



**UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA  
METROPOLITANA**

**Unidad Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Posgrado en Ingeniería Química**

**“Desarrollo de materiales carbonosos novedosos a partir de Sargassum spp.,  
aplicación y estudio espectroscópico in situ en ánodos de baterías Ion-Na.”**

**TESIS**

**Que para obtener el grado de**

**MAESTRA EN CIENCIAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

**PRESENTA:**

**Gabriela Jaqueline Rojas Castillo**

**Matrícula: 2223803318**

**[jakelinrojas@gmail.com](mailto:jakelinrojas@gmail.com)**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**Dr. Guadalupe Ramos Sánchez**

**CO-DIRECTOR:**

**Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza**

**JURADO:**

**Presidente:**

**Dr. Juan Marcos Esparza Schulz**

**Secretario:**

**Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes**

**Vocal:**

**Dr. Luis Alberto Romero Cano**

**Iztapalapa, Ciudad de México a 13 de diciembre 2024**



# Agradecimientos

La Maestría en Ciencias (Ingeniería Química) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONAHCyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo al CVU 1255611; Este trabajo fue posible gracias a las subvenciones de apoyo del CONAHCyT FORDECyT-PRONACES/1560340/2020, Apoyos LNC 2023-123 y Ciencia de Frontera 2023 CF-2023-G-918.

Esta tesis fue desarrollada gracias al apoyo recibido del proyecto *Diseño de tecnología de celdas de baterías de Ion-Li avanzadas para la siguiente generación de transporte público eléctrico en México* apoyado por CONAHCyT, según el convenio No. LNC-2023-123

# Agradecimientos personales

A Dios, quien me dio la vida y la fortaleza para alcanzar mis sueños.

A mis padres, cuyo amor incondicional y apoyo constante han sido el pilar que me ha permitido llegar hasta aquí. Gran parte de este logro les pertenece a ellos.

A Antonio mi esposo, mi compañero de vida, quien ha sido mi apoyo fundamental en cada paso de este proceso, brindándome su amor, paciencia y comprensión.

A mis niñas Sofía y Renata, que con sus sonrisas iluminan mis días y me motivan a ser una mejor persona.

A mis hermanos David, Israel, Eduardo y Alejandra, que con su ejemplo de esfuerzo y dedicación han sido una fuente constante de inspiración para mí.

Al Dr. Guadalupe, quien me guió con sabiduría en esta etapa tan importante de mi vida profesional, brindándome su experiencia y orientación.

Al Dr. Vizcarra, que me guió en esta etapa de mi crecimiento profesional y en quien siempre encontré una puerta abierta para asesorías y orientación.

Al Dr. Francisco Valdés, en quien encontré un amigo, siempre dispuesto a ayudarme y a motivarme a alcanzar mi máximo potencial.

A mis amigos, en especial a mi amiga Adriana, quien estuvo a mi lado desde el primer día de clases, gracias por ser una compañera de estudio y una gran amiga.

A Jonathan, quien ha sido un compañero leal desde mis días en la universidad. Su apoyo constante fue clave en mi ingreso a la maestría. Gracias por estar siempre al pendiente de mis pasos y por tu amistad incondicional.

A mis compañeros: Arturo, Alexis, Silvestre, Pavel, y a todos los integrantes del grupo quienes generosamente compartieron sus conocimientos y experiencias, y me brindaron su apoyo en todo momento, contribuyendo al éxito de este proyecto.

# Comité tutorial

*Director:*

**Dr. Guadalupe Ramos Sánchez.** Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. CBI. Universidad Autónoma Metropolitana.

*Co-director:*

**Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza.** Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. CBI. Universidad Autónoma Metropolitana.

El jurado designado por la  
**Comisión Académica del Posgrado en Ingeniería Química**  
de la Unidad Iztapalapa, aprobó la tesis que presentó  
**GABRIELA JAQUELINE ROJAS CASTILLO**  
El día **13** de **diciembre** del año **2024**

**Miembros del Jurado**

**Dr. Juan Marcos Esparza Schulz**

*Presidente*

**Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes**

*Secretario*

**Dr. Luis Alberto Romero Cano**

*Vocal*

**CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO**

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA) de la alumna GABRIELA JAQUELINE ROJAS CASTILLO, matrícula 2223803318, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha trece de diciembre del 2024 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

Desarrollo de materiales carbonosos novedosos a partir de Sargassum spp., aplicación y estudio espectroscópico in situ en ánodos de baterías Ion-Na.

Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 201 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

aprobar

**JURADO**

**Presidente**



DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

**Secretario**



DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

**Vocal**



DR. LUIS ALBERTO ROMERO CANO







# Índice general

<b>I</b>	<b>Parte Uno</b>	
<b>1</b>	<b>Resumen</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>Definición del problema</b> .....	<b>19</b>
<b>4</b>	<b>Antecedentes</b> .....	<b>21</b>
4.1	Baterías Ion-Na .....	21
4.2	Microestructura del carbono duro .....	23
4.3	Antecedentes del sargazo .....	24
4.4	Composición bioquímica y elemental de la biomasa de sargazo .....	26
<b>II</b>	<b>Parte dos</b>	
<b>5</b>	<b>Hipótesis</b> .....	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>35</b>
6.1	Objetivo General .....	35
6.2	Objetivos particulares .....	35

<b>7</b>	<b>Propuesta experimental</b> .....	<b>37</b>
7.1	Diseño Experimental .....	37
<b>8</b>	<b>Metodología</b> .....	<b>39</b>
8.1	Síntesis del material .....	39
8.2	Activación de carbón .....	40
8.3	Caracterización del material.....	40
8.3.1	Difracción de rayos X (DRX) .....	40
8.3.2	Espectroscopia Raman .....	40
8.3.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	41
8.3.4	Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) .....	41
8.3.5	Termogravimetría (TGA) .....	41
8.3.6	Adsorción de Nitrógeno (N <sub>2</sub> ) .....	41
8.3.7	Espectroscopia Infrarroja (IR) .....	42
8.3.8	Análisis de Humedad .....	42
8.4	Preparación de electrodos .....	42
8.5	Evaluación electroquímica .....	42
8.6	Espectroscopia Raman <i>In Situ</i> para el Estudio de la Intercalación de Iones Sodio	43

### III

## Parte tres

<b>9</b>	<b>Resultados y discusión</b> .....	<b>47</b>
9.1	Caracterización Raman .....	47
9.2	Difracción de Rayos X .....	50
9.3	Espectroscopia Infrarojo .....	52
9.4	Microscopía Electrónica de Barrido .....	54
9.5	Espectroscopia de dispersión de energía .....	54
9.6	Adsorción de nitrógeno y análisis con el método BET .....	57
9.7	Termogravimetría TGA .....	60
9.8	Caracterización electroquímica .....	61
9.9	Caracterización electroquímica mediante Espectroscopia Raman <i>In Situ</i> .....	68
<b>10</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>75</b>


<b>11</b>	<b>Prospectivas</b> .....	<b>77</b>
<b>12</b>	<b>Nomenclatura</b> .....	<b>79</b>
	<b>Bibliografía</b> .....	<b>79</b>
<b>13</b>	<b>Anexos</b> .....	<b>87</b>
<b>13.1</b>	<b>Comparación de difractogramas con respecto a cartas cristalográficas reportadas en literatura</b> .....	<b>87</b>





# Parte Uno





## 1. Resumen

Las baterías de Ion-Na se perfilan como una alternativa prometedora a las baterías de iones de litio, debido a la abundancia y bajo costo del sodio. El uso de materiales carbonosos derivados de biomasa, como el sargazo, representa una oportunidad para aumentar la sustentabilidad de estas baterías, al convertir biomasa marina abundante en un recurso valioso. La comprensión detallada de la interacción entre la porosidad, los dominios gráficos y los grupos funcionales en el proceso de intercalación de iones es fundamental para optimizar el rendimiento de estos materiales, lo que convierte este tema en un área emergente de investigación.

Este proyecto se centra en el desarrollo de materiales carbonosos obtenidos de sargazo (*Sargassum natans*) como ánodos para baterías Ion-Na. Se realizaron procesos de pirolización a diferentes temperaturas, seleccionando 800 °C por su mayor índice  $I_D/I_G$  en Espectroscopia Raman. Las muestras fueron sometidas a activación con KOH y  $K_2CO_3$ , y luego caracterizadas mediante la técnica de Espectroscopia Raman (ER), Infrarroja (IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), Difracción de Rayos X (DRX), adsorción de nitrógeno (BET) y análisis electroquímico, incluyendo estudios de Raman in situ, para evaluar la relación entre las propiedades estructurales y su desempeño como materiales de electrodos.

Los materiales obtenidos mostraron un rendimiento electroquímico prometedor. El carbón activado con  $K_2CO_3$  alcanzó una capacidad de descarga de  $530 \text{ mAhg}^{-1}$ , mientras que el activado con KOH logró  $490 \text{ mAhg}^{-1}$ . En cuanto a la ciclabilidad, el carbón duro derivado de sargazo (denominado aquí HCS) activado con  $K_2CO_3$  mantuvo una capacidad que oscila entre los  $165 \text{ mAhg}^{-1}$  durante 50 ciclos. Las pruebas de SEM, DRX y BET revelaron una mejora en la porosidad y estructura del material, mientras que el análisis Raman in situ evidenció una disminución de las zonas laminares, lo que favorece la intercalación de sodio.

Los resultados obtenidos proporcionan información valiosa sobre cómo los procesos de activación

química y las características estructurales del carbón afectan la capacidad y estabilidad de las baterías de iones de sodio. Este trabajo confirma la viabilidad del sargazo como precursor de carbono y subraya la importancia de técnicas avanzadas de caracterización, para optimizar el diseño de materiales de electrodos.





## 2. Introducción

El cambio climático es un desafío urgente que enfrenta el planeta. Las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), han alcanzado niveles récord, lo que contribuye al calentamiento global y sus impactos asociados, como el aumento del nivel del mar, el aumento de la frecuencia de eventos climáticos extremos y la pérdida de biodiversidad. Para abordar el cambio climático, es fundamental reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  y buscar soluciones sostenibles en diversos sectores, incluido el almacenamiento de energía.

En el panorama actual, las baterías de iones de litio dominan el mercado del almacenamiento de energía, especialmente en aplicaciones portátiles y vehículos eléctricos. Sin embargo, enfrentan desafíos importantes, como la disponibilidad limitada de litio, el costo creciente de su extracción y las preocupaciones ambientales derivadas de su producción (Hu 2014). A medida que crece la demanda de fuentes renovables intermitentes como la solar y la eólica, la necesidad de sistemas de almacenamiento escalables y sostenibles se vuelve aún más crítica. Las baterías Ion-Na han ganado interés como alternativa, al aprovechar la abundancia del sodio y ofrecer un potencial para disminuir los costos y mitigar el impacto ambiental (Pan et al. 2013). Un elemento fundamental de las baterías Ion-Na es el ánodo, que principalmente está compuesto por materiales carbonosos. Estos carbones se obtienen generalmente a partir de precursores abundantes y económicos, muchos de los cuales provienen de desechos de biomasa.

En el caso de este proyecto, el sargazo, un tipo de biomasa marina, ha sido elegido como fuente para producir carbón duro, un material clave para mejorar el rendimiento y la sostenibilidad de las baterías, aunque aún se deben superar obstáculos en términos de densidad energética y rendimiento a largo plazo.

A medida que aumenta la demanda de energía y se busca reducir la dependencia de los combustibles fósiles, es crucial contar con sistemas de almacenamiento eficientes y sostenibles que respalden la integración de fuentes de energía renovable y promuevan la transición hacia una matriz energética más limpia. La

utilización de sodio como material activo en las baterías reduce la dependencia de recursos costosos y limitados, lo que a su vez puede contribuir a la estabilidad y seguridad del suministro de energía a largo plazo.


Además, cabe destacar que el uso de baterías de sodio en lugar de litio puede contribuir a la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>. Estudios anteriores han demostrado que, las baterías de Ion-Na podrían tener un menor impacto ambiental en comparación con las baterías de litio, ya que el proceso de extracción y refinamiento de litio es intensivo en energía y emite una cantidad significativa de CO<sub>2</sub> (Wen et al. 2014). Al utilizar sodio más abundante y accesible, las baterías de sodio pueden ayudar a reducir la huella de carbono asociada con el almacenamiento de energía.

Por lo mencionado anteriormente la comunidad científica se encuentra en la necesidad de encontrar fuentes de carbono alternativas para la producción de electrodos que permitan la formación de celdas con enlaces de carbono lo suficientemente flexibles como para expandirse y funcionar como electrodos para baterías Ion-Na. Los carbonos duros (HC) son altamente desordenados y no grafitizables, lo que los convierte en buenos candidatos, ya que los iones de sodio pueden intercalarse reversiblemente entre sus capas pseudográficas, así como ser adsorbidos en sus poros, defectos y grupos funcionales en superficie (Jin et al. 2023). Sin embargo, es necesario buscar el precursor más adecuado para producir HC, por lo que es importante considerar múltiples factores. Uno de los elementos principales a considerar es la composición química del precursor, ya que esta determina la estructura única que adquirirá el carbono duro resultante (Yan et al. 2024).

Entre los materiales estudiados se encuentran aquellos de origen biológico y de desecho debido a sus beneficios ambientales y económicos. Algunos de estos materiales son residuos de cáñamo (Navarro et al. 2022), cascaras de aguacate (Genier et al. 2022), bagazo de caña de azúcar (Rufford et al. 2010), granos de maíz (Balathanigaimani et al. 2008), residuos de piña (T. Zhang et al. 2017), entre otros.

Debido a su naturaleza celulósica, el sargazo ofrece una oportunidad para abordar los desafíos en el desarrollo de electrodos adecuados para las baterías Ion-Na. Además, los varamientos masivos y recurrentes de sargazo en el Caribe y África occidental desde 2011 han generado impactos negativos en el medio ambiente, la economía y la salud de los países afectados. Sin embargo, a la fecha no se han sugerido técnicas de procesamiento y aplicaciones para aprovechar esta biomasa, hasta donde sabemos no se ha explorado el potencial de utilizar el sargazo para producir carbono duro y almacenar energía en forma de baterías Ion-Na (Tonon et al. 2022).

En este proyecto se busca evaluar la viabilidad de materiales carbonosos derivados del sargazo, mediante el análisis de sus propiedades estructurales y su rendimiento electroquímico en comparación con los electrodos convencionales. Los resultados obtenidos proporcionarán una base sólida para el desarrollo de baterías más sostenibles y contribuirán al avance de la investigación en el campo del almacenamiento de energía. Adicionalmente se espera contribuir con la disminución del impacto ambiental.



### 3. Definición del problema

Uno de los principales desafíos en las baterías Ion-Na para lograr su comercialización masiva, es el desarrollo de materiales anódicos que sean capaces de ofrecer alta capacidad gravimétrica, bajos potenciales de operación, reversibilidad química y electroquímica y durabilidad de al menos 2000 ciclos (CIC energiGUNE, 2023). Estas características están ligadas con la intercalación de iones alcalinos en materiales carbonosos, en especial las diferencias en el tamaño de las moléculas de sodio en comparación con las de litio provoca que el ánodo de grafito, que se utiliza comúnmente en las baterías de Ion-Li, no pueda ser utilizado.

El radio iónico del sodio es aproximadamente 0.102 nm, mientras que el radio iónico del litio es de aproximadamente 0.076 nm. Por lo que, las moléculas de sodio no pueden intercalarse fácilmente en las estructuras de capas del grafito, debido a que estas capas tienen un espaciado interplanar de alrededor de 0.340 nm, cuando el mínimo espacio interplanar necesario para que el sodio logre intercalarse es de 0.370 nm (Lyu et al. s.f.). Esto implica el desarrollo de nuevos materiales carbonosos con estructuras más abiertas y mayores espacios intersticiales para su uso como ánodos en las baterías Ion-Na. Por lo que, el carbono duro es una alternativa prometedora ya que se caracteriza por su estructura amorfa y desordenada, posee un espaciado interatómico más amplio en comparación con el grafito, lo que podría facilitar una mejor intercalación y almacenamiento de los iones de sodio en su estructura, ver figura 3.1 (Ge y Fouletier 1988; Stevens y Dahn 2001).

Los materiales carbonosos utilizados en las baterías Ion-Na deben tener propiedades favorables para mejorar la eficiencia de carga y descarga; además, deben cumplir requisitos clave en términos de sustentabilidad, deben provenir de fuentes renovables y sostenibles con el fin de reducir el impacto ambiental y fomentar la economía circular.

Los materiales derivados de biomasa pueden exhibir estructuras porosas y una mayor capacidad de intercalación de iones, lo que contribuye a un mejor rendimiento de las baterías.

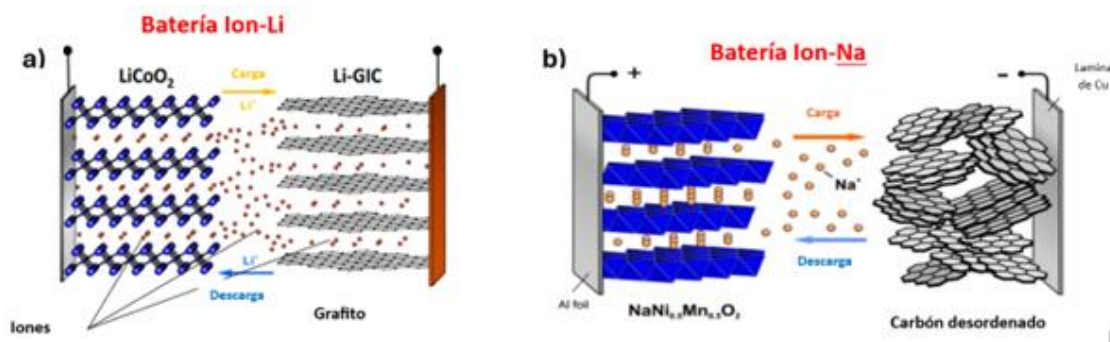
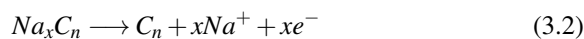
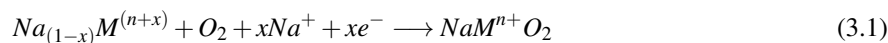
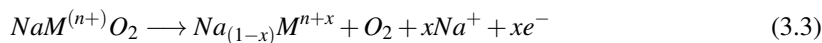


Figura 3.1: Esquema comparativo de las celdas de batería a) Ion-Li y b) Ion-Na, nótese la diferencia entre los ánodos de grafito *vs.* carbono duro en la intercalación de iones.

Se considera que las posibles reacciones que ocurren en una batería Ion-Na durante la descarga esta dado por las ecuaciones (3.1) y (3.2), (Jia et al. 2024).



Para el proceso de carga las posibles reacciones están dadas por por las ecuaciones (3.3) y (3.4).



Uno de los precursores que cumple con estos requisitos es el sargazo, por ser una biomasa abundante y renovable, además de que posee características estructurales y composicionales adecuadas que pueden ser aprovechadas en las baterías Ion-Na.

Estas características incluyen su alta proporción de carbono, su estructura porosa y su capacidad para intercalar iones, lo que puede contribuir a mejorar la eficiencia y el rendimiento de este tipo de baterías (Cao et al. 2012; Wen et al. 2014).

Sin embargo, a pesar de estas características prometedoras, todavía es necesario determinar la temperatura y los tratamientos adecuados para transformar el sargazo en un material viable para las baterías Ion-Na.

La temperatura de pirólisis y los tratamientos posteriores son aspectos críticos que pueden afectar la estructura, la conductividad y la estabilidad del material resultante.



## 4. Antecedentes

### 4.1 Baterías Ion-Na

La intercalación electroquímica de sodio en diferentes materiales para formar un sistema de baterías Ion-Na se ha informado desde principios de la década de 1980; no obstante, estas baterías no son comercializadas hasta el momento.

En la actualidad, las aplicaciones específicas del desarrollo de baterías recargables han cambiado hacia el paradigma de la materialización de un futuro energético sostenible. Con el cambio en la situación social y el desarrollo de la tecnología de baterías, las baterías Ion- Na han atraído un interés importante desde 2010 (Mizushima y Jones 1980).

Los desafíos y oportunidades asociados con las baterías Ion-Na (NIB) se refieren a las ventajas y obstáculos en su desarrollo y aplicación. Estas baterías tienen una estructura similar a las baterías de iones de litio (LIB), compuesta por componentes como el ánodo, el cátodo, el separador y el electrolito. Sin embargo, debido a las diferencias químicas entre los iones de litio y sodio, la interacción de los iones de sodio con los materiales anfitriones diseñados originalmente para las LIB es significativamente diferente.

El grafito, que es comúnmente utilizado como ánodo en las LIB, tiene una capacidad de almacenamiento teórica de  $372 \text{ mA h g}^{-1}$ . En comparación, la capacidad de almacenamiento de sodio en el grafito está limitada a aproximadamente  $31 \text{ mA h g}^{-1}$  en electrolitos tradicionales a base de ésteres (C. Chen et al. 2020).

Estos desafíos químicos y de capacidad de almacenamiento representan oportunidades para investigar y desarrollar nuevos materiales y tecnologías que permitan mejorar las baterías de iones de sodio y aprovechar su potencial en diversas aplicaciones (Slater et al. 2013; Valero et al. 2018).

La diferencia en la química entre el litio y el sodio también afecta las propiedades electroquímicas de los iones de metales alcalinos en los electrodos positivos. Por ejemplo, el  $\text{LiFePO}_4$  tiene un voltaje de 3,5 V y una capacidad de  $160 \text{ mA h g}^{-1}$ , superando al  $\text{NaFePO}_4$  que tiene un voltaje de 3,0 V y una capacidad de



Figura 4.1: Esquema que ilustra las microestructuras del grafito, el carbono blando y el carbono duro.

110 mA h g<sup>-1</sup>. Estas diferencias se atribuyen a la mayor resistencia a la transferencia de carga debido al aumento del tamaño del ion de sodio en comparación con el ion de litio. Por lo tanto, es necesario investigar y desarrollar nuevos materiales de electrodos y electrolitos para aprovechar completamente el potencial de las baterías Ion-Na (Bommier y Ji 2015).

Los materiales anódicos utilizados en las baterías Ion-Na deben cumplir con algunos requisitos generales. Estos requisitos incluyen la capacidad de almacenar cantidades adecuadas de iones de sodio, por lo menos similares a los obtenidos con iones Li, tener un potencial de voltaje similar al del sodio metálico, ser estables en presencia de electrolitos, tener alta conductividad electrónica e iónica, y ser de bajo costo con un impacto ambiental reducido (Hwang et al. 2017; Whittingham 1976).

Los materiales anódicos utilizados en las baterías Ion-Na son muy diversos, pueden clasificarse en tres categorías según sus mecanismos de almacenamiento de carga. En primer lugar, están los materiales de inserción, como los materiales carbonosos y los óxidos de titanio. En segundo lugar, están los materiales de conversión, como los óxidos de transición y los sulfuros metálicos. Y finalmente en tercer lugar, están los materiales de aleación, como los elementos del grupo 14 y 15 (H. Zhang et al. 2018).

Aunque los materiales de conversión y aleación son prometedores para el almacenamiento de iones de sodio, los iones de sodio más grandes pueden provocar una expansión significativa de la celda unitaria durante el ciclado, lo que puede llevar a la degradación y exfoliación del material, resultando en histéresis de voltaje y capacidades reversibles más bajas. Por otro lado, los materiales basados en inserción, como el carbono duro (HC), el carbono blando (SC) y el grafito, ver figura 4.1 (Nishi 2001) aceptan especies sin cambios significativos de volumen durante la sodiación y desodiación.

Esta característica hace que los materiales basados en inserción carbonosa sean candidatos adecuados para las baterías Ion-Na. Además, el HC se puede obtener a partir de biomasa, lo que significa que puede ser de bajo costo y tener un menor impacto ambiental (Cheng et al. 2021; M. Thompson et al. 2021; P. Wang et al. 2020).

La capacidad de almacenamiento de iones de sodio en el carbono duro (HC) es considerablemente mayor que en el grafito. Sin embargo, el ciclo de vida del HC aún no cumple con los requisitos necesarios para lograr el almacenamiento de energía a gran escala en redes eléctricas. Según un estudio realizado por Xiao et al., la inestabilidad del ciclo se debe a reacciones secundarias no deseadas causadas por la reacción de

reducción del electrolito en el lado del ánodo (Bommier y Ji 2015).

Algunos investigadores han logrado mejorar el rendimiento electroquímico de estos materiales al disminuir significativamente el área de superficie de un derivado de sacarosa de HC a solo  $1,74 \frac{m^2}{g}$ . Esto les permitió obtener una eficiencia coulombica inicial del 86,1 % con una retención de capacidad del 93,4 % después de 100 ciclos. Sin embargo, el rendimiento a altas tasas de carga y descarga está limitado debido a la cinética controlada por la difusión de la reacción electroquímica. Por lo tanto, comprender la relación entre la microestructura y el rendimiento del almacenamiento de iones de sodio en el HC es crucial para avanzar en el desarrollo de la tecnología de las baterías de iones de sodio (M. Thompson et al. 2021).

## 4.2 Microestructura del carbono duro

El HC es un alótropo de carbono no grafitizable incluso a temperaturas hasta 3000 °C. Otro alótropo de carbono que también se está explorando actualmente como material huésped de iones de sodio es el carbono blando (SC). A diferencia del HC, el SC se puede convertir fácilmente en grafito mediante calentamiento a altas temperaturas (por ejemplo, 3000 °C).

Las propiedades de HC y SC son bastante diferentes. En la figura 4.1 se muestra la comparación esquemáticamente de las microestructuras del grafito, SC y HC.

El grafito y el SC están más ordenados estructuralmente con un espaciado cerca de 0,335 nm. En comparación, el espaciado de HC es mayor que el de 0,335 nm. Tanto HC como SC poseen poros, pero este último tiene una porosidad mucho menor que el primero. Como resultado, el mayor volumen poroso y el espaciado ampliado permite que el HC exhiba un almacenamiento de iones de sodio significativamente de mayor capacidad que SC y grafito (Nishi 2001). Así, entre todo el carbono alótropo, HC se destaca como un ánodo prometedor para iones de sodio.

Los materiales HC se producen calentando precursores termoestables que contienen carbono en ausencia de oxígeno (pirólisis) figura 4.2 (Saurel et al. 2018). La biomasa es un tipo de material termoestable precursor, de una fuente sostenible y naturalmente abundante de preparar materiales HC para aplicaciones de almacenamiento de energía. Tanto las propiedades físicas como químicas de los derivados de la biomasa los HC tienen un impacto en el rendimiento del almacenamiento de iones de sodio.

Químicamente, los HC derivados de la biomasa se componen principalmente de carbono, oxígeno y nitrógeno. Mientras que el oxígeno y el nitrógeno son presentes en pequeñas cantidades, pueden tener una influencia significativa sobre las propiedades electrónicas, químicas y electroquímicas del HC.

Los enlaces de carbono reticulados hibridados conducen a la formación de ordenamiento grafitico de corto alcance (nanodominios turboestráticos) y poros, incluidos los poros abiertos y cerrados. Debido a esta disposición, HC también suele tener una gran área superficial específica. Las características microestructurales únicas de los HC proporcionan altas posibilidades para el almacenamiento de iones de sodio (M. Thompson et al. 2021).

Otros estudios han demostrado que los cambios estructurales están directamente relacionados con los

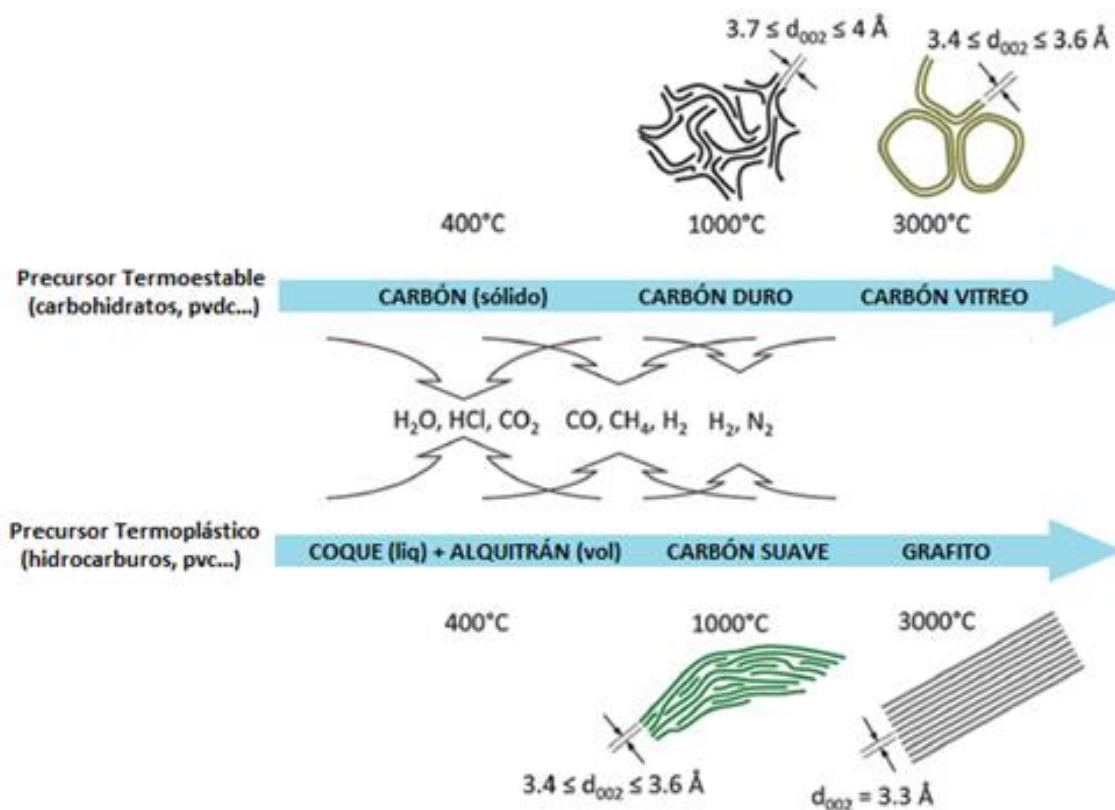


Figura 4.2: Ilustración esquemática de la evolución de las microestructuras de grafito, blando y HC de diferentes precursores de biomasa en función de las temperaturas del tratamiento térmico.

parámetros de preparación y el precursor de biomasa utilizado. En la mayoría de los casos se ha identificado que los materiales de carbono duro derivados de la biomasa tratados térmicamente entre 1200 °C y 1400 °C proporcionan propiedades estructurales ideales para mejorar el rendimiento del almacenamiento de iones sodio en las celdas de las baterías (M. Thompson et al. 2021).

### 4.3 Antecedentes del sargazo

En el Caribe oriental durante 2009 y 2010, se observaron grandes florecimientos de fitoplancton atribuidos grandes masas de agua dulce que fluyen inusualmente desde del río Amazonas hacia el océano; estos eventos, no habían ocurrido en los últimos 30 años (Johns et al. 2014; Oviatt et al. 2019). Asimismo, durante los años no de inundación del Amazonas antes de 2011, los florecimientos de *Sargassum spp* y sus impactos subsecuentes en las playas costeras fueron pequeños o inexistentes (Van Tussenbroek et al. 2017; M. Wang et al. 2019).

Desde 2011, se han observado cantidades grandes de *Sargassum* de forma recurrente (M. Wang et al. 2019), y varios estudios han reconocido un área que comprende un tramo de océano abierto entre África Occidental y América del Sur como la nueva fuente de *Sargassum spp. pelágico* que llega al Atlántico tropical y al Caribe.

Las acumulaciones de *Sargassum* ocurren de forma natural y regular en áreas costeras, aunque en canti-



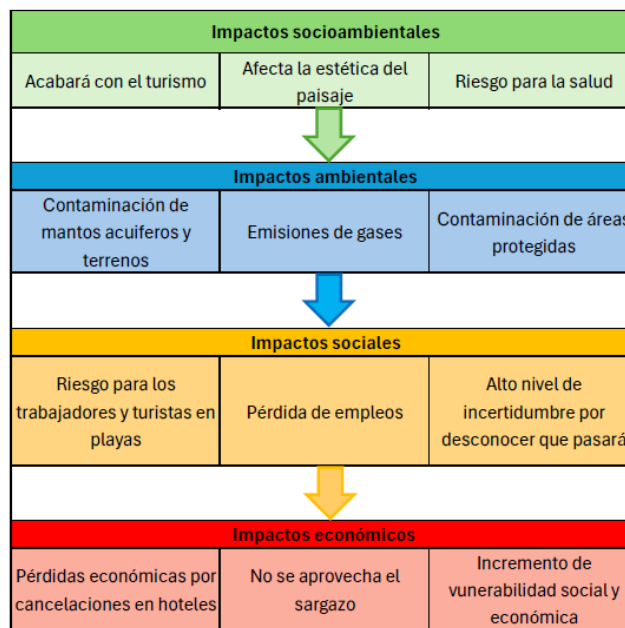


Figura 4.3: Percepción de los impactos en torno al sargazo.

dades menores que la llegada atípica de lo que se llama "mareas doradas" desde 2011, con una acumulación máxima de más de 20 millones de toneladas métricas observadas en junio de 2018 (M. Wang et al. 2019).

Las llegadas de *Sargassum* juegan un papel ecológico en la alimentación de playas y la estabilidad de la costa, y proporcionan nutrientes para plantas de dunas y aves marinas que se alimentan de la fauna transportada por las macroalgas. Sin embargo, el masivo ingreso de *Sargassum* y su posterior descomposición en la playa pueden no ser estéticamente aceptables para los usuarios de las playas, resultando en la disminución de las industrias turísticas locales; además, hay consecuencias ecológicas negativas en las áreas afectadas (García-Sánchez et al. 2020; Milledge y Harvey 2016; T. Thompson et al. 2020).

En el marco de la economía circular, las especies invasoras de algas son buenos candidatos para ser utilizadas como precursores en almacenamiento de energía; sin embargo, se requiere conocimiento sobre la composición adecuada de la biomasa para alcanzar una valorización adecuada de las mismas (Davis et al. 2021; Milledge y Harvey 2016). Se ha reportado la presencia de compuestos polifenólicos y similares a la lignina en varias algas en respuesta a condiciones de estrés (Mannino y Micheli 2020; Pliego-Cortés et al. 2019; Zagoskina et al. 2003).

Estudios se han centrado en los procesos de lignina detectados en las paredes celulares mediante el uso de técnicas histológicas (De Micco y Aronne 2007; Estevez et al. 2009). A lo largo de los años, se han utilizado varios tintes y diferentes técnicas de tinción para diferenciar la lignina y la celulosa en el xilema, lo que puede utilizarse para demostrar la presencia/ausencia y distribución de estos compuestos en varios tejidos (De Micco y Aronne 2007; Estevez et al. 2009; Ferreira et al. 2017).

El promedio de %C, %N y %P por peso seco del alga es de 27.16, 1.06 y 0.10, respectivamente. La concentración media de clorofila-a (Chl-a) es aproximadamente del 0.05 % del peso en seco. Con estos parámetros, las cantidades de nutrientes y pigmentos se pueden estimar directamente a partir de la biomasa

de sargazo detectada de forma remota. Durante las temporadas de floración, el carbono del sargazo puede representar alrededor del 18% del carbono orgánico particulado total en la columna de agua superior. Este estudio proporciona la primera información cuantitativa sobre la biomasa general, los nutrientes y la abundancia de pigmentos del sargazo a partir de observaciones por sensores remotos, lo que ayuda a cuantificar sus funciones ecológicas y facilita la toma de decisiones en la gestión (López-Sosa et al. 2020).

Más allá del impacto en la industria turística, el arribo masivo del sargazo a la zona del mar Caribe mexicano ya es un desastre ecológico de grandes dimensiones clasificándose como una emergencia climática, y es innegable que el mar Caribe está gravemente enfermo (Ali y Bahadar 2017). En la figura 4.3 se muestra la problemática en cuanto al impacto ambiental, socioambiental, social y económico relacionada con el sargazo.

#### 4.4 Composición bioquímica y elemental de la biomasa de sargazo

De acuerdo con un estudio de investigación (Tonon et al. 2022), se llevó a cabo un análisis tanto bioquímico como elemental de la biomasa pelágica de *Sargassum natans* recolectada en diversas áreas del Caribe. Este análisis se realizó en condiciones que podrían favorecer una posible recuperación en el futuro. Se considera que las inconsistencias en el procesamiento, lavado y edad de la biomasa son factores que deben tenerse en cuenta.

Basándonos en los resultados obtenidos en esta investigación, podemos afirmar que ciertos sacáridos presentes en el sargazo son deseables debido a su potencial como precursores de carbono de alta calidad con propiedades electroquímicas favorables. Entre estos sacáridos se encuentran la glucosa, el ácido manurónico y el ácido gulurónico, así como la xilosa.

La glucosa destaca por su capacidad para formar estructuras carbonosas con alta conductividad eléctrica y estabilidad química. En las figuras 4.4 y 4.5, se observa que la glucosa se encuentra presente en una proporción significativa, lo cual es prometedor para su aplicación en la fabricación de electrodos.

Por otro lado, el ácido manurónico y el ácido gulurónico son componentes esenciales del ácido algínico, un polisacárido que ha sido objeto de investigación como precursor de carbono en la fabricación de electrodos. Estos ácidos presentan una alta capacidad de almacenamiento de energía y una estabilidad electroquímica deseable.

La xilosa, monosacárido presente en la biomasa lignocelulósica, también ha sido estudiada como precursor de carbono en la fabricación de electrodos. Su capacidad para formar estructuras carbonosas con porosidad controlada y alta capacidad de almacenamiento de energía la convierte en una opción interesante.

Las proporciones de estos sacáridos se pueden observar en las figuras 4.4 y 4.5, donde destaca la presencia predominante de glucosa. Estos hallazgos respaldan la idea de que el sargazo podría ser una fuente prometedora de sacáridos deseables para la producción de carbono duro en electrodos de baterías de iones de sodio.

Nos centraremos en los resultados obtenidos en cuanto a biopolímeros y monómeros específicos presentes

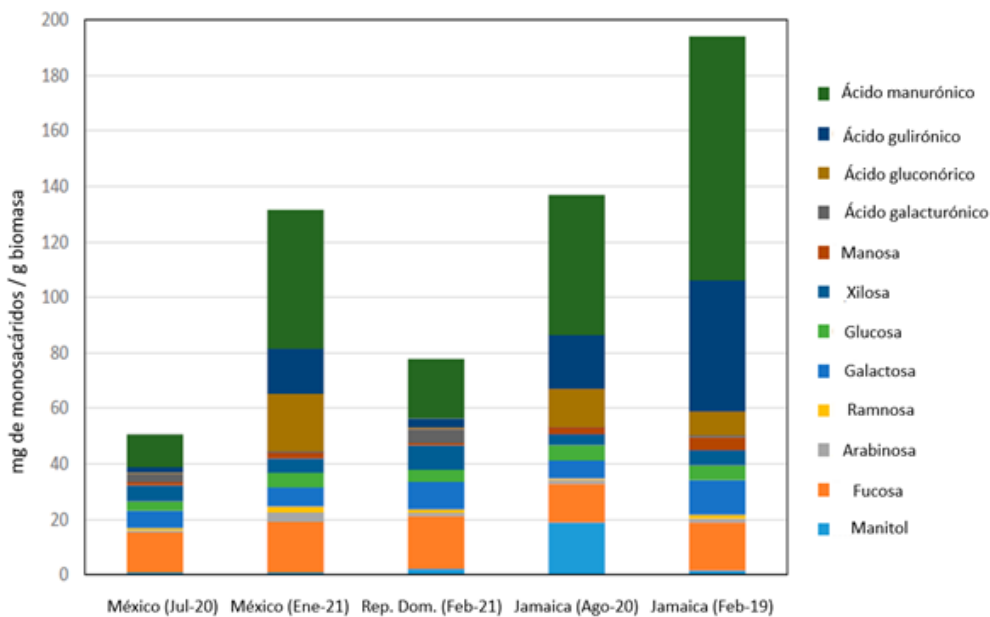


Figura 4.4: Composición de monosacáridos en la fracción no celulósica de biomasa pelágica cosechada en diferentes lugares del Caribe. Los resultados se expresan como  $\text{mg g}^{-1}$  de biomasa DW.

en el sargazo. A continuación, se muestra en la figura 4.4 la composición de monosacáridos encontrados en la fracción no celulósica de la biomasa recolectada (Tonon et al. 2022).

La variación en la composición química de los diferentes biopolímeros puede dar lugar a diferentes microestructuras de carbono durante la pirólisis a altas temperaturas. Además de la celulosa y la hemicelulosa, se han estudiado también monosacáridos y disacáridos como la glucosa y la sacarosa como precursores de biomasa.

La glucosa es un monómero de seis carbonos en forma de cadena, con cada carbono unido a un grupo hidroxilo. La glucosa también puede existir en una forma cíclica llamada glucosa-D, que tiene un enlace hemiacetal. El alto contenido de oxígeno en los materiales precursores mencionados anteriormente se considera uno de los principales factores que contribuyen a la naturaleza no grafitizable del carbono duro (D. Chen et al. 2021).

La biomasa de las macroalgas (*S. natans* y *S. fluitans*) se detalla en la Tabla 4.1. En ambas especies de *Sargassum* se observó un elevado contenido de compuestos polifenólicos aromáticos o materiales análogos a la lignina, alcanzando un 25.4% y un 29.5%, respectivamente. Los valores inusuales de materiales similares a la lignina que se presentan aquí se obtuvieron de muestras recolectadas en verano en el Caribe mexicano, coincidiendo con los datos reportados por Ardalan et al. 2018 sobre la macroalga marrón *Sargassum angustifolium*, que mostró porcentajes del 25.8% en verano y del 11.8% en invierno. De igual forma, Yazdani et al. 2015 encontraron que la macroalga marrón *Nizimuddinia zanardini* contiene un 12.3% de materiales análogos a la lignina. En la figura 4.6, (M. Thompson et al. 2021) se aprecia la estructura de la biomasa vegetal y la estructura química de celulosa, hemicelulosa y lignina.

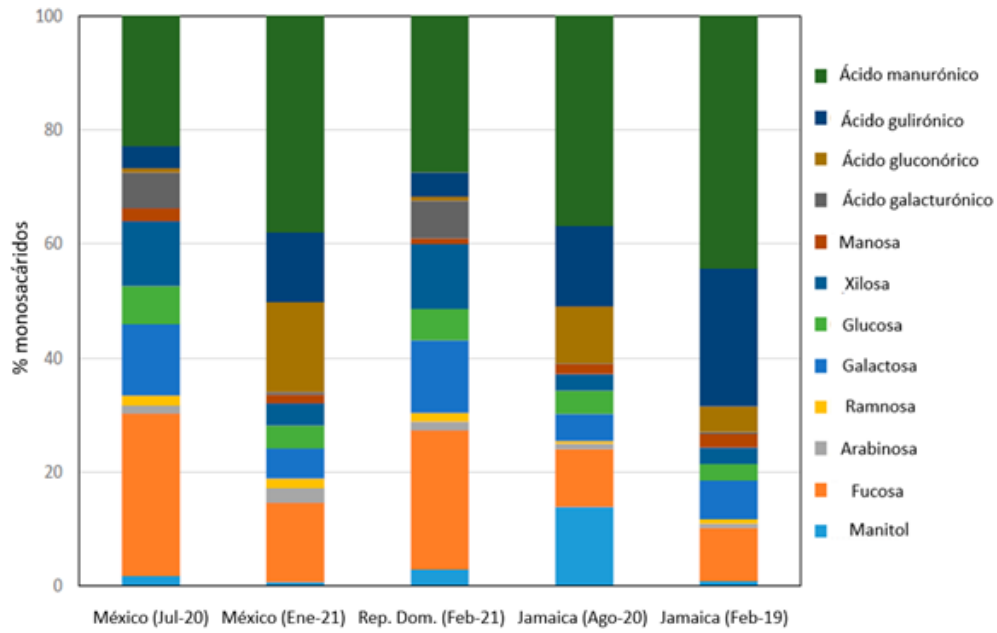


Figura 4.5: Composición de monosacáridos en la fracción no celulósica de biomasa pelágica cosechada en diferentes lugares del Caribe. Los resultados se expresan como porcentaje del total de monosacáridos.

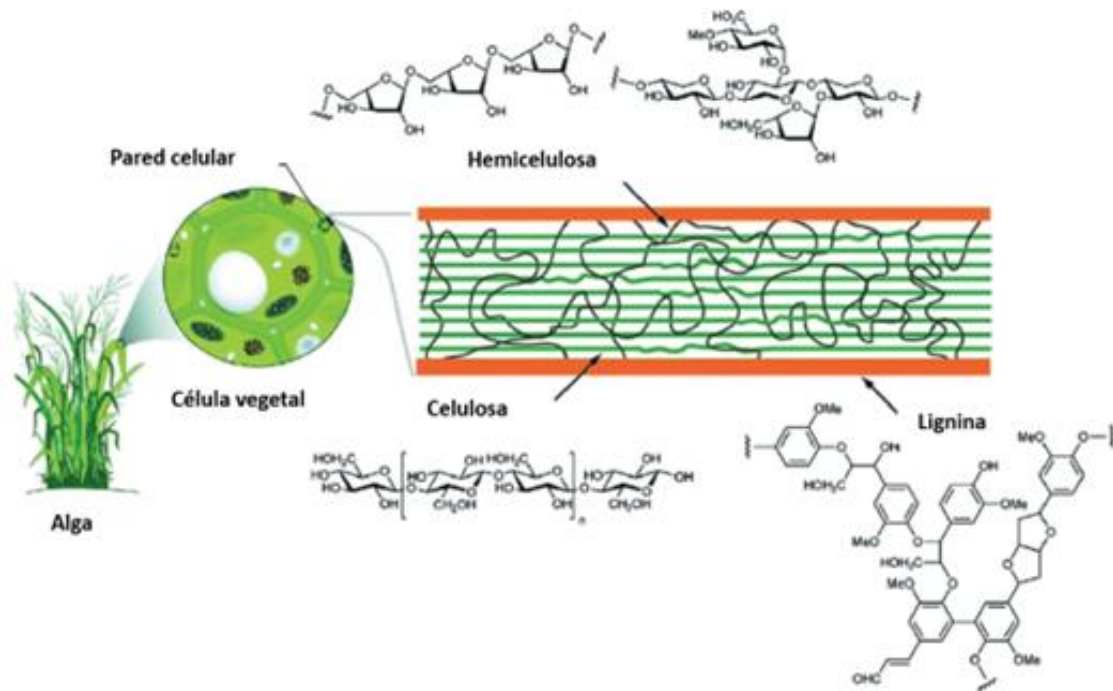


Figura 4.6: Composición lignocelulósica de la biomasa vegetal y estructura química de cada subunidad (celulosa, hemicelulosa y lignina). Derechos de autor 2020 Springer Nature

Estas variaciones en los niveles de compuestos similares a la lignina pueden deberse a diferentes tipos de estrés abiótico, como la radiación UV y temperaturas elevadas, condiciones adversas que resultan del cambio climático (Alzate-Gaviria et al. 2020; Brown 2018; ESPINOSA s.f.; Holzinger y Pichrtová 2016).

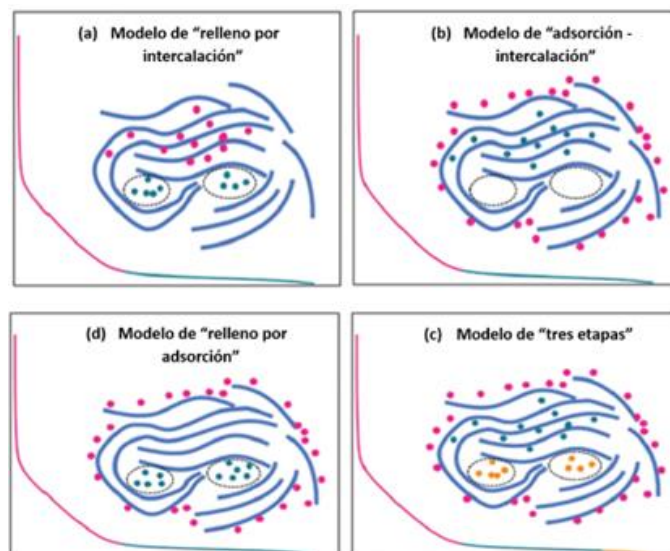


Figura 4.7: Ilustración esquemática del (a) modelo de llenado de poros de intercalación, (b) modelo de intercalación de adsorción, (c) modelo de llenado de poros de adsorción y (d) modelo de llenado de poros de intercalación de adsorción.

Tabla 4.1: Composición en materia seca de la biomasa de macroalgas (%) cosechadas en mayo de 2019. Los datos mostrados son la media  $\pm$  DE,  $n = 3$ .

Muestras	% Humedad	Extractos totales	Lignina	Hemicelulosa
<i>S. natans</i>	11.10 $\pm$ 0.39	17.21 $\pm$ 0.24	29.50 $\pm$ 2.35	45.39 $\pm$ 0.12
<i>S. fluitans</i>	12.10 $\pm$ 0.73	18.07 $\pm$ 0.16	25.40 $\pm$ 1.30	34.43 $\pm$ 0.01

En investigaciones recientes se ha puesto en discusión los mecanismos de almacenamiento de iones de sodio en materiales de carbono duro (HC). Esto no es sorprendente debido a la variedad de muestras de HC preparadas con diferentes precursores y bajo diferentes condiciones de procesamiento, así como la dificultad para caracterizar las propiedades físicas y químicas que afectan el comportamiento del almacenamiento de iones de sodio durante los ciclos electroquímicos.

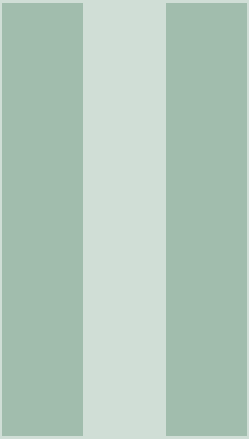
Sin embargo, una revisión reciente resume cuatro posibles modelos de almacenamiento de iones de sodio para HC, como se muestra en la figura 4.7. Estos modelos incluyen a) el llenado de poros de intercalación, b) el modelo de adsorción-intercalación, c) el modelo de relleno de poros de adsorción y d) el modelo de relleno de poros de adsorción-intercalación (Xie et al. 2020).

La importancia de este estudio radica en la combinación innovadora de materiales sostenibles y tecnologías avanzadas. Lo que favorece a la creciente demanda de otras alternativas a las baterías de Ion-Li, colocando a las baterías Ion-Na como una opción prometedora debido a menor costo.

Por lo que, el uso del sargazo, un recurso renovable y de bajo costo, como precursor para la formación de carbón duro con aplicación como ánodo de baterías Ion-Na, no solo contribuiría a la mejora del rendimiento de estas baterías, también será una medida de mitigación de los impactos ambientales del sargazo, que es un

residuo que afecta gravemente los ecosistemas marinos.

Por lo tanto, este estudio no solo tiene el potencial de avanzar en la tecnología de almacenamiento energético, sino también de ofrecer una solución ambiental viable, alineada con los objetivos de sostenibilidad global.



Parte dos







## 5. Hipótesis

Mediante tratamientos térmicos y activaciones químicas del material carbonoso obtenido de *Sargassum spp.*, será posible promover una intercalación eficiente de iones sodio. A través de espectroscopia Raman *in situ*, se podrá obtener información fundamental sobre los mecanismos de almacenamiento de energía de diferentes materiales de carbono (caso de estudio: carbones duros y carbones activados) derivados del sargazo.





## 6. Objetivos

### 6.1 Objetivo General

Determinar el tren de procesamiento que se le debe realizar al sargazo (*Sargassum natans*) para transformarlo en un material con elevada capacidad y reversibilidad como electrodo anódico de baterías de ion sodio.

### 6.2 Objetivos particulares

1. Determinar los cambios químicos estructurales que ocasionan los tratamientos térmicos en el sargazo, así como su efecto en sus propiedades electroquímicas como ánodos de baterías Ion-Na.
2. Determinar las modificaciones superficiales necesarias, mediante postratamientos de activación que permitan una intercalación eficiente de iones sodio, superando las limitaciones estructurales del grafito convencional.
3. Comprender los cambios estructurales y químicos que ocurren durante la intercalación mediante un análisis espectroscópico *in situ*, con el fin de proporcionar información relevante para mejorar el rendimiento y la capacidad de almacenamiento de energía de las baterías Ion-Na.



## 7. Propuesta experimental

### 7.1 Diseño Experimental

A continuación, se presentará en el diagrama del procedimiento experimental a llevar a cabo en este estudio. El propósito de este diagrama es contribuir al control y manejo de las variables relevantes del proyecto. Al definir los pasos y acciones a seguir, se minimiza la posibilidad de introducir sesgos o interferencias no deseadas en los resultados. Esto permite evaluar de manera efectiva los efectos de las variables.

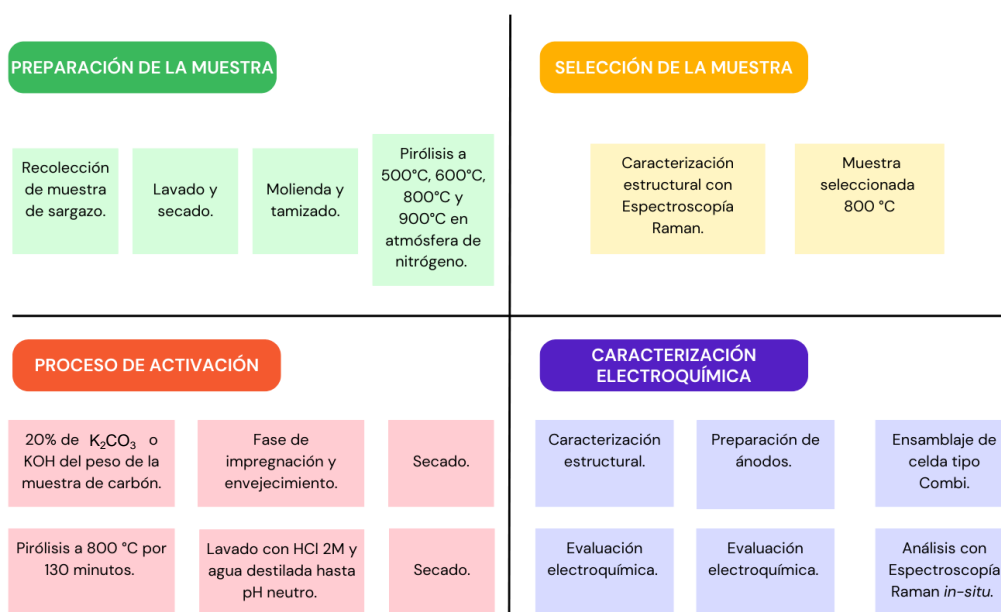


Figura 7.1: Diagrama del diseño experimental.





## 8. Metodología

### 8.1 Síntesis del material

La muestra de sargazo fue recolectada en el Caribe Mexicano, en Cancún, Quintana Roo. Los residuos de arena y otras impurezas se eliminaron lavando la muestra primero con agua del grifo y luego con agua desionizada (D.I.) a temperatura ambiente. Posteriormente, se secó a 70 °C hasta peso constante, (Wong y Cheung 2001). La muestra fue triturada en un mortero y luego molida en un molino de bolas con una frecuencia de 25 Hz durante 10 minutos. Después, se tamizó la muestra usando una malla 230 ASTM para reducir el tamaño de partícula a 63 micras (Ilic et al. 2022).

Los sólidos resultantes se colocaron en un crisol de alúmina y se pirolizaron en un horno tubular GSL-1100X a temperaturas de 500 °C, 600 °C, 800 °C y 900 °C durante 2 horas, bajo un flujo de N<sub>2</sub> de 110 mL min<sup>-1</sup>, y con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>. El rendimiento de los carbones obtenidos (denominados aquí como 500°C, 600°C, 800°C y 900°C) fue del 48 %, 35.31 %, 27.03 % y 26.01 %, respectivamente.

La selección de la muestra pirolizada a 800 °C se basó en caracterización espectroscópica, donde se observó que la relación de intensidades de las bandas D y G superó la relación de intensidades, alcanzando un valor mayor a 1, lo que indica una adecuada calidad estructural del carbón obtenido. En contraste, las muestras pirolizadas a 500 °C y 600 °C no alcanzaron la relación de intensidades de las bandas D y G, lo que sugiere una menor formación de estructuras desordenadas. Aunque la muestra a 900 °C mostró una relación de bandas similar a la de 800 °C, su mayor requerimiento energético y la similitud en la estructura con la muestra a 800 °C hicieron que esta última fuera la opción más eficiente y viable para continuar con la preparación de electrodos. Por lo tanto, se optó por trabajar con la muestra pirolizada a 800 °C, asegurando así un balance entre rendimiento, calidad estructural y eficiencia energética.

## 8.2 Activación de carbón

Para este procedimiento se utilizó la muestra de carbón seleccionada (800°C), denominada HCS, que fue activada con dos agentes químicos: carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) e hidróxido de potasio (KOH). Se preparó una solución al 30% del agente activante en relación al peso del carbón y, posteriormente, se diluyó esta solución hasta alcanzar una concentración del 5%, agregando agua desionizada hasta llevar la solución a la concentración deseada.

El carbón se sumergió en la solución activante con agitación constante a temperatura ambiente durante 6 horas; esta fase se conoce como la etapa de impregnación. Después de la impregnación, la mezcla se dejó en reposo durante 12 horas a temperatura ambiente, sin agitación, para permitir el envejecimiento del carbón.

A continuación, se llevó el material a una estufa de vacío a 105°C durante 14 horas, hasta lograr un secado completo. Una vez seco, el carbón se molió manualmente en un mortero para homogenizar el tamaño de partícula.

El carbón molido se introdujo en un horno tubular a 800°C, con un caudal de  $N_2$  de 110 mL  $min^{-1}$ , aplicando una rampa de calentamiento de 10°C  $min^{-1}$  en una atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ) durante 130 minutos. El rendimiento obtenido fue del 74.5%. Tras la activación térmica, se realizó un lavado del carbón activado utilizando ácido clorhídrico (HCl) 2M y agua destilada, monitoreando el pH de los enjuagues hasta lograr un pH neutro. Finalmente, el carbón activado y lavado se llevó a una estufa de vacío para secar a 80°C durante 12 horas, (Feng et al. 2023).

## 8.3 Caracterización del material

A continuación, se describirán las técnicas y equipos utilizados para la caracterización estructural del material.

### 8.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron con un difractómetro Bruker D8 Advance utilizando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con pasos de 0.020415° y un tiempo de adquisición de 38.4 s por punto. El intervalo de medición fue de 5° a 70°  $2\theta$ , con rotación a temperatura ambiente y una duración de once minutos por medición. La DRX proporciona información sobre la estructura cristalina del material, lo cual es crucial para entender las fases presentes y su impacto en el rendimiento electroquímico de las baterías de sodio.

### 8.3.2 Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman se desarrolló en un microscopio confocal Raman WITec alpha 300 utilizando una línea láser de 532 nm con 60 mW de potencia. Para todos los espectros adquiridos se usó un objetivo de aire Zeiss EC Epiplan 20x/NA 0.4. El tiempo de adquisición fueron 10 segundos de integración con 3 acumulaciones, en el caso de la etapa de caracterización se colectaron 10 espectros de manera aleatoria a lo largo de una fracción de la muestra. En el caso de experimentos in situ, se preparó una celda electroquímica (E-cell) con la configuración mencionada en la figura 8.2, la cual incluía una ventana de cuarzo, la celda se



colocó bajo el objetivo de 20x y se procedió a enfocar el material carbonoso, aplicación de potencial o curva de descarga y la adquisición de espectros se realizó con 20 segundos de integración y 3 acumulaciones en los diferentes valores de potencial probado. Para el caso de la curva de descarga se realizó un experimento tipo “time slow series” para adquirir espectros cada 5 minutos con 20 segundos de integración y 3 acumulaciones durante 14 horas. Los espectros adquiridos fueron sometidos a pre tratamiento de reducción de línea base mediante método polinomial [48], posteriormente suavizado usando el algoritmo Adjacent Averaging con una ventana de 5 puntos usando Origin Pro 2024 M. Zhang et al. 2017. Finalmente los espectros se normalizaron de 0 a 1 y se procedió a realizar la asignación de bandas correspondiente.

### 8.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó en un SEM JEOL 7600 (Schottky) utilizando un voltaje de aceleración de 5 kV, a diferentes magnificaciones (X5000, X10000, X20000, X50000). La SEM ofrece imágenes detalladas de la morfología y la estructura superficial del material, lo que es esencial para evaluar la distribución de las partículas y la porosidad.

### 8.3.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

El análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS) se realizó utilizando un equipo SEM JOEL 7600 (Schottky). Las muestras fueron preparadas mediante un proceso de secado y metalización para mejorar la conductividad superficial. El análisis se llevó a cabo bajo un voltaje de aceleración de 15 kV, con un tiempo de adquisición adecuado para obtener espectros representativos de los elementos presentes en la muestra. La resolución espacial del equipo permitió identificar la distribución elemental en las superficies, proporcionando información sobre la composición cualitativa y cuantitativa de los materiales a nivel micro y nanométrico. El análisis EDS complementó los estudios estructurales, ofreciendo detalles adicionales sobre la presencia de elementos en la muestra.

### 8.3.5 Termogravimetría (TGA)

Se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer Diamond TG/TGA la prueba se realizó con una rampa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  con flujo de nitrógeno de  $50\text{ ml min}^{-1}$ . La TGA permite evaluar la estabilidad térmica y la composición de los materiales mediante la medición de las pérdidas de peso a diferentes temperaturas, lo cual nos ayuda a comprender descomposición del material identificando compuestos presentes en la muestra según su temperatura de descomposición.

### 8.3.6 Adsorción de Nitrógeno ( $\text{N}_2$ )

La adsorción de  $\text{N}_2$  se llevó a cabo en un equipo 3P Micro 200 a 77 K. El carbón fue desgasificado a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando un peso de muestra entre 0.1000 y 0.2000 g. El adsorbato utilizado fue nitrógeno y se mantuvo un rango de presión relativa de 0.05 a 0.15  $P/P_0$ , adecuado para carbones activados. El tiempo de equilibrio fue de 25 s, con una velocidad de evacuación de 300 mm Hg/min y un tiempo de evacuación de 1 minuto Carrott et al. 1991. Este procedimiento permitió obtener información sobre la superficie específica y

la porosidad del material, características clave para su desempeño en aplicaciones de almacenamiento de energía.

### 8.3.7 Espectroscopia Infrarroja (IR)

El análisis espectroscópico de infrarrojo (IR) se llevó a cabo utilizando un espectrómetro Perkin Elmer modelo Frontier. Las muestras fueron comprimidas en pastillas de KBr, por el tipo de muestra. El análisis se realizó en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y un promedio de 32 espectros para obtener resultados precisos. El sistema fue operado en modo transmisión, según las características de las muestras. Este procedimiento permitió obtener información sobre las vibraciones moleculares y la estructura funcional de los materiales, facilitando la identificación de grupos funcionales y la caracterización química de los compuestos presentes.

### 8.3.8 Análisis de Humedad

El contenido de humedad de la biomasa de sargazo fue determinado previo a la pirolización. Para ello, se pesó una muestra de sargazo y se secó en un horno a 105°C durante 2 horas. Tras este tiempo, se verificó que el peso de la muestra se mantuviera constante. La diferencia entre el peso inicial y final permitió calcular el porcentaje de humedad. El resultado obtenido fue un contenido de humedad del 11.34%. Este valor es relevante para el proceso de pirolización, ya que afecta la eficiencia de conversión de la biomasa en carbón. Silva et al. 2008.

## 8.4 Preparación de electrodos

Los ánodos fueron preparados mediante la mezcla de carbono duro, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y Carbon Super P en medio de una suspensión con de n-metilpirrolidona. La composición final en masa del ánodo resultante fue del 90% de carbono duro, 5% de PVDF y 5% de Carbon Super P. La homogeneización de la mezcla se logró mediante agitación mecánica. Posteriormente, la mezcla resultante se extendió sobre una lámina de cobre de alta pureza para formar una película de 100  $\mu\text{m}$  de espesor. Se cortaron secciones circulares de 18 mm, obteniéndose aproximadamente 2,5 mg de material activo. Los electrodos se secaron en una estufa de vacío a 120 °C durante 12 horas.

## 8.5 Evaluación electroquímica

El montaje del dispositivo electroquímico se realizó en una caja de guantes con concentraciones de oxígeno y humedad por debajo de 1 ppm. El ensamblaje se efectuó en una celda de tipo ECC- Combi, (ver figura 8.1) la batería consiste en una lámina de sodio metálico, cortada de forma circular con un diámetro de 18 mm, un separador de microfibras de vidrio cortado de forma circular con un diámetro de 18 mm humedecido con 150  $\mu\text{l}$  de 1.0 M NaPF<sub>6</sub> disuelto en etil carbonato (EC), carbonato dimetilo (DMC) y etil metil carbonato (EMC) (1:1:1 v/v) como electrolito y el ánodo descrito previamente.

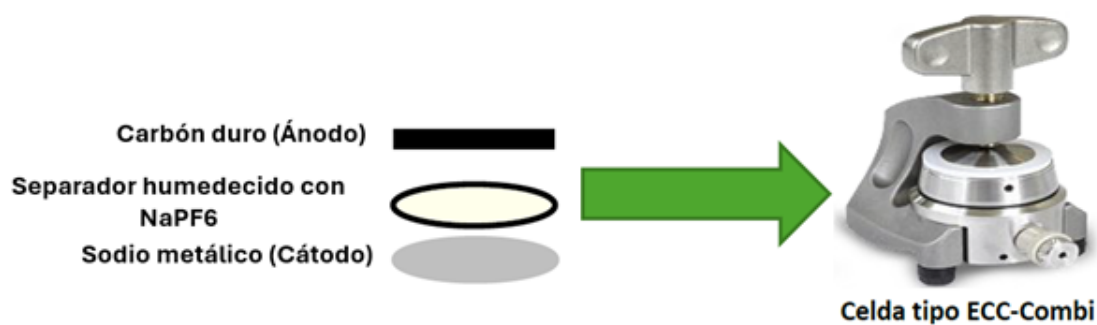


Figura 8.1: Configuración de celda tipo ECC-Combi.

Para evaluar el rendimiento electroquímico y la estabilidad del material, se llevaron a cabo una serie de pruebas. Se realizaron pruebas de carga y descarga a un C-rate de 0.1C durante 10 ciclos para obtener el perfil del comportamiento electroquímico del material, permitiendo evaluar su capacidad específica, eficiencia y estabilidad inicial. Como segunda prueba, se realizaron mediciones a diferentes valores de C-rate: 0.1C, 0.2C, 0.5C y 1C, con el objetivo de evaluar el rendimiento del material a distintas velocidades de carga y descarga, realizando 5 ciclos en cada caso.

Finalmente, la estabilidad del material se evaluó mediante un ciclado continuo a 0.1 C durante 50 ciclos, lo cual permitió monitorear la retención de capacidad con el tiempo y evidenciar los posibles procesos redox y potenciales asociados durante los ciclos de carga y descarga.

Todos estos ensayos se llevaron a cabo utilizando un potenciostato (Biologic-SP-200) en una ventana de potencial de 0.03 V a 3.0 V vs Na/Na<sup>+</sup>.

## 8.6 Espectroscopia Raman *In Situ* para el Estudio de la Intercalación de Iones Sodio

Para investigar el comportamiento de intercalación de los iones sodio en el material, se realizaron pruebas de Espectroscopia Raman *in situ*. Estas pruebas se llevaron a cabo en una celda diseñada específicamente para la inspección óptica, utilizando un sistema EL CELL ECC-Opto-Std (ver figura 8.2), que contiene una ventana óptica de cuarzo que permite enfocar el electrodo durante los ciclos de carga y descarga. La celda se ensambló dentro de una caja de guantes con concentraciones de oxígeno y humedad por debajo de 1 ppm.

Durante el experimento, se impuso un potencial desde 2.4 V hasta 0.001 V y luego de 0.001 V hasta 2.4 V, con intervalos de 0.2 V. Este ciclo de potencial permitió evaluar la dinámica de intercalación y desintercalación de iones sodio en el material.

La celda fue equipada con un contraelectrodo de sodio, un separador de fibra de vidrio, un electrolito, y una pastilla del material carbonoso. Se utilizó un colector de corriente de cobre para conducir los electrones generados durante las reacciones electroquímicas. Una ventana transparente de cuarzo permitió la observación óptica directa del electrodo de trabajo, en este caso, la pastilla del material carbonoso, durante los ciclos de carga y descarga.

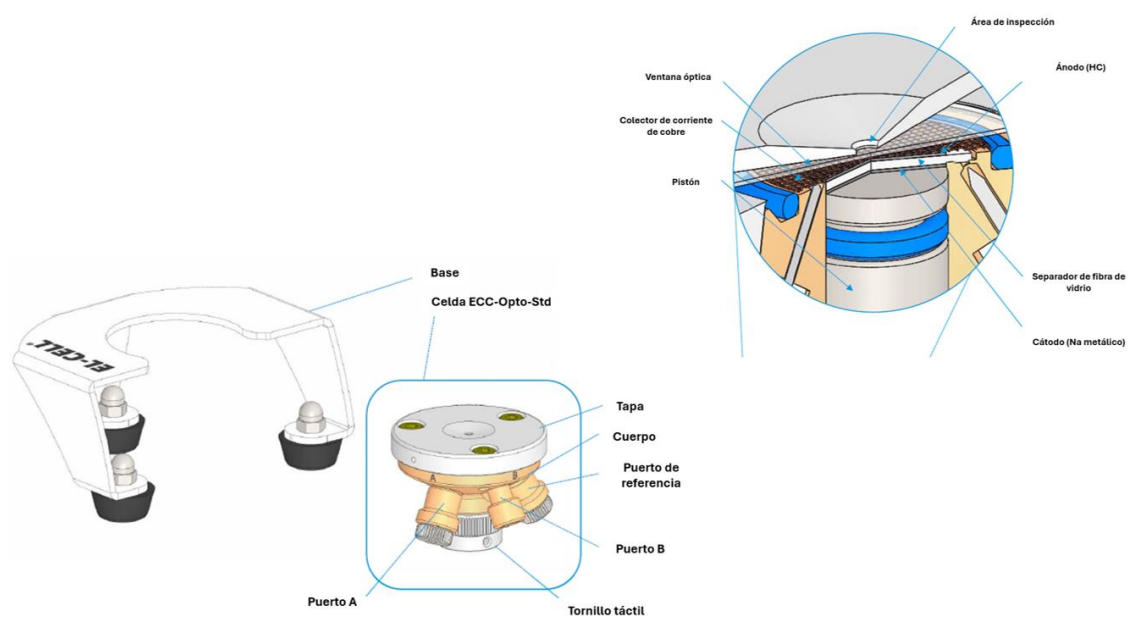
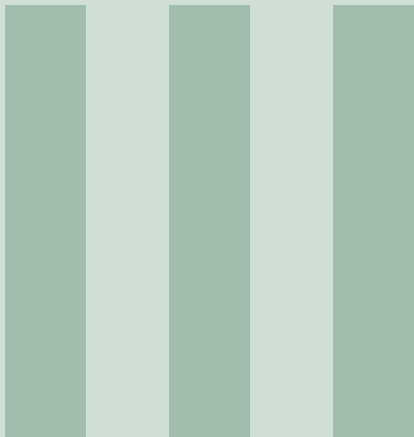


Figura 8.2: Diagrama de celda ECC-Opto-Std utilizada en el análisis Raman *In-Situ*.

# Parte tres







## 9. Resultados y discusión

En este capítulo, se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural, física y electroquímica de las muestras de carbono derivado de sargazo. Para la caracterización estructural se empleó la técnica de ER, que proporciona información sobre la naturaleza del material carbonoso (grafítico o desordenado), que es uno de los principales factores en su aplicación como ánodo de baterías Ion-Na.

La caracterización física y estructural se llevó a cabo mediante DRX, que permitió analizar las fases cristalinas presentes en el material, IR que permitió indagar sobre los grupos funcionales presentes en la superficie del material. Por otra parte, mediante SEM para observar la morfología y EDS para estudiar la composición elemental.

La técnica de fisisorción de nitrógeno se empleó para determinar el área superficial y la porosidad del material, analizando los datos experimentales empleando el modelo BET, mientras que el análisis termogravimétrico (TGA) permitió evaluar la estabilidad térmica y la composición química en función de la temperatura. Finalmente, la caracterización electroquímica se centró en la evaluación del rendimiento del material en términos de capacidad específica, eficiencia y estabilidad, mediante pruebas de carga y descarga a diferentes tasas (C-rate), ciclos de carga y descarga y pruebas de estabilidad a largo plazo.

Además, incluye Espectroscopia Raman *in situ*, con la finalidad de monitorear los cambios estructurales en los carbonos durante el ciclo de carga y descarga, lo que constituye una técnica innovadora que permite dar un paso importante sobre la comprensión de los procesos de almacenamiento de energía en materiales carbonosos.

### 9.1 Caracterización Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica que permite describir la energía de vibración de enlaces químicos, por lo que brinda información referente a la estructura del material a utilizar y las perturbaciones

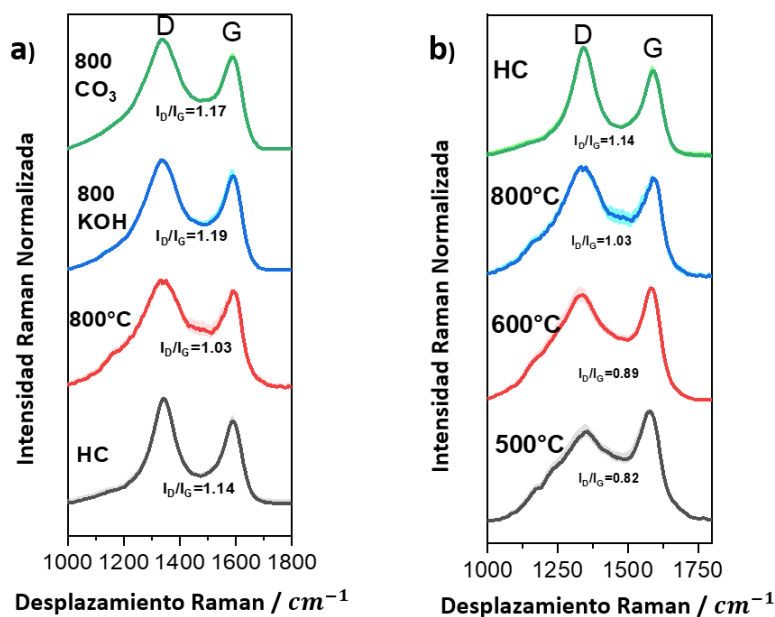


Figura 9.1: Caracterización mediante Espectroscopia Raman de materiales carbonosos obtenidos a partir de biomasa de sargazo. a) Comparación de espectros Raman de material carbonoso obtenido a 800°C de pirólisis antes y después de su activación química con KOH o  $K_2CO_3$ . HC: Carbón duro comercial, b) Espectros Raman de materiales carbonosos obtenidos mediante diferentes condiciones de pirólisis.

en su ambiente químico. En el caso de los materiales carbonosos como los carbones duros (Hard Carbons, HC) se observa un espectro Raman compuesto por dos picos uno a  $1340\text{ cm}^{-1}$  y otro a  $1590\text{ cm}^{-1}$ , el primero derivado de la vibración asignada a los enlaces de carbono localizados en los bordes del material y el segundo derivado del estiramiento simétrico de los enlaces C=C presentes en la estructura química interna del HC, dichas bandas vibracionales son conocidas como banda D y banda G, respectivamente y hacen alusión a vibración de defectos y vibración de estructura tipo grafito, M. Zhang et al. 2017.

La perturbación en el microambiente químico puede originar un incremento en los defectos o una reducción de estos y favorecer estructura tipo grafito, por lo que dichos cambios pueden cuantificarse por una relación de valor de intensidad de la banda D respecto a la banda G ( $I_D/I_G$ ). La interpretación de este valor resulta que a valores superiores a uno, se favorece la formación de defectos, mientras que a valores menores a uno, se favorece la grafitización del material, por lo que ayuda predecir si se está llevando a cabo alguna modificación química en la estructura de estos materiales cuando se someten a una perturbación durante su proceso de síntesis o en el proceso de uso. A diferencia de otras técnicas empleadas para caracterizar los materiales carbonosos, la Espectroscopia Raman permite una observación casi en tiempo real de los cambios estructurales sin ser una técnica destructiva, por lo que se puede acoplar a análisis *in-situ*.

En la figura 9.1 b) se muestra los espectros Raman de las muestras pirolizadas a diferentes temperaturas y del HC como referencia. El espectro muestra dos bandas principales D y G, situadas a  $1343$  y  $1593\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. La banda D se asigna a la vibración de los enlaces de carbono situados en los bordes del material, Sasaki et al. 2013 confirmaron que la banda D se origina a partir de un borde (o discontinuidad en la red de carbono), y es dependiente de la configuración espacial de estos enlaces ya sea a modo de “zigzag”



o en modo de “silla”. De acuerdo con lo anterior, la banda D es de intensidad baja cuando se encuentra mayoritariamente la presencia de configuración de zigzag, mientras que la intensidad de esta banda es alta cuando se encuentra mayoritariamente la configuración de silla. Por otro lado, la banda G representa la vibración simétrica en la estructura cristalina del doble enlace carbono-carbono ( $sp^2$ ).

Se ha descrito que el índice de la relación de intensidades entre la banda D y G ( $I_D/I_G$ ) proporciona información de los defectos en la estructura de los materiales carbonosos, una relación  $I_D/I_G$  numéricamente cercana a cero indica de un alto orden de la estructura como es el caso del grafito reportado con un índice  $I_D/I_G$  igual a 0.04, sin embargo, para otros materiales de carbono como el óxido grafeno se han reportado valores de  $I_D/I_G$  cercanos a 0.8 (Kim et al. 2013).

La modificación o cambio de estructura en el material carbonoso amorfo puede conocerse debido al aumento del valor numérico de esta relación. En el caso de materiales carbonosos para fabricación de ánodos de baterías se ha observado que su relación  $I_D/I_G$  es cercana a 1. Una característica adicional es que entre mayor sea esta relación mayor será la conductividad del material cuando la relación es igual o mayor a 1. (Kim et al. 2013).

De acuerdo con el resultado del análisis experimental, las muestras de sargazo tratadas a las diferentes temperaturas desde 500 °C, 600 °C, y 800 °C se obtiene un aumento de la relación  $I_D/I_G$  (figura 9.1 b) indicando un incremento en el desorden del material amorfo conforme aumenta la temperatura de pirólisis; sin embargo, es notable que en 800°C se superó el valor  $I_D/I_G$  mayor a 1, por lo tanto, se espera que con experimentos posteriores se demuestre que esta condición del carbón obtenido favorece las propiedades estructurales del material. Se considera que el tratamiento a 800°C es el adecuado para las pruebas electroquímicas, ya que cumple con la relación  $I_D/I_G$  mayor a 1. Aunque se exploró la pirólisis a 900 °C, se eligió la muestra tratada a 800 °C debido a que no se encontraron diferencias significativas en las propiedades estructurales entre ambas temperaturas, y el gasto de energía es mayor a 900 °C. Esto sugiere que 800 °C ofrece un equilibrio óptimo entre rendimiento y eficiencia energética.

Por otro lado, la comparación de los espectros obtenidos mediante la Espectroscopia Raman del material carbonoso obtenido a 800°C de pirólisis, antes y después de su activación química con KOH y  $K_2CO_3$  (figura 9.1 a) muestra cambios importantes. Uno de los cambios más significativos es el aumento en el valor de la relación de intensidades de las bandas D y G, pasando de 1.03 de la muestra no activada a 1.17 para la muestra activada con  $K_2CO_3$  y 1.19 para la muestra activada con KOH. Este incremento sugiere un mayor desorden en la estructura del material, lo cual es deseable para facilitar la intercalación efectiva de iones de sodio. Un mayor desorden implica una mayor cantidad de sitios disponibles para la interacción con los iones. De acuerdo con la caracterización desarrollada, se puede determinar que la activación química puede inducir cambios adicionales en la estructura del carbono, afectando la relación  $I_D/I_G$ , por lo tanto, modificar potencialmente las propiedades electroquímicas del material. Estos cambios son relevantes para determinar la efectividad de la activación química desarrollada, que pretende mejorar las características deseables de este material para su aplicación en baterías Ion-Na.

## 9.2 Difracción de Rayos X

Los resultados de la Espectroscopia Raman indican la presencia de estructuras de carbono con defectos, lo cual es un indicativo de la calidad del material en términos de almacenamiento de iones. Sin embargo, para comprender mejor la organización a largo alcance de estas estructuras, es crucial realizar un análisis adicional mediante la técnica de Difracción de Rayos X.

La caracterización realizada mediante la técnica de Difracción de Rayos X para las muestras pirolizadas a diferentes temperaturas, versus el material HC comercial como referencia (figura 9.2), muestra cambios importantes en la estructura como resultado del tratamiento térmico. Para la muestra tratada a 500°C se presentan diferentes picos que no corresponden a materiales carbonosos, sin embargo, se identifica la presencia de  $\text{CaCO}_3$  (calcita),  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , mediante el software Match. (ver en anexos 13.1, 13.2, 13.3). Por otra parte la muestra tratada a 600°C se presentan picos de  $\text{CaCO}_3$  (calcita),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . Durante esta caracterización, la ausencia de otros picos puede sugerir una mayor degradación térmica de la materia orgánica. Mientras que a 800°C se presentan picos que corresponden a  $\text{CaCO}_3$  (calcita),  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNa}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{MgO}$ . La presencia de  $\text{CaO}$  y otros compuestos se atribuye a la composición natural del sargazo.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica reflejan la transformación de la materia orgánica a medida que aumenta la temperatura de pirólisis.

Aunque los picos característicos relacionados con el carbono no se presentan en las muestras aquí reportadas, es probable que estén presentes en los resultados de DRX, pero se vean enmascarados o atenuados debido a la presencia de las impurezas antes mencionadas en la muestra. Sin embargo, mediante los espectros de Espectroscopia Raman se presentan los picos característicos de un carbono amorfo, que al

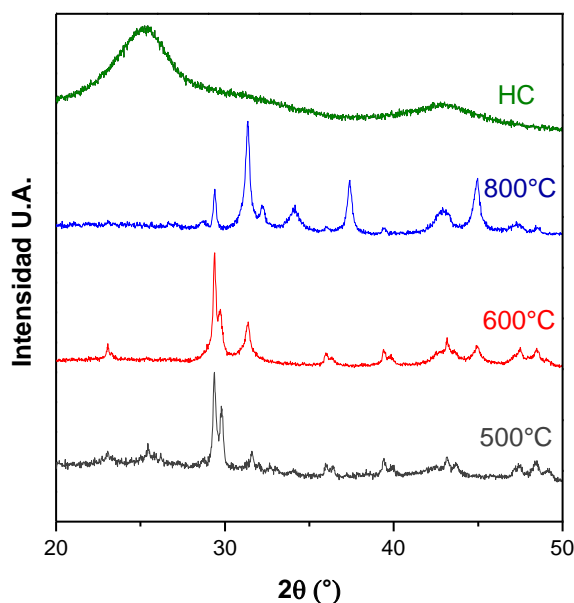


Figura 9.2: Diffractogramas DRX de material carbonoso derivado de sargazo a diferentes temperaturas de pirólisis versus material HC comercial como referencia.

finalmente es uno de los objetivos deseados. Este análisis sugiere que, aunque los picos de DRX pueden no ser evidentes debido a las impurezas, la presencia del carbono amorfo se confirma totalmente mediante análisis de Espectroscopia Raman.

En cuanto a los carbones activados (figura 9.3), se logra observar el comportamiento característico de los carbones duros, en concordancia con lo reportado en la referencia (HC), (figura 9.3), lo cual apunta a una estructura amorfa favorable para la intercalación de iones de sodio.

Los resultados indican que el proceso de activación fue efectivo, logrando eliminar las impurezas que en el análisis anterior enmascaraban los picos característicos del carbono. Gracias a esta purificación, los difractogramas DRX ahora revelan con mayor claridad las características de la estructura amorfa del carbono activado. Aunque los picos siguen siendo indicativos de un material mayormente desordenado, la reducción de las interferencias permite observar claramente las señales típicas de carbones duros, reforzando la efectividad del proceso de activación en la obtención de un material adecuado para aplicaciones electroquímicas.

La Figura 9.3 muestra los espectros de XRD para las muestras HC, HCS activado con  $K_2CO_3$  y HCS activado con KOH. Las muestras presentan patrones de difracción similares con dos picos amplios a ángulos de difracción ( $2\theta$ ) de alrededor de  $23^\circ$  y  $43^\circ$ , que corresponden a los picos de difracción (002) y (100), respectivamente. Esto indica que todas las muestras tienen una estructura turbostática, lo que implica que los componentes de las muestras de carbono están compuestos por microcristales similares al grafito que están orientados y distribuidos aleatoriamente a lo largo de las muestras. A partir de estos picos amplios, se determinaron los valores de los parámetros estructurales, como el espaciado interplanar ( $d_{002}$  y  $d_{100}$ ). Los valores calculados de los parámetros estructurales se muestran en la tabla 9.1. Las magnitudes de estos valores de parámetros son comparables a las reportadas para electrodos de supercapacitadores de carbón activado preparados a partir de precursores de biomasa (Basri et al. 2013; Farma et al. 2013). Los valores de ( $d_{002}$ ) son más altos que los del grafito, una tendencia común encontrada en la literatura (Roh 2008).

La diferencia en los espaciados interplanar entre el carbono comercial (HC) y las muestras activadas

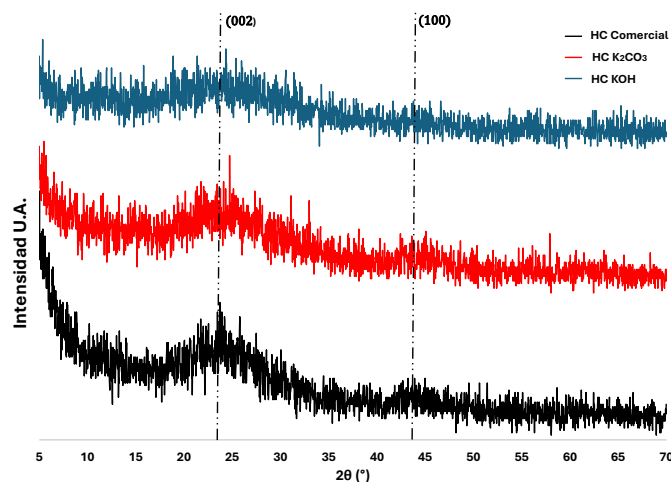


Figura 9.3: Difractogramas DRX de material carbonoso derivado de sargazo tratado a  $800^\circ\text{C}$  y activado químicamente con KOH y  $K_2CO_3$

Tabla 9.1: Espaciamiento entre capas para las muestras de carbón comercial y muestras activadas.

Muestras	$d_{002}$ (Å)	$d_{100}$ (Å)
HC	3.863	2.101
HCS $K_2CO_3$	3.708	2.054
HCS KOH	3.759	2.060

con  $K_2CO_3$  y KOH puede reflejar cómo cada agente de activación afecta la estructura del carbono. Los agentes de activación pueden influir en la formación de microcristales y en la distribución de los mismos. En este caso, el KOH parece conducir a una ligera disminución en ( $d_{002}$ ), mientras que  $K_2CO_3$  muestra una disminución más pronunciada, lo que podría afectar la continuidad o el orden de la estructura del carbono de una manera que promueva la formación de defectos o la disminución de los microcristales.

Lo anterior podría traducirse en una menor organización o una mayor dispersión de los microcristales, que podría resultar en un espaciado interplanar más pequeño. En contraste, KOH puede facilitar la formación de microcristales más densos y organizados, manteniendo una estructura más ordenada. Dado que las muestras son carbono amorfo, los microcristales presentes son, efectivamente, pequeños. Los valores de ( $d_{002}$ ) (3.863 Å) para HC, (3.708 Å) para HCS activado con  $K_2CO_3$  y (3.759 Å) para HCS activado con KOH indican que los microcristales siguen una tendencia de formación, pero su tamaño sigue siendo limitado, lo que es característico del carbono amorfo. Las pequeñas variaciones en los valores de ( $d_{002}$ ) sugieren que la estructura microcristalina está presente, pero sigue siendo desordenada.

El espaciamiento entre capas de las muestras se evaluó mediante la aplicación de la Ley de Bragg (ecuación 9.1) a la posición del pico (002) y (100), donde  $n = 1$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda (1.5406 Å) de la radiación de rayos X y  $\theta$  es el ángulo de Bragg que representa la posición de los picos de difracción (002) y (100), a partir de los cuales se determinaron los espaciados interplanares ( $d_{002}$ ), ( $d_{100}$ ).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9.1)$$

### 9.3 Espectroscopia Infrarojo

Los resultados obtenidos mediante la Espectroscopia IR complementan los hallazgos de la Espectroscopia Raman y la difracción de rayos X, proporcionando una visión más completa de la composición química y la estructura de las muestras pirolizadas a diferentes temperaturas. Mientras que la DRX destacó cambios en la estructura a largo alcance, la Espectroscopia IR permite identificar la presencia de compuestos específicos, como el carbonato de calcio, que influyen en las propiedades del material.

Los espectros obtenidos mediante la técnica IR (figura 9.4) proporcionan información adicional sobre la composición química y la estructura de las muestras pirolizadas a diferentes temperaturas. Para las muestras tratadas térmicamente a 500 °C y 600°C es notable la presencia de dos bandas en 873 y 1407  $cm^{-1}$ , esto indica la presencia de carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) en estas muestras. Estas bandas son características de las

vibraciones de estiramiento del enlace  $\text{CO}_3^{2-}$  en el carbonato de calcio. La intensidad de estas bandas indica una cantidad significativa de  $\text{CaCO}_3$  presente en las muestras pirolizadas a estas temperaturas. Respecto a la muestra tratada a  $800^\circ\text{C}$  se presenta la disminución significativa de las bandas asociadas con el carbonato de calcio. Lo anterior puede deberse a la descomposición térmica parcial del carbonato de calcio a temperaturas más altas, esta última se acerca al material de referencia HC.

Los resultados de IR proporcionan evidencia adicional de la presencia de carbonato de calcio, lo cual es consistente con los resultados de otros análisis, como EDS y DRX, esto proporciona una comprensión más completa de los cambios químicos y estructurales que ocurren durante la pirólisis del sargazo a diferentes temperaturas.

Posterior al tratamiento químico realizado a estos materiales, se presentan espectros similares al de la referencia (HC) figura 9.5. Esto sugiere que no hay grandes diferencias estructurales o funcionales importantes entre los materiales obtenidos a partir del proceso propuesto. A diferencia de otras muestras analizadas (HC500 y HC600), estas curvas base no muestran señales significativas como los que corresponden a la presencia de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

En la región alrededor de los  $1400\text{ cm}^{-1}$ , se observa una ligera depresión en las muestras, con excepción de la referencia, siendo más notable en el HCS sin activar. Este tipo de señal suele asociarse con vibraciones de enlace  $\text{C}=\text{C}$ , lo que podría indicar la presencia de grupos aromáticos o estructuras carbonosas grafitizadas en el material. Sin embargo, en este caso, la señal es muy tenue, lo que puede interpretarse como una baja concentración de estas estructuras o la posible ausencia de grupos funcionales específicos.

En comparación con las muestras HC500 y HC600 (que exhiben bandas bien definidas a  $873$  y  $1407\text{ cm}^{-1}$ , características del  $\text{CaCO}_3$ ), las muestras pirolizadas a  $800^\circ\text{C}$  han experimentado una disminución significativa de las señales de carbonato de calcio. Esto se debe probablemente a la descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$  a temperaturas más altas, lo cual es consistente con la reducción o desaparición de estas bandas. En este sentido, el HCS a  $800^\circ\text{C}$  parece comportarse de manera más similar a la referencia de carbón comercial HC.

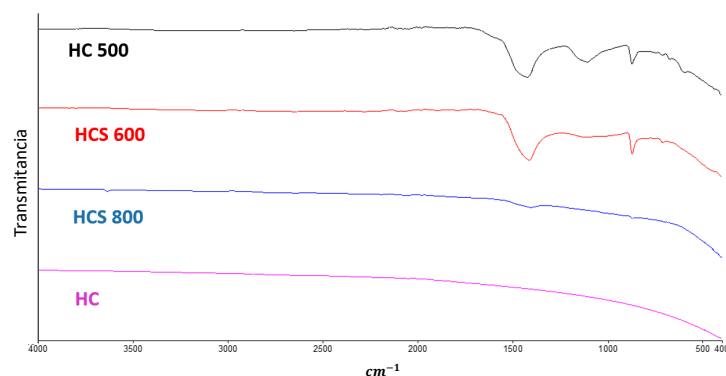


Figura 9.4: Espectros de IR normalizados de material carbonoso derivado de sargazo a diferentes temperaturas de pirólisis versus material HC comercial como referencia.

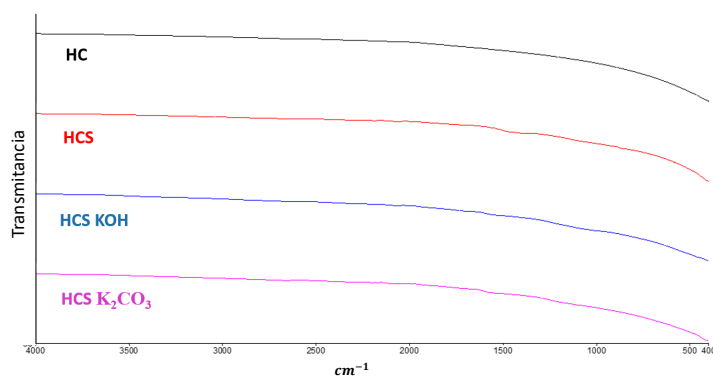


Figura 9.5: Comparación de espectros IR normalizados de material carbonoso obtenido a 800 °C (HCS) de pirólisis antes y después de su activación química con KOH o  $K_2CO_3$ . HC: Carbón duro comercial.

## 9.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Las imágenes SEM aportan una visión adicional sobre la morfología de los materiales carbonosos derivados del sargazo a diferentes temperaturas de pirólisis, complementando la información obtenida mediante Espectroscopia Raman, difracción de rayos X y Espectroscopia IR. Sin embargo, aunque los cambios morfológicos descritos podrían asociarse con una mayor rugosidad y complejidad superficial conforme aumenta la temperatura de pirólisis, estos no son evidentes en las imágenes presentadas. (Figura 9.6)

A pesar de esta limitación visual, el proceso de pirólisis a altas temperaturas sugiere una mayor volatilización de componentes orgánicos y un aumento del desorden estructural, como se ha evidenciado en análisis previos de materiales lignocelulósicos bajo condiciones similares. En este contexto, los materiales a temperaturas de 500°C y 600°C podrían presentar superficies más heterogéneas, con cavidades y poros que suelen formarse por la pérdida de compuestos volátiles y la reconfiguración de la red carbonosa.

Estos cambios estructurales podrían aportar una mayor área superficial, adecuada para su posible activación y aplicaciones que requieren alta capacidad de adsorción. En conjunto, aunque las imágenes SEM no revelan de manera concluyente estos cambios, las transformaciones morfológicas mencionadas se respaldan con la literatura y los resultados de otras técnicas analíticas aplicadas en este estudio, sugiriendo un potencial desarrollo de la estructura porosa y el desorden en la matriz carbonosa del sargazo pirolizado.

## 9.5 Espectroscopia de dispersión de energía

Los resultados obtenidos mediante la técnica de EDS complementan las observaciones realizadas con la SEM, proporcionando información cuantitativa sobre la composición elemental de los materiales.

Durante la caracterización de materiales mediante la técnica de EDS se obtuvieron los espectros para la muestra tratada a 500°C, donde se presentan señales correspondientes a calcio (Ca), carbono (C), oxígeno (O), Magnesio (Mg), y otros elementos como sodio (Na), potasio (K), azufre (S), siendo sus porcentajes más representativos el C con un 37.77% y el O con 45.05%. Estos elementos son comunes en materiales

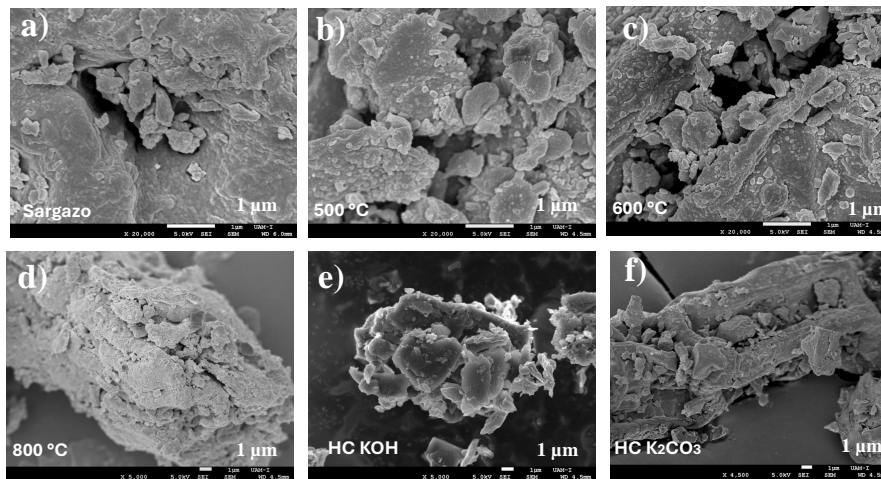


Figura 9.6: Microscopía electrónica de barrido (SEM) de a) sargazo, b) sargazo pirolizado a 500°C, c) sargazo pirolizado a 600°C, d) sargazo pirolizado a 800°C, e) sargazo pirolizado a 800°C activado con KOH, f) sargazo pirolizado a 800°C activado con  $K_2CO_3$ . Las micrografías fueron tomadas con una magnificación de 20,000x y una escala de 1  $\mu m$ , utilizando un voltaje de aceleración de 5.0 kV.

orgánicos como el sargazo. La presencia de carbono en conjunto con oxígeno se atribuye a la presencia de grupos funcionales oxigenados en la materia orgánica.

Para la muestra tratada a 600°C, se obtuvieron señales asociadas a la presencia de calcio (Ca) en un 43.83% y carbono (C) en 56.17%, lo que sugiere la posible formación de carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) como resultado de la pirólisis. Lo anterior concuerda con la presencia de calcio en la muestra. La ausencia de otros elementos detectados en las muestras a temperaturas más altas sugiere una descomposición parcial de la materia orgánica y una menor formación de compuestos inorgánicos en comparación con las muestras tratadas a temperaturas más altas.

En la muestra de material que fue tratada a 800°C se detectó la presencia de calcio (Ca), carbono (C), potasio (K), azufre (S), magnesio (Mg), oxígeno (O), cloro (Cl) y hierro (Fe), lo que sugiere una mayor diversidad de compuestos presentes. Los mayores porcentajes son C (57.86%) y O (30.08%). Además del carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ), la presencia de potasio, azufre y magnesio nos indica la formación de otros compuestos inorgánicos como sulfatos, cloruros y óxidos de potasio y magnesio debido a la pirólisis de la materia orgánica.

Para las muestras activadas:

La muestra activada con KOH presenta elementos detectados, tales como, carbono (C), oxígeno (O), silicio (Si), azufre (S), calcio (Ca), teniendo como porcentajes más representativos C (84.71%) y O (7.67%).

La alta proporción de carbono sugiere un enriquecimiento de este elemento a partir de la activación con KOH. La presencia de oxígeno y otros elementos como silicio, azufre y calcio puede indicar la formación de grupos funcionales oxigenados y compuestos inorgánicos adicionales durante el proceso de activación.

Por otra parte, la muestra activada con  $K_2CO_3$  mostró carbono (C), oxígeno (O), magnesio (Mg), aluminio (Al), azufre (S), silicio (Si), potasio (K), calcio (Ca). Teniendo como porcentajes más representativos: C

(93.07%), O (4.76%). Las proporciones elementales determinadas en la muestra activada con  $K_2CO_3$  indican una estructura de carbono predominante. La presencia de elementos como potasio, magnesio y calcio sugiere la formación de varios compuestos inorgánicos adicionales, que podrían influir en la capacidad de almacenamiento y las propiedades electroquímicas del material. Sin embargo, la proporción de elementos como potasio, magnesio y calcio es pequeña, lo que podría ser simplemente una cuestión de límite de detección. Es posible que estos elementos estén presentes en todas las muestras, pero que hayan sido detectados con mayor claridad debido a la elección del punto de análisis en esta muestra específica.

En la muestra HC comercial utilizada como referencia se encontró en su composición los elementos: carbono (C), oxígeno (O), sodio (Na), magnesio (Mg), silicio (Si), fósforo (P), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), níquel (Ni), estroncio (Sr). Mostrando como porcentajes más representativos C (60.51%) y O (28.79%).

Los resultados de EDS (tabla 9.1) muestran una evolución en la composición elemental de las muestras pirolizadas a diferentes temperaturas, con una mayor diversidad de compuestos inorgánicos presentes a temperaturas más altas. La presencia constante de calcio y carbono en todas las muestras indica que el carbonato de calcio es un producto principal de la pirólisis del sargazo. Otros elementos como potasio, azufre, magnesio, cloro, hierro y sodio están presentes como resultado de la descomposición térmica de la materia orgánica y la formación de compuestos inorgánicos adicionales.

Tabla 9.2: Composiciones elementales de las muestras (% peso), permitiendo la comparación entre los diferentes tratamientos térmicos y tipos de activación química.

Elemento	HCS 500	HCS 600	HCS 800	HC	HCS KOH	HCS $K_2CO_3$
<i>C</i>	37.77	56.17	57.86	60.51	84.71	93.07
<i>O</i>	45.05	-	30.08	28.79	7.67	4.76
<i>Na</i>	3.61	-	1.06	0.87	-	-
<i>Mg</i>	3.35	-	2.60	2.68	-	0.21
<i>S</i>	2.55	-	1.90	1.53	2.03	0.97
<i>K</i>	-	-	0.24	0.20	-	0.13
<i>Ca</i>	7.67	43.83	5.80	4.85	0.30	0.31
<i>Sr</i>	-	-	0.37	0.34	-	-
<i>Si</i>	-	-	-	0.10	5.28	0.46
<i>P</i>	-	-	-	0.06	-	-
<i>Ni</i>	-	-	-	0.07	-	-
<i>Al</i>	-	-	-	-	-	0.09

Las muestras activadas proporcionan información valiosa sobre el efecto de los tratamientos de activación en la composición del material. La alta proporción de carbono en estas muestras sugiere una estructura rica en este elemento después de la activación. En comparación con las muestras tratadas solo con pirólisis, las muestras activadas ofrecen una visión más detallada de cómo el tratamiento afecta la estructura y composición, lo que es relevante para aplicaciones específicas como la fabricación de ánodos para baterías.

Estos hallazgos son consistentes con los resultados obtenidos por DRX, donde se observaron picos correspondientes a compuestos como el carbonato de calcio y óxidos metálicos, lo que reafirma y complementa la interpretación de los resultados de EDS.



## 9.6 Adsorción de nitrógeno y análisis con el método BET

Los resultados de la adsorción de nitrógeno, analizados a través del método BET, complementan los análisis previos, como la Espectroscopia Raman, la difracción de rayos X y la Espectroscopia infrarroja. Estas técnicas han proporcionado información sobre la estructura, composición y morfología de los materiales carbonosos. Al integrar los datos de BET, se obtiene una comprensión más completa de la estructura porosa de los materiales, lo que permite evaluar cómo las características morfológicas y composicionales influyen en la capacidad de adsorción.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, presentadas en la figura 9.7 para distintas muestras de carbón derivado de sargazo y un carbón duro comercial, revelan variaciones significativas en la estructura porosa de cada material. La muestra de carbón duro comercial (HC, figura 9.7 a) muestra una isoterma de adsorción tipo III con ciclo de histéresis tipo H3 (Thommes et al. 2015), indica una estructura predominantemente macroporosa con poros grandes interconectados, lo que sugiere una disposición de placas paralelas y poros con amplia distribución de tamaños. La extensión de la histéresis a presiones altas podría estar indicando la coexistencia de poros con diferente distribución en cuanto al tamaño, desde micro hasta mesoporos, principalmente.

En el carbón de sargazo pirolizado sin activar (HCS, figura 9.7 b), la isoterma tipo II y la histéresis tipo H2(a) (Thommes et al. 2015) indican la presencia de una estructura porosa compleja con poros abiertos y una alta contribución de mesoporosidad. Este tipo de histéresis sugiere la presencia de poros de tamaño con diferente distribución que se llenan y vacían de manera gradual, lo cual es característico de materiales con poros de gran tamaño y estructuras relativamente abiertas.

Las muestras activadas con  $K_2CO_3$  y KOH (figuras 9.7 c y d) presentan isotermas tipo IV con histéresis tipo H2(a) (Thommes et al. 2015), asociadas a redes de poros con complejidad estructural y un mayor desarrollo de micro y mesoporosidad, del mismo modo que el material sin tratamiento químico. Sin embargo, la activación química con  $K_2CO_3$  y KOH podría generar estructuras porosas interconectadas, donde los poros grandes están conectados a través de canales más estrechos, lo que es evidente en el desbalance de adsorción y desorción a bajas presiones. En estos casos, la desorción abrupta a bajas presiones sugiere que los mesoporos grandes están rodeados por micro o mesoporos más pequeños, lo que dificulta la salida del nitrógeno adsorbido hasta que las presiones son suficientemente bajas para liberar el contenido de los poros interconectados. Esto crea una red porosa compleja en la que los mesoporos grandes no se vacían completamente hasta que los microporos interconectados se desorben.

A nivel comparativo, la activación contribuye a un notable incremento del área superficial específica, especialmente en las muestras con activación química como se demuestra en la tabla 9.3.

Los valores de la tabla 9.3 se calcularon a partir de las siguientes ecuaciones:

$$a_s(BET) = n_m \cdot L \cdot \sigma_m / m \quad (9.2)$$

Donde:  $n_m$ : Cantidad de adsorbato en la monocapa ( $\text{mol g}^{-1}$ ), obtenida de la isoterma BET.

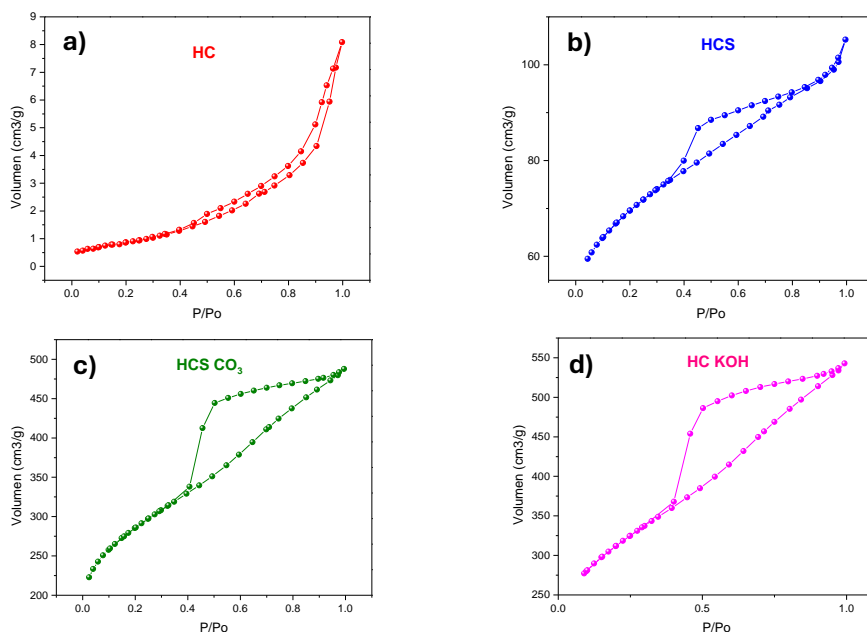


Figura 9.7: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para diversas muestras de carbón duro. (a) Carbón duro comercial, (b) Carbón duro obtenido de sargazo pirolizado a 800 °C, (c) Carbón derivado de sargazo activado con  $K_2CO_3$ , (d) Carbón derivado de sargazo activado con KOH

Tabla 9.3: Área superficial de la muestra tratada a 800 °C, las muestras activadas con KOH y  $K_2CO_3$  y HC comercial como referencia.

Parámetro	HC	HCS	HCS KOH	HCS $K_2CO_3$
Área superficial (ABET) ( $m^2 g^{-1}$ )	2.364	225.102	1054.764	1045.947
Volumen total de poros ( $V_{Total}$ ) ( $cm^3 g^{-1}$ )	0.010	0.050	0.422	0.422
Volumen de microporos ( $V_{micro}$ ) ( $cm^3 g^{-1}$ )	0.001	0.004	0.117	0.116
Volumen de mesoporos ( $V_{meso}$ ) ( $cm^3 g^{-1}$ )	0.009	0.046	0.305	0.296
% de microporosidad	9.8620	8.427	27.716	28.243

L: Volumen molar del gas adsorbido a condiciones estándar de temperatura y presión (STP), expresado en litros por mol ( $L mol^{-1}$ ).

$\sigma$ : Área ocupada por una sola molécula de adsorbato para el  $N_2$ .

m: Masa de la muestra (g).

$$V_{total} = \frac{n_m V_{ads}}{NA} \quad (9.3)$$

$$V_{micro} = \frac{V_{ads}(P/P_0 \rightarrow 0)}{\rho_{liq}} \quad (9.4)$$

$$V_{meso} = V_{total} - V_{micro} \quad (9.5)$$

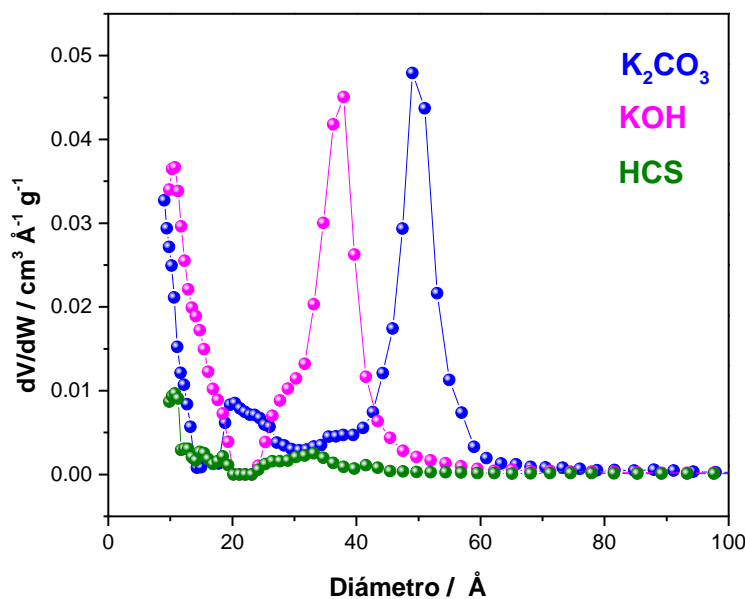


Figura 9.8: Función de distribución de tamaño de poros obtenida por adsorción de nitrógeno a 77 K. El eje X muestra el diámetro de poro en Ångstroms, mientras que el eje Y representa la derivada del volumen de poro respecto al diámetro.

$$\%_{\text{microporosidad}} = \frac{V_{\text{micro}}}{V_T} \times 100 \quad (9.6)$$

Estos resultados indican que el tratamiento químico ocasiona un mayor volumen de mesoporos y microporos, lo cual es particularmente beneficioso para aplicaciones electroquímicas, ya que el incremento en el área superficial permite una mayor capacidad de almacenamiento y movilidad de los iones de sodio. La activación con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  genera una estructura porosa con mayor distribución de microporos y mesoporos de tamaño óptimo para la intercalación de sodio. La diferencia en la función de distribución de tamaño de poro (figura 9.8) respalda esta observación: la muestra activada con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  presenta una mayor proporción y distribución de microporos y mesoporos, en comparación con la muestra activada con KOH en la que predominan mesoporos de menor tamaño y una microporosidad en menor proporción, como se muestra en la tabla 9.3.

De acuerdo con lo anterior, esta combinación en la distribución de poros favorece el incremento en el área superficial debido a que la mayor parte del  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ocupa los poros en lugar de la superficie del material carbonoso. (Feng et al. 2023).

Esta función permite observar la contribución de diferentes tamaños de poro al volumen total de la muestra tratada a 800 °C y las muestras activadas con KOH y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . En conclusión, la activación química podría incrementar de manera significativa el área superficial y la accesibilidad de los poros. La caracterización adicional de microporos será crucial para obtener una evaluación completa del área superficial total y su contribución a la capacidad de adsorción y almacenamiento en estos materiales derivados de sargazo.

## 9.7 Termogravimetría TGA

El análisis termogravimétrico se presenta en esta sección para proporcionar una comprensión más profunda de la composición y estabilidad térmica del sargazo. Esta técnica es fundamental para evaluar el contenido de lignina y otros compuestos orgánicos, lo que puede influir en sus propiedades bioquímicas y en su potencial utilización en diversas aplicaciones. En este análisis se observó que el sargazo (figura 9.9) presenta un alto contenido de lignina, alcanzando el 24.16%, este valor concuerda con los valores reportados por Ardalan et al. 2018 para la microalga marrón *Sargassum angustifolium*, que mostraron un contenido de lignina del 25.8% en verano y del 11.8% en invierno. Estas variaciones en el contenido de compuestos ligninosos pueden deberse a diferentes tipos de estrés abiótico, como la radiación UV y las altas temperaturas, condiciones que se ven exacerbadas por el cambio climático (El Moustaqim et al. 2018).

El análisis termogravimétrico se realizó en tres etapas principales. La primera, entre los 50 °C y 180°C, mostró una pérdida de masa del 2.96%, atribuida a la evaporación de agua, como lo señalaron Davis et al. 2021; López-Sosa et al. 2020. La segunda etapa, que abarcó de los 180 °C a 380°C, reveló una pérdida del 41.76% de la masa, a 230°C y 380°C, lo que sugiere la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, respectivamente. Estos resultados son consistentes con los reportados por Ali y Bahadar 2017 para *Sargassum* del Mar Rojo, donde se observaron dos picos significativos a 276°C y 336°C, relacionados con la degradación de diversos biopolímeros. Además, los intervalos de temperatura observados coinciden con los reportados para la descomposición de componentes en diferentes biomásas lignocelulósicas (Ali y Bahadar 2017; Burhenne et al. 2013).

En la tercera etapa, entre 380 °C y 600°C, se registró la degradación de compuestos ligninosos con un 24.26% de pérdida de masa. Durante esta etapa, se descomponen sustancias de alto peso molecular, como polisacáridos, proteínas y lignina. Los residuos de carbono, que oscilaron entre el 29% y el 37%, se alinean con los resultados de Fernández et al. 2017, quienes informaron residuos de lignina del 37% al 40%.

Los resultados del análisis termogravimétrico indican que el sargazo presenta un alto contenido de

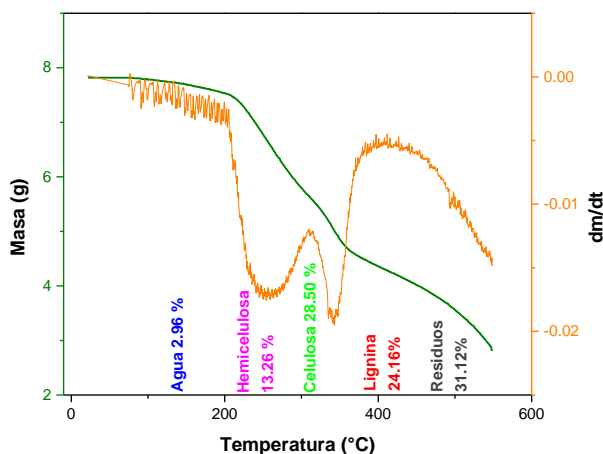


Figura 9.9: Análisis termogravimétrico (TGA) de sargazo.

lignina, alcanzando el 24.16 %. Esta composición sugiere que el sargazo es un precursor adecuado para la obtención de carbono duro de alta calidad. Por lo tanto, se confirma su potencial para ser utilizado en la fabricación de ánodos para baterías de iones de sodio.

## 9.8 Caracterización electroquímica

Dado que se requiere establecer una referencia del comportamiento electroquímico, para entender la intercalación de sodio en materiales comunes, se realizó una prueba de carga/descarga con un ánodo de grafito, el material más utilizado en las baterías de litio. Este enfoque nos permitirá comparar y justificar la viabilidad del uso de carbono duro para el sodio.

La siguiente descripción gráfica busca interpretar la curva de carga/descarga de una batería ensamblada con lámina de sodio como cátodo y grafito como ánodo.

En primer lugar, se analiza la curva azul, que representa el primer ciclo de carga/descarga con un ánodo de grafito. Esta curva presenta una meseta en un intervalo de potencial de 0.5-0.8 V, lo que podría indicar la formación de una interfaz sólido-electrolito (SEI). (Mogensen et al. 2016.)

La evaluación de las curvas de carga/descarga para el material grafito comprendió de 10 ciclos, de los cuales se presentan los ciclos 1, 5 y 10 en la figura 9.10 para su análisis. La línea azul representa el primer ciclo, caracterizado por tener la capacidad más alta, sin embargo, en los ciclos 5 y 10, se observa una disminución significativa de la capacidad, llegando prácticamente a valores nulos. Estos resultados indican claramente que el grafito no es una opción viable para la intercalación de iones de sodio.

Considerando el resultado anterior, se ha intensificado la investigación en nuevos tipos de carbono para la intercalación de iones de sodio, siendo el carbono duro una de las opciones más prometedoras. Este enfoque resalta la necesidad de buscar materiales alternativos que puedan cumplir con los requisitos de capacidad y estabilidad para su implementación en dispositivos de almacenamiento de energía, impulsando así la búsqueda de soluciones más efectivas y adecuadas en el campo de las aplicaciones electroquímicas.

La figura 9.11 muestra el perfil de diferentes materiales durante el proceso de carga/descarga, a continuación, se describe el comportamiento que presenta cada material.

La (figura 9.11a) presenta el perfil de carga/descarga para el material carbono duro comercial (HC) que se utilizó como referencia, muestra un comportamiento típico para este tipo de materiales, donde se pueden apreciar las regiones en las que ocurren los diferentes mecanismos durante el proceso de descarga, tales como, adsorción de iones Na en el material y su posterior intercalación, o incluso el llenado de poros a bajos potenciales (Xie et al. 2020).

El material HC presenta una capacidad de descarga de  $340 \text{ mAh g}^{-1}$ , lo que indica un buen rendimiento del material de referencia, en términos de almacenamiento de energía. La capacidad de carga es de  $250 \text{ mAh g}^{-1}$ , lo que resulta en una diferencia significativa entre ambas capacidades. Esta discrepancia sugiere la presencia de pérdidas energéticas durante el ciclo, atribuibles a irreversibilidades estructurales, químicas y electroquímicas internas del sistema, incluso a la irreversibilidad de algunas reacciones electroquímicas o la

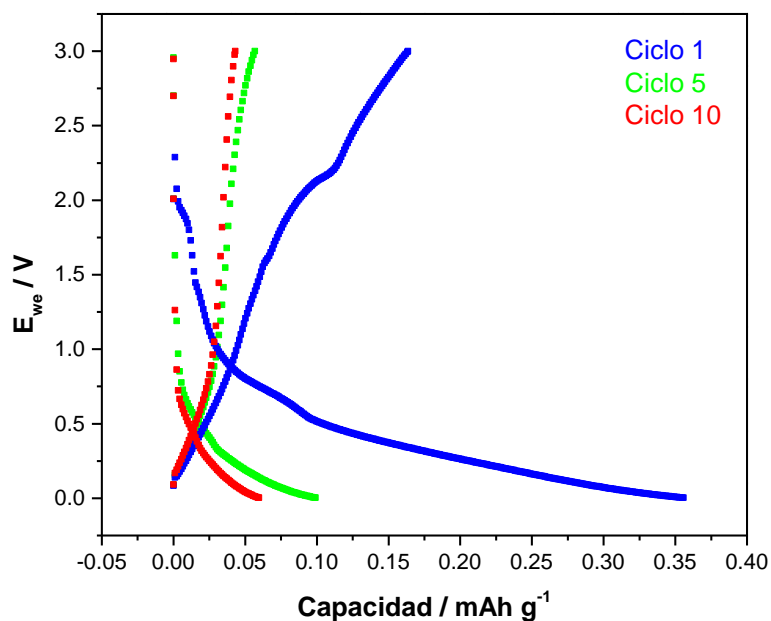


Figura 9.10: Curva de carga / descarga de grafito vs sodio como referencia, para una celda Grafito: CSP: PVDF (90:5:5 m%) | 1M NaPF<sub>6</sub> (EC: EMC: DMC, 1:1:1 v/v) | Na0 a un C-Rate de 0.1 C

formación de compuestos intermedios que no contribuyen a la capacidad total. El uso de un C-rate bajo de 0.05 C permite evaluar la capacidad máxima del material sin efectos adversos como la degradación rápida del material.

Por otra parte, la figura (9.11b) presenta el perfil de carga/descarga del material carbono duro derivado de sargazo tratado térmicamente, pero sin tratamiento químico (HCS), esta caracterización revela una capacidad de descarga de 170  $\text{mAh g}^{-1}$ , lo que indica un rendimiento relativamente bajo. La capacidad de carga es significativamente menor, alcanzando solo 25  $\text{mAh g}^{-1}$ . Esta diferencia entre las capacidades de carga/descarga es atribuible nuevamente a una pérdida de capacidad de almacenamiento de energía durante el primer ciclo, lo que puede ser consecuencia de la resistencia interna del material, así como de procesos irreversibles que ocurren durante la descarga.

Posteriormente, se realizó el análisis del perfil de carga/descarga para el material HCS activado con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (figura 9.11c), donde se muestra una capacidad de descarga notablemente alta de 530  $\text{mAh g}^{-1}$ , lo que sugiere un mejor rendimiento. Sin embargo, la capacidad de carga es significativamente menor, alcanzando solo 125  $\text{mAh g}^{-1}$ . Esta diferencia entre las capacidades de carga y descarga, como se ha comentado en los casos anteriores, corresponde a la pérdida de capacidad de almacenamiento de energía durante el primer ciclo, atribuible a diferentes factores como la resistencia que ofrece el material y/o una serie de reacciones irreversibles que ocurren durante el proceso.

Finalmente, la figura 9.11d, describe el perfil de carga/descarga del material activado con KOH, muestra una capacidad de descarga de 490  $\text{mAh g}^{-1}$ , este resultado sugiere un rendimiento alto en términos de almacenamiento de energía. Sin embargo, nuevamente la capacidad de carga es significativamente menor, alcanzando los 100  $\text{mAh g}^{-1}$ . Del mismo modo que los resultados anteriores, se presenta una pérdida de

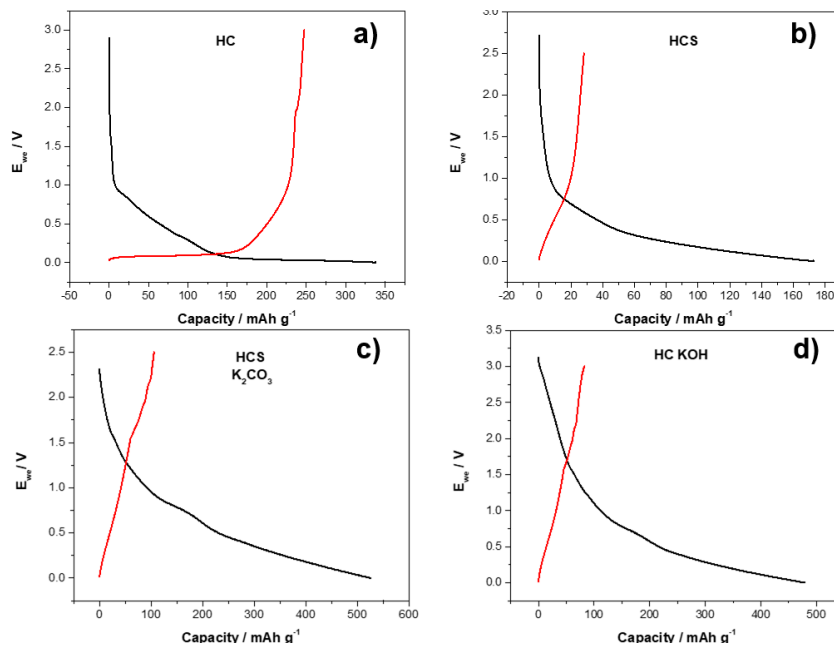


Figura 9.11: Perfil de carga y descarga obtenido para las celdas HC: CSP: PVDF (90:5:5 m%) | 1M NaPF<sub>6</sub> (EC: EMC: DMC, 1:1:1 v/v) | Na0 a un C-Rate de 0.05 C

capacidad de almacenamiento de energía importante durante el primer ciclo. De acuerdo con los análisis anteriores, se puede determinar que las reacciones que tienen lugar no son completamente reversibles, y podrían estar generando productos intermedios que no contribuyen de manera efectiva a la capacidad total.

El perfil de carga y descarga evaluado durante 10 ciclos (figura 9.12 a), muestra una tendencia de disminución gradual en la capacidad tanto de carga como de descarga para el material HC. En el ciclo 1, la celda presenta una capacidad de descarga de 245 mAh g<sup>-1</sup> y una capacidad de carga de 225 mAh g<sup>-1</sup>, lo que indica un rendimiento inicial relativamente alto y eficiente. Sin embargo, para el ciclo 5, la capacidad de descarga cae a 180 mAh g<sup>-1</sup>, mientras que la de carga disminuye ligeramente a 175 mAh g<sup>-1</sup>, reflejando una pérdida de capacidad atribuible al desgaste del material o la acumulación de efectos irreversibles. Finalmente, en el ciclo 10, la capacidad de descarga se reduce aún más a 150 mAh g<sup>-1</sup>, con una capacidad de carga de 140 mAh g<sup>-1</sup>, sugiriendo una degradación progresiva del sistema durante cada proceso de carga/descarga. Esta disminución progresiva en las capacidades de carga y descarga a lo largo de los ciclos puede deberse a la inestabilidad del material activo o a procesos electroquímicos que no son completamente reversibles. Por otra parte, los perfiles de carga y descarga para los materiales provenientes de sargazo presentan diferencia en comparación con el material de referencia, lo que podría sugerir que alguno de los mecanismos de intercalación durante el proceso de carga y descarga no se este llevando a cabo de manera adecuada, lo que limita el desempeño del material (Yan et al. 2024).

El perfil de carga y descarga para el material HCS durante 10 ciclos (figura 9.12 b) revela una baja capacidad de carga y descarga, sin embargo, cuenta con una alta estabilidad cíclica. Las curvas correspondientes a los ciclos 5 y 10 se empalman prácticamente con la del primer ciclo, lo que indica que no se produce una disminución significativa en las capacidades con el ciclado.

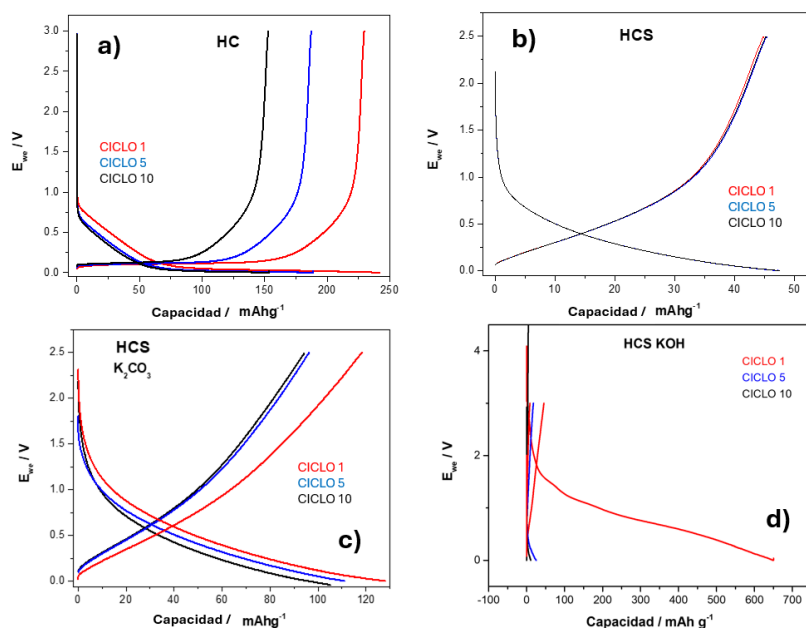


Figura 9.12: Perfil de carga y descarga de 10 ciclos obtenido para la celda HC: CSP: PVDF (90:5:5 m%) | 1M NaPF<sub>6</sub> (EC: EMC: DMC, 1:1:1 v/v) | Na0 a un C-Rate de 0.01 C.

El perfil de carga/descarga representado en la (figura 9.12 c) para el material del HCS activado con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se realizó durante 10 ciclos, este muestra una reducción gradual en la capacidad en ambos procesos (carga y descarga) a lo largo del ciclado, esto sugiere una degradación moderada del material, aunque sigue manteniendo una estabilidad razonable. El comportamiento que presenta dicho material indica que el HCS K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> muestra un rendimiento aceptable con una pérdida de capacidad progresiva, lo cual podría estar relacionado con la estructura del material o las reacciones electroquímicas no completamente reversibles que se llevan a cabo en cada ciclo.

Por otro lado, el HCS activado con KOH presenta un comportamiento diferente (figura 9.12 d). A pesar de que la capacidad inicial es relativamente alta, comenzando con 650 mAh g<sup>-1</sup> en el ciclo 1, se observa una rápida disminución en los primeros ciclos. Para el ciclo 5, la capacidad de carga y descarga ha disminuido drásticamente, acercándose a valores cercanos a cero. Este comportamiento sugiere una pérdida severa de la capacidad electroquímica del material a medida que avanza el ciclo de vida. Para el ciclo 10, la capacidad se mantiene en niveles extremadamente bajos, sin recuperación significativa, lo que indica una degradación pronunciada e irreversible. Este rendimiento limitado podría estar relacionado con la inestabilidad estructural o la baja capacidad de interacción del material con los iones de sodio, lo que conduce a una rápida pérdida de eficiencia en el almacenamiento de carga.

El perfil de desempeño de las celdas (figura 9.13) muestra variaciones claras según el material y el C-rate aplicado. Para la celda de referencia HC, se observa una disminución progresiva de la capacidad durante los primeros cinco ciclos a la tasa de 0.1 C, estabilizándose en un valor más bajo a medida que aumenta el C-rate a 0.2 C y 0.5 C, con una notable caída en la capacidad a 1 C. Al regresar a 0.1 C, la celda muestra una menor capacidad en comparación con el inicio del experimento, este material ha presentado una menor



área superficial según el análisis BET, lo que podría representar una resistencia a la transferencia iónica provocada por la rápida formación de una interfaz sólido-electrolito (SEI) en la superficie, que impide los mecanismos de intercalación de iones en el material.

Esta característica diferencial en la distribución de tamaños de poro explica en parte el mejor rendimiento de la muestra activada con  $K_2CO_3$ , dado que una mayor proporción de microporos favorece la adsorción y almacenamiento de iones  $Na^+$  en estos materiales. La mayor área superficial y los microporos presentes en la muestra activada contribuyen a una mejor movilidad iónica y, por lo tanto, a un rendimiento electroquímico superior en comparación con la celda de referencia.

En el caso del HCS, la capacidad se mantiene estable durante todos los ciclos a 0.1 C al igual que a tasas más altas como 0.2 C y 0.5 C. Sin embargo, a 1 C, se observa una ligera disminución de la capacidad. Cuando se regresa a 0.1 C, la celda muestra una recuperación parcial de la capacidad, siendo mayor que la obtenida inicialmente lo que revela la reversibilidad en la capacidad del material.

Para el HCS activado con  $K_2CO_3$ , la celda muestra un buen comportamiento estable a 0.1 C, con una disminución de capacidad más pronunciada al aumentar el C-rate a 0.2 C, 0.5 C y 1 C. Sin embargo, al volver a 0.1 C, se evidencia una notable recuperación en la capacidad, incluso superando el valor inicial, que del mismo modo que el material sin tratamiento, se evidencia una reversibilidad en la capacidad del material.

Finalmente, el HCS activado con KOH muestra una disminución progresiva durante los primeros ciclos a 0.1 C, comenzando con  $60 \text{ mAh g}^{-1}$  y disminuyendo con cada ciclo. A tasas más altas como 0.2 C y 0.5 C, la capacidad se mantiene constante pero en niveles bajos, mostrando una tendencia decreciente a medida que el C-rate aumenta. En 1 C, la capacidad disminuye aún más, alcanzando valores cercanos a cero, aunque mantiene cierta estabilidad. Al regresar a 0.1 C, se observa una recuperación parcial de la capacidad, alcanzando alrededor de  $40 \text{ mAh g}^{-1}$ , pero sin llegar al nivel inicial.

La importancia de esta prueba radica en evaluar la capacidad de los diferentes carbones derivados del sargazo para funcionar como ánodos en baterías de iones de sodio bajo diferentes condiciones de carga (C-rates). Estas pruebas permiten dilucidar cómo se comportan los materiales en cuanto a su estabilidad y capacidad de almacenamiento de carga al variar la velocidad de carga y descarga.

Los resultados muestran que el HCS activado con  $K_2CO_3$  presenta la mayor estabilidad y capacidad de recuperación a tasas más altas de C-rate, lo que sugiere una mayor capacidad de inserción y extracción de los iones de sodio debido a sus características morfológicas, porosidad y área superficial. Por otro lado, el HCS activado con KOH muestra una notoria disminución en su capacidad, lo que puede estar relacionado con una menor estabilidad estructural o una capacidad reducida de interacción con los iones de sodio a altas tasas. En el caso del HCS sin activación, su comportamiento es más estable, pero con una capacidad menor en comparación con las muestras activadas.

En el caso del material HC comercial, también enfrenta limitaciones en su desempeño a altas tasas de C-rate. La rápida carga y descarga limita la difusión de iones de sodio y su inserción en la estructura, lo que resulta en una saturación de las superficies activas. Esto puede llevar a una caída en la capacidad y eficiencia, mostrando un rendimiento inferior en comparación con materiales tratados químicamente, como es el caso

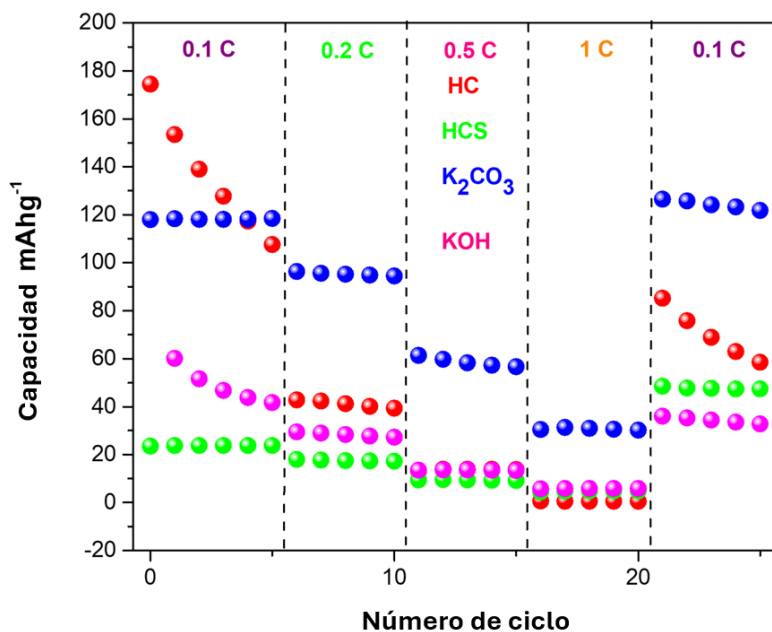


Figura 9.13: Desempeño electroquímico de la celda HC: CSP: PVDF (90:5:5 m%) con electrolito 1M NaPF<sub>6</sub> (EC: EMC: DMC, 1:1:1 v/v) frente a un electrodo de Na<sub>0</sub> a diferentes C-rates (0.1, 0.2, 0.5 y 1 C).

de HCS activado con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Este comportamiento se puede atribuir en parte a su área superficial relativamente pequeña, ya que el tamaño de partícula del HC comercial es de aproximadamente 1.5 micras. Idealmente, para un mejor desempeño en almacenamiento de iones, el tamaño de partícula debería estar en el rango de 50 a 100 micras (Ilic et al. 2022). Un tamaño de partícula más pequeño aumenta la superficie de contacto disponible para la interacción con los electrolitos, facilitando la adsorción y mejora la accesibilidad de los iones a las superficies activas. Sin embargo, un tamaño de partícula excesivamente pequeño puede restringir la difusión iónica y la inserción en la estructura del material, lo que resulta en un rendimiento subóptimo, especialmente bajo condiciones de alta carga y descarga. Esto contrasta con el material activado químicamente, que presenta una distribución de tamaños de poro más favorable y una mayor área superficial, lo que favorece la adsorción y almacenamiento de iones Na<sup>+</sup>, mejorando así su rendimiento electroquímico.

Estas diferencias en los resultados pueden atribuirse a las propiedades físico-químicas inducidas por los diferentes procesos de activación, como la creación de microporos y mesoporos, que influyen directamente en la capacidad de almacenar y liberar iones de sodio durante los ciclos de carga y descarga.

A altas tasas de C-rate, se inhiben procesos electroquímicos esenciales como la difusión de iones y la inserción de sodio en el material del ánodo. Esto se debe a que los iones no tienen suficiente tiempo para penetrar en la estructura, lo que resulta en una saturación de las superficies activas y puede llevar a reacciones no deseadas.

En la figura 9.14 se muestra la comparación del rendimiento electroquímico de las muestras HC, HCS y HCS activado con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y KOH durante 50 ciclos a un C-rate de 0.1 C. El material HC comercial (rojo) presenta una capacidad inicial de 200 mAh g<sup>-1</sup>, que disminuye de manera gradual a lo largo de los ciclos,

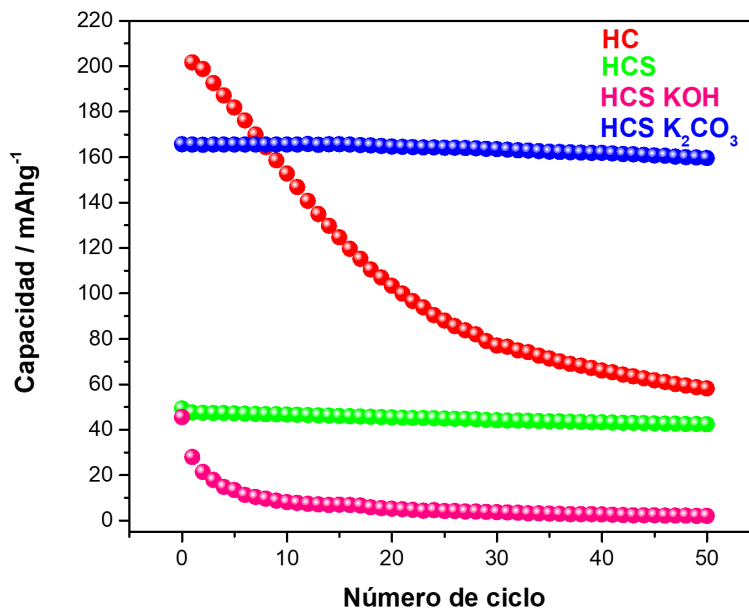


Figura 9.14: Comparación del rendimiento electroquímico durante 50 ciclos a un C-rate de 0.1 C de las muestras HC, HCS, HCS activado con  $K_2CO_3$  y KOH. Las pruebas se realizaron utilizando un electrolito 1M  $NaPF_6$  en una mezcla de EC: EMC: DMC (1:1:1 v/v) frente a un electrodo de Na0.

alcanzando  $60 \text{ mAh g}^{-1}$  en el ciclo 50, lo que indica una significativa degradación en su rendimiento.

En contraste, el material HCS (verde) comienza con una capacidad de  $45 \text{ mAh g}^{-1}$  y se mantiene constante durante los 50 ciclos, lo que sugiere una buena estabilidad y resistencia a la degradación, sin embargo, muestra una capacidad baja en comparación con el material de referencia. Por otro lado, el material HCS activado con  $K_2CO_3$  (azul) muestra una capacidad de  $165 \text{ mAh g}^{-1}$  al iniciar el ciclado y mantiene una estabilidad notable durante toda la prueba, con una muy ligera disminución en el ciclo 50, sin embargo, es evidente que mantiene su capacidad y por lo tanto muestra un rendimiento eficiente a lo largo de cada ciclo.

Finalmente, el material HCS activado con KOH (rosa) tuvo un desempeño considerablemente más bajo, comenzando con una capacidad de  $40 \text{ mAh g}^{-1}$  y disminuyendo rápidamente a lo largo de los ciclos, llegando en su mayoría a valores cercanos a cero. Esto refleja un bajo rendimiento y una limitada capacidad de intercalación de iones de sodio, en comparación con los otros materiales.

Esta comparación revela que, el HC comercial pierde capacidad considerablemente, mientras que los materiales HCS y el HCS activado con  $K_2CO_3$  demuestran una mejor retención de su capacidad, lo que los convierte en opciones más viables para aplicaciones electroquímicas a largo plazo.

Los resultados obtenidos se pueden atribuir a varios factores clave que influyen en el rendimiento electroquímico de cada material. En primer lugar, el HCS activado con  $K_2CO_3$  presenta una estructura más porosa y optimizada en comparación con el HCS y el material de referencia (HC) comercial. Esta porosidad facilita la difusión de iones de sodio, mejorando así la capacidad de almacenamiento y el rendimiento general. Además, mediante la Espectroscopia Raman se confirmó una estructura desordenada, mientras que la Espectroscopia infrarroja y la difracción de rayos X proporcionaron información sobre las propiedades estructurales y químicas, revelando el grado de desorden y la naturaleza del carbono. Al analizar el material

desde diferentes enfoques, se concluye que ha mejorado su capacidad de almacenamiento y rendimiento en general.

## 9.9 Caracterización electroquímica mediante Espectroscopia Raman *In Situ*

Se ensambló una celda EL-CELL modelo ECC-OPTO-STD con la siguiente configuración: cátodo de una lámina de sodio metálico, ánodo de carbono duro derivado de sargazo activado con  $K_2CO_3$ , y un electrolito de  $NaPF_6$ .

La celda se sometió a una curva de descarga a un C-rate de 0.05 C. Durante el análisis *in situ* Raman, se observó el siguiente mecanismo.

En la Figura 9.16 a) se presenta la curva de descarga obtenida durante el análisis *in situ* Raman. Esta curva muestra los rangos de potencial donde ocurre el mecanismo de adsorción de iones  $Na^+$  en los defectos del material carbonoso activado. Específicamente, entre los potenciales de 1.4 a 0.7 V, (figura b) se observa una reducción significativa en la intensidad y el área de la banda D en el espectro Raman, la cual está asociada con la vibración de enlaces en los defectos del material. Además, se detecta una disminución en la relación  $I_D/I_G$  (proporcionada por el área bajo las curvas de ambas bandas) (figura c), lo que sugiere que los iones  $Na^+$  están ocupando los sitios de defectos, lo que provoca una reducción en la presencia de defectos estructurales en el material carbonoso.

Por debajo de estos valores de potencial, el área de la banda D permanece constante, lo que indica que no hay una mayor ocupación de los defectos por los iones  $Na^+$ . Un comportamiento interesante se observa en la banda G, asociada a la vibración de la red hexagonal de carbono de tipo grafito. A medida que el potencial disminuye, se registra un desplazamiento de la banda G de  $1580\text{ cm}^{-1}$  a  $1575\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, alrededor de 0.8 V, coincidiendo con la reducción del área bajo la curva de la banda D. (figura d) Este fenómeno sugiere que a partir de este valor de potencial, se inicia la intercalación de iones  $Na^+$  y la formación de poros en la estructura del material. El desplazamiento hacia menores frecuencias de la banda G está relacionado con la formación de estructuras conocidas como nanodominios de grafito, lo que puede interpretarse como el reacomodo estructural del material carbonoso para facilitar la intercalación de los iones  $Na^+$  y la creación de poros.

A potencias más bajas, por debajo de 0.8 V, se observa que la posición de la banda G se desplaza nuevamente hacia frecuencias más altas, alcanzando valores cercanos a  $1590\text{ cm}^{-1}$ . Este desplazamiento sugiere una reducción en la cantidad de átomos de carbono tipo grafeno que forman los nanodominios de grafito, lo cual está asociado con la formación de clústeres de  $Na^+$ , probablemente debido a la acumulación de iones en la estructura. Para corroborar estos cambios estructurales observados, en la Figura Y se presentan cuatro espectros deconvolucionados de las bandas D y G. La banda D se descompone en sus sub-bandas  $D^*$  y  $D''$ , las cuales tienen significados específicos en el contexto de la estructura del material. La sub-banda  $D^*$  se asocia con la vibración de enlaces que involucran orbitales  $sp^3$ , principalmente ubicados en los defectos del material, mientras que la sub-banda  $D''$  tiene una intensidad inversamente proporcional a la cristalinidad

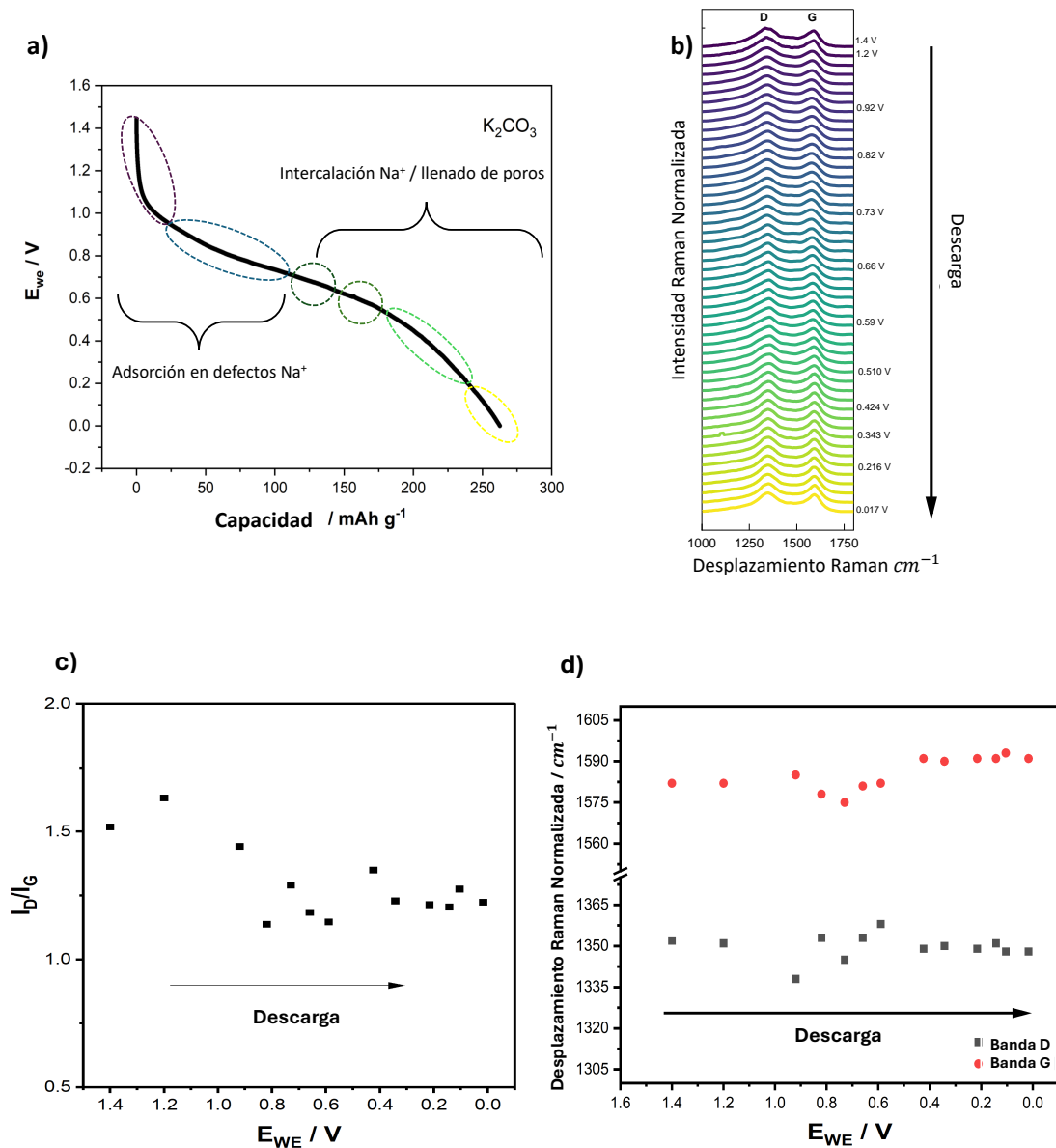


Figura 9.15: Comportamiento del almacenamiento de  $Na^+$  en carbono duro. a) Curva de descarga de HCS activado con  $K_2CO_3$  a un C-Rate de 0.05 C. b) Espectros Raman in-situ durante el proceso de descarga (de 0.017 a 1.4 V). c) Relación de intensidades de las bandas D y G vs Potencial. d) Desplazamiento Raman: Raman D y G

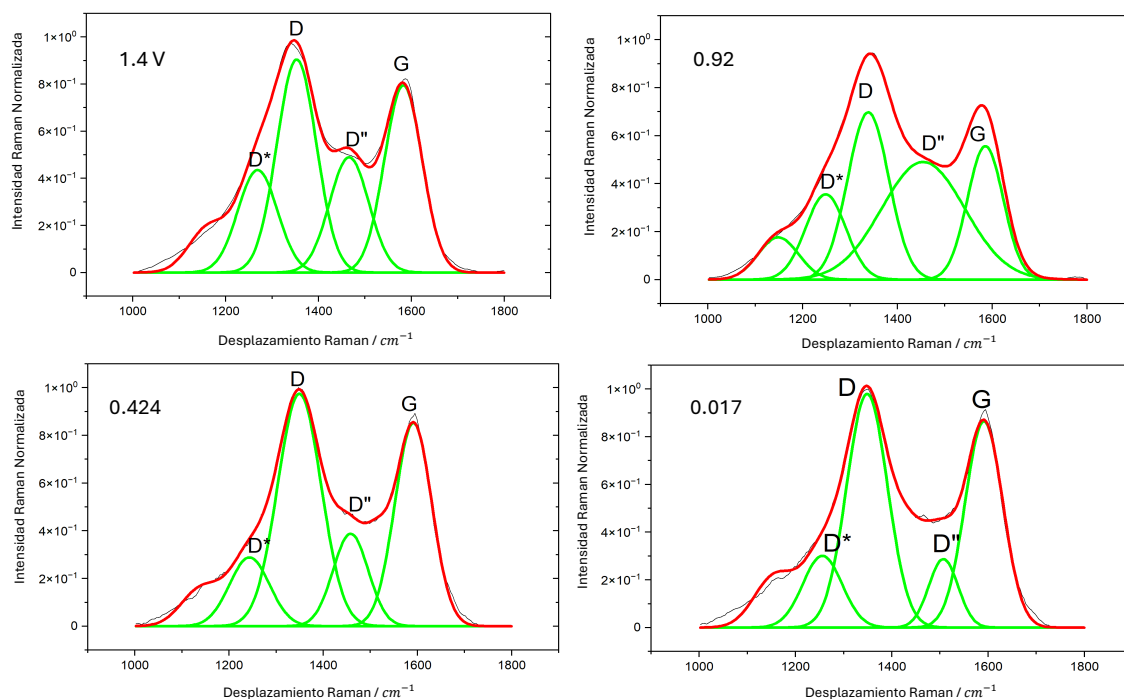


Figura 9.16: Espectros deconvolucionados de la banda D y G

del material carbonoso. Es evidente que, a los valores iniciales de descarga, la intensidad de las bandas D\* y D'' es mayor, lo que indica una mayor presencia de defectos en el material. Sin embargo, hacia el final de la descarga, tanto la intensidad como el área de las bandas D\* y D'' disminuyen significativamente, lo que señala una reducción de las vibraciones asociadas a los defectos y un aumento en la formación de nanodominios de grafito. Este cambio está directamente relacionado con la ocupación de los defectos por los iones  $\text{Na}^+$  y con el posterior reacomodo estructural del material carbonoso.

El perfil espectroscópico de carga y descarga con espectros normalizados se observan en la (figura 9.17 a y e) además de los espectros Raman de un ánodo fabricado con material carbonoso comercial, obtenido a través de un análisis de Raman *in situ*. Durante este experimento, se impuso un potencial que varió desde 2.8 hasta 0.001 V para la descarga y desde 0.01 hasta 2.8 V para la carga.

La banda D, está relacionada con los defectos y el desorden en la estructura del carbono. Este desorden es deseable, ya que permite una mayor intercalación de iones de sodio, lo que puede mejorar el rendimiento electroquímico del ánodo. Por otro lado, la banda G, muestra una transición de intensidades durante la descarga, dicha variación en la intensidad se asocia con la estructura laminar tipo grafito. Esta estructura no favorece la intercalación de iones sodio. La disminución de la intensidad de la banda G durante la descarga sugiere una pérdida de calidad en el orden estructural del material (favorece el desorden) lo que permite un incremento en la intercalación de los iones y formación de poros cerrados con estos.

Durante el ciclo de carga, la banda G recupera su intensidad, lo que indica que el material puede reconstituirse y retomar cierta funcionalidad electroquímica. Sin embargo, la diferencia en las intensidades entre carga y descarga resalta la necesidad de optimizar el material para mejorar su rendimiento general.

Los espectros muestran cambios durante los ciclos de carga y descarga que reflejan el proceso de

intercalación. El aumento en la intensidad de la banda D indica una mayor cantidad de defectos y desorden en la estructura del carbono, sugiriendo que los iones se están insertando y creando más sitios defectuosos que facilitan la intercalación. Al mismo tiempo, la disminución de la banda G se asocia a que la estructura laminar del grafito es menos dominante, lo que podría implicar que los iones están intercalándose efectivamente en la red.

Un aumento en la intensidad de las bandas puede indicar una mayor heterogeneidad en la estructura del material, resultado de la creación de nuevos sitios de intercalación o variaciones en la estructura debido a la inserción de iones, donde picos más anchos suelen reflejar un material menos uniforme. En contraste, picos más estrechos podrían indicar una mayor homogeneidad, sugiriendo que la intercalación de iones de sodio se está produciendo de manera más uniforme (Puech et al. 2019).

En el perfil espectroscópico de carga y descarga (figura 9.17 b y f) se observa que la banda D, se mantiene en todo momento como la banda de mayor intensidad. A diferencia de la muestra anterior (figura 9.17 a y e), la banda D en el HCS es más ancha, lo que puede implicar una mayor diversidad en los defectos estructurales, favoreciendo la intercalación de los iones de sodio.

En el caso de la banda G se observa que sigue un patrón de disminuir su intensidad en valores cercanos a cero, lo que nos sugiere que en estos valores de potencial hay un incremento favorable de desorden del material o una pérdida de estructura laminar tipo grafito debido a la intercalación de iones.

En la muestra activada con KOH (figura 9.17 c y g), la banda D muestra una intensidad alta, similar a la del HCS, que indica una abundancia de defectos y desorden en la estructura del carbono, favorable para la intercalación de iones de sodio. En contraste, la banda G es notablemente más delgada y presenta variaciones de color entre naranja y amarillo, lo que sugiere una disminución en su intensidad en ciertas partes del ciclo de carga. Esta menor intensidad de la banda G es deseable, ya que indica una disminución en la cantidad de estructuras laminares del grafito, que son limitantes para la intercalación. En este sentido, la DRX complementa estos hallazgos al proporcionar información sobre la presencia y distribución de microcristalitos en la muestra. Como se discutió anteriormente, la DRX revela que estos microcristalitos están formados y dispersos a lo largo de la muestra, lo que puede influir en la accesibilidad de los sitios de intercalación. La combinación de un menor orden estructural y una mayor dispersión de microcristalitos podría facilitar la difusión de iones, mejorando así la capacidad de almacenamiento de energía.

La combinación de una banda D intensa y una banda G menos pronunciada en el HCS activado con KOH sugiere un potencial favorable en términos de intercalación. Este perfil estructural resalta la efectividad de la activación en la modificación de las propiedades electroquímicas del material, mejorando su rendimiento en aplicaciones de almacenamiento de energía.

En este material activado con KOH es apreciable el cambio en intensidad y área bajo la curva de cada banda, sobre todo en potenciales cercanos a cero. Es probable que estos cambios en las intensidades y características espectrales se deban a que la intercalación de iones de sodio está provocando modificaciones en la estructura. En la región de  $1000$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , se observa una línea “corrugada”; en los espectros, lo que podría indicar la presencia de un fenómeno físico en la muestra, como un cambio estructural o la formación

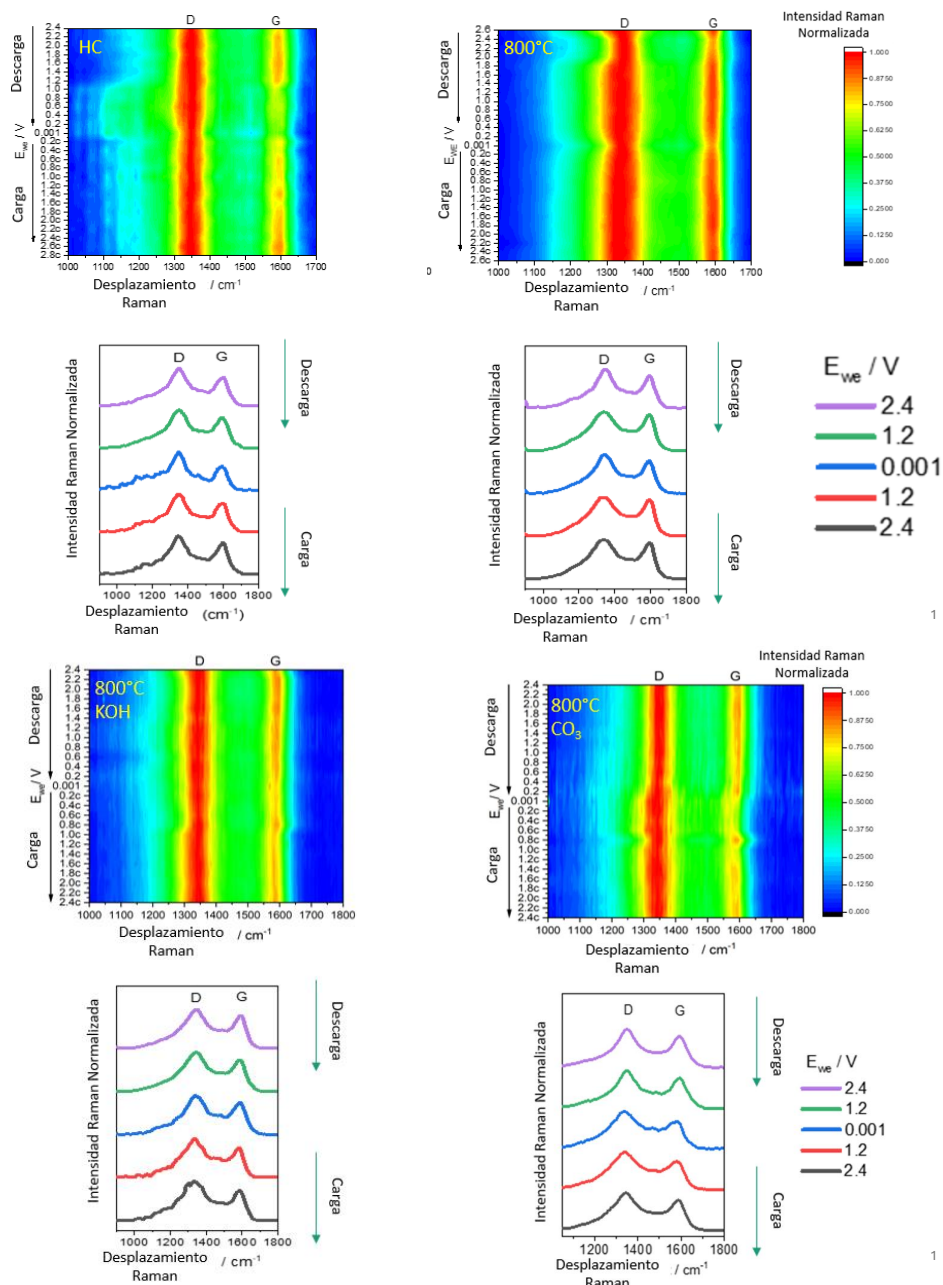


Figura 9.17: Perfiles espectroscópicos Raman de carga y descarga de ánodos fabricados con materiales carbonosos derivados de sargazo prístinos y activados. En la imagen superior se muestra un mapa de intensidades de la banda D y G del material carbonoso localizadas a 1335 y 1593  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. En los gráficos inferiores se muestran los espectros Raman de las tres condiciones mostrando el comportamiento espectral representativo de 5 puntos de carga y descarga.

de nuevos defectos.

En la muestra activada con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (figura 9.17 d y h), se observan cambios notables en la intensidad de las bandas D y G durante los ciclos de carga y descarga, lo que indica la intercalación de iones de sodio en la estructura del material. En particular, la banda G presenta una disminución en su intensidad cercana al potencial 0 V en relación con la referencia  $\text{Na}/\text{Na}^+$ , en comparación con el HCS activado con KOH, lo que sugiere una reducción en la cantidad de estructuras laminares, lo que facilita la intercalación de iones. Este comportamiento es favorable ya que una menor intensidad en la banda G implica menos restricción para la



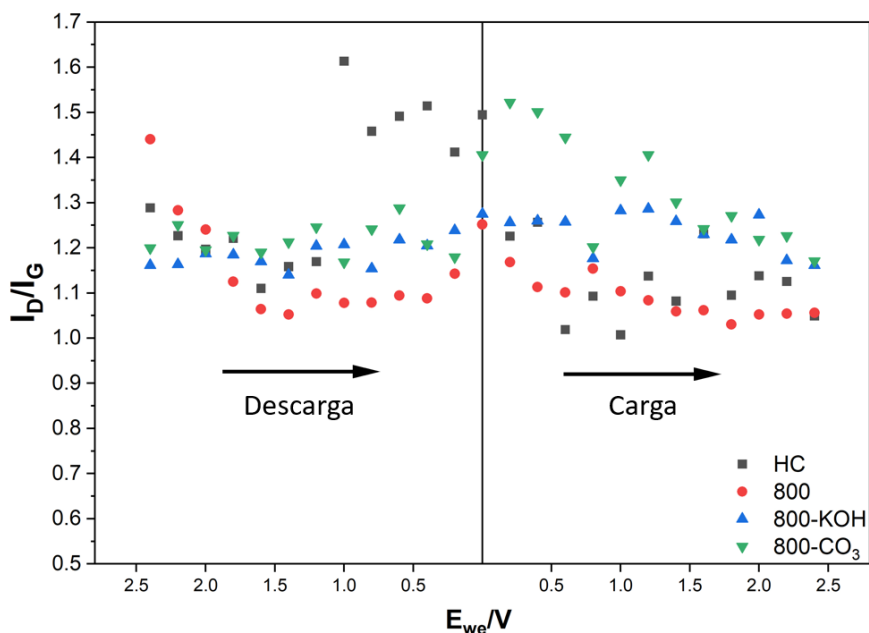


Figura 9.18: Estudio del comportamiento de la relación de intensidades de la banda D y G respecto al potencial de la celda durante un ciclo de carga y descarga.

inserción de sodio en el material.

La figura 9.18 presenta el estudio del comportamiento de la relación de intensidades de las bandas D y G en función del potencial. En el caso del HC, se observa un comportamiento inestable, comenzando en la descarga. Durante esta fase, la relación  $I_D/I_G$  aumenta, formando un pico que alcanza su máximo alrededor de 0 V antes de descender en la carga, donde nuevamente se presenta un patrón oscilante indicando una pérdida de orden de material dado por la intercalación de iones Na.

Por otro lado, en HCS, se observa que el material comienza con un grado de desorden en potenciales cercano a 2.4 atribuido a la adsorción de iones Na en los defectos, sin embargo, entre potenciales de 2.0-0.8 V en relación con la referencia Na/Na<sup>+</sup> hay una disminución de la relación  $I_D/I_G$ , atribuyendo que hay una alineación temporal de las estructuras laminares, favoreciendo por un momento la grafitización del material. Este proceso es necesario para el reacomodo de los iones y posterior formación de poros, entre valores cercanos a 0.5 a 0 V se observa nuevamente un incremento en la relación  $I_D/I_G$  lo que nos ayuda a concluir que en este proceso se lleva a cabo el último paso de los mecanismos de intercalación de iones propuesto por Xie et al. 2020 que es la formación de poros cerrados, que conlleva a formar una estructura “turbostática” en las estructuras laminares del material carbonoso, con una evidente pérdida de orden.

En cuanto al HCS activado con KOH, su comportamiento es menos estable en comparación con el HCS. Aunque sigue un patrón similar, los puntos en la fase de carga muestran mayor dispersión y una caída significativa en 0 V. Esto indica una variabilidad en la intercalación de iones, lo que podría influir en la estabilidad de la relación de intensidades a lo largo del ciclo.

Para el HCS activado con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el comportamiento es similar al del HCS activado con KOH durante la descarga, pero presenta una particularidad: en el potencial de 0 V, su relación  $I_D/I_G$  aumenta y se mantiene

en valores más altos durante la fase de carga en comparación con KOH. Esto sugiere un mayor grado de desorden en la estructura o una intercalación más efectiva de iones Na, lo que podría influir positivamente en la capacidad de almacenamiento del material debido a una estructura más compleja y desordenada que facilita el movimiento de los iones.



## 10. Conclusiones

El carbón duro derivado de sargazo, tras ser pirolizado a 800°C y activado químicamente con  $K_2CO_3$ , ha demostrado un rendimiento prometedor como material anódico en baterías Ion-Na. Las caracterizaciones estructurales y electroquímicas realizadas hasta el momento revelan una capacidad de intercalación de iones Na superior a la del carbón comercial, posicionando al sargazo como un candidato viable para esta aplicación. En particular, el carbono activado con  $K_2CO_3$  presenta las propiedades electroquímicas adecuadas para dicha intercalación, mientras que el activado con KOH no mostró el mismo potencial.

La investigación ha cumplido con los objetivos generales y específicos establecidos, demostrando que el carbón derivado del sargazo pirolizado a 800°C y activado químicamente con  $K_2CO_3$  presenta un alto potencial para su uso como material anódico en baterías de iones de sodio. Este estudio explora un enfoque novedoso, ya que el sargazo no ha sido considerado como precursor para ánodos de baterías Ion-Na, lo que representa una contribución innovadora en el desarrollo de materiales sostenibles para almacenamiento de energía. La capacidad de descarga observada en el carbono activado con  $K_2CO_3$ , valida la hipótesis de que, mediante tratamientos térmicos y activación química, es posible generar materiales carbonosos, derivados del sargazo, capaces de promover de manera más eficiente el comportamiento electroquímico durante el proceso de intercalación de iones Na.

Este trabajo también cumple con el objetivo de explorar las modificaciones superficiales necesarias para mejorar la intercalación de sodio. Asimismo, esta investigación promueve una economía circular al aprovechar el sargazo, un recurso renovable y abundante, en la creación de materiales de bajo impacto ambiental, contribuyendo al desarrollo de alternativas sostenibles para el almacenamiento de energía.





## 11. Prospectivas

El carbón derivado de sargazo activado con  $K_2CO_3$  ha mostrado un rendimiento prometedor como material anódico en baterías de iones de sodio, pero futuras investigaciones podrían centrarse en optimizar aún más el proceso de activación. Variando las condiciones de temperatura, tiempo y concentración del agente activante, esto podría maximizar la capacidad específica y estabilidad electroquímica del material, elevando su desempeño en aplicaciones de almacenamiento de energía. Además, la incorporación de dopantes como nitrógeno u oxígeno en la estructura del carbón de sargazo podría aumentar la afinidad del material por los iones de sodio y mejorar su conductividad eléctrica, lo que potenciaría su rendimiento y eficiencia.

Es importante también realizar pruebas extendidas de estabilidad cíclica para evaluar el comportamiento del material a lo largo de numerosos ciclos de carga y descarga. Este análisis es clave para determinar la capacidad de retención de iones sodio a lo largo del tiempo y la viabilidad del carbón activado de sargazo en aplicaciones de larga duración. Desde una perspectiva de escalabilidad, el sargazo es un recurso abundante y de bajo costo en zonas costeras, lo que sugiere que su uso como precursor podría representar una opción económica y sostenible en la producción industrial de materiales anódicos.

Finalmente, se podría explorar el rendimiento de otros precursores de biomasa renovable como materiales anódicos, permitiendo comparar si existen alternativas con propiedades electroquímicas superiores o costos de producción más bajos. Este análisis contribuiría a diversificar el desarrollo de ánodos sostenibles y de bajo impacto ambiental, consolidando el papel de los biomateriales en el almacenamiento de energía con un enfoque en la sostenibilidad.



## 12. Nomenclatura

GDC	Carga y descarga galvanostática
HC	Carbono duro comercial
HCS	Carbono duro derivado de sargazo
HCS KOH	Carbono derivado de sargazo activado con KOH
HCS K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbono derivado de sargazo activado con K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
HTC	Hidrotermólisis carbonizada
LIB	Baterías ion litio
NIB	Baterías ion sodio
SC	Carbono blando
XAS	Espectroscopia de absorción de rayos X
SIB	Batería Ion Sodio
EDS	Espectroscopia de Dispersión de Energía
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
DRX	Difracción de Rayos X
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
PVDF	Poli(fluoruro de vinilideno)
TGA	Análisis Termogravimétrico





## Bibliografía

- Ali, I., & Bahadar, A. (2017). Red Sea seaweed (*Sargassum* spp.) pyrolysis and its devolatilization kinetics. *Algal research*, 21, 89-97 (véanse páginas 26, 60).
- Alzate-Gaviria, L., Domínguez-Maldonado, J., Chablé-Villacís, R., Olguin-Maciel, E., Leal-Bautista, R. M., Canché-Escamilla, G., Caballero-Vázquez, A., Hernández-Zepeda, C., Barredo-Pool, F. A., & Tapia-Tussell, R. (2020). Presence of polyphenols complex aromatic “Lignin” in *Sargassum* spp. from Mexican Caribbean. *Journal of Marine Science and Engineering*, 9(1), 6 (véase página 28).
- Ardalan, Y., Jazini, M., & Karimi, K. (2018). *Sargassum angustifolium* brown macroalga as a high potential substrate for alginate and ethanol production with minimal nutrient requirement. *Algal research*, 36, 29-36 (véanse páginas 27, 60).
- Balathanigaimani, M., Shim, W.-G., Lee, M.-J., Kim, C., Lee, J.-W., & Moon, H. (2008). Highly porous electrodes from novel corn grains-based activated carbons for electrical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*, 10(6), 868-871 (véase página 18).
- Basri, N. H., Deraman, M., Kanwal, S., Talib, I., Manjunatha, J., Aziz, A., & Farma, R. (2013). Supercapacitors using binderless composite monolith electrodes from carbon nanotubes and pre-carbonized biomass residues. *biomass and bioenergy*, 59, 370-379 (véase página 51).
- Bommier, C., & Ji, X. (2015). Recent development on anodes for Na-ion batteries. *Israel Journal of Chemistry*, 55(5), 486-507 (véanse páginas 22, 23).
- Brown, M. (2018). UV-B radiation and the green tide-forming macroalga *Ulva*. En *Aquatic Ecosystems in a Changing Climate*. CRC press. (Véase página 28).
- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., & Laborie, M.-P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 177-184 (véase página 60).

- Cao, Y., Xiao, L., Sushko, M. L., Wang, W., Schwenzer, B., Xiao, J., Nie, Z., Saraf, L. V., Yang, Z., & Liu, J. (2012). Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano letters*, *12*(7), 3783-3787 (véase página 20).
- Carrott, P., Carrott, M. R., & Roberts, R. (1991). Physical adsorption of gases by microporous carbons. *Colloids and surfaces*, *58*(4), 385-400 (véase página 41).
- Chen, C., Wu, M., Liu, J., Xu, Z., Zaghbi, K., & Wang, Y. (2020). Effects of ester-based electrolyte composition and salt concentration on the Na-storage stability of hard carbon anodes. *Journal of Power Sources*, *471*, 228455 (véase página 21).
- Chen, D., Zhang, W., Luo, K., Song, Y., Zhong, Y., Liu, Y., Wang, G., Zhong, B., Wu, Z., & Guo, X. (2021). Hard carbon for sodium storage: mechanism and optimization strategies toward commercialization. *Energy & Environmental Science*, *14*(4), 2244-2262 (véase página 27).
- Cheng, D., Zhou, X., Hu, H., Li, Z., Chen, J., Miao, L., Ye, X., & Zhang, H. (2021). Electrochemical storage mechanism of sodium in carbon materials: A study from soft carbon to hard carbon. *Carbon*, *182*, 758-769 (véase página 22).
- Davis, D., Simister, R., Campbell, S., Marston, M., Bose, S., McQueen-Mason, S. J., Gomez, L. D., Gallimore, W. A., & Tonon, T. (2021). Biomass composition of the golden tide pelagic seaweeds *Sargassum fluitans* and *S. natans* (morphotypes I and VIII) to inform valorisation pathways. *Science of the Total Environment*, *762*, 143134 (véanse páginas 25, 60).
- De Micco, V., & Aronne, G. (2007). Combined histochemistry and autofluorescence for identifying lignin distribution in cell walls. *Biotechnic & Histochemistry*, *82*(4-5), 209-216 (véase página 25).
- El Moustaqim, M., El Kaihal, A., El Marouani, M., Men-La-Yakhaf, S., Taibi, M., Sebbahi, S., El Hajjaji, S., & Kifani-Sahban, F. (2018). Thermal and thermomechanical analyses of lignin. *Sustainable chemistry and pharmacy*, *9*, 63-68 (véase página 60).
- ESPINOSA, L. A. R. (s.f.). A comparative study of *Sargassum* species from the Yucatan Peninsula coast: morphological and chemical characterisation (véase página 28).
- Estevez, J. M., Fernández, P. V., Kasulin, L., Dupree, P., & Ciancia, M. (2009). Chemical and in situ characterization of macromolecular components of the cell walls from the green seaweed *Codium fragile*. *Glycobiology*, *19*(3), 212-228 (véase página 25).
- Farma, R., Deraman, M., Awitdrus, A., Talib, I., Taer, E., Basri, N., Manjunatha, J., Ishak, M., Dollah, B., & Hashmi, S. (2013). Preparation of highly porous binderless activated carbon electrodes from fibres of oil palm empty fruit bunches for application in supercapacitors. *Bioresource technology*, *132*, 254-261 (véase página 51).
- Feng, D., Yan, P., Li, Y., Zhang, Y., Wang, Y., Zhao, Y., Wei, G., Gao, J., & Sun, S. (2023). Mechanism of functionalized biochar/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cross-linking capture of multi-concentration CO<sub>2</sub>. *Fuel Processing Technology*, *241*, 107614 (véanse páginas 40, 59).

- Fernández, F., Boluda, C. J., Olivera, J., Gómez, L. A. G. B., & Gómez, E. E. A. M. (2017). Prospective elemental analysis of algal biomass accumulated at the Dominican Republic Shores during 2015. *Centro Azucar*, 44(1), 11-22 (véase página 60).
- Ferreira, B. G., Falcioni, R., Guedes, L. M., Avritzer, S. C., Antunes, W. C., Souza, L. A., & Isaias, R. M. (2017). Preventing false negatives for histochemical detection of phenolics and lignins in PEG-embedded plant tissues. *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 65(2), 105-116 (véase página 25).
- García-Sánchez, M., Graham, C., Vera, E., Escalante-Mancera, E., Álvarez-Filip, L., & van Tussenbroek, B. I. (2020). Temporal changes in the composition and biomass of beached pelagic Sargassum species in the Mexican Caribbean. *Aquatic Botany*, 167, 103275 (véase página 25).
- Ge, P., & Foulletier, M. (1988). Electrochemical intercalation of sodium in graphite. *Solid State Ionics*, 28, 1172-1175 (véase página 19).
- Genier, F. S., Pathreker, S., Schuarca, R. L., Islam, M., & Hosein, I. D. (2022). Hard carbon derived from avocado peels as a high-capacity, fast na+ diffusion anode material for sodium-ion batteries. *ECS Advances*, 1(3), 030502 (véase página 18).
- Holzinger, A., & Pichrtová, M. (2016). Abiotic stress tolerance of charophyte green algae: new challenges for omics techniques. *Frontiers in Plant Science*, 7, 678 (véase página 28).
- Hu, Y. (2014). Recent Progress for Room-Temperature Stationary Sodium-Ion Batteries. *ECS Meeting Abstracts*, MA2014-04, 252 (véase página 17).
- Hwang, J.-Y., Myung, S.-T., & Sun, Y.-K. (2017). Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews*, 46(12), 3529-3614 (véase página 22).
- Ilic, I. K., Schutjajew, K., Zhang, W., & Oschatz, M. (2022). Changes of porosity of hard carbons during mechanical treatment and the relevance for sodium-ion anodes. *Carbon*, 186, 55-63 (véanse páginas 39, 66).
- Jia, Q., Li, Z., Ruan, H., Luo, D., Wang, J., Ding, Z., & Chen, L. (2024). A Review of Carbon Anode Materials for Sodium-Ion Batteries: Key Materials, Sodium-Storage Mechanisms, Applications, and Large-Scale Design Principles. *Molecules*, 29(18), 4331 (véase página 20).
- Jin, Y., Shi, Z., Han, T., Yang, H., Asfaw, H. D., Gond, R., Younesi, R., Jönsson, P. G., & Yang, W. (2023). From waste biomass to hard carbon anodes: predicting the relationship between biomass processing parameters and performance of hard carbons in sodium-ion batteries. *Processes*, 11(3), 764 (véase página 18).
- Johns, E., Muhling, B., Perez, R., Müller-Karger, F., Melo, N., Smith, R., Lamkin, J., Gerard, T., & Malca, E. (2014). Amazon River water in the northeastern Caribbean Sea and its effect on larval reef fish assemblages during April 2009. *Fisheries Oceanography*, 23(6), 472-494 (véase página 24).
- Kim, S.-G., Park, O.-K., Lee, J. H., & Ku, B.-C. (2013). Layer-by-layer assembled graphene oxide films and barrier properties of thermally reduced graphene oxide membranes. *Carbon letters*, 14(4), 247-250 (véase página 49).

- López-Sosa, L. B., Alvarado-Flores, J. J., Corral-Huacuz, J. C., Aguilera-Mandujano, A., Rodríguez-Martínez, R. E., Guevara-Martínez, S. J., Alcaraz-Vera, J. V., Rutiaga-Quñones, J. G., Zárate-Medina, J., Ávalos-Rodríguez, M. L., et al. (2020). A prospective study of the exploitation of pelagic *Sargassum* spp. as a solid biofuel energy source. *Applied Sciences*, *10*(23), 8706 (véanse páginas 26, 60).
- Lyu, L., Yi, Y., & Xu, Z.-L. (s.f.). Graphite Co-Intercalation Chemistry in Sodium Ion Batteries. *Batteries & Supercaps*, e202400521 (véase página 19).
- Mannino, A. M., & Micheli, C. (2020). Ecological function of phenolic compounds from Mediterranean furoid algae and seagrasses: An overview on the genus *Cystoseira* sensu lato and *Posidonia oceanica* (L.) Delile. *Journal of Marine Science and Engineering*, *8*(1), 19 (véase página 25).
- Milledge, J. J., & Harvey, P. J. (2016). Golden tides: problem or golden opportunity? The valorisation of *Sargassum* from beach inundations. *Journal of Marine Science and Engineering*, *4*(3), 60 (véase página 25).
- Mizushima, P., & Jones, P. (1980). Wiseman, and JB Goodenough. *Solid State* (véase página 21).
- Mogensen, R., Brandell, D., & Younesi, R. (2016). Solubility of the solid electrolyte interphase (SEI) in sodium ion batteries. *ACS Energy Letters*, *1*(6), 1173-1178 (véase página 61).
- Navarro, D. A., Alvira, D., Manya, J., et al. (2022). Electrodoos carbonosos obtenidos a partir de residuo de cáñamo y mediante activación química para su aplicación en baterías de iones de sodio. *Jornada de Jóvenes Investigadores del I3A*, *10* (véase página 18).
- Nishi, Y. (2001). The development of lithium ion secondary batteries. *The Chemical Record*, *1*(5), 406-413 (véanse páginas 22, 23).
- Oviatt, C. A., Huizenga, K., Rogers, C. S., & Miller, W. J. (2019). What nutrient sources support anomalous growth and the recent sargassum mass stranding on Caribbean beaches? A review. *Marine pollution bulletin*, *145*, 517-525 (véase página 24).
- Pan, H., Hu, Y.-S., & Chen, L. (2013). Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.*, *6*, 2338-2360. <https://doi.org/10.1039/C3EE40847G> (véase página 17).
- Pliego-Cortés, H., Bedoux, G., Boulho, R., Taupin, L., Freile-Pelegrín, Y., Bourgougnon, N., & Robledo, D. (2019). Stress tolerance and photoadaptation to solar radiation in *Rhodomenia pseudopalmeta* (Rhodophyta) through mycosporine-like amino acids, phenolic compounds, and pigments in an Integrated Multi-Trophic Aquaculture system. *Algal Research*, *41*, 101542 (véase página 25).
- Puech, P., Kandara, M., Paredes, G., Moulin, L., Weiss-Hortala, E., Kundu, A., Ratel-Ramond, N., Plewa, J.-M., Pellenq, R., & Monthieux, M. (2019). Analyzing the Raman spectra of graphenic carbon materials from kerogens to nanotubes: what type of information can be extracted from defect bands? *C*, *5*(4), 69 (véase página 71).
- Roh, J.-S. (2008). Structural study of the activated carbon fiber using laser Raman spectroscopy. *Carbon letters*, *9*(2), 127-130 (véase página 51).

- Rufford, T. E., Hulicova-Jurcakova, D., Khosla, K., Zhu, Z., & Lu, G. Q. (2010). Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *Journal of Power Sources*, *195*(3), 912-918 (véase página 18).
- Sasaki, K.-i., Tokura, Y., & Sogawa, T. (2013). The origin of Raman D band: bonding and antibonding orbitals in graphene. *Crystals*, *3*(1), 120-140 (véase página 48).
- Saurel, D., Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., & Rojo, T. (2018). From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization. *Advanced Energy Materials*, *8*(17), 1703268 (véase página 23).
- Silva, V. M. d., Silva, L. A., Andrade, J. B. d., Veloso, M. C., & Santos, G. V. (2008). Determination of moisture content and water activity in algae and fish by thermoanalytical techniques. *Quimica Nova*, *31*, 901-905 (véase página 42).
- Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S. (2013). Sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, *23*(8), 947-958 (véase página 21).
- Stevens, D., & Dahn, J. (2001). The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *Journal of The Electrochemical Society*, *148*(8), A803 (véase página 19).
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, *87*(9-10), 1051-1069 (véase página 57).
- Thompson, M., Xia, Q., Hu, Z., & Zhao, X. S. (2021). A review on biomass-derived hard carbon materials for sodium-ion batteries. *Materials Advances*, *2*(18), 5881-5905 (véanse páginas 22-24, 27).
- Thompson, T., Young, B., & Baroutian, S. (2020). Pelagic Sargassum for energy and fertiliser production in the Caribbean: A case study on Barbados. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *118*, 109564 (véase página 25).
- Tonon, T., Machado, C. B., Webber, M., Webber, D., Smith, J., Pilsbury, A., Cicéron, F., Herrera-Rodriguez, L., Jimenez, E. M., Suarez, J. V., et al. (2022). Biochemical and elemental composition of pelagic sargassum biomass harvested across the caribbean. *Phycology*, *2*(1), 204-215 (véanse páginas 18, 26, 27).
- Valero, A., Valero, A., Calvo, G., & Ortego, A. (2018). Material bottlenecks in the future development of green technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *93*, 178-200 (véase página 21).
- Van Tussenbroek, B. I., Arana, H. A. H., Rodríguez-Martínez, R. E., Espinoza-Avalos, J., Canizales-Flores, H. M., González-Godoy, C. E., Barba-Santos, M. G., Vega-Zepeda, A., & Collado-Vides, L. (2017). Severe impacts of brown tides caused by Sargassum spp. on near-shore Caribbean seagrass communities. *Marine pollution bulletin*, *122*(1-2), 272-281 (véase página 24).
- Wang, M., Hu, C., Barnes, B. B., Mitchum, G., Lapointe, B., & Montoya, J. P. (2019). The great Atlantic sargassum belt. *Science*, *365*(6448), 83-87 (véanse páginas 24, 25).

- Wang, P., Zhu, K., Ye, K., Gong, Z., Liu, R., Cheng, K., Wang, G., Yan, J., & Cao, D. (2020). Three-dimensional biomass derived hard carbon with reconstructed surface as a free-standing anode for sodium-ion batteries. *Journal of colloid and interface science*, 561, 203-210 (véase página 22).
- Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I., Ishii, Y., Cumings, J., & Wang, C. (2014). Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature communications*, 5(1), 4033 (véanse páginas 18, 20).
- Whittingham, M. S. (1976). Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 192(4244), 1126-1127 (véase página 22).
- Wong, K., & Cheung, P. C. (2001). Influence of drying treatment on three Sargassum species. *Journal of Applied Phycology*, 13, 43-50 (véase página 39).
- Xie, F., Xu, Z., Guo, Z., & Titirici, M.-M. (2020). Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond. *Progress in Energy*, 2(4), 042002 (véanse páginas 29, 61, 73).
- Yan, B., Han, C., Dai, Y., Li, M., Wu, Z., & Gao, X. (2024). Biomass derived hard carbon materials for sodium ion battery anodes: Exploring the influence of carbon source on structure and sodium storage performance. *Fuel*, 371, 132141 (véanse páginas 18, 63).
- Yazdani, P., Zamani, A., Karimi, K., & Taherzadeh, M. J. (2015). Characterization of Nizimuddinina zanardini macroalgae biomass composition and its potential for biofuel production. *Bioresource technology*, 176, 196-202 (véase página 27).
- Zagoskina, N., Dubravina, G., Alyavina, A., & Goncharuk, E. (2003). Effect of ultraviolet (UV-B) radiation on the formation and localization of phenolic compounds in tea plant callus cultures. *Russian journal of plant physiology*, 50, 270-275 (véase página 25).
- Zhang, H., Zhang, W., Ming, H., Pang, J., Zhang, H., Cao, G., & Yang, Y. (2018). Design advanced carbon materials from lignin-based interpenetrating polymer networks for high performance sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 341, 280-288 (véase página 22).
- Zhang, M., Zhang, X., Qu, B., & Zhan, J. (2017). Portable kit for high-throughput analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons using surface enhanced Raman scattering after dispersive liquid-liquid microextraction. *Talanta*, 175, 495-500 (véanse páginas 41, 48).
- Zhang, T., Mao, J., Liu, X., Xuan, M., Bi, K., Zhang, X., Hu, J., Fan, J., Chen, S., & Shao, G. (2017). Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries. *RSC advances*, 7(66), 41504-41511 (véase página 18).

## 13. Anexos

### 13.1 Comparación de difractogramas con respecto a cartas cristalográficas reportadas en literatura

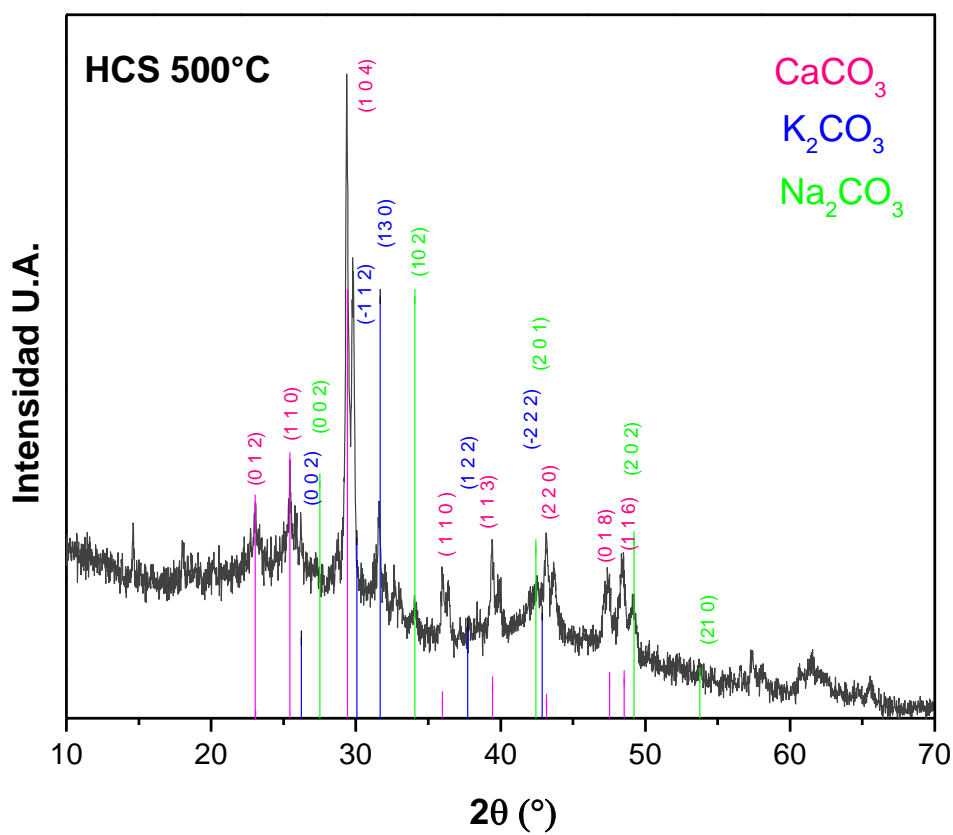


Figura 13.1: Difractogramas DRX de material carbonoso derivado de sargazo pirolizado a 500 °C.

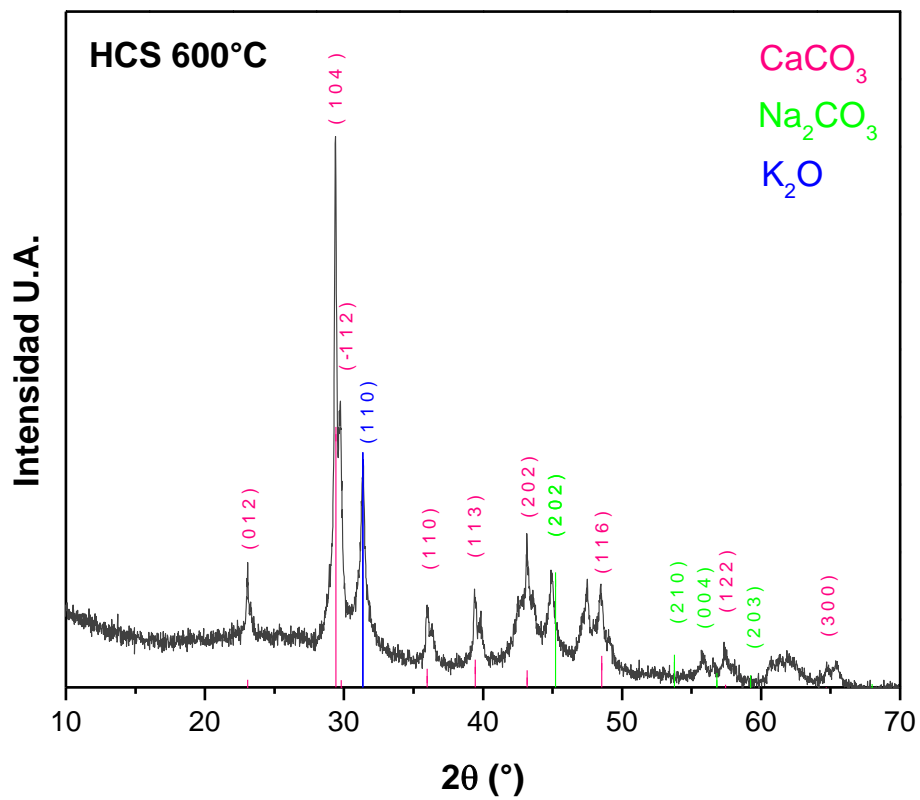


Figura 13.2: Difractogramas DRX de material carbonoso derivado de sargazo pirolizado a 600 °C.



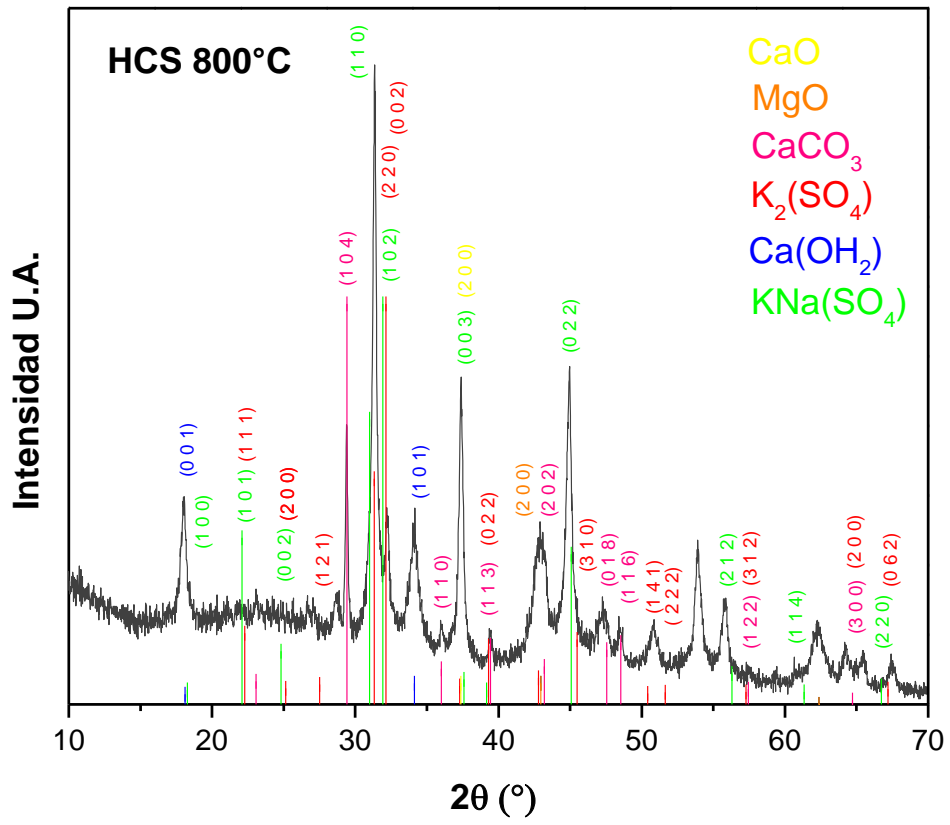


Figura 13.3: Difractogramas DRX de material carbonoso derivado de sargazo pirolizado a 800 °C.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00161

Matrícula: 2223803318

Desarrollo de materiales carbonosos novedosos a partir de Sargassum spp., aplicación y estudio espectroscópico in situ en ánodos de baterías Ion-Na.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 13 del mes de diciembre del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ  
DR. LUIS ALBERTO ROMERO CANO  
DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

DE: GABRIELA JAQUELINE ROJAS CASTILLO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

**APROBAR**

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



GABRIELA JAQUELINE ROJAS CASTILLO

ALUMNA

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero  
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

VOCAL

DR. LUIS ALBERTO ROMERO CANO

SECRETARIO

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES