte, la reacción de aleación ($\text{Li} + \text{M} \leftrightarrow \text{LiM}$) implica la formación de una aleación entre el ion de Li y el material activo del ánodo. Esto por lo general resulta en una mayor capacidad teórica. Sin embargo, esta reacción puede causar la degradación del material activo debido a los cambios volumétricos que sufre durante el almacenamiento de los iones de Li. Los materiales que presentan este tipo de reacción incluyen al Si, Sn, Ge, aleaciones de Al, Sb, Ag, entre otros (Shirvani et al., 2023).

Por último, la reacción de conversión ($\text{Li} + \text{MTO} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{MT}$) se refiere a la transformación del material del ánodo en diferentes compuestos durante el proceso de carga y descarga. Esta reacción presenta valores altos de capacidad específica, pero una baja eficiencia. Los materiales anódicos que presentan esta reacción incluyen óxidos metálicos, sulfuros y fluoruros de metales de transición (Y. Lu et al., 2018).

La reacción de intercalación es considerada la más estable entre todas las mencionadas previamente, esto debido a que no produce un cambio significativo en el volumen de las partículas de material activo, lo que brinda estabilidad al ánodo, permitiendo extender la vida útil de las BIL (Nzereogu et al., 2022).

1.1.5 Ánodos basados en carbono para BIL

Los materiales anódicos basados en carbono se caracterizan por llevar a cabo reacciones de intercalación, lo cual les proporciona una capacidad moderada, buena retención de energía, alta eficiencia y vida útil prolongada, debido a su estabilidad mecánica y química lo cual promueve que su estructura sufra pocos cambios estructurales. Por ello se han estudiado diversos materiales basados en el carbono, como son: nanotubos, grafeno, nanofibras de carbono, fullerenos, carbón endurecido, carbón activado, nanoesferas de carbono, entre otros. Estos materiales carbonáceos generalmente se pueden obtener a partir de la descomposición térmica a altas temperaturas de precursores en ausencia de oxígeno, denominada pirolisis (H. Zhang et al., 2019).

Los nanotubos de carbono suelen presentar una disminución progresiva de su capacidad luego de cada ciclo de carga y descarga, con una capacidad específica inicial de 570 mAh/g a 0.05 C, pero decae hasta 450 mAh/g después de 50 ciclos (X. X. Wang et al., 2007).

Por su parte, el grafeno apilado es un material activo que brinda una eficiencia coulombica superior al grafito a tasas altas de carga y descarga, con capacidades específicas de 370 mAh/g a 0.1 C y 250 mAh/g a 10.0 C (Cheng et al., 2017).

Las nanofibras de carbono son conocidas por su alta conductividad eléctrica y térmica, tienen una baja eficiencia coulombica. Sin embargo, su capacidad específica es de 350 mAh/g a 0.05 C y 300 mAh/g a 0.2 C (C. Kim et al., 2006).

El fullereno ha demostrado una excelente estabilidad cíclica, manteniendo su capacidad durante 300 ciclos, con capacidades de 330 mAh/g a 0.1 C y 200 mAh/g a 5.0 C (Park et al., 2019).

En cuanto al carbón endurecido, este exhibe una capacidad específica de 100 mAh/g una vez transcurridos 150 ciclos de carga y descarga. En caso de realizar una litación al material previa al ciclado, su capacidad específica aumenta en 50 mAh/g, alcanzando 250 mAh/g a 25 mA/g y 150 mAh/g a 1000 mA/g (Drews et al., 2021).

El carbón activado presenta valores altos de capacidad inicial, pero decaen rápidamente y presentan una eficiencia coulombica baja. Sus capacidades específicas son 200 mAh/g en el primer ciclo y 100 mAh/g en el noveno ciclo (Badi et al., 2014).

Por último, Las nanoesferas de carbono alcanzan una capacidad específica equivalente al límite teórico del grafito, que es de 372 mAh/g a 0.1 C, y 250 mAh/g a 1.0 C (Etacheri et al., 2015). Este tipo de material activo presenta una buena estabilidad química y mecánica, es fácil y más económico de preparar que cualquiera de las otras formas de carbono, razón por la cual se ha estudiado ampliamente en la literatura (Nieto-Márquez et al., 2011)

1.1.6 Ánodos a base de carbono dopado

Los avances en nanociencias han sido cruciales para el desarrollo de materiales anódicos con aplicación en BIL (J. Lu et al., 2016). Estos materiales pueden ser modificados y dopados en la búsqueda de mejorar sus propiedades, como son: la conductividad eléctrica, porosidad, capacidad específica, la eficiencia coulombica, expansión volumétrica, retención de energía, polarización, entre otras (Zoller et al., 2019). A

continuación, se menciona y describe el comportamiento electroquímico de diversos ánodos de carbono dopados con heteroátomos:

El carbono dopado con S muestra una eficiencia cercana al 100% durante los ciclos de carga y descarga, lo que resulta en pérdidas mínimas de capacidad. Además, este material entrega una capacidad específica de 350 - 400 mAh/g a 2.0 C. Este buen desempeño electroquímico es atribuido al dopaje con S, lo que optimiza el rendimiento del material (Yan et al., 2012).

Por su parte, las partículas de carbono dopadas con B han mostrado efectos positivos en la capacidad específica con respecto al grafito. El dopaje con B puede aumentar la capacidad del material carbonáceo hasta en 100 mAh/g, entregando así 360 mAh/g a 2.0 C. Por lo tanto, las BIL que utilizan carbono dopado con B entregan una mayor cantidad de energía en un período corto de tiempo (Wu et al., 2011).

Similarmente, el grafito dopado con N ha exhibido mejoras notables en su capacidad específica en comparación con el grafito sin dopar. El grafito dopado con N presentó una capacidad específica de 350 mAh/g a 0.5 C, ya que el N introduce sitios activos adicionales que facilitan la absorción y difusión de iones de Li (Bhattacharjya et al., 2014).

1.1.7 Teoría funcional de la densidad para la simulación de la difusión de iones de Li

La simulación computacional basada en la teoría del funcional de la densidad (TFD) es una metodología usada para analizar la estructura electrónica y las propiedades físicas de diversos materiales.

El estudio realizado por Maldonado (Maldonado-Lopez et al., 2022) se basó en cálculos de primeros principios y mediciones experimentales para la investigación y comprensión del proceso de litación de compuestos conocidos como MXenos, la TFD fue utilizada en este estudio para observar la estabilidad y analizar los diversos sitios donde ocurre el almacenamiento de iones de Li dentro de la estructura. Por último, se realizó un análisis del proceso de difusión de Li calculó las barreras energéticas para identificar al material más eficiente para ser empleado como ánodo en baterías.

Por otra parte, Santoy (Santoy-Flores et al., 2024) investigó el proceso de intercalación de Li en diversos sistemas para conocer las configuraciones más estables para la adsorción de Li en las superficies: la ruta

de mínima energía para la difusión de átomos de Li, la barrera de energía, la interacción del electrodo con los átomos de Li, la expansión en el parámetro de celda; por último se calcularon las capacidades gravimétricas teóricas máximas con un rendimiento estable, todo esto basándose en los datos que se observaron en la simulación computacional acompañados de resultados experimentales.

Los materiales de carbono puros, como el grafeno, los nanotubos de carbono y fullerenos, han sido estudiados utilizando simulación TFD para así comprender de mejor manera su conductividad eléctrica y sus sitios activos para la adsorción de moléculas y la inserción de iones, lo que ha permitido observar su viabilidad como materiales para BIL (De Souza et al., 2021), (Najafi, 2017). Se han realizado diversos estudios utilizando la simulación TFD para analizar el efecto de los heteroátomos como dopantes de ánodos de grafito, el realizado por Lu y sus colaboradores (R. Lu et al., 2013) analizó como al sustituir uno de los átomos de carbono del grafito por B el potencial electrostático cambia, permitiendo así contar con una mayor cantidad de sitios para la deposición de los iones de Li en el ánodo, teorizando así un aumento en la capacidad en un 33 % debido al efecto de este agente dopante, de igual manera se observó como en BIL de estado sólido puede utilizarse eficientemente para almacenar diversos tipos de iones para aplicaciones energéticas futuras. Por otro lado, el estudio realizado por Adekoya y sus colaboradores (Adekoya et al., 2021) se centró en el análisis de las múltiples estructuras que se pueden obtener al dopar diversas estructuras de carbono con átomos de N, dando como resultado: un aumento de sitios activos, cambios en las rutas de difusión de iones de Li y aparición de nuevas zonas para el depósito de iones de Li, lo cual implica que pueden ser materiales que proveen una mayor capacidad de almacenamiento al momento de cargar y descargar las BIL, así como menor pérdida energética durante el almacenamiento de iones de Li.

La utilización de la TFD en el estudio de la inserción de iones de Li en materiales de carbono gráfico dopado permite analizar las propiedades de estos materiales, determinar la cantidad de sitios activos y observar el camino de difusión que tienen estos mismos, permitiendo así poder facilitar la búsqueda de materiales anódicos para el avance de la tecnología de las BIL.

1.2 Hipótesis

Las partículas de carbono dopadas con N y B presentarán valores altos de capacidad específica y desempeño electroquímico en el almacenamiento de iones de Li en comparación a las partículas de carbono sin dopar.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Estudiar de forma teórica y experimental partículas de carbono dopadas con B y N para el almacenamiento de iones de Li.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar partículas de carbono con y sin dopaje de B y N mediante pirólisis.
- Caracterizar las propiedades físicas y químicas de las partículas obtenidas mediante: microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
- Fabricar electrodos anódicos y ensamblar baterías tipo botón utilizando las partículas sintetizadas.
- Evaluar electroquímicamente las baterías por medio de: impedancia electroquímica, voltametría cíclica, carga y descarga galvanostática, titulación galvanostática intermitente.
- Estudiar el proceso de almacenamiento de los iones de Li en las partículas de carbono sin dopar y dopadas con N y B a través de la TFD usando el paquete computacional VASP.
- Calcular la capacidad gravimétrica teórica máxima de las partículas con y sin dopar mediante modelado computacional.
- Modelar los caminos de mínima energía de los iones de Li sobre las partículas con y sin dopar.

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se describen en detalle los materiales y procedimientos utilizados en la síntesis de los compuestos orgánicos del tipo $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ y las partículas carbono dopadas con N y B. Además, se describen las técnicas de caracterización fisicoquímica utilizadas para estudiar la morfología, estructura cristalina y composición química de las muestras CBN. También, se detalla la evaluación electroquímica y las técnicas implementadas para investigar la capacidad y mecanismos de almacenamiento de iones de Li de las muestras. Por último, se presenta la metodología teórica que se utilizó para comprender los procesos de adsorción, inserción y difusión de los iones de Li sobre el carbono 2D y cómo el dopaje de B y N afecta las propiedades electroquímicas de más muestras CBN.

2.1 Materiales y reactivos

Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos orgánicos $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$, la preparación de las muestras CBN y las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas se utilizaron diferentes materiales y reactivos. Entre los materiales de laboratorio principales que se utilizaron para los propósitos mencionados anteriormente se encuentra la balanza analítica, cristalería (vasos de precipitado, matraz redondo fondo plano, columna de refrigeración, otros), soporte universal, pinzas para soporte, horno de vacío, espátulas, parrillas de calentamiento con agitación, agitadores magnéticos, horno tubular, sacabocados, componentes de batería tipo botón CR2032 (resorte, separador y capsulas de acero), cámara de guantes, reactor de acero y prensa de ensamblado de celdas tipo moneda.

Los reactivos principales que se utilizaron en el proyecto se mencionan a continuación: trietilamina ($(C_2H_5)_3N$, 99 %), tributilamina ($(C_4H_9)_3N$ con pureza 99 %), trihexilamina ($(C_6H_{13})_3N$, 99 %), trioctilamina ($(C_8H_{17})_3N$, 99 %) y tridecilamina ($(C_{10}H_{21})_3N$, 99 %), Bhidruro de sodio ($NaBH_4$, 99 %), tetrahidrofurano (C_4H_8O , >99 %), N-metil-2-pirrolidona (NMP, C_5H_9NO , 99 %), solución 1.0 M de hexafluorofosfato de Li en carbonatos de etileno y dietilo (1.0 M $LiPF_6$ en EC:DEC), tierras diatomeas (filtro de celita o SiO_2 , >99 %) y acetona (C_3H_6O , >99 %), estos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich; el dióxido de carbono (CO_2 , grado industrial, Infra), fluoruro de polivinilideno (FPVD, $(C_2H_2F_2)_n$, grado batería, Arkema), cabon super P (grado batería, MTI Co.) y agua desionizada (H_2O , milli-Q).

2.2 Síntesis de compuestos orgánicos

El método de síntesis que se utilizó y siguió para preparar los compuestos orgánicos es el reportado por el grupo de Ramachandran (Veeraraghavan Ramachandran et al., 2021), el cual se describe a continuación (Figura 6): 9.12 g de $(C_xH_{2x+1})_3N$, 5.11 g de $NaBH_4$ y 90 mL de C_4H_8O se colocaron y mezclaron durante 12 h en un matraz redondo fondo plano en atmosfera de CO_2 con un caudal de ~ 50 mL/min. Finalizada la reacción se agregaron 10 mL de H_2O , entonces la mezcla se agitó durante 20 min para descomponer el $NaBH_4$ remanente. Posteriormente, la mezcla resultante se pasó por un filtro de sulfato de sodio anhidro y tierras diatomeas (SiO_2). La solución filtrada se colocó en un evaporador rotativo para remover el solvente, (C_4H_8O), dejando como residuo liquido la amina de borano, $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$. Este proceso fue llevado a cabo utilizando 5 aminas diferentes, $(C_2H_5)_3N$, $(C_4H_9)_3N$, $(C_6H_{13})_3N$, $(C_8H_{17})_3N$ y $(C_{10}H_{21})_3N$, las cuales permitieron obtener los compuestos orgánicos siguientes: $[(C_2H_5)_3N]BH_3$, $[(C_4H_9)_3N]BH_3$, $[(C_6H_{13})_3N]BH_3$, $[(C_8H_{17})_3N]BH_3$, $[(C_{10}H_{21})_3N]BH_3$, denominadas subsecuentemente por conveniencia como etil, butil, hexil, octil y decil, respectivamente (ver Tabla 1).

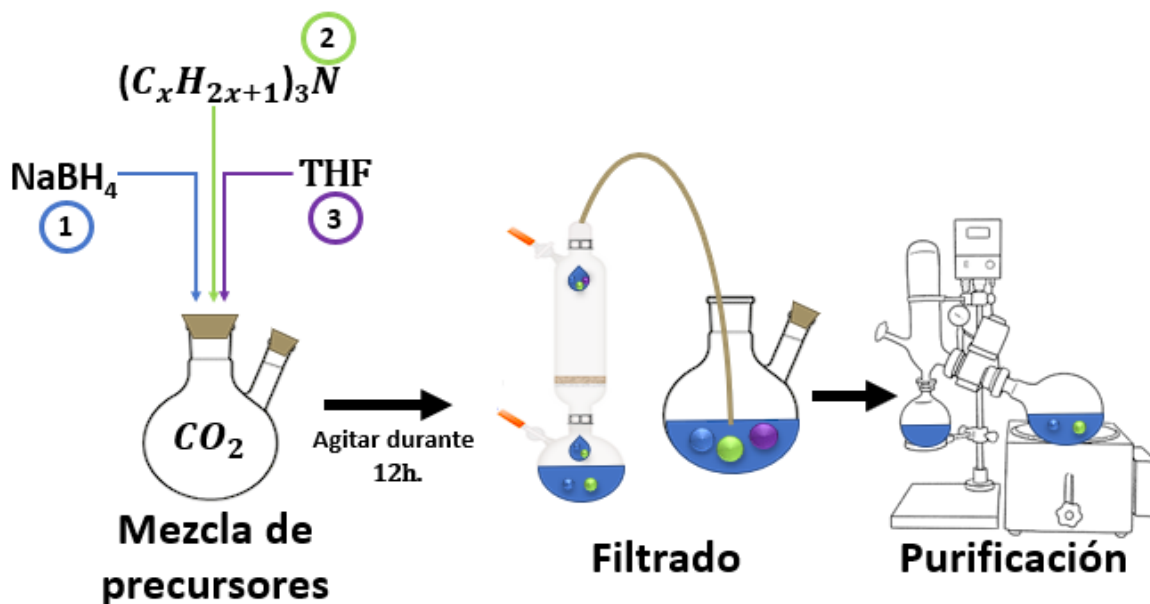
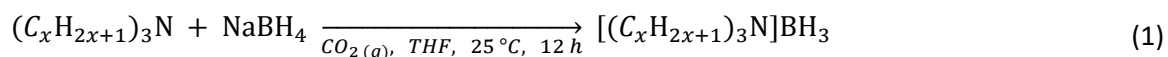


Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de los compuestos orgánicos del tipo $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$.

2.3 Síntesis de partículas de carbono CBN por pirólisis

El método que se utilizó para la síntesis de las partículas CBN fue la pirolisis, específicamente el procedimiento reportado por K. Kim y colaboradores (K. Kim et al., 2018), el cual se describe a continuación: primero 1mL de compuestos orgánicos $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ se colocó en un reactor de acero en atmosfera de gas inerte. Posteriormente, el reactor se colocó en un horno tubular precalentado a 200 °C, para después aumentar la temperatura hasta 700 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, esta temperatura se mantuvo durante una hora. Después del enfriamiento del horno hasta temperatura ambiente, se recuperó el material resultante de la pirolisis, un polvo gris oscuro (muestra CBN_x). Este procedimiento se realizó para cada uno de los compuestos orgánico, etil, butil, hexil, octil y decil, de los cuales se obtuvieron las diferentes muestras CBN_x que, por conveniencia, se denominaron como CBN_{etil} , CBN_{butil} , CBN_{hexil} , CBN_{octil} , y CBN_{decil} , respectivamente (ver Tabla 1).

Tabla 1. Precursores utilizados y su abreviatura correspondiente como precursor y material pirolizado.

Compuesto orgánico	Abreviación	Compuesto pirolizado
triethylamina-borano ($[(C_2H_5)_3N]BH_3$).	Etil	CBN_{etil}
tributylamina-borano ($[(C_4H_9)_3N]BH_3$).	Butil	CBN_{butil}
triethylamina-borano ($[(C_6H_{13})_3N]BH_3$).	Hexil	CBN_{hexil}
trioctylamina-borano ($[(C_8H_{17})_3N]BH_3$).	Octil	CBN_{octil}
tridecylamina-borano ($[(C_{10}H_{21})_3N]BH_3$).	Decil	CBN_{decil}

2.4 Caracterización fisicoquímica de los materiales

Para comprender mejor las propiedades fisicoquímicas tales como: los enlaces característicos de los diferentes compuestos orgánicos, la morfología, la cristalinidad, la microestructura, composición química y estado de oxidación de las muestras CBN_x , se realizaron las siguientes caracterizaciones: espectroscopía de infrarrojo, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman, espectroscopía de energía dispersiva y de fotoelectrones de rayos X.

2.4.1 Espectroscopía por infrarrojo de los compuestos orgánicos

Con el objetivo de identificar los diferentes grupos funcionales presentes en los compuestos orgánicos, $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$, estos se analizaron por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF). Esta técnica se basa en la capacidad de la muestra para absorber la radiación en el rango del espectro infrarrojo, la cual ocurre porque los enlaces de las moléculas orgánicas vibran a una determinada longitud de onda que coincide con la radiación infrarroja. Los picos o bandas de absorción activas en el infrarrojo son características para cada grupo funcional, por tanto, se pueden considerar una huella digital que permite identificar la presencia de ciertos grupos funcionales que componen las moléculas (Praveen Kumar & Bharathiraja, 2021).. Los compuestos orgánicos $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ presentan bandas de adsorción características de los enlaces C-N, C-H, $-(CH_2)-$, $-(CH_3)-$, B-N y B-H, los cuales se encuentran en el rango de infrarrojo medio desde 400 hasta 4000 cm^{-1} . Los compuestos orgánicos se caracterizaron en un equipo Thermo Fisher Nicolet 6700.

2.4.2 Microscopía electrónica de barrido

Con la finalidad de estudiar la topografía de las partículas CBN_x se realizó microscopía electrónica de barrido (MEB). Esta técnica hace incidir un haz de electrones en una región determinada de la muestra o espécimen, esta interacción genera calor y la emisión de distintos tipos de electrones (secundarios y retrodispersados) y rayos X. Los electrones secundarios detectados y amplificados por el equipo permiten generar una imagen topográfica de la muestra y por ende es posible atribuir la presencia de partículas con ciertas morfologías y tamaño en las muestras analizadas (Smith & Oatley, 1955). Las muestras CBN_x fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV lo que permitió obtener imágenes de las muestras a distintas escalas, de 50 μm hasta 10 μm .

2.4.3 Espectroscopía de energía dispersiva

En la búsqueda por conocer la composición química elemental de las muestras CBN_x estas fueron caracterizadas por espectroscopía de energía dispersiva (EED). Los equipos de MEB generalmente tienen acoplado un detector de rayos X, los cuales son generados cuando incide el haz de electrones sobre el espécimen. Estos electrones pueden excitar un electrón en las capas internas de los átomos haciendo que alcance un nivel de mayor energía, liberando rayos X que tienen la energía característica de su átomo de

origen (Girão et al., 2017). Esta emisión que se registra por medio del detector de rayos X, permite obtener espectros y mapeos con información cuantitativa y cualitativa de los elementos presentes en las muestras de interés. La composición elemental de las muestras CBN_x fue estimada por un detector de energía dispersiva de la marca Bruker acoplado al microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6510LV.

2.4.4 Microscopía electrónica de transmisión

Para obtener información microestructural de las muestras CBN_{octil}, estas fueron caracterizadas utilizando la microscopía electrónica de transmisión (MET). Una técnica microscópica que hace incidir un haz de electrones altamente acelerados que atraviesan la muestra, y, tras interactuar con la nube electrónica de los átomos del espécimen, los electrones transmitidos son proyectados en una pantalla fluorescente, generando una imagen detallada que contiene información microestructural, es decir, cristalinidad, morfología, porosidad, defectos, densidad y aglomeraciones, por mencionar algunos (Walther, 2017). Las micrografías y patrones de difracción de electrones de las muestras CBN_{octil} se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL-JEM-2010 a 120 KV.

2.4.5 Difracción de rayos X

Con el objetivo de obtener información cristalográfica de las muestras CBN_x, como fase cristalina y/o planos cristalinos con crecimiento preferencial se utilizó la difracción de rayos X (DRX). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de radiación electromagnética con longitud de onda en la región de los rayos X sobre una muestra, la cual, al interactuar con la nube electrónica de los átomos o moléculas del espécimen da lugar a diversas interacciones como: absorción, dispersión y/o difracción de rayos X (Thibault & Elser, 2010). Este último fenómeno ocurre en muestras formadas por átomos o moléculas organizadas periódicamente, lo cual permite que los rayos X incidentes y los planos de dispersión cumplan con la condición o ley de Bragg, generando interacciones constructivas de acuerdo a la siguiente ecuación:

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

Donde: n = orden de difracción del material (un número entero), λ = longitud de onda de los rayos X (generalmente se utiliza como fuente de radiación el $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$), d = distancia entre los planos interatómicos del material o red cristalina, θ = ángulo de incidencia de los rayos X respecto a la muestra. Las muestras CBN_x fueron analizadas en un equipo de difractómetro de rayos X PANalytical modelo Philips X'pert MPD.

2.4.6 Espectroscopía Raman

Con el objetivo de conocer los modos de vibración simétricos presentes en las muestras CBN_x se realizó espectroscopía Raman. Esta técnica consiste en hacer incidir haz de luz monocromática en una muestra, la cual puede expulsar un fotón de misma, igual o menor energía que el haz incidente, estos fenómenos son conocidos como la dispersión Stokes, anti-Stokes y Rayleigh, respectivamente. La primera ocurre cuando el fotón incidente tiene mayor energía que el liberado por la muestra, el caso contrario se denomina dispersión anti-Stokes y si ambos fotones tienen energías o frecuencias similares se denomina como dispersión de Rayleigh (McCreery R. L., 2000). Los modos vibracionales obtenidos mediante espectroscopía Raman está conformado por las dispersiones stocks y anti-stocks presentadas por la muestra y son característicos para cada material. Las muestras CBN_x se estudiaron utilizando un microscopio equipado con un sistema de espectroscopía Raman (Dimension-P2TM λ s Raman system).

2.4.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Para conocer la composición elemental y estados de oxidación de los elementos presentes en la superficie de las muestras CBN_x , se realizó la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (EFRX). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra, la cual emite electrones de los orbitales atómicos internos y externos, debido al efecto fotoeléctrico: el cual consiste en la emisión de electrones cuando la radiación electromagnética que incide sobre un material es capaz de excitar los electrones de los átomos que la integran. Esta técnica permite cuantificar la concentración atómica (hasta dopajes menores al 1 % atómico) de los elementos en la superficie de la muestra al relacionar las intensidades de los picos con la función trabajo de los elementos de interés (Praveen Kumar & Bharathiraja, 2021). Además, Esta permite estimar el estado de oxidación de estos debido al corrimiento que sufre su energía de enlace. La composición superficial de las muestras CBN_x se caracterizó utilizando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X XPS SPECS.

2.5 Fabricación del ánodo y ensamblaje de la celda

Los electrodos anódicos se prepararon en base a una mezcla de sólidos de 80% en peso de material activo (muestra CBN), 10% en peso de carbono super P, 10% en peso de FPVD y una cantidad adecuada de solvente NMP (20% en peso de sólidos), la cual se agitó durante 24 h a temperatura ambiente. La pasta resultante se depositó sobre una hoja de cobre que se secó a 80 °C al vacío durante 12 horas. La película resultante se utilizó para obtener discos de 12 mm de diámetro.

Posteriormente, los discos se utilizaron como electrodos de trabajo en baterías tipo botón CR2032 ensambladas en configuración de media celda en atmósfera de gas inerte con trazas de H₂O y O₂ < 0.5 ppm. Además, las celdas utilizaron un disco de Li metálico como contra electrodo, una membrana porosa de polipropileno, Celgard 2500, como separador y una solución 1.0 M de LiPF₆ en EC:DEC como electrolito.

2.6 Caracterización electroquímica de las celdas

Las propiedades de almacenamiento de iones de Li de las muestras CBN_x se estudiaron en condiciones de media celda bajo condiciones potencioestáticas y galvanostáticas mediante técnicas electroquímicas de voltametría cíclica, carga y descarga galvanostática, impedancia electroquímica y técnica de titulación galvanostática intermitente, con la finalidad de conocer sus contribuciones de intercalación y capacitivas, su capacidad de almacenamiento de iones de Li, la resistencia de los electrodos y los valores de los coeficiente de difusión de los iones de Li de las muestras. Para la evaluación electroquímica de todas las muestras se utilizó un cicladador de baterías de la marca BioLogic modelo BS-805.

2.6.1 Voltametría cíclica

Para identificar los potenciales a los que ocurren las reacciones de oxidación y reducción de los iones de Li en los electrodos fabricados con las muestras CBN_x se realizó voltametría cíclica (VC). Esta técnica realiza un barrido de potencial que da como respuesta una corriente de acuerdo con la ley de ohm, $I = V \times R$ (Bard & Faulkner, 2001). Los electrodos se estudiaron a diferentes velocidades de barrido seleccionadas: 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2 mV/s utilizando una ventana de potencial de 0.01 V hasta 2.0 V vs Li/Li⁺.

La corriente obtenida de las curvas de voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido se relacionan de acuerdo a la siguiente ecuación de potencia (ec. 3):

$$i(V) = av^b \quad (3)$$

Donde: i = corriente a un voltaje determinado, v = velocidad de barrido, a = parámetro relacionado con el sistema y b = parámetro relacionado al mecanismo de almacenamiento de energía. Cuando los valores de b son cercanos a 0.5 indican un proceso controlado por la difusión de iones de Li, es decir, intercalación. Por otra parte, cuando los valores de b son cercanos a 1.0 esto indica un proceso capacitivo. De acuerdo a Dunn como la corriente es resultado de estos 2 comportamientos la ecuación 3 se puede reescribir de acuerdo a la ecuación de Dunn (ec. 4) (J. Wang et al., 2007):

$$i(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (4)$$

Donde: i = corriente a un voltaje determinado, v = velocidad de barrido, K_1 y K_2 = constantes. Esta interpretación de la corriente permite obtener las contribuciones capacitivas (dadas por k_1v) y las contribuciones de intercalación (dadas por $k_2v^{1/2}$), de manera porcentual y a lo largo de todas las curvas y corrientes anódicas y catódicas.

2.6.2 Carga y descarga galvanostática

Los electrodos fabricados con las muestras CBN_x se caracterizaron por carga y descarga galvanostática (CDG) con el objetivo de conocer sus capacidades de almacenamiento de iones de Li y su eficiencia coulombica a distintas densidades de corriente. Todas las celdas se evaluaron dentro de una ventana de potencial de 0.01 V hasta 2.0 V vs Li/Li⁺. Estas se sometieron a un proceso de activación y ciclaron a una densidad de corriente de 25mA g⁻¹ y 120 mA g⁻¹ durante 3 y 200 ciclos, respectivamente. Además, se evaluó la capacidad de almacenamiento de iones de Li de las muestras CBN_x a diferentes densidades de corriente: 40, 100, 200, 300, 400 mA g⁻¹ y de regreso a 100 mA g⁻¹ durante 5 ciclos cada uno.

2.6.3 Técnica de titulación galvanostática intermitente

Con la finalidad de comprender la respuesta que los electrodos fabricados con muestras CBN_x presentan en distintas regiones del potencial a ciertos valores de corriente, se caracterizaron por la técnica de titulación galvanostática intermitente (TTGI). La cual consiste en medir la respuesta de los electrodos a un

pulso corriente durante un tiempo determinado, posteriormente se deja de suministrar esta corriente durante un tiempo definido, esto da lugar a una caída del voltaje de la celda, relacionada inicialmente a la caída IR, y posteriormente, a procesos de difusión cuando la caída de voltaje tiende a un estado estacionario. Para este trabajo de tesis, las curvas de TTGI de las muestras CBN_x se obtuvieron aplicando pulsos simétricos de densidad de corriente de 100 mA g⁻¹ y tiempos de relajación de 10 min dentro de una ventana de potencial de 0.01 V - 2.0 V vs Li/Li⁺.

2.6.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La resistencia de los electrodos fabricados con los materiales activos CBN_x se midió utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Esta técnica consiste en aplicar un voltaje en forma alterna en un rango de frecuencias, lo cual da como respuesta una corriente alterna que posiblemente sufre cambios de fase respecto a la onda de voltaje, lo cual permite identificar las diferentes resistencias o procesos resistivos presentes en el electrodo (electrolito, formación de capa de electrolito sólido, adsorción de iones de Li, transporte de carga y difusión de iones de Li en el electrodo). El gráfico de la impedancia de Nyquist permite identificar fácilmente las resistencias mencionadas ya que el valor de la impedancia real (eje x) corresponde a la(s) resistencia(s) presente(s) en el electrodo (Lazanas & Prodromidis, 2023).

2.6.5 Difusión de los iones de Li

Por último, los valores de los coeficientes aparentes de difusión de los iones de Li en los electrodos fabricados con las muestras CBN_x se calcularon a partir de los datos del espectro de EIE mediante el coeficiente de Wartburg, del valor máximo de corriente anódica y catódica obtenidos en las curvas de VC mediante la ecuación de Randles-Sevcik, y las curvas de TTGI aplicando la ecuación de Weppner-Huggins.

El estudio de difusión mediante los datos de EIE se realizó en condiciones de carga (2.0 V vs Li/Li⁺) y descarga (0.01 V vs Li/Li⁺) utilizando la ecuación de Wartburg (ec. 5):

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{\sigma A F^2 n^2 C} \right)^2 \quad (5)$$

Donde: R = constante de los gases ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T = temperatura (K), A = área del electrodo (cm^2), F = constante de Faraday (C mol^{-1}), n = número de electrones transferidos, C = concentración en molar (mol/cm^3), D = coeficiente de difusión (cm^2/s) y σ = coeficiente de Warburg. Este último se obtiene de la pendiente del análisis de la siguiente ecuación (ec. 6):

$$Z = \sigma(\omega)^{\frac{1}{2}}(1 - j) \quad (6)$$

Donde: Z = resistencia (Ω), σ = coeficiente de Warburg, $\omega^{1/2}$ = es la frecuencia angular y $j = \sqrt{-1}$ siendo este el componente imaginario presente en los gráficos de Nyquist (Lazanas & Prodromidis, 2023).

Otra manera de estimar los coeficientes de difusión de los iones de Li en las muestras CBN_x es a través de los datos obtenidos por VC aplicando la ecuación de Randles-Sevcik (ec. 7) (Hambly et al., 2018):

$$i(V) = 0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{0.5} n^{1.5} A D^{0.5} C v^{0.5} \quad (7)$$

Donde: i_p = máxima corriente del pico anódico o catódico (A), n = número de electrones transferidos en la reacción redox, A = área del electrodo (cm^2), F = constante de Faraday (C mol^{-1}), C = concentración molar (mol/cm^3), v = velocidad de barrido (V/s), R = constante de los gases ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T = temperatura (K) y D = coeficiente de difusión (cm^2/s).

La tercera forma de calcular los coeficientes de difusión de los iones de Li en las muestras CBN_x es utilizando los datos de las curvas de TTGI y aplicado la ecuación de Weppner-Huggins (ec. 8) (Shen et al., 2013):

$$D = \frac{4}{\pi \tau} \left(\frac{n_m v_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (8)$$

Donde: τ = duración del pulso (segundos), n_m = número de moles (mol), v_m = volumen molar del electrodo (cm^3/mol), S = área del electrodo (cm^2), ΔE_s = cambio de voltaje en el estado estacionario entre dos

tiempos de reposo (V), ΔE_t = cambio de voltaje durante el pulso de corriente (V) y D = coeficiente de difusión (cm²/s).

2.7 Simulación computacional

Adicionalmente y para complementar las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas de las muestras CBN_x, se realizó simulación computacional mediante cálculos de primeros principios basados en TFD para así tener una mejor comprensión de cómo se llevan a cabo las interacciones entre el carbono y las muestras dopadas con los iones de Li, calculando las energías de adsorción de los iones en las celdas, la capacidad teórica máxima de cada una y los caminos de mínima energía para la difusión de los iones de Li a través de estas.

2.7.1 Origen de la teoría funcional de la densidad

El surgimiento de la mecánica cuántica se dio en 1926, esta se basa en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para así describir los estados e interacciones de las partículas:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = E\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) \quad (9)$$

Donde: $\hat{H}$ es el hamiltoniano total del sistema (En este se incluye energía cinética de las partículas y energías potenciales debido a la atracción entre electrones y núcleos, además de la repulsión entre electrones), Ψ es la función de onda (contiene toda la información sobre el sistema, como la probabilidad de encontrar a cada electrón en una cierta posición), N es el número de electrones y E es la energía total del sistema (De La Peña, 2006). Debido a que el hamiltoniano y la función de onda crecen de manera exponencial a medida que aumenta el número de electrones la solución para obtener la energía del sistema además de sus interacciones se vuelve irresoluble y no se pueden comprender sistemas con un alto número de electrones.

A lo largo del siglo XX, surgieron diversas aproximaciones en la búsqueda de evitar el problema de que la ecuación se vuelva irresoluble para sistemas con una mayor número de núcleos y electrones, algunos de

estos siendo el método Hartree el cual supone que cada electrón se mueve en un campo promedio generado por todos los demás electrones, además de ignorar que los electrones son indistinguibles y que deben obedecer el principio de exclusión de Pauli. Este método se resume en la siguiente ecuación:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \approx \psi_1(r_1), \psi_2(r_2), \dots, \psi_N(r_N) \quad (10)$$

Siendo: ψ_x la función de onda de un solo electrón, es decir, la órbita electrónica individual del electrón, posteriormente el método de Hartree-Fock tomó de base estas suposiciones y en lugar de usar un producto simple, usa un determinante de Slater (un determinante de una matriz cuadrada de tamaño $N \times N$), que asegura que se cumpla el principio de exclusión de Pauli:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (11)$$

La densidad electrónica es una función que describe la probabilidad de encontrar electrones en una región del espacio. A diferencia de la función de onda, que depende de $3N$ coordenadas para N electrones, la densidad electrónica solo requiere tres coordenadas espaciales, lo que reduce significativamente la complejidad computacional sin comprometer notablemente la precisión.

En 1964 se crearon los teoremas de Hohenberg y Kohn, en el primero establecieron que la energía es función única de la densidad. Además, la densidad electrónica ($\rho(r)$) determina completamente todas las propiedades del sistema:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int v_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (12)$$

Siendo $T[\rho]$ la energía cinética y $U[\rho]$ la energía de la interacción electrón-electrón y v_{ext} es el potencial que describe la interacción entre los electrones y los núcleos del sistema, además de esto se descubrió

que el funcional de energía ($E[\rho]$) alcanza su mínimo cuando ρ es la densidad del estado fundamental. A pesar de estos descubrimientos se desconocía como es la forma explícita de esos términos como funcionales únicamente de la densidad (Takeuchi & Romero, 2019).

En el año 1965 Kohn y Sham (Kohn & Sham, 1965) propusieron una solución para este problema, la cual consistía en proponer un sistema ficticio de electrones no interactuantes los cuales cuentan con la misma densidad electrónica, debido a esto las interacciones entre los electrones que no se podían conocer en función de la densidad electrónica ahora se podrían determinar mediante un potencial efectivo en el cual se agregarían las atracciones entre los núcleos, la repulsión promedio entre los electrones y un término de intercambio-correlación, siendo la ecuación para esto la siguiente:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (13)$$

Siendo: ϕ_i los orbitales de kohn-sham que contienen a los electrones no interactuantes, ε_i es la energía de los orbitales y v_{eff} es el potencial efectivo que se representa mediante la siguiente ecuación:

$$v_{eff}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (14)$$

Siendo v_{ext} el potencial externo visto en la ecuación de Hohenberg y Khon, v_H el potencial de Hartree (repulsión clásica) y v_{xc} es el potencial de intercambio y correlación, con esta ecuación y un método auto consistente para calcular los valores de la densidad hasta que converjan es que reemplazan el problema de muchos cuerpos por uno de electrones no interactuantes. Con esta teoría funcional de la densidad (TFD) es posible estudiar sistemas con cientos o miles de átomos con una precisión razonable y un costo computacional asequible. Por lo tanto, la TFD es un método computacional usado para estudiar la estructura electrónica de sistemas moleculares y materiales. Su fundamento principal es que todas las propiedades electrónicas de un sistema se pueden determinar a partir de la densidad electrónica, que es la distribución de la probabilidad de encontrar electrones en el espacio, en lugar de depender de la función de onda completa. Según el teorema de Hohenberg-Kohn, la densidad electrónica determina de manera

única el potencial externo y, por tanto, la energía total del sistema. Luego, mediante el formalismo de Kohn-Sham, se transforma el problema original en un sistema ficticio de electrones no interactuantes que producen la misma densidad, facilitando su cálculo.

2.7.2 Método computacional

Para llevar a cabo los cálculos computacionales se utilizó la TFD, la cual está integrado en el paquete de simulación AB initio de Vienna (VASP por sus siglas en inglés). La visualización y creación de las estructuras se realizó utilizando el software de visualización para análisis estructural y electrónico (VESTA por sus siglas en inglés). Las energías de intercambio-correlación se modelaron de acuerdo a la parametrización de Perdew-Burke Ernzerhof (PBE).

2.7.3 Diseño y optimización de las celdas de C

Para llevar a cabo el diseño de la celda se tomaron como base las celdas primitivas de grafito reportadas en la literatura (Ooi et al., 2006) con distancias de enlace C-C de 1.42 Å, ángulos de enlace C-C de 120° y parámetros de red $a=b=2.4$ Å, $c=16$ Å y $\alpha=\beta=120^\circ$ $\gamma=90^\circ$. Continuo a esto y con el objetivo de realizar cálculos computacionales superficiales se aisló una capa de material. Posteriormente se optimizaron parámetros de la celda primitiva seleccionada: energía de corte, mallado de puntos K y parámetros de red, ya que, de no ser optimizados los cálculos computacionales tendrán un mayor coste en tiempo y energía (Takeuchi & Romero, 2019). Primeramente, la energía de corte se calcula desde 200 eV a 800 eV con incrementos de 100 eV/cada iteración, esta energía determina la cantidad de ondas planas utilizadas para representar el sistema. Después, se realizó el muestreo de la primera zona de Brillouin (la región mínima del cristal que describe todas sus propiedades) utilizando el mallado de puntos K de Monkhorst pack (Monkhorst & Pack, 1976) para los valores de los parámetros de red “a” y “b” donde los puntos k para ambos se variaron de 1 en 1 desde 2 hasta 15 hasta obtener el valor donde la variación entre un valor y otro es mínimo. Posteriormente, se optimizaron los parámetros de red de la celda con una precisión inicial decimal y después centesimal, esto buscando valores de parámetros de red $a=b$ similares a los reportados en la literatura para las celdas de grafito. Por otra parte, el parámetro c es independiente de los parámetros a y b debido a que la celda es hexagonal ($a=b \neq c$ y $\alpha=\beta=120^\circ$ $\gamma=90^\circ$).

2.7.4 Energía de adsorción, capacidad gravimétrica y caminos de mínima energía

Para comprender cómo interactúan los iones de Li con las diversas estructuras se realizó el cálculo de energía de adsorción del Li, esta determina la energía que se necesita cuando un ion de lito se deposita a una superficie sólida indicándonos cuán fuerte interactúa el ion con la superficie, para obtener dicha energía se utilizó la siguiente fórmula (Ullah et al., 2017):

$$E_{ads} = \frac{E_{sist.Lit} - E_{estadobase} - (n_{Li} * E_{adsLi})}{n_{Li}} \quad (15)$$

Donde: $E_{sist.Lit}$ = energía del sistema con Li y relajado (eV), $E_{estadobase}$ = energía del sistema sin Li y relajado (eV), E_{adsLi} = energía de adsorción del Li aislado y n_{Li} = número de átomos de Li presentes en el sistema.

Los datos teóricos obtenidos durante el proceso de inserción de Li de las estructuras permiten calcular la capacidad gravimétrica teórica máxima (C) utilizando una variación de la ecuación de ley de Faraday para electrodeposición (Ullah et al., 2017):

$$C = \frac{n * F}{M} * \frac{1000}{3600} \quad (16)$$

Donde: n = número de iones de Li almacenados en la celda, F = constante de Faraday (C/mol), M = masa molar (g/mol) y la relación 1000/3600 es un factor de conversión de C a mAh.

Finalmente, se realizó un estudio de difusión de iones de Li en las estructuras de C, para lo cual se utilizó el método de barrera energética de banda elástica ajustada (Henkelman et al., 2000) (BEA). Para este caso particular, se seleccionó como sistema inicial la estructura más favorable para el depósito de un ion de Li y como posición final se seleccionó una celda con el Li colocado en un sitio vecino con la misma energía que la configuración inicial. Para la presente tesis se calcularon 6 configuraciones diferentes.

Capítulo 3. Resultados

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis. Primeramente, se muestran y analizan los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas de los compuestos orgánicos $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ y las muestras CBN_x , luego se continua con la descripción de los datos obtenidos en la evaluación electroquímica de los electrodos fabricados con las muestras CBN_x , por último, se describe y discuten los resultados de la simulación computacional de las estructuras a base de carbono.

3.1 Caracterización fisicoquímica

3.1.1 Espectroscopía infrarroja de los compuestos orgánicos

Los compuestos orgánicos $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ se caracterizaron por espectroscopía infrarroja. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 7, donde se presentan los espectros de cada una de las muestras. La señal observada en la región de 2955 cm^{-1} (Z. Li & Jiang, 2009) se asocia a la vibración de estiramiento asimétrica del enlace $R-CH_3$, la cual desaparece para cadenas de carbono más largas que el hexil. Las señales en las regiones $2850 - 2917\text{ cm}^{-1}$ y 1466 cm^{-1} son características de distintos modos vibracionales del enlace $-CH_2-$, estas corresponden a los estiramientos y las flexiones de tijera simétricas y asimétricas de este grupo funcional, la intensidad relativa de estas aumenta por lo que se presume una mayor presencia de estas vibraciones a medida que se alargan las cadenas de carbono (Z. Li & Jiang, 2009) (Ahmed & Abdullah, 2020). Los picos observados en la región de 2324 cm^{-1} y 1164 cm^{-1} (Jash et al., 2012) se relacionan con la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica de los grupos $B-H$ y $C-N$, respectivamente. Estos se encuentran presentes en cada una de las muestras con intensidades relativas moderadas en cada una, por lo que estos enlaces están presentes para cada una de las muestras.

Con esto dicho, es posible afirmar que el método de síntesis utilizado para la obtención de compuestos orgánicos $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ permite obtener materiales carbonáceos con heteroátomos de B y N.

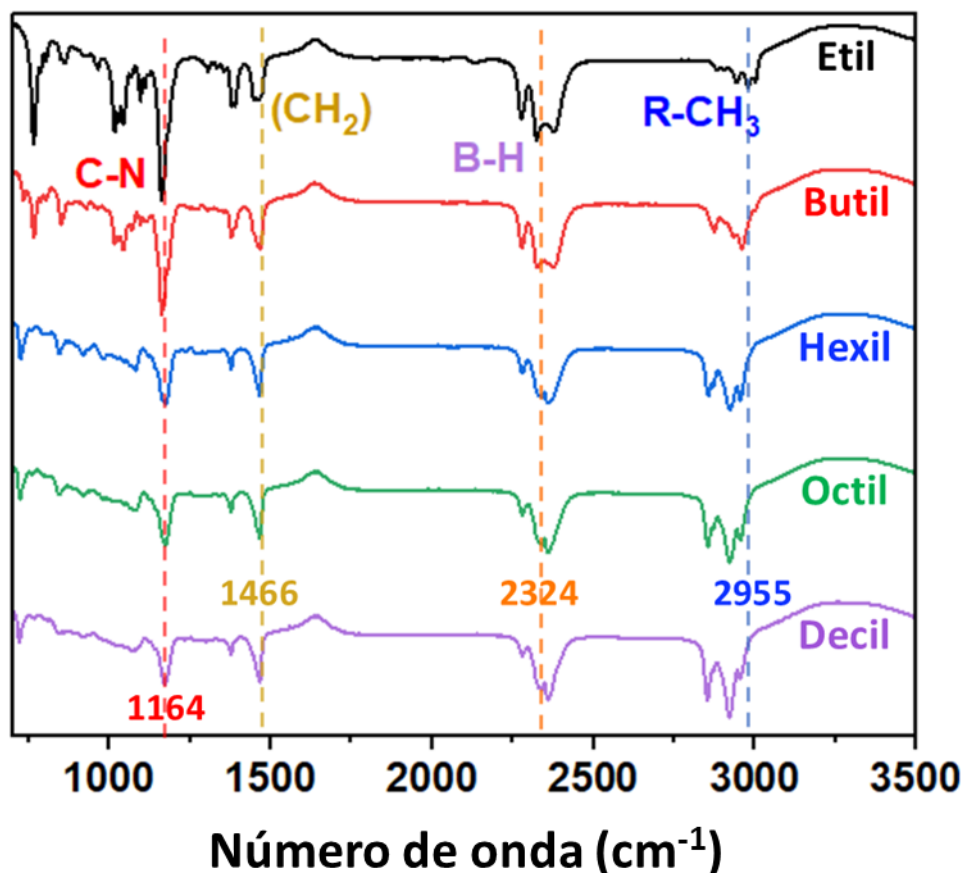


Figura 7. Espectros de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier de los precursores sintetizados.

3.1.2 Morfología y estructura cristalina

El tamaño y la morfología de las muestras CBN_x , así como su composición elemental se estudiaron por MEB y EED. La Figura 8 presenta las micrografías y espectros de rayos X de cada una de las muestras CBN_x . En la Figura 8a se aprecia que la muestra CBN_{etil} está formada por aglomerados de partículas de carbono sin una forma regular definida. Las muestras $\text{CBN}_{\text{butil}}$, $\text{CBN}_{\text{hexil}}$, $\text{CBN}_{\text{octil}}$ y $\text{CBN}_{\text{decil}}$ se presentan en las Figuras 8b-8e, respectivamente, donde se distinguen partículas de carbono con forma esféricas, esferoidales, y ovoides similar a balones de fútbol soccer y americano. Las muestras CBN_x obtenidas a partir de los compuestos orgánicos con cadenas de carbono más largas, presentan mayor homogeneidad en su morfología y tamaños de partícula promedio de $4.3 \pm 1.42 \mu\text{m}$ (ver el anexo A). El tamaño de partícula promedio aumenta a medida que se alargan las cadenas de carbono utilizadas en los compuestos orgánicos, teniendo un tamaño promedio de $5.44 \pm 1.33 \mu\text{m}$ (CBN_{etil}), $3.23 \pm 1.25 \mu\text{m}$ ($\text{CBN}_{\text{butil}}$), $3.43 \pm 0.97 \mu\text{m}$ ($\text{CBN}_{\text{hexil}}$), $4.4 \pm 1.6 \mu\text{m}$ ($\text{CBN}_{\text{octil}}$) y $4.98 \pm 1.83 \mu\text{m}$ ($\text{CBN}_{\text{decil}}$). Los espectros EED indican que todas las muestras CBN_x están compuestas de carbono, oxígeno y N, y, a medida que la cadena de carbono de los

compuestos orgánicos utilizados en su síntesis es más larga, la intensidad del pico característico del carbono aumenta con respecto a los demás. Con esto es posible afirmar que la pirólisis de los compuestos orgánicos $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ con $x \geq 4$ permite obtener materiales a base de carbono con una morfología esférica.

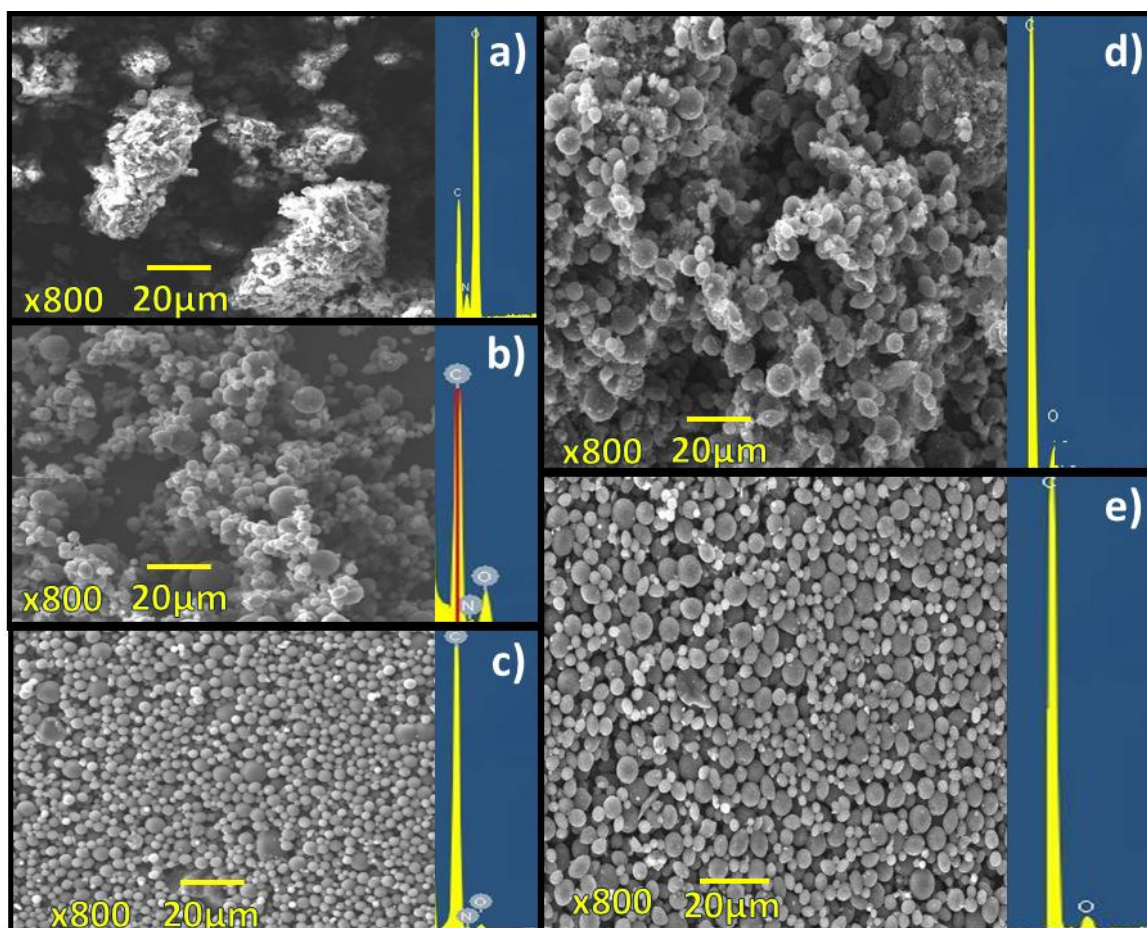


Figura 8. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de las muestras CBN_x: a) CBN_{etil}, b) CBN_{butil}, c) CBN_{hexil}, d) CBN_{octil} y e) CB_{decil}.

Para estudiar con más detalle la morfología y el tamaño de los cúmulos que forman las micropartículas esféricas de la muestra CBN_{octil}, se realizó MET. La Figura 9a presenta una micrografía donde se observa que las microesferas están formadas por nanopartículas esféricas apiladas de forma desordenada. En la Figura 9b se observan diferentes regiones (contrastes) en las partículas apiladas puntos negros rodeando por zonas más claras y grises. Es poco probable que estas deban a partículas apiladas, poros o huecos, sin embargo, otra posible explicación para estos, es la presencia de partículas con mayor densidad electrónica que el carbono, como las nanopartículas de carbono dopadas con N en altas concentraciones. En contraste las zonas más claras se pueden deber a nanopartículas con baja densidad electrónica como lo es el carbono

dopado con alto contenido de B. Debido a esto, las zonas grises pueden ser atribuidas a un contenido alto de carbono en la zona, o estas podrían tener un contenido de B y N en la misma proporción atómica. Un análisis estadístico de 200 nanopartículas arrojó que su tamaño promedio es de 7.34 nm con una desviación estándar de 1.51 nm (vea el anexo B). La Figura 9c presenta una micrografía de alta magnificación donde se observan franjas paralelas con una distancia interplanar de $4.3 \text{ \AA}$ que se pueden atribuir al plano cristalino (002) del grafito de acuerdo con el archivo JCPDS N°.75-1621. La distancia interplanar promedio de la muestra es de $4.3 \text{ \AA} \pm 1.5$, esta distancia interplanar corresponde al grafito, pero, el hecho de que aumente o disminuya esta distancia puede atribuirse tanto a la presencia de grafito exfoliado como a los agentes dopantes afectando esta.

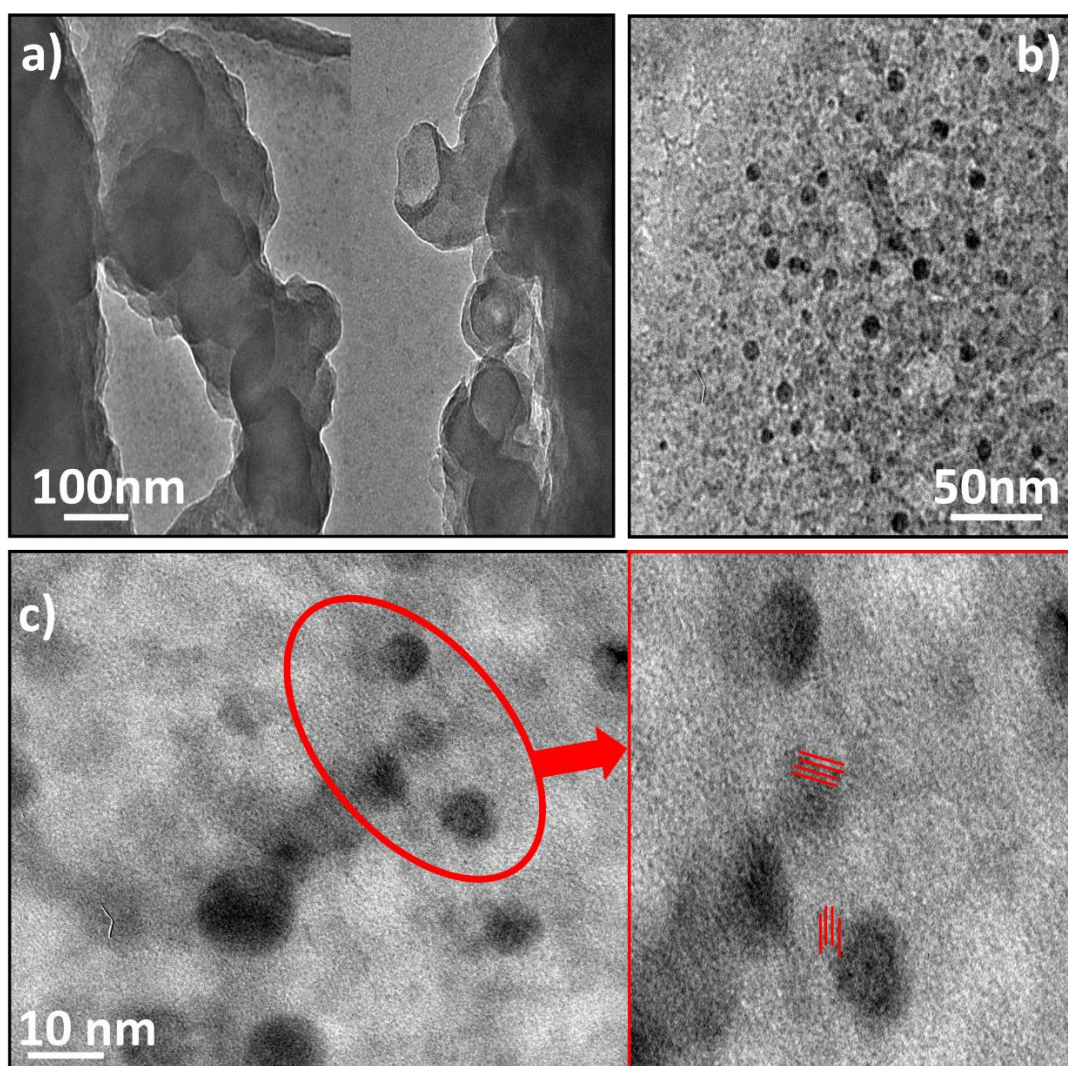
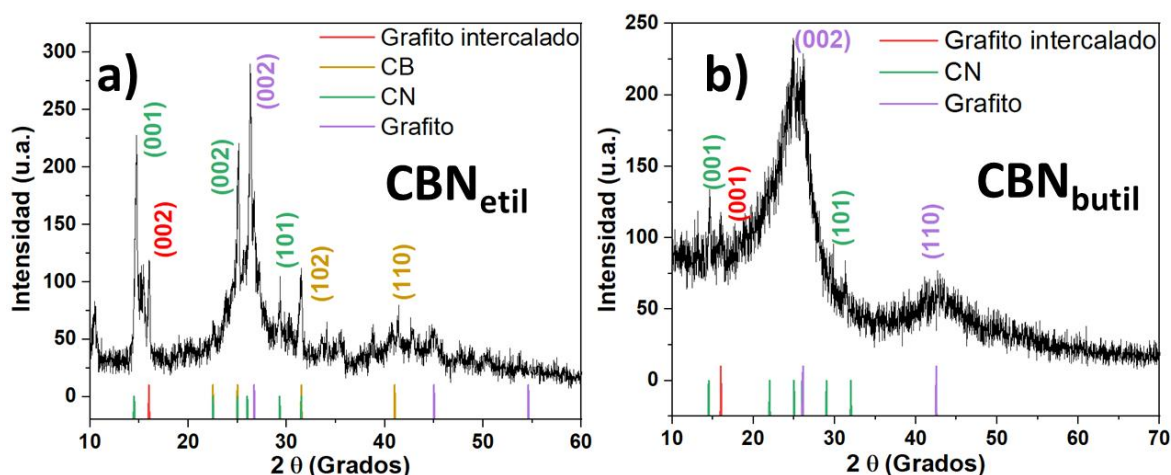


Figura 9. Micrografías por microscopía electrónica de transmisión de la muestra $\text{CBN}_{\text{octil}}$ a distintas magnificaciones: a) 40kX, b) 100kX y c) 300kX.

Con el objetivo de obtener la información cristalográfica de las muestras CBN_x , se analizaron por medio de DRX. La Figura 10a presenta el patrón de difracción de la muestra CBN_{etil} donde se observan los picos de difracción correspondientes a los planos cristalinicos característicos de distintas fases cristalinicas de materiales a base de carbono, como lo son: los picos de DRX en posiciones $2\theta = 22.5^\circ, 25.2^\circ, 31.5^\circ$ y 41° que corresponden a los planos cristalinicos de (001), (002), (101) y (110) del CB (X. Li et al., 2013); las reflexiones en posiciones 2θ de $14.3^\circ, 22.5^\circ, 25.1^\circ, 27^\circ$ y 28.8° correspondientes a los planos (100), (110), (200), (002) y (102) del CN (Fina et al., 2015); los picos en posiciones $2\theta = 26.2^\circ, 42.2^\circ$ y 44.3° corresponden a los índices de Miller (002), (100) y (101) del grafito (JCPDS N°.75-1621); y picos en posiciones $2\theta = 16^\circ, 24.2^\circ$ y 26.4° corresponden a los planos cristalinicos (001), (200) y (002) del grafito intercalado (S. Wang et al., 2017).

Por otro lado, las Figuras 10b y 10c muestran los patrones de difracción de las muestras $\text{CBN}_{\text{butil}}$ y $\text{CBN}_{\text{hexil}}$, estos muestran picos anchos en ángulos similares al grafito, lo cual se puede atribuir a la presencia de estructuras cristalinicas de bajo orden (la cristalinidad de bajo orden se refiere a una periodicidad muy corta de tres o cuatro celdas, lo cual genera que los picos de difracción sean anchos, pero en posiciones 2θ definidas (Galsin, 2019). La Figura 10d presenta el patrón de difracción de la muestra $\text{CBN}_{\text{octil}}$, el cual exhibe picos en posiciones 2θ de $16^\circ, 26^\circ$ y 42° que corresponden al grafito intercalado y grafito. Mientras que en la Figura 10e solo se observan los picos característicos del grafito en posiciones $2\theta = 26^\circ$ y 42° . Esto sugiere que los materiales CBN_x sintetizados a partir de compuestos orgánicos con menor contenido de carbono presentan una mayor cantidad de planos atribuidos a las fases cristalinicas de CB y CN, mientras que las muestras preparadas con compuestos orgánicos con cadenas de carbono más largas presentan fase tipo grafito de bajo orden cristalino.



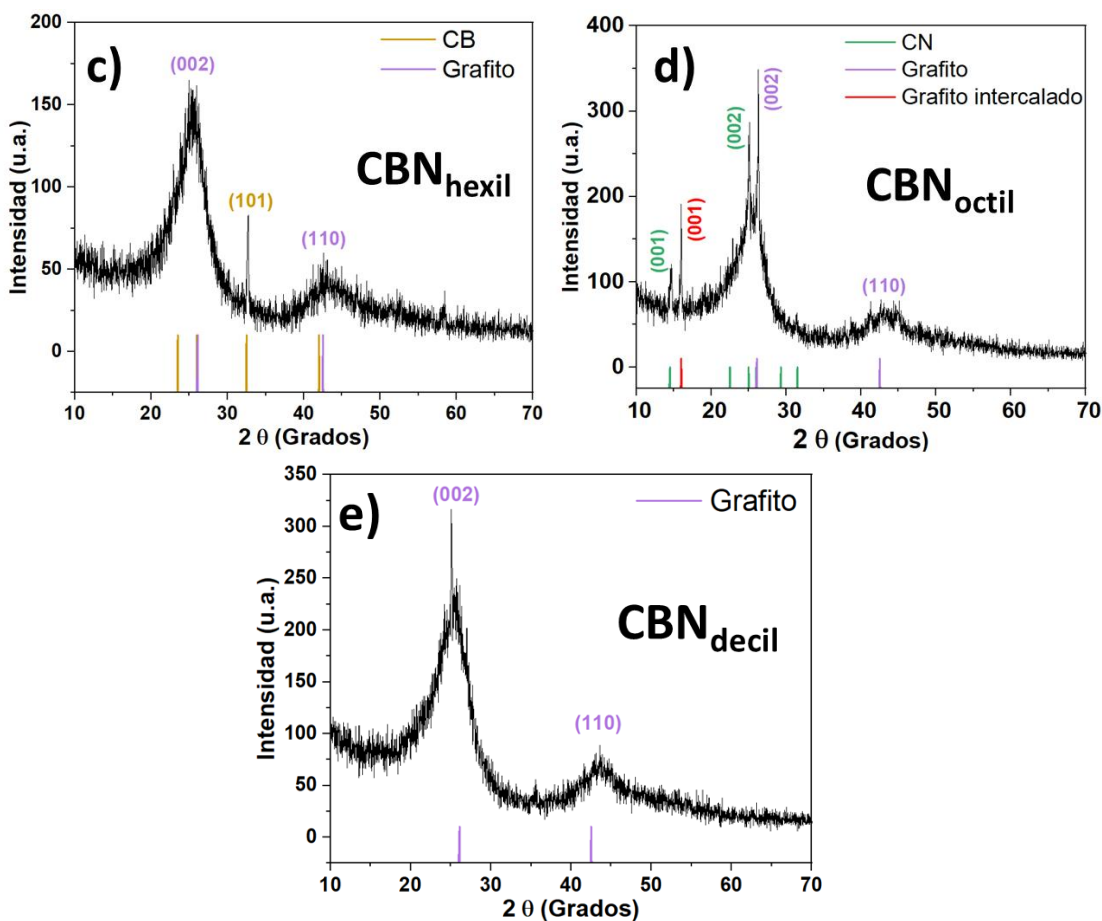


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X de las muestras CBN_x: a) CBN_{etil}, b) CBN_{butil}, c) CBN_{hexil}, d) CBN_{octil}, e) CBN_{decil}.

Las muestras CBN_x también fueron estudiada utilizando la espectroscopia Raman. La Figura 11 presenta los espectros Raman de cada uno de los materiales CBN_x, estas presentan 2 picos muy intensos y anchos en de 1344 cm^{-1} y 1601 cm^{-1} . Estos son característicos de los materiales con estructura tipo grafito, es decir carbono con hibridación sp^2 . La vibración a 1344 cm^{-1} se asocia con los defectos en el material (banda D), mientras que el pico a 1601 cm^{-1} se atribuye a los modos de vibración activos en el enlace C-C característicos de la fase de grafito (Y. Wang et al., 1990). Adicionalmente, en todos los espectros se observa un pico ancho en 2156 cm^{-1} , este se atribuye a los enlaces amino (N-R) y borano (B-N) de las muestras CBN_x (George, 2001). La relación entre las intensidades de los picos G y D y (I_D/I_G) permitió conocer el grado de orden que tienen cada una de las muestras CBN_x (valores bajos de I_D/I_G indican un mayor grado de grafitización o cristalinidad en las partículas). Las muestras presentaron una relación I_D/I_G de 0.81 (CBN_{etil}), 0.75 (CBN_{butil}), 0.73 (CBN_{hexil}), 0.67 (CBN_{octil}) y 0.81 (CBN_{decil}), esta relación disminuye a medida que crece el tamaño de la cadena de carbono del material orgánico pirolizado, hasta llegar a un valor mínimo en la muestra CBN_{octil}, lo cual indica que este material es el más cristalino.

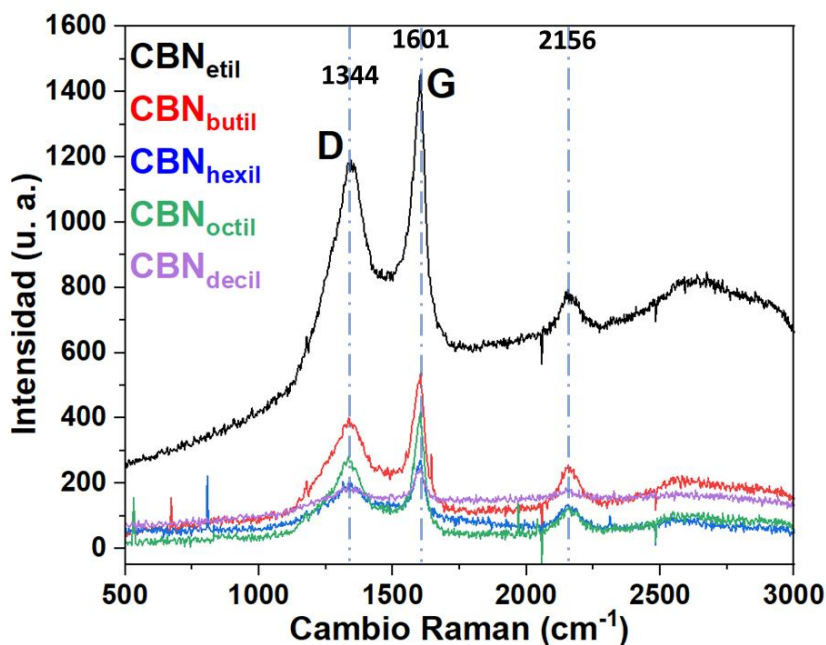


Figura 11. Espectros Raman de las muestras CBN_x.

3.1.3 Análisis de la composición elemental superficial y estados de oxidación

Para conocer la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos en la superficie de las muestras CBN_x se realizó EFRX. La Figura 12 muestra los espectros generales de EFRX de las muestras CBN_x. Todos los espectros fueron calibrados respecto a la energía de enlace del C 1s (285 eV), por tanto, los picos observados a las energías de enlace de aproximadamente 190 eV, 400 eV y 525 eV corresponden al B 1s, N 1s, y O 1s (Moulder & Chastain, 1992), respectivamente. Los picos a valores altos de energía de enlace, > 900 eV, corresponden a picos Auger del N_{KLL}, O_{KLL} y C_{KLL} (Moulder & Chastain, 1992). La intensidad y el área de los picos varía según la longitud de la cadena de carbono del compuesto orgánico utilizado para obtener el material CBN_x. Por tanto, se realizó un análisis del porcentaje atómico de cada elemento presente en CBN_x, como se observa en la Tabla 2. En esta se aprecia como la concentración de B y N disminuye a medida que la cadena de carbono del compuesto orgánico pirolizado aumenta, esto permitió obtener muestras CBN_x (a partir de $x \geq 6$) con porcentajes atómicos de B y N por debajo de 1%, considerándolos en estos casos como agentes dopantes.

En el anexo C se encuentran las deconvoluciones de los picos ubicados en las energías de enlace correspondientes al B 1s, C 1s, N 1s y O 1s. La deconvolución del pico correspondiente al C 1s presentó componentes atribuidos a los enlaces C-C, C-B, C-N y C-O, esto demuestra claramente la presencia de múltiples elementos en la superficie de las partículas de carbono. Por otro lado, las deconvoluciones de

los picos N 1s obtenidos de las diferentes muestras CBN_x, revelaron que conforme el tamaño de la cadena de carbono del compuesto orgánico aumenta, la concentración de N disminuye. Además, se observó que La relación entre N grafítico, piridínico y pirrólico no muestra una tendencia clara, sin embargo, en todos los casos la formación de N piridínico es favorecida. Por otra parte, el desglose de los picos en la región B 1s, demostró que la superficie de las muestras CBN_x contiene B.

La descomposición de esta señal reveló la presencia de múltiples componentes que pueden ser atribuidas a los enlaces B-O, B-N y B-C. Esto sugiere que la longitud de cadena de carbono del material orgánico pirolizado tiene un efecto sobre la concentración de B que forma parte de las partículas CBN_x, siguiendo la misma tendencia que el N.

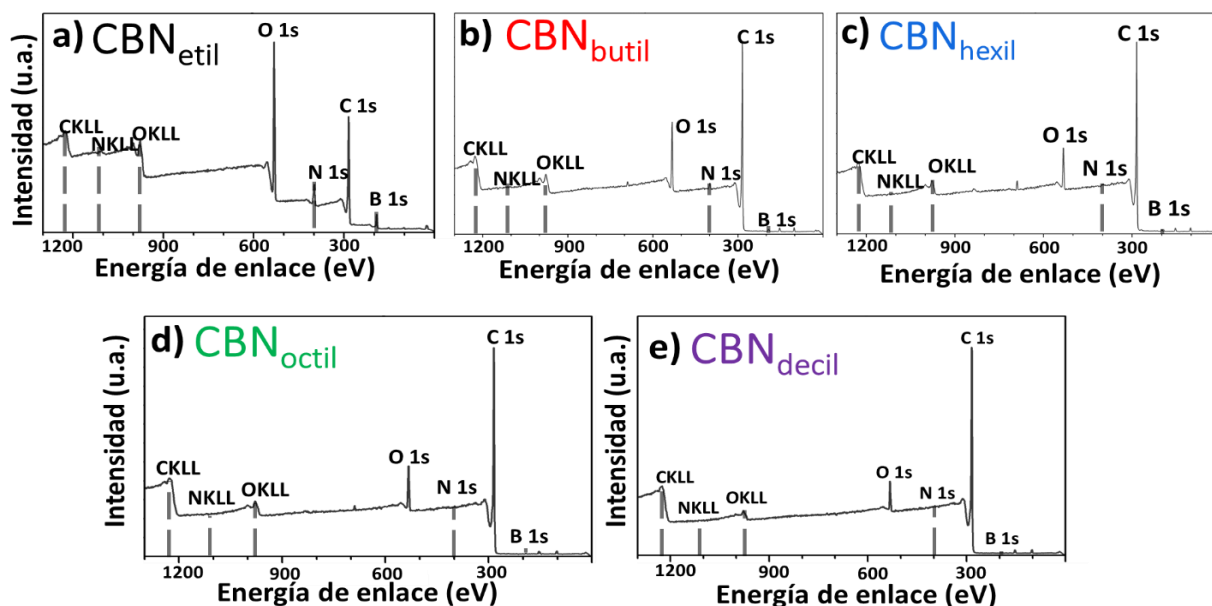


Figura 12. Espectros de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de las muestras CBN_x: a) CBN_{etil}, b) CBN_{butil}, c) CBN_{hexil}, d) CBN_{octil}, e) CBN_{decil}.

Tabla 2. Porcentaje atómico de elementos presentes en las muestras CBN_x.

Elemento	% atómico en CBN _{etil}	% atómico en CBN _{butil}	% atómico en CBN _{hexil}	% atómico en CBN _{octil}	% atómico en CBN _{decil}
Boro	14.13	2.5	0.37	0.45	0.34
Carbono	56.04	85.7	92.82	92.68	95.38
Nitrógeno	6.66	1.68	0.14	0.38	0.15
Oxígeno	23.17	10.12	6.67	6.49	4.13

3.2 Caracterización electroquímica

A continuación, se muestran y discuten los resultados obtenidos del estudio electroquímico de los electrodos fabricados con las muestras CBN_x.

3.2.1 Voltametría cíclica y pseudocapacitancia

Con el objetivo de identificar el potencial donde ocurren las reacciones de oxidación y reducción, se utilizó la técnica potenciostática de VC en una ventana de potencial de 0.01 V hasta 2.0 V vs Li/Li⁺. La Figura 13 presenta las curvas de VC obtenidas a partir de los electrodos fabricados con cada material activo CBN_x a diferentes velocidades de barrido de potencial desde 0.1 a 3.2 mV/s. Donde se observa que la reacción durante la descarga $C + xLi \rightarrow Li_xC$ comienza en 1.1 ± 0.1 V vs Li/Li⁺ a una velocidad de barrido de potencial de 3.2 mV/s, y continua hasta alcanzar el valor máximo de corriente en 10 mV. El electrodo que presentó la menor corriente para este proceso fue el fabricado con la muestra CBN_{etil} con una corriente de -1.73 mA, mientras que, el electrodo que entregó mayor corriente fue el de la muestra CBN_{octil} con -3.06 mA. De igual forma, se observó que la reacción de carga $Li_xC \rightarrow C + xLi$ comienza a partir de 10 mV vs Li/Li⁺ y llega a su valor máximo alrededor de $0.94 \text{ V} \pm 0.2 \text{ V}$ vs Li/Li⁺. La muestra CBN_{etil} fue la que registró la menor intensidad de corriente 1.02 mA durante la carga a 3.2 mV/s, mientras que, la mayor intensidad la registró la muestra CBN_{hexil} con una corriente de 2.57 mA, esta fue seguida por la muestra CBN_{octil} (2.46 mA). Esto sugiere que la longitud de cadena de carbono del compuesto orgánico pirolizado tiene un efecto sobre la corriente entregada por los electrodos fabricados con las muestras CBN_x. Adicionalmente, se observó que, durante la reacción de carga el potencial del pico máximo de corriente sufre un corrimiento a valores mayores conforme la velocidad de barrido incrementa, esto se asocia con cambios en la cinética y polarización de la muestra. El menor corrimiento de potencial lo presentó en el electrodo a base de CBN_{etil} (de 0.27 a 0.71 V vs Li/Li⁺), mientras que, el mayor corrimiento lo presentó la muestra CBN_{decil} (de 0.27 a 0.93 V vs Li/Li⁺). Es importante mencionar que la reacción de carga en todos los casos termina a un potencial menor a 1.5 V vs Li/Li⁺, lo cual es de interés para potenciales aplicaciones en baterías recargables.

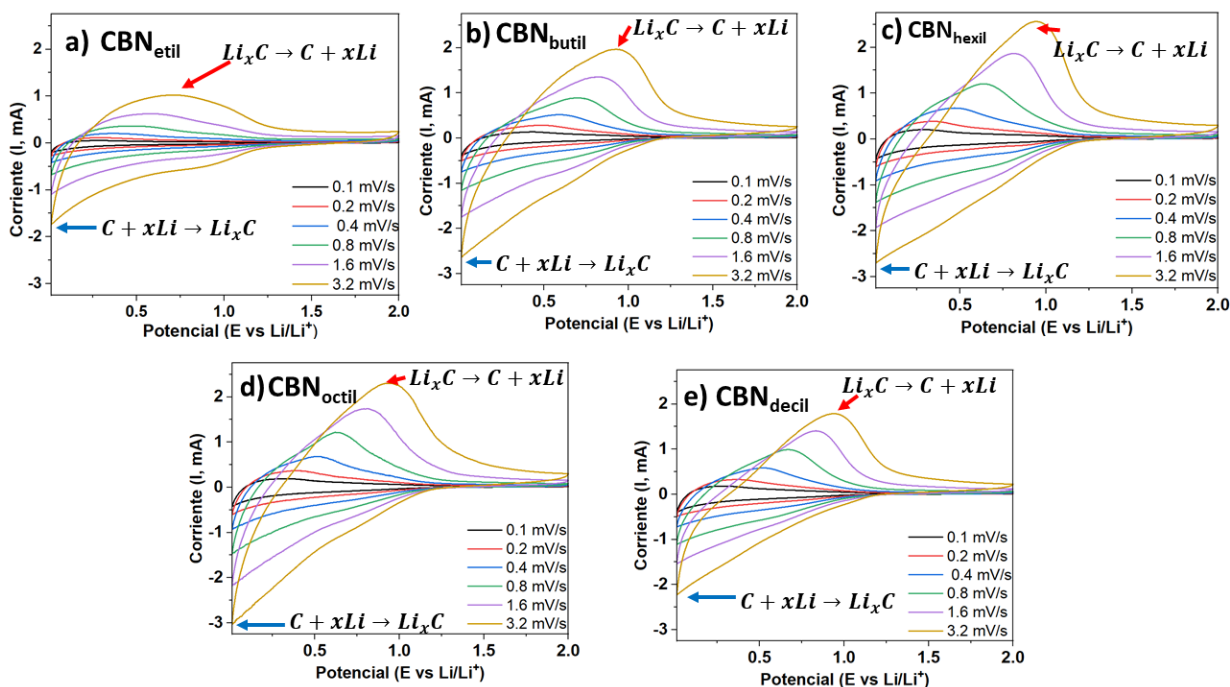


Figura 13. Curvas de voltametría cíclica de los electrodos a base de muestras CBN_x: a) CBN_{etil}, b) CBN_{butil}, c) CBN_{hexil}, d) CBN_{octil}, e) CBN_{decil}.

Los datos de las curvas de VC de las diferentes muestras CBN_x fueron empleados para determinar los valores de b de los procesos de carga y descarga utilizando la ecuación 3. Estos valores se presentan en la Figura 14, donde se observa que durante la carga los valores de b se mantienen en su mayoría más cercanos a 1.0 para las muestras CBN_x con $x \geq 4$, por lo que estos electrodos presentan un proceso dominado por fenómenos capacitivos. En contraste, los valores de b durante la descarga se mantienen cercanos a 0.5 para los electrodos con material activo CBN_x con $x \geq 6$, lo que indica un proceso predominantemente faradaico, es decir, que la difusión de Li^+ se da en las partículas por medio de reacciones de intercalación. Por lo anterior, es evidente que los materiales CBN_x presentan ambos procesos de almacenamiento de energía: capacitivos y faradaicos, lo cual indica que estos pueden ser cargados a velocidades altas de corriente y entregar un buen desempeño electroquímico.

Se observan 2 tendencias, una de ellas dada por la velocidad de barrido de potencial, y la otra por la longitud de la cadena de carbono de los compuestos orgánicos pirolizados. A mayor velocidad de barrido de potencial se observa una menor contribución por reacción de intercalación, de igual forma, el disminuir la longitud de cadena de carbono causa una disminución de estas contribuciones.

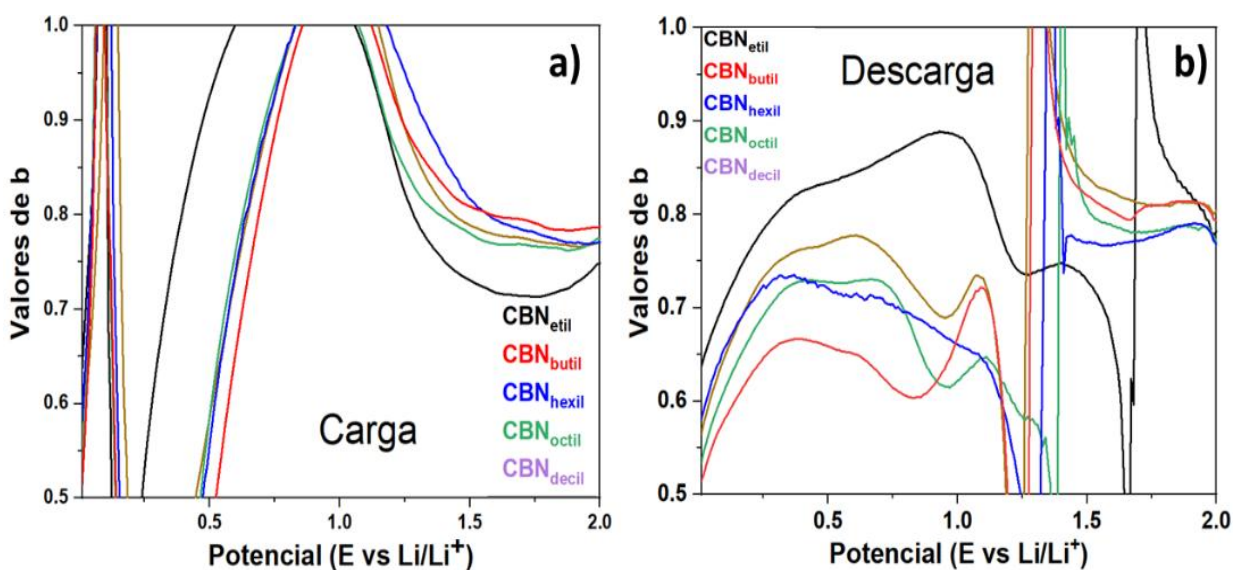


Figura 14. Valores de b de los electrodos a base de muestras CBN_x durante: a) carga y b) descarga.

Donde se observa que a velocidades de barrido bajas (0.1 y 0.2 mV/s) los electrodos $\text{CBN}_{\text{octil}}$ y $\text{CBN}_{\text{decil}}$ presentan las contribuciones más altas, 79% y 82%, respectivamente. Mientras que a velocidades de barrido altas de: 1.6 a 3.2 mV/s, los porcentajes de intercalación del $\text{CBN}_{\text{octil}}$ y el $\text{CBN}_{\text{butil}}$ son de 36% y 38%, respectivamente. Estos valores muestran que el $\text{CBN}_{\text{octil}}$ es un material para electrodo que permite mantener valores altos de almacenamiento por reacción de intercalación independientemente de la velocidad de barrido.

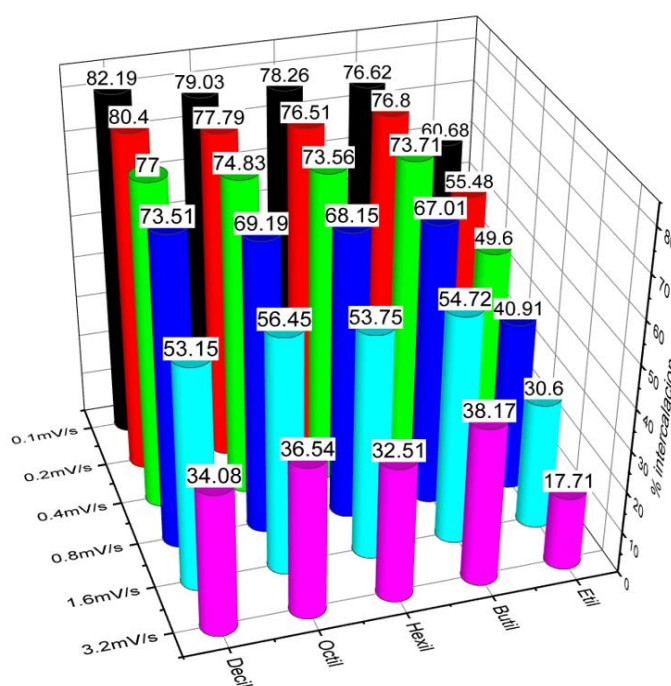


Figura 15. Porcentajes de contribuciones de intercalación en los electrodos.

3.2.2 Ciclado galvanostático

La capacidad de almacenamiento de iones de Li, los perfiles de carga, la retención de capacidad y eficiencia coulombica de los electrodos a base de CBN_x se estudió por la técnica CDG en diferentes condiciones de ciclado utilizando una ventana de potencial de 0.01 V hasta 2.0 V vs Li/Li^+ . La Figura 16 muestra los perfiles de carga y descarga promedio (PCDP) a densidades de corriente de 40, 100, 200, 300, 400 mA g^{-1} . Se observa que la capacidad de almacenamiento es mayor mientras la densidad de corriente es menor.

De igual forma la longitud de la cadena de carbono del compuesto orgánico afecta la capacidad, a mayor longitud mayor capacidad hasta llegar alcanzar un punto óptimo. Mientras que la muestra CBN_{etil} (Figura 16a) presenta capacidades de 142.3 mAh/g a 40 mA/g y 61.5 mAh/g a 400 mA/g con una pérdida de capacidad del 56.7%, la muestra $\text{CBN}_{\text{decil}}$ (Figura 16e) presenta una capacidad de 485.55 mAh/g y 165.43 mAh/g bajo las mismas condiciones de corriente, teniendo una pérdida del 66%. La muestra $\text{CBN}_{\text{octil}}$ (Figura 16d) presentó las capacidades más altas, de 601 mAh/g a 40 mA/g disminuyendo a 234.4 mAh/g a a 400 mA/g , perdiendo un 61% de su capacidad al incrementar la densidad de corriente. Las muestras $\text{CBN}_{\text{butil}}$ y $\text{CBN}_{\text{hexil}}$ presentaron capacidades de 361.47 y 253.76 mAh/g a 40 mA/g y 116.25 mAh/g y de 107 mAh/g a 400 mA/g con pérdidas de capacidad de 67.8% y 57.8%, respectivamente. Todas las muestras presentaron una pérdida de capacidad al aumentar la densidad de corriente, puesto que los procesos de difusión de Li en los materiales activos CBN_x tiene menos tiempo para relajar las estructuras durante el proceso de inserción, lo cual limita la cantidad de Li que se deposita en el electrodo.

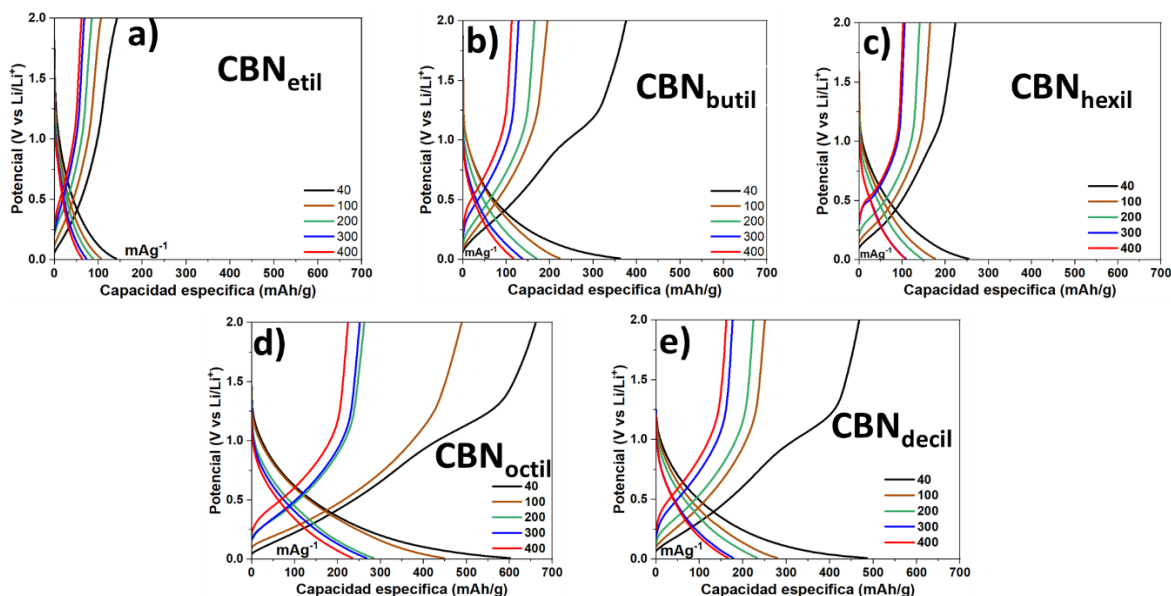
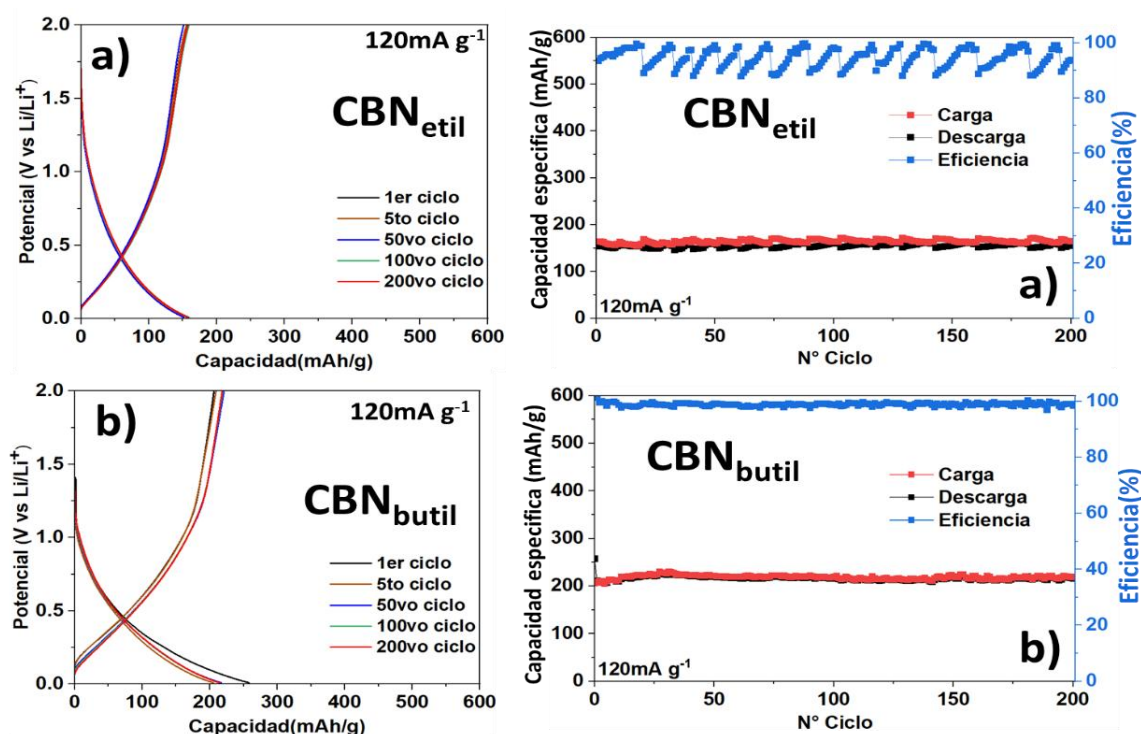


Figura 16. Perfiles de carga y descarga de las muestras CBN_x a distintas densidades de corriente: a) CBN_{etil} , b) $\text{CBN}_{\text{butil}}$, c) $\text{CBN}_{\text{hexil}}$, d) $\text{CBN}_{\text{octil}}$, e) $\text{CBN}_{\text{decil}}$.

El desempeño a largo plazo de los electrodos fabricados con las muestras CBN_x se estudió durante 200 ciclos de carga y descarga aplicando una densidad de corriente de 120 mA g^{-1} en una ventana de potencial de 0.01 V hasta 2.0 V vs Li/Li^+ . La Figura 17 presenta las curvas de carga y descarga (grafica izquierda) y el desempeño (grafica derecha) de los electrodos durante el ciclado electroquímico. En estas se observa que casi todas las muestras CBN_x , a excepción del $\text{CBN}_{\text{butil}}$, presentan un aumento de capacidad específica entre el 1^{er} y 200^{vo} ciclo. La muestra CBN_{etil} presentó la capacidad de almacenamiento más baja 157 mAh/g durante el primer ciclo y de 158 mAh/g luego de 200 ciclos con un porcentaje de retención de energía del 100.6%. Sin embargo, en el gráfico de desempeño se observa cómo sus valores de capacidad de carga y descarga fluctúan a lo largo de estos ciclos, presentando eficiencias entre 85 y 100%. En contraste, la muestra $\text{CBN}_{\text{octil}}$ presentó los valores de capacidad más altos, durante el primer ciclo entregó 442.9 mAh/g y este aumentó hasta 501.8 mAh/g después de 200 ciclos, presentando un porcentaje de retención energético del 113.3%, con valores de eficiencia $> 99\%$. Los electrodos $\text{CBN}_{\text{butil}}$, $\text{CBN}_{\text{hexil}}$ y $\text{CBN}_{\text{decil}}$ presentaron valores de capacidad específica 210, 211 y 274 mAh/g luego de 200 ciclos, respectivamente, con una retención de capacidad $> 100\%$, y un desempeño muy estable.



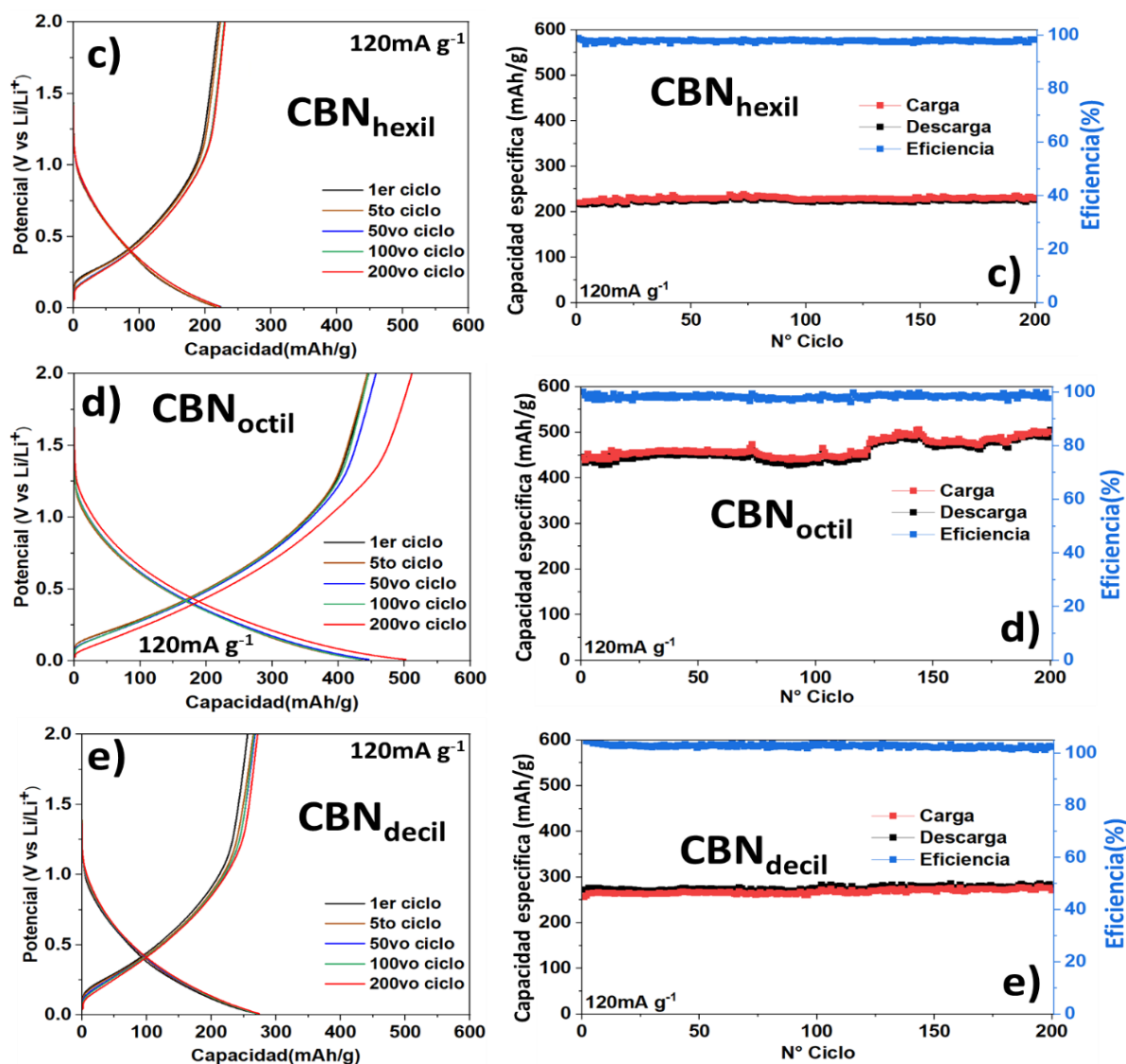


Figura 17. Perfiles de carga y descarga (izquierda) y desempeño (derecha) de las muestras CBN_x a 120 mA g^{-1} : a) CBN_{etil} , b) $\text{CBN}_{\text{butil}}$, c) $\text{CBN}_{\text{hexil}}$, d) $\text{CBN}_{\text{octil}}$, e) CB_{decil} .

3.2.3 Impedancia electroquímica y difusión

El cambio de resistencia de los electrodos fabricados con muestra CBN_x a lo largo de los ciclos de carga y descarga se evaluó por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica. La Figura 18 muestra los gráficos de Nyquist de cada celda, donde se observan los valores de resistencia de cada electrodo en el 1^{er}, 3^{er} y 200^{vo} ciclo en condición de carga. Estos revelan que generalmente la resistencia del electrodo disminuye entre el 1^{er} y 200^{vo} ciclo, indicando que el proceso de litación mejora la conductividad eléctrica, lo que es de esperar porque los iones de Li quedan atrapados al no alcanzar la eficiencia del 100% y este aumenta el carácter metálico de las partículas CBN_x , lo anterior se conoce como mecanismo de Li atrapado

(Y. K. Huang et al., 2022). El electrodo a base de $\text{CBN}_{\text{octil}}$ presentó el mayor decrecimiento en la resistencia de la transferencia de carga, 34%, desde el 3^{er} al 200^{vo} ciclo. Mientras que el $\text{CBN}_{\text{decil}}$ exhibió un aumento en esta resistencia del 18%, lo cual es no deseado para un comportamiento a largo plazo porque disminuye la eficiencia del electrodo debido al efecto Joule (Yuan et al., 2024).

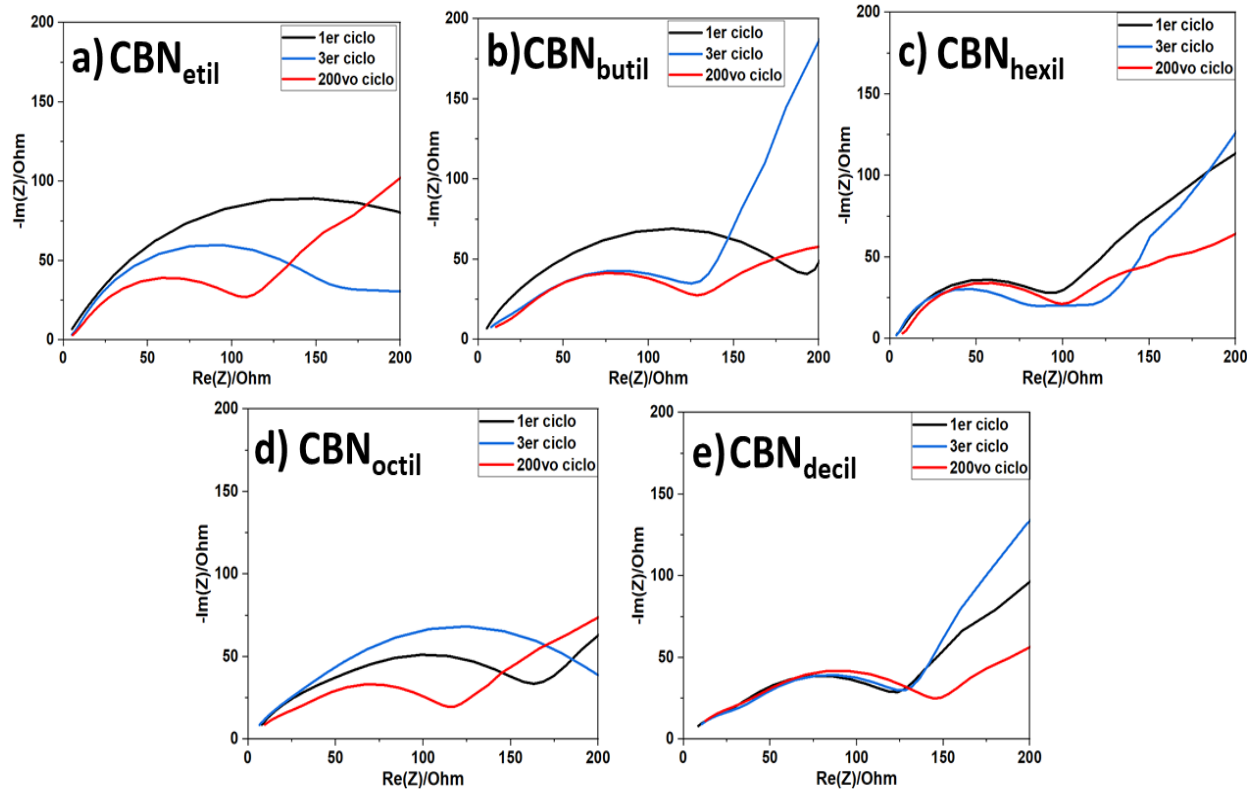


Figura 18. Gráficos de Nyquist a través de los ciclos de carga y descarga para: a) CBN_{etil} , b) $\text{CBN}_{\text{butil}}$, c) $\text{CBN}_{\text{hexil}}$, d) $\text{CBN}_{\text{octil}}$, e) $\text{CBN}_{\text{decil}}$.

Los datos de resistencia de la gráfica de Nyquist a frecuencias altas fueron utilizados para determinar los coeficientes de difusión aparente de iones de litio de las muestras CBN_x después de 200 ciclos de carga y descarga utilizando las ecuaciones 5 y 6. La Figura 19 muestra de la relación de la resistencia real contra la frecuencia angular, cuya pendiente es directamente proporcional al valor del coeficiente de Wartburg.

El CBN_{etil} presentó el mayor coeficiente de Wartburg de 68.11 por ende el menor coeficiente de difusión con un valor de $5.98 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$, mientras que el $\text{CBN}_{\text{hexil}}$ exhibió el menor coeficiente del Wartburg (40.48) con el valor de difusión más alto siendo este de $1.694 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ (ver Tabla 3).

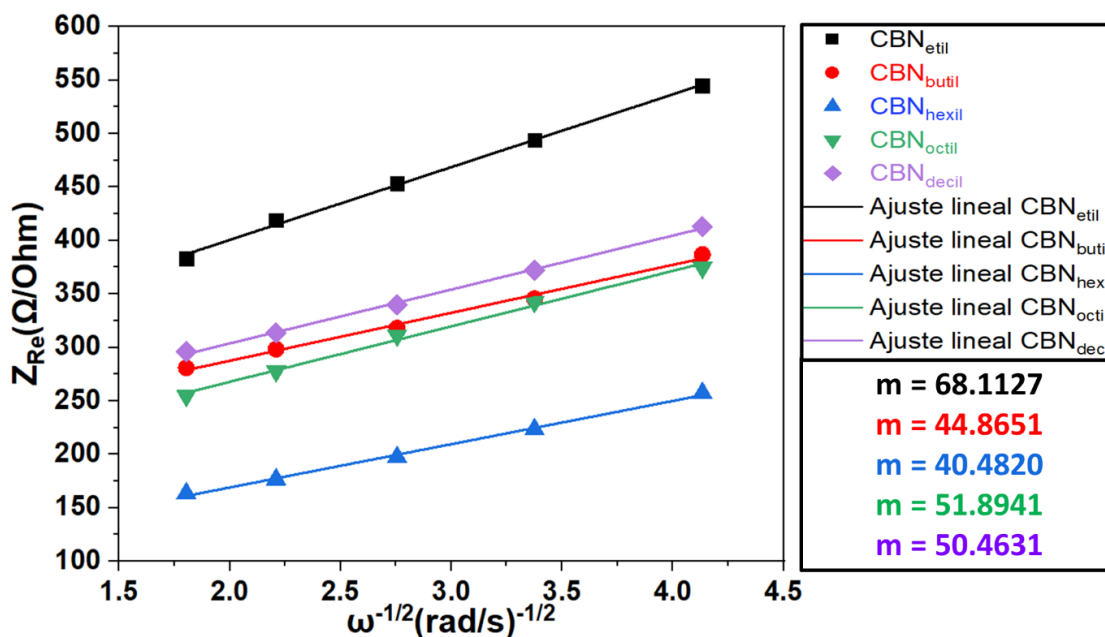


Figura 19. Gráficos de variación de resistencia con respecto a la frecuencia angular luego del ciclado.

Tabla 3. Coeficientes de Wartburg y coeficientes de difusión de los electrodos anódicos luego de 200 ciclos de carga y descarga.

Electrodo	Coeficiente ω	Coeficiente de difusión (cm^2/s)
CBN_{etil}	68.1127	5.98×10^{-18}
CBN_{butil}	44.8651	1.37×10^{-17}
CBN_{octil}	40.482	1.69×10^{-17}
CBN_{octil}	51.8941	1.03×10^{-17}
CBN_{decil}	50.4631	1.09×10^{-17}

Además, el coeficiente de difusión aparente se determinó utilizando los datos de VC en condiciones de carga y descarga y aplicando la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 7). La Figura 20a muestra los valores del coeficiente de difusión durante la carga, en esta el CBN_{etil} presenta los valores de difusión más bajos, en contraste el CBN_{hexil} presenta el mejor coeficiente de difusión siendo este de $1.72 \times 10^{-6} cm^2/s$ seguido por el CBN_{octil} con $1.51 \times 10^{-6} cm^2/s$.

La Figura 20b presenta los valores del coeficiente de difusión durante la descarga, donde nuevamente el CBN_{etil} exhibió el menor coeficiente de difusión, mientras que la muestra CBN_{octil} mostró el mejor coeficiente de difusión con un valor de $1.88 \times 10^{-6} cm^2/s$, seguido por el CBN_{butil} que mostró un valor de $1.66 \times 10^{-6} cm^2/s$.

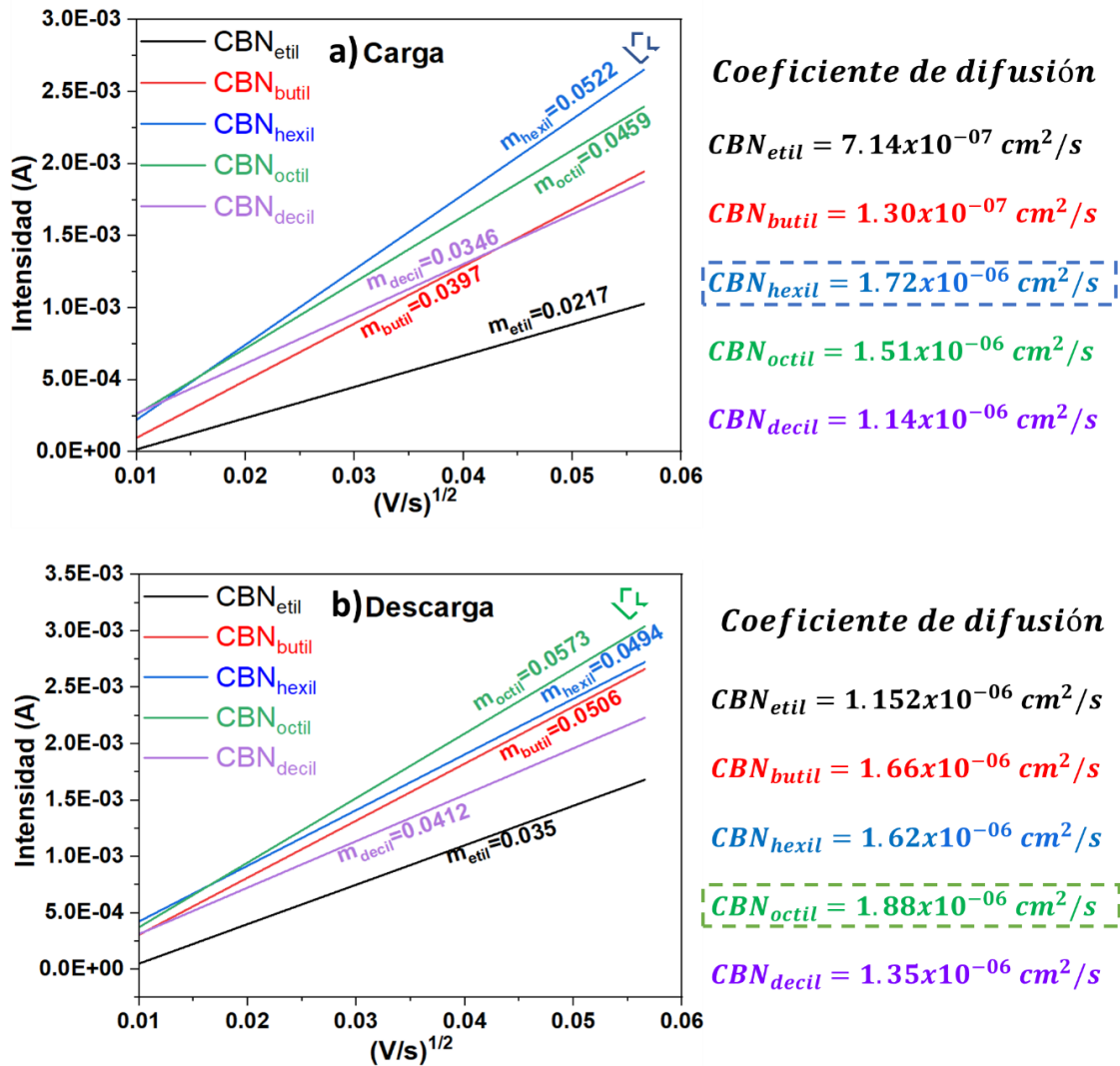


Figura 20. Coeficientes de difusión mediante ecuación de Randles-Sevcik durante: a) carga, b) descarga.

Por último, se estudió la difusión de iones de Li en las muestras CBNx mediante TTGI y utilizando la ecuación 8. La Figura 21 presenta los valores de $\log(D)$ en condiciones de carga y descarga contra el potencial de circuito abierto en estado cuasi estacionario (QOCV por sus siglas en inglés). En esta se observa que los valores de difusión durante la carga disminuyen a medida que aumenta el QOCV, esto se atribuye a un efecto botella donde el aumento de la concentración de iones de Li en el material activo genera una pérdida de sitios para el depósito, limitando los caminos de difusión para los iones dentro de la partícula. En el caso del proceso de descarga, los valores de difusión aumentan continuamente conforme el valor del QOCV se incrementa debido al decremento de la concentración de los iones de Li en la partícula por la liberación de sitios de adsorción o depósito, esto genera nuevos caminos de difusión y permite el movimiento de los iones de Li con una mayor facilidad. La muestra CBN_{hexil} presentó los valores más alto de difusión de carga y la descarga promedio con un $\log(D)_{prom} = -11.6$, seguido por la muestra CBN_{butil} con

un $\log(D)_{\text{prom}} = -11.93$. Las muestras CBN_{etil} , $\text{CBN}_{\text{octil}}$ y $\text{CBN}_{\text{decil}}$ exhibieron valores de difusión promedio para la carga y descarga de -12.1, -12.19 y -12.0, respectivamente.

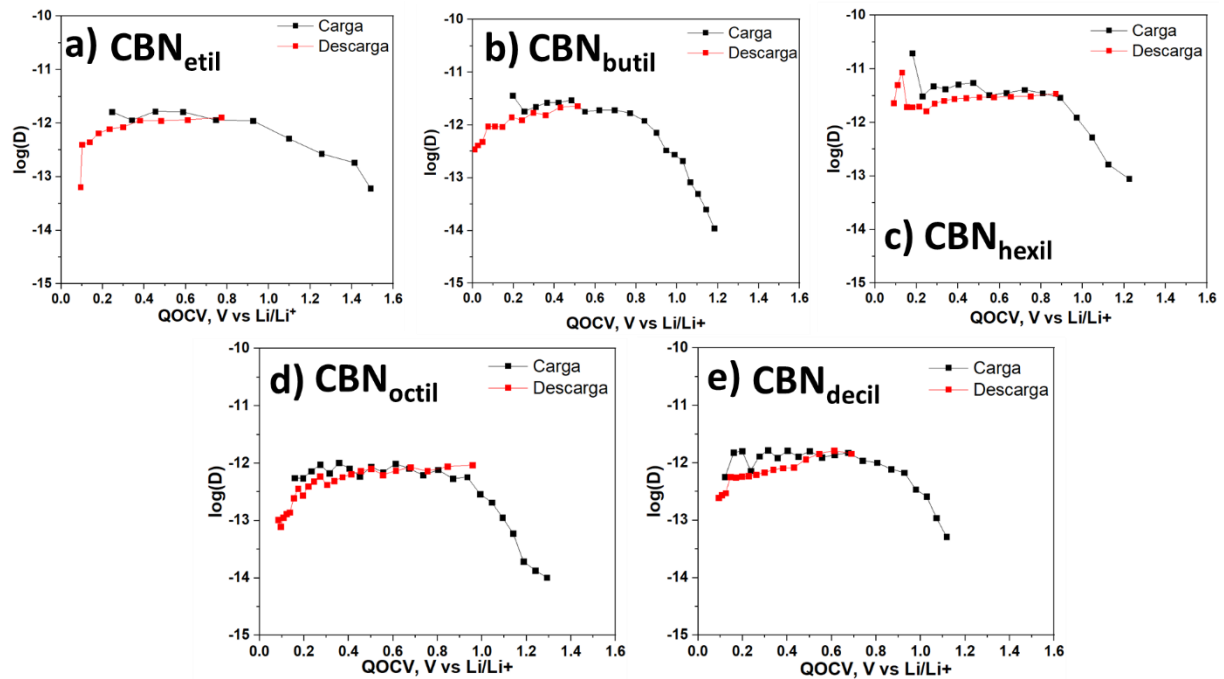


Figura 21. Gráficos de TGI para: a) CBN_{etil} , b) $\text{CBN}_{\text{butil}}$, c) $\text{CBN}_{\text{hexil}}$, d) $\text{CBN}_{\text{octil}}$, e) CB_{decil} .

3.3 Simulación computacional

La simulación computacional se realizó con el objetivo de comprender cómo es que los iones de Li interactúan con los materiales a base de carbono dopado y sin dopar. Inicialmente las celdas primitivas del grafito (Figura 22a) y del grafeno (Figura 22b) fueron optimizadas, la energía de corte óptima de ambas fue de 500 eV. Adicionalmente, el muestreo de la primera zona de Brillouin utilizando el mallado de puntos K de Monkhorst pack, arrojó una malla óptima de 13x13x1. Posteriormente, se obtuvieron los parámetros de red óptimos $a=b=2.46 \text{ \AA}$ y $c = 20 \text{ \AA}$.

Por último, esta celda se transformó a una super celda de 50 átomos de carbono, denominada como C_{50} (Figura 22c), como resultado el mallado de puntos k y los parámetros de red se ajustaron a 3x3x1 y $a=b=12.34 \text{ \AA}$ y $c = 20 \text{ \AA}$, respectivamente.

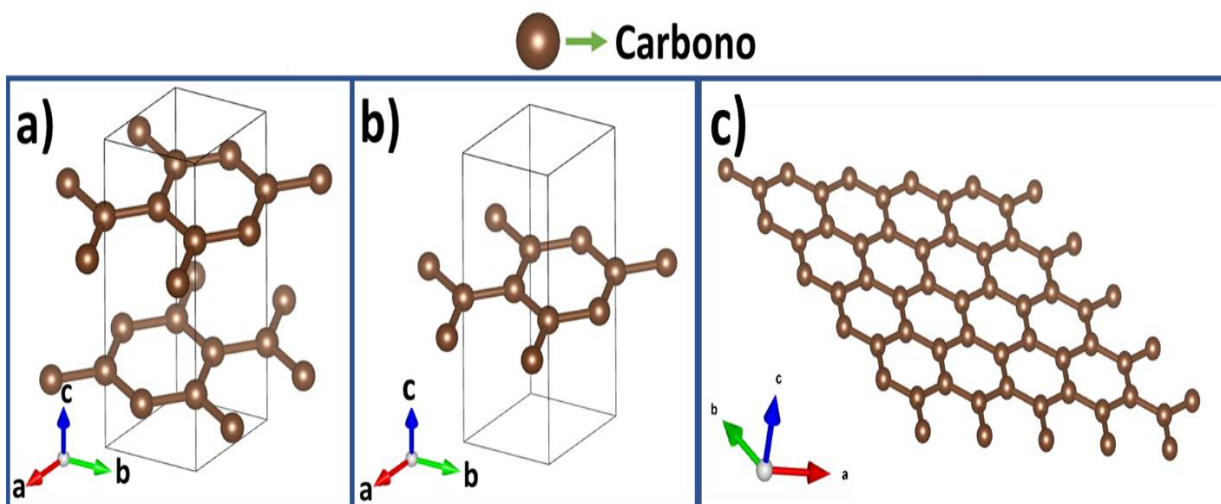


Figura 22. Celda primitiva de: a) grafito, b) grafeno, c) super celda C_{50} .

3.3.1 Dopaje de la celda, litación y capacidad gravimétrica teórica máxima

Para comprender el efecto de los agentes dopantes en los procesos de litación y capacidad gravimétrica en las estructuras a base de carbono se realizó la sustitución de uno y dos átomos de carbono por B y N en la celda C_{50} . El N fue evaluado en 3 configuraciones distintas: grafitico, piridínico y pirrólico (Figuras 23 b - d) (Lazar et al., 2019). La Figura 23 muestra todas las estructuras a base de C_{50} con dopaje de B y N y co-dopaje (Figuras 23 e-h). Los dopajes y co-dopajes con átomos de B y N en configuración grafitica no presentan cambios significativos en super celda, caso contrario al dopaje con N piridínico y pirrólico, en los cuales el H se sale del plano $c \sim 1.4 \text{ \AA}$.

Con el objetivo de encontrar los sitios energéticamente más favorables para el depósito de iones de Li en la super celda C_{50} , se estudió la energía de adsorción de los iones de Li. La Figura 24 presenta las configuraciones más favorables para el depósito de 1 a 3 iones de Li en la celda C_{50} . Donde se observa que la inserción del primer ion de Li ocurre en un sitio denominado “hollow” (Figura 24a), el cual corresponde a un ion de Li situado en el centro de 6 átomos de carbono y a una distancia de $2.10 \pm 0.10 \text{ \AA}$, valor similar a la distancia de depósito de iones de Li en la celda de grafito (Valencia et al., 2006). Este sitio presentó la energía de adsorción (E_{ads}) más favorable de -1.21 eV .

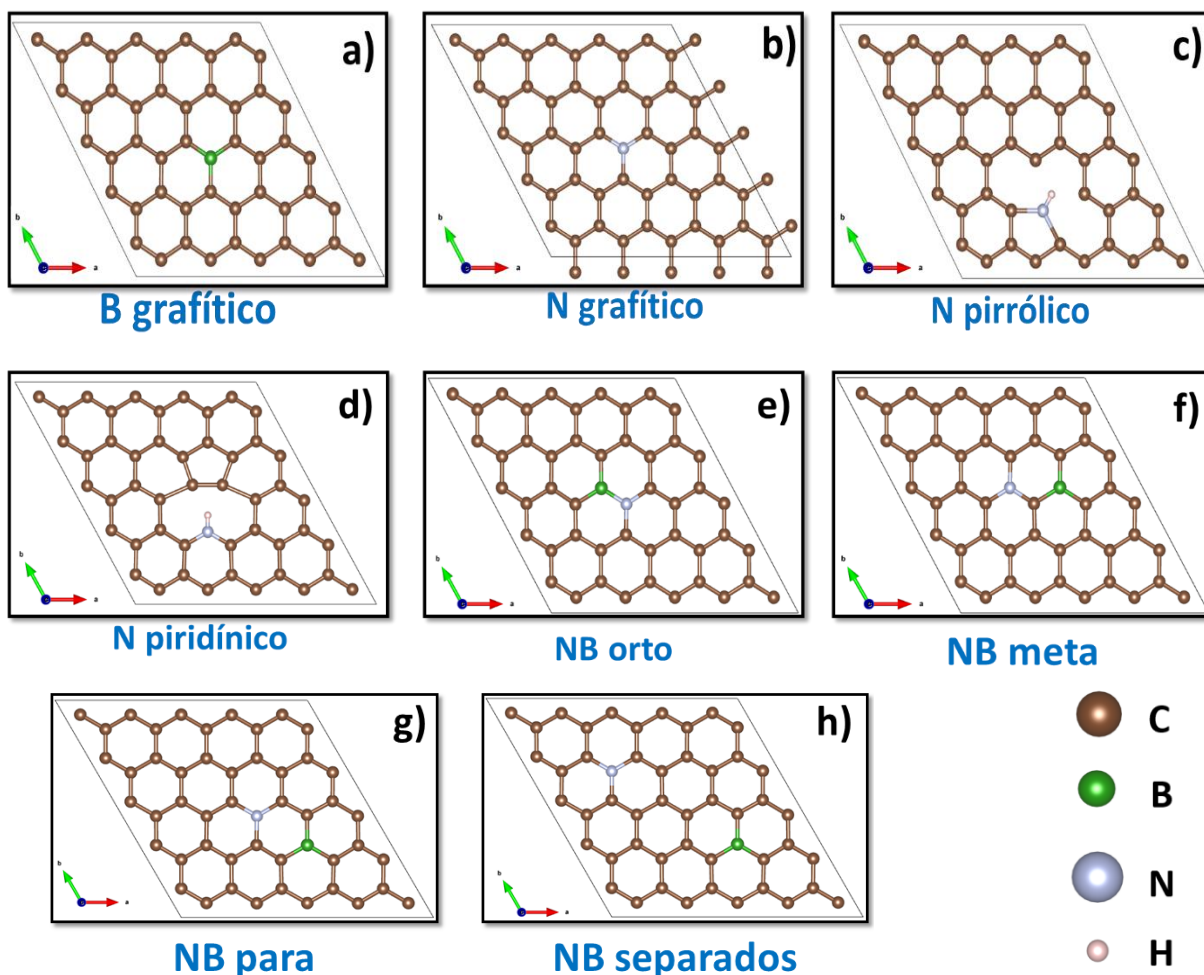


Figura 23. Celdas a base de C_{50} dopadas: a) $C_{49}B$, b) $C_{49}N_{graf}$, c) $C_{48}N_{pirro}$, d) $C_{48}N_{piri}$, e) $BC_{48}N_{orto}$, f) $BC_{48}N_{meta}$, g) $BC_{48}N_{para}$, h) $BC_{48}N$.

Se estudiaron los sitios long bridge (Li^+ coordinado con tres átomos de carbono), small bridge (Li^+ entre dos átomos de carbono) y top (Li^+ sobre un átomo de carbono), los cuales presentaron $E_{ads} = -1.20$, -0.92 y -0.90 , respectivamente (ver Tabla 4 y Anexo D). La subsecuente inserción del 2^{do} ion de Li en C_{50} (Figura 24b) mostró que los iones de Li depositados en sitios hollow tienden a estar alejados entre sí, por lo que esta configuración de nombró “Hollow lejano” y presentó una $E_{ads} = -1.00$ eV (Tabla 4). Por último, se encontró que la configuración más favorable para el depósito de 3 iones de Li en C_{50} es la denominada C_6Li (Figura 24c), donde cada ion de Li se encuentra en un sitio “hollow ocupado” rodeado por otros sitios hollow vacíos formando un hexágono. Esta presentó una $E_{ads} = -0.98$ eV, es decir, es la más favorable y la que permite maximizar la cantidad de iones de Li en la menor cantidad de espacio sin que la celda C_{50} presente deformación alguna.

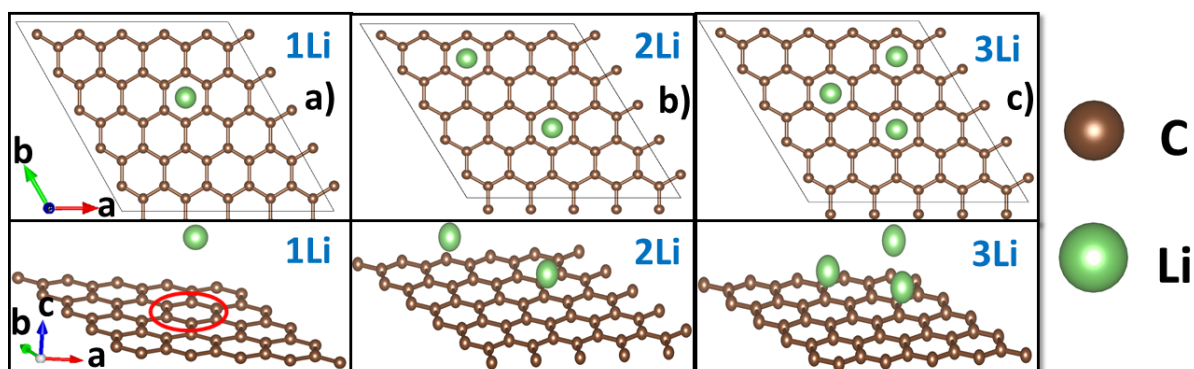


Figura 24. Litiación de la celda C_{50} para: a) 1 ion de Li, b) 2 iones de Li, c) 3 iones de Li.

Tabla 4. Energías del estado base y de adsorción a lo largo de la litiación de la celda C_{50} .

1Li	$E_{ads.} (eV)$	2Li	$E_{ads.} (eV)$	3Li	$E_{ads.} (eV)$
Hollow	-1.21	Hollow	-0.87	Hollow	-0.88
Small bridge	-1.2	Long bridge	-0.88	Hollow separado	-0.90
Long bridge	-0.92	Hollow separado	-0.87	Hollow lejano	-0.91
Top	-0.90	Hollow lejano	-1.00	C_6Li	-0.98

*Las muestras en verde indican la configuración más favorable para la adsorción.

En la Tabla 5 se muestran las energías de adsorción de iones de Li en los sitios preferenciales durante la litiación de cada una de las celdas. En esta se observa que el dopaje con un solo átomo de B cuenta con la menor energía de adsorción de iones de Li (-1.21 eV) entre sus homólogos, por lo que es más facilidad que estos se adhieran e interactúen con él en la superficie, por lo cual la formación del $C_{49}BLi_8$ es incluso más favorable que el $C_{50}Li_8$ (-1.02 eV), el cual se obtiene al saturar una celda con la configuración C_6Li . La forma que se encontró para lograr almacenar más de 8 iones de Li por celda fue la configuración de co-dopaje de B y N, y solo para un arreglo donde estos dopantes se encuentran separados por dos hexágonos de C.

La celda $BC_{48}N$ logró almacenar 12 iones de Li con una energía de adsorción de -1.0 eV, por lo que el tener ambos agentes dopantes promueve la aparición de nuevos sitios activos para el depósito de Li, pero solo si estos están separados entre sí, por lo que una baja concentración de dopantes fomentará una mayor cantidad de sitios para almacenamiento de iones de litio.

Tabla 5. Energías del estado base y de adsorción a lo largo de la litiación de las diversas celdas.

Sistema	1Li (eV)	2Li (eV)	3Li (eV)	6Li (eV)	8Li (eV)	12Li (eV)
C ₅₀	-1.21	-1.00	-0.98	-0.97	-1.02	x
C ₄₉ B	-2.55	-1.86	-1.66	-1.30	-1.21	x
C ₄₉ N _{graf}	-0.76	-0.80	-0.92	-0.93	x	*
C ₄₈ N _{pirro}	0.49	-0.84	-0.54	-0.80	x	*
C ₄₈ N _{piri}	-1.72	-1.96	-2.00	-1.05	x	*
BC ₄₈ N _{orto}	-1.00	-0.94	-0.86	-1.01	*	*
BC ₄₈ N _{meta}	-1.19	-1.07	-0.98	-1.02	*	*
BC ₄₈ N _{para}	-1.15	-1.06	-0.99	-1.00	*	*
BC ₄₈ N _{orto}	-0.89	-0.99	-1.01	-1.01	-1.08	-1.00

X= desarrollo de dendritas.

*= ignorado debido al desarrollo de dendritas previo o debido a que no es óptimo el sistema a comparación de otro (este último para los sistemas NB)

*Las muestras en verde indican la configuración más favorable para la adsorción dependiendo la cantidad de iones de Li.

Con la información obtenida durante la litiación de cada una de las celdas y utilizando la ecuación 16 se obtuvieron los valores de capacidad específica para cada una de las celdas al ser saturadas con iones de Li (Figura 25 y Anexo E). En esta se observa que los dopajes de B y N aumenta o disminuye la capacidad gravimétrica teórica de las celdas en dependencia de su configuración. Las celdas dopadas con N presentan la menor capacidad, 267, 271 Y 272 mAh/g para las celdas con dopaje de un solo átomo C₄₉N_{graf}, C₄₈N_{pirro} y C₄₈N_{piri} respectivamente, mientras que la celda C₄₉B_{grafítico} entrega 373 mAh/g. Por otra parte, el co-dopaje con B y N en sitios o hexágonos adyacentes en posiciones orto, meta y para disminuyen la capacidad de almacenamiento, exhibiendo capacidades teóricas de 267 mAh/g.

En contraste, el co-dopaje con B y N separados por dos hexágonos de carbono (BC₄₈N) presentó la mayor capacidad específica (535 mAh/g), por lo que, bajas concentraciones de B y N favorecen la capacidad de almacenamiento, solo si estos se encuentran en sitios no adyacentes aumentando la capacidad específica teórica hasta en un 70% con respecto a la del grafito y grafeno.

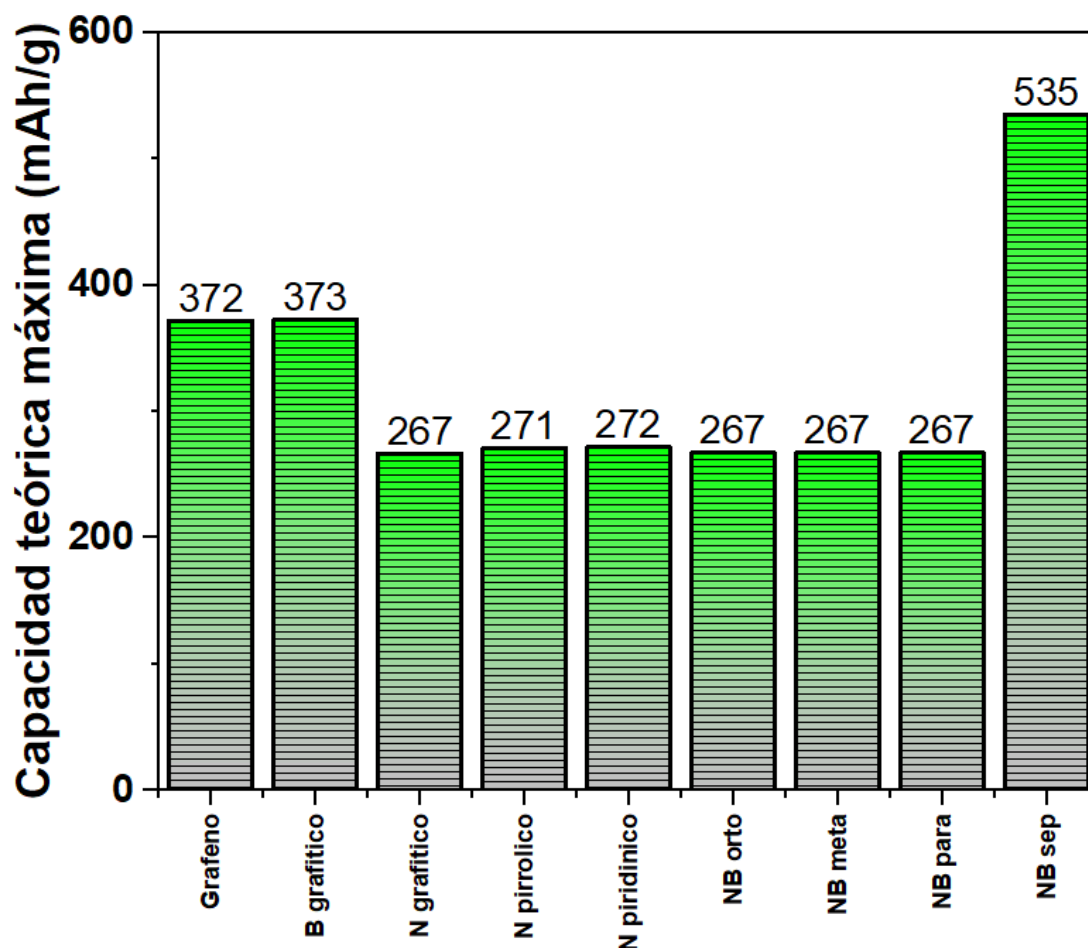


Figura 25. Capacidad gravimétrica teórica máxima de la celda C_{50} y sus configuraciones dopadas.

3.3.2 Método de barrera energética de banda elástica ajustada

Los caminos de difusión de los iones de Li a lo largo de la superficie de las celdas C_{50} sin dopar y con dopaje de B y N sencillo se calcularon mediante el método de barrera energética de banda elástica ajustada. La Figura 26 presenta la ruta de difusión que toma el ion de Li sobre la celda C_{50} dopada con B grafitico, $C_{49}B$. En esta se observa que el ion de Li se mueve de un sitio hollow a uno adyacente situándose sobre el átomo de B a la mitad del recorrido (sitio top B, ver Figura 26a, siendo este su punto menos favorable con una barrera energética ($E_{barrera}$) de 0.27 eV (Tabla 6). La Figura 26b ofrece una visualización con dos perspectivas de la celda $C_{49}B$ durante la difusión del ion de Li, donde se aprecia que el ion presenta un movimiento ondular entre el punto inicial y el final, también se observa cómo el ion de Li se encuentra más alejado o más cercano a la celda dependiendo de su posición en el recorrido, es decir las densidades electrónicas de los átomos de carbono y B afectan ligeramente su distancia de adsorción.

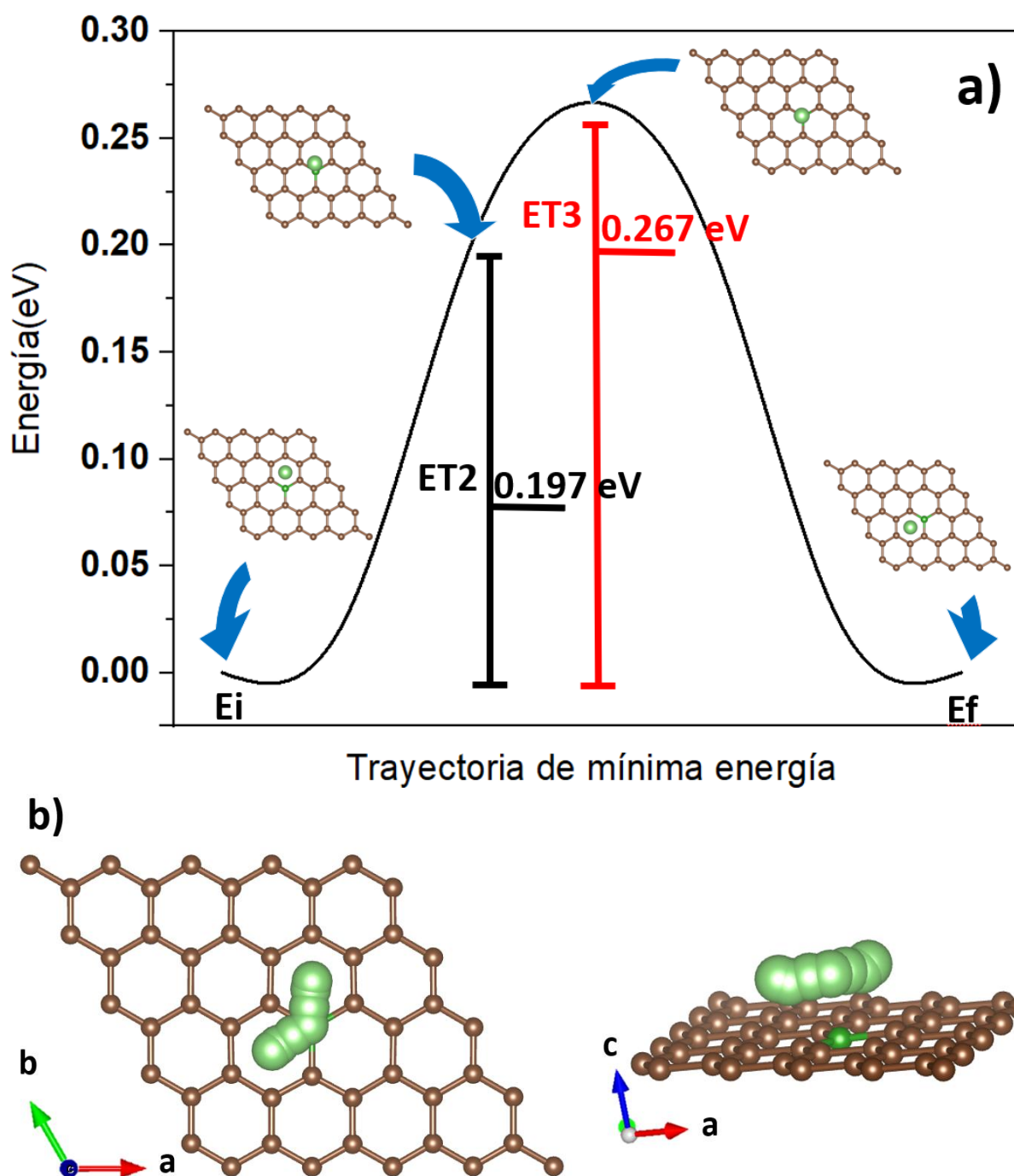


Figura 26. Difusión del ion de Li en una celda C₄₉B mediante el método de BEA: a) rutas de mínima energía, b) ilustración del movimiento del ion de un sitio hollow a otro.

La Figura 27 presenta las rutas de difusión de los iones de Li en las celdas C₅₀ sin y con dopaje de N en sus tres configuraciones, grafitico, piridínico y pirrólico. La Figura 27a y b muestran el movimiento del ion de Li entre 2 sitios hollow en las celdas C₅₀ y C₄₉N_{graf}, en estas se muestra un movimiento lineal del ion de un sitio al otro, al contrario que en la celda C₄₉B. La vista lateral de la celda C₅₀ muestra cómo el ion de Li se

aleja de la superficie cuando alcanza el punto medio de la trayectoria, además de presentar la mayor E_{barrera} (0.29 eV, ver Tabla 6). Similarmente, durante movimiento del ion de Li sobre la superficie $C_{49}\text{N}$ grafítico, este se aleja ligeramente en el punto medio de la trayectoria, presentando la menor E_{barrera} (0.21 eV, ver Tabla 6), es decir el ion de Li necesita menor energía para moverse sobre la $C_{49}\text{N}$ grafítico en comparación a las celdas C_{50} y $C_{49}\text{B}$.

La Figura 27c presenta el movimiento del ion de Li a través del $C_{48}\text{N}_{\text{piri}}$, observando un movimiento lineal entre el hueco y un sitio top de hidrógeno, el cual presentó la menor E_{barrera} (0.07 eV, ver Tabla 6). Por último, la Figura 27d exhibe la difusión del ion de Li a través de los huecos del $C_{48}\text{N}_{\text{pirro}}$, donde se observa que el ion de Li sigue una trayectoria ondulatoria con una E_{barrera} (0.07 eV, ver Tabla 6) similar al $C_{48}\text{N}$ piridínico, es decir, ambas formas de huecos son igualmente favorables para la difusión de iones de Li.

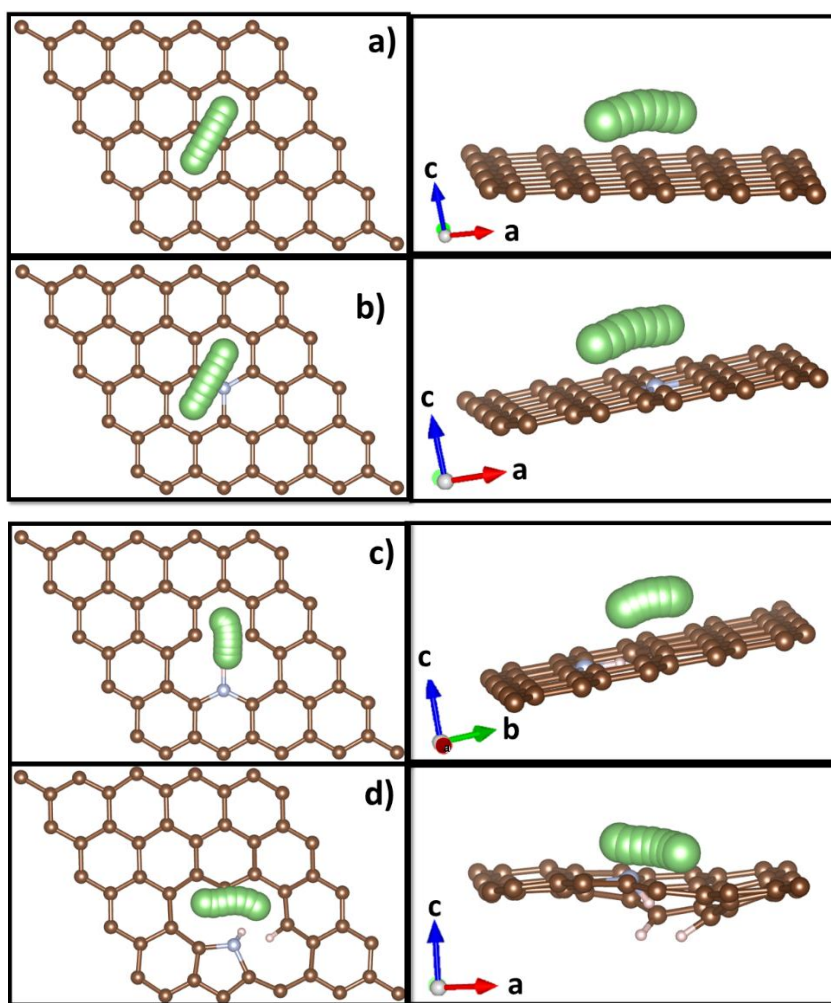


Figura 27. Ilustraciones del movimiento del ion de Li en las diversas dopadas: a) grafeno, b) N grafítico, c) N piridínico, d) N pirrólico.

Tabla 6. Energías de barrera presentadas durante la difusión de los iones de Li en los diversos sistemas.

	Grafeno	B grafitico	N grafitico	N pirrolico	N piridínico
Paso	$E_{barrera}$ (eV)	$E_{barrera}$ (eV)	$E_{barrera}$ (eV)	$E_{barrera}$ (eV)	$E_{barrera}$ (eV)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.08	0.03	0.06	0.02	0.00
2	0.23	0.20	0.17	0.05	0.02
3	0.29	0.27	0.21	0.07	0.05
4	0.23	0.20	0.17	0.06	0.07
5	0.08	0.03	0.06	0.02	0.06
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05

*Los valores en rojo indican el punto de mayor $E_{barrera}$ para cada una de las muestras.

Capítulo 4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis generaron las siguientes conclusiones:

El método de síntesis propuesto por Ramachandran permite obtener compuestos orgánicos con concentración variable de los elementos C, B y N. La pirolisis de los compuestos orgánicos $[(C_xH_{2x+1})_3N]BH_3$ con $x \geq 4$ es viable para la síntesis partículas de carbono esféricas y dopadas con B y N, CBN_x . La longitud de la cadena de carbono de los compuestos orgánicos pirolizados tiene un efecto sobre diferentes características fisicoquímicas: el diámetro y la uniformidad de las esferas, la pureza de la fase cristalina de grafito, el grado de cristalinidad y la concentración superficial de los elementos dopantes B y N.

El electrodo fabricado con partículas de CBN_{octil} presentó las intensidades de corriente más altas en los procesos de descarga y carga, -3.06 y 2.49 mA, durante la VC. La intensidad de corriente de las muestras CBN_x presenta contribuciones capacitivas y de reacciones de intercalación. Las muestras CBN_{octil} y CBN_{decil} presentaron valores de capacidad específica mayores a 400 mAh/g. La muestra CBN_{octil} exhibió los valores más altos de capacidad independientemente de la densidad de corriente aplicada con 601mAh/g a 40 mA g^{-1} y 234.4 mAh/g a 400 mA g^{-1} . La muestra CBN_{octil} entregó el mejor desempeño electroquímico, con una capacidad específica de 501 mAh/g a 120 mA g^{-1} con una eficiencia > 99.9% después de 200 ciclos con una retención de capacidad de 113%. La muestra CBN_x mostraron coeficientes de difusión desde 1.88×10^{-6} cm²/s a 5.98×10^{-18} cm²/s.

La simulación computacional reveló que dopaje con B y N promueve la creación de nuevos sitios para el depósito de Li, permitiendo un depósito de hasta 3 iones de Li a su alrededor. El co-dopaje de B y N separados por dos celdas hexagonales de C permitió alcanzar la una capacidad gravimétrica teórica máxima de 534mAh/g, depositando 12 iones de Li en la celda $BC_{48}N$. El dopaje de B y N en la celda C_{50} favorece la difusión de iones de Li entre los sitios adyacentes a los elementos dopantes, disminuyendo la $E_{barrera}$ para este proceso en el orden siguiente: $C_{50} > C_{49}B_{grafítico} > C_{49}N_{grafítico} > C_{49}N_{piridínico}$ y $C_{49}N_{pirrólico}$.

Literatura citada

- Abbas, Q., Mirzaeian, M., Hunt, M. R. C., Hall, P., & Raza, R. (2020). Current State and Future Prospects for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems. *Energies* 2020, 13(21), 1–41. <https://doi.org/10.3390/EN13215847>
- Adekoya, D., Qian, S., Gu, X., Wen, W., Li, D., Ma, J., & Zhang, S. (2021). DFT-Guided Design and Fabrication of Carbon-Nitride-Based Materials for Energy Storage Devices: A Review. *Nano-Micro Letters*, 13(1), 1–45. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00522-1>
- Ahmed, H. T., & Abdullah, O. G. (2020). Structural and ionic conductivity characterization of PEO:MC-NH4I proton-conducting polymer blend electrolytes based films. *Results in Physics*, 16, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102861>
- Badi, N., Erra, A. R., Robles Hernandez, F. C., Okonkwo, A. O., Hobosyan, M., & Martirosyan, K. S. (2014). Low-cost carbon-silicon nanocomposite anodes for lithium ion batteries. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-360>
- Bao, C., Liu, Z., Yang, Z., Shi, L., He, C., Chen, H., He, Y., Liu, Q., Yang, L., & Liu, H. (2023). Constructing a boron-doped graphite anode with an accelerated Li⁺ diffusion dynamics for practical high-rate Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 463, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142821>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Inc. https://www.academia.edu/15060550/Allen_J_Bard_Larry_R_Faulkner
- Bhattacharjya, D., Park, H. Y., Kim, M. S., Choi, H. S., Inamdar, S. N., & Yu, J. S. (2014). Nitrogen-doped carbon nanoparticles by flame synthesis as anode material for rechargeable lithium-ion batteries. *Langmuir*, 30(1), 1–7. <https://doi.org/10.1021/la403366e>
- Burheim, O. S. (2017). Secondary Batteries. In *Engineering Energy Storage* (pp. 111–145). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814100-7.00007-9>
- Cheng, Q., Okamoto, Y., Tamura, N., Tsuji, M., Maruyama, S., & Matsuo, Y. (2017). Graphene-Like-Graphite as Fast-Chargeable and High-Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Scientific Reports*, 7(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14504-8>
- Crabtree, G., Kócs, E., & Trahey, L. (2015). The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond. *MRS Bulletin*, 40(12), 1–12. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.259>
- De La Peña, L. (2006). *Introducción a la mecánica cuántica*. Fondo de Cultura Económica.
- De Souza, L. A., Monteiro de Castro, G., Marques, L. F., & Belchior, J. C. (2021). A DFT investigation of lithium adsorption on graphenes as a potential anode material in lithium-ion batteries. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 108, 1–11. <https://doi.org/10.1016/J.JMGM.2021.107998>
- Deimede, V., & Elmasides, C. (2015). Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments. *Energy Technology*, 3(5), 1–17. <https://doi.org/10.1002/ente.201402215>

- Drews, M., Büttner, J., Bauer, M., Ahmed, J., Sahu, R., Scheu, C., Vierrath, S., Fischer, A., & Biro, D. (2021). Spruce Hard Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 8(24), 1–12. <https://doi.org/10.1002/CELC.202101174>
- Etacheri, V., Wang, C., O'Connell, M. J., Chan, C. K., & Pol, V. G. (2015). Porous carbon sphere anodes for enhanced lithium-ion storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), 1–18. <https://doi.org/10.1039/C5TA01360G>
- Fina, F., Callear, S. K., Carins, G. M., & Irvine, J. T. S. (2015). Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and neutron diffraction. *Chemistry of Materials*, 27(7), 1–10. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00411>
- George, S. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* (3rd, ed.). John Wiley & Sons, Inc. <https://www.wiley.com/en-us/Infrared+and+Raman+Characteristic+Group+Frequencies%3A+Tables+and+Charts%2C+3rd+Edition-p-9780470093078>
- Girão, A. V., Caputo, G., & Ferro, M. C. (2017). Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, 75, 1–17. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>
- Guo, Y., Hu, J., & Wan, L. (2008). Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices. *Advanced Materials*, 20(15), 2878–2887. <https://doi.org/10.1002/adma.200800627>
- Hambly, B. P., Sheppard, J. B., Pendley, B. D., & Lindner, E. (2018). Voltammetric Determination of Diffusion Coefficients in Polymer Membranes: Guidelines to Minimize Errors. *Electroanalysis*, 30(4), 1–10. <https://doi.org/10.1002/elan.201700695>
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *Journal of Chemical Physics*, 113(22), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>
- Huang, X. (2011). Separator technologies for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(4), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1264-9>
- Huang, Y. K., Pettersson, J., & Nyholm, L. (2022). Diffusion-Controlled Lithium Trapping in Graphite Composite Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 3(8), 1–14. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200042>
- Jash, P., Meaux, K., & Trenary, M. (2012). Transmission Infrared Spectroscopy of Ammonia Borane. *Journal of Undergraduate Research*, 5, 1–5. <https://doi.org/10.5210/jur.v5i1.7509>
- Kaskhedikar, N. A., & Maier, J. (2009). Lithium storage in carbon nanostructures. *Advanced Materials*, 21(25–26), 1–17. <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>
- Kim, C., Yang, K. S., Kojima, M., Yoshida, K., Kim, Y. J., Kim, Y. A., & Endo, M. (2006). Fabrication of Electrospinning-Derived Carbon Nanofiber Webs for the Anode Material of Lithium-Ion Secondary Batteries. *Advanced Functional Materials*, 16(18), 1–5. <https://doi.org/10.1002/ADFM.200500911>

- Kim, K., Adams, R. A., Kim, P. J., Arora, A., Martinez, E., Youngblood, J. P., & Pol, V. G. (2018). Li-ion storage in an amorphous, solid, spheroidal carbon anode produced by dry-autoclaving of coffee oil. *Carbon*, 133, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.03.013>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4), 1–6. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>
- Lazanas, A. C., & Prodromidis, M. I. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3(3), 1–32. <https://doi.org/10.1021/acsmesuresciau.2c00070>
- Lazar, P., Mach, R., & Otyepka, M. (2019). Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(16), 1–8. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02163>
- Li, X., Jiang, D., Zhang, J., Lin, Q., Chen, Z., & Huang, Z. (2013). The dispersion of boron carbide powder in aqueous media. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(10), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.001>
- Li, Z., & Jiang, W. T. (2009). Interlayer conformations of intercalated dodecyltrimethylammonium in rectorite as determined by ftir, xrd, and tg analyses. *Clays and Clay Minerals*, 57(2), 1–11. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570206>
- Linden, D., & Reddy, T. B. (2002). *Handbook of batteries* (3rd, ed.). McGraw-Hill.
- Lu, J., Chen, Z., Ma, Z., Pan, F., Curtiss, L. A., & Amine, K. (2016). The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles. *Nature Nanotechnology*, 11(12), 1–8. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.207>
- Lu, R., Rao, D., Meng, Z., Zhang, X., Xu, G., Liu, Y., Kan, E., Xiao, C., & Deng, K. (2013). Boron-substituted graphyne as a versatile material with high storage capacities of Li and H₂: A multiscale theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(38), 1–7. <https://doi.org/10.1039/c3cp52364k>
- Lu, Y., Yu, L., & Lou, X. W. (David). (2018). Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem*, 4(5), 1–25. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2018.01.003>
- Luo, X., Wang, J., Dooner, M., & Clarke, J. (2015). Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*, 137, 1–26. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2014.09.081>
- Maldonado-Lopez, D., Rodriguez, J. R., Pol, V. G., Syamsai, R., Andrews, N. G., Gutiérrez-Ojeda, S. J., Ponce-Pérez, R., Moreno-Armenta, M. G., & Guerrero-Sánchez, J. (2022). Atomic-Scale Understanding of Li Storage Processes in the Ti₄C₃ and Chemically Ordered Ti₂Ta₂C₃ MXenes: A Theoretical and Experimental Assessment. *ACS Applied Energy Materials*, 5(2), 1–9. <https://doi.org/10.1021/ACSAEM.1C03239>
- Manfo, T., & Şahin, M. (2023). Intercalation reaction in lithium-ion battery: effect on cell characteristics. *International Journal of Materials Engineering and Technology*, 6, 70–78. https://www.researchgate.net/publication/377086442_Intercalation_reaction_in_lithium-ion_battery_effect_on_cell_characteristics

- McCreery R. L. (2000). *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471721646>
- Mir, S. H., Yadav, V. K., & Singh, J. K. (2019). Boron-Carbon-Nitride Sheet as a Novel Surface for Biological Applications: Insights from Density Functional Theory. *ACS Omega*, 4(2), 1–7. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03454>
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review. B, Solid State*, 13(12), 1–5. <https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>
- Moulder, J. F., & Chastain, Jill. (1992). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. https://data.bris.ac.uk/datasets/q5hfkppqacnh2wbxkpa5t5r51/Experimental/xps_handbook.pdf
- Najafi, M. (2017). Application of C60, C72 and carbon nanotubes as anode for lithium-ion batteries: A DFT study. *Materials Chemistry and Physics*, 195, 1–4. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.04.032>
- Nieto-Márquez, A., Romero, R., Romero, A., & Valverde, J. L. (2011). Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21(6), 1–9. <https://doi.org/10.1039/C0JM01350A>
- Nzereogu, P. U., Omah, A. D., Ezema, F. I., Iwuoha, E. I., & Nwanya, A. C. (2022). Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances*, 9, 1–20. <https://doi.org/10.1016/J.APSADV.2022.100233>
- Ooi, N., Rairkar, A., & Adams, J. B. (2006). Density functional study of graphite bulk and surface properties. *Carbon*, 44(2), 231–12. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.036>
- Park, J., Joo, S. H., Kim, Y. J., Park, J. H., Kwak, S. K., Ahn, S., & Kang, S. J. (2019). Organic Semiconductor Cocystal for Highly Conductive Lithium Host Electrode. *Advanced Functional Materials*, 29(32), 1–10. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201902888>
- Pillot, C. (2019). *The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2018-2030*. https://rechargebatteries.org/wp-content/uploads/2019/02/Keynote_2_AVICENNE_Christophe-Pillot.pdf
- Praveen Kumar, R., & Bharathiraja, B. (2021). *Nanomaterials Application in Biofuels and Bioenergy Production Systems*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2019-0-04267-7>
- Santoy-Flores, R., Fernández-Escamilla, H. N., Páez-Ornelas, J. I., Perez-Tijerina, E. G., Guerrero-Sánchez, J., Ponce-Pérez, R., Takeuchi, N., & Moreno-Armenta, M. G. (2024). Nb2C and Nb2CO2 MXenes as Anodes in Li-Ion Batteries: A Comparative Study by First-Principles Calculations. *ACS Omega*, 9(26), 1–9. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03603>
- Scrosati, B. (2011). History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8>

- Sen, S., Moses, K., Bhattacharyya, A. J., & Rao, C. N. R. (2014). Excellent Performance of Few-Layer Borocarbonitrides as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries. *Chemistry – An Asian Journal*, 9(1), 1–4. <https://doi.org/10.1002/ASIA.201301037>
- Shen, Z., Cao, L., Rahn, C. D., & Wang, C.-Y. (2013). Least Squares Galvanostatic Intermittent Titration Technique (LS-GITT) for Accurate Solid Phase Diffusivity Measurement. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(10), 1–5. <https://doi.org/10.1149/2.084310jes>
- Shirvani, F., Jafari, M. R., & Shokri, A. (2023). Effect of alloying Li on lithium-ion batteries applicability of two-dimensional TiN and TiC as novel electrode materials: a first principle study. *Scientific Reports* 2023 13:1, 13(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42954-w>
- Smith, K. C. A., & Oatley, C. W. (1955). The scanning electron microscope and its fields of application. *IOPSCIENCE*, 6, 1–10. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/6/11/304>
- Takeuchi, N., & Romero, A. H. (2019). *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras*. Ediciones científicas universitarias.
- Thibault, P., & Elser, V. (2010). X-ray diffraction microscopy. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 1, 1–22. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-104034>
- Ullah, S., Denis, P. A., & Sato, F. (2017). Beryllium doped graphene as an efficient anode material for lithium-ion batteries with significantly huge capacity: A DFT study. *Applied Materials Today*, 9, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.08.013>
- Valencia, F., Romero, A. H., Ancilotto, F., & Silvestrelli, P. L. (2006). *Lithium Adsorption on Graphite from Density Functional Theory Calculations*. 110, 1–10. <https://doi.org/10.1021/jp062126>
- Vargas, O., Caballero, Á., Morales, J., Elia, G. A., Scrosati, B., & Hassoun, J. (2013). Electrochemical performance of a graphene nanosheets anode in a high voltage lithium-ion cell. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(47), 1–3. <https://doi.org/10.1039/c3cp53718h>
- Veeraraghavan Ramachandran, P., Hamann, H. J., & Lin, R. (2021). Activation of sodium borohydride via carbonyl reduction for the synthesis of amine- and phosphine-boranes. *Dalton Transactions*, 50(45), 1–5. <https://doi.org/10.1039/D1DT03495B>
- Walther, T. (2017). Transmission Electron Microscopy of Nanostructures. In *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization* (pp. 105–134). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-46141-2.00004-3>
- Wang, J., Polleux, J., Lim, J., & Dunn, B. (2007). Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 1–8. <https://doi.org/10.1021/jp074464w>
- Wang, S., Wang, C., & Ji, X. (2017). Towards understanding the salt-intercalation exfoliation of graphite into graphene. *RSC Advances*, 7(82), 1–9. <https://doi.org/10.1039/c7ra07489a>
- Wang, X. X., Wang, J. N., Chang, H., & Zhang, Y. F. (2007). Preparation of Short Carbon Nanotubes and Application as an Electrode Material in Li-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 17(17), 1–6. <https://doi.org/10.1002/ADFM.200700319>

- Wang, Y., Alsmeyer, D. C., & McCreery, R. L. (1990). Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. *Chem. Mater*, 2, 1–7. <https://doi.org/10.1021/cm00011a018>
- Wasalathilake, K. C., Ayoko, G. A., & Yan, C. (2018). Effects of heteroatom doping on the performance of graphene in sodium-ion batteries: A density functional theory investigation. *Carbon*, 140, 1–20. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2018.08.071>
- Winter, M., Barnett, B., & Xu, K. (2018). Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 118(23), 1–24. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00422>
- Wu, Z. S., Ren, W., Xu, L., Li, F., & Cheng, H. M. (2011). Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *ACS Nano*, 5(7), 1–9. <https://doi.org/10.1021/nn2006249>
- Yan, Y., Yin, Y. X., Xin, S., Guo, Y. G., & Wan, L. J. (2012). Ionothermal synthesis of sulfur-doped porous carbons hybridized with graphene as superior anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Communications*, 48(86), 1–3. <https://doi.org/10.1039/C2CC36234A>
- Yao, F., Duy, Pham, T., & Lee, H. (2015). Carbon-Based Materials for Lithium-Ion Batteries, Electrochemical Capacitors, and Their Hybrid Devices. *ChemSusChem*, 8, 1–28. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403490>
- Yuan, J., Zhang, Y., Chen, F., & Gu, Z. (2024). An overview of Joule heating in energy storage materials and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 12(37), 1–25. <https://doi.org/10.1039/D4TC01736F>
- Yun, Y. S., Le, V. D., Kim, H., Chang, S. J., Baek, S. J., Park, S., Kim, B. H., Kim, Y. H., Kang, K., & Jin, H. J. (2014). Effects of sulfur doping on graphene-based nanosheets for use as anode materials in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 262, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.084>
- Zampardi, G., La Mantia, F., & Schuhmann, W. (2015). Determination of the formation and range of stability of the SEI on glassy carbon by local electrochemistry. *RSC Advances*, 5(39), 1–6. <https://doi.org/10.1039/c5ra02940f>
- Zhang, H., Yang, Y., Ren, D., Wang, L., & He, X. (2021). Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Materials*, 36, 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>
- Zhang, H., Zhou, X. L., Shao, L. M., Lü, F., & He, P. J. (2019). Hierarchical Porous Carbon Spheres from Low-Density Polyethylene for High-Performance Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(4), 1–10. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04539>
- Zhang, Y., Ma, Q., Wang, S., Liu, X., & Li, L. (2018). Poly(vinyl alcohol)-Assisted Fabrication of Hollow Carbon Spheres/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano*, 12(5), 1–11. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01549>
- Zoller, F., Böhm, D., Bein, T., & Fattakhova-Rohlfing, D. (2019). Tin Oxide Based Nanomaterials and Their Application as Anodes in Lithium-Ion Batteries and Beyond. *ChemPubSoc*, 12(18), 1–20. <https://doi.org/10.1002/cssc.201901487>

Anexos

Anexo A. Análisis estadístico de SEM para las muestras CBN_x

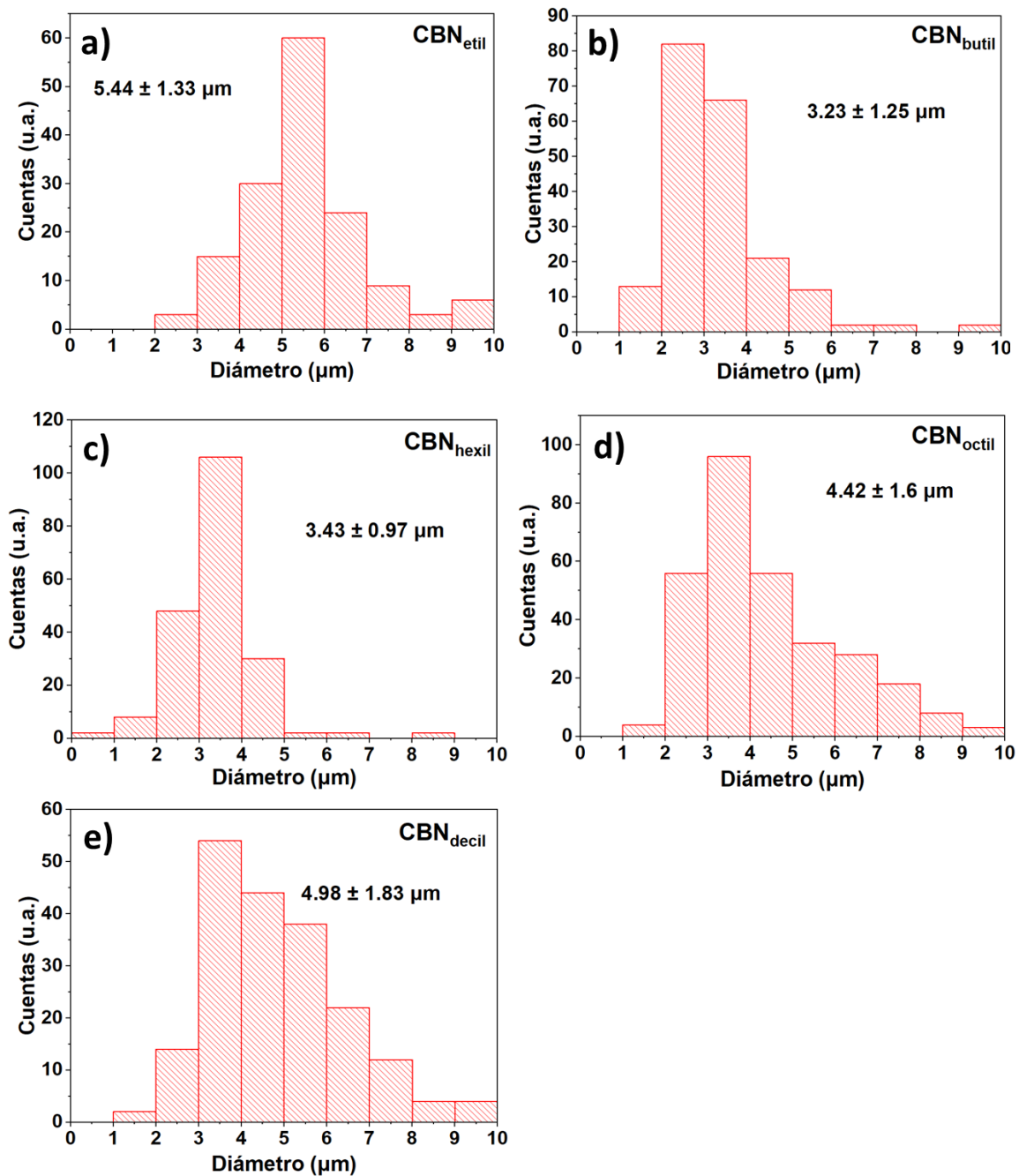


Figura 28. Histogramas de distribución de diámetro de la muestras CBN_x : a) CBN_{etil} , b) $\text{CBN}_{\text{butil}}$, c) $\text{CBN}_{\text{hexil}}$, d) $\text{CBN}_{\text{octil}}$, e) $\text{CBN}_{\text{decil}}$.

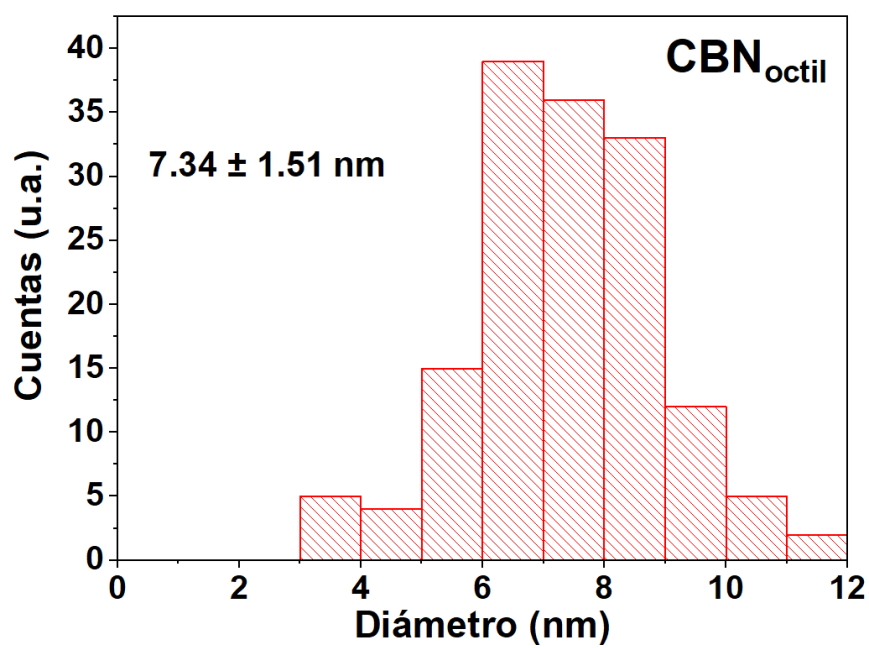
Anexo B. Análisis estadístico de TEM para la muestra CBN_{octil}

Figura 29. Histograma de distribución de diámetro de las nanopartículas identificadas en la muestra CBN_{octil}.

Anexo C. Deconvoluciones de los picos característicos obtenidos por EFRX

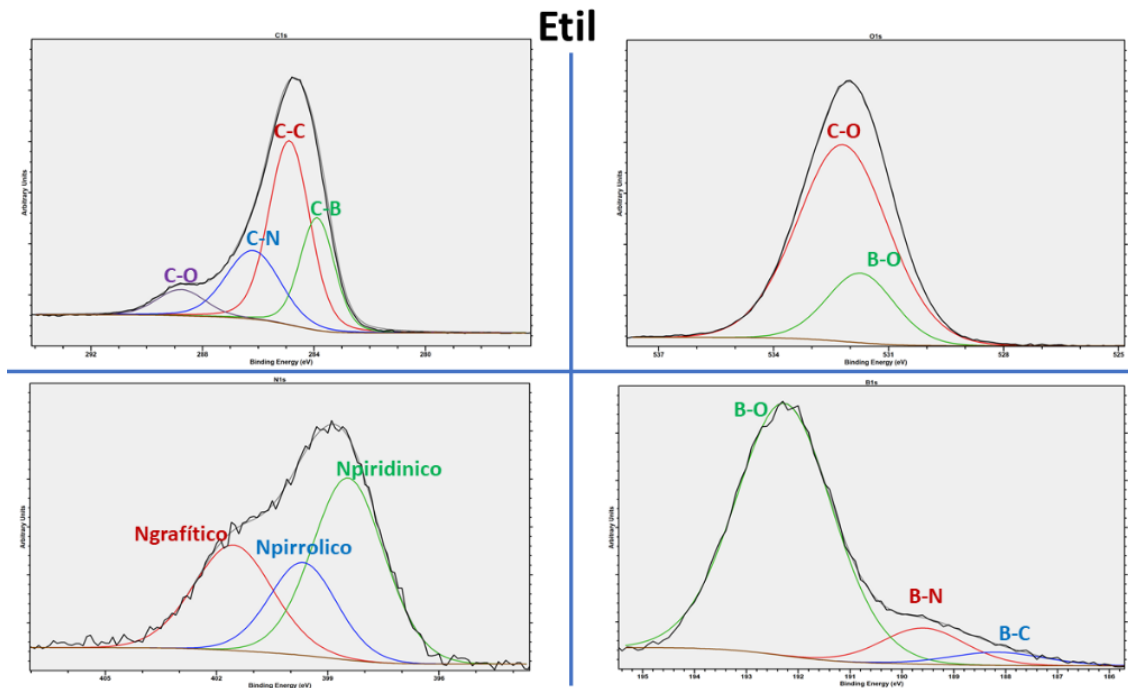


Figura 30. Deconvoluciones de la muestra CBN_{etil}.

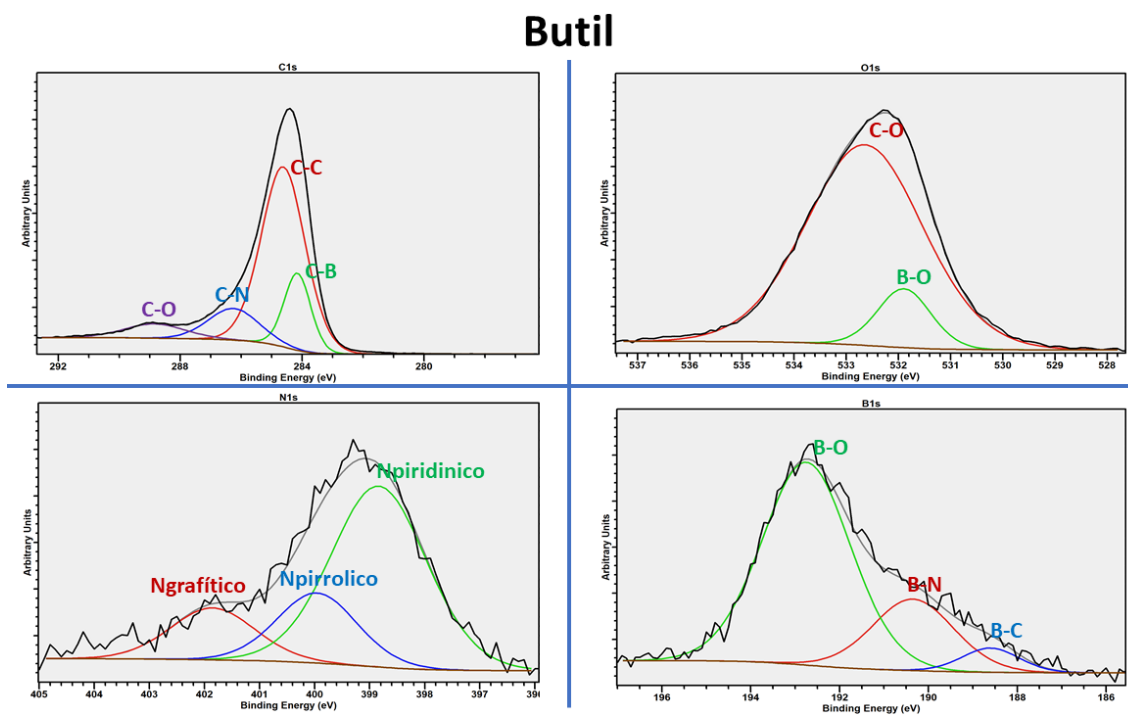


Figura 31. Deconvoluciones de la muestra CBN_{butil}.

Hexil

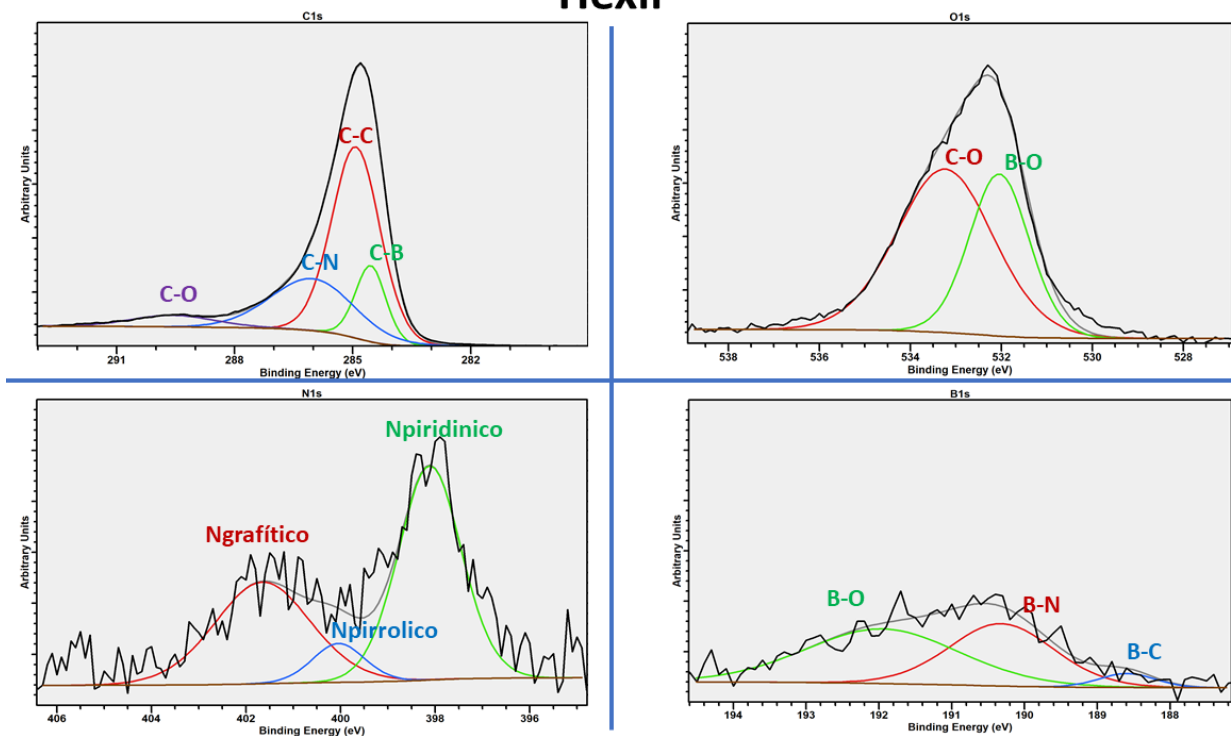


Figura 32. Deconvoluciones de la muestra CBN_{hexil}.

Octil

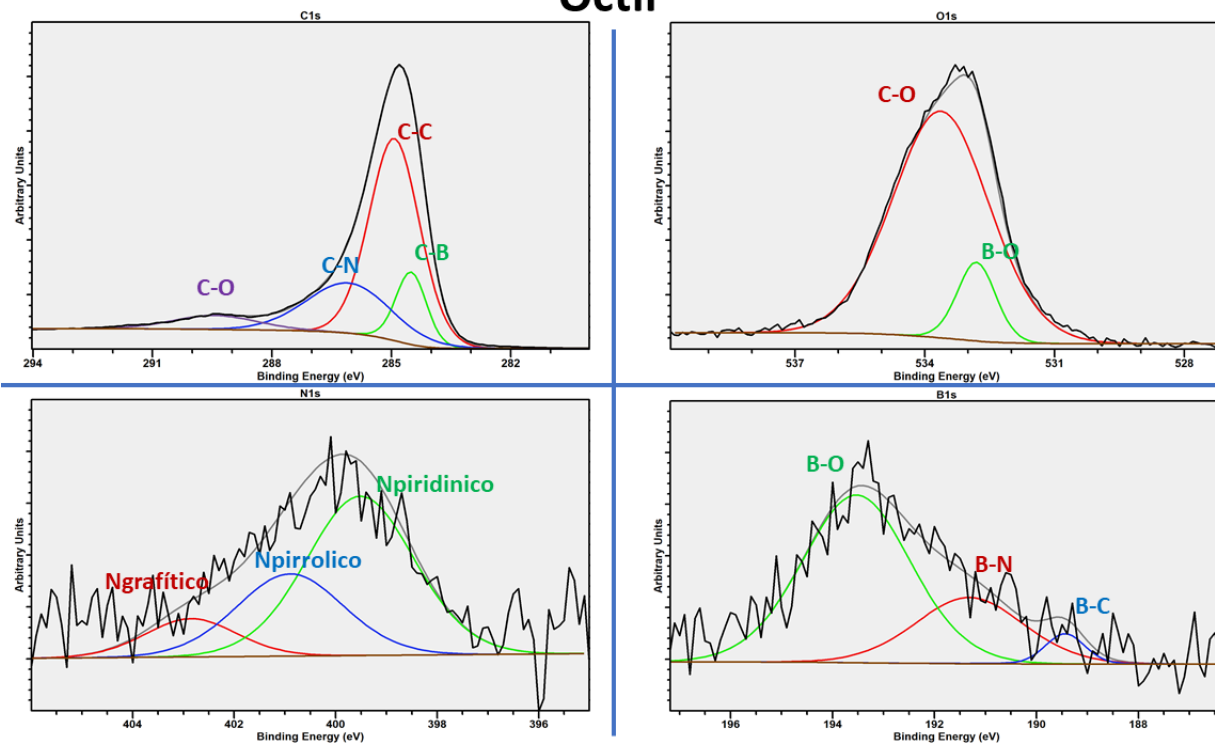


Figura 33. Deconvoluciones de la muestra CBN_{octil}.

Decil

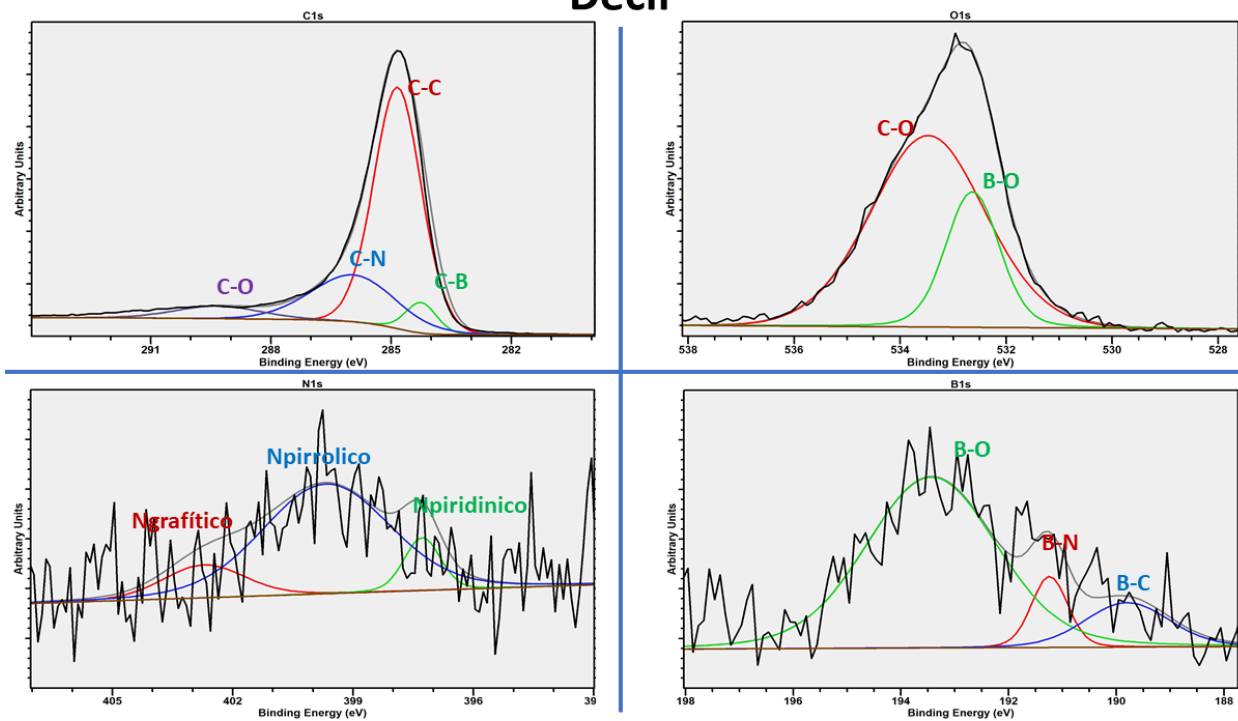


Figura 34. Deconvoluciones de la muestra CBN_{decil}.

Anexo D. Configuraciones utilizadas durante la litiación de la celda C_{50}

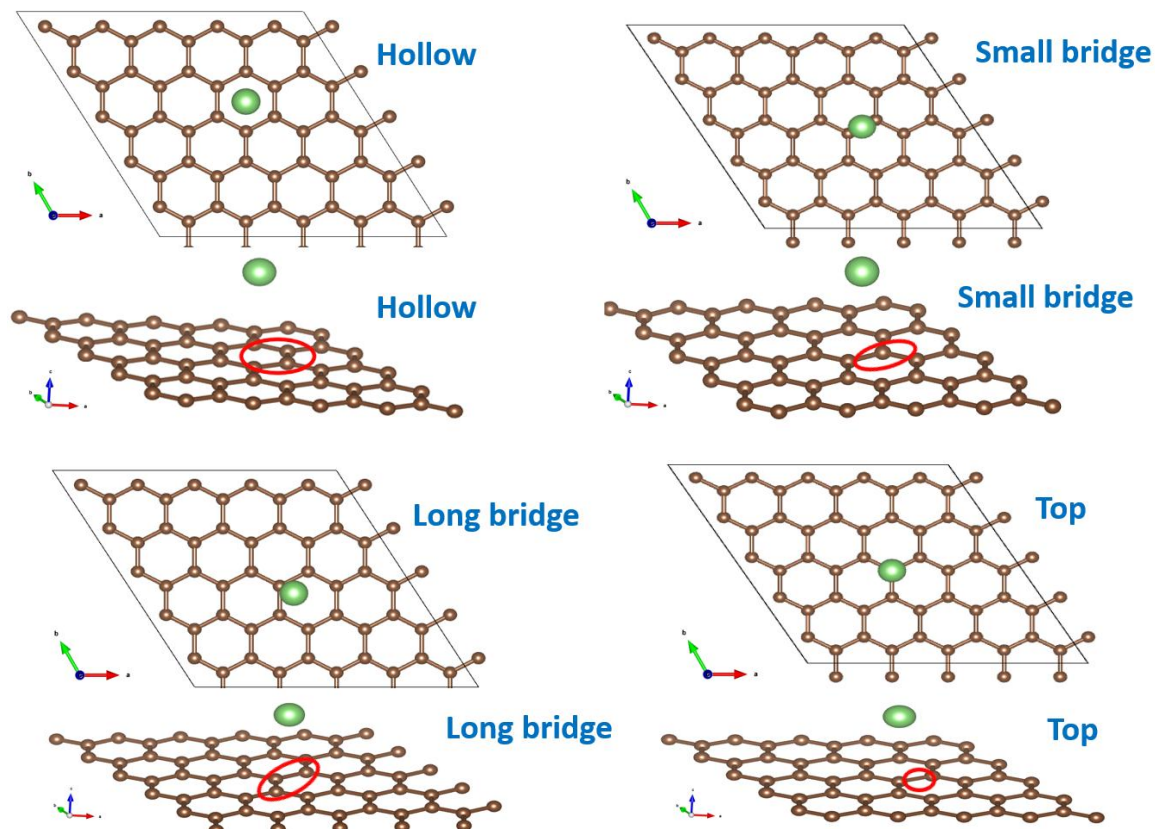


Figura 35. Configuraciones durante la litiación de la celda C_{50} con 1 ion de Li.

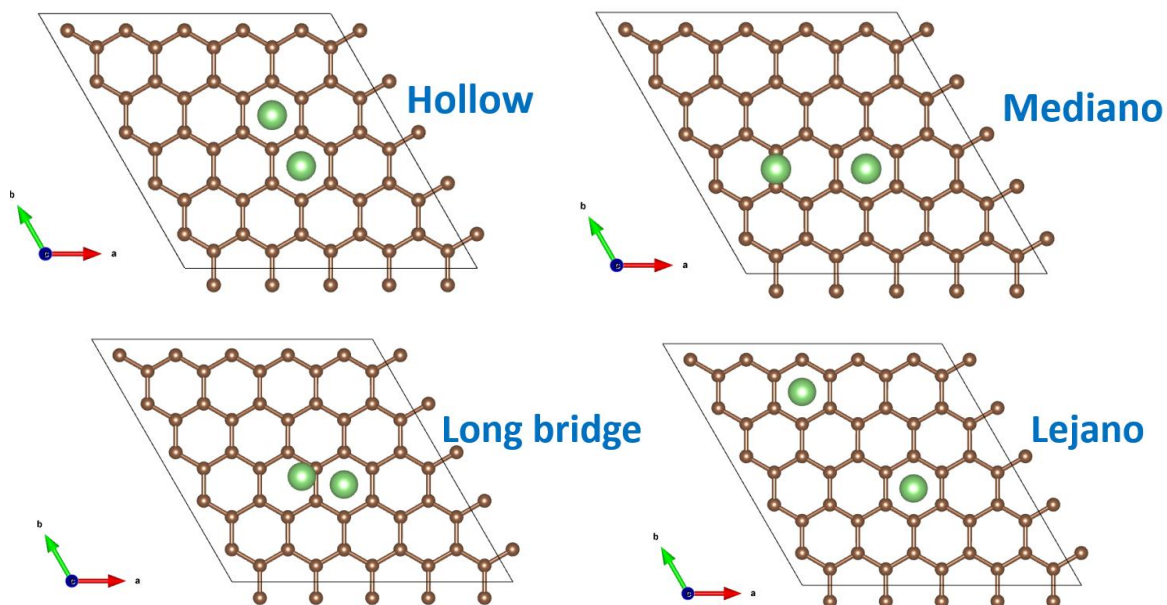


Figura 36. Configuraciones durante la litiación de la celda C_{50} con 2 iones de Li.

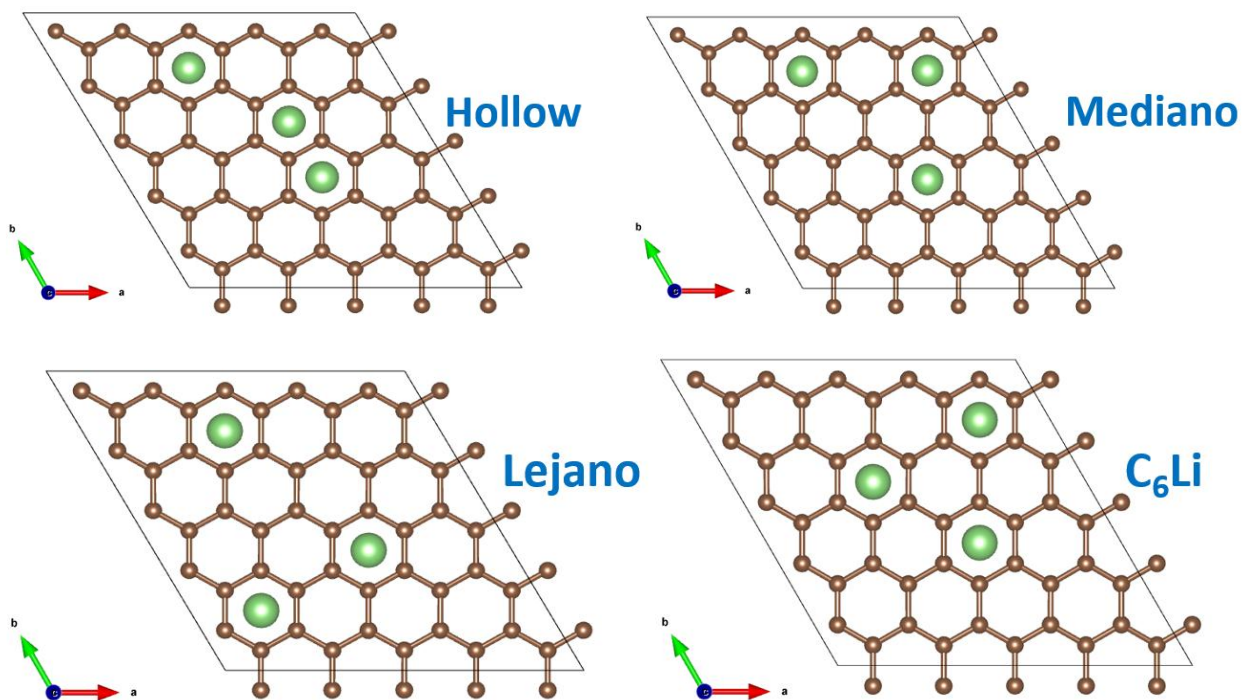


Figura 37. Configuraciones durante la litiación de la celda C_{50} con 3 iones de Li.

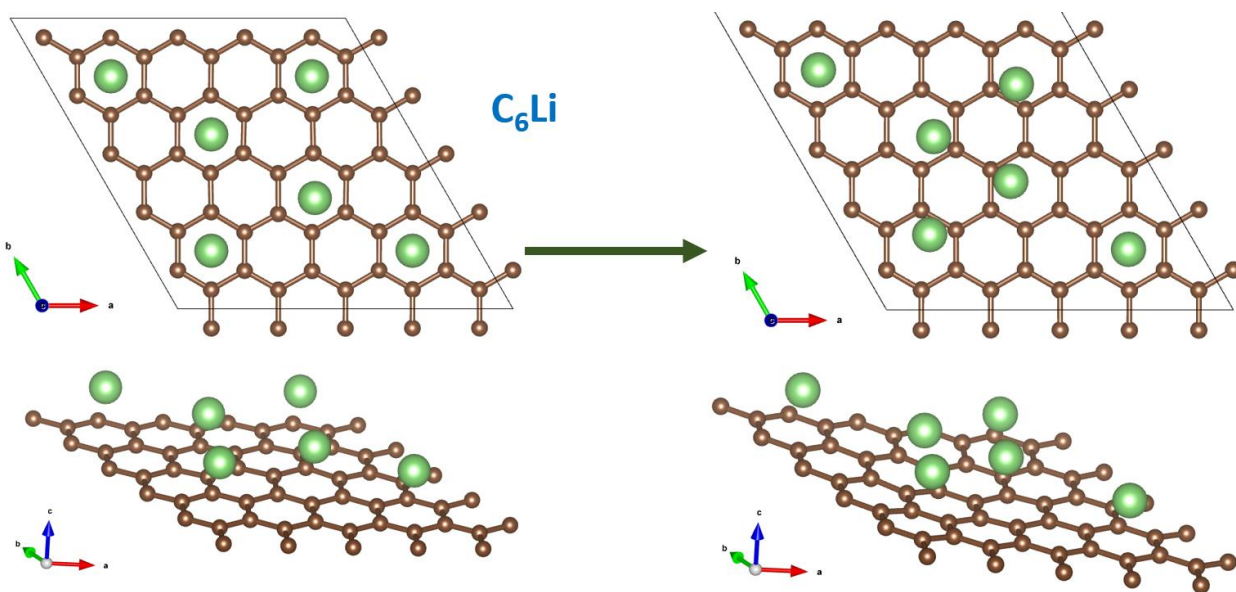


Figura 38. Saturación de la celda C_{50} con 6 iones de Li con configuración C_6Li .

Anexo E. Saturación con iones de Li de las celdas dopadas a base de C₅₀

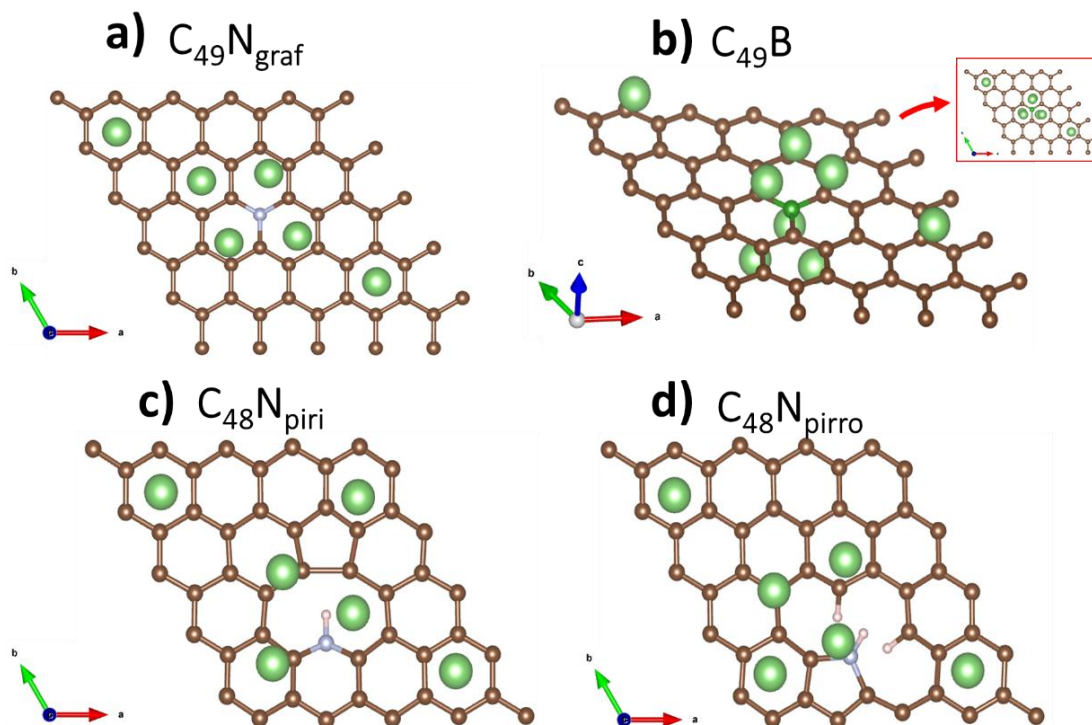


Figura 39. Saturación de las celdas con dopaje sencillo: a) $C_{49}B$, b) $C_{49}N_{\text{graf}}$, c) $C_{48}N_{\text{piri}}$ y d) $C_{49}N_{\text{pirro}}$.

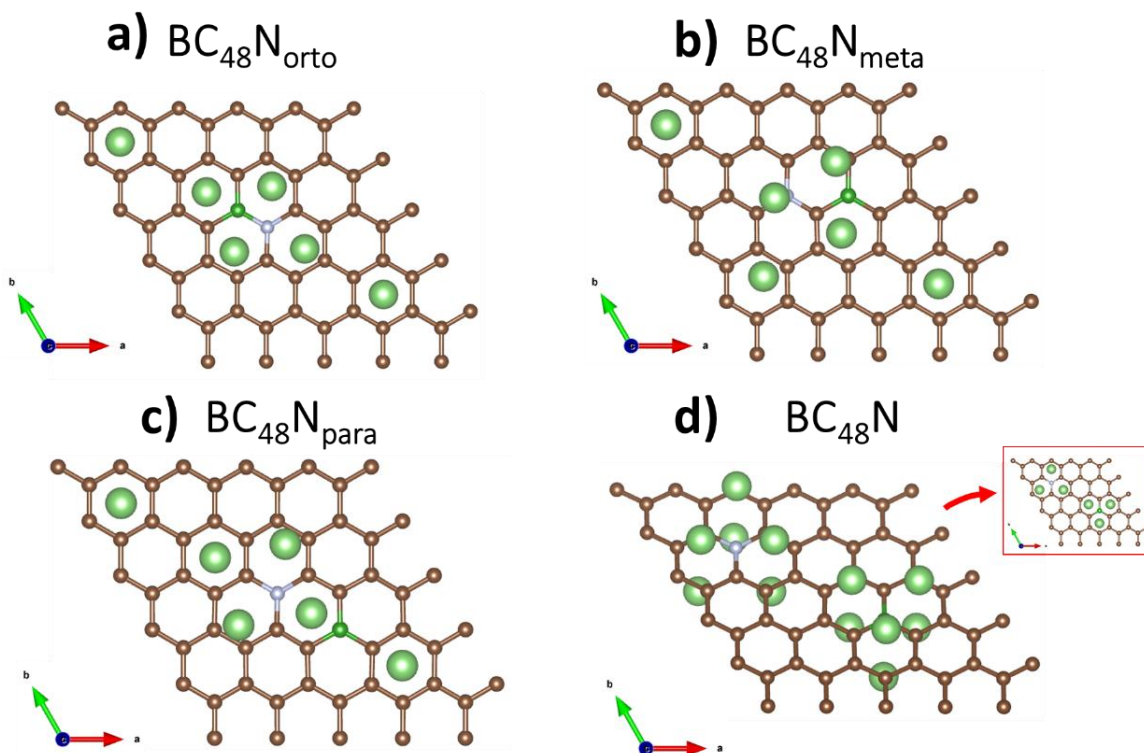
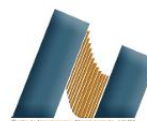


Figura 40. Saturación de las celdas con co-dopaje: a) $BC_{48}N_{\text{orto}}$, b) $BC_{48}N_{\text{meta}}$, c) $BC_{48}N_{\text{para}}$ y d) $BC_{48}N$.

Anexo F. Certificados de las participaciones en congresos, eventos y cursos.



**Centro de Nanociencias y Nanotecnología
Unidad de Docencia**



Agradece a

Rodríguez Barreras Marco Vinicio

Por presentar el trabajo titulado

**Estudio teórico-experimental de nanopartículas de carbono dopadas con
nitrógeno y boro para almacenamiento de iones de litio**

En el marco del

8vo Congreso Estudiantil de Posgrado

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ensenada, Baja California, del 24 al 28 de febrero de 2025

[Signature]
Dra. Catalina López Bastidas

Dra. Catalina López Bastidas
Unidad de Docencia



