

REPÚBLICA DE CUBA

UNIVERSIDAD DE LA HABANA

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

DIVISIÓN DE MATERIALES PARA LA ENERGÍA

Nuevos materiales carbonosos para baterías de iones litio y
condensadores electroquímicos

Tesis presentada en opción al título de Doctor en Ciencias
Químicas

Por

Autor: Edelio Danguillecourt Alvarez

La Habana, 2017

REPÚBLICA DE CUBA

UNIVERSIDAD DE LA HABANA

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

DIVISIÓN DE MATERIALES PARA LA ENERGÍA

Nuevos materiales carbonosos para baterías de iones litio y
condensadores electroquímicos

Tesis presentada en opción al título de Doctor en Ciencias Químicas

Autor: Edelio Danguillecourt Alvarez

Tutores: Dr. Eduardo Lázaro Pérez Cappe

Dra. Yodalgis Mosqueda Laffita

Dra. Nelcy Della Santina Mohallem

La Habana, 2017

DEDICATORIA

A mi esposa, a mis hijas y a mi madre

AGRADECIMIENTOS

Deseo manifestar mi agradecimiento:

A mis tutores, el Dr. Eduardo Lázaro Pérez Cappe, a la Dra. Yodalgis Mosqueda Laffita, del grupo de conductores iónicos de la división de materiales para la energía (ENERMAT), del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE) Universidad de La Habana, por su acertada dirección y la ayuda brindada durante la realización de este trabajo. A la Dra. Mayra P. Hernández Sánchez, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), por su ayuda brindada en la revisión de este trabajo.

A la Dra. Nelcy Della Santana Mohallem, profesora de la Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil, por su colaboración y ayuda desinteresada. A los colegas, estudiantes de postgrado de la UFMG que me ayudaron durante mi estancia en Brasil.

A los colegas del departamento de Metalurgia y Química, del Instituto Superior Minero Metalúrgico (ISMM), por todo el apoyo brindado y haber asumido las responsabilidades docentes durante las estancias realizadas fuera del centro.

A todos aquellos amigos y colegas del Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales, que de una manera u otra me acompañaron durante mis estancias en el instituto. A los amigos y colegas que durante este período me han brindado su ayuda desinteresada.

Mi mayor agradecimiento va dirigido a mi familia, a mi esposa Yoneidis, a mis hijas Paty y Camy, que han tenido que soportar largos períodos de viajes y soledad, durante estos años. A mi madre, que siempre me ha apoyado en todo. A todas muchas gracias.

SÍNTESIS

Las baterías de iones litio y los condensadores electroquímicos, son dispositivos que permiten almacenar la energía eléctrica proveniente de fuentes renovables y limpias. En este campo de investigación existe un creciente interés por el estudio de materiales carbonosos “competitivos”, para ambas aplicaciones. Esta competitividad viene dada por presentar valores de capacidad específica reversible superiores al del grafito (300 mAh/g), valores de capacitancia superior a 100 F/g a altas velocidades de barrido, conductividad electrónica superior a 10^{-1} S/cm y relación microporos/mesoporos en el entorno de 50/50 a 40/60. Todo ello se complementa con la necesidad económica y social de emplear en su síntesis, precursores baratos, accesibles y amigables con el medio ambiente. Hasta el momento no se había evaluado la melaza de caña de azúcar (como fuente de carbono) ni la paligorskita (como plantilla nanométrica) como estrategia para sintetizar este tipo de materiales. Es por ello, que este trabajo aborda la síntesis de materiales carbonosos competitivos, a partir de la melaza de caña de azúcar y la paligorskita, para ser evaluados como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica como las baterías de iones litio y los condensadores electroquímicos. El material carbonoso obtenido de la pirólisis de la melaza de caña, empleando una plantilla natural como la paligorskita, resultó ser predominantemente desordenado, tipo grafeno oxidado, con una conductividad electrónica a temperatura ambiente de 1,3 S/cm y un área superficial de 467 m²/g, que permiten alcanzar una capacidad específica reversible de 354 mAh/g después de 12 ciclos y una capacitancia de 271 F/g a 10 mV/s. Estas propiedades lo convierten en un candidato competitivo como electrodo en las baterías recargables de iones litio y en los condensadores electroquímicos. Sin embargo, la pirólisis directa de la melaza de caña produce un material carbonoso desordenado con propiedades texturales, morfológicas y eléctricas poco atractivas para su empleo como electrodo en las baterías recargables de iones litio. Pero a presencia de grupos funcionales oxigenados favorece su comportamiento como condensador electroquímico mostrando una pseudocapacitancia de 90 F/g a 10 mV/s.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AA	Espectroscopía de Absorción Atómica
ATD	Análisis térmico diferencial
AFM	Microscopía de fuerza atómica
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barrett, Joyner y Halenda
CHNS	Carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre
CM	Carbón Melaza Piroquizada
CP	Cronopotenciometría
C/Nano	Material carbonoso obtenido de la pirólisis, previa adsorción de la melaza de caña en la paligorskita
CV	Voltametría cíclica
DEC	Carbonato de dietileno
DFT	Teoría Funcional de la Densidad
DR	Dubinin-Radushkevich
DRX	Difracción de Rayos X
EC	Carbonato de etileno
EDLC	Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica
EDX	Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
GO	Óxido de Grafeno
LIB	Baterías de iones litio
MCMB	Micro Perlas de Meso Carbón
MP	Melaza Polimerizada
Pal	Arcilla Paligorskita
P/CM	Compósito Paligorskita/Carbón de Melaza
P/MP	Compósito Paligorskita/Melaza-Polimerizada
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S	Coefficiente Seebeck
S/CS	Compósito Sepiolita/Carbón de Sacarosa
S/CM	Compósito Sepiolita/Carbón de Melaza
SEI	Interfase Sólido/Electrolito
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
Sep	Arcilla Sepiolita
S/SP	Compósito Sepiolita/Sacarosa-Polimerizada
S/MP	Compósito Sepiolita/Melaza Polimerizada
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
XPS	Espectroscopía de emisión fotoeléctrica de Rayos X
ρ	Resistividad electrónica
σ	Conductividad electrónica
k	Conductividad térmica
α	Difusividad térmica

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA	5
I.1. PARÁMETROS PRÁCTICOS Y TÉRMINOS RELACIONADOS CON LAS BATERÍAS ELECTROQUÍMICAS.....	5
I.2. BATERÍAS RECARGABLES BASADAS EN LA QUÍMICA DEL LITIO.....	9
<i>I.2.1. Baterías recargables de iones litio</i>	10
I.3. CONDENSADORES ELECTROQUÍMICOS	14
I.4. EL CARBONO Y SUS FORMAS ALOTRÓPICAS	16
I.5. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MATERIALES CARBONOSOS	20
<i>I.5.1. Clasificación de los materiales carbonosos</i>	20
<i>I.5.2. Métodos de síntesis de los materiales carbonosos</i>	21
<i>I.5.3. Inserción electroquímica de los iones litio en el grafito</i>	25
<i>I.5.4. Inserción electroquímica del litio en materiales carbonosos desordenados</i>	27
I.6. GENERALIDADES SOBRE LA PALIGORSKITA.....	28
I.7. GENERALIDADES SOBRE LA MELAZA DE CAÑA DE AZÚCAR Y LOS CARBOHIDRATOS EN GENERAL	30
CAPÍTULO II. MATERIALES Y METODOS	33
II.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
<i>II.1.1. Melazas de caña de azúcar empleadas como fuente de carbono</i>	35
<i>II.1.2. Arcillas naturales empleadas como plantillas nanométricas</i>	35
II.2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LOS PRECURSORES Y LOS MATERIALES CARBONOSOS ESTUDIADOS	36
<i>II.2.1. Obtención de la Melaza Polimerizada (MP) y la Melaza Pirolicada (CM)</i>	36
<i>II.2.2. Obtención de los compósitos carbonosos de tipo Arcilla/Carbón</i>	37
II.2.2.1. Compósito Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS).....	37
II.2.2.2. Compósito Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CM).....	38
II.2.2.3. Compósito Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM).....	39
II.2.2.4. Material carbonoso (C/Nano).....	40
II.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	42
<i>II.3.1. Análisis químico elemental de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (CHNS)</i>	42
<i>II.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)</i>	42
<i>II.3.3. Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD)</i>	42
<i>II.3.4. Difracción de Rayos-X (DRX)</i>	43
<i>II.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	43
<i>II.3.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</i>	43
<i>II.3.7. Determinación del área superficial y la porosidad</i>	43
<i>II.3.8. Espectroscopía Raman</i>	44

II.3.9. Resonancia Magnética Nuclear de Alta Resolución (¹³ C RMN)	44
II.3.10. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	44
II.3.11. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	44
II.3.12. Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)	45
II.3.13. Mediciones eléctricas	45
II.3.13.1. Conductividad electrónica en corriente directa	45
II.3.13.2. Determinación de la conductividad, la movilidad y la concentración de portadores de cargas por efecto Hall	46
II.3.13.3. Determinación del Poder Termoeléctrico o Coeficiente Seebeck	47
II.3.13.4. Determinación de las propiedades térmicas de difusividad y conductividad térmica	47
II.3.14. Medidas electroquímicas	48
II.3.14.1. Preparación de los electrodos para su evaluación en una celda recargable de iones litio	48
II.3.14.2. Preparación de los electrodos para la evaluación como condensadores electroquímicos	49
II.3.14.3. Construcción de la celda electroquímica de litio	49
II.3.14.4. Caracterización electroquímica	50
II.3.14.4.1. Evaluación del CM1 y el C/Nano como electrodos para condensadores electroquímicos	50
II.3.14.4.2. Voltametría cíclica (CV) para la evaluación del C/Nano como electrodo en baterías de iones litio	51
II.3.14.4.3. Cronopotenciometría (CP) para la evaluación del C/Nano como electrodo en baterías de iones litio	51
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
III.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS PRECURSORES	52
III.1.1. Caracterización de la fracción <2 μm de la paligorskita de Pontezuela (Pal<2 μm)	52
III.1.2. Caracterización de la melaza de la caña de azúcar como fuente de carbono	62
III.2. PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE LOS COMPÓSITOS CARBONOSOS	69
III.2.1. Síntesis de los compósitos de referencia Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS) y Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CS)	69
III.2.2. Síntesis del compósito Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM) y del material Carbonoso (C/Nano)	81
III.2.3. Caracterización térmica y eléctrica del material carbonoso (C/Nano)	95
III.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES CARBONOSOS CM1 Y C/NANO	99
III.3.1. Evaluación de los materiales carbonosos como electrodos para condensadores electroquímicos	99
III.3.2. Evaluación del material carbonoso C/Nano como electrodo en una celda recargable de iones litio	103
CONCLUSIONES	109
RECOMENDACIONES	110
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
ANEXOS	A

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Los problemas energéticos y ambientales del mundo moderno han promovido el desarrollo de tecnologías que permiten aprovechar fuentes de energía limpias y renovables como alternativas al combustible fósil. Al mismo tiempo, el desarrollo industrial como la microelectrónica, la informática, las telecomunicaciones que utilizan las nanotecnologías han facilitado la miniaturización de objetos portátiles de uso común como celulares, cámaras, computadoras, relojes y otros. Estas aplicaciones demandan de dispositivos que almacenen grandes cantidades de energía eléctrica, entre los que se destacan las baterías recargables de iones litio y los condensadores electroquímicos, por su alta densidad de energía y versatilidad. Por lo que la búsqueda de materiales funcionales que mejoren el desempeño de estos dispositivos electroquímicos adquiere importancia y pertinencia. La existencia de diversos problemas con los materiales anódicos comerciales, relacionados con la seguridad, los precios, el impacto ambiental y la dificultad de reunir en ellos todas las exigencias técnicas que imponen los complejos procesos que operan durante el almacenamiento de la energía eléctrica, mantienen abierto este campo de investigación.

En 1991 Sony introdujo en el mercado la primera batería recargable de iones litio, en base a grafito como ánodo. A partir de ese momento ha surgido un creciente interés por el estudio de materiales carbonosos más competitivos, tanto para las baterías recargables como para los condensadores electroquímicos. La competitividad está dada por valores de capacidad específica reversible superiores al que muestra el grafito (300 mAh/g), valores de capacitancia superior a 100 F/g a altas velocidades de barrido, conductividad electrónica superior a 10^{-1} S/cm y relación microporos/mesoporos en el entorno de 50/50 a 40/60. Todo ello se complementa con necesidad económica y social de emplear precursores (fuente de carbono, plantillas y aditivos) baratos, accesibles y amigables con el medio ambiente. A pesar de los esfuerzos a nivel mundial por conseguirlo, no existe el material carbonoso que reúna todos los requisitos de competitividad deseados.

Entre las estrategias de síntesis se han empleado métodos hidrotermales, con la asistencia de microondas, con el empleo de plantillas sintéticas o naturales de diversas naturalezas, obteniéndose materiales carbonosos a partir de líquidos orgánicos sintéticos o naturales, la biomasa y reactivos químicos de diversas composiciones. Sin embargo, hasta el momento, la melaza de caña de azúcar no ha sido evaluada como fuente de carbono, ni a la paligorskita como plantilla nanométrica, para estos fines.

En este contexto se plantea el siguiente **problema científico**: ¿Son competitivos los materiales carbonosos sintetizados a partir de la melaza de caña de azúcar y la paligorskita para el almacenamiento de energía eléctrica?

Este trabajo contribuye a la solución de este problema científico teniendo como **objetivo general**: Sinterizar nuevos materiales carbonosos a partir de la melaza de caña de azúcar y la paligorskita, y evaluar su utilidad como electrodos en baterías de iones litio y condensadores electroquímicos.

Para lograrlo se deben cumplir los **objetivos específicos** siguientes:

1. Caracterizar a la paligorskita de Pontezuela como plantilla natural nanométrica.
2. Evaluar a la melaza de caña obtenida en centrales azucareros cubanos como fuente de carbono.
3. Determinar los parámetros de síntesis, vía pirólisis directa o en plantilla nanométrica, que inciden en la obtención de materiales carbonosos competitivos a partir de la melaza de caña.
4. Caracterizar las propiedades físico-químicas y eléctricas de los materiales carbonosos sintetizados.
5. Evaluar el comportamiento electroquímico de los materiales carbonosos obtenidos como electrodos en baterías de iones litio y condensadores electroquímicos.

Los tres primeros objetivos específicos responden a la necesidad de obtener materiales carbonosos con el ordenamiento estructural, porosidad, morfología, propiedades eléctricas, térmicas y electroquímicas necesarias, así como de conocer los parámetros de la síntesis que los afectan. En este sentido existen varios ejemplos en la literatura científica donde demuestran que la metodología

empleada en la síntesis produce cambios considerables desde el punto de vista estructural, eléctrico y electroquímico en los materiales carbonosos.

El cuarto y quinto objetivo específico están enmarcados en la necesidad de comparar el comportamiento eléctrico y electroquímico de los nuevos materiales carbonosos con los materiales reportados hasta el momento para estos fines.

En esta tesis doctoral se plantea la siguiente **Hipótesis:** La melaza de caña de azúcar puede transformarse en materiales carbonosos competitivos para baterías de iones litio y condensadores electroquímicos, en dependencia de la vía de pirólisis empleada.

Aporte y novedad científica

La novedad científica de este trabajo está enmarcada en:

La **obtención de nuevos materiales carbonosos competitivos para su aplicación en baterías de iones litio y condensadores electroquímicos**, mediante la utilización de la melaza de caña de azúcar como fuente de carbono y la paligorskita de Pontezuela como plantilla nanométrica; lo que permite **la evaluación por primera vez de precursores nacionales** con este propósito.

Adicionalmente, este trabajo representa una de las primeras experiencias cubanas en el estudio de los parámetros de síntesis a partir de nuevos precursores naturales y de las interacciones de estos, para obtener materiales carbonosos con un alto valor agregado, por lo que brinda aportes al conocimiento de la química de materiales, que han sido expuestas en cinco publicaciones científicas. Esta tesis doctoral aborda, por primera vez en nuestro país, el comportamiento electroquímico de los materiales carbonosos, lo que constituye un paso de avance en el desarrollo de dispositivos para almacenar energía eléctrica y una referencia para futuros trabajos en el tema.

La tesis se ha estructurado en tres capítulos: El capítulo I está dedicado a los antecedentes y estado actual sobre los dispositivos electroquímicos para almacenamiento de energía y en particular las baterías de iones litio y los condensadores electroquímicos, así como exponen las particularidades estructurales y el comportamiento electroquímico de los materiales carbonosos desordenados. Se

abordan los métodos de síntesis más empleados para obtener materiales carbonosos, incluyendo el uso de plantillas naturales.

El capítulo II describe los métodos utilizados en la obtención de los materiales carbonosos y la modificación de sus precursores, así como las condiciones experimentales empleadas en las técnicas de caracterización.

El capítulo III presenta y discute los resultados de la caracterización de los diferentes materiales obtenidos y se correlacionan estas propiedades con su comportamiento como ánodos en prototipos de baterías de iones litio y condensadores electroquímicos. Finalmente se presentan las conclusiones, recomendaciones, referencias bibliográficas y anexos.

Los resultados de la presente investigación han sido publicados en revistas de impacto nacional e internacional relacionadas con la temática. De igual forma, han sido presentados desde el año 2010 en varios eventos internacionales realizados en Cuba en las ramas de la metalurgia, la química y la ciencia de materiales.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES Y ESTADO

ACTUAL DEL TEMA

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA

El capítulo trata de forma general los parámetros y términos más empleados para describir las baterías electroquímicas y en particular las baterías basadas en la química del litio. Se realiza un análisis crítico de las propiedades que deben presentar los materiales carbonosos para su uso como materiales anódicos. Finalmente es abordada la influencia de los métodos de obtención sobre el comportamiento electroquímico de estos materiales.

I.1. Parámetros prácticos y términos relacionados con las baterías electroquímicas

Batería secundaria o recargable: Es una batería electroquímica donde ocurre la oxidación espontánea del electrodo de menor potencial estándar de reducción, durante la descarga (celda galvánica), mientras que en la carga este actúa como electrodo positivo, se reduce por medio de una fuente de corriente externa (celda electrolítica)^[1]. La polaridad de los electrodos en las baterías recargables cambia según el proceso de carga o descarga, por lo que se denomina como cátodo al electrodo positivo y ánodo al electrodo negativo, siempre que se considere al dispositivo en proceso de descarga^[1-5].

La **batería secundaria o recargable** se compone de tres elementos fundamentales:

- **El ánodo** o electrodo negativo (electrodo con el potencial estándar de reducción menos positivo) el cual se oxida y produce los electrones que son transferidos al circuito exterior,
- **El cátodo** o electrodo positivo (electrodo con potencial estándar de reducción más positivo), el que se reduce y acepta los electrones que llegan del circuito exterior,
- **El electrolito** o conductor iónico (líquido o sólido) que permite la transferencia de los iones entre los electrodos, bloqueando el paso de los electrones.

Material activo: Los componentes activos de una celda electroquímica son aquellos materiales que participan en la reacción electroquímica redox. En la práctica los electrodos están constituidos, además del material activo, de otros materiales que actúan como aglutinantes, conductores

electrónicos, difusores térmicos, etc., que no participan en la reacción electroquímica y no son tenidos en cuenta al calcular los parámetros electroquímicos que determinan la aplicación.

Reacción electroquímica de inserción/desinserción: Es una reacción redox que ocurre en los materiales activos de una celda electroquímica, donde una especie huésped (ión) se acomoda (se inserta o intercala) en determinados sitios disponibles de una matriz hospedera (material de inserción o material activo) sin que sufra cambios importantes en su estructura o los cambios de fase sean reversibles. El material activo debe tener especies que acepten electrones para neutralizar la carga positiva del ión insertado, por lo que deben ser conductores mixtos. Cuando la matriz hospedera tiene estructura laminar, a esta reacción se le llama “reacción de intercalación”. Estas reacciones de intercalación se clasifican en monofásicas (no cambia la fase del material activo) y heterofásica o de desplazamiento (ocurren cambios de fase del material activo).

La capacidad de transformar la energía química en eléctrica y viceversa, de cientos a miles de veces, con el uso de electrolitos no acuosos y materiales activos que insertan iones litio, a través de una reacción electroquímica de inserción/desinserción, con alta reversibilidad, es la característica principal de una **batería recargable de litio**. Su desempeño se puede expresar en diferentes magnitudes que a continuación presentamos:

Capacidad específica teórica (C_{et}): Se define como la cantidad total de electricidad (carga) involucrada en una reacción electroquímica por unidad de masa (capacidad específica gravimétrica, en Ah/g) o por unidad de volumen (capacidad específica volumétrica, en Ah/cm³), calculada para el valor máximo de iones litio (x) que pueden ser insertados o desinsertados sin que se produzcan cambios estructurales irreversibles^[2,6-8]. Se expresa según:

$$C_{et} = \frac{I \cdot t}{m} \left(\frac{\text{Ah}}{\text{g}} \right) \quad (\text{Ec. I.1})$$

donde: m es la masa del material activo (g), t es el tiempo en horas, durante el cual se aplica una corriente (I) constante en Amperes.

En la práctica no se logra alcanzar la capacidad específica teórica y lo que se reporta es la capacidad específica experimental (C_{exp}), donde t es el tiempo (horas) que ha durado la descarga. El grado de inserción experimental (Δx) se calcula aplicando la ley de Faraday, teniendo en cuenta la corriente aplicada y el tiempo empleado, para una masa del material activo:

$$\Delta x = \frac{C_{exp} * M}{F} = \frac{I * t * M}{m * F} \quad (\text{Ec. I.2})$$

donde: Δx es el número de moles de iones litio insertados o desinsertados, M masa molar del material activo (g/mol) y F es la constante de Faraday igual a 26800 mAh/mol. En los procesos de carga o descarga de la batería recargable de litio, la cantidad inicial de iones desinsertados e insertados al cátodo o al ánodo, respectivamente, correspondiente a la C_{exp} , durante un ciclo de carga/descarga, por diversas razones no se recuperan completamente. La parte de la capacidad específica que se recupera se denomina capacidad específica reversible (C_{rev}) y a la parte que no se recupera se le denomina capacidad específica irreversible (C_{irrev}).

Eficiencia Coulómbica: Se expresa como el cociente entre la capacidad específica reversible (C_{rev}) y la capacidad específica total (C_{exp}), que se alcanza durante un ciclo de carga/descarga, expresada en por ciento (%)^[9].

$$\text{Eficiencia Coulómbica} = \frac{C_{rev}}{C_{exp}} * 100 (\%) \quad (\text{Ec. I.3})$$

Velocidad de inserción: Es la velocidad a la cual la celda o batería es descargada (inserción) y se expresa con la nomenclatura C/R, donde R es el número de horas requerida para completar la descarga de la capacidad específica teórica (C_{et}). Es un parámetro ideado por los fabricantes para marcar la intensidad de la corriente óptima a la que puede cargarse y descargarse la batería sin sufrir daños. La velocidad de inserción además se puede expresar en intensidad de corriente por unidad de masa (mA/g) o por área geométrica (mA/cm²).

Voltaje a circuito abierto (V_{ca}): Es una medida directa de la diferencia de los potenciales químicos entre un átomo de litio (o ión Li⁺) localizado en la interfase cátodo/electrolito y un átomo de litio (o

ión Li^+) en la interfase ánodo/electrolito, cuando no circula corriente eléctrica por el circuito externo^[2]. Se expresa como:

$$V_{ca} = \frac{(\mu_c - \mu_a)}{nF} \quad (\text{Ec. I.4})$$

donde: n es el número de electrones que intervienen en el proceso redox

μ_a y μ_c son los potenciales químicos del ánodo y del cátodo, respectivamente.

Voltaje operativo: El voltaje que se registra durante la operación de la batería está asociado al cambio en los potenciales químicos de los materiales activos durante la reacción redox de inserción/desinserción de los iones litio. Su valor aumenta o disminuye, a partir del valor del voltaje a circuito abierto, en la dirección de la carga o la descarga de la batería, respectivamente. En las reacciones de inserción monofásicas, el voltaje muestra una dependencia lineal en función de la composición del litio y para las reacciones heterofásicas (o de desplazamiento) su valor es independiente de la composición. El comportamiento del voltaje operativo no puede seguirse por la ecuación de Nerst porque la batería no se encuentra en estado de equilibrio durante su funcionamiento y es afectada por procesos cinéticos^[2,3]. Se expresa como la derivada del cambio de energía libre de Gibbs para la reacción de inserción o desinserción:

$$V(x) = - \frac{1}{F \left(\frac{\partial \Delta G^0(x)}{\partial x} \right)_{T,P}} \quad (\text{Ec. I.5})$$

donde x es la composición (en moles) de los iones litio en el electrodo.

Vida útil: El tiempo en años que puede utilizarse una batería sin que se degrade su capacidad específica en un 80 %.

Fallo térmico: El fallo térmico ocurre cuando las reacciones exotérmicas que se producen durante la carga de la celda, generan un incremento de la temperatura superior a 80 °C que puede producir reacciones exotérmicas sucesivas que desencadenen fuegos y explosiones^[10]. Una de las estrategias que se implementan para evitarlo consiste en emplear materiales catódicos y anódicos conductores eléctricos, aditivos difusores del calor, materiales porosos y la modificación del diseño interno de la celda, de modo que exista espacio para el intercambio de calor^[11,12].

Capa de pasivación del electrolito (SEI, en inglés): Los electrolitos no acuosos que se utilizan en las baterías recargables de litio se reducen, a medida que el potencial del electrodo negativo disminuye, hasta la formación de una capa electrónicamente aislante (pasivación), lo que permite un mayor intercambio de los iones litio y evita la posterior reacción con el electrolito^[10]. Este proceso ha sido objeto de estudio, donde se ha demostrado que se forma una capa de pasivación estable cuando se utiliza como electrolito al LiPF_6 en disolución de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietileno (DEC). Esta capa está formada principalmente por el Li_2CO_3 y el $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, especies con buenas propiedades de adhesión y cohesión. Es probable la presencia del LiF , junto a otras especies insolubles como el CH_3OLi , $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$, LiO_2 y LiOH ^[1,3,5,12-21].

I.2. Baterías recargables basadas en la química del litio

Las baterías recargables basadas en la química del litio han tenido mayor interés que las baterías de plomo, las de níquel-cadmio y las de hidruros metálicos, debido a la combinación de las propiedades del litio como elemento químico más electropositivo (-3,05 V), más ligero (535 kg/m^3), una elevada abundancia relativa (65 ppm) y la capacidad específica teórica más alta (3860 mAh/g). Su pequeño radio atómico (167 pm) le permite difundir a gran velocidad y alojarse en una variada cantidad de estructuras. Todo esto se ve reflejado en las propiedades de las celdas electroquímicas ensambladas en base al litio metálico: alta capacidad nominal (4 - 5,5 Ah), alto voltaje operativo ($\approx 3,5 - 4 \text{ V}$), elevada energía específica ($>200 \text{ Wh/kg}$) y densidad de energía ($>400 \text{ Wh/L}$). Tienen una vida útil entre 5 y 10 años con ciclos de carga/descarga que oscilan entre los 400 - 1200 ciclos y se pueden aplicar en dispositivos miniaturizados^[1,3,18,22-24].

Entre las baterías recargables de litio más comercializadas se encuentran las de litio metálico, donde el ánodo está formado por el litio metálico; las baterías recargables de iones litio (**LIB**, por sus siglas en inglés), la que debe su nombre a que el ánodo es un compuesto de inserción de iones litio (Li^+); las de litio-polímero (Li-PO), donde el electrolito es una sal polimérica conductora de litio y las de litio-fosfato (Li-PO_4), en la cual el cátodo es un fosfato mixto de litio con elementos de transición.

En la figura I.1 se muestra una comparación entre las diferentes tecnologías de producción de baterías recargables, en términos de densidad de energía volumétrica (Wh/L) y energía específica (Wh/kg).

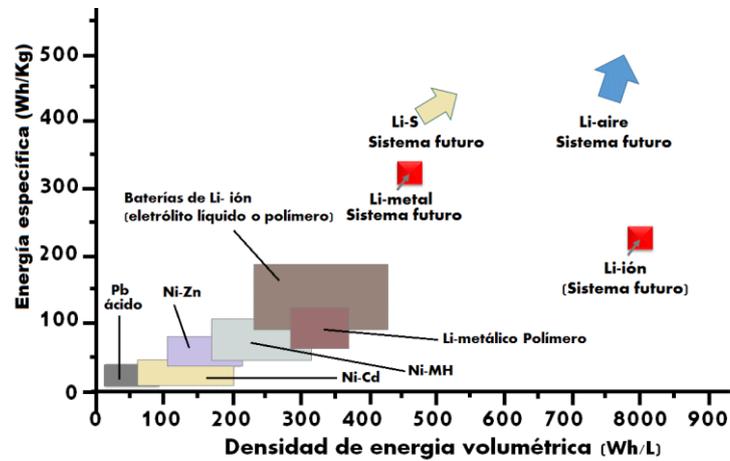


Figura I.1: Comparación de las diferentes tecnologías de baterías recargables en términos de energía específica y de densidad de energía volumétrica^[25,26].

Las baterías recargables en base al litio están llamadas a suministrar la energía tanto en las aplicaciones que requieren de un diseño miniaturizado y ligero, con un bajo voltaje operativo, empleadas en los dispositivos electrónicos portátiles, hasta las que requieren de grandes estaciones de almacenamiento de energía provenientes de fuentes renovables como el sol, el viento y otros. Tienen gran repercusión en aquellas aplicaciones que demanden de la combinación de alto voltaje operativo, alta densidad de energía y de potencia específica, unido al diseño ligero, requeridos para el desarrollo del auto eléctrico. Es por ello que no se debe perder de vista que las baterías recargables de litio no son universales, se diseñan de acuerdo a la aplicación, con una acertada selección de los materiales que la conforman, tanto desde el punto de vista electroquímico como del costo para producirlos, la seguridad y el impacto al medio ambiente.

1.2.1. Baterías recargables de iones litio

Los problemas de seguridad que presenta las baterías de litio metálico (aumento del área en la interfase electrodo/electrolito, posibilidad de combustión y explosión con la elevación de la temperatura y formación de dendritas en la superficie del litio metálico durante los ciclos de carga/descarga), fueron solucionados con la sustitución del ánodo de litio por nuevos materiales capaces de insertar reversiblemente cantidades significativas de iones litio^[10,26-31]. Una nueva

generación de baterías recargables nace dentro de las tecnologías basadas en la química del litio, las llamadas baterías de iones litio (LIB), conocida además como ión-Li o rocking-chair, en idioma inglés. No obstante, las baterías de litio metálico sigue siendo objeto del estudio de nuevos materiales tanto anódicos como catódicos, y su aplicación se encuentra hoy en los laboratorios de investigación. Los electrodos de las LIB son materiales de inserción, que alojan iones litios en su estructura de manera reversible a diferentes potenciales electroquímicos (ver figura I.2)^[32,33]. Debido a que el cátodo tiene iones litio en su composición y el ánodo carece del metal alcalino, la celda nace descargada y antes de poder suministrar energía tiene que ser cargada.

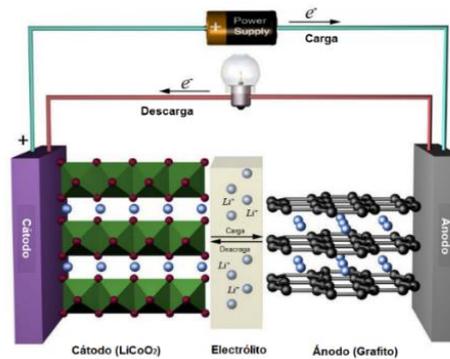
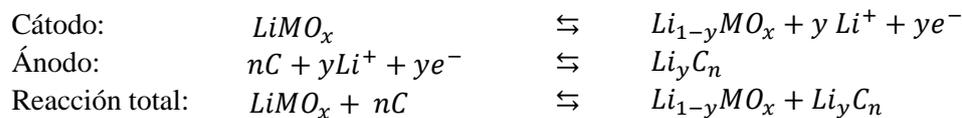


Figura I.2: Esquema del proceso electroquímico en la batería de iones litio o “rocking-chair” durante el proceso de carga/descarga^[33]

El proceso redox que tiene lugar durante la descarga de una batería de iones litio, en base a un material carbonoso o grafito (C) como ánodo y un óxido de elemento de transición como cátodo ($LiMO_2$) puede escribirse de la siguiente forma^[8,25,34,35].



donde M: Co, Ni, Fe, W, etc.

En el ánodo se produce la inserción de los iones litio durante la carga, por lo que es necesario materiales anódicos con capacidades específicas gravimétricas superiores a la reportada para los cátodos más exitosos (≈ 160 mAh/g). El material carbonoso que funcione como ánodo debe estar en capacidad de aceptar todo los iones litio y los electrones provenientes del cátodo durante la carga. Debe tener baja reactividad respecto al electrolito, una capacidad específica reversible mayor a 300

mAh/g, conductividad electrónica superior a 10^{-1} S/cm) y relación microporos/mesoporos en el entorno de 50/50 a 40/60. Además debe ser compatible con el medio ambiente y tener un bajo costo de producción^[5,20,26,36,37].

En cuanto a la influencia de las propiedades texturales del material carbonoso como ánodo para baterías recargables de iones litio, se ha determinado que cuando el electrodo es poroso, al sumergirse en el electrolito líquido no acuoso, las interconexiones de los mesoporos y los microporos establecen el camino de la difusión iónica. Por tanto, se necesitan materiales carbonosos con un adecuado balance de micro y mesoporosidad^[20,36,38,39]. Estos presentan mayores valores de capacidad específica y mayor potencial de inserción de los iones litio^[5].

El grafito, natural o sintético, es el material anódico más empleado en las baterías de iones litio. Por su elevada estabilidad durante el ciclado, baja histéresis en la curva de carga/descarga, una eficiencia coulombica de $\approx 100\%$ a partir del 2^{do} ciclo de carga/descarga y un potencial de inserción de los iones litio cercano al potencial estándar de reducción del litio metálico. Entre las principales desventajas del grafito está su costoso proceso de fabricación y una capacidad específica experimental relativamente baja (300 mAh/g)^[1,3,40]. En los últimos años, los materiales carbonosos desordenados constituyen una alternativa más económica como materiales activos en ánodos para las LIB. Algunos de ellos, obtenidos a partir de precursores naturales son considerados materiales amigables con el medio ambiente^[29,34,37,41,42].

Otros materiales (Si, Sn, Ge, Al y Sb) han sido estudiados como ánodos para las baterías de iones litio. Ellos forman aleaciones con el litio y sus capacidades específicas teóricas son mucho más elevadas que la del grafito (Li_{4.4}Si: 4200 mAh/g; Li_{4.4}Ge: 1600 mAh/g; Li_{4.4}Sn: 990 mAh/g y Li₃Sb: 660 mAh/g). La aplicación de estos ánodos ha sido muy limitada, debido a que sufren una variación muy grande de su volumen (100 - 300 % respecto al volumen inicial) durante la inserción/extracción de los iones litio, que provoca una disminución brusca de la capacidad específica y una baja eficiencia coulombica durante los ciclos de carga/descarga. Para minimizar este efecto se le añaden materiales

inactivos como los carbones grafiticos conductores, que reducen el cambio de volumen y facilita la conducción electrónica de estos ánodos^[8,33,43-46]. En la figura I.3 se muestra la relación entre el voltaje operativo (vs Li/Li⁺) y la capacidad específica de los materiales anódicos para la próxima generación de las baterías de iones litio.

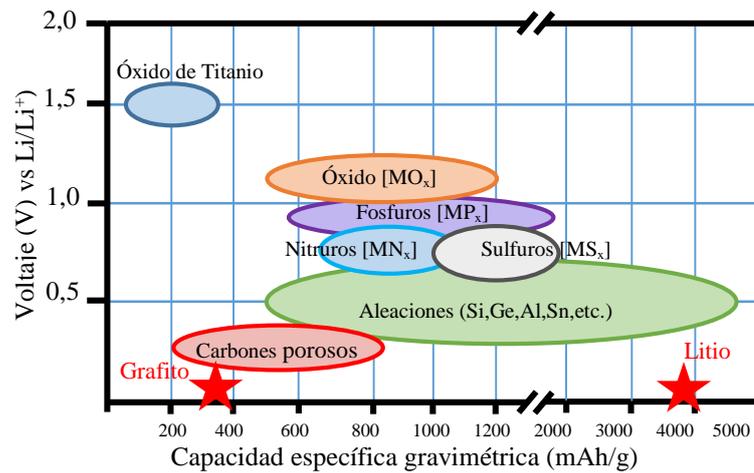


Figura I.3: Relación entre el voltaje y la capacidad específica de los materiales anódicos para la próxima generación de las baterías de iones litio^[45]

La primera generación de las LIB presentaba una energía gravimétrica y una densidad de energía de sólo 80 Wh/kg y 200 Wh/L, respectivamente. Estas utilizaban el carbón obtenido de la pirólisis del coque de petróleo como electrodo negativo^[1]. Su capacidad específica reversible era aproximadamente la mitad que la registrada para el grafito y su capacidad específica irreversible era aproximadamente de 45 mAh/g. La aparición de materiales grafiticos con capacidades específicas prácticas superior a 300 mAh/g (Li_xC₆ con x>1), marcó el inicio de la segunda generación, que establece el punto de referencia a partir del cual los nuevos materiales anódicos deben ser evaluados. Las actuales LIB tienen una energía gravimétrica de casi 2,5 veces más alta que las producidas en 1991 (200 Wh/kg)^[3,18,44,47]. Estas excelentes propiedades son consecuencias de la utilización de materiales carbonosos desordenados como ánodo en lugar del grafito. Tales resultados han estimulado la investigación de la inserción electroquímica del litio en diversos materiales carbonosos desordenados^[1,19,40,48]. En la tabla I.1 se muestra una comparación entre los diferentes carbones empleados como electrodos anódicos en las LIB^[3].

Entre los materiales carbonosos disponibles comercialmente, además del grafito y Coque de petróleo, se ha propuesto las Micro Perlas de Meso Carbón (**MCMB**, siglas en inglés), como uno de los más prometedores^[27,49-52]. Tienen forma esférica, con un diámetro entre 1 y 40 μm y una baja área superficial específica^[27]. Presentan una capacidad específica reversible de ≈ 300 mAh/g y una capacidad específica irreversible entre 20 y 30 mAh/g. Los grafitos sintéticos muestran una capacidad específica reversible de ≈ 350 mAh/g, pero tienen una capacidad específica irreversible más alta, entre 60 y 190 mAh/g (ver tabla I.1)^[3].

Tabla I.1: Propiedades de los materiales carbonosos grafiticos empleados como ánodos en las **LIB**

Material	Tipo de Carbón	Capacidad específica reversible (mAh/g)	Capacidad específica irreversible (mAh/g)	Tamaño de partícula (μm)	Área Superficial (m^2/g)
KS6	Grafito Sintético	316	60	6	22
KS15	Grafito Sintético	350	190	15	14
KS44	Grafito Sintético	345	45	44	10
MCMB 25-28	Esferas de grafito	305	19	26	0,86
MCMB 10-28	Esferas de grafito	290	30	10	2,64
Sterling 2700	Carbón Grafitizado	200	152	0,08	30
XP30	Coque de petróleo	220	55	45	-
Repsol LQNC	Coque	234	104	45	6,7
Grasker	Fibras de Carbón	363	35	23	11
Azúcar	Carbón duro	575	215	-	40

I.3. Condensadores electroquímicos

Entre los sistemas de almacenamiento de energía, se encuentran los condensadores electroquímicos. En la literatura especializada se les denominan ultracondensadores, pseudocondensadores y microcondensadores. Las diferencias en estas terminologías se deben a razones históricas, pero aún está en discusión una terminología homogénea. Un condensador electroquímico está formado por electrodos (compuestos generalmente por materiales carbonosos, polímeros electroactivos y/u óxidos de elementos de transición), también pueden ser combinando dos materiales distintos, sumergidos en una solución electrolítica, separados por una membrana no conductora (ver figura I.4). Estos son sistemas de almacenamiento de energía que exhiben excelentes valores de potencia específica (1-10 kW/kg), densidad de energía específica moderada (≈ 10 Wh/kg), cuando se comparan con las baterías de iones litio^[53,54]. Necesitan de un tiempo relativamente menor para su carga completa, un elevado

ciclo de vida y alta eficiencia coulombica. Debido a sus propiedades, se utilizan en dispositivos que requieren de alta potencia y suministros rápidos de corriente^[55-57].

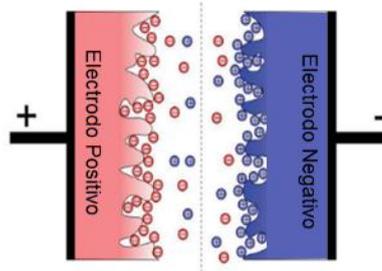


Figura I.4: Esquema general de un condensador electroquímico de doble capa eléctrica^[57]

Los condensadores electroquímicos, al contrario de las LIB, almacenan la energía debido a la polarización electrostática que tiene lugar entre sus electrodos, por lo que no sufren limitaciones durante el ciclado, debido al deterioro del dispositivo, como sucede en el caso de las baterías^[1]. La capacitancia (o capacidad eléctrica) de los condensadores electroquímicos, es decir, la carga eléctrica almacenada por unidad de diferencia de potencial, depende de varios factores, relacionados con el material del electrodo; por ejemplo, área superficial, tamaño de los poros y la posibilidad de reacciones Farádicas. De igual forma dependen del tipo y concentración del electrolito. Según su principal mecanismo de almacenamiento de energía, los condensadores electroquímicos se pueden clasificar como: Condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLC, siglas en inglés), en el que la energía se almacena a través de la acumulación de cargas electrostáticas en la interfase electrodo/electrolito; y pseudocondensadores, en el que la energía se almacena además, mediante reacciones redox rápidas y reversibles (farádicas) que tienen lugar entre los iones del electrolito y las especies electroactivas en la superficie del electrodo^[54-56,58].

Hasta la fecha se han investigado diferentes tipos de carbones, tales como carbones activados, nanotubos de carbono, carbones mesoporosos, nanofibras de carbono, grafenos, entre otros, para ser utilizados como electrodos en condensadores electroquímicos^[53,54,59]. El uso de materiales carbonosos que contienen grupos funcionales en su superficie (O, N, P, B o S) ha sido una estrategia atractiva para aumentar la densidad de energía de los condensadores electroquímicos, mediante reacciones farádicas selectivas entre estos grupos funcionales y los iones que constituyen el

electrolito^[60]. Además, la presencia de grupos funcionales en la superficie del material y la elevada área superficial, asociada a una adecuada distribución de poros (poros accesibles a los iones del electrolito), mejora la humectación de los electrodos y modifican las propiedades electrónicas y ácido-base de la superficie, lo que influye en la capacitancia y por lo tanto, la densidad de energía^[53]. Por ejemplo, carbones dopados con oxígeno muestran una mayor capacitancia específica en electrolitos acuosos, con respecto a sus similares no dopados^[5,61]. De acuerdo al carácter ácido o básico del electrolito, los diferentes grupos funcionales que contienen oxígeno (quinonas, carbonilos, fenoles o ácidos carboxílicos) están implicados en la pseudocapacitancia. Una alternativa en la funcionalización de la superficie se basa en el uso de precursores que contienen oxígeno tales como los materiales derivados de la biomasa^[53,62-66].

La capacitancia específica gravimétrica C (F/g) es uno de los parámetros de mayor interés en un condensador electroquímico. En la práctica la capacitancia específica, se determina en función del método potencioestático o galvanostático que se aplique. Cuando se emplea la voltametría cíclica (CV, siglas en inglés) y la capacitancia es debida a la formación de la doble capa eléctrica, se calcula a partir del valor de la corriente I (A), en el punto intermedio del intervalo de potencial medido (ventana de potencial) y la velocidad de barrido, k (mV/s), mediante la relación: $C = \frac{I}{k}$. Cuando se suma el efecto pseudocapacitivo, entonces se determina integrando la curva CV y la expresión queda según la ecuación I.6:

$$C = \frac{S}{2 * m * k * \Delta V} \quad (\text{F/g}) \quad (\text{Ec. I.6})$$

donde: S es el área bajo la curva CV (A·V), m (g) es la masa del electrodo, k es la velocidad de barrido (mV/s) y ΔV es la ventana electroquímica (V)^[7,56].

I.4. El carbono y sus formas alotrópicas

El carbono (C) es el cuarto elemento más abundante del universo y está presente en todas las formas de vida conocidas. Tiene la capacidad de combinarse químicamente consigo mismo y con otros elementos, mediante fuertes enlaces covalentes y débiles interacciones químicas. Presenta una gran

variedad de estructuras que permiten la formación de materiales con diversas propiedades^[3,20,67-70]. En la figura I.5 se muestran las estructuras multiatómicas con sus diferentes configuraciones moleculares, denominadas formas alotrópicas. Esta diversidad en el ordenamiento espacial del carbono se encuentra ligada a los tres tipos de hibridación posibles del átomo de carbono. Las formas alotrópicas de mayor importancia son: el diamante y el grafito. Debido a sus diferentes estructuras cristalinas y naturaleza de los enlaces, las propiedades electrónicas y mecánicas de las formas alotrópicas varían mucho entre sí^[68-70].

Las propiedades del grafito son consecuencia directa de la hibridación sp^2 del átomo de carbono. Esta hibridación une a cada átomo de carbono con otros tres mediante fuertes enlaces covalentes C-C (enlace σ) (524 kJ/mol). Se forma una red hexagonal plana de átomos de carbono con distancias entre los átomos de carbono vecinos de 0,142 nm^[68,70]. El orbital p no hibridizado se superpone con los de los tres átomos vecinos, formándose una banda de orbitales ocupados π (banda de valencia), así como una banda de orbitales vacíos π^* (banda de conducción). Las propiedades eléctricas de los materiales grafiticos están determinadas por los electrones deslocalizados en estas bandas, los cuales poseen una gran movilidad en direcciones paralelas al plano de grafeno.

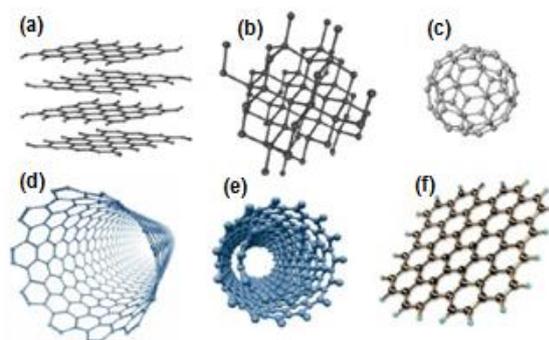


Figura I.5: Formas alotrópicas del carbono: a) grafito; b) diamante; c) fuleeno; d) nanotubos de carbono de pared simple; e) nanotubos de carbono de pared múltiple y f) grafeno

El grafito es un material laminar, de estructura cristalina tridimensional, formado por planos ordenados de grafeno, con una distancia interplanar de 0,335 nm (ver figura I.6). La celda unitaria pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$ y las longitudes en los ejes a y c son $a_0 = 0,246$ nm y $c_0 = 0,6708$ nm, respectivamente^[1,3,68,70]. Además existe el grafito desordenado o turbostráctico, donde no es

posible distinguir un orden de apilamiento de largo alcance. Este desorden estructural disminuye la interacción entre los planos y provoca un aumento en la distancia interplanar por encima de 0,342 nm^[4,68,70].

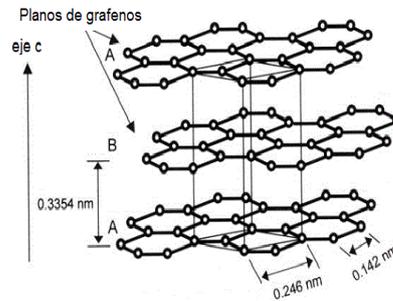


Figura I.6: Estructura cristalina del grafito en un arreglo hexagonal ABA^[3,18]

El grafeno es un material bidimensional (2D), considerado el constituyente básico de los materiales grafiticos. Este material consiste de una lámina infinita de átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en forma hexagonal plana, de un átomo de espesor (ver figura I.5f), con una distancia interatómica de 0,142 nm. Posee propiedades electrónicas y mecánicas especiales: propiedades semiconductoras con *gap* cero, movilidad de los portadores de carga mayor a $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, densidad de electrones mayor de $10^{11} \text{ cm}^{-2} - 10^{20} \text{ cm}^{-2}$, conductividad térmica mayor a $3000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ y transmitancia óptica elevada ($\approx 97,7 \%$). Presenta un área superficial teórica mayor a $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[36,40,71-75]. Las propiedades eléctricas y electroópticas del grafeno dependen en gran medida del número de planos, donde se distinguen hasta tres tipos de materiales pseudobidimensionales con diferentes propiedades: grafeno (monocapa), grafeno bicapa y grafeno multicapa.

En el grafeno (monocapa), las bandas electrónicas tienen forma de cono (ver figura I.7), con el nivel de Fermi justo en la unión entre ellas, que provoca que el grafeno sea un semiconductor de *gap* cero. Para capas con una baja densidad de defectos se logran conductividades electrónicas extremadamente altas, únicas entre todos los materiales conductores conocidos. En la medida que aumentan los defectos, estos sitios actúan como dispersores del transporte de carga y la conductividad disminuye. Estos defectos, especialmente provocados por oxidación de las láminas de grafeno, propician un *gap*

que puede estar ubicado desde 0,5 eV hasta 5 eV. Otros factores como la interacción con el sustrato y la funcionalización con heteroátomos pueden afectar el camino libre para transportar la carga^[72,76].

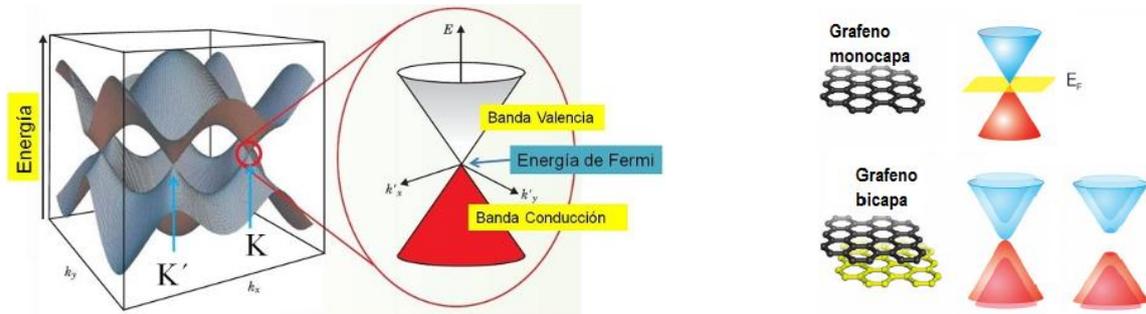


Figura I.7: Estructura de las bandas de valencia y de conducción del grafeno^[71]

En el grafeno bicapa resulta posible la apertura de un *gap* mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, pudiéndose encontrar un comportamiento desde el típico metal hasta el aislante en dependencia de la caída de voltaje entre los dos planos de grafeno^[7,71,76]. Al aumentar el número de planos, coexisten diferentes portadores de carga y aparecen solapamientos entre la banda de conducción y la de valencia. Cuando el número de planos de grafenos es superior a 10, la adición de más planos no modifica de modo substancial sus propiedades y es cuando se comienza a hablar de materiales gráfiticos.

El óxido de grafeno (GO) es un material no estequiométrico, que posee una estructura laminar formada por planos individuales de grafeno que contienen grupos funcionales oxigenados y en los que coexisten átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 (ver figura I.8)^[40,73,77-84]. Los grupos funcionales oxigenados, como hidróxidos y epoxi se localizan a ambos lados de los planos de grafeno y los grupos carboxílicos y carbonilos se encuentran enlazados en los bordes de los planos de grafeno.

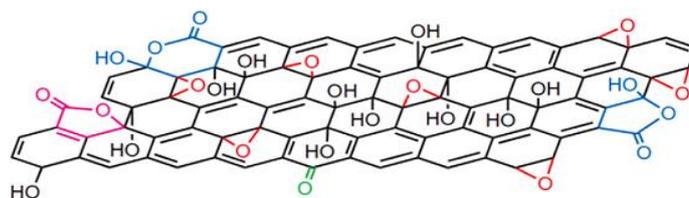


Figura I.8: Estructura de las láminas de GO. Los grupos funcionales afectan la conjugación electrónica de la red gráfitica mediante la formación de enlaces sp^3 ^[81,85]

Los grupos funcionales y las moléculas de agua adsorbidas incrementan la distancia entre las láminas en aproximadamente 0,6 - 1,0 nm^[79]. Por esta razón, la energía de interacción entre los planos

disminuye de modo que el óxido de grafeno resulta fácilmente exfoliable en medio acuoso. Con respecto a su estructura se han propuesto varios modelos, donde se asumen la presencia de varios grupos funcionales oxigenados, por lo que la estructura atómica precisa del GO todavía no ha sido completamente dilucidada. Presenta una elevada variación en la estequiometría, que depende del método de síntesis y de la magnitud de la oxidación^[73,77,79,84-89]. De acuerdo al grado de oxidación estos materiales pueden comportarse como aislantes, semiconductores o semimetálicos^[77,86,90].

I.5. Características generales de los materiales carbonosos

I.5.1. Clasificación de los materiales carbonosos

Los materiales carbonosos se pueden clasificar en “**carbones suaves** o carbones grafitizables” y “**carbones duros** o carbones no grafitizables”, de acuerdo al efecto que ejerce el tratamiento térmico durante la síntesis sobre su estructura^[18,22,37,45,91,92]. La figura I.9 muestra los modelos estructurales usados para describir los carbones suaves y duros.

Los carbones suaves o grafitizables tienen estructura laminar “tipo grafito”, pero con defectos estructurales (ver figura I.9a), con planos de grafeno orientados de modo aproximadamente paralelo, donde se apilan de 3 a 4 planos, separadas por pequeñas regiones de carbón no organizado, que pueden consistir en planos individuales curvados o carbonos tetraédricamente enlazados. El tamaño y el orden cristalino aumentan con la temperatura, con la evolución progresiva hacia la estructura del grafito a temperaturas próximas a 3000 °C^[13,51,68,91].

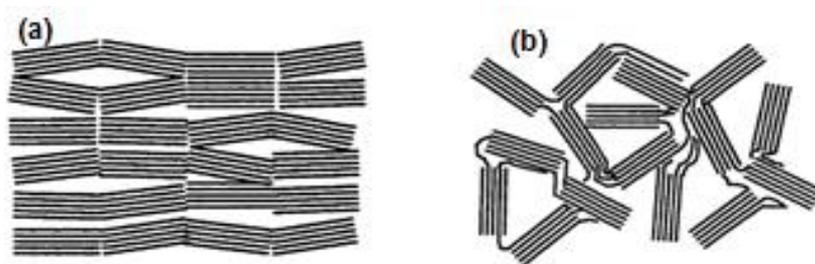


Figura I.9: Modelos estructurales de los diferentes tipos de carbones: (a) carbones suaves y (b) carbones duros^[18]

Los materiales carbonosos no grafitizables, se obtienen a partir de precursores orgánicos que se entrecruzan lo suficiente como para impedir el alineamiento de las estructuras aromáticas. Las

láminas de grafeno no se apilan de forma paralela, sino en un arreglo en forma de “castillo de naipes” (ver figura I.9b). Estos materiales no se pueden transformar en grafito, incluso después de aplicar tratamientos térmicos a temperaturas mayores a 2500 °C, donde prevalece la orientación turbostrática^[18,47,91,93].

Los carbones suaves y duros contienen unidades básicas estructurales nanométricas (BSU, siglas en inglés) (ver figura I.10) constituidas por planos de grafeno (≈ 1 nm de diámetro), generalmente apilados de 2 a 4 capas. Estas unidades BSU están conectadas entre sí por átomos de carbono sp^3 y por heteroátomos insertados en los límites de los planos de grafeno^[3,13,70,91,92,94].

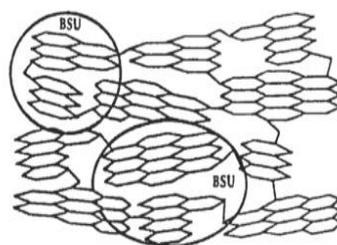


Figura I.10. Esquema que ilustra la Unidad Básica Estructural (BSU) y el ordenamiento local^[70]

I.5.2. Métodos de síntesis de los materiales carbonosos

Los materiales carbonosos se obtienen a partir de precursores orgánicos naturales o sintéticos (puros o mezclados) tratados térmicamente a altas temperaturas (800 - 3000 °C), en atmósfera inerte (pirólisis). Esta transformación involucra un conjunto de reacciones, determinadas por el precursor y las condiciones del tratamiento térmico, desde la destilación y craqueo térmico de compuestos de alto peso molecular hasta la polimerización de los componentes más reactivos, que conducen a la formación de un material carbonoso suave o duro^[5]. En la tabla I.2 se muestra un resumen de las características generales de los métodos de síntesis reportados para obtener estos materiales y algunos resultados electroquímicos y texturales alcanzados en cada caso.

Las propiedades electroquímicas como capacidad específica, densidad de energía, reversibilidad del proceso de inserción/desinserción (ciclado), voltaje operativo o medio, forma de las curvas de potencial vs composición (o tiempo) dependen en gran medida del tipo de material carbonoso empleado, en cuanto a su cristalinidad, porosidad, morfología, conductividad, presencia de

heteroátomos, entre otros factores^[95]. Cuando se emplean materiales carbonosos con desorden estructural, se puede insertar mucho más litio, alcanzándose capacidades específicas que superan la capacidad experimental del grafito, mientras que el proceso de ciclado se realiza de manera más estable y reversible. Todos estos materiales se encuentran en estudio para su introducción en la práctica comercial.

La mayoría de los materiales carbonosos que hoy se comercializan son preparados por métodos hidrotermales complejos, a diferentes presiones (carbonización) e industrialmente desfavorables para la producción continua a gran escala^[41,96]. Estos presentan como deficiencia una capacidad específica baja (≈ 300 mAh/g)^[19,20,27,97,98]. A nivel de laboratorio se han sintetizado varios materiales carbonosos desordenados mediante la pirólisis de compuestos orgánicos sintéticos o de productos naturales como precursores.

Entre los precursores más económicos y abundantes están la cáscara de arroz^[95,99], el algodón y la celulosa^[100], la cáscara y la masa del coco^[101] y los bioderivados y residuos de las cosechas^[42]. Estos carbones muestran capacidades específicas mayores que la del grafito (>400 mAh/g), durante el primer ciclo de carga/descarga, acompañados de una histéresis significativa y baja eficiencia coulombica durante los primeros ciclos de carga/descarga^[18,91,92]. Estos valores de capacidad específicas elevados están relacionados con la naturaleza porosa del material, al área superficial, al desorden estructural y al contenido de hidrógeno^[30,94,95,101-103]. Por otra parte, el azúcar comercial ha llamado mucho la atención como precursor orgánico, debido a su disponibilidad y pureza química^[20,22,41,47,93,104]. Los estudios realizados han demostrado que el material carbonoso que se obtiene de la pirólisis de la sacarosa presenta capacidad específica reversible elevada (≈ 650 mAh/g), sin embargo, su capacidad específica irreversible durante el primer ciclo de carga/descarga es muy grande (>200 mAh/g) (ver tabla I.2)^[47,93,104]. El rendimiento electroquímico de estos materiales carbonosos se logra mediante la modificación de la superficie, lo que permite disminuir la capacidad específica irreversible, que es lo que lo limita para su uso comercial.

Tabla I.2: Materiales carbonosos anódicos preparados por diferentes métodos y fuentes de carbono reportados en la literatura especializada

Método de síntesis	Precursores	Temperatura de síntesis (°C)	Capacidad específica (mAh/g)	Capacidad específica reversible (mAh/g)	Eficiencia coulombica (%)	Área superficial (m ² /g)	Referencia
Hidrotermal	Azúcar	1000	700 - 900	480 - 500	98 (20 ciclos)	240 - 300	[19,97,98]
		1000 - 2500	600	430	73 (1 ^{er} ciclo)	400	[51]
	Sacarosa	550	1200 - 1500	770	≈98 (50 ciclos)	270	[41]
	Glucosa	1000	1200	450	100 (300 ciclos)	412	[20]
Pirólisis	Brea de Alquitrán	700 - 100	400 - 750	240 - 550	68 - 75 (1 ^{er} ciclo)	-	[27,49]
	Nanoesferas de polipirrol	900	600	420	76 (1 ^{er} ciclo)	40 - 50	[96]
	CO/H ₂ y Etileno/H ₂	500 - 700	1300 - 1340	601 - 852	45 (1 ^{er} ciclo)	60 - 90	[105]
Plantilla de SiO ₂ y Pirólisis	Sacarosa	1000	1060 - 1100	400 - 500	92 - 99 (5 ciclos)	420 - 450	[37]
Oxidación y reducción	Grafito	150 - 160	1400	600	92 (50 ciclos)	300 - 500	[32,34,102,106]
Tratamiento térmico	Alquitrán	>1000	350 - 500	300 - 450	88 (1 ^{er} ciclo)	-	[103]
Pirólisis directa	Azúcar	600 - 1200	800 - 900	300 - 400	99 (5 ciclos)	-	[47,93]
Pirólisis con plantillas naturales	Propileno, poliacrilonitrilo	750	800 - 850	300 - 500	50 (1 ^{er} ciclo)	400 - 480	[5,107,108]
Pirólisis en sepiolita	Sacarosa	750	900 - 1000	350 - 400	-	760	[14,109]
	Metileno y Propileno	500 - 700	700 - 970	500 - 700	90 (5 ciclos)	120-250	[110-112]

Uno de los métodos de síntesis utilizados para la preparación de materiales carbonosos desordenados nanoestructurados se basa en el empleo de sólidos inorgánicos porosos (arcillas) como plantillas nanométricas. Se fundamenta en la adsorción y pirólisis de especies orgánicas en fase líquida o gaseosa, para generar los correspondientes compósitos arcilla/carbón, donde la parte orgánica es transformada en el material carbonoso^[5,14,107,109,111,113,114]. Los materiales carbonosos que se obtienen con este método presentan una textura y estructuración definida^[37,112-115]. Se ha demostrado que la capacidad específica reversible de los materiales carbonosos obtenidos con plantillas nanométricas, es mucho mayor que las obtenidas cuando se utiliza solo el precursor, bajo las mismas condiciones experimentales^[47,93]. El material carbonoso extraído de la parte inorgánica del compósito arcilla/carbón se transforma fácilmente en grafito a través de un tratamiento térmico a 2800 °C, mientras que el que se obtiene de la pirólisis directa da como resultado un carbón duro no grafitizable, con capacidades específicas reversibles alrededor de 370 mAh/g^[37,91,93,113]. Estas diferencias se deben a los constreñimientos estructurales 2D que imponen las arcillas, lo cual permite una orientación preferencial en la formación de las unidades básicas estructurales de grafeno (BSU).

Las fibras de las arcillas, por su tamaño nanométrico pueden sostener el montaje de varias láminas de grafeno, lo que permite la formación de micro y mesoporosidad controlada, con una estrecha distribución de poros entre 3 y 4 nm^[1,113,115]. El uso de diferentes matrices inorgánicas influyen en la microestructura de los materiales carbonosos, debido a que el agua estructural de las arcillas actúa como formador de poros durante la pirólisis del precursor^[115]. Las propiedades de intercambio iónico de las arcillas proporcionan mecanismos para la inserción de diversos precursores orgánicos entre las capas de la arcilla, como por ejemplo el etileno, el propileno y la sacarosa^[110,111,113]. Los carbones sintetizados por esta vía tienen una estructura altamente desordenada, con áreas superficiales superiores a 200 m²/g y presentan micro y mesoporos que ejercen efectos positivos sobre el comportamiento electroquímico^[37,115].

Se han reportados varios trabajos sobre la adsorción de especies orgánicas en minerales arcillosos (montmorillonita, sepiolita, caolinita), para obtener materiales carbonosos de diferentes características^[1,5,107,113,114]. La sepiolita es uno de los minerales más empleado como plantillas inorgánicas para producir nuevos materiales carbonosos nanoestructurados como ánodos en baterías recargables de litio^[110,112]. Entre los sistemas arcilla/especies orgánicas están: sepiolita/propileno y sepiolita/etileno^[110,111,116], montmorillonita/sacarosa^[113], sepiolita/sacarosa^[14,109,117], sepiolita/melaza^[118], sepiolita/poliacronitrilo^[108]. Estos trabajos han permitido conocer que las propiedades de las matrices minerales, así como la naturaleza del precursor orgánico y la temperatura de síntesis son variables experimentales que afectan las propiedades composicionales, texturales, eléctricas y electroquímicas de los productos finales.

1.5.3. Inserción electroquímica de los iones litio en el grafito

El mecanismo de intercalación de los iones litio en el grafito está bien establecido y es el modelo para el estudio de los procesos de inserción en los materiales carbonosos. Se conoce que como máximo en el grafito se puede alcanzar la intercalación de un ión litio por cada seis átomos de carbono (LiC_6) a temperatura y presión ambiental. Esto da lugar a una capacidad específica teórica de 372 mAh/g. En este modelo, los iones litio ocupan el centro de los hexágonos de carbono, separados por una distancia de 0,425 nm, dentro de las interláminas de grafito (ver figura I.11).

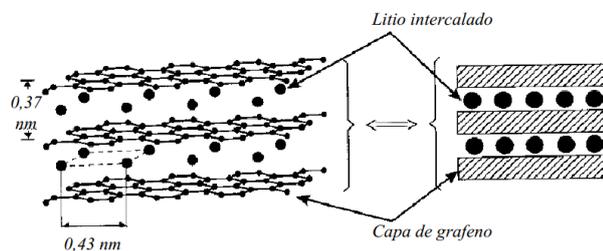


Figura I.11: Esquema que representa la inserción de los iones litio en el grafito^[5]

Debido a repulsiones electrostáticas, otros iones litio no pueden unirse a los sitios adyacentes, lo que limita la cantidad de iones litio insertados por capa. Este proceso de inserción ocurre sin la metalización del litio, debido a que éste transfiere la mayor parte de su densidad de electrones 2s al

carbón hospedero. De esta manera el litio existe como un ión alojado (intercalado) entre los planos del grafito^[1,91,94,119].

Estudios de difracción de rayos X in situ^[2,48,70] han mostrado que durante la intercalación del litio, el apilamiento de los planos del grafito cambia del tipo ABAB al apilado AAAA (ver figura I.12a), debido a la adición de electrones a la banda de conducción, que produce una disminución de la fuerza entre las láminas.

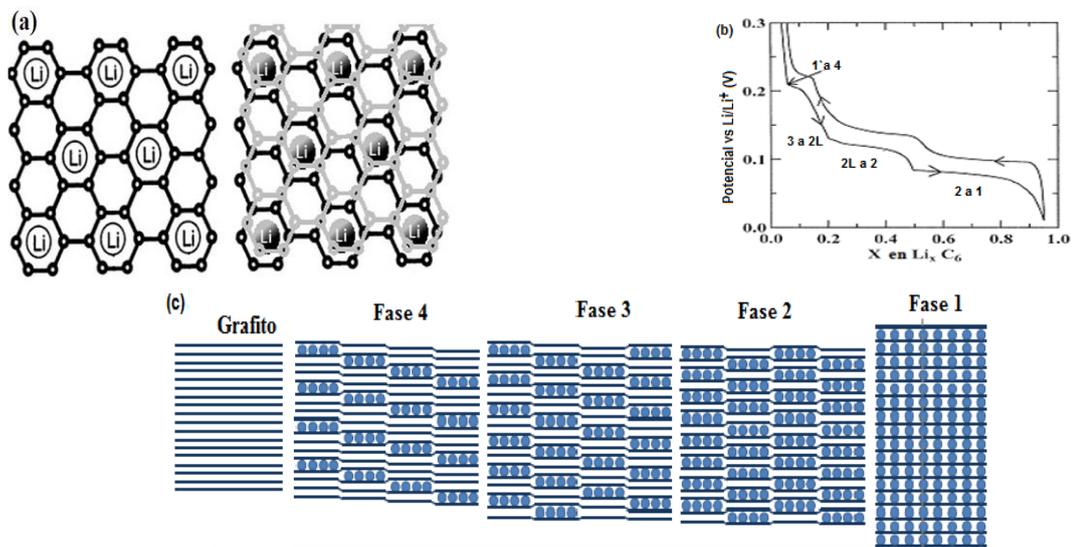


Figura I.12: (a) Estructura en el plano de la fase 1 de los compuestos LiC_6 . (b) Variación del voltaje de la celda Li/grafito en función de la cantidad de iones litio insertados (x), indicando las diferentes fases que se forman durante la intercalación del litio en el grafito. (c) Fases de intercalación (LiC_{62} , LiC_{24} , LiC_{18} , LiC_{12} y LiC_6) formadas durante la inserción del litio en el grafito^[119,120].

La intercalación tiene lugar en distintas etapas en las que el contenido del litio intercalado se va incrementando hasta que 1 átomo de litio se rodea de 6 átomos de carbono. Esto conlleva a la aparición de diferentes mesetas en la curva de voltaje (reacción de inserción heterofásica) en el intervalo de voltaje de 0 a 0,25 V frente al potencial del electrodo Li/Li^+ (ver figura 1.12b), en la medida que se forman las distintas fases de intercalación intermedias (LiC_{62} , LiC_{24} , LiC_{18} , y LiC_{12}) hasta llegar a la fase final LiC_6 (ver figura 1.12c) donde el grafito alcanza su capacidad específica teórica (372 mAh/g)^[1,3,4,48,91,120]. La figura I.12b representa la variación del voltaje de la celda Li/grafito en función de la cantidad de iones litios insertados (x), indicando las diferentes fases formadas. Las fases estructurales se designan de acuerdo al número de planos de grafenos adyacentes,

entre los planos de intercalación que separan dos capas sucesivas intercaladas de iones litio^[1,3,4,16,18,48,119,120].

El grafito litiado presenta un potencial electroquímico negativo, cercano al potencial del electrodo de litio metálico. Es por ello que las celdas electroquímicas ensambladas con grafito y los materiales catódicos más conocidos, exhiben un voltaje a circuito abierto tan alto como el de las celdas ensambladas con el litio metálico.

1.5.4. Inserción electroquímica del litio en materiales carbonosos desordenados

El voltaje de las celdas que contienen materiales carbonosos duros y suaves, frente al litio metálico, varía de forma continua durante la inserción (reacción monofásica) (ver figura I.13), a diferencia de las reacciones de inserción heterofásicas que ocurren en el grafito. La variación continua del voltaje a partir de 0,8 V hasta 0 V, indica que la inserción de los iones litio ocurre mediante un mecanismo diferente al del grafito^[3,13,18,19,91,121] y se ha sugerido que los iones litio no se insertan por capas o sitios preferenciales sino en todo el volumen del material. La inserción de los iones litio en los materiales carbonosos desordenados se caracteriza por ser un proceso reversible y se produce durante la descarga de la celda a potenciales inferiores a 0,25 V vs Li/Li⁺.

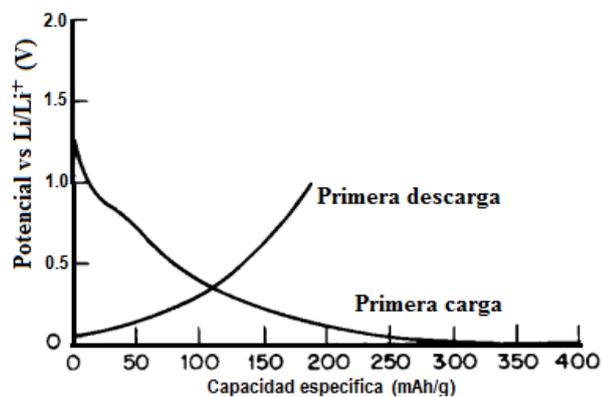


Figura I.13: Curvas del proceso de carga y descarga del primer ciclo del coque de petróleo^[3]

La complejidad estructural y composicional de los materiales carbonosos desordenados^[19,28,94] hace difícil simular la inserción de los iones litio en los mismos, por lo que se han propuesto varios

mecanismos de inserción (ver figura I.14) para explicar las elevadas capacidades específicas que presentan los materiales carbonosos desordenados^[34,91,92,94].

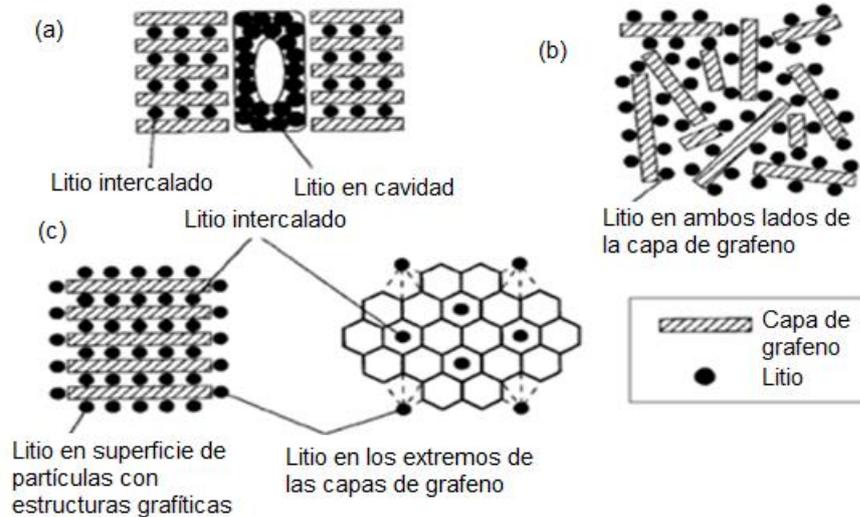


Figura I.14: Esquemas de los distintos mecanismos para la inserción reversible de los iones litio en los materiales carbonosos no grafiticos: a) inserción de los iones litio en cavidades porosas, b) modelo denominado “castillo de naipes” y c) inserción de los iones litio en la superficie de las partículas de estructura grafítica y en los extremos de los planos de grafeno^[5]

Es aceptado que los iones litio se insertan entre los planos de grafenos (ver figura I.11), se adsorben en la superficie de los planos individuales (ver figura I.14a), se alojan dentro de las cavidades nanoscópicas (ver figura I.14b) y reaccionan con los heteroátomos (hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre) en los bordes de los planos (ver figura I.14c), en dependencia de la historia de la muestra^[4,5,19,92,111]. Estas interacciones permiten que los materiales carbonosos desordenados puedan almacenar más litio que los carbones ordenados como el grafito y los materiales grafiticos^[18,19,91].

I.6. Generalidades sobre la paligorskita

La paligorskita es un mineral que pertenece al grupo de las arcillas (Filosilicatos), con estructura muy similar a la sepiolita. Es un silicato de aluminio y magnesio hidratado, de morfología fibrosa, cuya fórmula general es $[Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2](H_2O)_4 \cdot 4H_2O$ ^[100,122-133]. El tamaño de las fibras varía desde 10 nm a 4 - 5 μm de longitud, de 10 nm a 30 nm de diámetro y entre 0,50 nm a 10 nm de espesor. Su estructura puede describirse en base a bloques formados por secuencias de capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica que se alternan, donde los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$ se invierten periódicamente con

respecto a su base. La capa tetraédrica está constituida por tetraedros de silicio y oxígeno. La capa octaédrica contiene cationes magnesio en coordinación con átomos de oxígeno y grupos hidroxilos (OH^-) y en los bordes del bloque se encuentra coordinado a átomos de oxígeno y moléculas de agua. Los bloques se alternan con túneles de dimensiones $0,64 \times 0,37 \text{ nm}$, considerando su sección transversal, (ver figura I.15)^[134]. Debido a la estructura en túneles y canales, la paligorskita presenta una elevada área superficial (aproximadamente $150 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$)^[131-133,135,136].

Esta arcilla contiene un elevado contenido en agua, que puede ser de tres tipos: zeolítica, coordinada y estructural. El agua zeolítica es adsorbida en la superficie externa y en los túneles y canales, perdiéndose de manera reversible a temperaturas en torno a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. El agua de coordinación está unida a los cationes Mg^{2+} ubicado en los bordes de los bloques. La eliminación del agua de coordinación ocurre mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (primera etapa) y entre $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (segunda etapa). Su pérdida total da lugar a cambios en la estructura cristalina. Este proceso es irreversible, transformándose el mineral en la denominada paligorskita anhidra. El agua estructural está presente en forma de grupos hidroxilos (OH^-) y se elimina a temperaturas superiores a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, dando lugar a la formación de un silicato anhidro.

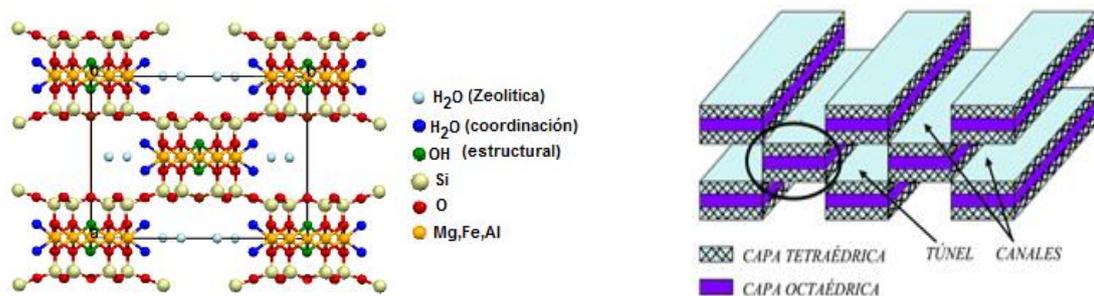


Figura I.15: Representación esquemática de la estructura de la paligorskita

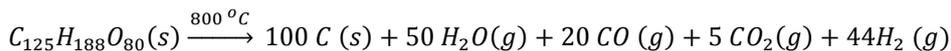
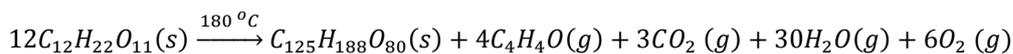
Hasta el momento la paligorskita no se ha explorado como plantilla nanométrica en la preparación de materiales carbonosos semiconductor tipo grafeno/arcilla y por tales motivos existen muy pocas referencias que permitan dilucidar la factibilidad de emplear tal mineral como nanoreactor en la preparación de un carbón conductor de alto valor agregado semejante al obtenido en el interior de la sepiolita^[5,107,108,137].

I.7. Generalidades sobre la melaza de caña de azúcar y los carbohidratos en general

La melaza de caña de azúcar es una mezcla compleja que contiene azúcares no cristalizables como la sacarosa, azúcar invertido, sales y otros compuestos solubles presentes en el jugo de la caña, así como los formados durante el proceso de producción de azúcar. Su composición química varía de acuerdo a la variedad de la caña y la eficiencia tecnológica del proceso industrial donde se procesa para extraer el azúcar. El contenido de azúcares totales (en forma de sacarosa y otros carbohidratos) varía en el entorno de 60 - 70 % en peso. La composición de las cenizas, proveniente de sales inorgánicas cloradas, nitrogenadas y sulfuradas, dependen de factores industriales y del tratamiento dado al suelo donde se cultiva la caña de azúcar.

Cuando los carbohidratos son tratados térmicamente por encima de 100 °C estos se deshidratan y a continuación se polimerizan, consigo mismos o con otras sustancias semejantes, en unidades moleculares más grandes, cuando la temperatura asciende ligeramente por encima de su temperatura de fusión. A este proceso de polimerización, que ocurre entre 160 °C y 200 °C, se le conoce comúnmente como caramelización, porque los polímeros que se forman (caramelana $C_{24}H_{36}O_{18}$, carameleno $C_{36}H_{50}O_{25}$ y caramelina $C_{125}H_{188}O_{80}$) tienen un olor característico muy agradable. Cuando este proceso concluye a 200 °C se obtiene un polvo oscuro que es mucho más fácil de manipular para su caracterización que la melaza de caña, por ser un líquido viscoso. A partir de los 400 °C y en atmósfera inerte, los polisacáridos experimentan procesos continuos de descomposición térmica (pirólisis) hasta 600 - 800 °C, con la formación del material carbonoso^[37,104,109]. Los procesos químicos que ocurren durante la descomposición térmica de los carbohidratos son complejos y no se dominan completamente, pero se conoce que en general ocurre la isomerización y deshidratación de los hidratos de carbono. Durante la primera etapa, a temperaturas entre 160-180 °C, se libera gran cantidad de agua, C_4H_4O , CO_2 y O_2 . Se forman enlaces glucosídicos y ocurre la polimerización por condensación de las moléculas de sacarosa en estructuras moleculares más grandes^[93,104,137]. Durante la segunda etapa ocurre la transformación del polímero en el material carbonoso, con la liberación de

los correspondientes productos volátiles como H₂O, CO, CO₂ y H₂. Del análisis elemental del polímero (caramelo) preparado a partir de la sacarosa, se propuso su fórmula química como C₁₂₅H₁₈₈O₈₀^[22,137]. El proceso general que describe la descomposición térmica de la sacarosa se puede representar mediante las siguientes reacciones químicas:



Se conoce que por encima de 400 °C, se pierde fundamentalmente el CO y CO₂^[22,37,104,109]. El hidrógeno se encuentra en la superficie del carbón como grupos funcionales (por ejemplo, ácidos carboxílico, grupos fenólicos) y está directamente enlazado a los átomos de carbono como parte de las estructuras aromáticas o alifáticas^[91].

Conclusiones del Capítulo I

La revisión bibliográfica realizada de las diversas fuentes permitió reunir información detallada sobre las principales características estructurales y morfológicas que caracterizan a los materiales carbonosos para las baterías recargables de iones litio y los condensadores electroquímicos. Algunos de estos aspectos se destacan a continuación:

1. La capacidad específica de una batería de iones litio, depende de la cantidad de iones litio que el material carbonoso pueda insertar de manera reversible. El grafito puede insertar litio hasta una capacidad específica teórica de 372 mAh/g. Estos presentan estructuras y microestructuras variables que influyen en su comportamiento electroquímico.
2. La obtención de materiales carbonosos nanoestructurados ha permitido el desarrollo de condensadores electroquímicos avanzados. Las ventajas asociadas al emplear condensadores electroquímicos generan un mayor esfuerzo en la investigación, desarrollo y producción de materiales carbonosos para estos fines. La capacitancia específica de un condensador depende de las propiedades texturales del electrodo, el área superficial, la distribución de tamaño de poros,

la funcionalización de la estructura con grupos susceptibles de reacciones farádicas, así como de la relación meso y micro poros.

3. Los materiales carbonosos desordenados y porosos pueden insertar mayor cantidad de iones litio que el grafito y por tanto tienen mayor capacidad específica de inserción. El comportamiento electroquímico de estos materiales carbonosos depende de los parámetros de síntesis como la temperatura y los precursores empleados en su preparación, los que determinan las características de su superficie, desorden estructural, presencia de heteroátomos y conductividad electrónica.
4. El empleo de plantillas nanométricas en la obtención de materiales carbonosos desordenados y porosos para baterías de iones litio y condensadores electroquímicos propician elevadas capacidades específicas reversibles. De acuerdo a las características estructurales de la paligorskita, similar a la sepiolita, se debe considerar su estudio como plantilla con este fin.
5. El empleo de residuales industriales como la melaza de la caña de azúcar como fuente de carbono para obtener materiales carbonosos desordenados y porosos para baterías de iones litio y condensadores electroquímicos, no se ha explorado hasta el momento.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO II. MATERIALES Y METODOS

Este capítulo describe las características de los reactivos químicos y los precursores naturales (melazas y arcillas) empleados en la obtención y caracterización de los materiales carbonosos de referencia, los intermediarios y los productos finales. Además, se exponen las condiciones experimentales empleadas en el tratamiento previo realizado a los precursores (cuando fue necesario) y durante la síntesis de los materiales carbonosos mencionados. Finalmente, se detallan las técnicas y condiciones empleadas para realizar la caracterización de los precursores y de los materiales carbonosos.

Este trabajo evalúa, en prototipos de baterías de iones litio y condensadores electroquímicos, dos tipos de carbones sintetizados a partir de la melaza de caña como fuente de carbono. Uno de ellos, obtenido mediante la pirólisis directa de la melaza (CM), y el segundo (C/Nano), sintetizado mediante pirólisis, previa adsorción de la melaza en una plantilla natural de origen nacional (la paligorskita) y extraído de un compósito intermediario, el compósito *paligorskita/carbón de melaza (P/CM)*. Para establecer las mejores condiciones de síntesis de este nuevo compósito intermediario, fue necesario estudiar varios parámetros de síntesis como: *temperatura, tiempo de reacción, % de oxígeno en el gas inerte y la relación másica arcilla/fuente de carbono*. Cada uno de estos parámetros se monitoreó a través del comportamiento de la *conductividad y % de carbono*, aunque en algunos casos se evaluó la presencia de grupos funcionales oxigenados y de sustancias de naturaleza inorgánica. Para evaluar la influencia de los parámetros como: temperatura, tiempo y % de oxígeno en el gas inerte (datos no disponibles en la literatura para los compósitos carbonosos de tipo arcilla/carbón), fue sintetizado como referencia, el compósito *Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS)*. Este compósito se consideró una referencia, porque se obtuvo a partir de una arcilla natural purificada (sepiolita comercial), miembro de la misma familia de arcillas a la que pertenece la paligorskita. Como fuente de carbono se empleó un reactivo químico de alta pureza. En todos los casos la síntesis de este compósito de

referencia fue realizada empleando la relación másica arcilla/fuente de carbono reportada en la literatura para este tipo de compósito carbonoso.

Para evaluar la mejor relación másica arcilla/fuente de carbono, empleando la melaza de caña por primera vez como fuente de carbono, se sintetizó un segundo compósito de referencia arcilla/carbón. Este compósito, preparado a partir de la sepiolita comercial como plantilla y la melaza de caña como fuente de carbono, se nombra *Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CM)*. Los resultados de la caracterización de estos tres compósitos arcilla/carbón: los de referencia (*S/CS* y *S/CM*) y el intermediario (*P/CM*) se compararon en bloques por técnicas de caracterización en el capítulo de resultados y discusión de este trabajo.

II.1. Parte experimental

Para el desarrollo de la parte experimental se emplearon diferentes reactivos químicos y precursores en la obtención y la caracterización de los materiales carbonosos. La calidad de los reactivos químicos se detalla en la tabla II.1.

Tabla II.1: Reactivos químicos y los precursores

Reactivos	Suministrado	Pureza (%)
HCl	MERCK	37
HF	MERCK	40
Etanol	MERCK	96
KBr	MERCK	98
Nitrato de plata	FLUKA	98
1M LiPF ₆ en disolución de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietileno (DEC) (50:50 v/v)	SIGMA-ALDRICH	Calidad para baterías
Difluoruro de Polivinilideno (PVDF)	SIGMA-ALDRICH	99,9
Politetrafluoretileno (PTFE)	ALDRICH	98
N-Metilpirrolidona (NMP)	SIGMA-ALDRICH	99,9
Litio metálico de 0,4 mm de espesor	ALDRICH	99,9
Sacarosa	ALDRICH	99
Sepiolita Pan Gel	TOLSA S.A	*
Paligorskita de Pontezuela	Empresa Geocuba	*
Melaza de caña	Centrales azucareros: - “Cristino Naranjo” (Holguín) - “Dos Ríos” (Santiago de Cuba)	*

* La composición se especifica en los siguientes epígrafes.

II.1.1. Melazas de caña de azúcar empleadas como fuente de carbono

La melaza de caña, empleada como fuente de carbono en la síntesis de los materiales carbonosos, fue suministrada por dos centrales azucareros; el “Cristino Naranjo”, de la provincia de Holguín (en lo adelante M1) y el “Dos Ríos”, de la provincia de Santiago de Cuba (en lo adelante M2). La composición química promedio de las melazas, en un mes de molienda (datos suministrados por ambos centrales azucareros), se muestran en la tabla II.2.

Tabla II.2: Composición química de las melazas de caña empleadas como fuente de carbono

Composición química	Porcentaje en peso (%)	
	M1	M2
Agua	22 - 24	18 - 22
Sacarosa	30 - 35	30 - 32
Azúcares reductores	22 - 25	24 - 26
Otros hidratos de carbono	16 - 20	18 - 22
Cenizas	8 - 10	10 - 12

II.1.2. Arcillas naturales empleadas como plantillas nanométricas

Como plantilla nanométrica de referencia se utilizó una arcilla natural, procedente de Vicálvaro (Madrid), purificada y comercializada por TOLSA S.A con el nombre de sepiolita Pan Gel (fracción $<2\mu\text{m}$). Esta arcilla fue suministrada por cortesía del Departamento de Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM). Además se empleó una segunda plantilla nanométrica natural, pero de origen nacional, la arcilla paligorskita, procedente del yacimiento de Pontezuela-Camagüey, actualmente en fase de estudio para su explotación. Esta muestra fue suministrada por especialistas de la empresa Geocuba, quienes realizaron trabajos de muestreo en varios sectores del yacimiento, homogenizaron las muestras tomadas y seleccionaron la muestra final mediante el método de cuarteo, garantizando la representatividad del yacimiento.

Para lograr un tamaño de partícula similar al de la sepiolita de referencia, la muestra de paligorskita fue sometida a un proceso de beneficio (molienda y tamizado) para separar las diferentes fracciones granulométricas, hasta alcanzar la fracción menor de 0,042 mm. Esta fracción fue sometida a un proceso hidrogravimétrico conocido como elutriación (ver anexo A1), para lograr la separación de la

fracción <2 μ m. La composición química de la sepiolita Pan Gel (en lo adelante Sep<2 μ m) y de la paligorskita (en lo adelante Pal<2 μ m) se muestra en la tabla II.3.

Durante la caracterización de la arcilla paligorskita se evaluaron 5 muestras, denominadas de la siguiente forma: Pal, la paligorskita proveniente del cuarteo sin beneficiar; Pal<2 μ m, la fracción menor de 2 μ m; Pal<2 μ m-150, Pal<2 μ m-300 y Pal<2 μ m-900, para designar a la muestra Pal<2 μ m tratada térmicamente a 150 °C, 300 °C y 900 °C, respectivamente.

Tabla II.3: Composición química de la sepiolita Pan Gel (Sep<2 μ m) y la paligorskita (Pal<2 μ m)

Muestra	Composición (% en masa)*						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Mn ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
Sep<2 μ m	62,50	1,20	25,20	0,09	0,50	0,40	0,30
Pal<2 μ m	52,66	12,75	11,82	7,09	0,27	0,80	0,19

*Composición química determinada por Absorción Atómica.

II.2. Métodos de preparación de los precursores y los materiales carbonosos estudiados

II.2.1. Obtención de la Melaza Polimerizada (MP) y la Melaza Pirolizada (CM)

Teniendo en cuenta que el estado viscoso de la melaza dificulta su caracterización en la mayoría de las técnicas empleadas, las muestras de melaza M1 y M2 fueron sometidas a tratamiento térmico a 200 °C en aire durante 2 horas, obteniéndose así en cada caso un sólido de color marrón oscuro denominado en lo adelante “Melaza Polimerizada” (MP1 y MP2, respectivamente). Durante este tratamiento, se produce la polimerización de los carbohidratos que la constituyen con pérdida de agua. A partir de estas melazas polimerizadas MP1 y MP2, se prepararon materiales carbonosos mediante su *pirólisis directa* a 800 °C, obteniéndose los materiales carbonosos denominados CM1 y CM2, respectivamente. A la pirólisis de la melaza en ausencia de la arcilla se le designa en este trabajo por el término *pirólisis directa*.

El procedimiento experimental realizado fue el siguiente: Las muestras de MP1 y MP2 se trituraron en mortero de ágata y se conformaron en discos. Los discos fueron depositados en un porta muestra de cerámica y se hizo pasar gas inerte (argón) a una velocidad de flujo de 5 ml/min. Las muestras se calentaron a 10 °C/min hasta los 800 °C y permanecieron durante 2h a esta temperatura. La pirólisis

fue cuidadosamente controlada a través de un sistema que regula y monitorea el contenido de oxígeno en el gas inerte. Este sistema cuenta con una trampa de oxígeno (getter, término en idioma inglés) formado por una mezcla de Ni/NiO que trabaja a 500 °C y un sensor de oxígeno en base a óxido de zirconio estabilizado (9 % de Y₂O₃) activado a 800 °C. El getter disminuye el contenido de oxígeno en el gas inerte y el sensor mide el % de oxígeno (ver figura II.1). En la tabla III.4 del capítulo III, se comparan ambas muestras carbonosas (CM1 y CM2), en cuanto a composición y conductividad electrónica. El hecho de no encontrar diferencias en estos parámetros condujo a escoger la melaza M1, por su disponibilidad, para continuar el estudio de la pirólisis de la melaza en el interior de las arcillas.

II.2.2. Obtención de los compósitos carbonosos de tipo Arcilla/Carbón

II.2.2.1. Compósito Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS)

La síntesis del compósito carbonoso de referencia Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS) fue realizada a partir de precursores puros: sacarosa reactivo como fuente de carbono y la sepiolita Pan Gel como plantilla nanométrica, con la relación másica sacarosa-agua-arcilla (3:15:1) establecida en trabajos previos^[14,109,138]. El procedimiento realizado se describe a continuación: Se puso en contacto una disolución de sacarosa (3g en 15 ml de agua destilada) con 1g de sepiolita Pan Gel y luego se agitó durante 1h. La mezcla arcilla/agua/sacarosa se calentó a 200 °C durante 2h y se obtuvo el precursor sólido Sepiolita/Sacarosa-Polimerizada (en lo adelante S/SP). El precursor S/SP se sometió a la pirólisis a dos temperaturas (700 °C y 800 °C) y cuatro tiempos de reacción (1-4h) en atmósfera de argón, el cual se hizo pasar por la muestra a una velocidad de flujo de 5 ml/min. El contenido de oxígeno en el gas inerte se hizo variar entre 1 y 0,01 %, utilizando la instalación experimental representada en la figura II.1. Una vez concluido el tiempo de reacción, las muestras se dejan enfriar hasta temperatura ambiente.

Mediante este procedimiento se obtuvieron 9 muestras del compósito S/CS correspondientes a diferentes contenidos de oxígeno en el gas inerte, así como a diferentes tiempos y temperaturas de

pirólisis. Estos experimentos fueron realizados para establecer los mejores valores de los parámetros de síntesis: tiempo, temperatura y % de oxígeno en el gas inerte, para la síntesis de los compósitos arcilla/carbón (datos no disponibles en la literatura). La conductividad electrónica fue tomada como variable de control por su relación directa con el nivel de grafitización. Los resultados de este estudio (ver tabla III.9, del capítulo III), permitieron reportar por primera vez las condiciones de síntesis necesarias para alcanzar los mayores valores de conductividad electrónica (mayor de 3 S/cm) en este tipo de compósito carbonoso: temperatura de 800 °C, tiempo de pirólisis de 4 horas y el porcentaje de oxígeno en el gas inerte de 0,01 %^[118]. Estas condiciones fueron reproducidas en la síntesis de los compósitos Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CM) y Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM), descrito a continuación.

II.2.2.2. Compósito Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CM)

La síntesis del segundo compósito carbonoso de referencia Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CS) fue realizada empleando a la melaza M1 como fuente de carbono y la sepiolita Pan Gel como plantilla nanométrica, con los parámetros de síntesis: tiempo de reacción (4h), temperatura (800 °C) y el porcentaje de oxígeno (0,01 %), establecidas durante la síntesis del primer compósito de referencia S/CS (epígrafe II.2.2.1). Debido a que la relación másica arcilla/melaza y su influencia sobre la conductividad electrónica y el contenido de carbono, eran desconocidas para este sistema, fueron preparadas 7 mezclas en relación másica (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:9, 1:12 y 1:15). Los resultados de este estudio se muestran en la tabla III.9 del capítulo III.

El procedimiento realizado se describe a continuación: Agitación durante 24 horas de la mezcla arcilla/melaza en las proporciones másicas establecidas. Luego las mezclas fueron sometidas a calentamiento a 200 °C durante 2h y se obtuvo el precursor sólido Sepiolita/Melaza Polimerizada (en lo adelante S/MP). A continuación, el precursor S/MP fue calentado a 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, durante 4 horas, en atmósfera de argón, con una velocidad de flujo de 5 ml/min, manteniendo el contenido de oxígeno en 0,01 %, empleando la instalación experimental

representada en la figura II.1. Como resultado final se obtiene el compuesto de referencia Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CM). Este estudio permitió conocer que la relación conductividad/contenido de carbono más ventajosa, al emplear la melaza como fuente de carbono, es alcanzada con una relación másica arcilla/melaza de 1:9^[118].

II.2.2.3. Compósito Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM)

En la preparación del compuesto Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM), se utilizó la melaza M1 como fuente de carbono y como plantilla nanométrica se empleó la fracción menor de 2 μ m de la paligorskita (Pal<2 μ m). Se reprodujeron las condiciones experimentales de temperatura (800 °C), tiempo de pirólisis (4h), relación másica arcilla/melaza (1:9) y el porcentaje de oxígeno (0,01 %), establecidas durante la síntesis de los compósitos S/CS y S/CM (epígrafes II.2.2.1 y II.2.2.2). El procedimiento tiene como primer paso la adsorción de la melaza en la arcilla Pal<2 μ m. Para ello, la arcilla Pal<2 μ m es activada térmicamente a 300 °C, durante 2 horas, a velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en atmósfera de aire estático para lograr la adsorción del mayor contenido de melaza en los poros nanométricos de la arcilla, según resultados previos publicados por el autor de este trabajo^[139]. Posteriormente se siguió el método descrito en el epígrafe II.2.2.2. Al compuesto Paligorskita/Melaza-Polimerizada, obtenido durante el proceso de polimerización a 200 °C de la melaza M1 en el interior de la Pal<2 μ m, se le denominó P/MP y al compuesto Paligorskita/Carbón de Melaza, producto de la pirólisis a 800 °C del precursor sólido P/MP, se le denominó P/CM.

El diagrama de flujo general que engloba los procedimientos de síntesis descritos para la obtención de los materiales carbonosos CM1 y CM2, por la vía de la *pirólisis directa* (vía 1), como para los compósitos arcilla/carbón (S/CS, S/CM y P/CM), obtenidos por la vía de *pirólisis previa adsorción en plantilla nanométrica* (vía 2), se muestra en la figura II.1.

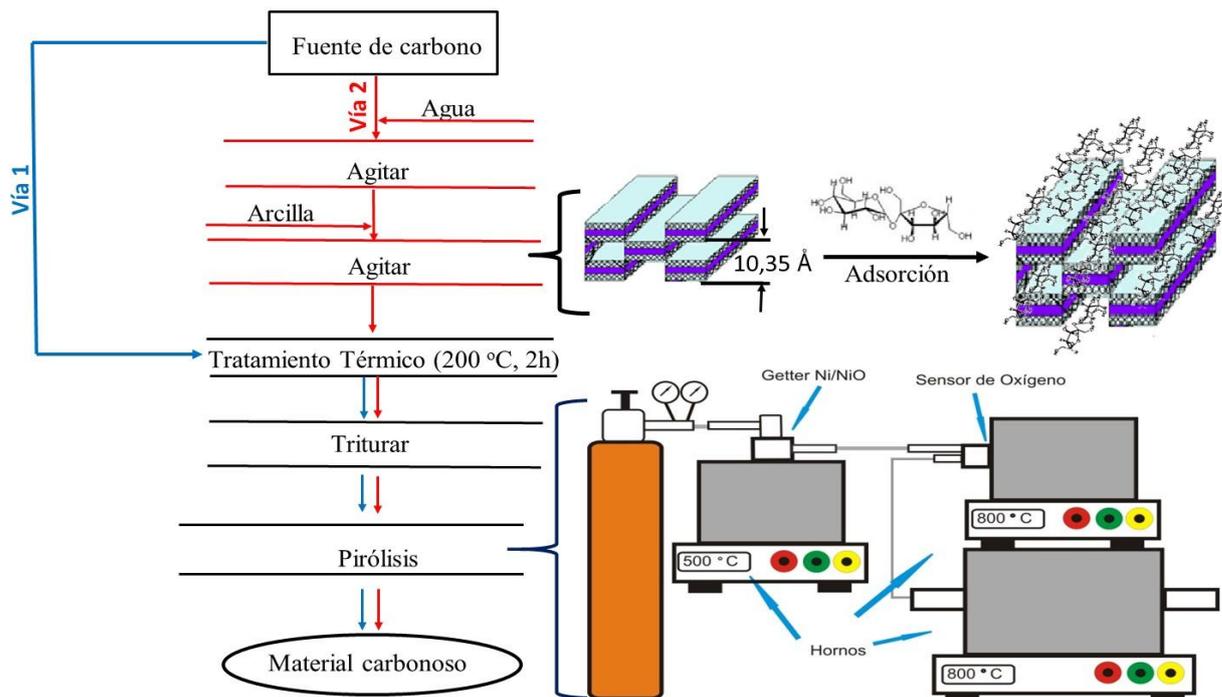


Figura II.1: Esquema que engloba el diseño experimental de síntesis para obtener los materiales carbonosos CM1, CM2 mediante *pirólisis directa* de la fuente de carbono (vía 1) y los compósitos arcilla/carbón S/CS, S/CM y P/CM mediante pirólisis de la fuente de carbono previamente adsorbida en la arcilla (vía 2). El corchete de la parte superior de la figura representa el proceso de adsorción de la fuente de carbono en los canales y túneles de la arcilla. El corchete inferior muestra el sistema experimental montado para regular y monitorear el contenido de oxígeno en el gas inerte durante la pirólisis.

II.2.2.4. Material carbonoso (C/Nano)

El compósito P/CM es sometido a un tratamiento con ácidos minerales no oxidantes en dos etapas, para eliminar los restos de la arcilla deshidratada y extraer el material carbonoso formado. En la primera etapa el compósito P/CM es tratado con 30-50 ml de HCl (37 %) en reflujo durante 3 horas. Se filtra y se lava con agua destilada. Luego se somete a un segundo tratamiento ácido con 20 - 30 ml de HF (40 %) con agitación magnética a 50 - 80 rpm durante 1h. Se filtra y se lava sucesivamente con agua destilada, hasta ausencia de acidez (pH= 6 - 7) y de iones Cl^- (determinación con AgNO_3). El material carbonoso extraído se denominó C/Nano. En la tabla II.4 se muestra un resumen de todas las muestras obtenidas, su procedencia, método de obtención y condiciones experimentales aplicadas en cada caso.

Tabla II.4: Condiciones experimentales en la obtención de los compósitos precursores arcilla/carbón y los materiales carbonosos

Materiales	Precursores	Procedencia	Parámetros de síntesis
Melaza Pirolizada CM1	Melaza M1	Central Azucarero Cristino Naranjo, Holguín	Temperatura: 800 °C. Tiempo de reacción: 2 horas. Contenido de oxígeno en el gas inerte: 0,06 %
Melaza Pirolizada CM2	Melaza M2	Central Azucarero Dos Ríos, Santiago de Cuba	
Compósito Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS)	Sepiolita Pan Gel (fracción <2µm)	Tolsa S.A-España	Temperatura: 700 °C y 800 °C. Tiempo de reacción: 1, 2, 3 y 4 horas. Contenido de oxígeno en el gas inerte: 0,01, 0,06, 0,1, 0,2, 0,5 y 1 %
	Sacarosa	Reactivo 99 %	
Compósito Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CM)	Sepiolita Pan Gel (fracción <2µm)	Tolsa S.A-España	Temperatura: 800 °C. Tiempo de reacción: 4 horas. Contenido de oxígeno en el gas inerte: 0,01 % Relaciones másicas arcilla: melaza (1:2, 1:3, 1:4, 1:9, 1:12 y 1:15)
	Melaza M1	Central Azucarero Cristino Naranjo, Holguín	
Compósito Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM)	Paligorskita (fracción <2µm)	Pontezuela Camagüey, Empresa GeoCuba	Temperatura: 800 °C. Tiempo de reacción: 4 horas. Contenido de oxígeno en el gas inerte: 0,01 % Relación másica arcilla:melaza (1:9)
	Melaza M1	Central Azucarero Cristino Naranjo, Holguín	
Material carbonoso (C/Nano)	Compósito Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM)	Sintetizado en este trabajo	Extraído por vía química del compósito P/CM

II.3. Técnicas de caracterización

Se utilizarán las siglas en inglés de algunas técnicas experimentales muy conocidas como: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, del inglés Transmission Electron Microscopy), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, del inglés Scanning Electron Microscopy), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, del inglés Atomic Force Microscopy), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, del inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy) y Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR, del inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy), para hacer más fácil la lectura de este trabajo.

II.3.1. Análisis químico elemental de Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre (CHNS)

Los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, fueron determinados mediante análisis químico elemental de CHNS, con un analizador CHNS Perkin-Elmer. La determinación se realizó por pesada de la muestra sólida previamente triturada y deshidratada, la cual se depositó en un crisol y se introdujo en un horno a 950 °C, analizándose automáticamente los gases de la combustión. El contenido de C, H y N se obtiene por comparación con las curvas patrones establecidas antes de cada serie de medidas utilizando acetanilida de muy alta pureza.

II.3.2. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR se registraron entre 4 000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} en dos equipos indistintamente, uno de la marca Perkin Elmer FTIR BX y otro de la marca Varian FTIR 660, ambos operan mediante la técnica de transformada de Fourier. Las medidas se realizaron sobre muestras en polvo dispersas en KBr, compactadas a presión (12 MPa). Las muestras MP1 y CM1 fueron analizadas en el equipo de la marca Perkin Elmer y las restantes fueron analizadas en el equipo de la marca Varian.

II.3.3. Análisis Termogravimétrico (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Los análisis de TG y ATD se realizaron en un equipo de la marca Shimadzu-TGA50H (modelo STA409EP) donde se registra la variación de la masa en función de la temperatura. Se calentaron unos 3mg de muestra en cada análisis, desde temperatura ambiente hasta 750 °C - 900 °C, a una

velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósferas de aire y de nitrógeno (flujo de 50 ml/min), en crisoles de platino.

II.3.4. Difracción de Rayos-X (DRX)

Los difractogramas se obtuvieron en muestras preparadas en polvo en un espectrómetro de Rayos X modelo Rigaku-Geigerflex. Se utilizó la radiación Cu-K α (0,154056 nm), con filtro de Ni y monocromador de grafito. La tensión y corriente del filamento generador fueron de 40 kV y 25 mA respectivamente. Los difractogramas fueron registrados a un paso de 0,02° y a una velocidad de goniómetro de 2 °/min entre 5 y 80 grados (2 θ). Para realizar la identificación de las fases se utilizó el software Search-Match V 2.0.

II.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología, el tamaño de partícula y la distribución de fases en los materiales sintetizados fueron observados con dos microscopios electrónicos de barrido modelos Quanta 200 FEI y Quanta FEG 3D FEI con régimen de trabajo a 20 kV.

II.3.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se empleó un microscopio electrónico de transmisión Tecnai G2-20-SuperTwin FEI - 200 kV, provisto de un sistema de microanálisis por dispersión de energía de Rayos X (EDX). Las muestras se dispersaron en etanol absoluto y se depositaron en forma de gotas directamente sobre la rejilla de cobre cubierta con una capa fina de carbón.

II.3.7. Determinación del área superficial y la porosidad

La isoterma de adsorción de N $_2$ fue determinada a 77 K, en un equipo Quantachrome Autosorb-1. La muestras se desgasificaron previamente a temperaturas de 150 °C y 300 °C durante 4h, de acuerdo al tipo de muestra. El área superficial del material fue evaluada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), con los datos adquiridos de la curva de adsorción, en el intervalo de presión relativa de 0,05 a 0,3 p/p°. La microporosidad y la mesoporosidad de las muestras fueron analizadas mediante los métodos de Dubinin-Radushkevich (DR) y de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), que utilizan la

ecuación de Kelvin. Por último, la distribución del tamaño de los poros, se determinó por la Teoría Funcional de la Densidad (DFT)^[140,141]. Para la muestra carbonosa C/Nano, se realizó el análisis de ultramicroporosidad por la adsorción de CO₂, mediante la aplicación de los métodos de DR y DFT. Todos los datos fueron procesados mediante el software Quantachrome NovaWin.

II.3.8. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica para la identificación y caracterización de la calidad del grafito y del grafeno que aporta criterios estructurales. Se caracteriza por ser rápida y no destructiva. Los materiales carbonosos fueron caracterizados mediante un espectrómetro Raman Jobin Yvon HR800 confocal con láser de excitación de Argón ($\lambda=532$ nm). Los espectros se registraron entre 4000 cm⁻¹ y 400 cm⁻¹.

II.3.9. Resonancia Magnética Nuclear de Alta Resolución (¹³C RMN)

Los espectros de ¹³C RMN fueron obtenidos en un equipo Bruker Advance-400 con un giro de la muestra en torno al ángulo mágico (54° 44') a la frecuencia de 14 MHz. Se utilizó como señal de referencia estándar la de los átomos de carbono de los grupos metilo del tetrametilsilano (TMS).

II.3.10. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las imágenes de AFM fueron obtenidas en un microscopio Multimodo MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH, en modo de contacto. Las muestras fueron preparadas y se vertieron unas gotas de la dispersión del material carbonoso en etanol en un sustrato de mica y se dejaron secar al aire durante 12 horas.

II.3.11. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La composición química superficial fue determinada mediante la Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) en un equipo ESCAPlus OMICRON. El espectrómetro se puso en funcionamiento a 10 kV y 15 mA, con monocromador de Mg-K α con una fuente de RX ($h\nu=1253,6$ eV) y a presiones reducidas inferiores a 5·10⁻⁹ Torr. La energía del paso fue de 50 eV para un análisis rápido y 20 eV para los espectros de alta resolución. El pico C1s en 284,5 eV fue utilizado para la corrección de la

energía. Los barridos se realizaron a un paso de (1/200 ms) entre 1 100 y 0 eV. Los resultados fueron analizados mediante el software CASA con un ajuste del tipo Shirley. El porcentaje atómico de cada elemento fue calculado de las relaciones de intensidad, empleando el factor de sensibilidad Scofield.

II.3.12. Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)

La técnica de análisis químico empleada para la determinación de la composición química de la Pal<2μm fue la Espectroscopía AA. Para lograr la disolución completa de la arcilla, la digestión de la muestra se realizó primeramente con una mezcla de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico concentrado y el residuo sólido se trató con sales fundidas a altas temperaturas (Na₂CO₃). El equipo empleado durante la medición fue un espectrofotómetro modelo Hitachi-Z8200 acoplado a un horno de grafito Hitachi.

II.3.13. Mediciones eléctricas

II.3.13.1. Conductividad electrónica en corriente directa

La resistividad (ρ) es una propiedad inherente a cada material y su inverso, la conductividad electrónica (σ), es una medida de la facilidad con que ocurre el transporte de electrones o huecos en el mismo. Su determinación se realiza mediante el método de Van Der Pauw para muestras circulares, conocido como método de cuatro puntas. Para poder aplicar este método es necesario que durante la medición se cumplan las siguientes condiciones:

- a) Que los contactos se encuentren cercanos a la curvatura de la muestra.
- b) Los contactos deben ser lo más pequeños posible
- c) La muestra debe tener un espesor homogéneo
- d) Que la superficie de la muestra sea continua.

El método se basa en utilizar electrodos que permitan bloquear la componente iónica en la conducción del material, de manera que solamente se registre la conductividad electrónica. Se utiliza cuatro electrodos bloqueantes de platino y pintura de plata, para establecer los contactos eléctricos sobre la muestra.

La resistividad del material (ρ), puede ser determinada según la ecuación:

$$\rho = \frac{\pi * d (R_1 + R_2)}{\ln 2} \frac{f(R_1)}{R_2} \quad (\text{Ec. II.1})$$

donde d es el espesor de la muestra, R_1 y R_2 son las resistencias promedios entre cada par de electrodos y f es una función de la relación R_1/R_2 que se determina por la ecuación:

$$f \approx 1 - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^4 \left[\frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right] \quad (\text{Ec. II.2})$$

El equipamiento necesario para realizar las mediciones eléctricas consta de una fuente de corriente directa y un voltímetro, marca Keithley y con control de temperatura (Eurotherm). Fueron realizadas sobre los materiales en forma de disco en una sonda de mediciones diseñada por el grupo de conductores iónicos de ENERMAT-IMRE^[6], la cual permite medir la conductividad electrónica en corriente directa desde -150 °C hasta temperatura ambiente. Este sistema asegura un control muy efectivo de la temperatura ($\pm 0,1$ grados) en el entorno de la muestra. La medición se realizó de forma automatizada.

II.3.13.2. Determinación de la conductividad, la movilidad y la concentración de portadores de cargas por efecto Hall

En un material conductor o semiconductor, por el que circula una corriente eléctrica, en presencia de un campo magnético perpendicular al movimiento de las cargas, aparece una fuerza magnética que los reagrupa dentro del material. Los portadores de carga se desvían y se agrupan a un lado del material conductor o semiconductor, con la formación de un campo eléctrico perpendicular al campo magnético y al propio campo eléctrico generado por la fuente de corriente. Este campo eléctrico es el denominado campo Hall y ligado a él aparece un voltaje Hall (V_{Hall}), que puede ser medido con facilidad mediante un voltímetro. Por este método se realizaron las mediciones de conductividad electrónica y se determinaron el tipo de portador de carga, su concentración y movilidad. Las mediciones se realizaron en un equipo Hall Effect Measurement System HMS-3000 a diferentes valores de corrientes ($I = 1 \text{ mA}$, 10 mA y 15 mA) y a las temperaturas de 77 K y 300 K . El campo magnético empleado fue de $B = 0,55 \text{ T}$.

II.3.13.3. Determinación del Poder Termoeléctrico o Coeficiente Seebeck

El poder termoeléctrico o Coeficiente Seebeck (S) es una de las propiedades de transporte que presentan los materiales^[142]. Este efecto se basa en la medida de la diferencia de voltaje generada en la muestra en respuesta a un gradiente de temperatura (ver figura II.2).

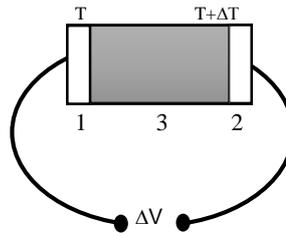


Figura II.2: Representación esquemática del efecto Seebeck. 1 y 2 representa a los electrodos y 3 representa a la muestra

Cuando se mide la diferencia de potencial generada por una diferencia de temperatura impuesta, podemos obtener el signo y el valor de coeficiente Seebeck (S) dado por^[71,142-145]:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{\phi_c - \phi_f}{T_c - T_f} \quad (\text{Ec. II.3})$$

donde: ΔV es la diferencia del potencial generada en la muestra; ΔT es el gradiente de temperatura; ϕ_c y ϕ_f son los potenciales eléctricos del polo caliente y del polo frío respectivamente y T_c y T_f son las temperaturas del polo caliente y del polo frío respectivamente.

Las mediciones del coeficiente Seebeck fueron realizadas en una sonda de mediciones eléctricas preparadas para tal efecto en el intervalo de temperaturas de 25 °C - 300 °C. El equipamiento consta de un horno acoplado a dos controles de temperatura (Eurotherm) y un voltímetro (Keithley) que permiten establecer el valor de las temperaturas de los focos frío y caliente, y determinar la variación del voltaje (ΔV). Para el cálculo del coeficiente Seebeck se empleó la ecuación II.3^[71,143-145].

II.3.13.4. Determinación de las propiedades térmicas de difusividad y conductividad térmica

La conductividad térmica (k) fue determinada por la técnica de la deflexión del haz (beam deflection, según el término en inglés). Este método emplea un sistema experimental con haces transversales. La muestra fue calentada mediante un láser de excitación de longitud de onda $\lambda=407$ nm, (PSU-H-LED,

modelo OEM-SD-447-3W) a una potencia de 20 mW. Este haz fue enfocado con una lente convexa de distancia focal $d_1 = 10$ cm (a un radio $\omega_e = 100$ μm) y direccionado con un espejo al centro de la muestra, mientras que un fotodiodo de cuadrante modelo PDQ80A detecta las deflexiones verticales de un láser de He, que se propaga en modo transversal. Este haz pasa rasante a la muestra y perpendicular al haz de excitación y llega al detector donde se registra la deflexión. El valor de la conductividad térmica fue calculada por extrapolación de los datos experimentales según el procedimiento descrito en detalle en la literatura especializada^[74,146].

La difusividad térmica (α) se determina por el valor de la conductividad térmica (k) entre el producto de la densidad y la capacidad calórica del material:

$$\alpha = \frac{k}{\rho * C_p} \quad (\text{Ec. II.4})$$

donde ρ es la densidad del material (2,07 g/cm³) y C_p es la capacidad calórica del grafito (0,7 J/g·K).

La densidad del material carbonoso fue determinada por la pignometría de helio en un equipo Micromeritics Accupyc II 1340 s/n 1129.

II.3.14. Medidas electroquímicas

Para la realización de las mediciones electroquímicas en prototipos de baterías de iones litio y condensadores electroquímicos fueron escogidos los materiales carbonosos, obtenidos a partir de la pirólisis directa (vía 1) de la melaza M1 (muestra CM1) y la muestra C/Nano, obtenida de la extracción por vía química del material carbonoso formado en el compuesto P/CM, de la pirólisis de la melaza M1 *previa adsorción en plantilla nanométrica* (vía 2).

II.3.14.1. Preparación de los electrodos para su evaluación en una celda recargable de iones litio

En la preparación del electrodo con el material carbonoso C/Nano se sigue el siguiente procedimiento: se pesa una masa determinada de la muestra (≈ 2 mg), se le agrega el equivalente al 10 % en peso de difluoruro de polivinilideno (PVDF), se mezclan en un mortero y se añaden unas gotas de N-metilpirrolidona, hasta lograr una dispersión homogénea y la disolución completa del PVDF. La

dispersión se deposita sobre una lámina circular de cobre (99,9 % de pureza) de 9 mm de diámetro y 0,01 mm de espesor. Se seca a 120 °C durante 12 horas en una estufa. Una vez seco, se coloca la lámina de cobre sobre una plancha de calentamiento, se presiona y se calienta entre 100 - 120 °C durante 20 o 30 minutos.

II.3.14.2. Preparación de los electrodos para la evaluación como condensadores electroquímicos

Los electrodos se prepararon mezclando los materiales carbonosos CM1 y C/Nano en las proporciones siguientes: 85 % en peso del material carbonoso, 10 % en peso de politetrafluoretileno (PTFE) y 5 % de negro de humo. La mezcla es presionada a 5 MPa en una malla de acero inoxidable y se sumerge en una disolución 1 mol/L de H₂SO₄ durante 48 horas.

II.3.14.3. Construcción de la celda electroquímica de litio

Para evaluar la capacidad específica de los iones litio del material carbonoso es necesario ensamblar una celda electroquímica. La celda fue preparada con el electrodo del material C/Nano como cátodo y una lámina de litio metálico como ánodo. Como electrolito fue empleada una sal de litio (1 mol/L LiPF₆) disuelta en carbonato de etileno (EC) y carbonato de dietileno (DEC). Se intercala entre los electrodos una película separadora microporosa (Celgard 2400) humedecida con el electrolito. El montaje de las celdas se realizó bajo atmósfera controlada en una caja seca (BRAUM LabMaster 100) en atmósfera de argón. Se utilizaron celdas de tres electrodos, donde el electrodo de referencia y el contraelectrodo están constituidos por el litio metálico y el electrodo de trabajo es el material carbonoso (ver figura II.3).



Figura II.3: (a) Fotografía del prototipo de celda electroquímica ensamblada y (b) disposición de los electrodos en la celda

II.3.14.4. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó con ayuda de diferentes técnicas que dan información de importantes parámetros electroquímicos como la capacidad específica gravimétrica, la eficiencia coulombica y voltaje de inserción. Estas técnicas se nombran: Voltametría cíclica (CV) y Cronopotenciometría (CP). Estos experimentos electroquímicos se llevaron a cabo con un potenciostato marca Bio-Logic SAS, modelo VMP3, provisto del software EC-Lab® controlado desde un ordenador (se controla el proceso de ciclados con un programa computacional propio) (ver figura II.5).

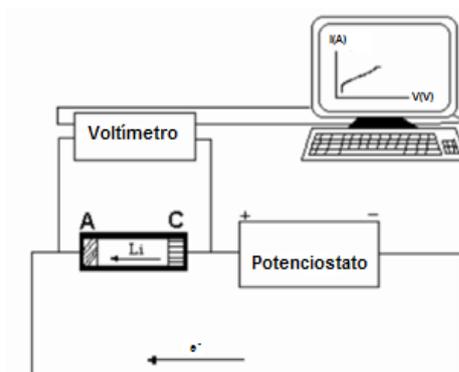


Figura II.4: Esquema representativo del circuito construido para realizar las mediciones electroquímicas. Se representa el proceso de carga (desinserción) donde A es el ánodo (litio metálico) y C el cátodo (C/Nano)

II.3.14.4.1. Evaluación del CMI y el C/Nano como electrodos para condensadores electroquímicos

La voltametría cíclica (VC) de los materiales carbonosos CM1 y C/Nano se realizó a diferentes velocidades de barrido de 0,5 a 100 mV/s entre 0 y 0,85 V, en una celda de tres electrodos. Para el CM1 se utiliza al electrodo de platino como contraelectrodo y el electrodo de Calomel Saturado (SCE, por sus siglas en inglés) como referencia y como el electrolito se emplea la solución 1 mol/L de H_2SO_4 ^[64]. La muestra C/Nano fue evaluada empleando como electrodo de referencia al electrodo de Ag/AgCl y un electrodo de carbón activado, de mayor tamaño como contraelectrodo. Se utilizaron dos tipos de electrolitos: solución de 1 mol/L de Na_2SO_4 y solución 1 mol/L de H_2SO_4 .

II.3.14.4.2. Voltametría cíclica (CV) para la evaluación del C/Nano como electrodo en baterías de iones litio

Esta técnica consiste en la aplicación de un barrido de voltaje a la celda electroquímica. Se aplica un voltaje externo a la celda desde un valor inicial (E_i) hasta un valor final (E_f), seguido de un barrido inverso hasta llegar a un voltaje final (E_i) a una velocidad constante (mV/s) y en ambos sentidos se mide la corriente que circula en función de la diferencia de potencial aplicada. Con esta técnica se obtienen curvas I/E (corriente/voltaje) denominadas voltagramas cíclicos, que brindan información sobre la existencia de procesos de oxidación-reducción en el intervalo de voltaje estudiado. Los experimentos fueron realizados a una velocidad de barrido de voltaje de 0,1 mV/s, en una ventana electroquímica de 0 - 3 V. Se utilizó el esquema del circuito representado en la figura II.5.

II.3.14.4.3. Cronopotenciometría (CP) para la evaluación del C/Nano como electrodo en baterías de iones litio

La cronopotenciometría es una de las formas de estudiar el comportamiento electroquímico de los materiales de electrodos y se basa en la medida del voltaje operativo de la celda en función del tiempo, cuando se aplica una corriente constante, durante varios ciclos (carga/descarga). Las curvas obtenidas representan la variación del voltaje de la celda con respecto a la cantidad de litio insertado o desinsertado en el cátodo. Con esta técnica se obtiene información cualitativa y cuantitativa sobre el proceso de inserción/desinserción electroquímica de los iones litio en el material carbonoso, como la capacidad específica de inserción, la forma de la curva y la presencia de histéresis, voltaje operativo o medio, moles de litios insertados y desinsertados (composición) durante varios ciclos de carga/descarga, el mecanismo de inserción, etc. Para evaluar la capacidad específica del material carbonoso es necesario primero realizar la descarga de la celda (inserción de iones litio en el material carbonoso) y luego realizar la carga (desinserción de los iones litio del material carbonoso). Además se realizaron experimentos continuos de carga y descarga (ciclados) a diferentes velocidades de ciclados entre 40 - 180 mA/g, en una ventana de voltaje de 3 - 0 V.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo se divide en tres bloques. En el primer bloque son expuestos y discutidos los resultados de la caracterización de los precursores naturales evaluados como fuente de carbono (melaza de caña) y como plantilla nanométrica (paligorskita de Pontezuela). En un segundo bloque se presentan y discuten los hallazgos del estudio sistemático realizado para establecer los mejores parámetros de síntesis, lo cual incluye el análisis comparativo de los compósitos carbonosos S/CS, S/CM, P/CM y el material carbonoso C/Nano (obtenido vía *pirólisis en plantilla nanométrica*), en cuanto a características químicas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Finalmente, en un tercer bloque se muestran los resultados de las propiedades térmicas y electroquímicas de los materiales carbonosos objeto de este trabajo: el carbón CM1 (obtenido vía *pirólisis directa*) y el carbón C/Nano.

III.1. Caracterización físico-química de los precursores

III.1.1. Caracterización de la fracción $<2\mu\text{m}$ de la paligorskita de Pontezuela ($\text{Pal}<2\mu\text{m}$)

El yacimiento de Pontezuela, provincia de Camagüey, tiene elevados contenidos de la arcilla paligorskita^[131,132]. La paligorskita tiene una estructura en forma de túneles y canales nanométricos y una elevada área superficial, muy similar a la sepiolita Pan Gel, por lo que se ha considerado potencialmente útil para adsorber distintos tipos de especies polares^[130,147-149]. Podría funcionar como plantilla nanométrica para la formación de materiales carbonosos con los parámetros eléctricos y texturales requeridos en ánodos para las LIB y los condensadores electroquímicos. Hasta la fecha, no se ha reportado trabajos en los cuales se utilice a la paligorskita como plantilla nanométrica para la formación de materiales carbonosos, por lo que constituye una novedad del presente trabajo.

Para la evaluación de la paligorskita como plantilla nanoreactora, se realizó un proceso de beneficio que consistió en la molienda, tamizado y la separación de la fracción granulométrica de la paligorskita menor de $2\mu\text{m}$ (epígrafe II.1.2). La determinación de la composición química de la fracción beneficiada ($\text{Pal}<2\mu\text{m}$) está afectada por la presencia de fases minoritarias o impurezas, como se pudo comprobar del análisis de fase realizado por DRX. Esto dificulta la obtención de datos que permitan

ajustar la composición química en una fórmula general de manera exacta. No obstante, a partir de los resultados del análisis químico realizado por Absorción Atómica, se determinó que la composición química de los elementos presentes en la fracción Pal<2μm, expresada en forma de óxidos, es: SiO₂ (52,66 %); MgO (12,75 %); Al₂O₃ (11,82 %); Fe₂O₃ (7,09 %); K₂O (0,80 %); Na₂O (0,27 %); CaO (0,19 %). La pérdida por ignición es de 14,41 %. Del análisis comparativo de la composición de la paligorskita reportada en la literatura^[150]: SiO₂ (55,03 %); Al₂O₃ (10,24 %); Fe₂O₃ (3,53 %); MgO (10,49 %); K₂O (0,47 %) con respecto a la Pal<2μm, se evidencia que el contenido de SiO₂ en la fracción beneficiada disminuye y los contenidos de MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O y CaO son superiores. Este resultado confirma que existen otras fases minoritarias que aportan tales elementos.

Las fases minerales presentes en la arcilla sin beneficiar (Pal) y la Pal<2μm se muestran en la figura III.1. Como se puede observar en ambos difractogramas (ver figura III.1a y 1b), como fase predominante se encuentra la paligorskita, cuya reflexión más intensa aparece en 8,50° (2θ), con una distancia interplanar (d) de 1,04 nm de su espacio basal (110). Además, se observan las señales menos intensas a 13,80° (d=0,64 nm); 16,50° (d=0,54 nm); 20,01° (d=0,45 nm) y 35,40° (d=0,37 nm), en total concordancia con el reporte de la paligorskita ortorrómbica (grupo espacial *Pbmn*) [(Mg,Al)₅(Si,Al)₈O₂₀(OH)₂].4H₂O.4H₂O (PDF 82-1873)^[136,139,147,151]. Fueron identificadas fases minoritarias como la montmorillonita (PDF 13-0135), el cuarzo SiO₂ (PDF 46-1045), la clinoclorita (Mg₅Al)(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈ (PDF 24-0506) y material amorfo (sílice amorfa) inferido por la elevación discreta del fondo del difractograma en el intervalo angular de 15° - 50° (2θ). La arcilla montmorillonita es detectable por su máximo más intenso a 5,96° (2θ) (d=1,564 nm), además de otras señales en 19,66° (d=0,446 nm) y 34,78° (d=0,256 nm) que se solapan con las de la paligorskita y el cuarzo. Las señales más intensas del cuarzo se observan en 26,8° (d=0,335 nm) y 21,02° (d=0,424 nm) y las de la clinoclorita se aprecian en 12,44° (d=0,698 nm); 18,67° (d=0,471 nm) y 25,04° (d=3,56 nm)^[136,139].

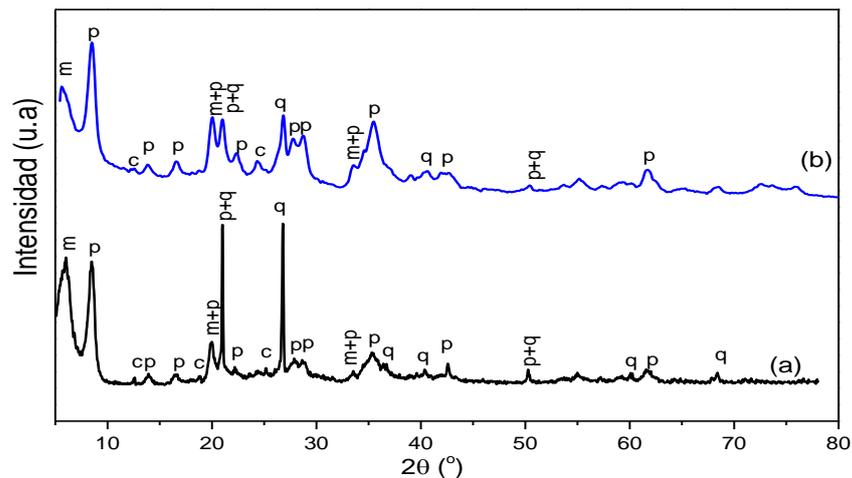


Figura III.1: Difractogramas de (a) la paligorskita sin beneficiar (Pal) y (b) la fracción $Pal < 2\mu m$. Se señalan los máximos de difracción de las fases con letras: paligorskita ortorrómbica (p), montmorillonita (m), clinoclorita (c) y cuarzo (q)

En el difractograma de la $Pal < 2\mu m$ (ver figura III.1b) se aprecia que las fases minoritarias que acompañan a la fracción de la paligorskita no fueron eliminadas durante el proceso de beneficio realizado. En este difractograma predomina la fase de cuarzo entre las fases minoritarias identificadas como impurezas. Por otro lado, no se observan las difracciones características de fases asociadas al hierro, por lo que podría estar en forma de fases amorfas (oxihidróxido de hierro(III), ferrihidrita, y otros) y formando parte de la composición de la paligorskita y de las fases arcillosas minoritarias, que pueden contener hierro por sustitución del catión Al^{3+} , muy usual en las arcillas^[131,132,139,147].

Durante la obtención del material carbonoso, mediante pirólisis a temperaturas elevadas ($>700\text{ }^{\circ}C$), la matriz inorgánica experimenta un proceso de deshidratación, descrito para otras arcillas^[108,110,113]. Es por ello necesario estudiar los cambios estructurales que experimenta la paligorskita ($Pal < 2\mu m$), al ser tratada a diferentes temperaturas. Cuando se calienta la fracción $Pal < 2\mu m$ hasta $300\text{ }^{\circ}C$ durante 2h (muestra $Pal < 2\mu m-300$), en el difractograma se continúan observando las difracciones características de la paligorskita ortorrómbica (ver figura III.2a). Se produce el ensanchamiento y la disminución de la intensidad de los máximos de difracción, debido a su parcial deshidratación, que no compromete su estabilidad estructural. Este tratamiento térmico hasta $300\text{ }^{\circ}C$ provoca la pérdida del agua de humedad y del agua zeolítica intercalada en los túneles y canales de su estructura^[139,147].

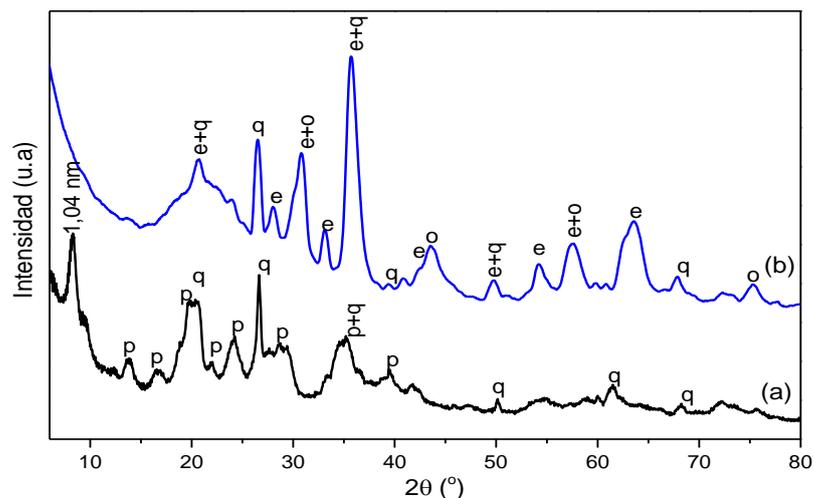


Figura III.2: Difractogramas de las muestras Pal<2μm-300 (a) y Pal<2μm-900 (b). Se indican con letras las fases predominantes: paligorskita (p), cuarzo (q), (Mg,Fe)SiO₃ (e) y Mg(Al,Fe)₂O₄ (o)

Luego de calcar la muestra Pal<2μm a 900 °C durante 2h (Pal<2μm-900) ocurre la deshidratación completa de la arcilla y de las impurezas. En el difractograma de la Pal<2μm-900 (ver figura III.2b) no se observa el máximo de difracción de los planos (110) de la paligorskita en $2\theta=8,50^\circ$, lo que indica un cambio estructural con el colapso de los túneles y canales. Además del cuarzo, se pueden identificar otras fases que se forman de la descomposición térmica. Las nuevas fases identificadas corresponden a la enstatita férrica (Mg,Fe)SiO₃ (PDF 26-876) y al óxido mixto de aluminio hierro y magnesio, Mg(Al,Fe)₂O₄ (PDF 21-540)^[139]. Este resultado permite establecer que la temperatura de 900 °C es prohibida para realizar la pirólisis de la fuente de carbón adsorbida en esta arcilla cuando se utilice como plantilla nanométrica.

Los resultados del análisis de FTIR (ver figura A2.1 de los anexos), tanto de la fracción de la paligorskita (Pal<2μm) como de las muestras resultantes del tratamiento térmico Pal<2μm-300 y Pal<2μm-900, se comparan en la tabla III.1. En la región del espectro entre 3700 - 3100 cm⁻¹ de la Pal<2μm, están presentes las bandas de vibración de tensión características de los tres tipos de agua que sustentan la estructura de la paligorskita. El agua estructural se caracteriza por una banda media, en forma de hombro, sobre los 3619 cm⁻¹ (νAl₂-OH y νAl-Fe-OH). Las dos bandas que caracterizan las vibraciones de tensión del agua de coordinación aparecen en 3580 cm⁻¹ (νAl-Fe-OH) y sobre los

3550 cm^{-1} ($\nu\text{Al-Mg-OH}$ y $\nu\text{Mg-Fe-OH}$), típica para arcillas que incluyen hierro en su composición^[100,129,147,152]. El agua zeolítica aparece como una banda ancha sobre los 3413 cm^{-1} . El agua de humedad se identifica por una banda ancha, en forma de hombro, centrada en 3268 cm^{-1} . En la región media del espectro aparece un doblete sobre los 1658 cm^{-1} , asignado a las bandas de vibración de deformación ($\delta\text{OH-M}$) del agua de humedad y el agua zeolítica. En la región entre 1200 cm^{-1} y 700 cm^{-1} aparecen las bandas de vibración de tensión y de deformación de los enlaces Si-O de la hoja tetraédrica de la arcilla, así como de los enlaces M-O y M-OH donde M es Mg, Fe y Al. En esta zona se destaca la banda a 1195 cm^{-1} típica del enlace $\nu^s\text{Si-O-Si}$, solo observable en la arcilla de tipo paligorskita, y sobre los 860 cm^{-1} un hombro típico del enlace $\delta\text{Al-Fe-OH}$. La presencia de esta última banda, y la ausencia de otra a continuación, sobre los 910 cm^{-1} , indican que la paligorskita es rica en hierro^[100,123,124,129,139,152]. La banda de vibración de tensión asociada al cuarzo libre ($\nu\text{Si-O}$) es visible en 798 cm^{-1} ^[153,154]. La zona de 700 a 400 cm^{-1} no tiene valor identificativo porque en ella coexisten las bandas de vibración de los enlaces Si-O-M-O-Si y las de las fases inorgánicas que acompañan la arcilla como impurezas previamente identificadas por DRX.

Tabla III.1: Bandas de vibración de los enlaces característicos de la paligorskita

Asignación de las bandas	Posición de la banda/características: Intensa (I), Media (M), Débil (D), Ancha (A), Hombro (H)			Referencias
	Pal<2 μm	Pal<2 μm -300	Pal<2 μm -900	
$\nu\text{Al}_2\text{-OH}$ y $\nu\text{Al-Fe-OH}$ (agua estructural)	3619 cm^{-1}/H	3619 cm^{-1}/H	-	[139,152,155]
$\nu\text{Al-Fe-OH}$ (agua de coordinación)	3580 cm^{-1}/H	3586 cm^{-1}/M	-	[129,152,155]
$\nu\text{Al-Mg-OH}$ y $\nu\text{Mg-Fe-OH}$ (agua de coordinación)	3550 cm^{-1}/I	3552 cm^{-1}/M	-	[129,147,152]
$\nu\text{OH-M}$ (agua zeolítica)	3413 cm^{-1}/A	3412 cm^{-1}/A	-	[129,147,152]
$\nu\text{H}_2\text{O}$ (agua de humedad adsorbida)	3268 cm^{-1}/H	3262 cm^{-1}/H	3380 cm^{-1}/A	[100,129]
$\delta\text{OH-M}$ (agua zeolítica)	1658 cm^{-1}/I	1658 cm^{-1}/I	-	[129,147,152]
$\delta\text{H}_2\text{O}$ (agua de humedad adsorbida)	1634 cm^{-1}/H	1628 cm^{-1}/H	1628 cm^{-1}/D	[123,152]
$\nu^s\text{Si-O-Si}$	1195 cm^{-1}/I	1200 cm^{-1}/H	1230 cm^{-1}/H	[129,147,152]
$\nu\text{M-O}$ y $\nu^{\text{as}}\text{Si-O-Si}$	1121 cm^{-1}/H	1120 cm^{-1}/H	-	[152]
$\nu^s\text{Si-O}$ (cuarzo libre)	1088 cm^{-1}/H	1088 cm^{-1}/H	-	[123,155]
Al-Mg-OH y Al-Fe-OH	1030 cm^{-1}/I	1032 cm^{-1}/I	-	[152]
$\nu^s\text{Si-O}$	980 cm^{-1}/I	980 cm^{-1}/I	950 cm^{-1}/M	[129,152]
$\delta\text{Al-Fe-OH}$	860 cm^{-1}/H	862 cm^{-1}/H	-	[147,155]
$\delta\text{Al-Mg-OH}$	830 cm^{-1}/M	790 cm^{-1}/M	-	[147,155]
$\nu\text{Si-O}$ (cuarzo libre)	798 cm^{-1}/D	798 cm^{-1}/D	798 cm^{-1}/D	[147,152]

En la muestra Pal<2μm-300, las modificaciones más importantes se limitan a una ligera disminución de la intensidad de las bandas de vibración de tensión y de deformación correspondientes al agua de coordinación, zeolítica y de humedad entre 3590 cm⁻¹ a 3100 cm⁻¹. Es importante indicar que a esta temperatura no se afecta la vibración de tensión asignada al agua estructural (νAl₂-OH y νAl-Fe-OH) a 3619 cm⁻¹. En la región media del espectro se mantiene el doblete sobre los 1650 cm⁻¹, con la presencia de las bandas de vibración de deformación (δOH-M) del agua de humedad y el agua zeolítica. Otro cambio importante en relación a la fracción no tratada térmicamente es la atenuación de la intensidad de la banda ubicada sobre los 1195 cm⁻¹ (ν^sSi-O-Si), lo que indica una disminución de la cristalinidad de la arcilla^[152,155] en total correspondencia con los resultados de DRX.

En el espectro FTIR de la muestra Pal<2μm-900, no se observan las bandas de vibración correspondientes al agua estructural, de coordinación y zeolítica. Solo aparece una banda de vibración de tensión ancha centrada en 3380 cm⁻¹, típica del agua adsorbida en la superficie de los silicatos y las especies inorgánicas formadas después del tratamiento térmico. En 1628 cm⁻¹ aparece solamente una banda de poca intensidad asignada a la vibración de deformación (δOH-M) del agua de humedad. Desaparece la banda a 1195 cm⁻¹ asignada al enlace ν^sSi-O-Si y en su lugar aparece un hombro a los 1230 cm⁻¹. Se intensifican las bandas entre 1200 cm⁻¹ y 700 cm⁻¹, asignadas a diferentes silicatos como la enstatita y el cuarzo libre. Estos resultados permiten corroborar la modificación estructural que sufre la arcilla a 900 °C, con la pérdida del agua de constitución, de coordinación y zeolítica que sostienen su estructura formada por túneles y canales^[139].

En la figura III.3 se muestran los resultados del estudio termogravimétrico (curva TG) y del Análisis Térmico Diferencial (curva ATD) entre 30 °C y 1000 °C en atmósfera de aire de la Pal<2μm. En la curva ATD se observan dos efectos endotérmicos entre 30 °C y 190 °C asociados a una pérdida de masa de 12,4 %, debido a la evolución del agua de humedad y el agua zeolítica^[134,139,147]. Entre 190 °C y 325 °C se observa un tercer efecto endotérmico centrado en 216 °C con una pérdida de masa del

2,3 %, debido a la primera etapa de evolución del agua de coordinación^[134,139,147]. Luego entre 325 °C y 800 °C ocurre una pérdida de masa del 4,2 % asociado a efectos endotérmicos continuos, debido a la segunda etapa de pérdida del agua de coordinación y al agua estructural en forma de grupos hidroxilos (OH), que no pueden resolverse en la curva de ATD^[134,139,147]. Por encima de 800 °C se observa un ligero efecto endotérmico sin pérdida de masa, debido a la transformación estructural que sufre la arcilla deshidratada en la nueva fase enstatita. La pérdida de masa total fue de 19 %, valor similar a los reportados (≈ 20 %) para la arcilla paligorskita^[134,139,147].

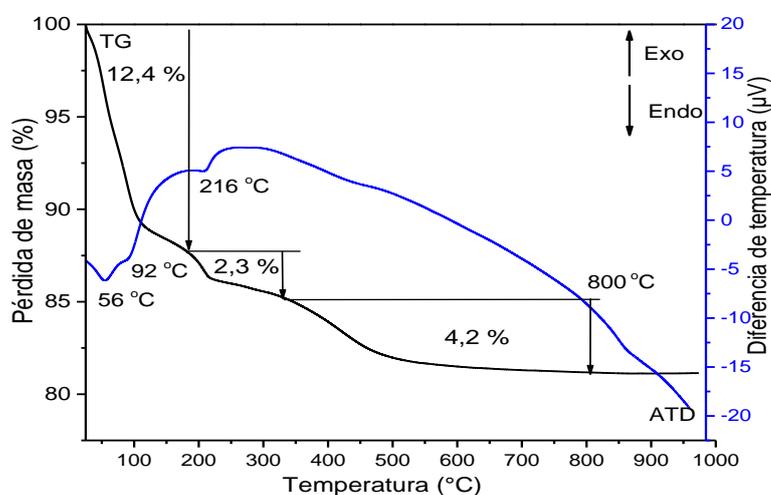


Figura III.3: Curvas de TG y ATD de la muestra Pal<2μm.

La porosidad y la superficie activa desempeñan un papel importante en los procesos de sorción de las arcillas^[124,131,132] determinando su empleo como matriz nanométrica para la preparación de otros materiales^[111,147,156]. Por lo que se realizó el análisis de adsorción/desorción con N₂ de la Pal<2μm desgasificada a 150 °C (Pal<2μm-150) y a 300 °C (Pal<2μm-300) (ver figura III.4). La isoterma de adsorción de la muestra Pal<2μm-150 (ver figura III.4a) tiene la forma típica de las isotermas de los materiales poco porosos^[140,141]. Sin embargo, la forma de la isoterma de la muestra Pal<2μm-300 (ver figura III.4b) es típica de los materiales donde predominan mesoporos. En este caso, se observa la formación de un lazo de histéresis en la curva de desorción característico de procesos de condensación capilar en materiales mesoporos. El lazo de histéresis es del tipo H3, distintivo del predominio de

partículas en forma de placas paralelas que dan lugar a mesoporos con forma de rendija^[141], lo que es típico de las arcillas.

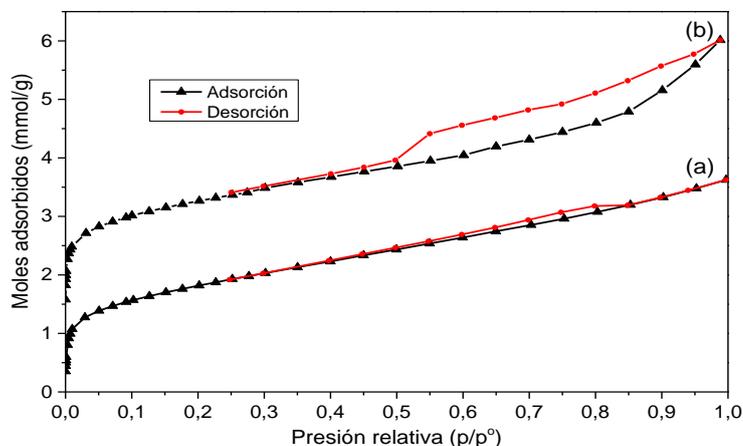


Figura III.4: Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K de la (a) Pal<2µm-150 y (b) Pal<2µm-300

En la tabla III.2 se presentan los valores del área superficial BET y del volumen de poros para las muestras Pal<2µm-150 y Pal<2µm-300 obtenidos mediante la aplicación de los métodos BET, BJH y DR. Se incluye además la porosidad expresada de manera porcentual con respecto al volumen total de poros. De acuerdo a los valores reportados en la tabla III.2, el tratamiento térmico de la Pal<2µm provoca la creación de poros de todas las dimensiones.

Tabla III.2: Área superficial específica BET y volumen de poros de la fracción menor de 2µm de la paligorskita desgasificada a 150 °C (Pal<2µm-150) y 300 °C (Pal<2µm-300)

Muestra	Área superficial (m ² /g)	V _{micro} (DR) (cm ³ /g)	V _{meso} (BJH) (cm ³ /g)	V _t (cm ³ /g)	Micro (%)	Meso (%)	d _{meso} (BJH) (nm)
Pal<2µm-150	158	0,063	0,052	0,117	53,8	44,4	3,8
Pal<2µm-300	267	0,099	0,150	0,208	47,6	72,1	4,3

Leyenda: S_{BET} área superficial determinada por el método de BET; V_{micro} (DR): Volumen de microporos determinados por el método de DR; V_{meso} (BJH): Volumen de mesoporos determinados por el método de BJH; V_t: Volumen total de poros; Micro (%) y Meso (%): Porcentaje de volumen de micro y mesoporos; d_{meso} (BJH): Diámetro de los poros determinado por el método de BJH.

En la Pal<2µm-300 se produce un incremento en los volúmenes de micro y mesoporos, calculados a partir de los métodos DR y BJH, en comparación con la Pal<2µm-150. La relación V_{meso}/V_{micro} se incrementa 0,82 a 1,5 y el diámetro promedio de los mesoporos de 3,8 a 4,3 nm, cuando la fracción Pal<2µm es desgasificada a 300 °C, debido al incremento de los mesoporos. La curva de distribución de poros en la fracción Pal<2µm-150 (ver figura III.5) muestra un predominio de los microporos en

un intervalo de 1 nm y 2 nm, mientras que la curva de la fracción Pal<2μm-300 indica el predominio de mesoporos entre 3 nm y 5 nm. La distribución de mesoporos obtenida luego del tratamiento térmico a 300 °C es muy conveniente para el uso de esta arcilla como plantilla nanométrica, que resulta uno de los propósitos de este trabajo^[139].

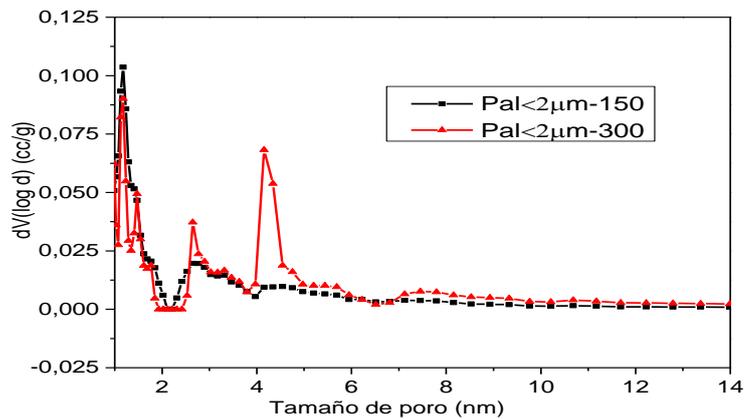


Figura III.5: Distribución del tamaño de los poros de las muestras Pal<2μm-150 y Pal<2μm-300

El estudio morfológico y del tamaño de las fibras de la Pal<2μm fue realizado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la micrografía TEM se observa una morfología en forma de nanofibras (ver figura III.6), las cuales están agrupadas y orientadas en diferentes direcciones. El tamaño promedio de los agregados fibrosos oscila entre 10 - 20 nm de diámetro y 300 - 600 nm de longitud, los cuales fueron determinadas en imágenes donde se observaron poco agregadas y aisladas.

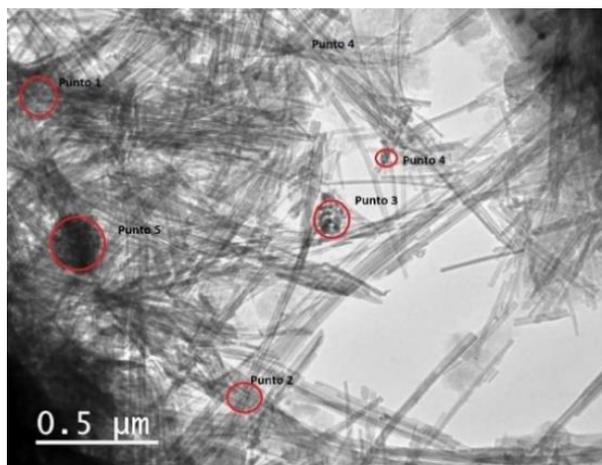


Figura III.6: Micrografía TEM de la fracción de la paligorskita (Pal<2μm). Los círculos indican las zonas donde se realizó el análisis de EDX.

Se aprecian, en menor proporción, agregados de partículas de morfología semiesférica (señalados con los círculos 3 y 4), que pertenecen a la fase de cuarzo detectada por DRX. Estos dos tipos de partículas (fibras y semiesferas) fueron analizados con una sonda de EDX, que permite explorar cualitativamente la composición multielemental sobre las mismas (ver tabla III.3). Este estudio mostró la presencia de Si, Mg, Al, Fe, en las fibras y para las partículas semiesféricas se detectó Si y oxígeno como elementos predominantes.

Tabla III.3: Valores promedio de la composición semicuantitativa por EDX de las regiones indicadas con los puntos 2 y 3 de la figura III.6, determinados por EDX

Muestra	Elementos (%)				
	O	Mg	Al	Si	Fe
Punto 2	52,9	6,4	3,7	27,6	9,4
S*	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Punto 3	56,3	2,1	1,2	38,5	1,9
S*	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1

Leyenda: S* Desviación estándar

Conclusiones parciales

Se estudió la composición, estructura, morfología, propiedades térmicas y texturales de la fracción arcillosa ($P_{al} < 2\mu\text{m}$) del yacimiento cubano de Pontezuela con el objetivo de emplearla como plantilla para la obtención de nano-materiales carbonosos conductores. La composición química de la fracción menor de $2\mu\text{m}$ unido a la caracterización estructural reveló que se corresponde con el de una mezcla de silicatos de aluminio-magnesio hidratados, de naturaleza arcillosa, donde la paligorskita ortorrómbica constituye la fase mayoritaria y entre las minoritarias predomina el cuarzo.

Los resultados texturales indicaron una morfología nanofibrosa y área superficial BET de $158\text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial se incrementa a $267\text{ m}^2/\text{g}$ por desarrollo de la mesoporosidad cuando la fracción arcillosa es tratada a $300\text{ }^\circ\text{C}$. El estudio realizado permitió establecer que la temperatura óptima del tratamiento térmico para activar la paligorskita, previo a la adsorción de la fuente de carbono, es de $300\text{ }^\circ\text{C}$ ya que por debajo de este valor no predominan los mesoporos y por encima, se producen cambios composicionales y estructurales irreversibles en la arcilla.¹

¹ Estos resultados fueron publicados por los autores en:

III.1.2. Caracterización de la melaza de la caña de azúcar como fuente de carbono

El contenido de azúcares totales, en forma de sacarosa y otros carbohidratos, en las melazas empleadas representa más del 70 % de su masa, según datos suministrados por los centrales azucareros (ver tabla II.2). Es por ello que se evaluó su utilidad en la obtención de materiales carbonosos desordenados para electrodos en dispositivos electroquímicos^[64]. Se prepararon materiales carbonosos por polimerización a 200 °C de las melazas procedentes de dos centrales azucareros cubanos (muestras MP1 y MP2) y su pirólisis directa a 800 °C (muestras CM1 y CM2). Estas cuatro muestras fueron caracterizadas y se establecieron comparaciones entre ellas (ver tabla III.4) en cuanto al contenido de carbono y la conductividad electrónica. En la tabla III.4 se incluye, para su comparación, el carbón obtenido de la pirólisis directa de la sacarosa, en las mismas condiciones experimentales. El contenido de oxígeno fue determinado por diferencia. El hecho de no encontrar discrepancias en la composición elemental de las melazas polimerizadas (MP1 y MP2), ni entre los materiales carbonosos obtenidos de la pirólisis de éstas, condujo a escoger la melaza M1 para sintetizar los compósitos S/CM y P/CM.

Tabla III.4: Valores promedio de la composición elemental de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) y la conductividad electrónica (σ) a 30 °C de las muestras de melaza de caña polimerizadas (MP1 y MP2) así como de los materiales carbonosos (CM1 y CM2)

Muestra	Análisis elemental (%)					σ (S/cm)
	C	H	N	S	O	
MP1	48,40	4,17	0,84	2,21	44,40	-
S*	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	
MP2	46,40	5,56	1,18	2,70	44,17	-
S*	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
CM1	60,57	1,36	0,95	1,86	35,24	$3,6 \cdot 10^{-2}$
S*	0,01	0,06	0,02	0,05	0,05	0,2
CM2	58,56	1,76	1,03	2,2	36,43	$4,5 \cdot 10^{-2}$
S*	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,2
Carbón (Sacarosa)	65,60	4,40	-	-	30,00	-

Leyenda: S* Desviación estándar

El valor del porcentaje de carbono que se obtiene (≈ 60 %,) después de la pirólisis de las melazas M1 y M2 es solo 5 % menor al obtenido mediante la pirólisis directa de la sacarosa reactivo (65 %). Este

Danguillecourt, E. et al. (2016): La paligorskita de Pontezuela como nanoreactor para obtener materiales carbonáceos tipo grafeno/arcilla. Revista *CENIC Ciencias Químicas*; **47**: 56-63 p.

resultado le confiere relevancia a la melaza como fuente de carbono, ya que combina un buen rendimiento con su menor costo (200 veces menor que la sacarosa) y menor impacto ambiental que las principales materias primas empleadas en la obtención de materiales carbonosos para dispositivos electroquímicos^[110,111,113,137]. El contenido de oxígeno calculado para la muestra CM1 y CM2 fue de 35 - 36 %, respectivamente, lo que indica que durante la pirólisis directa de la melaza no se eliminan los grupos funcionales oxigenados y quedan anclados en el material carbonoso. Este hecho explica el bajo valor de la conductividad electrónica del material carbonoso, medido a temperatura ambiente ($3,6 \cdot 10^{-2}$ - $4,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm), donde un mayor porcentaje de grupos funcionales oxigenado implica una menor proporción Csp^2/Csp^3 . La presencia de N y S y el elevado contenido de cenizas (~10 % en peso) se debe a sales inorgánicas presentes como impurezas en la melaza^[64]. La presencia de sales inorgánicas y la solubilidad de las mismas es verificado mediante el estudio semicuantitativo por EDX (ver tabla III.5) realizado a la muestra CM1, después de someterla a repetidos lavados con agua.

Tabla III.5: Valores promedio de la composición semicuantitativa por EDX de la muestra CM1 antes y después del lavado

Muestra	Elementos (%)							
	O	Na	Mg	Si	Cl	K	S	Ca
CM1	27,60	0,41	0,82	0,31	1,54	3,82	1,15	1,29
S*	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06
CM1 (lavada)	11,52	-	1,04	0,43	0,41	-	1,63	3,88
S*	0,02	-	0,01	0,01	0,01	-	0,01	0,01

Leyenda: S* Desviación estándar

En la muestra CM1 sin lavar se detectó un elevado contenido de potasio (3,8 %), calcio (~1,3 %), cloruros (1,55 %) y azufre (1,14 %) y una disminución significativa del contenido de K, Cl y Na en la muestra lavada. Esto significa que estos tres elementos están formando cloruros metálicos, de naturaleza muy soluble como el KCl y el NaCl. El contenido de Ca, Mg y S aumentó después del lavado, lo que indica que estos elementos se encuentran en forma de sales insolubles como pueden ser sulfatos metálicos^[64]. En la figura III.7 se presenta el gráfico EDX de la muestra CM1 antes y después de los lavados con agua destilada.

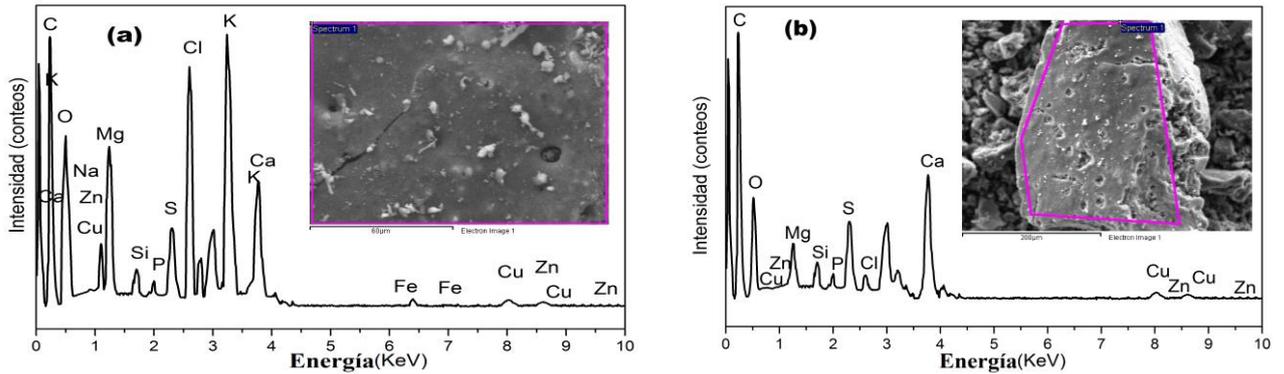


Figura III.7: Micrografías SEM y grafico de EDX del material carbonoso CM1 antes (a) y después (b) del lavado

En los difractogramas de las muestras obtenidas de la polimerización de la melaza M1 a 200 °C (muestra MP1) y la pirólisis directa a 800 °C (muestra CM1) se evidencian las transformaciones que ocurren durante estos tratamientos. Cuando la melaza M1 es tratada a 200 °C, el producto formado (MP1) es amorfo (ver figura III.8a) y luego de su tratamiento a 800 °C se observa una discreta elevación del fondo en la zona de 15 a 30° (2θ) (ver figura III.8b), lo cual obedece a la formación del material carbonoso desordenado. En ambos difractogramas se observan las principales señales que corresponden al KCl (PDF 41-1476), al CaSO₄ (PDF 30-0279) y al CaS (PDF 8-0464). Después del lavado de la muestra CM1 no se identifican los máximos de difracción correspondientes al KCl y se mantienen los de CaSO₄ (ver figura III.8c).

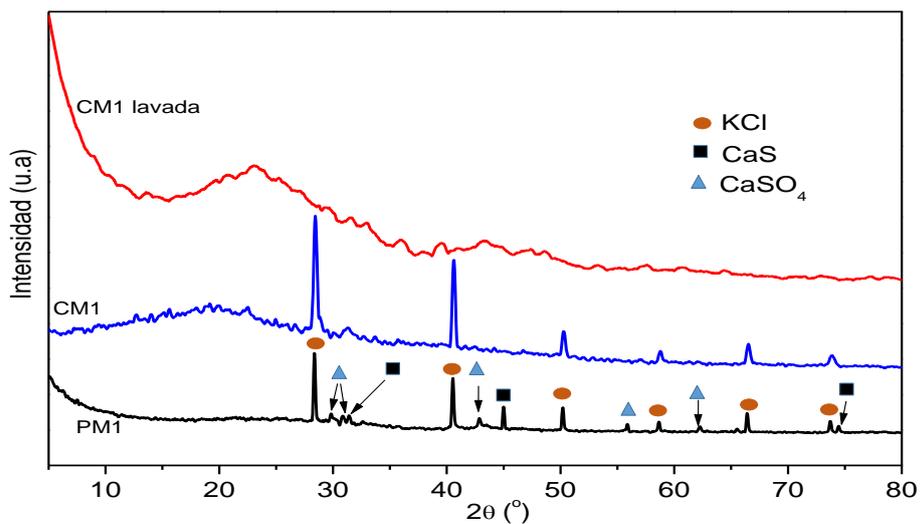


Figura III.8: Difractogramas de las muestras (a) MP1, (b) CM1 y (c) CM1 después de lavada con agua destilada

El análisis por XPS (ver tabla III.6 y figura A3.1 de los anexos) muestra que el calcio contenido en el material carbonoso CM1 se encuentra en forma de CaO y CaSO₄. La deconvolución del espectro de alta resolución de S2p indica que el azufre detectado se encuentra fundamentalmente en forma de sulfato, aunque también está presente en menor magnitud la señal asignable al sulfuro. El espectro de alta resolución de C1s deconvolucionado revela 4 especies carbonosas donde predomina una señal (73 %) ubicada a 284,4 eV asignable a carbonos sp² aromáticos y alifáticos (CI), acompañada de señales a 285,6 eV; 287,8 eV y 289,5 eV características de simple enlace -C-OR asociado a grupos hidroxilos (CII), doble enlace -C=O en grupos carbonílicos (CIII) y enlace -COOR en grupos carboxílicos (CIV), respectivamente^[28,64,157]. Las especies oxigenadas corresponden a 34 % de quinonas y carbonilos (OI) y un 65 % de ácidos carboxílicos, aldehídos, éteres, ésteres, fenoles y anhídridos (OII y OIII)^[17,28,64,86,100,102,106].

Tabla III.6: Energía de enlace de las señales XPS de C1s, O1s, Ca2p y S2p del CM1

CM1	Contribución de los picos						
	C1s				O1s		
	CI	CII	CIII	CIV	OI	OII	OIII
Energía de enlace (eV)	284,4	285,6	287,8	289,5	531,2	532,1	534,0
CM1	Contribución de los picos						
	Ca2p		S2p				
	Ca2p _{1/2}	Ca2p _{3/2}	S2p _{1/2} SO ₄ ²⁻	S2p _{3/2} SO ₄ ²⁻	S2p _{1/2} S ²⁻	S2p _{3/2} S ²⁻	
Energía de enlace (eV)	347,3	350,9	170,0	168,9	164,6	163,5	

El análisis por XPS complementa todos los hallazgos anteriores sobre la presencia de sales inorgánicas insolubles como impurezas y grupos funcionales oxigenados en la superficie del material carbonoso CM1, específicamente en forma de ácidos carboxílicos, aldehídos y agua^[28,64,100].

Los resultados obtenidos por FTIR para las muestras MP1 y CM1 se comparan en la tabla III.7. Para la muestra MP1 (ver figura A4.1 de los anexos) se observan cuatro bandas de poca intensidad entre 1000 cm⁻¹ y 700 cm⁻¹ asignadas a las vibraciones de tensión simétricas y antisimétricas de los anillos furanosos y piranosos que componen los polisacáridos^[109,137,153,154]. Estas bandas no se observan en la muestra CM1, pero si aparece una nueva banda ancha en 1597 cm⁻¹, debido a las vibraciones de tensión del doble enlace C=C, típica de estructuras formadas por anillos condensados con dobles

enlaces^[47,83,86]. Esta banda es ancha por lo que debe estar contribuyendo la banda δOH^- del agua presente en el material carbonoso.

En la región entre 1000 cm^{-1} a 1225 cm^{-1} se observan las bandas de vibración de tensión de los enlaces C-O, C-N, y C-OH de la cadena carbonada en los espectros de las dos muestras MP1 y CM1^[47,83]. Fue identificada una banda intensa a 1380 cm^{-1} asignada a $\nu^s\text{COO}^-$, con un hombro sobre 1430 cm^{-1} debido a la vibración de deformación del enlace O-H del ácido carboxílico^[83,100]. Por la complejidad de esta zona se hizo difícil identificar la banda ν_3^{as} del ión sulfato sobre 1140 cm^{-1} .

Tabla III.7: Bandas de vibración de los enlaces característicos de las muestras MP1 y CM1

Asignación de las bandas	Posición de la banda/características: Intensa (I), Media (M), Débil (D), Ancha (A)		Referencias
	MP1	CM1	
M-O y M-SO ₄ - de sales inorgánicas	700 - 400/ D	700 - 400/D	[153,154]
ν^s Anillo Piranoso	791/ D	-	[109]
ν^s Anillo Furanoso	820/ D		[109,137]
ν^{as} Anillo Piranoso	890/ D	-	[109,137]
ν^s Anillo Furanoso	929/ D	-	[109,137]
ν C-O, C-N y C-OH	1000 - 1225/M	1073 - 1251/M	[47,83]
$\delta\text{C-OH}$ y $\nu^{\text{as}}\text{COO}$ del ácido carboxílico	1336 - 1450/I	1322 - 1437/I	[83]
δOH^- y $\nu\text{C}=\text{C}$ esqueleto aromático	1610/M	1597/M	[47,83,86]
$\nu^{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ de ácido carboxílico, aldehído, cetona y éter	1740/I	1744/I	[100]
$\nu\text{C-OH}$ de ácidos carboxílicos, resonancia de aldehídos y C-H	3000 - 2900/ D	3000 - 28500/ D	[100]
νOH del agua en diferentes entornos	3600 - 3100/A	3600 - 3100/A	[83]

Una banda intensa a 1740 cm^{-1} correspondiente al modo de vibración de tensión asimétrico de los grupos carbonilos del ácido carboxílico ($\nu^{\text{as}}\text{COO}^-$), aldehído, cetona y éter, indican la presencia de grupos oxigenados en la superficie tanto de la MP1 como la CM1^[100]. Lo anterior queda confirmado por la observación de varias bandas en la región de 3000 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace O-H de los ácidos carboxílicos. Esta zona es compleja porque en ella vibran los grupos aldehídos (resonancia), los grupos CH, CH₂ y CH₃, así como los polienos conjugados =CH₂. No se pudieron discriminar las vibraciones correspondientes a grupos nitrogenados o sulfurados, que por su menor proporción relativa en las muestras quedan enmascaradas en los espectros. Entre 3600 cm^{-1} y 3100 cm^{-1} se observan las vibraciones de tensión características de los grupos hidroxilos $\nu(\text{OH})$ del agua en diferentes entornos y sobre los 1600 cm^{-1} , aparece la banda de

vibración de deformación ($\delta\text{OH-M}$) del agua de humedad, para las dos muestras MP1 y CM1^[83]. Entre 700 cm^{-1} a 400 cm^{-1} se observan algunas bandas de tensión y deformación de poca intensidad que corresponden a los enlaces de las sales inorgánicas presentes como impurezas en la melaza (fundamentalmente sulfatos)^[153,154].

En la figura III.9 se muestran los resultados del estudio termogravimétrico de la melaza de caña M1 entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ y $1000\text{ }^\circ\text{C}$, en atmósfera de argón. La curva TG revela varias etapas de pérdida de masa asociadas a máximos en la curva DTG (derivada de la masa). Entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ y $150\text{ }^\circ\text{C}$ (con máximo en la curva DTG a $118\text{ }^\circ\text{C}$) ocurren dos etapas continuas de pérdidas de masa (18 % en total), debido a la evolución del agua de humedad^[64,93,137]. Luego entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ y $220\text{ }^\circ\text{C}$ (con máximo en la curva DTG a $207\text{ }^\circ\text{C}$) se producen otra pérdida de masa, que representan un 28 %, asociada a la polimerización de los polisacáridos que componen la melaza (formación del caramelo), con la liberación de agua, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, CO_2 y O_2 ^[64,93].

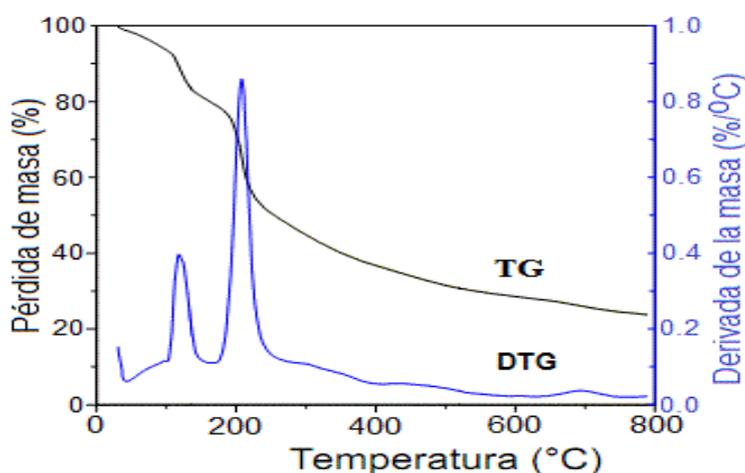


Figura III.9: Curvas de TG-DTG de la melaza de caña M1 en atmósfera inerte

A partir de los $220\text{ }^\circ\text{C}$ y hasta los $700\text{ }^\circ\text{C}$ se produce una pérdida continua del 34 % asociada a la descomposición térmica gradual de los productos de la polimerización de la melaza y su transformación progresiva en el material carbonoso, con la liberación de CO y CO_2 ^[64,109,157]. Entre los 700 y $800\text{ }^\circ\text{C}$ se produce una pérdida del aproximadamente un 3%, debido a la descomposición de las sales como los carbonatos. La pérdida de masa total fue del 83 %, donde el 18 % corresponde al agua y el 65 % a la materia orgánica.

La masa total del residuo inorgánico, en forma de sales es de un 17 %. Estos resultados se corresponden con los valores determinados del análisis elemental CHNS^[64].

En la tabla III.8 se presentan los parámetros texturales del material carbonoso CM1, obtenidos a partir de la isoterma de adsorción de N₂^[64]. La pirólisis directa de la melaza produce un material carbonoso poco poroso. El área superficial BET es extremadamente baja (8 m²/g), así como el volumen de micro y mesoporos. Estas características texturales no son favorables para su aplicación como ánodo en batería de iones litio. Sin embargo, la presencia de una alta concentración de grupos funcionales oxigenados resulta interesante para su evaluación como electrodo para condensador electroquímico, lo que será expuesto más adelante.

Tabla III.8: Parámetros texturales del material carbonoso CM1

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro(DR)} (N ₂) (cm ³ /g)	V _{micro (DR)} (CO ₂) (cm ³ /g)	V _{meso (BJH)} (cm ³ /g)	V _{micro (DFT)} (cm ³ /g)
CM1	8	0,02	0,01	0,16	0,00	0,04

Cuando se realiza la isoterma de adsorción de CO₂ a 0 °C, el valor del volumen de los microporos (0,16 cm³/g), es superior al volumen de los microporos por adsorción de N₂ (0,01 cm³/g), debido a que a elevada temperatura y baja presión absoluta las moléculas de CO₂ pueden acceder más fácilmente a los ultramicroporos. Esto indica que el material carbonoso CM1 adsorbe moléculas pequeñas^[64] lo que podría ser muy útil para su uso como electrodo en condensadores electroquímicos. La morfología de las partículas del material carbonoso CM1 fue analizada por SEM (ver figura III.10). La muestra CM1 está formada por partículas carbonosas heterogéneas de gran tamaño (~10 μm) fuertemente agregadas^[118].

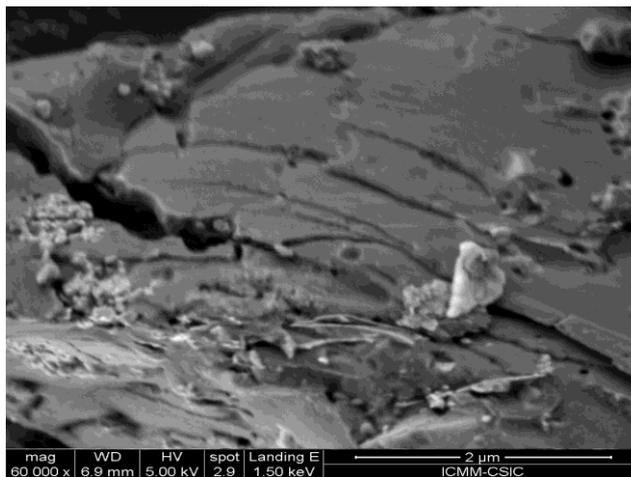


Figura III.10: Micrografías SEM de la muestra de CM1

Conclusiones parciales

El contenido de carbono (60 %) de las dos melazas evaluadas, es comparable al de la sacarosa reactivo (65 %) empleada como referencia. Este resultado evidencia la competitividad de la melaza como fuente de carbono pues su rendimiento es similar al de una fuente 200 veces más cara. La pirólisis directa de la melaza a 800 °C produce un material carbonoso desordenado, constituido por partículas micrométricas heterogéneas fuertemente agregadas, poco conductor electrónico (10^{-2} S/cm), poco poroso (8 m²/g) y oxidado (30 % de oxígeno). Las principales impurezas las melazas presentes, de naturaleza inorgánica, son el KCl y el CaSO₄.

III.2. Parámetros de síntesis de los compósitos carbonosos

III.2.1. Síntesis de los compósitos de referencia Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS) y Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CS)

Los compósitos Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS) y Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CS) se sintetizaron como materiales de referencia según el procedimiento descrito en el epígrafe II.2.2.1 y II.2.2.2. Para determinar la influencia de la temperatura y el tiempo de pirólisis, así como el % de oxígeno en el gas inerte, fue escogida la conductividad electrónica como variable de control por su relación directa con el grado de grafitización y el contenido de grupos funcionales oxigenados. Para evaluar la mejor relación másica arcilla/melaza, la que da lugar al mayor valor de conductividad electrónica, se seleccionó también el contenido de carbono.

En la figura III.11a se muestra la variación de la conductividad electrónica con el aumento de la temperatura para el compuesto S/CS, obtenido de la pirólisis de la sacarosa adsorbida en la sepiolita Pan Gel durante 1 hora, en atmósfera inerte con un contenido de 0,06 % de oxígeno, a 700 °C y 800 °C. Cuando la muestra carbonosa es sintetizada a 700 °C (S/CS-700), el valor de la conductividad electrónica se manifiesta desde temperaturas de -110 °C ($5,27 \cdot 10^{-5}$ S/cm) y a temperatura de 30 °C tiene un valor de $4,04 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Este comportamiento se debe a que a 700 °C aún quedan restos de melaza polimerizada sin carbonizar, lo que fue determinado por FTIR. Para el compuesto obtenido a 800 °C (S/CS-800), el proceso de conducción electrónica se manifiesta desde los -150 °C (0,54 S/cm), con un incremento en la conductividad en función de la temperatura hasta 30 °C (1,34 S/cm), lo cual es típico de materiales con propiedades semiconductoras. El hecho de que la conductividad del compuesto S/CS-800 sea mayor, se debe a que en la medida que aumenta la temperatura de pirólisis se incrementa el grado de grafitización del material carbonoso con evolución de los grupos funcionales oxigenados.

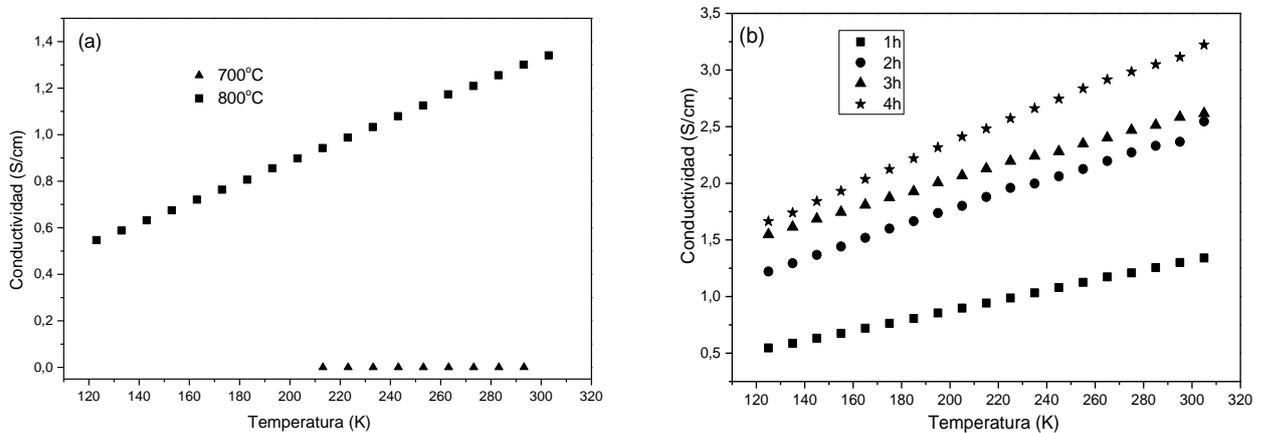


Figura III.11: Variación de la conductividad electrónica en función de la temperatura de pirólisis para el compuesto Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS): (a) Pirólisis a 700 °C (S/CS-700) y 800 °C (S/CS-800) durante 1 hora y (b) pirólisis a 800 °C durante 1 - 4 horas

Al aumentar el tiempo de pirólisis de 1h hasta 4h (ver figura III.11b), se produce un discreto incremento (en el mismo orden) de la conductividad electrónica del compuesto S/CS-800 °C, debido que se facilita el proceso de percolación del material conductor dentro de la arcilla y se incrementa el tiempo de grafitización. El valor más alto de la conductividad electrónica a 30 °C (3,2 S/cm, ver tabla

III.9) fue medido en el compósito S/CS sintetizado a 800 °C durante 4 horas y con 0,01 % de oxígeno. Este resultado es superior en un orden a los valores reportados para este mismo sistema por otros autores^[14,108,109,114], lo que responde al control de la atmósfera durante la pirólisis. En la tabla III.9 se aprecia que la disminución del contenido de oxígeno en el gas de 0,5 a 0,01%, provoca un aumento de la conductividad en 3 órdenes, siendo crítica la disminución de 0,06 a 0,01 %, donde el cambio de la conductividad es más brusca (2 órdenes). Cuando se emplean gases inertes de alta pureza, la concentración de oxígeno nunca alcanza el 0,01 % en la cámara de pirólisis. Esto se logra únicamente aplicando el sistema de control de la atmósfera expuesto en el epígrafe II.2.1.

Para el compósito S/CM (ver tabla III.9), cuando la relación másica sepiolita/melaza se encuentra en el intervalo de 1:4 a 1:9, los valores de la conductividad electrónica son superiores a 1 S/cm, siendo máxima para la relación 1:9 (4,8 S/cm). Con el incremento de la relación másica por encima de 1:9, la conductividad electrónica disminuye. Por otra parte, de los resultados del análisis elemental (CHNS) se observa que en la medida en que se incrementa la relación másica arcilla/melaza, del mismo modo aumenta el contenido de carbono en el compósito S/CM debido a la mayor cantidad de melaza adsorbida en la arcilla. Estos resultados indican que a proporciones mayores a 1:9, el material carbonoso se forma preferentemente en los macroporos de la arcilla, lo que provoca la disminución del efecto de confinamiento nanométrico de la misma. Esto se evidencia cuando se compara con el valor medido (10^{-2} S/cm) para los materiales carbonosos obtenidos mediante la pirólisis directa de la melaza (CM1). Estos resultados refuerzan la necesidad de emplear las arcillas micro y mesoporosas como plantillas durante la síntesis de materiales carbonosos a partir de la melaza.

La composición química elemental del compósito S/CM obtenido con una relación másica de 1:9 revela un contenido de carbono de ≈ 30 %, valor que coincide con los reportados por otros autores para el sistema sepiolita/sacarosa^[14,137]. Sin embargo, en este caso prevalece un fuerte efecto del control de la atmósfera en un valor superior de conductividad electrónica^[5,117,137]. Por todo lo anterior se puede concluir que las mejores condiciones de síntesis para obtener los compósitos arcilla/carbón

de melaza son: relación másica arcilla/melaza de 1:9, tiempo de pirólisis de 4h, temperatura de 800 °C y contenido de oxígeno en el gas inerte de 0,01 %.

Tabla III.9: Relación entre los parámetros de síntesis y las variables de control durante la síntesis de los compósitos S/CS y S/CM: Conductividad electrónica (σ) a 30 °C y % de carbono

Muestras	Parámetros de síntesis estudiados				Variables de control	
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Contenido de Oxígeno (%)	Relación másica arcilla/melaza (%)	σ (S/cm)	(% C)
Compósito S/CS	700	1	0,06	1:3	$4 \cdot 10^{-4}$	-
	800	1	0,06	1:3	$4,0 \cdot 10^{-2}$	-
	800	1	0,01	1:3	1,4	-
	800	2	0,01	1:3	2,5	-
	800	3	0,01	1:3	2,6	-
	800	4	0,01	1:3	3,2	29,5
	800	4	0,2	1:3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-
	800	4	0,5	1:3	$1,6 \cdot 10^{-3}$	-
Compósito S/CM	800	4	0,01	1:2	$1,63 \cdot 10^{-6}$	5,1
	800	4	0,01	1:3	$1,43 \cdot 10^{-1}$	11,8
	800	4	0,01	1:4	1,0	16,5
	800	4	0,01	1:9	4,8	30,5
	800	4	0,01	1:12	$2,5 \cdot 10^{-1}$	35,2

La transformación que experimenta la sacarosa y la melaza adsorbidas en la sepiolita bajo las condiciones de pirólisis establecidas, se pone de manifiesto en el estudio de DRX, FTIR y análisis térmico. En la figura III.12 son comparados los difractogramas de la sepiolita Pan Gel (Sep<2 μ m), los compósitos carbonosos S/CS y S/CM, así como sus precursores Sepiolita/Sacarosa-Polimerizada (S/SP) y Sepiolita/Melaza-Polimerizada (S/MP). En la figura III.12a se observan los máximos de las difracciones características de la sepiolita (PDF 13-595). La difracción de mayor intensidad aparece en 7,44° (2 θ), correspondiente a los planos (110) del espacio basal, con una distancia interplanar de 1,19 nm. Cuando se comparan el difractograma DRX del compósito S/SP (ver figura III.12b) con el de la sepiolita Pan Gel, se observa un ligero desplazamiento del máximo de difracción más intenso hacia ángulos menores (7,35°) lo que corresponde a un incremento en la distancia interplanar de los planos (110) de 1,19 nm a 1,21 nm. Esto se debe a la formación del producto de la polimerización de la sacarosa en el interior de los túneles de la sepiolita Pan Gel. Este efecto ha sido observado cuando se emplean otras arcillas^[107-109,115,122].

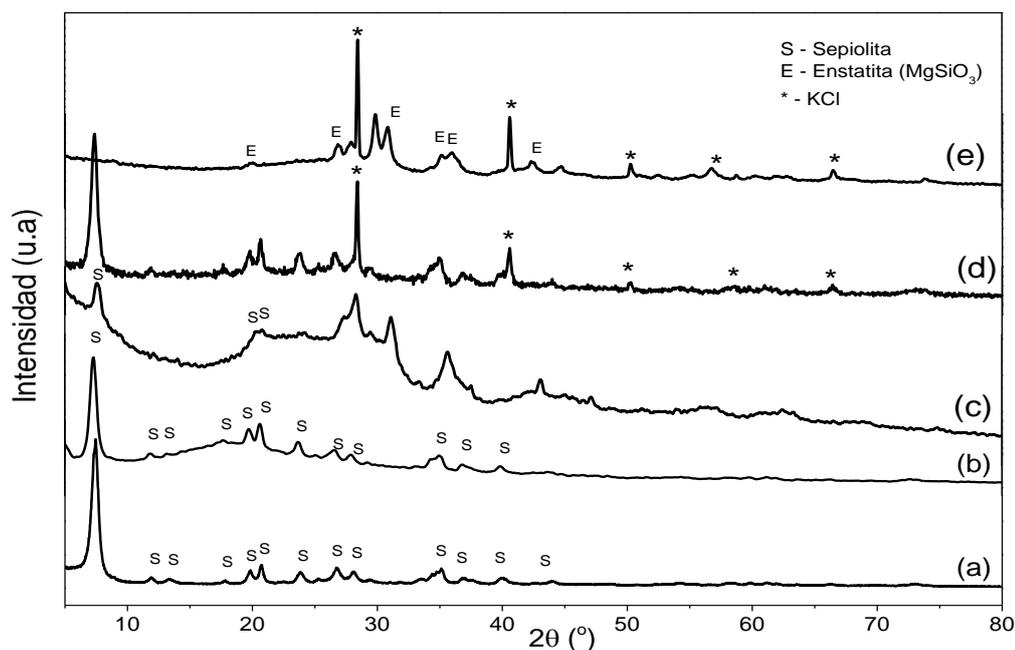


Figura III.12: Difractograma de la (a) sepiolita Pan Gel (Sep<2 μ m), de los compósitos (b) S/SP, (c) S/CS, (d) S/MP y (e) S/CM

Un resultado similar se produce en el precursor S/MP (ver figura III.12d), donde el incremento es solo de 1,19 nm hasta 1,20 nm. Esto se explica por la heterogeneidad de la melaza en relación a la sacarosa pura, donde se puede encontrar no solo sacarosa sino carbohidratos más complejos, moléculas de mayor tamaño e incluso compuestos inorgánicos. Por lo que es de esperar que la mayor cantidad de melaza se adsorbe en los canales (mesoporos) y no en los túneles (microporos). En los difractogramas de los precursores S/SP y S/MP se pone de manifiesto un aumento en la intensidad del fondo en el intervalo angular entre 15 - 30° (2 θ), asociado a la formación del material amorfo entre las fibras de la arcilla^[138]. Además, en el compósito S/MP se observan los máximos de difracción correspondientes al KCl que precipita durante la polimerización de la melaza. Esta impureza se mantiene luego de la pirólisis del compósito S/MP a 800 °C^[118].

Cuando la temperatura aumenta hasta 800 °C, los planos hk0 de la arcilla en el compósito S/CS (ver figura III.12c) disminuyen su intensidad. Sin embargo, la señal 110 no llega a desaparecer, lo que corrobora la hipótesis^[118] de que la presencia del material carbonoso en los túneles de la sepiolita Pan Gel evita que ocurra el colapso estructural observado cuando la arcilla pura se calienta de 800 - 900

°C^[109,137]. Este hecho, que se asemeja al efecto “pilar”^[10], de igual forma se ha observado durante la pirólisis de la sacarosa dentro de la montmorillonita^[113]. Sin embargo, se produce un efecto diferente en el compuesto S/CM (ver figura III.12d), donde la sepiolita sufre un proceso de deshidratación más drástico, que afecta su estructura en forma de túneles y canales con la desaparición de la reflexión 110 y la formación de un silicato de magnesio deshidratado, enstatita MgSiO₃ (PDF 3-519). Este hecho es coherente con el poco corrimiento que se observa del plano 110 con la adsorción de la melaza. Por haberse introducido menor cantidad de carbohidratos en estos espacios, hay una menor formación de material carbonoso en ellos y por tanto no se manifiesta el efecto de “pilar” observado cuando la fuente de carbono es la sacarosa.

Un análisis comparativo de los espectros de FTIR (ver figura A5.1 de los anexos) de la sepiolita Pan Gel (Sep<2μm), los precursores S/SP y S/MP y sus respectivos compósitos S/CS y S/CM, es expuesto en la tabla III.10. Se inserta lo observado en el espectro FTIR de la sacarosa polimerizada a 200 °C (sacarosa-200) para enriquecer la discusión. Este análisis permite seguir la transformación de las diferentes fuentes de carbono adsorbidas en la arcilla al ser polimerizada y luego pirolizada.

Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilos unidos a los metales de la sepiolita Pan Gel aparecen en la región de 3700 - 3200 cm⁻¹ (ver tabla III.10). Además son notables las bandas correspondientes a las vibraciones de deformación del agua de coordinación, agua zeolítica y humedad adsorbida en la superficie de la arcilla de 1695 cm⁻¹ a 1617 cm⁻¹^[139,158]. Todas las vibraciones que se producen entre 1200 - 450 cm⁻¹ son características del esqueleto magnesio-silicato de la sepiolita Pan Gel^[109,118,122,124,126,147]. Se destacan las bandas correspondientes a los enlaces de v^sSi-O-Si, v^M-O y v^{as}Si-O-Si porque sufren cambios en los materiales precursores y los compósitos carbonosos.

Tabla III.10: Bandas de vibración de los enlaces característicos de la sepiolita Pan Gel y de los compósitos

Asignación de las bandas	Posición de la banda/características: Intensa (I), Media (M), Débil (D), Ancha (A), Hombro (H)							Referencias
	Sep<2μm	S/SP	S/CS(0,01%)	S/CS(0,06%)	Sacarosa-200	S/MP	S/CM	
v(Mg,Al)OH agua estructural	3689/M 3634/M	3685/M 3637/D	3675/D 3613/D	3680/I 3644/D	-	3680/D 3650/D	-	[109,122,152]
v(Al)-OH (agua de coordinación)	3570/I 3486/D	3565M 3475D	3515/D 3440/M	3570/D 3480/D	-	3573/D	-	[109,122,152]
v(Al,Mg)-OH (agua zeolítica)	3417/M	3413/I	-	-	-	-	-	[109,122,152]
vOH de humedad en diferentes entornos	3234/I	3228/M	3367 - 3205/A	3396 - 3240/A,I	3706 - 3023/I,A	3440 - 3240/A,I	3611 - 3299/A	[83]
vC=C-H y vC-H	-	3000 -2856/D	-	-	2930/I 2830/I	2930/I 2830/I	3013 - 2900/D	[109]
v ^{as} CO de ácido carboxílico, cetona, aldeído.	-	-	-	1700 - 1580/I	1716/I	-	1740 - 1725/M	[153]
δHOH agua coordinación, zeolítica o/y de humedad	1695 - 1617/I	1689 - 1614/M	1652 - 1640/D	1670 - 1620/I	1670 - 1600/I,A	1670 - 1620/M	-	[139,158]
vC=C esqueleto aromático	-	-	1 610/D	1600/M	-	1560/M	1550/M	[83]
δC-H	-	1 430/M	-	1445/M	1445 - 1450/M	1445/M	-	[109]
δC-OH y v ^s COO del ácido carboxílico	-	-	-	1380 - 1300/D	1400 - 13500/D	-	1314/M	[83]
vC-O, C-N, C-O y C-OH	-	-	-	1290 - 1000	1200 - 1000/I	-	-	[47,83]
v ^s Si-O-Si	1200/M	1200/D	1200/H	1200/H	-	-	-	[109,123]
v ^{as} Si-O-Si	1026/I 972/M	1017/I 979/M	1070/I 992/H	1072/I 980/M	-	10640/I 972/M	1074/I - 900/M	[109,123]
v ^{as} Anillo Piranoso	-	880/D	-	-	875/H	880/D	-	[109,137]
vSi-O (cuarzo libre)	798/D	-	798/D	-	798/D	770/D	-	[153,154]
vM-O y vM-OH (sales inorgánicas)	700 - 400/D	700 - 400/D	700 - 400/D	700 - 400/D	-	700 - 400/D	700 - 400/D	[147,152-154]

Leyenda: Compósito Sepiolita/Carbón de Sacarosa sintetizado a 800 °C y con un contenido de oxígeno en el gas inerte de: 0,01% S/CS(0,01%) y 0,06% S/CS(0,06%)

En el espectro FTIR del precursor S/SP, los principales cambios en las vibraciones de la sepiolita están en la disminución de las intensidades de las bandas de tensión del agua de coordinación y de humedad, así como un corrimiento a menores frecuencia de sus correspondientes bandas de deformación, las que aparecen menos intensas (ver tabla III.10). Esto se explica por el desplazamiento que sufre el agua zeolítica dentro de los túneles y canales de la arcilla una vez adsorbida y polimerizada la sacarosa, cuyos grupos OH interaccionan por puente de hidrógeno con el agua de coordinación de la arcilla^[130,147]. Contradictoriamente, la banda de tensión de los grupos OH del agua zeolítica se intensifica, esto se debe a que su frecuencia de vibración coincide con la de los grupos OH de la sacarosa polimerizada (3410 cm^{-1}). En relación a las bandas que caracterizan el esqueleto magnésico-silícico de la sepiolita de $1200 - 400\text{ cm}^{-1}$, el cambio más notable se sitúa en las bandas de $\nu^{\text{s}}\text{Si-O-Si}$, $\nu^{\text{M-O}}$ y $\nu^{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ en 1200 cm^{-1} y 1080 cm^{-1} , lo que indica que con el tratamiento térmico se deforman estos enlaces. Para este precursor S/SP aparecen 4 nuevas bandas de poca intensidad característica del material orgánico adsorbido en la arcilla: una banda débil situada en 880 cm^{-1} (vibración de tensión de los anillos piranosos que componen los polisacáridos)^[109,137], dos bandas, una entre $3000\text{ cm}^{-1} - 2856\text{ cm}^{-1}$ y otra centrada en 1430 cm^{-1} típicas de las vibraciones de tensión y de deformación de los grupos C-H aromáticos^[83,159]. No se observan bandas asociadas a grupos funcionales oxigenados.

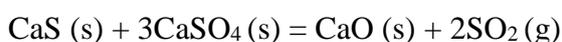
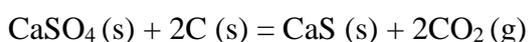
Un escenario distinto se muestra en el espectro FTIR del compuesto S/CS, donde la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión y deformación de los grupos OH (νOH y δHOH) del agua asociada en diferentes entornos es aún mayor y alcanza los enlaces de los metales con el agua de constitución. Es destacable que estas vibraciones del agua de constitución no desaparecen con la pirólisis, probablemente debido al efecto “pilar” del carbón formado en el interior de los túneles de la arcilla, en total concordancia con lo observado por DRX. No aparecen las bandas de vibración de tensión y de deformación (torsión de tijera) características de los grupos CH aromáticos y solo se aprecia una nueva banda débil, localizada sobre los 1610 cm^{-1} , la que se asigna

a vibraciones de tensión de los enlaces C=C en compuestos aromáticos condensados^[83] como confirmación de la formación del material carbonoso. Tampoco se observan las bandas asociadas a los grupos funcionales oxigenados. Al comparar estos resultados con los del compuesto S/CS sintetizado con mayor porcentaje de oxígeno (0,06 %) en el gas inerte (ver tabla III.9), queda demostrado que durante la pirólisis el contenido de oxígeno en el gas inerte es un parámetro crítico que influye sobre los niveles y tipos de grupos funcionales en la superficie del material carbonoso.

A diferencia del compuesto S/CS, donde solo aparecen las vibraciones del agua de humedad, en la muestra S/CS-0,06 están presentes las bandas a 1700 - 1570 cm⁻¹ y a 1380 - 1200 cm⁻¹, de las vibraciones de los grupos carbonilos e hidroxilos del ácido carboxílico^[83,100]. La comparación de los resultados de FTIR descritos, con los que presentan la sacarosa pura polimerizada (sacarosa-200) (ver tabla III.10), en las mismas condiciones que el compuesto S/SP, demuestra que la polimerización en los túneles de la arcilla evita que el precursor orgánico se exponga a una mayor oxidación, lo que ocurre si la síntesis se lleva a cabo directamente (sin arcilla) en la atmósfera inerte. En el espectro de la sacarosa-200 aparecen señales a 1720 cm⁻¹ y 1400 - 1350 cm⁻¹ (ausentes en S/SP) que indican la presencia de los grupos carbonilos e hidroxilos del ácido carboxílico.

Los resultados del compuesto S/CM son completamente distintos al compuesto S/CS aunque la pirólisis se haya efectuado bajo las mismas condiciones. Las bandas de la arcilla se modifican completamente ya que desaparecen aquellas que indicaban la interacción de los metales con los grupos OH del agua de constitución, coordinación y zeolítica, en su lugar aparece una banda ancha, menos intensa desde 3611 - 3299 cm⁻¹. Otra señal de cambio es la aparición de las bandas asociadas a los grupos C-H aromáticos de 3013 - 2900 cm⁻¹. En la región de 1740 - 1725 cm⁻¹ aparecen las bandas de los grupos carbonilos de diferentes especies como ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos^[83,100]. A más bajas frecuencias (1100 - 800 cm⁻¹) se afectan las bandas Si-O. Los cambios que indican una mayor deshidratación de la arcilla se relacionan con la poca cantidad de carbohidratos adsorbidos en los túneles de la misma, impidiendo el efecto de “pilar” del carbón y provocando la

destrucción de los túneles. Esto es coherente con los resultados de DRX, donde fue señalada la desaparición del plano 110. De la misma forma, los cambios que indican la oxidación del material carbonoso presente en esta muestra responden a que la mayor cantidad de carbón se ha formado en los canales de la arcilla o sea entre las fibras con lo cual están más expuesto al gas inerte usado en la síntesis. Unido a lo anterior, la oxidación observada podría estar relacionada con la presencia de sulfatos en la melaza, que son especies con marcado carácter oxidante de acuerdo a las siguientes reacciones que ocurren a partir de 750 °C^[64]:



No obstante, el pequeño contenido de sulfatos en la muestra no permite que esta reacción se extienda, lo cual se puede distinguir en el espectro FTIR porque la intensidad de la banda característica de los grupos carbonilos C=O (1740 - 1725 cm⁻¹) es similar a la banda característica de las vibraciones de tensión C=C de los carbones grafiticos (1560 cm⁻¹)^[47,83,86]. Sin embargo, la conductividad electrónica sigue siendo muy alta para este material (ver tabla III.10).

En la figura III.13 se muestran los resultados del estudio termogravimétrico de la mezcla sepiolita/sacarosa y sepiolita/melaza entre 30 °C y 800 °C en atmósfera de aire. La curva TG de la mezcla sepiolita/sacarosa (ver figura III.13a) revela una pérdida de masa de 6,2 % entre 30 °C y 180 °C (máximo a 58,8 °C en la curva DTG) asociada a la pérdida del agua de humedad y el agua zeolítica de la Sep<2µm^[137]. Entre 180 °C y 650 °C se produce una pérdida continua de masa de un 52,8 %, asociada a la deshidratación de la sepiolita, a la polimerización por condensación de las moléculas de sacarosa (formación del caramelo) y a la combustión progresiva del producto de la polimerización, en este orden^[93,104,137]. La masa total del residuo inorgánico (silicatos derivados de la arcilla) fue del 41 %.

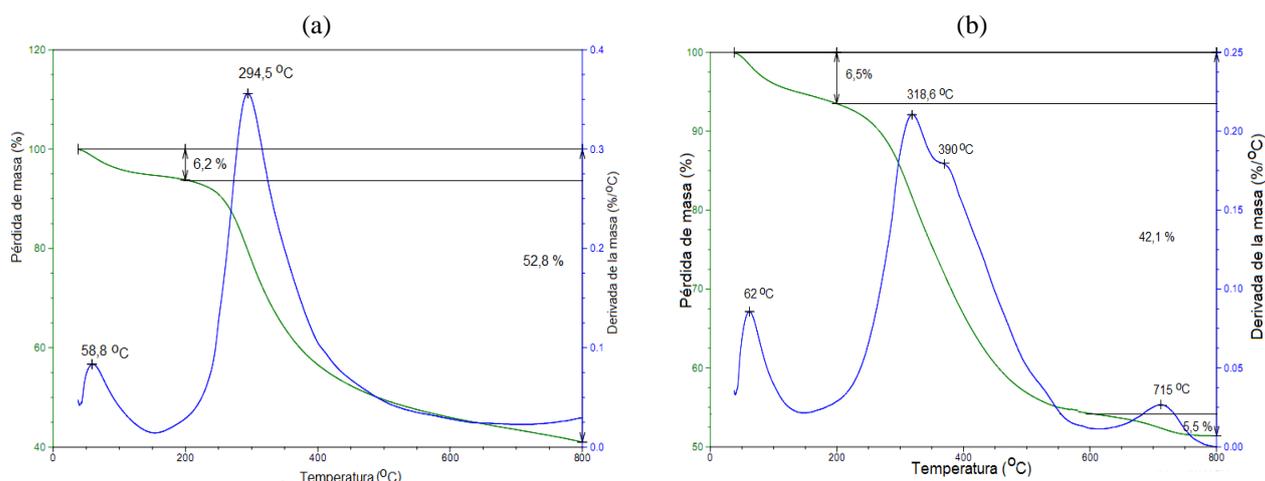


Figura III.13: Análisis termogravimétrico de las mezclas (a) Sepiolita/Sacarosa y (b) Sepiolita/Melaza en atmósfera de aire

Por otro lado, la mezcla sepiolita/melaza (ver figura III.13b) muestra un comportamiento similar, pero relacionado con la complejidad de esta fuente de carbono. En la curva TG se observa una pérdida de masa de 6,5 % entre 30 °C y 200 °C (máximo a 62 °C en la curva DTG) asociada a la pérdida del agua de humedad y el agua zeolítica^[137]. Se produce un segundo proceso de pérdida de masa de un 42,1 %, entre 150 °C y 600 °C (dos máximo a 319 °C y 390 °C en la curva DTG) debido a la deshidratación parcial de la sepiolita (agua de coordinación), a la polimerización de los polisacáridos de la melaza (formación del caramelo) y a la combustión progresiva del producto de la polimerización de la melaza, en este orden^[64,93,104,137]. Por último ocurre una pérdida de masa de un 5,5 %, entre 600 °C y 800 °C, debido a la deshidratación completa de la sepiolita con la correspondiente pérdida del agua estructural y a la reacción de descomposición de los sulfatos presentes en la melaza. La masa total del residuo inorgánico, en forma de sales fue del 45,9 %.

Las características morfológicas observadas por SEM para la Sep<2µm y los compósitos carbonosos S/CS y S/CM se muestran en la figura III.14. En esta micrografía (ver figura III.14a) se observan las nanofibras de la arcilla Sep<2µm agrupadas y orientadas en formas paralelas, en diferentes direcciones. El tamaño de las fibras oscila entre 2 - 4 µm de longitud y de 10 - 30 nm de diámetro^[110,111]. En la figura III.14b se muestran los agregados de las fibras del compósito S/CS, aparentemente mucho más pequeños que las fibras de la sepiolita Pan Gel, debido al efecto de la

deshidratación parcial que experimenta la arcilla durante la pirólisis, lo que provoca la ruptura de las fibras. Se observa además que el material carbonoso formado adopta la orientación fibrosa del mineral, lo que pone de manifiesto el papel de confinamiento nanométrico que presenta la $Sep < 2\mu m$. A esta temperatura se espera que se produzca el colapso estructural de la arcilla debido a su deshidratación. Sin embargo, la síntesis del material carbonoso S/CS en el interior de los túneles de la arcilla, permite que este actúe como “pilar” e impida el colapso de la estructura fibrosa, como ha sido comprobado anteriormente por otras técnicas (FTIR y DRX).

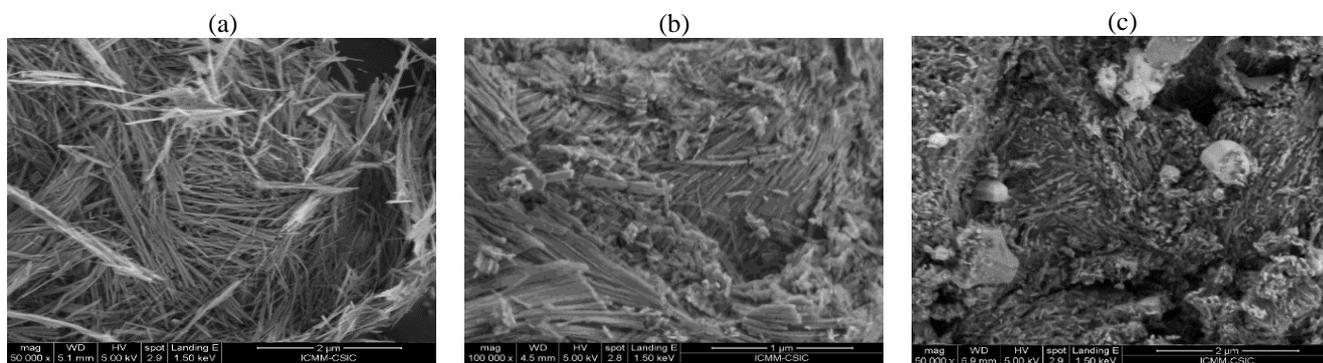


Figura III.14: Micrografías SEM de (a) la sepiolita Pan Gel ($Sep < 2\mu m$), (b) el compuesto S/CS y el compuesto S/CM.

Para el compuesto S/CM (ver figura III.14c), se observa la formación de agregados fibrosos, mucho más calcinados y más pequeños que los observados para el compuesto S/CS. Esto se debe a que en este caso el material carbonoso no actúa como “pilar” en los túneles de la arcilla y por tanto las fibras se deshidratan en mayor extensión, cuando se emplea la melaza como fuente de carbono. Esto podría determinar que el carbón formado en estas condiciones sea mucho más nanométrico en el plano basal. Además de los agregados fibrosos, se observan partículas más grandes, heterogéneas que corresponden al cloruro de potasio detectado por DRX.

Conclusiones parciales

La caracterización de los compósitos Sepiolita/Carbón de Sacarosa (S/CS) y Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CM) utilizados como referencia, permitió definir los mejores parámetros experimentales (temperatura de 800 °C, tiempo de reacción de 4h, presión parcial de oxígeno en el gas inerte de 0,01 % para la síntesis de compósitos carbonosos con elevada conductividad electrónica (entre 3 y 4

S/cm a temperatura ambiente). Cuando la sacarosa se sustituye por la melaza, a los parámetros anteriores se le suma la relación másica arcilla/melaza que debe controlarse en 1:9 para que la conductividad alcance valores de 4,8 S/cm a temperatura ambiente².

Fue demostrada la utilidad de la melaza como sustituto de la sacarosa en la preparación de compósitos arcilla/carbón con excelentes propiedades conductoras. El contenido de carbono, para el compósito Sepiolita/Carbón de Melaza (S/CM) sintetizado con la relación másica de 1:9 fue del 30,5 %, valor muy similar al obtenido cuando se emplea la sacarosa (29,5 %) como fuente de carbono (compósito S/CS).

Cuando se emplea la melaza, el carbón se forma fundamentalmente en los canales de la arcilla, por lo que las fibras sufren una drástica deshidratación con una mayor ruptura de las fibras, formándose partículas más pequeñas. La polimerización y pirólisis del precursor orgánico fuera de los parámetros establecidos en este trabajo conlleva a un aumento del contenido de grupos funcionales oxigenados en el material carbonoso final.

III.2.2. Síntesis del compósito Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM) y del material Carbonoso (C/Nano)

La preparación del compósito Paligorskita/Carbón-Melaza (P/CM) se realizó utilizando la melaza como fuente de carbono y la paligorskita ($Pal < 2\mu\text{m}$), previamente beneficiada y activada a 300 °C como plantilla nanoreactora. El empleo de la arcilla paligorskita, de procedencia nacional, como plantilla nanométrica en la obtención de materiales carbonosos desordenados conductores para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica, resulta un aspecto novedoso en este trabajo. Una vez concluido el proceso de pirólisis, el compósito P/CM fue sometido a un tratamiento ácido (epígrafe II.2.2.4) para la eliminación de los restos de la arcilla y la obtención del material carbonoso (C/Nano).

² Danguillecourt, E., et al. (2012): *High conducting sepiolite-graphenelike carbon nanocomposite from sugar residual as carbon source*. Advances in Applied Ceramics, **111**(8): p. 508-511.

Los valores correspondientes al análisis químico elemental por CHNS y la composición semicuantitativa por EDX, tanto del compuesto P/CM, como del material carbonoso C/Nano, se muestran en la tabla III.11. El contenido de carbono ($\approx 40\%$) en el compuesto P/CM es 10 % mayor que el obtenido para la referencia S/CM, a pesar de que ambos compósitos se formaron a partir de la misma fuente de carbono y el mismo método de síntesis (ver tabla III.9). Este incremento en el contenido de carbono del compuesto P/CM está asociado a la mayor adsorción de melaza que manifiesta la Pal $<2\mu\text{m}$ cuando es activada térmicamente a 300 °C, respecto a la sepiolita Pan Gel. La muestra C/Nano posee un contenido de carbono igual al 83,3 %. El contenido de nitrógeno y azufre están en correspondencia con la composición de estos elementos en la melaza de partida. El análisis semicuantitativo por EDX de la muestra C/Nano da como resultado una composición 12 % de oxígeno, lo que indica la presencia de grupos funcionales oxigenados en su superficie, debido a la formación de productos intermediarios durante la polimerización y pirólisis de la melaza, como fue explicado en el epígrafe III.2.1. El contenido de los elementos que quedan remanentes después del tratamiento ácido (Mg, Al y Si) se encuentran entre 0,5 y 2 %.

Tabla III.11: Valores promedio de la composición elemental (CHNS) y composición semicuantitativa por EDX del compuesto P/CM y el carbón C/Nano

Muestra	Análisis elemental (%)				EDX (%)								
	C	H	N	S	O	Na	Mg	Al	Si	Fe	Ca	K	Cl
P/CM	39,20	0,67	0,51	0,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S*	0,01	0,01	0,05	0,01									
C/Nano	83,30	1,63	0,86	1,54	12,33	0,11	1,23	0,51	1,61	0,31	0,61	0,21	0,20
S*	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Leyenda: S* Desviación estándar

La caracterización estructural de los compósitos P/MP y P/CM, así como del material carbonoso C/Nano fue realizada por DRX. Cuando se compara el difractograma de los compósitos obtenidos con el de la paligorskita ortorrómbica (Pal $<2\mu\text{m}$) (PDF 82-1873) (ver figura III.15a) se pueden observar las transformaciones que se producen durante la polimerización y pirólisis de la mezcla paligorskita/melaza hasta la formación del material carbonoso C/Nano. En el caso del compuesto P/MP (ver figura III.15b) se puede inferir una menor incorporación del polímero (caramelo) al espacio interlaminar de la paligorskita, debido a un desplazamiento de los planos (hk0) de solo 0,06 nm. La

reflexión más intensa de la Pal<2 μ m ubicada en 8,50° (2 θ), correspondiente al plano (110) con una distancia interplanar de 1,04 nm, se desplaza a menores ángulos, incrementando la distancia interplanar hasta 1,1 nm, efecto similar al observado cuando se emplea la sepiolita Pan Gel como plantilla nanométrica^[107-109,115,139]. De igual forma se observan los máximos de difracción característicos del KCl (PDF 41-1476), precipitado durante la polimerización de la melaza^[64,118].

Después de someter al compuesto P/MP a la pirólisis a 800 °C, en atmósfera inerte controlada (0,01 % de oxígeno), se obtiene el compuesto P/CM. En el difractograma del P/CM (ver figura III.15c) se observa que los máximos de difracción asociados a la arcilla disminuyen en intensidad o desaparecen, con la correspondiente deshidratación de la arcilla y su transformación en el silicato tipo enstatita (Mg,Fe)SiO₃ (PDF 26-876). También aparecen los máximos de difracción del KCl.

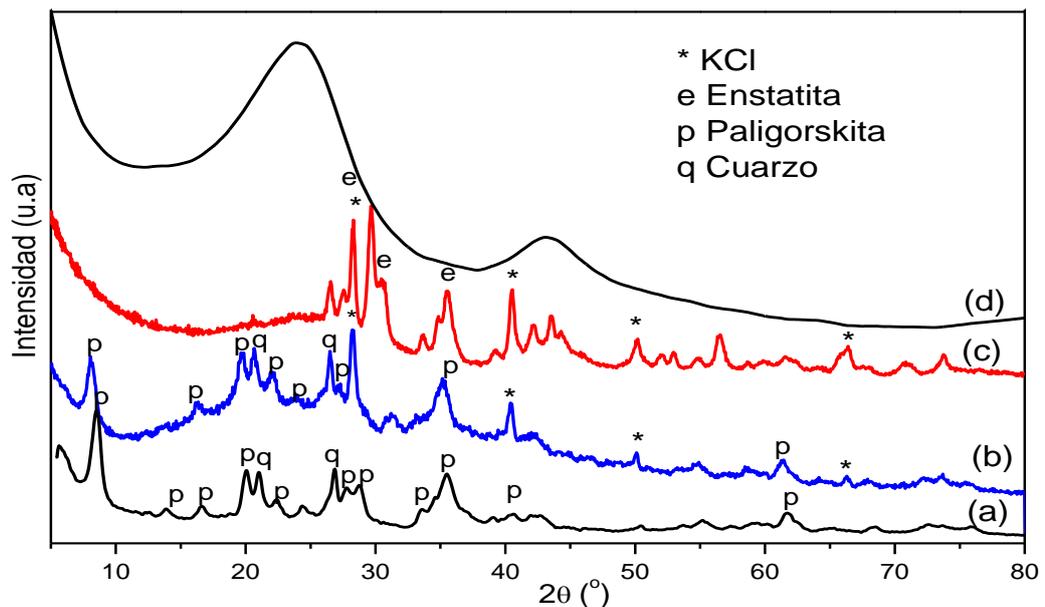


Figura III.15: Difractogramas de a) Pal<2 μ m, b) Compósito P/MP, c) Compósito P/CM y d) Material carbonoso C/Nano. Se señalan con letras los máximos de difracción de las fases presentes: (p) paligorskita ortorrómbica, (q) cuarzo, (e) enstatita férrica y (*) KCl.

En el intervalo de 15 - 30 (2 θ) se observa un incremento en el fondo del difractograma, relacionado con la disminución de la cristalinidad de la paligorskita, unido a la formación del material carbonoso desordenado. Este hecho está asociado al colapso parcial de la estructura en túneles de la paligorskita que se produce a temperaturas superiores a los 800 °C^[118,158], similar al compuesto S/CM. Este

resultado apunta a que el material carbonoso se ha formado preferentemente en los canales de la arcilla.

Al eliminar los restos de la arcilla del compuesto P/CM mediante tratamiento ácido, se obtiene el material carbonoso C/Nano. En el difractograma de la muestra C/Nano (ver figura III.15d) no se observan señales relacionadas con la arcilla y en cambio aparecen dos reflexiones anchas alrededor de $24,3^\circ$ y 43° (2θ) que corresponden a los planos (001) y (h00), respectivamente, lo que es típico para dominios desordenados de planos de grafeno oxidado^[28,51,101]. La primera señal sobre los $24,3^\circ$ es significativamente ancha y asimétrica lo que está relacionado con la heterogeneidad en el tamaño del cristalito en el plano basal (L_a), a la presencia de pequeños dominios de apilamientos coherentes y paralelos de pocos planos de grafenos y al aumento de la distancia interplanar (d_{002}) por la presencia de grupos funcionales. Esto evidencia el bajo grado de grafitización del material carbonoso^[30,41,99,102,113].

El máximo de difracción del plano (100) ubicado alrededor de 43° indica la presencia de estructuras hexagonales planas desordenadas por la presencia de átomos de carbono con hibridación $sp^{2[28,30]}$. Todo lo anterior permite describir al material carbonoso C/Nano como un material compuesto por dominios nanométricos heterogéneos de pocos planos de grafeno, y por tanto un carbón desordenado^[51,98,101]. El desplazamiento que se observa en la difracción de los planos (001), con respecto al observado en el grafito $26,5^\circ$ (2θ), está relacionado con la presencia de grupos funcionales y moléculas de agua intercaladas entre los planos. En la medida en que el material carbonoso presente un mayor número de planos dispersos es de esperar que presente una elevada área superficial y una capacidad específica de inserción de iones litio mayor a la del grafito. Estas características estructurales tienen implicaciones directas en el rendimiento electroquímico del material carbonoso como electrodos en dispositivos electroquímicos.

En el espectro FTIR del compuesto P/CM (ver tabla III.12 y la figura A6.1 de los anexos) coexisten las señales características de la paligorskita parcialmente deshidratada ($3300 - 2700 \text{ cm}^{-1}$) y las

señales correspondientes al material carbonoso formado en sus túneles y canales. En la región de 1200 - 400 cm^{-1} aparecen las bandas de vibración de tensión y de deformación de los enlaces Si-O de la hoja tetraédrica de la arcilla (1075, 1008 y 972 cm^{-1}), de los enlaces M-O y M-OH y las sales inorgánicas, fundamentalmente sulfatos (700 - 400 cm^{-1}). En esta misma región se solapan las bandas correspondientes al cuarzo libre (798 cm^{-1})^[5,108,153,154].

En la región de 1650 - 1400 cm^{-1} aparecen una serie de bandas asignadas a las vibraciones de tensión de los enlaces C=C de los compuestos aromáticos (alrededor de 1550 cm^{-1}) y a las vibraciones de deformación del agua adsorbida (1629 cm^{-1})^[83,159]. En la región de 1760 a 1700 cm^{-1} se observa una banda ancha e intensa característica de los grupos carbonilos del ácido carboxílico, ésteres, cetonas y aldehídos lo que indica la presencia de los grupos funcionales oxidados detectados en el compuesto S/CM. Para confirmarlo aparece una banda compleja e intensa centrada a 1380 cm^{-1} asignada a $\nu^s\text{COO}^-$ con un hombro sobre 1430 cm^{-1} , debido a la vibración de deformación del enlace O-H del ácido carboxílico.

Tabla III.12: Bandas de vibración de los enlaces característicos del compuesto P/CM y del material carbonoso C/Nano

Asignación de las bandas	Posición de la banda/características: Intensa (I), Media (M), Débil (D), Ancha (A), Hombro (H)		Referencias
	P/CM	C/Nano	
νOH de humedad en diferentes entornos	3300 - 2700/D	3420/I	[80,82,159]
$\nu\text{C}=\text{C}-\text{H}$ y $\nu\text{C}-\text{H}$	3097 - 2700/D	3000 - 2700/D	[109]
$\nu^{\text{as}}\text{C}=\text{O}$ de ácido carboxílico, cetona, aldeído	1740/I	1740 - 1680	[153]
δHOH agua de humedad	1629/M	1621/M	[82,159]
$\nu\text{C}=\text{C}$ esqueleto aromático	1550/M	1570/M	[83]
$\delta\text{C}-\text{OH}$	1430/H	1444	[83]
$\nu^s\text{COO}^-$ de ácido carboxílico	1380/I	-	[47,83]
$\nu\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ y $\text{C}-\text{OH}$	-	1250 - 1050/M	[47,83]
$\nu^s\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	1200/I	-	[109,123]
$\nu^{\text{as}}\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	1075/I; 1008/M; 972/M	-	[109,123]
$\nu\text{Si}-\text{O}$ (cuarzo libre)	798/D	-	[153,154]
$\nu\text{M}-\text{O}$ y $\nu\text{M}-\text{OH}$ (sales inorgánicas)	700 - 400/D	-	[152-154]
$\nu\text{C}-\text{OH}$	-	605	[147,152]

Varias bandas se observan en la región de 3097 a 2700 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace O-H de los ácidos carboxílicos y vibraciones de resonancia de los grupos aldehídos.

En esta región vibran los grupos CH, CH₂ y CH₃, así como los polienos conjugados =CH₂ que no se pueden aislar de la composición de esta muestra a través de esta técnica^[152,158].

En el espectro de FTIR de la muestra C/Nano se observan, pero con menor intensidad, las bandas de vibración de los grupos funcionales oxigenados^[83,86,87,159], en correspondencia con el análisis químico elemental CHNS y de composición por EDX. Aparece una banda ancha sobre los 605 cm⁻¹ asignada a la vibración de deformación de los grupos C-OH. En la región de 1250 a 1050 cm⁻¹ se observa otra banda ancha sin valor identificativo, porque en ella se reportan las vibraciones de los grupos C-O, C-N, C-OH, C=S, S=O^[47,83]. Se observan dos bandas anchas y débiles, una a 1440 cm⁻¹ y otra entre 1740 a 1680 cm⁻¹, lo que unido a la presencia de las bandas entre 3000 - 2700 cm⁻¹, permiten corroborar la existencia de grupos funcionales oxidados, detectados en los compósitos S/CM y P/CM. Las bandas centradas a 1621 y 3420 cm⁻¹ se asignan a los modos de vibración de deformación y de tensión del agua adsorbida, respectivamente^[80,82,159]. En la región de 1400 - 1650 cm⁻¹ aparecen una serie de bandas asignadas a vibraciones de tensión de los enlaces C=C de los compuestos aromáticos (alrededor de 1570 cm⁻¹). No fue posible la identificación de señales correspondientes al material inorgánico detectado en el compósito P/CM. Estos grupos funcionales superficiales tendrán implicaciones directas en el comportamiento como electrodos^[28], tanto en LIB como en los condensadores electroquímicos, como será verificado más adelante.

El análisis realizado por espectroscopía de resonancia magnética ¹³C RMN del C/Nano (ver figura III.16) confirma la presencia de los grupos carboxílicos y de carbono sp². En el espectro se observa una banda intensa centrada a 125 ppm que se corresponde con la frecuencia de resonancia del enlace sp² (C=C) en estructuras gráficas y una banda débil a 170 ppm típica de los grupos carboxílicos^[86,89,137,158].

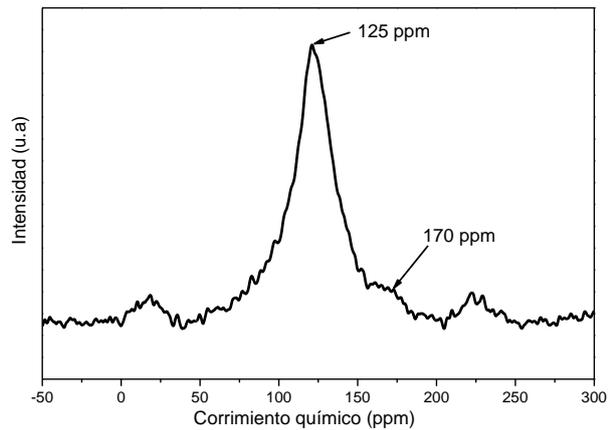


Figura III.16: Espectro ^{13}C RMN de la muestra C/Nano.

Las curvas termogravimétricas (TG) registradas al tratar térmicamente en atmósfera de aire el compuesto P/CM y el carbón C/Nano entre 30 °C y 800 °C se muestran en la figura III.17. La curva TG del compuesto P/CM (ver figura III.17a) muestra una pérdida de masa de aproximadamente 3 %, entre 30 °C y 400 °C, debido a la pérdida de agua de humedad adsorbida y parte de los grupos funcionales anclados en la superficie. Entre 400 °C y 720 °C se produce una segunda pérdida de masa de aproximadamente 42 %, debido a la combustión del carbón intercalado en la arcilla, resultado que está en correspondencia con el contenido de carbono determinado por CHNS (ver tabla III.11).

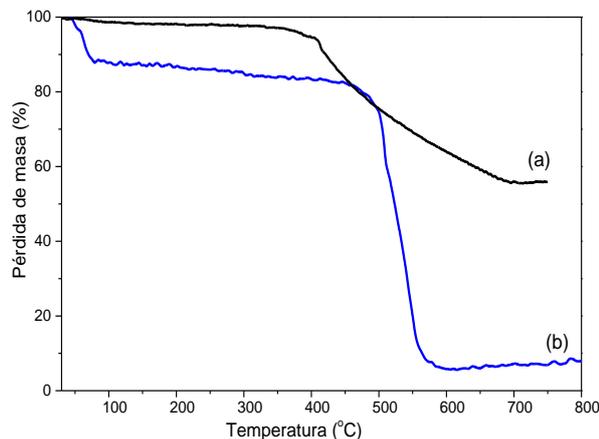


Figura III.17: Curvas de TG de los materiales carbonosos (a) P/CM y (b) C/Nano

En la curva TG del C/Nano (ver figura III.17b) se observan diferentes etapas de pérdida de masa. Una primera etapa tiene lugar entre 30 °C y 80 °C con una pérdida de aproximadamente 11,7 %, debido a la evolución del agua de humedad adsorbida en este material. Luego entre 80 °C y 490 °C, ocurre una segunda pérdida de 6,8 %, debido a la evolución de las moléculas de agua intercaladas entre los planos

de grafeno y parte de los grupos funcionales anclados en el material carbonoso. Por último, a temperaturas superiores a 490 °C se produce una pérdida de masa de un 78 %, debido a la combustión del material carbonoso, en total correspondencia con el contenido de carbono determinado por el análisis elemental de CHNS (ver tabla III.11). Este resultado revela una buena estabilidad térmica del C/Nano (hasta los 490 °C) comparado con los materiales carbonosos obtenidos a partir de la pirólisis directa del azúcar^[93]. El hecho de que la combustión del carbón no ocurra sino hasta 490 °C es un dato muy importante para la aplicación en dispositivos electroquímicos. Esto indica que no se corre el riesgo de descomponerse, y con ello entrar en cortocircuito, con el recalentamiento de la batería por encima de 80 °C, común en baterías recargables. La estabilidad térmica es una característica muy deseada en los materiales que se emplean en dispositivos electroquímicos para el almacenamiento de energía.

En la figura III.18 se presenta el espectro Raman de la muestra C/Nano donde se observan las bandas D y G, típicas de los materiales carbonosos desordenados. La presencia e intensidad de la banda D, centrada en 1344 cm^{-1} , se atribuye al modo de vibración de los átomos de carbono sp^2 de los anillos aromáticos, influenciados por la presencia de desórdenes, defectos estructurales, discontinuidades en el apilado de la estructura y a la presencia de partículas nanométricas^[19,93,101,160-162].

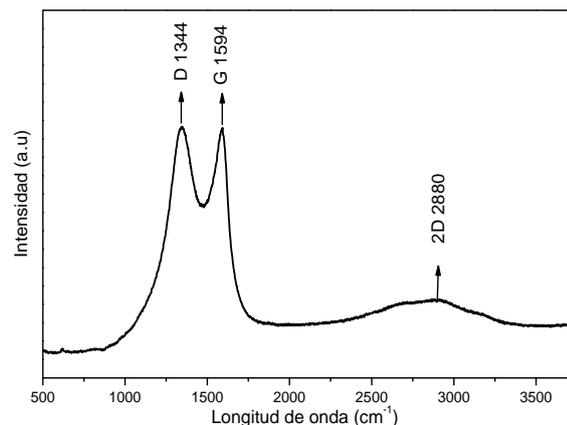


Figura III.18: Espectroscopía Raman de la muestra de (a) P/CM y (b) C/Nano

Se observa la banda G a 1594 cm^{-1} , característica del modo de vibración de estiramiento (E_{2g}), de los enlaces C-C, asociada a los materiales carbonosos con hibridación sp^2 . El desplazamiento en la frecuencia de la banda G ($\approx 15\text{ cm}^{-1}$) respecto al grafito (1580 cm^{-1}) se debe al pequeño tamaño de los

cristalitos en el plano basal y la disminución del número de planos de grafeno en cada partícula nanométrica de carbón^[87,95,101,102]. Aparece además una banda ancha de segundo orden menos intensa (2D) centrada aproximadamente a 2880 cm^{-1} , debido a la doble resonancia que resulta de dos fonones con momentos opuestos, relacionada con el número de planos de grafenos^[82]. Esta banda, conjuntamente con la D se observa en muestras carbonosas con desorden estructural, lo que permite inferir la presencia de hibridación sp^2 y sp^3 . Estos resultados indican un bajo grado de grafitización del carbón C/Nano^[41,158,160,161].

El estudio Raman permite la discriminación entre el grafito y el grafeno de una, dos, o varias capas debido a que los espectros Raman del grafeno presentan diferencias respecto a los del grafito, siendo la más destacada la presencia de una banda 2D muy intensa y estrecha en presencia del grafeno monocapa^[162]. Esta banda sufre cambios en su forma, el ancho y varía su posición a medida que aumentan el número de planos. Debido a la presencia de una banda 2D ancha y poco definida en el espectro Raman del C/Nano en cuanto a su posición y máximo, y teniendo en cuenta las limitaciones de espacio que ejerce la arcilla paligorskita como plantilla, se estima la presencia de grafenos de pocos planos, del tipo grafeno oxidado^[64,158].

Para determinar los valores de la superficie activa, el tamaño y distribución de los poros de los materiales P/CM y C/Nano, que permitan entender su comportamiento electroquímico, se realiza el análisis de adsorción-desorción con N_2 . La forma general de las isothermas del compuesto P/CM (ver figura III.19a) y del material carbonoso C/Nano (ver figura III.19b) sugiere la existencia de diferentes poros, que pueden ser clasificados según su tamaño como micro, meso y macroporos^[141]. Similar comportamiento en las isothermas de adsorción ha sido reportado en los materiales carbonosos, cuando se emplean la montmorillonita y la sepiolita como plantillas^[39,41,111,113,115]. El aumento en la curva de adsorción en la región de bajas presiones relativas, revela la presencia de microporosidad y un aumento final de los valores de presión relativa próximo a $p/p^0=1$ indica la presencia de macroporos que no han sido completamente ocupados^[111].

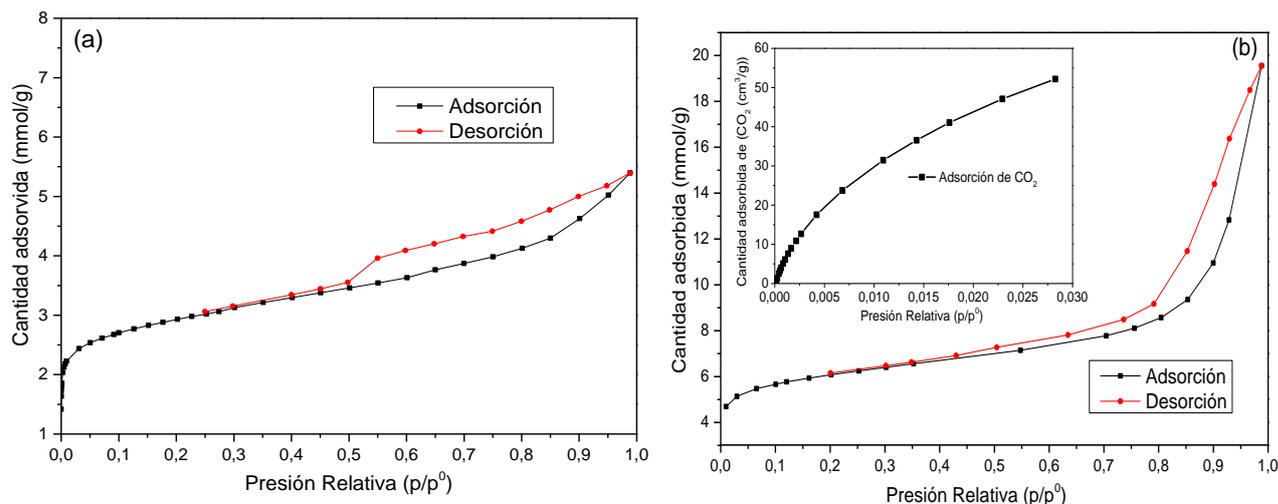


Figura III.19: Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras (a) P/CM y (b) C/Nano

Esto sugiere que después de la intercalación, polimerización y pirólisis de la melaza en el interior de la arcilla, se crean nuevos micro, meso y macroporos. La forma general de la isoterma del material carbonoso (C/Nano) se explica por el predominio de mesoporos. Se observa la formación de un lazo de histéresis en la curva de desorción, que se clasifica, según la IUPAC, como del tipo H4 para la muestra P/CM y de tipo H3 para la C/Nano, distintivos del predominio de grupos de partículas formados por agregados en forma de placas paralelas^[140,141]. Las diferencias en la forma de los lazos de histéresis observadas entre las muestras P/CM y C/Nano se relacionan con las diferencias en la distribución del tamaño de poros y la heterogeneidad estructural. Estos resultados están en completa concordancia con los estudios estructurales mostrados anteriormente.

Es evidente que los procesos simultáneos de deshidratación de la arcilla y la pirólisis de la melaza, ejercen una influencia significativa en la formación de poros en el material carbonoso final, debido a que las moléculas de agua liberadas de ambos procesos pueden actuar como agentes formadores de poros. Dentro de los confines nanodimensionales de la estructura rígida del mineral, la generación de vapor de agua a alta presión, puede crear micro y mesoporosidad, por mecanismos similares a los que ocurren durante la activación convencional de los carbones mediante vapor de agua^[115]. Ambos factores son responsables de las diferencias texturales en las microestructuras de los materiales cuando se emplean diferentes arcillas y fuentes de carbono.

Los parámetros texturales: área superficial BET y volúmenes de poros, se recogen en la tabla III.13. El compuesto P/CM presenta un área superficial de 240 m²/g, similar a la de la arcilla de partida, lo que confirma su papel de plantilla nanométrica, donde el compuesto adopta una organización nanoestructurada impuesta por la topología de dicho sólido, con volúmenes de micro y mesoporos de 0,057 y 0,102 cm³/g, respectivamente. Al retirar la arcilla, la muestra C/Nano presenta un área superficial BET de 467 m²/g (casi el doble del obtenido para el compuesto P/CM) y volumen de micro y mesoporos de 0,146 cm³/g y 0,359 cm³/g, respectivamente, lo que representa una relación micro/mesoporos de 40:60. El volumen de los macroporos es muy bajo (0,056 cm³/g), lo que indica que el área superficial externa corresponde fundamentalmente a mesoporos. La curva de adsorción del CO₂ se inserta en la figura III.19b. El volumen de ultramicroporos determinados para la muestra C/Nano es de 0,165 cm³/g y un radio promedio de microporos de 0,6 nm, lo que confirma el predominio de mesoporos en el material carbonoso C/Nano. La relación $V_{\text{meso}}/V_{\text{micro}}$ en la muestra C/Nano es 2,5 mientras que en el compuesto P/CM es de 1,8, lo que reafirma el desarrollo considerable de los mesoporos en el C/Nano.

Estos resultados texturales indican que con la disolución de los planos de la arcilla se generan nuevos sitios accesibles a las moléculas de N₂ que se manifiesta en un incremento del área superficial BET. El valor del área superficial BET del C/Nano es mucho menor que el valor del grafeno monocapa (2620 m²/g), pero mayor que el valor del grafito (<25 m²/g), así como otros materiales carbonosos que se emplean como ánodos para las LIB (ver tabla I.2). Es además comparable con los valores reportados para materiales carbonosos cuando se emplean otras arcillas^[93,115]. Se espera que la elevada área superficial del material carbonoso C/Nano proporcione una extensa área de contacto electrolito/electrodo y una gran cantidad de sitios activos para las reacciones de transferencia de carga. La presencia de micro y mesoporos proporcionarán espacio adicional para minimizar la variación del volumen del electrodo, durante la inserción/desinserción de los iones litio a elevadas

velocidades de inserción, característica muy deseada durante el funcionamiento como ánodo en las LIB.

Tabla III.13: Área superficial BET y volumen de poros de las muestras P/CM y C/Nano

Muestra	Área superficial BET (m ² /g)	V _{micro} (DR) (cm ³ /g)	V _{meso} (BJH) (cm ³ /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{Micro} (%)	V _{Meso} (%)	d _{meso} (BJH) (nm)
P/CM	240	0,057	0,102	0,187	30,5	54,5	3,5
C/Nano	467	0,146	0,359	0,558	26,0	64,3	4,7

La curva de distribución de poros (ver figura III.20) del compuesto P/CM muestra un predominio de microporos con diámetros entre 1 nm y 2 nm, mientras que los mesoporos están entre 3 y 5 nm. Para la muestra C/Nano, se observa el predominio de mesoporos, con diámetros entre 3 - 5 nm. Además se observan máximos en la curva entre 8 y 9 nm y entre 10 y 11 nm. Estos resultados, combinados con los obtenidos mediante la caracterización química-física, sugieren que la muestra C/Nano está compuesta de nanopartículas de carbón mesoporoso (60 %), de tipo óxido de grafeno, lo que es muy favorable para los objetivos que se persiguen en este trabajo^[158].

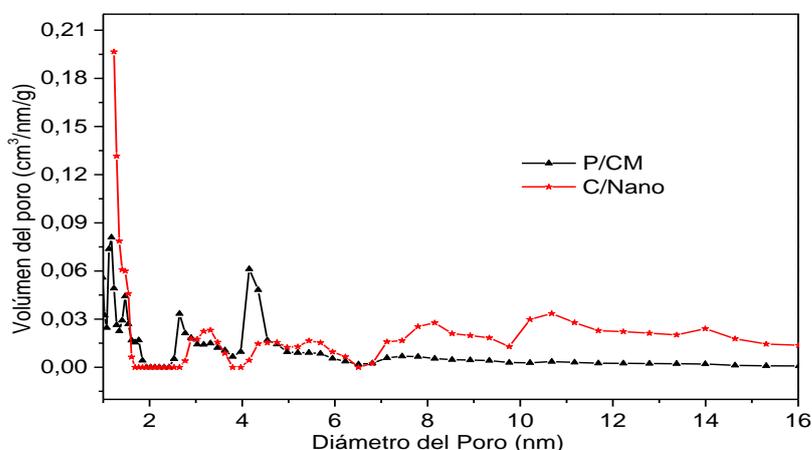


Figura III.20: Distribución del tamaño de los poros de las muestras P/CM y C/Nano

Cuando se comparan los resultados de la caracterización textural y composicional del C/Nano, con los valores obtenidos para la muestra CM1 (pirólisis directa), se puede comprender el papel de la plantilla en la gran diferencia en cuanto al área superficial BET, volumen de poros y concentración de grupos funcionales oxigenados que presentan ambas muestras, lo que está determinado por el método de síntesis empleado. Estas propiedades tienen implicaciones directas en el comportamiento

como electrodos de ambos materiales tanto en LIB como en condensadores electroquímicos, como será verificado en los siguientes epígrafes.

La morfología del compuesto P/CM y del material carbonoso C/Nano fue determinada por SEM y TEM (ver figura III.21). El compuesto P/CM mantiene la textura fibrosa de la arcilla (ver figura III.21a), pero las fibras son más pequeñas y están más aglomeradas, debido al drástico proceso de deshidratación que sufren la arcilla durante la pirólisis, como ha sido analizado previamente por DRX y FTIR. Las micrografías SEM del C/Nano (ver figura III.21b) muestran que el material carbonoso después del tratamiento ácido, presenta una morfología laminar arrugada, con aspecto escamoso, que tiende a formar aglomerados de partículas nanométricas, típico de los óxidos de grafenos nanométricos^[75]. Este resultado complementa lo que ha sido inferido por DRX y FTIR y permite afirmar que los canales de la arcilla actúan como plantilla nanométrica e impiden el crecimiento de los cristales en el eje perpendicular al plano basal de las fibras. La ruptura de las fibras por deshidratación, provoca la disminución de su tamaño de partículas en el eje de crecimiento de las mismas, lo que incide que el material carbonoso extraído de estos mesoporos (forma de rendija) sean nanométricos en el plano basal y se pierda la forma fibrosa. Esto explica la formación de partículas nanométricas con forma de escama o plato en el material C/Nano.

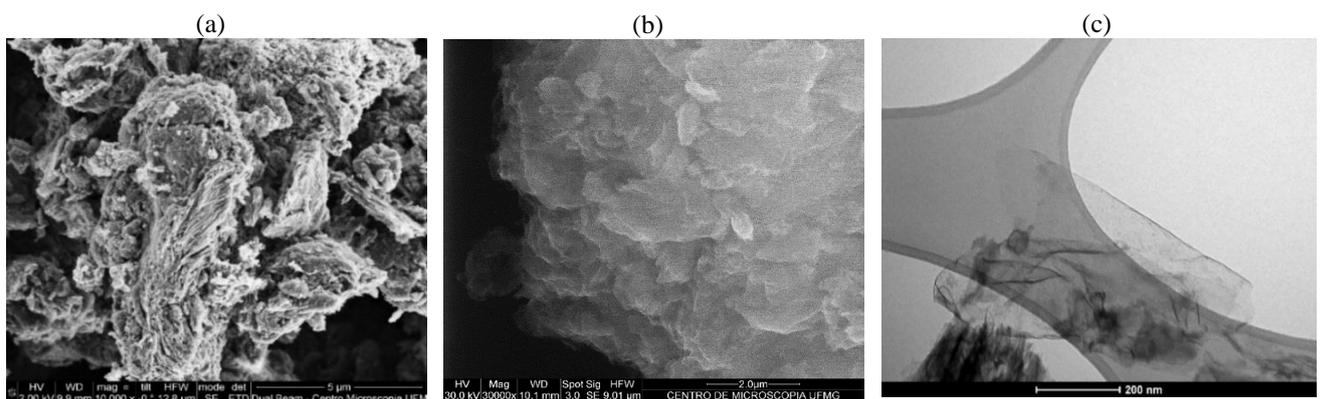


Figura III.21: Imágenes de SEM de (a) el compuesto P/CM y (b) el material carbonoso C/Nano. (c) Imagen TEM del material carbonoso C/Nano

El análisis por TEM muestra con más detalles la morfología de la muestra (figura III.21c). En esta micrografía se observan varias láminas nanométricas, transparentes y superpuestas de grafenos, con apariencia similar al papel arrugado. La orientación plana del material carbonoso puede ser explicada

por el papel de plantilla que ejercen los canales de la arcilla, donde se limita el crecimiento del material carbonoso en cuanto al número de planos de grafeno. Sin embargo, este efecto de plantilla no propicia la generación de grafenos ordenados a gran escala, lo que es evidente por la forma de la reflexión de los planos (001) registrada por DRX. Por otra parte, la formación de hojas de grafeno individuales curvadas, sugiere la presencia de planos de grafeno completamente exfoliados y oxidados. El desplazamiento y arrugado de los planos de grafeno son parte de la naturaleza intrínseca del material carbonoso tipo grafeno oxidado^[34,102].

En la figura III.22 se presenta la imagen de AFM de la muestra C/Nano, depositada sobre una placa de mica. Asimismo se presentan los perfiles del espesor de las partículas indicadas en la dirección de las líneas marcadas en la figura III.22a. Las imágenes revelan la presencia de nanoplanos de óxido de grafeno bien exfoliados, con un espesor entre 0,37- 0,38 nm y la presencia de una cantidad apreciable de nanoporos.

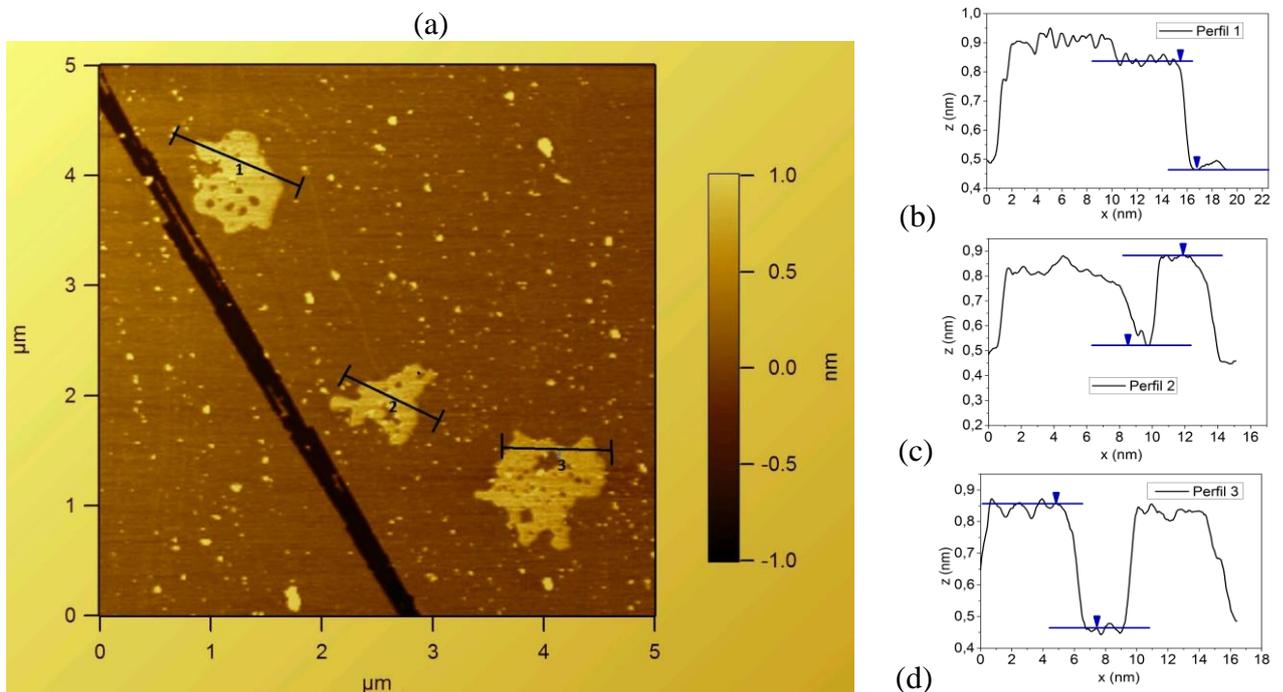


Figura III.22: (a) Imagen de microscopía de AFM del material carbonoso C/Nano. Se insertan los perfiles en la dirección z (b, c y d) en la dirección transversal de las líneas señaladas en los puntos 1, 2 y 3

Conclusiones parciales

La sustitución de la sepiolita Pan Gel por la fracción menor de 2 μ m de la paligorskita activada a 300 $^{\circ}$ C, permitió obtener el nanocompuesto Paligorskita/Carbón de Melaza (P/CM) con un contenido de

carbono 10 % mayor que el obtenido para el compuesto S/CS sintetizado como referencia. El análisis textural y morfológico del compuesto P/CM mostró la formación de un compuesto nanoestructurado mesoporoso con elevada área superficial ($240 \text{ m}^2/\text{g}$). El material carbonoso C/Nano, extraído del compuesto P/CM está formado por nanopartículas de óxido de grafeno multicapa mesoporoso, con dimensiones entre 200 nm y 300 nm, donde los planos de grafeno discontinuos y los defectos deben proveer numerosos sitios de inserción y favorecer la difusión de los iones litios. Es de esperar que este material carbonoso C/Nano presente buenas propiedades electroquímicas. El área superficial de $467 \text{ m}^2/\text{g}$, la excelente relación micro/mesoporos (40:60), así como el hecho de que su combustión no ocurre hasta los $490 \text{ }^\circ\text{C}$ hacen de la muestra C/Nano un material promisorio para el objetivo general que persigue este trabajo.³

III.2.3. Caracterización térmica y eléctrica del material carbonoso (C/Nano)

Los procesos de disipación térmica pueden afectar el correcto funcionamiento de los electrodos durante el funcionamiento de los dispositivos electroquímicos. Por tal motivo se hace necesario el estudio de las propiedades térmicas, como la difusividad (α) y la conductividad térmica (k) de los materiales preparados con estos fines^[35,71]. Otro de los problemas a superar en este tipo de materiales carbonosos desordenados es su baja conductividad electrónica y poca estabilidad térmica, lo que influye en el tiempo de vida de la batería.

Conductividad electrónica

La conductividad electrónica de las muestras P/CM y C/Nano fueron determinadas por el método Van der Pauw y Efecto Hall. Los valores obtenidos se muestran en la tabla III.14. El compuesto P/CM tiene una conductividad electrónica de 4 S/cm a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta elevada conductividad electrónica del carbón dentro de la arcilla se debe al confinamiento y orientación a que están sometidas las

³ Estos resultados fueron publicados por los autores en:

Danguillecourt, E., et. al. (2016). Electrical, thermal and electrochemical properties of disordered carbon prepared from palygorskite and cane molasses. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017, 246: 404-411.

nanopartículas del material carbonoso, que permite un mayor contacto eléctrico entre las partículas que favorecen los procesos de conducción electrónica dentro del compuesto^[158].

Tabla III.14: Valores de las conductividades electrónicas determinados por los métodos de Van der Pauw y efecto Hall

Muestra	Conductividad electrónica (σ) a 30 °C (S/cm)		Concentración de portadores (1/cm ²)
	Van der Pauw	Efecto Hall	
P/CM	4,0	5,3	$2,80 \cdot 10^{19}$
C/Nano	1,3	1,0	$6,32 \cdot 10^{18}$

La muestra C/Nano presenta una conductividad electrónica entre 0,6 S/cm a 1,3 S/cm, en un intervalo de temperaturas desde -130 °C hasta 30 °C, con una concentración de portadores de $6,32 \cdot 10^{18}$ y $5,27 \cdot 10^{17}$ 1/cm², similar a la reportada para grafenos para ambas temperaturas^[158]. La disminución en la conductividad electrónica de C/Nano con respecto al compuesto P/CM, se debe a una mayor dispersión de las partículas de óxido de grafeno, al ser exfoliados durante el tratamiento ácido, para lograr la completa eliminación de la plantilla nanométrica.

La dependencia del logaritmo de la conductividad con la temperatura para la muestra C/Nano se ajusta en el intervalo de temperatura de -130 °C hasta 30 °C por un mecanismo tipo Arrhenius (ver figura III.23), dando un coeficiente de regresión de $R^2=0,9902$. La energía de activación (E_a) del proceso de conducción de la muestra C/Nano, presenta un valor de $E_a=30$ meV. Este valor se encuentra entre los reportados para materiales carbonosos de esta naturaleza (10 - 50 meV)^[15,90,163].

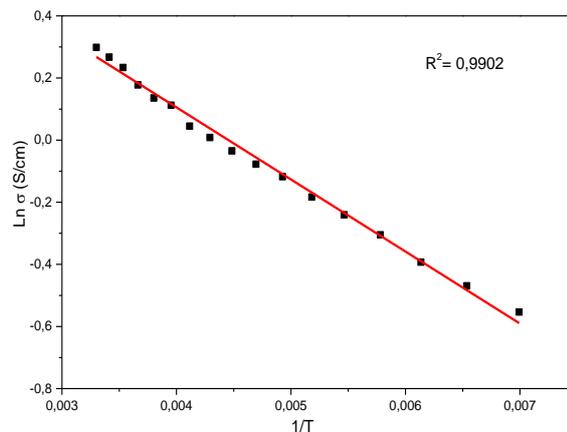


Figura III.23: Dependencia del $\ln \sigma$ vs $1/T$ según el modelo de Arrhenius

Coefficiente Seebeck

En la figura III.24 se representa la variación del coeficiente Seebeck del material carbonoso C/Nano en función de la temperatura en el intervalo de 30 °C hasta 300 °C. Se observa que el efecto Seebeck presenta una dependencia lineal con el incremento de la temperatura, lo cual es un comportamiento típico de los semiconductores, donde la concentración de los portadores de carga aumenta con el aumento de la temperatura.

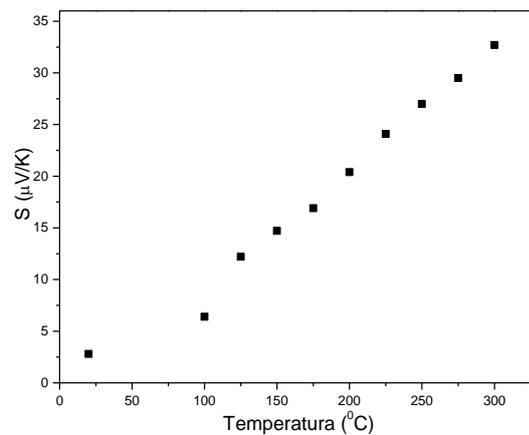


Figura III.24: Variación del coeficiente Seebeck de la muestra C/Nano

El coeficiente Seebeck del material carbonoso C/Nano presenta un valor positivo igual a 2,8 $\mu\text{V/K}$, a temperatura ambiente, que indica el predominio de un mecanismo de conducción similar al de los semiconductores tipo p, en correspondencia con los valores reportados para los grafenos multicapas poco oxidados medidos a temperatura ambiente y en ausencia de campo magnético^[71,164-167].

Conductividad térmica y difusividad térmica

Uno de los problemas más complejos en el funcionamiento de las baterías es la pobre conductividad térmica (k) y difusividad térmica (α) de los materiales que componen los electrodos, que impide la disipación continua del calor durante los procesos de carga/descarga^[168]. El valor de la conductividad térmica, determinada de forma indirecta, a temperatura ambiente para el C/Nano fue de 1,1 $\text{W/m}\cdot\text{K}$. Este valor es dos órdenes menor que el valor reportado para el grafeno monocapa (180 - 300 $\text{W/m}\cdot\text{K}$)^[74,167,169,170] pero superior a los reportados para materiales carbonosos desordenados evaluados como electrodos y aditivos eléctricos en las LIB (0,8 $\text{W/m}\cdot\text{K}$)^[11,168]. Las conductividades

térmicas de los materiales carbonosos se muestran en un amplio intervalo en dependencia de su cristalinidad, desde $\approx 0,01$ W/m·K para carbones completamente amorfos, hasta 2000 W/m·K para el diamante y el grafito a temperatura ambiente^[167,171]. Para los carbones desordenados el valor de la conductividad térmica (k) varía entre 0,01 y 2 W/m·K a temperatura entre 4 y 500 K respectivamente y se incrementa ligeramente con la temperatura^[11,170].

El valor de la difusividad térmica calculada para el material C/Nano fue de $9 \cdot 10^{-7}$ m²/s, dos órdenes menor a lo reportado ($3,86 \cdot 10^{-5}$ - $7,40 \cdot 10^{-5}$ m²/s) para el grafeno multicapas (2 - 16 planos)^[11,74,146,169] pero está en el mismo orden de los carbones que se emplean como aditivos difusores en los cátodos^[168]. Los resultados aparentemente contradictorios encontrados en la literatura se relacionan con la concentración de defectos y el tamaño de partículas del óxido de grafeno. Materiales tipo óxido de grafeno, con el mismo número de planos (4) y con diferentes tamaños de partícula (L_a) (de 5 nm a 150 nm) presentan una diferencia de dos órdenes de magnitud en el valor de la difusividad y la conductividad térmica^[146,169].

El material carbonoso conductor C/Nano, tipo óxido de grafeno, por su conductividad electrónica, su difusividad y conductividad térmica podría tener una doble función, no sólo actuarían como electrodo, sino que además funcionaría como difusor del calor, incluso como aditivo dentro de otros tipos de materiales de electrodos^[158,168].

Conclusiones parciales

La muestra C/Nano presenta una conductividad electrónica de 0,6 S/cm a 1,3 S/cm, en un intervalo de temperaturas desde -130 °C hasta 30 °C, con una concentración de portadores de $6,32 \cdot 10^{17}$ y $5,27 \cdot 10^{18}$ 1/cm² respectivamente. El valor del coeficiente Seebeck a temperatura ambiente de 2,8 μ V/K, indica un comportamiento similar a un semiconductor tipo p. Este comportamiento eléctrico, unido a los valores de su conductividad (1,1 W/mK) y difusividad ($9 \cdot 10^{-7}$ m²/s) térmicas, favorecen

su comportamiento como electrodo y aditivo difusor de calor para las LIB y condensadores electroquímicos.⁴

III.3. Caracterización electroquímica de los materiales carbonosos CM1 y C/Nano

III.3.1. Evaluación de los materiales carbonosos como electrodos para condensadores electroquímicos

El comportamiento como condensador electroquímico del material carbonoso CM1 (*pirólisis directa*) y del C/Nano (*pirólisis en plantilla nanométrica*), fueron evaluados por voltametría cíclica (CV) a diferentes velocidades de barrido desde 0,5 hasta 100 mV/s, en un intervalo de potencial (ventana electroquímica) entre 0 y 0,8 V, en una celda de tres electrodos.

La figura III.25a muestra las curvas CV obtenidas para la muestra CM1 a diferentes velocidades de barrido, empleando la solución de H₂SO₄ 1 mol/L como electrolito. Las curvas CV tienen una forma semi-rectangular hasta la velocidad de barrido de 10 mV/s y se distorsiona a mayores velocidades. Esta distorsión de la forma semi-rectangular de la curva ocurre por polarización de los voluminosos iones negativos (sulfatos) del electrólito en la superficie de un electrodo tan poco poroso como el CM1^[12,58,64,172,173].

Los valores de la capacitancia específica fueron calculados aplicando la ecuación I.6, para velocidades de barrido de 0,5 y 10 mV/s, dando como resultado 153 F/g y 90 F/g, respectivamente^[64]. Estos valores de capacitancia son mucho más altos de lo que se esperaría tomando en consideración el pequeño valor del área superficial BET (8 m²/g) que presenta el CM1, donde predominan los microporos ($V_{\text{micro}}=0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$), responsables por el incremento de la resistencia interna del sistema y la baja conductividad electrónica, lo que impiden el transporte de los iones del electrolito a altas velocidades de barrido^[57,60]. Sin embargo, la presencia de una alta concentración de grupos funcionales en su superficie (36 %), explica este comportamiento típico de un mecanismo

⁴ Estos resultados fueron publicados por los autores en:

Danguillecourt, E., et. al., (2017). Electrical, thermal and electrochemical properties of disordered carbon prepared from palygorskite and cane molasses. *Journal of Solid State Chemistry*. 246: 404-411.

pseudocapacitivo (reacciones redox o farádicas). Debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del material carbonoso tienen lugar reacciones farádicas redox con los iones positivos del electrolito, en especial con los protones^[39].

El comportamiento como condensador electroquímico del material carbonoso C/Nano se evaluó para dos tipos diferentes de electrolitos: una solución de Na₂SO₄ (1 mol/L) y una solución de H₂SO₄ (1 mol/L). Las curvas CV del C/Nano a diferentes velocidades de barrido, en solución de H₂SO₄ (ver figura III.25b) presentan una forma semi-rectangular, con muy poca deformación hasta 50 mV/s, las que se distorsionan y toman forma asimétrica, a 70 y 100 mV/s. Este comportamiento es coherente con el resultado del estudio textural, ya que este material carbonoso presenta un adecuado balance de meso y microporos, siendo predominantemente mesoporoso, por lo que iones del electrolito, tan voluminosos como son los iones sulfatos, encuentran facilidad para difundir dentro del electrodo incluso a velocidades tan altas como 50 mV/s.

A velocidades mayores se muestran indicios de polarización y por tanto una disminución en la acumulación de la carga. Sin embargo a velocidades tan altas como 100 mV/s la capacitancia es apreciable, lo que indica que en este material están coexistiendo un mecanismo de almacenamiento de cargas típico de un capacitor de doble capa eléctrica y un mecanismo pseudocapacitivo^[53,173]. Este comportamiento es menos acentuado cuando se utiliza la solución de Na₂SO₄ (1 mol/L) como electrolito (ver figura III.25c).

Los valores de capacitancia específica de la muestra C/Nano, calculada para velocidades de barrido de 0,5 y 10 mV/s, fueron de 332 F/g y 271 F/g, respectivamente, cuando se utiliza una solución de H₂SO₄ como electrolito. Estos valores de capacitancia son competitivos en relación a los que manifiestan otros carbones desordenados^[12,39,53,57,63,157,173]. Se han reportado valores de capacitancia para el grafeno químicamente modificado de 100 F/g y 117 F/g en electrolitos acuosos (1 mol/L H₂SO₄) a velocidades de barrido de 1 a 0,01 V/s. Para el óxido de grafeno reducido los valores oscilan alrededor de 347 F/g^[12,36,54]. Para carbones activados se han reportado valores entre 100 F/g y 300

F/g en solución acuosa^[62,63]. Cuando se emplean nanotubos de carbono se alcanzan valores de capacitancias entre 50 F/g y 210 F/g, tanto en electrolitos acuosos como orgánicos^[12]. Los carbones mesoporosos, obtenidos de la pirólisis de la sacarosa a 900 °C empleando plantillas de sílice SBA-15 presentan valores de capacitancia de 132 F/g a 10 mV/s^[39].

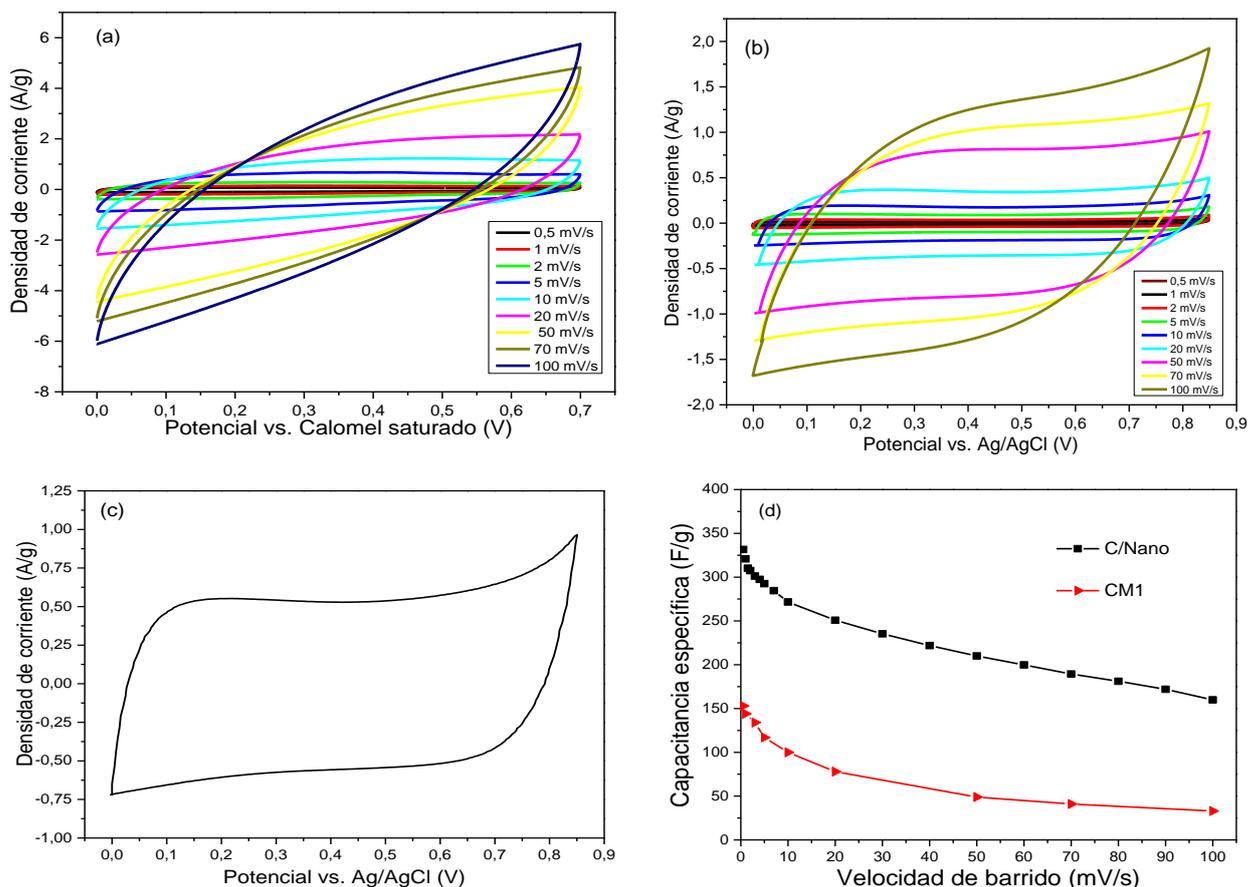


Figura III.25: Curvas de voltametría cíclica de los materiales carbonosos (a) CM y (b) C/Nano a diferentes velocidades de barrido, en solución de 1 mol/L de H₂SO₄, (c) C/Nano a 10 mV/s (1 mol/L de Na₂SO₄) y (d) Curvas de capacitancia específica vs velocidad de barrido de las muestras C/Nano y CM1.

Cuando se emplea la solución de Na₂SO₄ como electrolito, el valor de capacitancia calculado a una velocidad de 10 mV/s disminuye (70,3 F/g) con respecto al resultado obtenido para la solución electrolítica de H₂SO₄ (271 F/g). Teniendo en cuenta que en ambos medios acuosos, los iones del electrolito que se adsorben en el electrodo de trabajo a voltajes positivos, son los mismos (aniones sulfatos), la diferencia en capacitancia responde a la mayor selectividad del electrolito ácido para interactuar mediante reacciones farádicas con los grupos funcionales oxigenados anclados en la superficie del carbón^[12,57].

En la figura III.25d se representa la variación de la capacitancia específica en función de la velocidad de barrido para las muestras C/Nano y CM1 en solución de H₂SO₄. Cuando se comparan los valores de capacitancia específicas a diferentes velocidades de barrido para las muestras C/Nano y CM1, se aprecia una marcada diferencia. La capacitancia de la muestra CM1 disminuye más del doble a altas velocidades de barrido (donde se manifiesta el mecanismo de doble capa) en total coherencia con su baja porosidad, valor que obedece a los grupos funcionales anclados a su superficie, que reaccionan selectivamente a los iones del electrolito. Sin embargo la muestra C/Nano presenta una alta capacitancia tanto para bajas como para altas velocidades. Esto se debe a que esta muestra tiene grupos funcionales en su superficie que responden a bajas velocidades y una adecuada porosidad para acumular gran cantidad de carga a altas velocidades de barrido. A velocidades de 100 mV/s, la muestra CM1 presenta una retención de la capacitancia del 26 % respecto al valor obtenido para la velocidad más baja, mientras que la C/Nano tiene una mayor retención de la capacitancia (48 %).

Conclusiones parciales

La capacitancia del material carbonoso C/Nano, determinada a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s fue de 332 F/g y 70 F/g, para los electrolitos H₂SO₄ y Na₂SO₄, respectivamente, mientras que para el material carbonoso CM1 fue de 153 F/g en H₂SO₄. A velocidades de barrido elevadas (100 mV/s) en H₂SO₄ de igual forma se manifiesta este comportamiento: 40 F/g y 159 F/g para CM1 y C/Nano, respectivamente. Estos resultados indican que resulta más conveniente el empleo de la muestra C/Nano, propuesta por primera vez en este trabajo doctoral, como electrodo para condensadores electroquímicos en solución electrolítica de H₂SO₄.⁵

⁵ Estos resultados fueron publicados por los autores en:

A. A. Sánchez-Sánchez, M. d. Yuso, F. L. Braghiroli, M. T. Izquierdo, E. Danguillecourt Alvarez, E. Pérez-Caple, Y. Mosqueda, V. Fierro, and A. Celzarda. (2016). Sugarcane molasses as pseudocapacitive materials for supercapacitors. *RSC Advances*; **6**(91):88826-88836 p.

III.3.2. Evaluación del material carbonoso C/Nano como electrodo en una celda recargable de iones litio

Para evaluar las propiedades electroquímicas y determinar las capacidades específicas de inserción del material carbonoso C/Nano, es necesario ensamblar celdas electroquímicas, donde el litio metálico actúa como ánodo y el electrodo del material carbonoso C/Nano como cátodo en régimen de descarga. Debido a que el C/Nano presenta una conductividad electrónica de 1,3 S/cm a temperatura ambiente, no se consideró necesaria la adición del aditivo conductor negro de humo en la preparación del electrodo, cuyo papel principal es incrementar la conductividad electrónica, como una condición imprescindible para el buen funcionamiento de la celda.

En la figura III.26 se muestran las curvas de la voltametría cíclica VC entre 3 y 0 V a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s. Los voltagramas obtenidos de la muestra C/Nano no presentan picos definidos en todas las curvas. Este comportamiento es característico de los materiales carbonosos desordenados.

Durante la primera inserción (descarga) de 3 V hasta 0 V (curva 1), además de la inserción de los iones litio, se observa un pico de reducción catódico ancho entre 1,2 y 0,3 V, que se atribuye a la formación de la capa de pasivación del electrolito (SEI) en la superficie del material carbonoso C/Nano, con la desaparición de los picos de corriente durante la repetición de los ciclos^[28,41,101,102].

Este es un fenómeno que se produce en todos los electrodos en base a materiales carbonosos cuando se emplean disolventes como el carbonato de etileno. Esta capa SEI actúa como una interface entre el electrolito y el electrodo con una resistencia electrónica elevada, que limita la corriente voltamétrica de trabajo, reduce la velocidad cinética de descomposición del electrolito, el consumo del litio activo y forma una barrera física entre el electrodo y el electrolito^[20,28,34,101,174].

La inserción y desinserción electroquímica de los iones litio, entre los planos y sitios accesibles en el material carbonoso C/Nano, se produce en la región de potencial entre 0,25 V a 0 V. Durante la inversión de barrido de 0 a 3 V, la corriente toma valores anódicas y el litio se desinserta del C/Nano, observándose una pequeña inflexión entre 0,5 y 1,0 V. La disminución de la corriente anódica, cuando

el potencial es superior a 1 V, se debe al agotamiento del litio insertado^[34]. Durante el segundo barrido de potenciales, la corriente decrece significativamente con relación al primer barrido y no se observan picos redox definidos, lo que se debe a que la formación de la capa de pasivación ocurre completamente durante la primera inserción y ésta es estable en los siguientes ciclos.

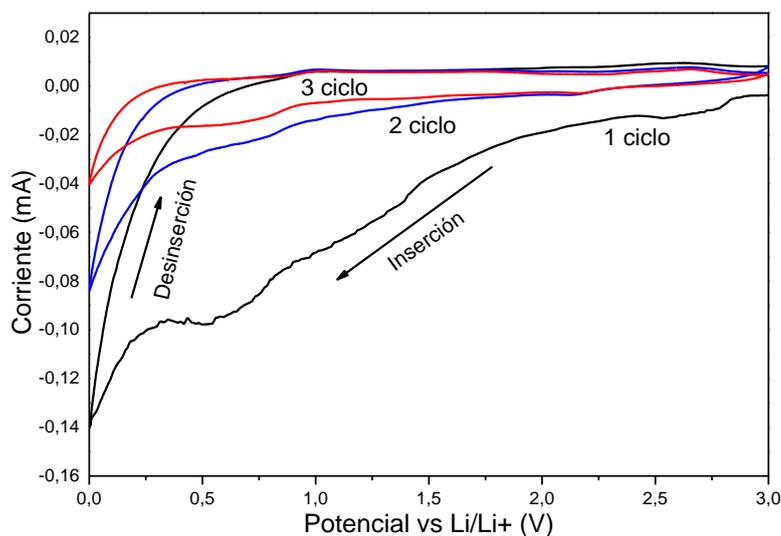


Figura III.26: Voltagrama cíclico del electrodo formado con el carbón C/Nano a una velocidad de 0,1 mV/s. El número de barridos se indica en el gráfico

Las propiedades electroquímicas del material C/Nano fueron evaluadas mediante un proceso de inserción (descarga) y desinserción (carga) a corriente constante. Los procesos galvanostáticos de inserción/desinserción fueron realizados a una velocidad de inserción de 40 mA/g en una ventana de potencial entre 3,0 y 0,0 V. La variación del potencial durante los primeros ciclos de inserción/desinserción de la celda electroquímica se muestra en la figura III.27. La primera curva de inserción muestra claramente tres regiones de potenciales: para valores de potenciales entre 3 y 1,4 V hay una disminución rápida del potencial, luego entre 1,4 - 0,6 V se produce un cambio en la pendiente de la curva y por último ocurre una disminución monótona del potencial en el intervalo de 0,5 a 0,0 V^[41,51,97,98,101]. Estas regiones de potenciales indican la presencia de diferentes sitios de inserción. La variación del potencial en la primera región (3 - 1,5 V) se debe a la polarización en los electrodos. La segunda región está relacionada con la formación de la capa de pasivación del electrolito (SEI) que se produce entre 1,5 - 0,5 V y la interacción entre los iones litio y los microporos,

lo que genera un elevado consumo de los iones litio solvatados que interactúan con los iones del electrolito, mediante reacciones irreversibles, en la superficie del material carbonoso^[19,20,28,37,41,94,102].

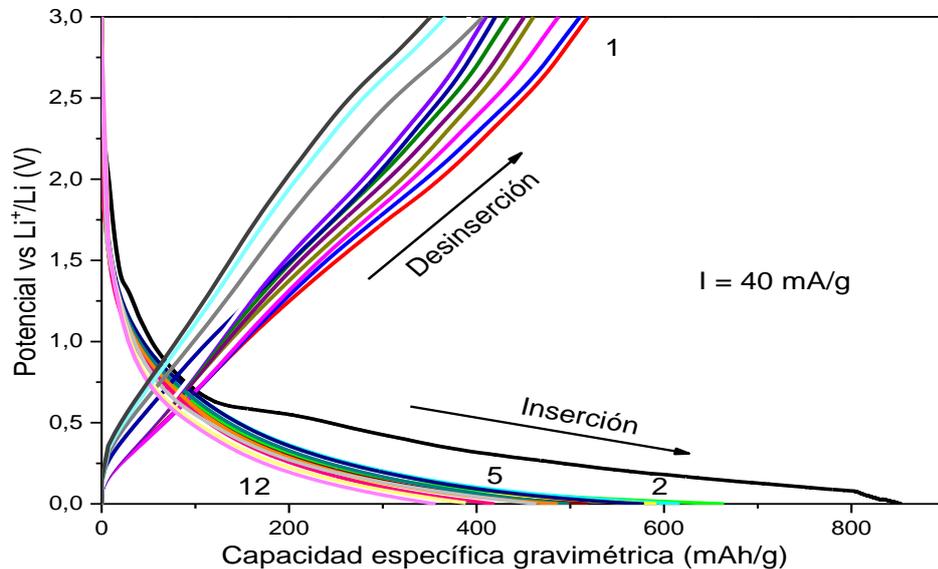


Figura III.27: Curvas de inserción/desinserción del electrodo de C/Nano realizado entre 3,0 y 0,0V a una velocidad de inserción de $I=40$ mA/g

La última región de la curva (0,5 - 0 V) se relaciona con la inserción de los iones litio entre los planos de grafeno, dentro de las nanocavidades (micro y mesoporos), en ambos lados de las hojas de grafeno desplazadas y a los iones litio enlazados a los heteroátomos o grupos funcionales en los bordes de los planos de grafeno, quedando fuertemente atrapados a la red cristalina del material carbonoso, lo que ha sido ampliamente estudiado para carbones desordenados^[19,41,51,101,105]. Esto indica que el material carbonoso C/Nano presenta diferentes sitios o regiones de inserción en total correspondencia con sus propiedades texturales, manifestando un comportamiento electroquímico típico de los carbones suaves^[20,28,34,41,101]. La disminución monótona de la curva de potencial a partir de 0,5 V indica la ocurrencia de una reacción de descarga monofásica, lo cual muestra que la inserción de los iones litio ocurre simultáneamente en todo el volumen del material, por lo que se considera que en cada momento del proceso de inserción existe una sola fase activa en el electrodo^[98].

La curva de desinserción se puede dividir en dos regiones, separadas por una variación en la pendiente en alrededor de 0,25 V. En el primer intervalo de 0 V - 0,25 V, la característica más destacada durante la desinserción de los iones litio fue la fuerte polarización hasta 0,25 V, seguido de un cambio en la

pendiente. El segundo intervalo de 0,25 V - 3 V, presenta una dependencia lineal del potencial con la capacidad específica, donde el litio se extrae con alta sobretensión. La polarización en el intervalo 0 a 0,25 V es siempre elevada lo que significa que el litio intercalado está atrapado firmemente en la red, debido a su alto contenido de heteroátomos. La interacción entre los iones litio y los microporos produce una histéresis de voltaje apreciable durante el proceso de desinserción, con un comportamiento electroquímico típico de los carbones suaves grafitizables^[20,28,34,41,101,106].

La capacidad específica alcanzada durante el primer ciclo de inserción fue de 847 mAh/g y durante la desinserción se alcanzó una capacidad específica reversible de 519 mAh/g (ver tabla III.15). Estos valores obtenidos son típicos de los materiales carbonosos desordenados. Fue calculada una capacidad específica irreversible de 328 mAh/g, lo cual se atribuye a la formación de la capa de pasivación y a la reacción del litio con los heteroátomos y su adsorción en los microporos, procesos que consumen litio de forma irreversible^[13,41,96], dando finalmente una eficiencia coulombica del 61 % para el primer ciclo, comparable a los valores obtenidos en otros materiales carbonosos^[28,101,175].

Tabla III.15: Capacidad específica gravimétrica y eficiencia coulombica para el electrodo C/Nano a una velocidad de inserción de 40 mA/g

Ciclos	C _{total} (mAh/g)	C _{rev} (mAh/g)	C _{irrev} (mAh/g)	Eficiencia (%)
1	847	519	328	61
2	664	510	154	77
3	616	487	129	79
4	592	467	125	79
5	578	458	120	79
6	518	435	83	84
7	498	429	69	85
8	486	410	76	86
9	463	406	57	88
10	419	392	27	94
11	388	385	3	99
12	356	354	2	99

La capacidad específica de los materiales carbonosos depende del método de síntesis, la temperatura, el precursor, del área superficial y del contenido de heteroátomos y grupos funcionales^[101], por lo que es de suponer que el alto valor de capacidad específica de este material durante el primer ciclo, está influenciado por la presencia de heteroátomos (grupos funcionales) y su área superficial (incluyendo

micro y mesoporos), que proporcionan nuevos sitios de inserción de los iones litio, contribuyendo a la alta capacidad reversible.

Otro aspecto a tener en cuenta es la distancia interplanar, mientras mayor es el valor de d_{002} (entre 0,36 y 0,38 nm) se favorece la inserción/extracción de los iones litio, lo que resulta en un incremento en la capacidad reversible. La capacidad reversible de 519 mAh/g, durante el primer ciclo, es un valor muy superior al que se alcanza con el grafito y para otros tipos de materiales carbonosos que han sido objeto de estudio, lo que resulta un valor atractivo para la aplicación como electrodo en las LIB^[34,49,51,96,101]. Durante el segundo ciclo se logra una capacidad reversible de 510 mAh/g con una eficiencia coulombica del 77 %, valor que resulta mucho mayor a la obtenida para otros materiales carbonosos^[28,34,101,175]. La eficiencia coulombica se incrementa hasta el 99 % después de 12 ciclos de inserción/desinserción.

La celda electroquímica fue sometida a procesos de inserción/desinserción cíclica a diferentes velocidades de ciclado: 40 mA/g, 70 mA/g, 100 mA/g, 140 mA/g y 180 mA/g. Los resultados son mostrados en la figura III.28, donde se reportan las capacidades específicas contra el número de ciclos realizados. Como se observa en la figura III.28, la capacidad específica de inserción del C/Nano disminuye con el aumento de la velocidad de inserción aplicada, sin embargo la eficiencia coulombica aumenta a valores cercanos al 100 %, en la medida que aumenta el número de ciclos. Es destacable que aún a velocidades de ciclado tan alta como 70 mA/g el C/Nano presenta una capacidad específica durante la descarga en el intervalo de 300 - 350 mAh/g. A velocidades de inserción de 180 mA/g la capacidad específica lograda es de aproximadamente 100 mAh/g. Este comportamiento es deseado en aplicaciones que requieren alta potencia y está directamente relacionado con su elevada mesoporosidad y conductividad electrónica.

No obstante, para su uso comercial en LIB, el material carbonoso C/Nano debe ser reducido químicamente para eliminar los grupos funcionales oxigenados que atrapan litio irreversiblemente y

debe ser evaluado para un mínimo de 50 ciclos de carga/descarga, lo que no está comprendido en los objetivos de este trabajo.

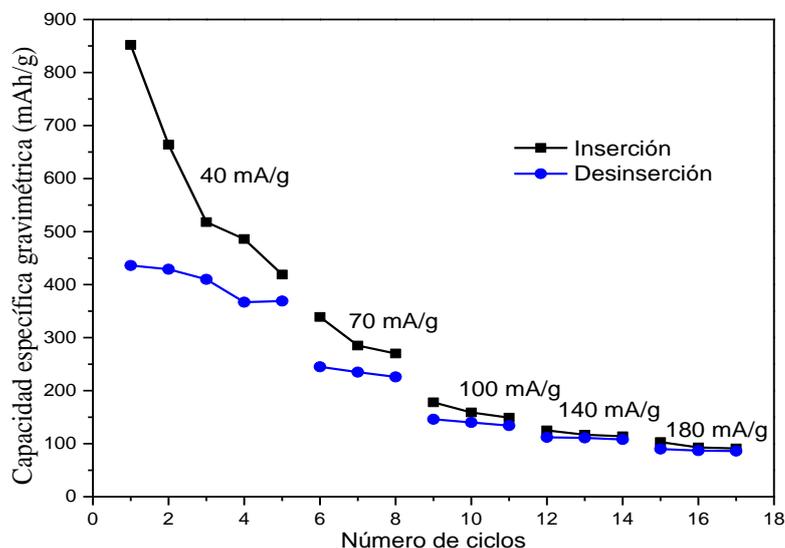


Figura III.28: Valores de las capacidades de inserción/desinserción del litio durante los ciclos de carga inserción a diferentes velocidades de ciclado

Conclusiones parciales

El comportamiento electroquímico del material carbonoso C/Nano como electrodo para las LIB resultó promisorio para el fin que se persigue en este trabajo. Después de 12 ciclos de carga/descarga se alcanza una capacidad específica reversible de 354 mAh/g con una eficiencia coulombica del 99 %. No obstante, para su uso comercial como electrodo, el material carbonoso C/Nano debe ser reducido químicamente para eliminar los grupos funcionales oxigenados que atrapan litio irreversiblemente y debe ser evaluado para un mínimo de 50 ciclos de carga/descarga. Estos resultados indican que resulta más conveniente el empleo de la muestra C/Nano como electrodo para las LIB.⁶

⁶ Estos resultados fueron publicados por los autores en:

Danguillecourt, E., et. al. (2017). Electrical, thermal and electrochemical properties of disordered carbon prepared from palygorskite and cane molasses. *Journal of Solid State Chemistry*. 246: 404-411 p.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. La fracción menor de $2\mu\text{m}$ del depósito de Paligorskita de Pontezuela activada a $300\text{ }^\circ\text{C}$ puede emplearse exitosamente como plantilla para obtener carbones nanométricos.
2. La melaza de la caña de azúcar producida en Cuba constituye una fuente de carbono competitiva para la obtención de materiales carbonosos para las baterías de iones litio y los condensadores electroquímicos.
3. Fueron establecidos por primera vez los mejores parámetros de síntesis que inciden en la obtención de materiales carbonosos competitivos para LIB y condensadores electroquímicos, a partir de la melaza de caña adsorbida en una plantilla nanométrica: temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de reacción de 2 a 4 horas, presión parcial de oxígeno en el gas inerte de 0,01 % y relación másica arcilla/melaza de 1/9.
4. La pirólisis directa de la melaza de caña, bajo las condiciones establecidas en este trabajo, produce un material carbonoso desordenado con propiedades texturales, morfológicas y eléctricas poco atractivas para su empleo como electrodo en las baterías recargables de iones litio. No obstante, la presencia de grupos funcionales oxigenados en su composición favorece su comportamiento como pseudocondensador electroquímico.
5. La pirólisis de la melaza de caña adsorbida en una plantilla nanométrica, bajo las condiciones establecidas en este trabajo, produce un material carbonoso (C/Nano) competitivo para dispositivos almacenadores de energía por sus excelentes propiedades eléctricas a temperatura ambiente, texturales, térmicas y electroquímicas. Este material carbonoso tiene la ventaja adicional de obtenerse a partir de precursores naturales, accesible al país, y menos contaminantes que otras propuestas.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

- ✓ Estudiar la influencia de las sales inorgánicas presentes en la melaza de caña de los centrales azucareros cubanos, durante la pirólisis.
- ✓ Realizar la reducción química del carbonoso C/Nano para eliminar los grupos oxigenados en su superficie y con ello mejorar su comportamiento electroquímico en las baterías de iones litio.
- ✓ Estudiar el comportamiento electroquímico de los materiales carbonosos obtenidos con un mayor número de ciclos de carga/descarga, tanto en las baterías de iones litio como en condensadores electroquímicos.

REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alvarez, A.C.: *Nuevos ánodos de carbono para baterías de ion-Litio a partir de derivados del carbón y del petróleo*, in *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2006, Universidad de Oviedo: Oviedo. p. 410.
2. Aifantis, K.E., S.A. Hackney, and R.V. Kumar: *High Energy Density Lithium Batteries Materials, Engineering, Applications*. 2010, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 265.
3. Linden, D. and T.B. Reddy: *Handbook of Batteries*. Third Edition ed. 2002, New York: McGraw-Hill. 1454.
4. Huggins, R.: *Advanced batteries: Materials science aspects*. 2008, Stanford: Springer Science & Business Media. 463.
5. Fernández-Saavedra, R.: *Materiales carbonosos nanoestructurados obtenidos en sólidos porosos para aplicaciones como electrodos en dispositivos electroquímicos*, in *Dpto. de Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC*. 2007, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 243.
6. Mosqueda, Y.: *Obtención, caracterización y aplicación de un nuevo material catódico, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PANI}$ para baterías secundarias de Li*, in *Instituto de Materiales y Reactivos*. 2005, Universidad de La Habana: La Habana. p. 110.
7. Xu, C., et al.: *Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage*. *Energy Environ. Sci.*, 2013. **6**: p. 1388-1414.
8. Kim, J.K.: *Advanced materials for rechargeable lithium batteries*, in *Applied Physics*. 2013, Chalmers University of Technology: Göteborg, Sweden. p. 42.
9. Goodenough, J.B. and A. Manthiram: *A perspective on electrical energy storage*. *MRS Communications*, 2014. **4**: p. 135-142.
10. Winans, R.E. and K.A. Carrado: *Novel forms of carbon as potential anodes for lithium batteries*. *Journal of Power Sources*, 1995. **54**: p. 11-15.
11. Bandhauer, T.M., S. Garimella, and T.F. Fuller: *A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011. **158**(3): p. R1-25.
12. Choi, N.-S., et al.: *Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012. **51**: p. 9994-10024.
13. Flandrois, S. and B. Simon: *Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries*. *Carbon*, 1999. **37**: p. 165-180.
14. Gómez-Avilés, A., et al.: *Functionalized Carbon-Silicates from Caramel-Sepiolite Nanocomposites*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. **46**: p. 923-925.
15. Park, M., et al.: *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**: p. 7904-7929.
16. Etacheri, V., et al.: *Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review*. *Energy Environ. Sci.*, 2011. **4**(9): p. 3243-3262.
17. Kim, H., et al.: *Scalable Functionalized Graphene Nano-platelets as Tunable Cathodes for High-performance Lithium Rechargeable Batteries*. *Scientific Reports*, 2013. **3**: p. 1503-1509.
18. Schalkwijk, W.A.V. and B. Scrosati: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. 2002, New York: Kluwer Academic. 513.
19. Hu, J., H. Li, and X. Huang: *Electrochemical behavior and microstructure variation of hard carbon nano-spherules as anode material for Li-ion batteries*. *Solid State Ionics*, 2007. **178**: p. 265-271.
20. Tang, K., et al.: *Hollow Carbon Nanospheres with a High Rate Capability for Lithium-Based Batteries*. *Chem. Sus. Chem.*, 2012. **5**: p. 400-403.

21. Marom, R., et al.: *A review of advanced and practical lithium battery materials*. J. Mater. Chem., 2011. **21**: p. 9938-9954.
22. Buiel, E.: *Lithium insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries*, in *Department of Physics*. 1998, Dalhousie University: Halifax, Nova Scotia. p. 189.
23. Bertin, F.C.H., et al.: *Batteries*, in *Electronic Waste*, H.M. Veit and A.M. Bernardes, Editors. 2015, Springer: Switzerland. p. 129-158.
24. Diouf, B. and R. Pode: *Potential of lithium-ion batteries in renewable energy*. Renewable Energy, 2015. **76**: p. 375-380.
25. Tarascon, J.M. and M. Armand: *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**: p. 359-367.
26. Kim, J.G., et al.: *A review of lithium and non-lithium based solid state batteries*. Journal of Power Sources, 2015. **282**: p. 299-322.
27. Li, B., et al.: *Electrochemical properties of MCMBS as anode for lithium ion battery*. Fuel Chemistry Division Preprints, 2002. **47**(1): p. 187-188.
28. Lin, Z.J., et al.: *Preparation and characterization of a new carbonaceous material for electrochemical systems*. J. Serb. Chem. Soc., 2010. **75**(2): p. 271-282.
29. Huar-Jun, G., et al.: *Optimizing pyrolysis or resin carbon for anode of lithium ion batteries*. J. Cent. South Univ. Technol., 2006. **13**(1): p. 58-62.
30. Chisty, M., et al.: *Pyrolytic carbon derived from sorona as anode materials for Li ion batteries*. Indian Journal of Engineering Materials Sciences, 2010. **17**: p. 343-348.
31. Mukherjee, R., et al.: *Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries*. Nano Energy, 2012. **1**: p. 518-533.
32. Yoo, E., et al.: *Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries*. Nano Lett., 2008. **8**(8): p. 2277-2282.
33. Liang, M. and L. Zhi: *Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries*. J. Mater. Chem., 2009. **19**: p. 5871-5878.
34. Wang, G., et al.: *Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries*. Carbon, 2009. **47**: p. 2049-2053.
35. Wang, Q., et al.: *Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery*. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 210-224.
36. Hou, J., et al.: *Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011. **13**: p. 15384-15402.
37. Yang, J., et al.: *Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **135**: p. 445-450.
38. Qu, D.: *Fundamental principals of battery design: Porous electrodes*. AIP Conference Proceedings, 2014. **1597**(14): p. 14-25.
39. Lufrano, F. and P. Staiti: *Mesoporous Carbon Materials as Electrodes for Electrochemical Supercapacitors*. Int. J. Electrochem. Sci., 2010. **5**: p. 903-916.
40. Zhu, J., et al.: *The application of graphene in lithium ion battery electrode materials*. SpringerPlus, 2014. **3**: p. 5851-8.
41. Han, F.-D., et al.: *Template-Free Synthesis of Interconnected Hollow Carbon Nanospheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries*. Adv. Energy Mater., 2011. **1**: p. 798-801.
42. Campbell, B., et al.: *Bio-Derived, Binderless, Hierarchically Porous Carbon Anodes for Li-ion Batteries*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 1-9.
43. Zhang, W.J.: *A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**: p. 13-24.

44. Hassoun, J., et al.: *An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode*. Nano Lett., 2014. **14**(8): p. 4901-4906.
45. Goriparti, S., et al.: *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2014. **257**: p. 421-443.
46. Chen, J.: *Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries*. Materials, 2013. **6**: p. 156-183.
47. Fey, G.T.-K., et al.: *Effects of surface modification on the electrochemical performance of pyrolyzed sugar carbons as anode materials for lithium-ion batteries*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **76**: p. 1-6.
48. Shi, H.: *Disordered carbons and battery applications*, in *Department of Physics*. 1993, Simon Fraser University: China. p. 155.
49. Fujimoto, H., et al.: *Irreversible capacity of lithium secondary battery using meso-carbon micro beads as anode material*. Journal of Power Sources, 1995. **54**: p. 440-443.
50. Fujimoto, H., et al.: *Relationship between the charge capacity of a turbostratic carbon anode for a Li secondary battery and its structure*. Carbon, 2000. **38**: p. 871-875.
51. Wang, Q., et al.: *Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries*. Solid State Ionics, 2002. **152-153**: p. 43-50.
52. Fang, M.-D., et al.: *Preparation of Advanced Carbon Anode Materials from Mesocarbon Microbeads for Use in High C-Rate Lithium Ion Batteries*. Materials, 2015. **8**: p. 3550-3561.
53. Inagaki, M., H. Konno, and O. Tanaike: *Carbon materials for electrochemical capacitors*. Journal of Power Sources, 2010. **195**: p. 7880-7903.
54. Bose, S., et al.: *Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes*. J. Mater. Chem., 2012. **22**: p. 767-784.
55. Yu, Z., et al.: *Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions*. Energy Environ. Sci., 2015. **8**: p. 702-730.
56. Faraji, S. and F.N. Ani: *The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating-A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **42**: p. 823-834.
57. Beguin, F., et al.: *Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors*. Advanced materials, 2014. **26**(14): p. 2219-2251.
58. Ray, S., et al.: *State of Art of Supercapacitor*. International Journal of Research in Computer Engineering and Electronics, 2014. **3**(1): p. 1-15.
59. Frackowiak, E., Q. Abbas, and F. Béguin: *Carbon/carbon supercapacitors*. Journal of Energy Chemistry, 2013. **22**(2): p. 226-240.
60. Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp: *Carbon properties and their role in supercapacitors*. Journal of Power Sources, 2006. **157**: p. 11-27.
61. Anjos, D.M., et al.: *Pseudocapacitance and performance stability of quinone-coated carbon onions*. Nano Energy, 2013. **2**(5): p. 702-712.
62. Frackowiak, E.: *Carbon materials for supercapacitor application*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2007. **9**: p. 1774-1785.
63. Frackowiak, E. and F. Beguin: *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. Carbon, 2001. **39**: p. 937-950.
64. Sanchez-Sanchez, A., et al.: *Sugarcane molasses as pseudocapacitive materials for supercapacitores*. RSC Advances, 2016. **6**(91): p. 88826-88836.
65. Feng, W., et al.: *Oxygen-doped activated carbons derived from three kinds of biomass: preparation, characterization and performance as electrode materials for supercapacitors*. RSC Advances, 2016. **6**(7): p. 5949-5956.
66. Hou, J., et al.: *From Rice Bran to High Energy Density Supercapacitors: A New Route to Control Porous Structure of 3D Carbon*. Scientific reports, 2014. **4**: p. 7260-7262.

67. Mas, A.M.P.: *Influencia de la etapa de exfoliación en el proceso de obtención de óxidos de grafeno a partir de diferentes grafitos*, in *Departamento de Ciencia y Tecnología de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2013, Universidad de Oviedo: Oviedo. p. 71.
68. Pierson, H.O.: *Hanbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Properties, Processing and Applications*. 1993, Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications 417.
69. Solís-Fernández, P.: *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno*, in *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2011, Universidad de Oviedo: Oviedo. p. 167.
70. Burchell, T.D.: *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Primera edición ed. 1999, New York PERGAMON. 566.
71. Sankeshwar, N.S., S.S. Kubakaddi, and B.G. Mulimani: *Thermoelectric Power in Graphene*, in *Advances in Graphene Science*. 2013, InTech. p. 217-271.
72. Singh, V., et al.: *Graphene based materials: Past, present and future*. *Progress in Materials Science*, 2011. **56**: p. 1178-1271.
73. Gadipelli, S. and Z.X. Guo: *Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation*. *Progress in Materials Science*, 2015. **69**: p. 1-60.
74. Cabrera, H., et al.: *Thermal diffusivity of few-layers graphene measured by an all-optical method*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015. **48**: p. 465501-5.
75. Li, Q., et al.: *Graphene and its composites with nanoparticles for electrochemical energy applications*. *Nano Today*, 2014. **9**: p. 668-683.
76. Chen, D., L. Tang, and J. Li: *Graphene-based materials in electrochemistry*. *Chem. Soc. Rev.*, 2010. **39**: p. 3157-3180.
77. Lee, D.W. and J.W. Seo: *sp²/sp³ carbon ratio in graphite oxide with different preparation times*. *J. Phys. Chem. C*, 2011. **115**: p. 2705-2708.
78. Ban, F.Y., et al.: *Graphene Oxide and Its Electrochemical Performance*. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012. **7**: p. 4345-4351.
79. Gao, W.: *Graphite Oxide: Structure, Reduction and Applications*, in *Mechanical Engineering and Material Science*. 2012, RICE UNIVERSITY: Houston, Texas. p. 156
80. Song, J., X. Wang, and C.-T. Chang: *Preparation and Characterization of Graphene Oxide*. *Journal of Nanomaterials*, 2014. **2014**: p. 1-6.
81. Gao, W., et al.: *New insights into the structure and reduction of graphite oxide*. *Nature Chemistry*, 2009. **1**(5): p. 403-408.
82. Shahriary, L. and A.A. Athawale: *Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach*. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 2014. **2**(1): p. 58-63.
83. Huh, S.H.: *Thermal Reduction of Graphene Oxide in Physics and Applications of Graphene - Experiments*, D.S. Mikhailov, Editor. 2011, InTech: Shanghai, China. p. 71-90.
84. Kucinskis, G., G. Bajars, and J. Kleperis: *Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review*. *Journal of Power Sources*, 2013. **240**: p. 66-79.
85. Edwards, R.S. and K.S. Coleman: *Graphene synthesis: relationship to applications*. *Nanoscale*, 2013. **5**: p. 38-51.
86. Chen, D., H. Feng, and J. Li: *Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications*. *Chem. Rev.*, 2012. **112**: p. 6027-6053.
87. Rodríguez-González, C., et al.: *Graphene oxide sheets covalently grafted with keratin obtained from chicken feathers*. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2013. **8**(1): p. 127-138.
88. Lee, D.W., et al.: *The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups*. *J. Phys. Chem. B*, 2010. **114**: p. 5723-5728.
89. Dreyer, D.R., et al.: *The chemistry of graphene oxide*. *Chem. Soc. Rev.*, 2010. **39**: p. 228-240.

90. Eda, G., et al.: *Insulator to semi-metal transition in graphene oxide*. J. Phys. Chem. C, 2009. **113**(35): p. 15768-15771.
91. Dahn, J.R., et al.: *Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials*. Science, 1995. **270**: p. 590-593.
92. Takami, N., et al.: *Lithium insertion and extraction for high-capacity disordered carbons with large hysteresis*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(16): p. 2537-2543.
93. Fey, G.T.-K. and Y.-C. Kao: *Synthesis and characterization of pyrolyzed sugar carbons under nitrogen or argon atmospheres as anode materials for lithium-ion batteries*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **73**: p. 37-46.
94. Gautier, S., et al.: *Influence of the Pyrolysis Conditions on the Nature of Lithium Inserted in Hard Carbons*. J. Phys. Chem. A, 2001. **105**: p. 5794-5800.
95. Fey, G.T.-K., et al.: *Pyrolytic Carbons from Acid/Base-Treated Rice Husk as Lithium-Insertion Anode Materials*. in *2010 International Conference on Biology, Environment and Chemistry*. 2011. Singapor: ACSIT Press.
96. Wang, Y., et al.: *Preparation and Characterization of Carbon Nanospheres as Anode Materials in Lithium-Ion Secondary Batteries*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(7): p. 2294-2300.
97. Wang, Q., et al.: *Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores*. Carbon, 2001. **39**: p. 2211-2214.
98. Hu, J., H. Li, and X. Huang: *Influence of micropore structure on Li-storage capacity in hard carbon spherules*. Solid State Ionics, 2005. **176**: p. 1151-1159.
99. Fey, G.T.K., et al.: *Pyrolytic Carbons from Porogen-treated Rice Husk as Lithium-insertion Anode Materials*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2011. **2**(1): p. 20-25.
100. Wu, X., et al.: *Synthesis of clay/carbon adsorbent through hydrothermal carbonization of cellulose on palygorskite*. Applied Clay Science, 2014. **95**: p. 60-66.
101. Penki, T.R., et al.: *High rate capability of coconut kernel derived carbon as an anode material for lithium-ion batteries*. Adv. Mat. Lett., 2014. **5**(4): p. 184-190.
102. Fu, C., et al.: *Evaluation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Int. J. Electrochem. Sci., 2013. **8**: p. 6269-6280.
103. Gotoh, K., et al.: *Properties of a novel hard-carbon optimized to large size Li ion secondary battery studied by ⁷Li NMR*. Journal of Power Sources, 2006. **162**: p. 1322-1328.
104. Yan, Q., et al.: *Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres Obtained by Hydrothermal Carbonization of Wood-derived and Other Saccharides*. Trends in Renewable Energy, 2015. **1**(2): p. 119-128.
105. Yoon, S.-H., et al.: *Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries*. Carbon, 2004. **42**: p. 21-32.
106. Vargas, O.A. and A.C.a.J. Morales: *Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted*. Nanoscale, 2012. **4**: p. 2083-2092.
107. Fernández-Saavedra, R., et al.: *Template Synthesis of Nanostructured Carbonaceous Materials for Application in Electrochemical Devices*. Current Nanoscience, 2009. **5**: p. 506-513.
108. Fernández-Saavedra, R., P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky: *Templated synthesis of carbon nanofibres from polyacrylonitrile using sepiolite*. Adv. Funct. Mater, 2004. **14**(1): p. 77-82.
109. Gómez-Avilés, A., et al.: *Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites*. Applied Clay Science, 2010. **47**: p. 203-211.
110. Sandi, G., et al.: *Carbons for Lithium Battery Applications Prepared Using Sepiolite as an Inorganic Template*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(10): p. 3644-3648.

111. Sandi, G., et al.: *Comparision of the electrochemical performance of carbon produced from sepiolite with different surface characteristics*. J. New. Mat. Electrochem. Systems, 2003. **6**: p. 75-80.
112. Sandi, G., et al.: *In Situ SAXS Studies of the Structural Changes of Sepiolite Clay and Sepiolite-Carbon Composites with Temperature*. Chem. Mater., 2002. **14**: p. 739-742.
113. Bakandritsos, A., T. Steriotis, and D. Petridis: *High Surface Area Montmorillonite-Carbon Composites and Derived Carbons*. Chem. Mater., 2004. **16**(6): p. 1551-1559.
114. Aranda, P., et al.: *Relevance of polymer- and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications*. Thin Solid Films, 2006. **495**(1-2): p. 104-112.
115. Badosz, T.J., et al.: *Pore Structure of Carbon-Mineral Nanocomposites and Derived Carbons Obtained by Template Carbonization*. Chem. Mater., 1996. **8**(8): p. 2023-2029.
116. Gerald, R.E., et al.: *⁷Li NMR study of intercalated lithium in curved carbon lattices*. Journal of Power Sources, 2000. **89**: p. 237-243.
117. Ruiz-Hitzky, E., et al.: *Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications*. Adv. Mater., 2011. **23**: p. 5250-5255.
118. Danguillecourt, E., et al.: *High conducting sepiolite-graphenelike carbon nanocomposite from sugar residual as carbon source*. Advances in Applied Ceramics, 2012. **111**(8): p. 508-511.
119. Casas, C.d.l. and W. Li: *A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material*. Journal of Power Sources, 2012. **208**: p. 74-85.
120. Sethuraman, V.A., et al.: *Surface Structural Disordering in Graphite upon Lithium Intercalation/Deintercalation*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(11): p. 3655-3660.
121. Yazami, R. and M. Deschamps: *High reversible capacity carbon-lithium negative electrode in polymer electrolyte*. Journal of Power Sources, 1995. **54**: p. 411-415.
122. García-Romero, E., et al.: *Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the allou kagne deposit, Senegal*. Clays and Clay Minerals, 2007. **55**(6): p. 606-617.
123. Myriam, M., M. Suarez, and J.M. Martin-Pozas: *Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment*. Clays and Clay Minerals, 1998. **46**(3): p. 225-231.
124. Suarez, M. and E. García-Romero: *Sepiolite-palygorskite. A continuous polysomatic series*. Clays and Clay Minerals, 2013. **61**(5): p. 461-472.
125. Chryssikos, G.D., et al.: *Octahedral cation distribution in palygorskite*. American Mineralogist, 2009. **94**: p. 200-203.
126. García-Romero, E. and M. Suarez: *On the chemical composition of sepiolite and palygorskite*. Clays and Clay Minerals, 2010. **58**(1): p. 1-20.
127. Tlili, A., M. Felhi, and M. Montace: *Origin and depositional environment of palygorskite and sepiolite from the ypresian phosphatic series, southwestern Tunisia*. Clays and Clay Minerals, 2010. **58**(4): p. 573-584.
128. Xavier, K.C.M., et al.: *Effects of acid treatment on the clay Palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition*. Materials Research., 2014. **1**: p. 3-8.
129. Xavier, K.C.M., et al.: *Caracterização Mineralógica, Morfológica e de Superfície da Atapulgita de Guadalupe-PI*. HOLOS, 2012. **5**(8): p. 60-70.
130. Chen, H., et al.: *Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue*. Chemical Engineering Journal, 2011. **174**(1): p. 143-150.
131. Pérez, M., et al.: *Posibilidad de empleo de la paligorskita obtenida del yacimiento "Pontezuela" como cama de mascotas*, in *V CONVENCIÓN CUBANA DE CIENCIAS DE LA TIERRA. V Simposio Minería y Metalurgia*. 2013: La Habana.

132. Martín, D., et al.: *Posibilidad de empleo de la palygorskita como desecante*, in *X CONGRESO CUBANO DE GEOLOGÍA. Geología y Prospección de Minerales no Metálicos*. 2013, La Habana. p. 9.
133. Zhang, J., et al.: *XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite*. *Clay Minerals*, 2010. **45**: p. 145-156.
134. Giustetto, R. and R. Compagnoni: *An unusual occurrence of palygorskite from Montestrutto, Sesia-Lanzo zone, internal Western Alps (Italy)*. *Clay Minerals*, 2011. **46**: p. 371-385.
135. Galan, E.: *Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays*. *Clay Minerals*, 1996. **31**: p. 443-453.
136. Wang, K., et al.: *Palygorskite Hybridized Carbon Nanocomposite as a High-Performance Electrocatalyst Support for Formic Acid Oxidation*. *S. Afr. J. Chem.*, 2013. **66**: p. 86-91.
137. Darder, M. and E. Ruiz-Hitzky: *Caramel-clay nanocomposites*. *J. Mater. Chem.*, 2005. **15**: p. 3913-3918.
138. Danguillecourt, E., et al.: *Síntesis de Materiales Carbonaceos nanoestructurados*. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 2010. **41**: p. 1-9.
139. Danguillecourt, E., et al.: *La palygorskita de Pontezuela como nanoreactor para obtener materiales carbonáceos tipo grafeno/arcilla*. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 2016. **47**: p. 56-63.
140. Gregg, S.J. and K.S.W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Second Edition ed. 1982, London: Academic Press. 333.
141. Rouquerol, J., et al.: *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 1994, London: Academic Press. 626.
142. Yutsis, I.: *Thermopower measurements and Electron-Phonon coupling in molecular devices in School of Chemistry*. 2010, Tel-Aviv University: Tel-Aviv. p. 67.
143. Wysokiński, M.M. and J. Spalek: *Seebeck effect in the graphene-superconductor junction*. *J. Appl. Phys.*, 2013. **113**: p. 1639051-5.
144. Zuev, Y.M., W. Chang, and P. Kim: *Thermoelectric and Magnetothermoelectric Transport Measurements of Graphene*. *Physical Review Letters*, 2009. **102**: p. 096807-4.
145. Auparay, N.: *Room Temperature Seebeck Coefficient Measurement of Metals and Semiconductors*, in *Physics*. 2013, Oregon State University: Oregon p. 23.
146. Cabrera, H., et al.: *Thermoelectric transport properties of CuFeInTe₃*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. **651**: p. 490-496.
147. Zhang, Y., et al.: *A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **262**: p. 390-398.
148. Frini-Srasra, N. and E. Srasra: *Adsorption of quinalizarin from aqueous solution onto acid activated palygorskite*. *Электронная обработка материалов*, 2009. **4**: p. 62-68.
149. Frini-Srasra, N. and E. Srasra: *Adsorption of Quinalizarin from Non Aqueous Solution onto Acid Activated Palygorskite*. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2009. **45**(4): p. 306-311.
150. Anthony, J.W., et al.: *Handbook of mineralogy*. Vol. II, Silica, Silicates (two parts). 2001, Chantilly, VA: Mineral Data Publishing (version digital). 4323.
151. Wang, H., et al.: *Palygorskite Hybridized Carbon Nanocomposite as PtRuIr Support for the Methanol Oxidation Reaction*. *FUEL CELLS*, 2014. **14**(1): p. 42-48.
152. Suarez, M. and E. García: *FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet*. *Applied Clay Science*, 2006. **31**(1-2): p. 154-163.
153. Nakamoto, K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Sixth Edition ed. 2009.
154. Stuart, B.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2005: John Wiley & Sons, Inc.

155. Chahi, A., S. Petit, and A. Decarreau: *Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite*. Clays and Clay Minerals, 2002. **50**(3): p. 306-313.
156. Suarez, M. and E. Garcia-Romero: *Variability of the surface properties of sepiolite* Applied Clay Science, 2012. **67**: p. 72-82.
157. Kurniawan, A., et al.: *Easy approach to synthesize N/P/K co-doped porous carbon micro fibers from cane molasses as a high performance supercapacitor electrode material*. RSC Advances, 2014. **4**: p. 34739-34750
158. Danguillecourt, E., et al.: *Electrical, thermal and electrochemical properties of disordered carbon prepared from palygorskite and cane molasses*. Journal of Solid State Chemistry, 2017. **246**: p. 404-411.
159. Szabo, T., O. Berkesi, and I. Dekany: *DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide*. Carbon, 2005. **43**: p. 3181-3194.
160. Ferrari, A.C.: *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, 2007. **143**: p. 47-57.
161. Ferrari, A.C. and J. Robertson: *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14095-14107.
162. Subrahmanyam, K.S., et al.: *A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization*. J. Mater. Chem., 2008. **18**: p. 1517-1523.
163. Jin, M., et al.: *Graphene oxide thin film field effect transistors without reduction*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009. **42**: p. 1351091-5.
164. Wang, D. and J. Shi: *Effect of charged impurities on the thermoelectric power of graphene near the Dirac point*. Phy. Rev. B, 2011. **83**: p. 1134031-4.
165. Babichev, A.V., V.E. Gasumyants, and V.Y. Butko: *Resistivity and thermopower of graphene made by chemical vapor deposition technique*. J. Appl. Phys., 2013. **113**: p. 076101-3.
166. Li, X., et al.: *Exceptional high Seebeck coefficient and gas-flow-induced voltage in multilayer graphene*. Appl. Phys. Lett., 2012. **100**: p. 1831081-4.
167. Balandin, A.A.: *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*. Nature Materials, 2011. **10**(8): p. 569-581.
168. Nanda, J., et al.: *Thermophysical properties of LiFePO₄ cathodes with carbonized pitch coatings and organic binders: Experiments and first-principles modeling*. Journal of Power Sources, 2014. **251**: p. 8-13.
169. Lin, H., et al.: *Significantly reduced thermal diffusivity of free-standing two-layer graphene in graphene foam*. Nanotechnology, 2013. **24**: p. 4157061-10.
170. Balandin, A.A., et al.: *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*. Nano Lett., 2008. **8**(3): p. 902-907.
171. Pop, E., V. Varshney, and A.K. Roy: *Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications*. M. R. S. Bull., 2012. **37**: p. 1273-1281.
172. Wang, G., L. Zhang, and J. Zhang: *A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors*. Chem. Soc. Rev., 2012. **41**: p. 797-828.
173. Wang, J., et al.: *Three-dimensional graphene-wrapped PANI nanofiber composite as electrode material for supercapacitors*. RSC Advances, 2015. **5**: p. 13607-13612.
174. Matsubara, E.Y., S.M. Lala, and J.M. Rosolen: *Lithium Storage into Carbonaceous Materials Obtained from Sugarcane Bagasse*. J. Braz. Chem. Soc., 2010. **21**(10): p. 1877-1884.
175. Fey, G.T.-K., et al.: *High-capacity disordered carbons derived from peanut shells as lithium-intercalating anode materials*. Synthetic Metals, 2003. **139**: p. 71-80.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo A1: Proceso de purificación de la paligorskita del yacimiento Pontezuela

Durante la preparación de la Paligorskita, procedente de varios sectores del yacimiento Pontezuela, la arcilla fue sometida a un proceso de trituración, homogenización y cuarteo para obtener una muestra lo más homogénea y representativa del mineral. Luego se realiza un tamizado, que permite la separación de las fracciones granulométricas en diferentes tamaños, hasta la fracción menor de 45 μm . Esta fracción fue sometida a un proceso de beneficio hidrogravimétrico, basado en la densidad del mineral, conocido como elutriación, para obtener la fracción granulométrica inferior a 2 μm .

La operación se fundamenta en hacer pasar un flujo de agua constante y ascendente a través de un tubo cilíndrico vertical por el cual descienden las partículas de la arcilla diseminadas en el seno del líquido, donde se conjugan las Leyes de Stokes y del Gasto Volumétrico. Primero se establece la altura en la probeta y el flujo de agua adecuado, para separar la parte superior de la suspensión que contiene el mineral de la arcilla de tamaño de partícula inferior a 2 μm ^[5]. Para establecer el flujo de agua se aplica la fórmula, combinando la ley de Stokes y la ley del gasto volumétrico, donde se relaciona la velocidad del frente de las partículas en suspensión con el diámetro de la partícula, cuando dicha suspensión se deja decantar por efecto de la gravedad y se considera una densidad para el mineral de la arcilla de 2,45 g/cm^3 .

La ley de Stokes puede escribirse como:

$$F_r = 6 * \pi * r * \eta * v \quad (\text{Ec. A1.1})$$

donde F_r es la fuerza de resistencia de la partícula, r es el radio de la partícula (esfera), v es la velocidad de la partícula y η la viscosidad del fluido. Es necesario considerar que las partículas esféricas se encuentran en un flujo laminar, debido a que la velocidad relativa entre la esfera y el medio es inferior a un cierto valor crítico. En estas condiciones la resistencia que ofrece el medio es debida casi exclusivamente a las fuerzas de rozamiento que se oponen al deslizamiento de unas capas de fluido sobre otras a partir de la capa límite adherida al cuerpo. Si las partículas están cayendo verticalmente

en un fluido viscoso debido a su propio peso puede calcularse su velocidad de caída o sedimentación cuando se igualan la fuerza de fricción con el peso aparente de la partícula en el fluido. La expresión queda de la siguiente forma:

$$W_p = \frac{2*r^2*g*(\rho_p-\rho_f)}{9*\eta} \quad (\text{Ec. A1.2})$$

donde :

W_p es la velocidad de sedimentación de las partículas (velocidad límite), (m/s); g es la aceleración de la gravedad (8 m/s^2), ρ_p es la densidad de las partículas (kg/m^3), ρ_f es la densidad del fluido (kg/m^3), η es la viscosidad cinemática del fluido ($\text{kg/m}\cdot\text{s}$) y r es el radio equivalente de la partícula (cuando se considera partículas plano-circulares, (m))

Debe cumplirse la condición de que los tiempos de retención del agua y de las partículas cuyo tamaño y densidad se desean separar sean iguales; por lo que para una misma altura del elutriador, la velocidad de precipitación de las partículas (W_p), determinada por la Ley de Stokes, se iguala a la velocidad del agua (W_a), dada por la Ley del Gasto Volumétrico, que se expresa de la siguiente forma:

$$V = W_a * A \quad (\text{Ec. A1.3})$$

donde: V es el gasto volumétrico del agua (m^3/s) (Volumen de agua), W_a es la velocidad del agua (flujo), (m/s) y A es la superficie por donde se mueve el flujo, (m^2).

Si se considera la igualdad $W_p = W_a$, entonces la ecuación para determinar el flujo de agua para arrastrar las partículas de tamaño determinado, se obtiene de la combinación de las ecuaciones anteriores y queda de la siguiente manera:

$$V = \frac{2*r^2*g*(\rho_p-\rho_f)*A}{9*\eta} \quad (\text{Ec. A1.4})$$

La ley de Stokes es importante en los procesos de sedimentación de partículas pequeñas en medios acuosos, debido a la gravedad. También es usado para determinar el porcentaje de granulometría muy fina de los suelos, mediante el ensayo de sedimentación.

Metodología para realizar la elutriación.

La masa que se utiliza para la realización de los experimentos en el elutriador se prefijó a 25 g, sobre la base de la capacidad de la instalación. Una vez establecido el flujo de agua de acuerdo al valor del gasto volumétrico determinado para las condiciones experimentales. En la figura A1.1 se muestra la instalación que se emplea para realizar la separación, consta de un tanque que se encarga de suministrar agua al proceso, donde tiene conectada una bomba que regula el flujo de líquido que se suministra al elutriador. Una vez fijado el flujo de agua en el equipo se controla periódicamente para detectar cualquier variación.

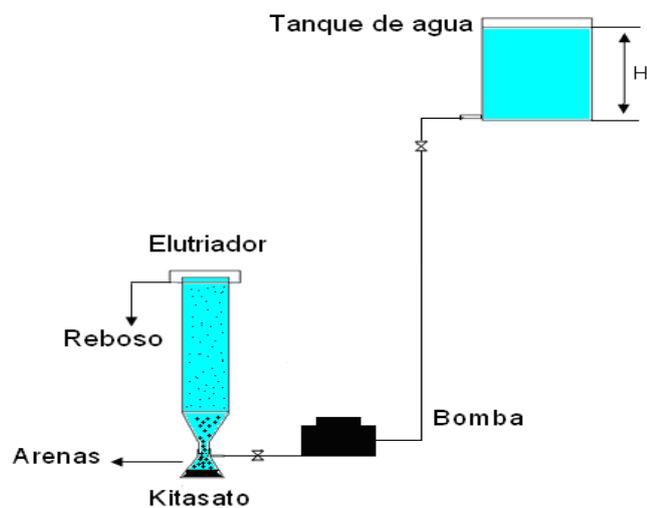


Figura A1.1: Esquema para la realización de la separación hidrogravimétrica

El material de reboso se colecta en un recipiente adecuado y se deja en reposo para su sedimentación. Luego se decanta y se filtra a gravedad y se seca a 110 °C en estufa durante 24 h. El sólido obtenido se somete al análisis para su caracterización.

Anexo A2: Espectro FTIR de fracción Pal<2μm

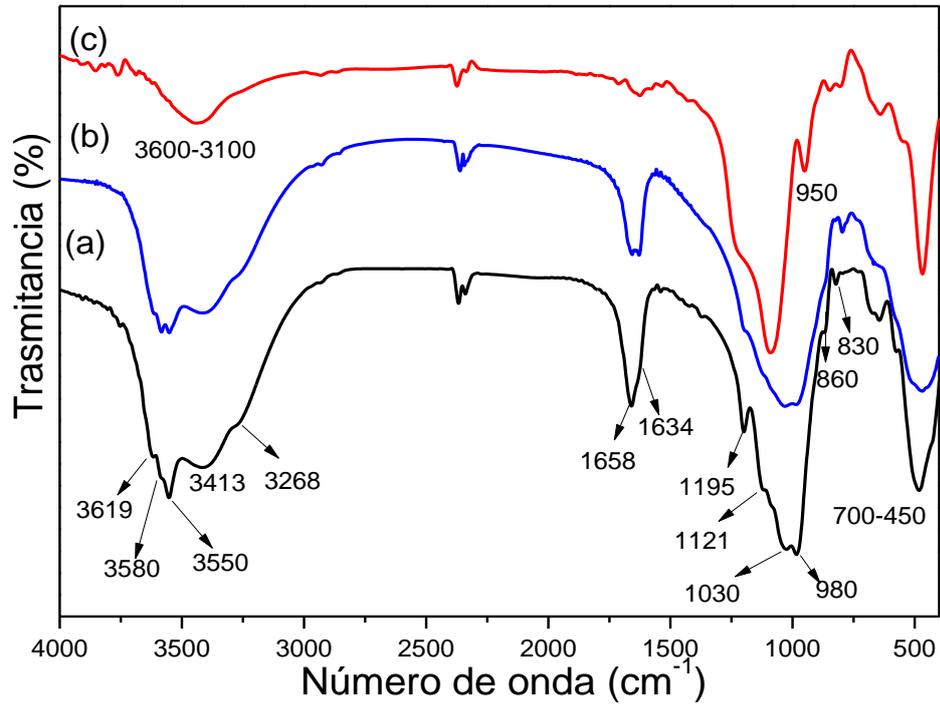


Figura A2.1: Espectro FTIR de (a) la fracción Pal<2μm, (b) fracción tratada a 300 °C (Pal<2μm-300) y (c) fracción tratada a 900 °C (Pal<2μm-900)

Anexo A3: Espectros XPS del material carbonoso de la pirólisis directa de la melaza

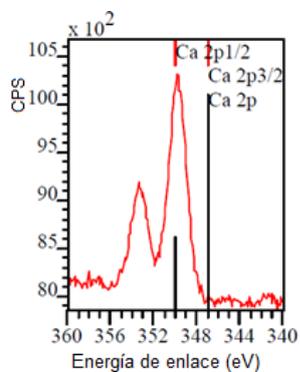


Figura A3.1: Espectro XPS de alta resolución en la región Ca2p.

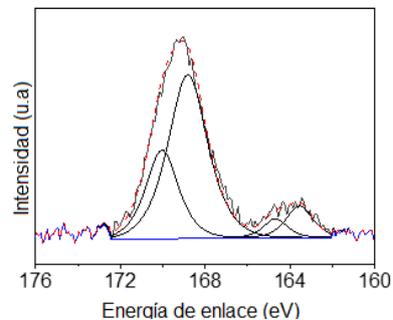


Figura A3.2: Espectro XPS de alta resolución en la región S2p.

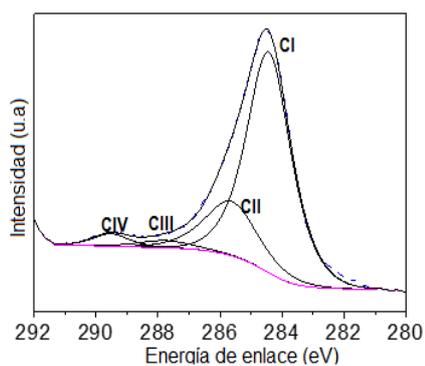


Figura A3.3: Espectro XPS de alta resolución en la región C1s.

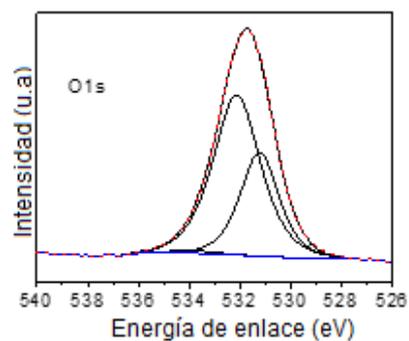


Figura A3.4: Espectro XPS de alta resolución en la región O1s.

Anexo A4: Espectros FTIR la melaza polymerizada MP1 y (b) del material carbonoso CM1

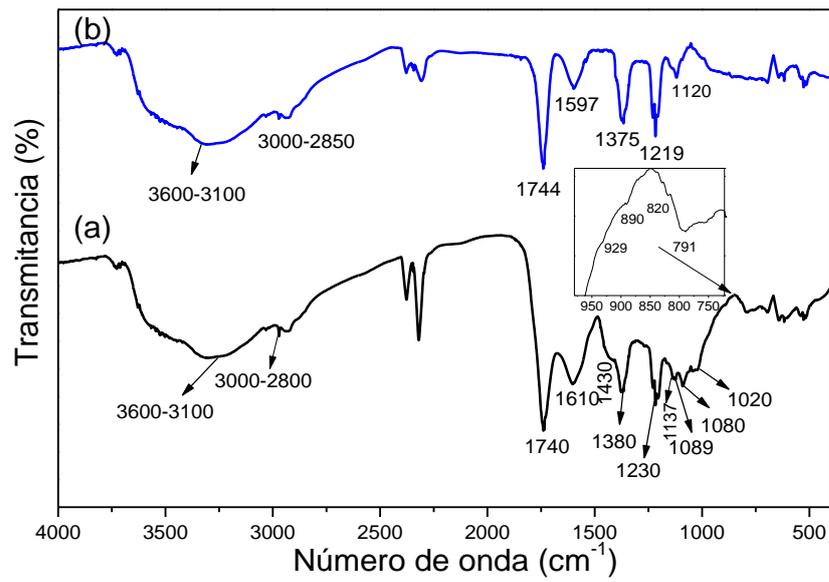


Figura A4.1: Espectro FTIR de (a) la melaza polymerizada MP1 y (b) del material carbonoso CM1

Anexo A5: Espectros FTIR de la Sepiolita y los compósitos

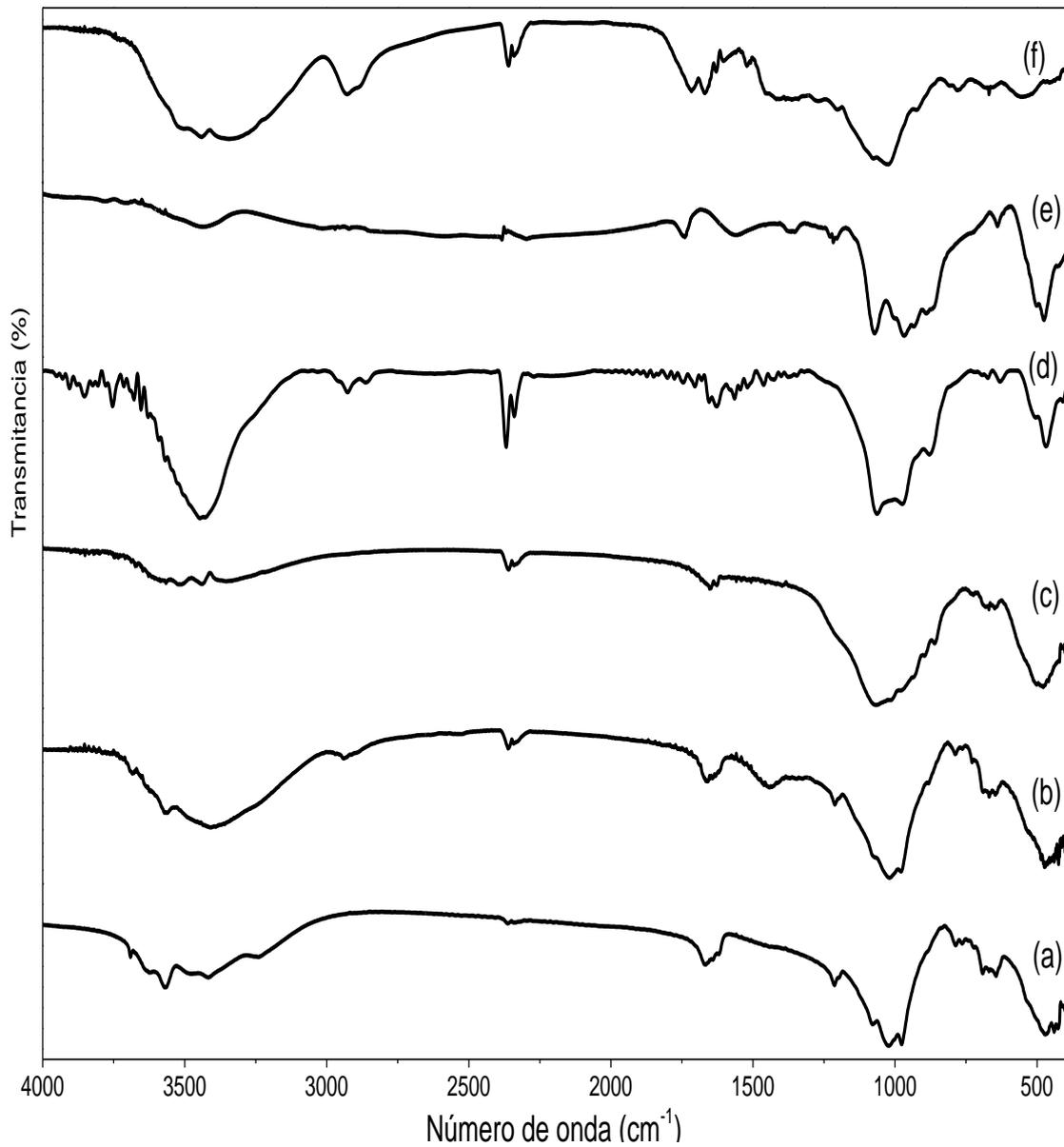


Figura A5.1: Espectro FTIR de (a) la Sep<2 μ m, (b) Compósito S/SP y (c) Compósito S/CS, (d) Compósito S/MP, (e) Compósito S/CM y (f) la sacarosa polimerizada a 200 °C.

Anexo A6: Espectros FTIR del compuesto P/CM y (b) el material carbonoso C/Nano

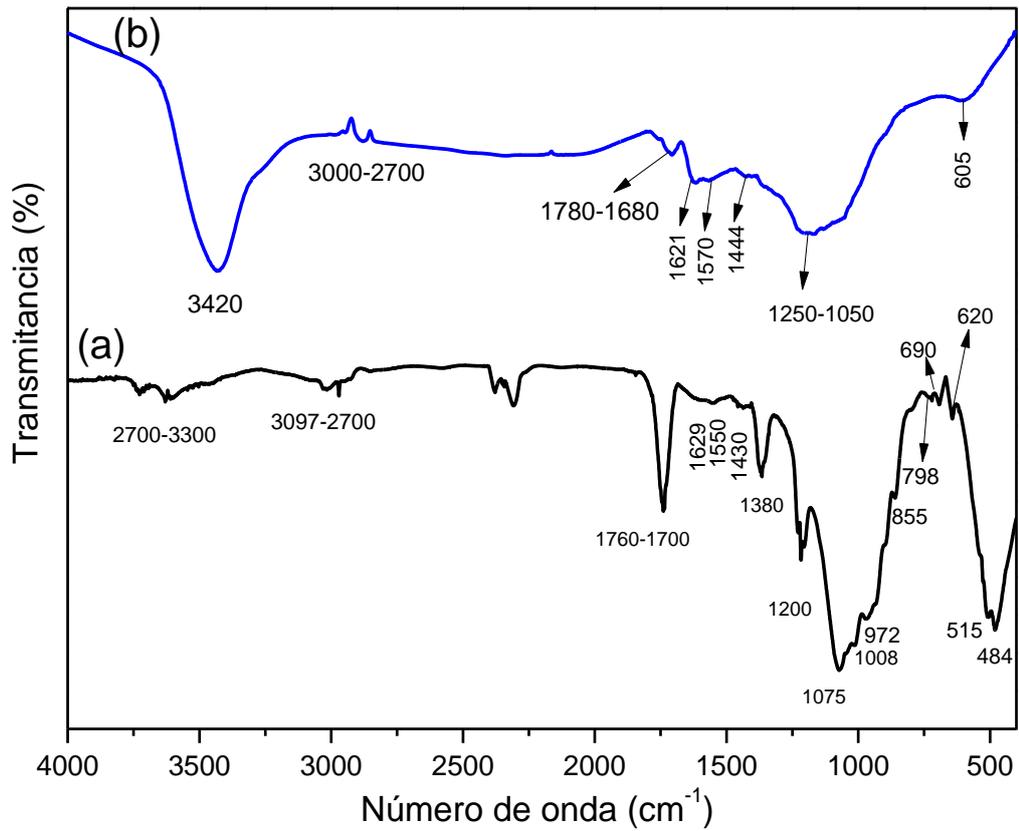


Figura A6.1: Espectros de FTIR de (a) el compuesto P/CM y (b) el material carbonoso C/Nano

ARTICULOS DEL AUTOR.

1. Danguillecourt, E., Y. M. Laffita, L. A. Montoro, N. D. S. Mohallem, H. Cabrera, G. M. Pérez, M. A. Frutis, and E. P. Cappe. (2017). Electrical, thermal and electrochemical properties of disordered carbon prepared from palygorskite and cane molasses. *Journal of Solid State Chemistry*. **246**: 404-411 p.
2. Danguillecourt, E., N. D. Santana-Mohallem, M. Huertemendia-Marin, E. Pérez-Cappe, and Y. Mosqueda-Laffita. (2016). La paligorskita de Pontezuela como nanoreactor para obtener materiales carbonáceos tipo grafeno/arcilla. *Revista CENIC Ciencias Químicas*; **47**: 56-63 p.
3. Sanchez-Sanchez, A., A. M. d. Yuso, F. L. Braghirolia, M. T. Izquierdo, E. Danguillecourt Alvarez, E. Pérez-Cappe, Y. Mosqueda, V. Fierro, and A. Celzarda. (2016). Sugarcane molasses as pseudocapacitive materials for supercapacitores. *RSC Advances*; **6**(91):88826-88836 p.
4. Danguillecourt, E., Y. M. Laffita, E. R. Ruiz, M. A. Frutis, and E. P. Cappe. (2012). High conducting sepiolite-graphenelike carbon nanocomposite from sugar residual as carbon source. *Advances in Applied Ceramics*; **111**(8):508-511 p.
5. Danguillecourt, E., E. P. Cappe, Y. Mosqueda, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky. (2010). Síntesis de Materiales Carbonaceos nanoestructurados; *Revista CENIC Ciencias Químicas*. **41**:1-9 p.

EVENTOS CIENTÍFICOS.

1. International Conference Material Science in the Age of Sustainability: “Evaluation of the electrochemical behavior of carbonaceous materials for energy storage”. La Habana (2015).
2. XIII Simposio y XI Congreso de la Sociedad Cubana de Física: “Conducting Conducting Ferrocene-Carbon composite for Lithium Batteries”. La Habana (2014).
3. CINAREM 2013 “Study of pontezuela-cuba natural palygorskite as template for conducting carbonaceous material preparation”. Holguín (2013).
4. CINAREM 2011: “Empleo de la melaza como fuente de carbono en la obtención del nanocompósito carbón/sepiolita”. Holguín (2011).
5. CIMAREM 2011: “Estudio de la influencia de las condiciones de síntesis sobre la conductividad eléctrica en el nanocompósito carbón/sepiolita”. Holguín (2011).
6. CNIC 2010. “Síntesis de materiales nanoestructurados carbono-sepiolita”. La Habana (2010).

PREMIOS OBTENIDOS

Por su participación en los trabajos realizados en el laboratorio de conductores iónicos de la división ENERMAT del IMRE-UH, recibió el Premio Nacional de la Academia de Ciencia al resultado de la investigación científica por el trabajo “Preparación de electrodos sólidos para baterías recargables Li-3D.