




Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería
con mención en Ingeniería Química



**ESTUDIO COMPUTACIONAL A NIVEL DFT DE LA
DESCOMPOSICIÓN DEL CÁTODO DE UNA BATERÍA
APRÓTICA DE Li-O₂**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería
con mención en Ingeniería Química

ADOLFO JOSÉ ANÍBAL SALGADO CASANOVA

CONCEPCIÓN-CHILE

2017

Profesor Guía: Ljubisa R. Radovic Naumov

Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción



Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento. Además, se deja expresamente establecido que las figuras no referenciadas en este documento son de elaboración propia del autor, por lo que no se infringen derechos de autor de terceros.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al departamento de Ingeniería Química, a sus profesores y personal, por los distintos tipos de apoyo que he recibido durante mi magíster, en especial agradezco al profesor Romel Jiménez por su constante entusiasmo y por motivarme a que siguiera mis estudios de postgrado.

Agradezco profundamente al profesor Radovic, mi tutor durante esta tesis y también durante mi pregrado. Por ser como es, un apasionado por la ciencia, a veces incomprendido, que hace lo que le gusta: investigar. Por ser tan generoso, tanto en la vida académica, permitiendo participar de múltiples congresos internacionales, como en lo personal, al invitarnos a mí y a otros colegas/estudiantes tantas veces al Latitud Sur. Y por motivarme y enseñarme esos valores que se han perdido un poco en el mundo académico moderno.

Al grupo “Gaussianos”, que con las pocas reuniones que logramos concretar se lograron bastantes avances y salieron discusiones fructíferas, mostrando la importancia de compartir experiencias en estos temas tan específicos que hemos desarrollado.

A mis Padres por su continuo apoyo, su amor y comprensión; mis pilares, no sería lo que soy ni habría logrado nada sin ustedes.

Aida, sin tu paciencia y amor no podría haber terminado nunca esta tesis. Gracias por tu inmenso apoyo y empuje, y por enseñarme a ser más eficiente y no tan perfeccionista.

Finalmente agradecer a CONICYT por seleccionarme y darme la oportunidad de ser un profesional más completo y capacitado. Y a Pares&Alvarez, donde llevo trabajando un tiempo, por comprender y darme los espacios que necesité para concluir este postgrado.

SUMARIO

El carbono ha sido ampliamente utilizado como material base de los cátodos porosos de las baterías de Li-O₂, que tienen, en teoría, entre todas las baterías recargables la más alta energía gravimétrica. Sin embargo, la estabilidad de la matriz carbonosa del cátodo y el efecto que tienen los compuestos litiados (productos de la descarga de la batería) sobre la descomposición de éste son un fenómeno complejo de estudiar. A nivel fundamental, poco se sabe de las reacciones y procesos que ocurren en el cátodo.

Para poder estudiar las reacciones intrínsecas que dominan los fenómenos observados, es posible utilizar una poderosa herramienta fundada en la química cuántica, la química computacional. Aquí, se resumen los resultados de los cálculos computacionales en relación a la estabilidad de especies oxigenadas comunes sobre la superficie de carbono (complejos C-O), en la presencia y ausencia de: Li, LiO⁻ (fenolato), Li₂O₂ (peróxido) y Li₂CO₃ (carbonato) – compuestos Li_xC_yO_z –, esto como medio para dilucidar mecanismos de reacción alternativos que eviten la descomposición del cátodo de carbono (es decir, evolución de CO o CO₂)

Los modelos moleculares utilizados para representar la superficie (re)activa del carbono corresponden a los bordes de modelos prototípicos de láminas de grafeno. Además, el modelo químico B3LYP/6-31G(d) incluido en el programa Gaussian 03, y basado en la teoría de los funcionales de densidad (DFT), fue utilizado como metodología debido a que este muestra un compromiso razonable entre precisión química y tiempo computacional.

El concepto de la estabilidad de los complejos C-O fue analizado de la siguiente forma:

- (i) Considerando el aumento de densidad electrónica en la superficie de carbono (cátodo) durante el proceso de descarga de la batería, se optimizó la geometría de los diferentes complejos C-O sometidos a un aumento de carga eléctrica. Se comparó energía relativa y se calculó el parámetro HOMA (Modelo de Oscilador Harmónico de la Aromaticidad) como referencia de la estabilidad de cada sistema molecular.

- (ii) Fue explorada la superficie de energía potencial (PES) buscando las barreras energéticas que permiten liberar CO o CO₂ mediante la fragmentación de los complejos C-O. Además se exploró la PES para poder determinar mecanismos de activación de los sitios saturados con hidrógeno (bordes saturados).

Del análisis se encontró que los complejos C-O son, en general, estables cuando son sometidos a cargas negativas, con la excepción de los grupos epóxido e hidróxido. Si el primero está en el plano basal, este tiende a “erguirse” sobre la superficie como una especie radical debido a la repulsión electrostática generada por la sobrecarga de la superficie de grafeno; esto previene el rompimiento de enlaces C-C del plano basal (por parte del epóxido) y por lo tanto podría ser responsable de una reacción de reducción de oxígeno ($O_2 \rightarrow O_2^-$) más eficiente. Por otro lado, el grupo hidroxilo (OH) se transforma en un grupo semiquinona (=O), debido al desplazamiento del H⁺ hacia el carbono saturado adyacente; este proceso de transferencia de hidrógeno es un aspecto esencial de la transición de hidroquinona a quinona y destaca la importancia que se debe dar a la redistribución de densidad electrónica de los carbonos saturados con hidrógeno de los alrededores o de los sitios activos tipo zigzag.

El rol de los grupos litiados también fue elucidado. Primero, se determinó que una posible forma de activación del grafeno ocurre durante la simultánea formación del grupo fenolato ($Ph-O^- Li^+$), a través del ataque nucleofílico del hidróxido de litio (Li^+OH^-) a un sitio saturado con hidrógeno que es adyacente a un grupo semiquinona. Segundo, a diferencia de un sitio activo tipo carbeno, la presencia de Li atómico del grupo fenolato ofrece mayor resistencia a la quimisorción de O₂ debido a efectos electrónicos y estéricos. Por otro lado, el Li atómico cataliza la reconstrucción de la superficie de carbono mediante la inducción de oxígeno en esta, lo que incluye el proceso de rompimiento del enlace O-O del O₂ adsorbido. Así para un sitio activo en la presencia del grupo fenolato, la selectividad de CO₂/CO es invertida y la evolución de CO₂ ocurre a través del mecanismo de “espín-prohibido” en ausencia o presencia de litio metálico.

En general, los compuestos $\text{Li}_x\text{C}_y\text{O}_z$ tienen un efecto catalítico en la descomposición del cátodo de carbono. Son capaces de activar la superficie de grafeno, lo que facilita la quimisorción de O_2 , incrementando la cobertura de oxígeno, y finalmente resultando en la desorción de CO o CO_2 .



ABSTRACT

Carbon has been widely used as the basis of porous cathodes for nonaqueous Li-O₂ batteries, which have the highest theoretical specific energy of any rechargeable battery. However, the stability of the carbon matrix and the effect of Li-discharge products (Li_xC_yO_z) on carbon decomposition are complex phenomena. At a fundamental level, little is known about the reactions and processes that take place at the cathode.

Here we report the results of density functional theory (DFT) calculations regarding the stability of common oxygen species on carbon surface (C-O complexes) in the presence and absence of Li, LiO (phenolate), Li₂O₂ (peroxide) and Li₂CO₃ (carbonate) - Li_xC_yO_z compounds-, as a means to elucidate alternative mechanistic pathways that avoid carbon cathode decomposition (*i.e.*, CO/CO₂ evolution.)

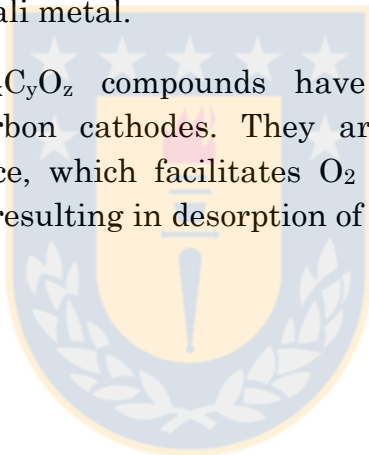
The edges of prototypical graphene models were used to represent the carbon (re)active surface. The B3LYP/6-31G(d) option in Gaussian 03 was used as the chemistry model, because it strikes a reasonable compromise between chemical rigor and computational time. The concept of C-O complex stability was analyzed as follows. (i) Considering the electron density increment on the carbon surface during the discharging process, the C-O complexes were submitted to several negative electrical charges and the HOMA parameter was calculated as an aromaticity (stability) reference. (ii) The potential energy surface (PES) was explored, looking for: (a) energy barriers for release of CO/CO₂; (b) activation of H-saturated sites; (c) the C-O complex fragmentation.

It was found that the C-O complexes are generally stable under negative charge, with the exception of epoxide and hydroxyl groups. If the former is on the basal plane, it tends to 'stand' on the surface as a radical species due to electrostatic repulsion generated by the graphene surface overcharge; this prevents graphene unzipping and therefore could be responsible for a more efficient oxygen reduction reaction (ORR). The hydroxyl group is converted to a semiquinone group due to H jump toward the adjacent saturated carbon edge site; this hydrogen transfer process is an essential aspect of the hydroquinone/quinone transition and it highlights the important changes in

electron density distribution surrounding H-saturated or carbene-type zigzag graphene edge sites.

The role of the alkali was, also elucidated. Thus, surface activation and phenolate group formation can be achieved through nucleophilic attack by an alkali hydroxide at the H-saturated edge site adjacent to a semiquinone functionality. Moreover, unlike the carbene active site by itself, Li metal presence offers resistance to O₂ chemisorption because of electronic and steric effects. On the other hand, it catalyzes oxygen-induced surface reconstruction which includes the cleavage process of adsorbed O₂. For a single active site the CO₂/CO selectivity is inverted in the presence of Li and CO₂ evolution occurs through the “spin-forbidden” path either in the absence or presence of the alkali metal.

In general, the Li_xC_yO_z compounds have a catalytic effect on the decomposition of carbon cathodes. They are capable of activating the graphene edge surface, which facilitates O₂ chemisorption, increasing O-coverage, and finally resulting in desorption of either CO or CO₂.



NOMENCLATURA

Siglas

AO:	Atomic orbitals
DEMS:	Differential electrochemical mass spectrometry
DMSO:	Dimethyl sulfoxide, CH_3SOCH_3
DFT:	Density functional theory
ER:	Epoxy resin
EV:	Electrical vehicles
FTIR:	Fourier transform infrared
HOMA:	Harmonic oscillator model of aromaticity
OCV:	Open-circuit voltage
OER:	Oxygen evolution reaction
ORR:	Oxygen reduction reaction
PES:	Potential energy surface

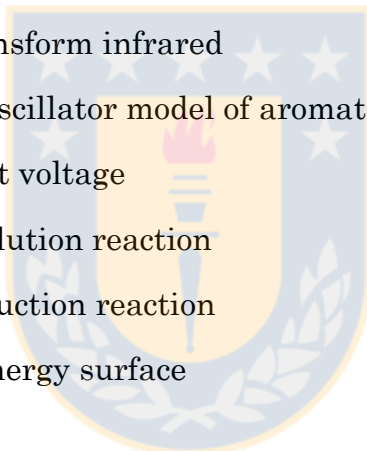


TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
SUMARIO	iv
ABSTRACT	vii
NOMENCLATURA	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS TESIS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS ARTÍCULO: HYDROGEN TRANSFER	xvi
ÍNDICE DE FIGURAS ARTÍCULO: ALKALI PHENOLATES	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS DE INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA DE ARTÍCULO: ALKALI PHENOLATES	xvii
1 INTRODUCCIÓN	1
2 BATERÍAS DE Li-O ₂	3
2.1 Aspectos generales	7
2.2 Propiedades y aspectos operacionales	9
2.2.1 Potencial teórico, capacidad teórica y energía específica	9
2.2.2 Capacidad de recarga de la batería	11
2.2.3 Reacciones involucradas y efecto del electrolito	13
2.3 Cátodo de carbono	17
3 CONCEPTOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL	23
3.1 Modelo químico	24
3.2 Multiplicidad de espín	24
3.3 Métodos de estructura electrónica	25
3.4 Teoría de los funcionales de densidad (DFT)	26
3.5 Optimización de la geometría molecular	28
4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	32
5 METODOLOGÍA	34
5.1 Modelo químico	34

5.2	Sistemas moleculares representativos	35
5.3	Estabilidad molecular	40
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
6.1	Estabilidad de grupos funcionales	41
6.1.1	Hydrogen Transfer and Quinone/Hydroquinone Transitions in Graphene-Based Materials	47
6.1.1.1	Introduction	48
6.1.1.2	Methodology	49
6.1.1.3	Results and discussion	50
6.1.1.4	Conclusion	63
6.2	Productos de la descarga de batería Li-O ₂	65
6.3	Efecto de los grupos litiados en la estabilidad	66
6.3.1	On the Role of Alkali Phenolates in the Activation and Decomposition of Graphene Edge Sites.....	67
6.3.1.1	Introduction	68
6.3.1.2	Methodology	70
6.3.1.3	Results and discussion	71
6.3.1.4	Conclusions.....	90
6.3.2	Efecto del litio atómico en la estabilidad	91
6.3.2.1	Efecto sobre semiquinona (C=O)	91
6.3.2.2	Efecto sobre grupo hidróxido	93
6.3.2.3	Efecto sobre grupo lactona	95
6.3.2.4	Efecto sobre grupo peróxido	96
6.3.3	Efecto del Li ₂ O ₂ y del Li ₂ CO ₃ en la estabilidad	97
6.3.3.1	Efecto en modelo completamente saturado.....	97
7	CONCLUSIONES	101
8	BIBLIOGRAFÍA.....	103
9	APÉNDICES.....	128

9.1	Conceptos básicos de electroquímica	128
9.1.1	Energía libre	128
9.1.2	Voltaje teórico	128
9.1.3	Capacidad teórica	130
9.1.4	Energía teórica.....	130
9.2	Información Suplementaria de Artículo: Alkali Phenolates.....	131
9.3	Breve tutorial en Gaussian.....	137
9.3.1	Archivo de entrada.....	137
9.3.2	Archivo de salida.....	138
9.3.3	Búsqueda de un estado de transición	141



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Información de algunas reacciones electroquímicas que son la base de los dispositivos de almacenamiento de energía. (Tabla extraída de ref. ¹²)	11
Tabla 2: Propiedades de carbones comunes en baterías de Li-O ₂ . Adaptada desde ref. ⁵¹	18

ÍNDICE DE FIGURAS TESIS

Figura 1: Ejemplo del uso de las baterías en la vida cotidiana	4
Figura 2: Valores teóricos y comerciales de energía volumétrica [Wh/L] y gravimétrica [Wh/kg] de diferentes baterías de litio-ion.....	5
Figura 3: Esquema representativo de las baterías Li-ion, Li-O ₂ apróticas (no acuosas) y Li-O ₂ acuosas	8
Figura 4: Capacidad de descarga [mAh/g] en función de los ciclos de carga y descarga para una batería Li-O ₂ con cátodo de carbono ¹³ a), y con un cátodo nanoporoso de níquel (espuma) cubierto de una capa de oro-níquel en la superficie b). Figura a) adaptada de ¹³ y b) de ³⁶	12
Figura 5: Diferentes tipos de interfases entre electrolito y cátodo, dependiendo del llenado del electrolito.....	14
Figura 6: Voltamograma cíclico de la reducción de oxígeno sobre un electrodo de carbón vítreo en un ambiente de Ar y O ₂ saturado.....	16
Figura 7: Construcción de familias de carbono con las diferentes hibridaciones posibles. Adaptado desde ref. ⁵⁰	17
Figura 8: Curvas de carga y descarga del primer ciclo utilizando DMSO como electrolito a una velocidad de 70 mA/g _{carbon} (gráfico superior). Moles de CO ₂ que evolucionan desde el Li ₂ CO ₃ encontrado en distintas etapas de primer ciclo (gráfico inferior).....	20
Figura 9: Voltametría cíclica (test de 100 ciclos) del carbono no tratado a) y del carbono desoxigenado b) a una velocidad de 40mV/s. Figura adaptada desde ⁵³	21
Figura 10: Representación esquemática (arriba) de los electrodos compuestos de carbonos del borde (izquierda) y de carbonos del plano basal (derecha). Voltamograma cíclico (abajo) para un electrodo compuesto solo por carbonos del borde (a) o del plano basal (b) de una lámina de grafeno	22

Figura 11: Esquema representativo de las posibles vías metodológicas (y la analogía entre ellas) usadas en la actualidad en cualquier estudio de química computacional.....	23
Figura 12: Escalera de Jacob de las aproximaciones de funcionales de densidad. Adaptada desde ref. ⁶⁸	28
Figura 13: Superficie de energía potencial de una molécula con 2 grados de libertad en su geometría. Líneas rojas indican mínimos de energía electrónica. Adaptada desde ⁵⁸	30
Figura 14: Esquema representativo de la definición del índice de punto crítico, junto a sus interpretaciones más relevantes.....	31
Figura 15: Estructura molecular que Chen y Yang ⁸⁰ propusieron, donde los carbonos superficiales se encuentran insaturados.....	36
Figura 16: Propuesta de Radovic y Bockrath ⁸¹ de los sitios libres de borde de materiales carbonosos con hibridación sp^2 . Sitio tipo carbeno (zigzag) a la izquierda y sitio tipo carbino (armchair) a la derecha.	37
Figura 17: Propuesta de Radovic y Bockrath ⁸¹ de las principales características (grupos funcionales y sitios activos) de una lámina de grafeno.	37
Figura 18: Posibles configuraciones electrónicas del sitio activo carbeno. Enlace σ puede presentar carácter del orbital s por lo que tiene menor energía que el orbital p (o π). Adaptado desde ⁸⁷	38
Figura 19: Grupos funcionales comunes en la superficie de un material carbonoso. (a) Semiquinona; (b) hidróxido; (c) éter cíclico; (d) CO colgante; (e) aldehído; (f) Carboxílico; (g) peróxido; (h) epóxido; (i) lactona de anillo de 7 átomos. Todas las figuras son estructuras condensadas.	41
Figura 20: Modelos moleculares utilizados para: (a) análisis de estabilidad de los grupos funcionales durante la primera descarga (5-rings). (b) análisis de reactividad (9-rings). Valores corresponden a dimensiones del plano y área de cada modelo. En (c) se muestra la densidad de corriente que pasaría por cada modelo considerando una sobrecarga de electrones en la simulación. .	42
Figura 21: Impacto en la geometría del grupo epóxido tras aumentar la carga negativa a -4	43
Figura 22: Tendencias del efecto de la sobrecarga de electrones en los diferentes grupos funcionales comparado con el parámetro HOMA de aromaticidad. (a) Semiquinona; (b) hidróxido; (c) éter cíclico; (d) CO colgante; (e) aldehído; (f) Carboxílico.	44

Figura 23: Tendencias del efecto de la sobrecarga de electrones en los diferentes grupos funcionales comparado con el parámetro HOMA de aromaticidad. (g) peróxido; (h) epóxido; (i) lactona de anillo de 7 átomos. ...	45
Figura 24: Desorción de CO desde semiquinona en modelo de 9 anillos bencénicos.	91
Figura 25: Desorción de CO desde semiquinona en modelo de 9 anillos bencénicos en presencia de litio atómico.	92
Figura 26: Efecto de la presencia de dos litios atómicos en la transferencia de hidrógeno en el proceso de interconversión quinona/hidroquinona. Notar que un litio proviene de la interfase con el electrolito y el otro proviene del plano basal de la lámina de grafeno.	93
Figura 27: Efecto de la presencia de dos litios atómicos en la transferencia de hidrógeno en el proceso de interconversión quinona/hidroquinona. Notar que un litio proviene de la interfase con el electrolito y el otro proviene del plano basal de la lámina de grafeno.	94
Figura 28: Efecto de la presencia de Li en la descomposición del grupo funcional tipo lactona.	95
Figura 29: Análisis del efecto que genera la adición de Li atómico en el cátodo de carbono proveniente de la interfase con el electrolito o desde el plano basal de la lámina de grafeno	96
Figura 30: Reducción de Li_2O_2 en un modelo completamente saturado.	98
Figura 31: Activación del borde saturado de grafeno por la presencia del carbonato de litio.	99
Figura 32: Estructura cristalina del Li_2CO_3 . Extraída desde COD(Crystallographic Open Database) ²⁵⁶	100
Figura 33: Ejemplo de 'input' de Gaussian.....	138
Figura 34: Ejemplo de archivo de salida de uno de los 'input' mostrado en Figura 33.....	139
Figura 35: Criterios de convergencia cumplidos en un cálculo de optimización.....	139
Figura 36: 'Output' de termoquímica de H_2O ; sección de cálculo de frecuencias.	140
Figura 37: Molécula de Cloroformo creada con la herramienta Builder.....	141
Figura 38: Tipo de trabajo o propiedades que se desea determinar (arriba); métodos, bases y multiplicidad disponibles en Gaussian03W (abajo).	142

Figura 39: Moléculas optimizadas de reactivos, donde Hidrógeno (5) está a una distancia menor a 2 Å del Cloro(6) (imagen izquierda). Productos finales (imagen derecha).	143
Figura 40: Estado de transición encontrado con el cálculo QST2, modelo B3LYP/6-31G(d).....	144
Figura 41: Resultado del cálculo IRC para el estado de transición presentado en la Figura 40.....	145

ÍNDICE DE FIGURAS ARTÍCULO: HYDROGEN TRANSFER

Figure 1: Energetics of aromatic C-H disproportionation at the graphene zigzag edge. (Energy in kcal/mol)	51
Figure 2: Energetics of (a) aromatic C-H disproportionation at the armchair edge and (b) edge to basal-plane H-transfer.	53
Figure 3: Energetics of H-transfer to a contiguous H-saturated site from a phenolic group at a zigzag (a) and armchair (b) site. (Energy in kcal/mol)....	55
Figure 4: Energetics of H-transfer from a phenolic group to a carbene-type site. (Energy in kcal/mol)	56
Figure 5: Energetics of H-transfer from a phenolic group to a dangling carbon site. (Energy in kcal/mol).....	57
Figure 6: Energetics of H-transfer from a carboxyl group to a dangling carbon site.....	57
Figure 7: Energetics of H-transfer from a phenolic group to contiguous pyridine (a) and pyridine-type (b) nitrogen substituent. (Energy in kcal/mol)	59
Figure 8: Energetics (a) and spin density distribution (b) for H-transfer from a phenolic group to a contiguous boron substituent.	60
Figure 9: Prototypical graphene model structures illustrating the effect of O, N and B on the electron density distribution at the zigzag graphene edge containing a carbene-type active site: (a) C ₁₉ H ₁₀ ; (b) C ₃₀ H ₁₂ O; (c) C ₃₃ H ₁₄ O; (d) C ₃₂ H ₁₃ NO and C ₃₂ H ₁₃ BO; (e) C ₃₄ H ₁₃ NO and C ₃₄ H ₁₃ BO.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS ARTÍCULO: ALKALI PHENOLATES

Figure 1: Prototypical graphene models: zz1 and zz2 are non-Kekulé structures with a zigzag active site. zz1_OM and zz2_OM contain a phenolate group (M = Li, Na or K).....	71
Figure 2: Graphene edge activation mechanism: Lithium organometallic (a) and phenolate (b) formation. The schemes shown are condensed forms of models in Figure 1.	73
Figure 3: (a) Electron density reordering for zz2 model in the presence of alkali metal (M = Na or K). A ‘jump’ of the metal occurs and a possible π electron distribution of the final optimized molecule is shown. (b) An extended model analysis of the alkali metal effect on the electron density distribution.	79
Figure 4: Reaction paths for O ₂ + zz1 (or zz2) graphene model clusters. All transition states have $m_s=1$ except the one expanded in the inset, which shows the geometry of intermediates in the “spin-forbidden” mechanism..	81
Figure 5: CO ₂ release path without the “spin-forbidden” mechanism. The dashed black path is identical to that shown in Figure 4; the other three MEPs show the effect of alkali metal (M = Li, Na or K). Inset shows the CO release path starting from intermediate IV ($m_s=1$).	86
Figure 6: Geometric and electronic changes at the crossing point between the singlet and triplet potential surface in the CO ₂ evolution reaction. The graph keeps the same energy scale presented in Figure 5 as well the M_III(singlet) → M_IV path.....	87
Figure 7: Oxygen bridge formation mechanism: alternative path to O-O bond cleavage resulting in increasing O-coverage at graphene edge. The dashed black path shows this mechanism with two possible fates (see text). The other three MEPs show the effect of alkali metal (M).....	89

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS DE INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA DE ARTÍCULO: ALKALI PHENOLATES

Figure S 1: Geometry output of the optimized models used in this study..	131
Figure S 2: Energy and shape of molecular orbitals (MO) for O ₂ , zz1, zz1_O and zz1_OLi models. For zz1_ONa and zz1_OK is just presented the orbitals energy due to the similarity with zz1_OLi model. Note the π -electron	

abstraction from graphene basal plane by the H-edge substitution for an oxygen atom when the zz1 and zz1_O models are compared.	132
Figure S 3: zz2_OMg ($m_s=2$) optimized structure. Mg^{2+} with a similar ionic size (0.072 nm) than Li^+ (0.076 nm) ²⁵⁸ does not “jumps” like Na or K in zz2 model. C-O distance 0.129 nm and O-Mg distance 0.199 nm.....	133
Figure S 4: Jump of the hydroxide H during the optimization with B3LYP/6-31G(d) when it is contiguous to a zigzag active site.	133
Figure S 5: Some geometry parameters in the O_2 chemisorption (and formation of initial peroxide group) on the active zigzag site of zz1 model (a) and on a model where the active site is surrounded by semiquinone groups (b), a similar model used by Send and Haynes ²¹⁶ . In (a) is shown the distance between the adjacent H before and after the O_2 chemisorption; in (b) it is analogous but with the adjacent O.	134
Figure S 6: Relative energy of lactone intermediate (IV, $m_s = 1$ in Figure 4) and the increasing stiffness effect when freeze atoms (blue) are considered in the optimization procedure for the model zz1 ($C_{31}H_{13}O_2$). One example of the stiffness effect is the CO_2 evolution studied by Orrego <i>et al.</i> ¹⁰³ who obtained a RDS with a barrier no higher than 35 kcal/mol for the same extrusion mechanism presented in Figure 4 but with a small model ($C_{10}H_7O_2$), i.e., the five-C ring closure it is not hampered by the stiffness of the surrounding condensed six-membered rings.	135
Figure S 7: Selected geometry parameters for (a) quasi-transition state (M_q_{III-IV} , $m_s = 1$) shown in Figure 5 and 6, and for (b) transition state between M_{III} and M_{VII}	136
Table S 1: Electronic analysis summary of hydroxyl model ground states.	133

1 INTRODUCCIÓN

El creciente desarrollo de la población y la indispensable utilización del automóvil para el transporte nos han llevado a depender profundamente de los derivados del petróleo (como la gasolina y el Diesel), recursos no renovables que han permitido a la sociedad desarrollar el mundo actual pero que, en el proceso, la dependencia hacia estos recursos ha limitado y opacado el progreso de “nuevas” tecnologías que puedan reemplazarlos.

En Chile¹, así como en otros países desarrollados², alrededor de un tercio del consumo energético total es utilizado en transporte. Es por ello que algunas naciones crearon la ZEV Alliance³ (Zero-Emission Vehicle) y han tomado la decisión de eliminar esta dependencia hacia el petróleo y no vender más automóviles bencineros o petroleros a partir del año 2025⁴, creando de esta forma las bases del transporte del futuro. La clave en esta transferencia tecnológica y cultural es el almacenamiento de energía.

Desde 1991 (año de introducción al mercado), las baterías de Li-ion han cambiado enormemente los dispositivos electrónicos portátiles. Nuevas generaciones de estas baterías permitirán el uso de nuevas tecnologías de almacenamiento energético. Sin embargo, aunque sean completamente desarrolladas (alcanzando los 300-400 Wh/kg⁵), la capacidad teórica de estas baterías, que corresponde al límite superior que podemos alcanzar, es insuficiente comparada con la demanda del mercado como es el caso del transporte en largas distancias⁶. Desarrollar una tecnología más allá de los límites de las baterías de Li-ion es un desafío formidable. Se requiere la exploración de nueva química, especialmente electroquímica, y el desarrollo de nuevos materiales⁷⁻⁸.

Una de las opciones que últimamente ha recibido intensa atención en la comunidad científica son las baterías de Li-O₂⁹⁻¹⁴. Estas baterías tienen, teóricamente, una energía específica y densidad energética de 3.505 Wh/kg y 3.436 Wh/L, respectivamente; superando ampliamente a las baterías de Li-ion. Abraham *et al.*¹⁰ fueron, en 1996, los primeros en demostrar la factibilidad de esta tecnología. Además, Ogasawara *et al.*¹³ mostraron que la capacidad de descarga de la batería disminuye lentamente con los ciclos de descarga/recarga y confirmaron que el producto principal es Li₂O₂. Sin embargo, estas baterías no están libres de problemas. El ánodo presenta

formación de dendritas con electrolitos acuosos⁶, por lo que se debe proteger con una membrana permeable a los iones de Li^+ , pero impermeable a grupos OH^- . El cátodo y el electrolito se descomponen¹² durante los ciclo de descarga/recarga lo que conlleva un decaimiento del rendimiento, pues se deba considerar un exceso de Li en el ánodo que equipare la pérdida que se ha generado en el cátodo. Así también la pérdida de poros que se saturan con componentes irreversibles como el Li_2CO_3 formado a partir de la evolución de CO_2 ¹⁵. Y la lista de problemas continúa, en relación a operatividad, seguridad, componentes inactivos, etc.¹⁶

Muchas de las investigaciones realizadas infieren, a través de los experimentos, los posibles mecanismos de reacción que gobiernan esta batería, sin embargo, después de más de 20 años aún no se conocen completamente, incluso cuando se considera el carbono como cátodo; material que ha sido ampliamente estudiado^{12, 17-20}. Por lo tanto, desarrollar plenamente esta tecnología representa un desafío científico y tecnológico, donde múltiples disciplinas como la física, las ciencias de los materiales, la química e ingeniería química, incluyendo las simulaciones computacionales, deben converger para lograr superar este desafío.

En las siguientes secciones se exponen antecedentes globales y específicos de los conceptos utilizados en esta tesis, con el fin de contextualizar y ayudar en el posterior análisis de los resultados, discusiones y conclusiones. El orden de las secciones pretende ser fluido al pasar de un tema a otro, partiendo con una reseña de las baterías de litio-oxígeno y su actual problemática, hasta llegar a conceptos de la química computacional y la forma de aplicarla para obtener resultados con sentido físico.

2 BATERÍAS DE Li-O₂

La creciente demanda energética a nivel mundial nos ha llevado a desarrollar diferentes tipos de fuentes energéticas para satisfacer las necesidades de la sociedad. En este desarrollo es evidente la marcada dependencia hacia los combustibles fósiles, recursos finitos que han contribuido con el calentamiento global²¹ y que posiblemente han opacado el avance de tecnologías a base de fuentes renovables como el viento, las mareas, la luz solar, etc. La mayoría de estas fuentes renovables son atractivas ya que pueden producir grandes cantidades de energía, sin embargo, debido a que son intermitentes en la naturaleza, es necesario almacenar la energía producida en dispositivos que permitan utilizarla cuando hay mayor demanda.

Así como la energía puede ser transformada de un tipo a otra, existen diferentes tipos de almacenamiento de energía. La energía eléctrica, por ejemplo, puede ser almacenada en bobinas; la energía cinética puede ser almacenada en dispositivos como volantes de inercia; y la energía térmica puede ser almacenada en acuíferos. Los dispositivos electroquímicos, como las baterías, corresponden a una de las formas más populares de almacenamiento energético. En ellos el almacenamiento de energía eléctrica se realiza a través de la formación y rompimiento de enlaces químicos. El desarrollo de estos dispositivos permitió que surgiera el concepto de electricidad portátil, que no sólo ayudó en la actual revolución de los dispositivos electrónicos (celulares, notebooks, tablets, cámaras), sino que también motivó la revolución de la industria automotriz en la generación de autos eléctricos (EV) que son impulsados de forma parcial o completa por baterías.²²⁻²³ (Aunque en realidad el auto eléctrico existe hace más de 1 siglo,

revisar Figura 1.) Además, con la invención de baterías con alta densidad energética (alta proporción de energía/volumen o energía/masa), grandes sistemas pueden ser utilizados para facilitar una mejor transmisión de electricidad a la red y así lograr la integración de fuentes de energía alternativas como la energía solar y eólica.²⁴

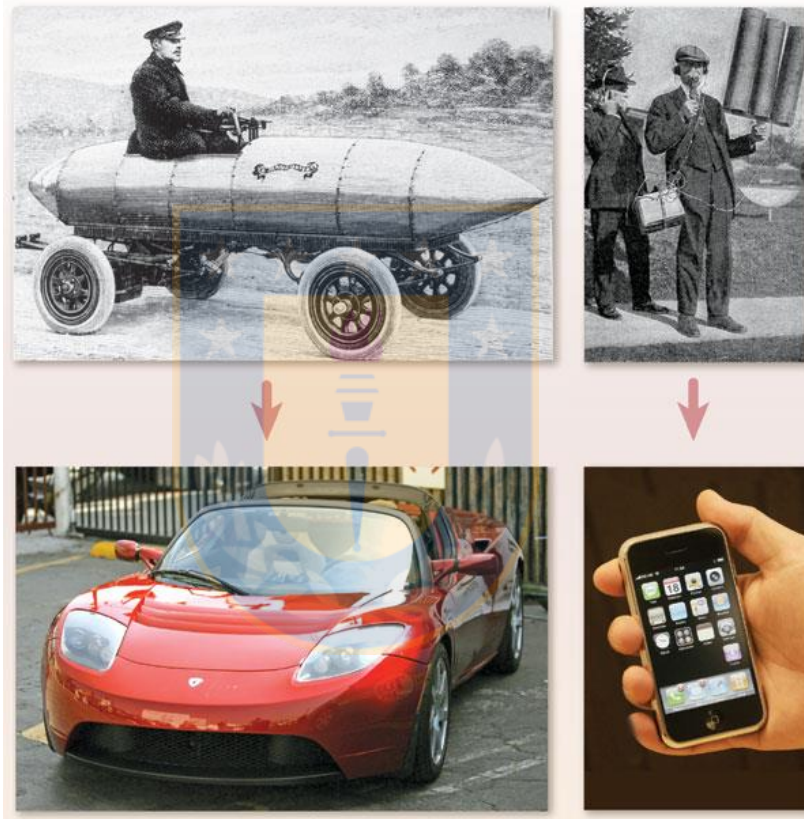


Figura 1: Ejemplo del uso de las baterías en la vida cotidiana. Arriba a la izquierda se muestra el automóvil belga, *La jamais contente*, que en 1899 fue el primer automóvil en superar los 100 km/h (velocidad registrada: 105,9 km/h²⁵). Estaba equipado sólo con baterías de plomo y ácido. Como dato, dentro de Estados Unidos, entre 1900 y 1920, la proporción de autos eléctricos producidos decayó de un 60% a un 4% en total. Un siglo después, autos completamente eléctricos, como el Tesla roadster (izquierda, abajo), están volviendo a mostrar su presencia en el mercado. Por otro lado, la primera comunicación inalámbrica tuvo lugar en Pensilvania en 1920 (derecha, arriba). Cerca de 100 años después, los teléfonos móviles (derecha abajo) son prácticamente indispensables para la vida cotidiana pues permiten tener un amplio rango de funciones y aplicaciones. Texto y figura desde ref.

26

Desde su creación en los años 70, y su posterior introducción al mercado en el año 1991, las baterías de litio-ion han permitido transformar los dispositivos electrónicos transportables. La Figura 2 muestra la energía volumétrica y gravimétrica tanto teórica como práctica (real) de las baterías de litio-ion más comunes usadas actualmente. Como se puede observar, los valores prácticos de la energía gravimétrica alcanzan aproximadamente entre el 30% y 40% de lo que es teóricamente posible. Esto se debe, principalmente, a la significativa masa de los componentes inactivos de las baterías, tales como colectores de electricidad (hojas, grillas o espumas metálicas), separadores (fibra de vidrio o films de micro-poros poliméricos donde el electrolito es incrustado), aditivos conductores (típicamente metales, compuestos inorgánicos conductores o diferentes tipos de carbonos), aglutinadores poliméricos, etc., que se agregan en la construcción de las baterías para mantener su integridad y funcionalidad¹⁶.

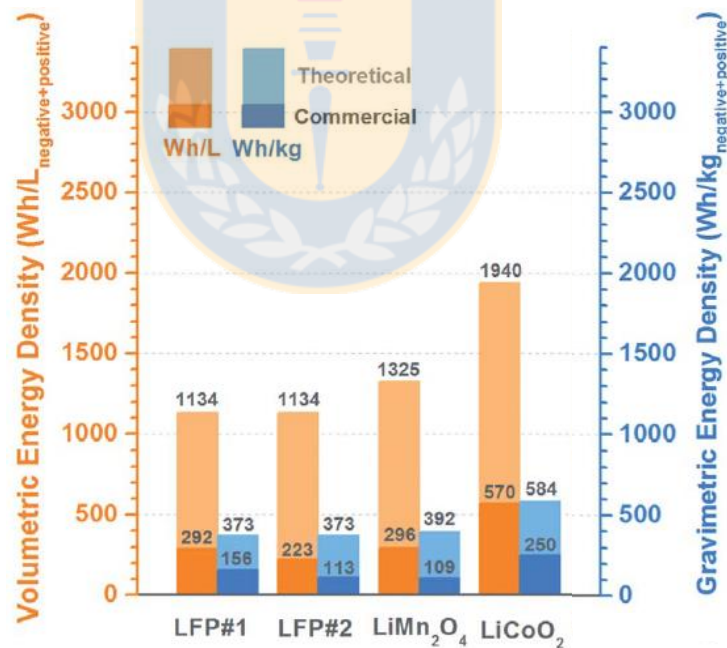


Figura 2: Valores teóricos y comerciales de energía volumétrica [Wh/L] y gravimétrica [Wh/kg] de diferentes baterías de litio-ion. La energía teórica fue estimada considerando sólo el peso de los componentes electroquímicamente activos (litio, silicio o grafito). (LFP = LiFePO₄.) Figura modificada desde ref. ²⁷.

Algunos de estos dispositivos se han desarrollado por más de 20 años (para el caso del sistema con LiCoO_2) y, sin embargo, no se ha logrado aumentar la energía específica práctica más allá del 43% respecto del valor teórico. Si se pudiera desarrollar plenamente la batería de LiCoO_2 (que tiene una capacidad teórica de 274 mAh g^{-1})¹ y se alcanzaran los 500 Wh/kg de energía gravimétrica, entonces se podría conseguir una autonomía de un automóvil eléctrico por unos 550 km , lo que le permitiría competir en mejor medida contra los combustibles fósiles en el mercado automotriz⁶. Empero, aunque se lograsen las proyecciones mencionadas, la energía específica de las baterías Li-ion sigue siendo una limitante, por lo que la comunidad científica y tecnológica del mundo se han enfocado en dispositivos que permitirán un mayor número de ciclos y una mejor autonomía y estabilidad. (Revisar por ejemplo proyectos de la compañía Ilika²⁸⁻²⁹, Oxis³⁰, IBM500³¹, etc.) La clave en esta transferencia tecnológica es pasar de las reacciones de intercalación, donde se almacenan átomos entre capas de otro componente, hacia las reacciones de conversión, “donde la estructura cristalina [de ambos electrodos] no es mantenida”²⁷. (Comparar estructura de electrodos de baterías en Figura 3.)

Las baterías de Li-O_2 , conocidas como el “santo grial” de las baterías de litio, poseen una densidad gravimétrica teórica de aproximadamente $13,000 \text{ Wh/kg}$ ³². Su alta densidad energética se debe a que no se considera el peso del O_2 que reacciona porque éste proviene del ambiente. Fueron descubiertas en 1976 por Littauer y Tsai en Lockheed³³, siendo descartadas en primera instancia por las reacciones exotérmicas y explosivas que ocurren entre el ánodo de litio y el agua al usar un electrolito acuoso³⁴. Posteriormente, Abraham *et al.* en 1996, fueron los primeros en desarrollar una batería de Li-O_2 exitosa con la incorporación de un electrolito sólido orgánico¹⁰, generando un nuevo interés por el desarrollo de este tipo de tecnología.

A continuación se mostrará con mayor detalle el funcionamiento de esta batería, incluyendo las reacciones deseadas y las paralelas (que disminuyen el rendimiento), así como también se expondrá los principales problemas que deben ser resueltos para poder generar el mejor prototipo de esta “nueva” tecnología.

¹ Calculada con la Ley de Faraday de electrólisis considerando un $M_{\text{LiCoO}_2} = 97.87 \text{ g/mol}$. Ver anexo 9.1.3.

2.1 Aspectos generales

Las baterías de Li-O₂ convierten la energía química del litio (ánodo) y oxígeno (cátodo) en energía eléctrica durante la descarga (como las celdas combustibles, pero el combustible aquí es el litio en vez del hidrógeno), y durante la carga se almacena energía dividiendo los productos de la descarga mediante electricidad (análogo a la electrólisis del H₂O que genera H₂ y O₂). Generalmente se estudian dos tipos de baterías que dependen del tipo de electrolito usado: los sistemas acuosos y sistemas no acuosos o apróticos (ver Figura 3). Aunque también existen los sistemas híbridos, con electrolito orgánico y acuoso a la vez, y los sistemas con electrolitos sólidos (*cf.* Figura 2 de ref. ³⁵). A continuación se describe brevemente lo que ocurre (idealmente) en una batería con electrolito no acuoso, los otros tipos de batería Li-O₂ funcionan de forma análoga pero las reacciones cambian de acuerdo al electrolito usado.

Durante la descarga de una batería aprótica se cierra el circuito para aprovechar la energía almacenada, esto implica la conexión de los electrodos. La diferencia de potencial existente entre los electrodos permite que se liberen (de forma espontánea) iones de litio desde el ánodo (oxidación), y a la vez se liberan electrones que son transportados hacia el cátodo (en esta etapa se aprovecha y se utiliza la energía cinética de los electrones). Los electrones llegan al cátodo, material poroso y conductor (generalmente se usa un material carbonoso por su bajo costo¹² aunque actualmente se está buscando alternativas *c.f.* referencias ³⁶⁻³⁷), cargándolo de forma negativa, lo que conlleva la atracción y reducción O₂ (g) (compuesto electrófilo), que proviene del exterior de la batería. Finalmente, el oxígeno reducido reacciona con los iones de litio que han sido transportados a través del electrolito orgánico para formar Li₂O_{2(s)} en la superficie de los poros del cátodo. Las baterías acuosas operan de forma análoga pero poseen además una membrana que protege al ánodo del agua y permite a la vez la conducción de iones Li⁺ como muestra la Figura 3.

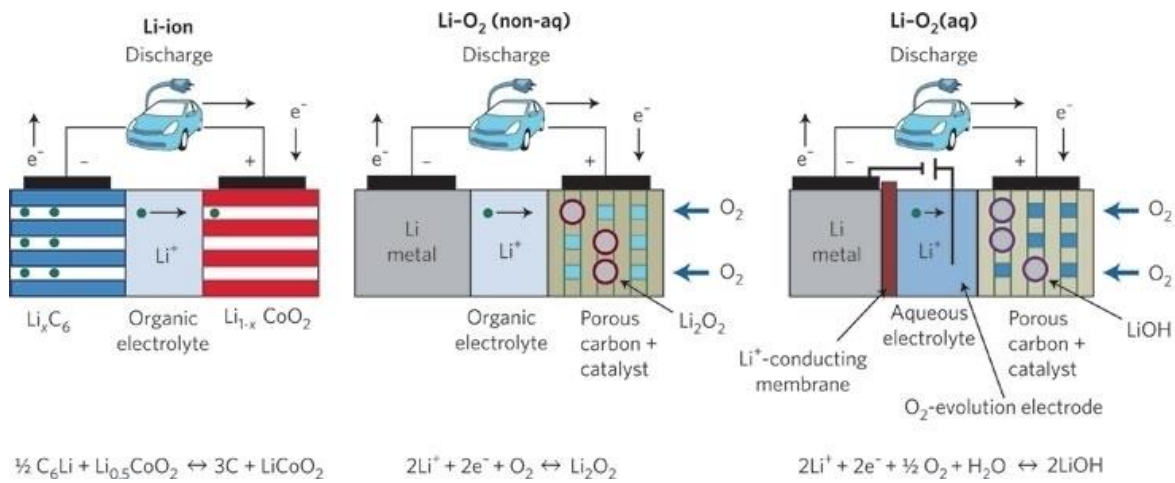
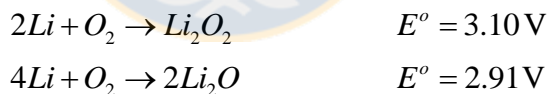


Figura 3: Esquema representativo de las baterías Li-ion, Li-O₂ apróxicas (no acuosas) y Li-O₂ acuosas. Debajo de ellas se presenta la reacción principal (ideal).
Figura modificada desde ref. 6.

Como se mencionó previamente, las baterías de Li-O₂ no acuosas (con electrolito sólido) fueron por primera vez presentadas por Abraham *et al.*; en su artículo los autores demuestran que el O₂ es el elemento activo del cátodo y sugirieron que en la descarga ocurren las siguientes reacciones¹⁰:



Aquí los potenciales de celda fueron estimados a través de los valores estándares de la energía libre de formación (ver ecuación 9-1 en apéndice). Estos valores concuerdan con el voltaje a circuito abierto (OCV) de la celda, 3.05 V, pero en la descarga el comportamiento de su batería disminuye su potencial a 2.5 V, a lo que Abraham *et al.* asumen se debe a las reacciones de sobrevoltaje, aunque no muestran más detalles de esto. Además, a través de experimentos de espectroscopia de Raman y mediante experimentos cualitativos con KMnO_4 , señalan que el principal producto de la descarga de la batería es Li_2O_2 .

Los autores también muestran evidencias para creer que la capacidad de la batería depende del área superficial del electrodo, lo cuál ha sido discutido

ampliamente ^{14, 38-39} y se ha demostrado que la capacidad de la batería depende más bien de la distribución de mesoporos, donde Li_2O_2 crece y es depositado durante la descarga. Por otra parte, Abraham y su equipo demuestran que su batería es recargable, aunque solo muestran 3 ciclos y una muy baja capacidad de recarga. Esto lo mejoran por medio de un catalizador en base a cobalto que aumenta la eficiencia coulombica² y disminuye el sobrevoltaje sin oxidar al electrolito orgánico de por medio.

Finalmente, los autores concluyen que “[l]as celdas estudiadas ... muestran una energía específica de 250-359 Wh/kg”, valores muy lejanos de los 13,000 Wh/kg determinados teóricamente (valor que solo considera al litio como sustancia activa) por lo que es necesario la optimización de estas baterías ¹⁰.

El artículo previo (¡con 1137 citas! hasta la fecha) muestra principalmente la factibilidad de la fabricación de estas baterías, pero deja bastantes preguntas sin respuestas o incluso algunas de las evidencias de sus argumentos son poca detalladas o claras, generando una gran cantidad de debates e investigación sobre cómo superar estos problemas para finalmente desarrollar de la mejor forma posible esta necesaria tecnología. En la siguientes subsecciones se desentraña brevemente los problemas de los múltiples componentes de la batería de Li-O_2 y los avances conseguidos hasta ahora.

2.2 Propiedades y aspectos operacionales

2.2.1 Potencial teórico, capacidad teórica y energía específica

El potencial teórico de la batería de Li-O_2 se puede estimar a través de la energía libre de Gibbs con la ecuación 9-1 (*cf.* apéndice 9.1.1). Considerando que la reacción principal de la batería es $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ (también puede ocurrir $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$ ^{14, 40}) y la energía de formación del peróxido de litio es -570.954 kJ/mol (*cf.* tablas termodinámicas NIST-JANAF⁴¹), entonces el potencial estándar es 2.96 V v.s. Li/Li^+ . Valores

² La eficiencia coulombica se refiere a la pérdida de electrones o iones de la batería en reacciones paralelas no deseadas.

prácticos de voltaje de descarga han sido reportados y rondan los 2.5–2.8 V v.s. Li/Li⁺.^{10, 27, 42}

La capacidad teórica puede ser determinada por medio de la ecuación 9-2 del apéndice 9.1.3. Considerando la reacción principal corresponde a la formación de peróxido de litio se obtiene:

$$Q_{th} = \frac{nF}{3600M_w} = \frac{2 \times 96485}{3600 \times (2 \times 6,94 + 2 \times 16)} = 1,168 \frac{Ah}{g} = 1168 \frac{Ah}{kg}$$

Capacidad que se considera como el límite teórico si es que solo ocurriese esta reacción. Varios autores han reportado este valor (*cf.* ref. ^{6, 13, 27}) y lo han utilizado para estimar la energía específica teórica de la batería, que corresponde a la multiplicación de este valor con el potencial teórico (ver apéndice 9.1.4), obteniéndose 3,457 Wh/kg. Esta cifra corresponde a un valor más real comparado con los 13,000 Wh/kg que no consideran el componente activo O₂, que también se acumula en el cátodo en la descarga de la batería. Aun así, este valor sigue siendo 6 veces mayor que la energía específica teórica de la batería Li-ion con cátodo de LiCoO₂ (584 Wh/kg; ver Figura 2).

Existe una regla empírica que dice que al pasar de la teoría a la práctica la capacidad de almacenamiento energético disminuye por un factor de 3. (Comparar por ejemplo los valores de la Figura 2.) Si consideramos este factor e incluso se aumenta a 7, la energía específica esperada a desarrollarse para esta tecnología está entre 494 y 1152 Wh/kg. Valores que siguen superando a la energía específica de las baterías de Li-ion, y además, debería ser suficiente para una autonomía mínima de unos 550 km para automóvil eléctrico.⁶

Bruce *et al.* nos ofrecen una comparación de con otras baterías disponibles y en desarrollo (ver Tabla 1). Claramente las baterías de Li-O₂ apróticas (o no acuosas) son las que tiene los valores más altos de energía específica y densidad energética (las baterías de Zn-aire presentan mayor densidad energética pero más baja energía específica), por lo que fueron seleccionadas en este estudio para analizarlas en más detalle.

Tabla 1: Información de algunas reacciones electroquímicas que son la base de los dispositivos de almacenamiento de energía. (Tabla extraída de ref. ¹²)

Batería	Voltaje de celda [V]	Energía específica teórica [Wh/kg]	Densidad energética teórica [Wh/l]
Li-ion $\frac{1}{2}C_6Li + Li_{0.5}CoO_2 \leftrightarrow 3C + LiCoO_2$	3,8	387	1105
Zn-aire $Zn + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow ZnO$	1,65	1086	6091 (ZnO)
Li-S $2Li + S \leftrightarrow Li_2S$	2,2	2567	2199 (Li+Li ₂ S)
Li-O ₂ (no acuoso) $2Li + O_2 \leftrightarrow Li_2O_2$	3,0	3505	3436 (Li+Li ₂ O ₂)
Li-O ₂ (acuoso) $2Li + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow 2LiOH$	3,2	3582	2234 (Li+H ₂ O+LiOH)

2.2.2 Capacidad de recarga de la batería

Tanto en el artículo de Abraham *et al.*¹⁰ como en otros estudios¹⁴, la capacidad de recargar la batería fue analizada considerando los primeros ciclos de carga y descarga. Sin embargo, una buena batería (práctica para los usuarios) necesariamente permite realizar cientos de ciclos durante su vida útil sin que decaiga significativamente su capacidad, como actualmente sucede con las baterías de Li-ion (con cátodos de LiCoO₂ o LiFePO₄) que permiten más de 500 ciclos ⁵.

Ogasawara *et al.* ¹³ mostraron por primera vez (según los autores) que las baterías de Li-O₂ pueden mantener su capacidad de recarga por muchos ciclos a una velocidad de 70 mA/g y 100 mA/g. Aunque, como muestra la Figura 4 – a, la capacidad decae rápidamente hasta 600 mAh/g-carbon en los 50 primeros ciclos, alejándose de la capacidad teórica basada en la reacción de formación de Li₂O₂ (1168 mAh/g).

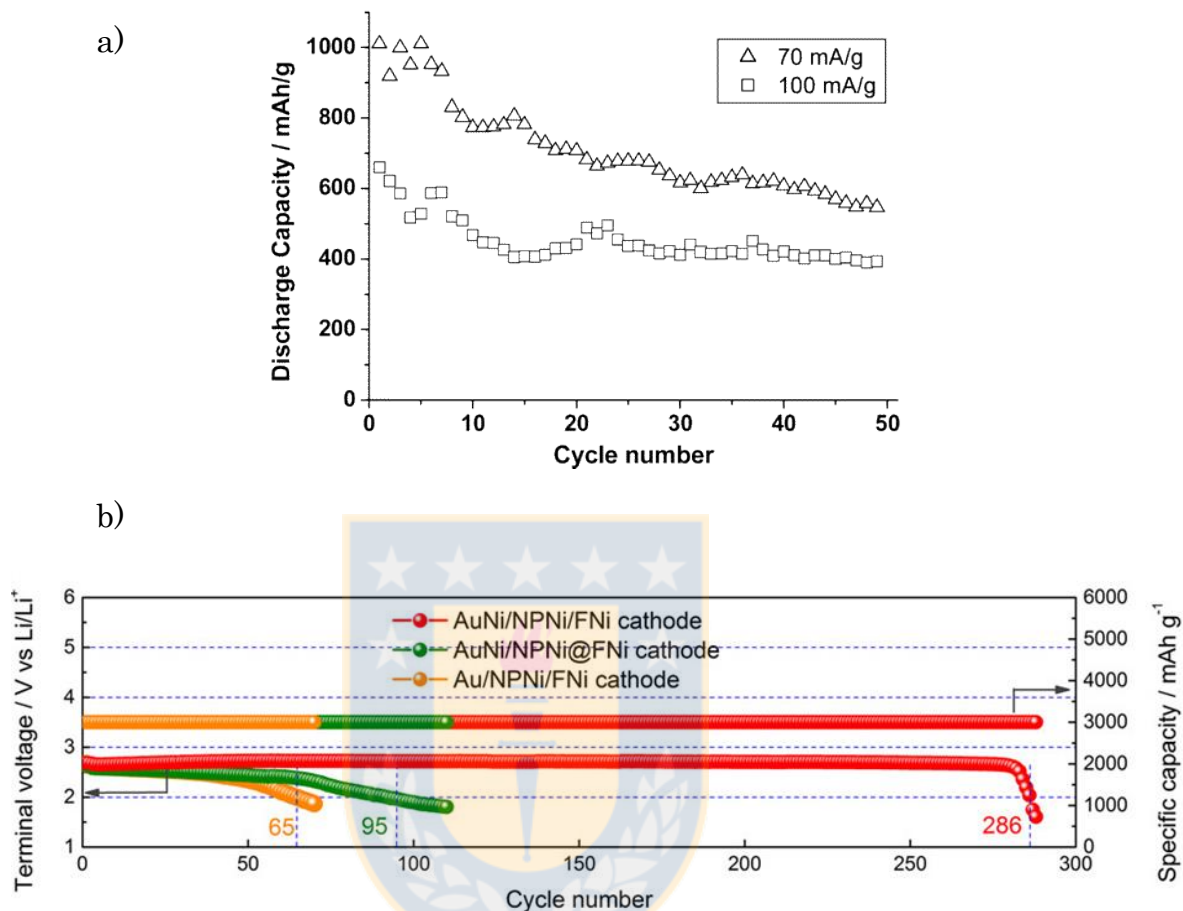


Figura 4: Capacidad de descarga [mAh/g] en función de los ciclos de carga y descarga para una batería Li-O₂ con cátodo de carbono¹³ a), y con un cátodo nanoporoso de níquel (espuma) cubierto de una capa de oro-níquel en la superficie b). Figura a) adaptada de ¹³ y b) de ³⁶.

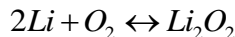
Varios grupos de investigación dejaron de considerar el carbono como cátodo de las baterías de Li-O₂. Buscando alternativas que permitieran culminar los problemas asociados a este (que se explicaran en otra sección), han logrado interesantes avances al respecto. Por ejemplo, Thotiyl *et al.*³⁷ desarrollaron un cátodo en base a TiC que les permitió “[reducir] las reacciones laterales en gran medida (provenientes de la degradación del electrolito y del electrodo) comparado con el carbono y [que] exhibe mejor reversibilidad en la formación/descomposición de Li₂O₂ (capacidad de retención > 98% luego de 100 ciclos...)”. Por otro lado, Oh *et al.*⁷ utilizando un nuevo procedimiento sintetizaron un óxido metálico mesoporoso que, operando como cátodo de una

batería de Li-O₂, muestra una prometedora actividad catalítica y una alta capacidad de descarga. Y Xu *et al.*³⁶ crearon un nuevo cátodo completamente de metal basado en nanoporos de Ni cubierto por una aleación de AuNi. Sus resultados muestran alta capacidad de recarga, bajos sobrevoltajes y una muy alta energía específica de descarga. En la Figura 4 – b se muestra que Xu *et al.* lograron alcanzar los 286 ciclos manteniendo la capacidad de descarga, pero que luego decae abruptamente.

En general, casi siempre se comparan estos nuevos cátodos con el cátodo de carbono por ser este un material más barato, de fácil manipulación, liviano y poroso. Además, como se ha investigado por largos años, se conocen técnicas de modificación de la distribución del tamaño de sus poros, de su área superficial, de sus grupos funcionales⁴³ y de otras múltiples propiedades como la mojabilidad⁴⁴, conductividad eléctrica y térmica⁴⁵, dureza⁴⁶⁻⁴⁷, etc. Por lo tanto, aún sigue siendo un material prometedor para este tipo de tecnología, pero es completamente necesario comprender lo que sucede en su superficie cuando interacciona con los productos de la descarga de la batería de Li-O₂ (LiO₂, Li₂O₂ o Li₂O⁴⁸), tanto en la descarga como en la recarga de esta, para luego poder diseñar el cátodo ideal de carbono.

2.2.3 Reacciones involucradas y efecto del electrolito

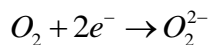
La reacción global e ideal de una batería de Li-O₂, como se mencionó previamente en la Sección 2.2.1, es:



De esta forma, durante la descarga ocurre la siguiente semi-reacción de oxidación de litio en el ánodo:



Y en el cátodo, se produce la reducción de oxígeno, que se abrevia en inglés como ORR (oxygen reduction reaction):



Los iones de litio producidos se transportan a través del electrolito y se reúnen en el cátodo para formar el peróxido de litio, un compuesto sólido que debería acumularse en los poros del cátodo hasta que estos se tapen y la descarga concluya como sugirieron Abraham *et al.*¹⁰ Idealmente, sólo la reacción en reversa debería ocurrir en la recarga, donde Li_2O_2 es oxidado. Esto se conoce como reacción de evolución de oxígeno (abreviado OER, por sus siglas en inglés), y permite la recuperación del litio en el ánodo, mientras que el O_2 es devuelto al ambiente.

En este punto es necesario comentar que, dependiendo del electrolito utilizado en la batería, existirán diferentes zonas donde se acumule el producto de la descarga. La Figura 5 muestra tres esquemas de la interfase entre el cátodo y el electrolito, donde cada una tiene sus ventajas y desventajas. En la Figura 5– (a) el cátodo ha sido inundado por el electrolito, por lo tanto, la presencia de iones disueltos de litio se expandirá por toda la superficie del electrodo y reaccionará con cualquier oxígeno disuelto y reducido. En este caso, la mayor concentración de producto de la descarga probablemente se encuentre en los alrededores de la membrana permeable de difusión (“Gas diffusion layer” en la figura). Sin embargo, debido a que el oxígeno disuelto es menos móvil que el oxígeno en fase gas, la cinética se verá afectada y la disolución de O_2 en el electrolito podría ser el paso limitante.³⁴

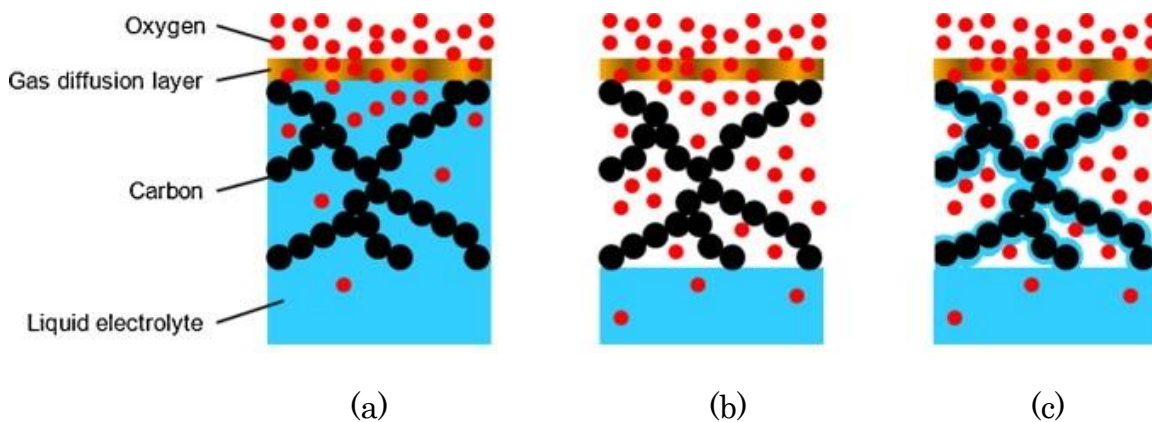


Figura 5: Diferentes tipos de interfases entre electrolito y cátodo, dependiendo del llenado del electrolito. Los esquemas representan un cátodo inundado (a), un cátodo seco (b) y un cátodo húmedo (c). Figura adaptada desde ref. ³⁴.

La Figura 5–(b) muestra el otro extremo. En este esquema, el electrolito no inunda el cátodo y solo mantiene contacto a través de la interfase. La concentración de oxígeno en el cátodo es mayor debido a que no presenta limitaciones de solubilidad y puede reducirse al adsorberse en el cátodo. No obstante, los iones de litio solo se encuentran en solución por lo que el producto de la descarga de la batería se acumulará en la interfase electrolito-cátodo. Esto podría disminuir el rendimiento ya que probablemente se formará una capa de Li_2O_2 que separará los iones del Li del gas reducido⁴⁹.

Por último, el esquema de la Figura 5–(c) es un intermedio entre los casos descritos previamente. El cátodo se encuentra humedecido por el electrolito generando una capa que permite el transporte de iones desde el electrolito y que además, no lo limita el transporte de O_2 que se mantiene en fase gas y solo se solubiliza para formar Li_2O_2 . Este esquema es el óptimo pero es muy difícil de conseguir.⁴⁹

Una de las metodologías más comunes para estudiar las celdas electroquímicas es la voltametría, que permite analizar el número de ciclos, la actividad, la capacidad y también la cinética de estas.⁵⁰ Los resultados en general se presentan en un típico gráfico de corriente (Amp o Amp/cm²) vs. potencial (V). Laoire *et al.*⁴⁸ utilizaron esta técnica en su estudio de la influencia del solvente (electrolito) en la reducción de O_2 . La Figura 6 muestra uno de sus resultados para la sal TBAPF₆ (Tetrabutilamonio hexafluorofosfato) en DMSO (dimetilsulfóxido), donde E_{pa} representa el potencial anódico y E_{pc} el potencial catódico. La pequeña diferencia de potencial de estos picos revela que la reacción es reversible para el O_2 (en rojo) y que no ocurre reacción en presencia de Ar (negro). Su principal conclusión es que la reducción de O_2 es un proceso reversible que involucra la transferencia de sólo un electrón cuando se opera con soluciones con TBA^+ , mientras que si se opera con soluciones electrolíticas que contienen Li^+ , la reducción de O_2 produce O_2^- , O_2^{2-} , O^- .

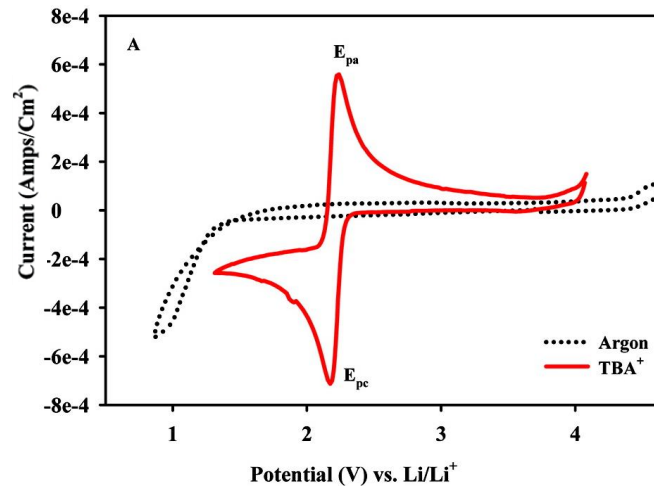


Figura 6: Voltamograma cíclico de la reducción de oxígeno sobre un electrodo de carbón vítreo en un ambiente de Ar y O₂ saturado. Con 0.1 M de TBAPF₆ (sal) en DMSO (electrolito). Figura adaptada desde ref. ⁴⁸.



2.3 Cátodo de carbono

El carbono es un elemento fascinante. Tiene una amplia variedad de formas alotrópicas (grafito, diamante, fullerenos, nanotubos, etc.) y es el constituyente principal de muchos de los materiales con los que interactuamos a diario, tanto de compuestos orgánicos (hidrocarburos, biomasa, azúcares, etc.) como inorgánicos (minerales que contienen carbono, compuestos organometálicos, etc.). En la Figura 7 se puede observar una posible forma de clasificar algunos compuestos de carbono en base a la hibridación de sus orbitales.

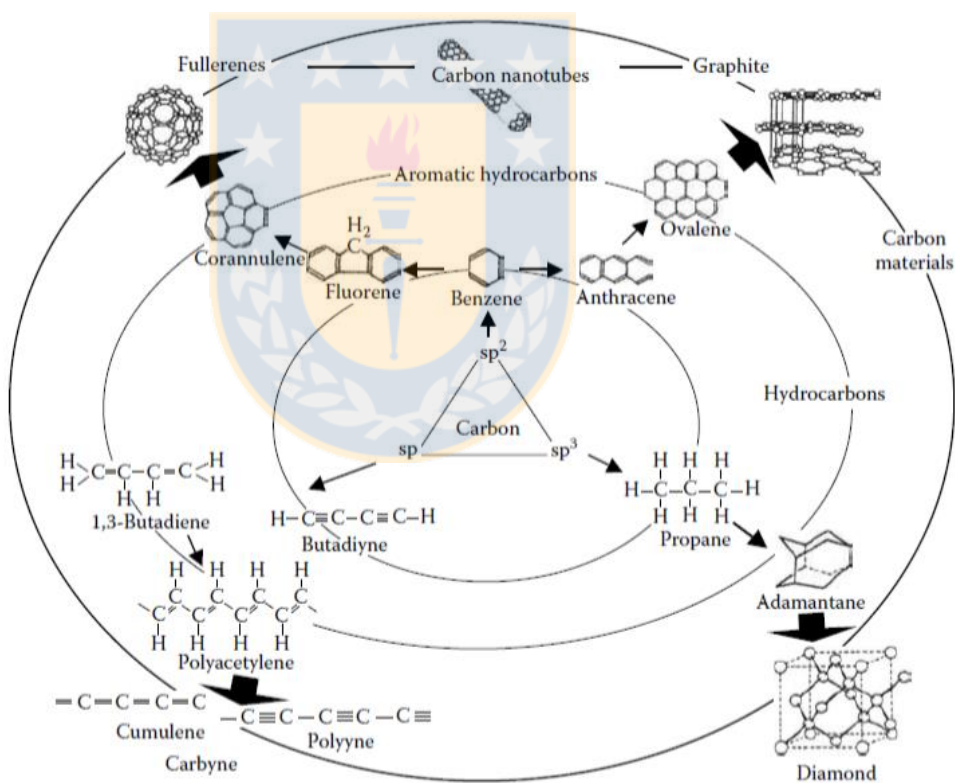


Figura 7: Construcción de familias de carbono con las diferentes hibridaciones posibles. Adaptado desde ref. ⁵⁰.

Dentro del contexto del almacenamiento de energía, diferentes tipos de materiales carbonosos han sido utilizados dependiendo del uso que se le

quiera dar a las baterías. La Tabla 2 muestra algunos de ellos y claramente existe un gran abanico de posibilidades dentro de sus propiedades.

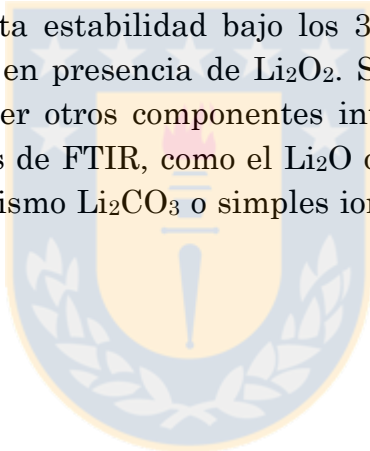
Tabla 2: Propiedades de carbones comunes en baterías de Li-O₂. Adaptada desde ref. ⁵¹.

Carbón (comercial)	Área superficial [m ² /g]	Tamaño de partícula	Volumen de poro [cm ³ /g]
Super P	62	40 nm	~3.8
Vulcan XC-72	235	30 nm	0.59
Black Pearls 2000	1480	12 nm	2.35
Ketjen Black 300	800	<125 μm conglomerados, con ~30 nm de partículas	~3.3
Ketjen Black 600	1415	~125 μm conglomerados, con ~40 nm de partículas	5
Shawinigan acetylene black	70	48 nm	~4.6

Como se ha mostrado previamente muchos factores influyen en rendimiento de las baterías Li-O₂. El cátodo construido en base a un material carbonoso no es la excepción. El carbón ha sido (y es hasta ahora) el materiales más atractivo para la fabricación de los electrodos debido a que es un material poroso que puede almacenar al Li₂O₂ sólido formado durante la descarga de la batería^{12, 52}. Además, combina una alta conductividad a un bajo costo, con una fácil manipulación en la fabricación de poros.⁵¹⁻⁵² Los poros no solo son necesarios para el almacenamiento del peróxido de litio, sino que además son necesarios para la fácil difusión que debe tener el componente activo del cátodo que proviene del exterior, el oxígeno.⁵²

A pesar de lo anterior, el cátodo de carbono presenta problemas de descomposición durante los ciclos descarga/recarga y se estableció que hay una relación entre este y la descomposición de ciertos electrolitos, como

mostraron en su trabajo Thotiyil *et al.* ¹² Los autores de este artículo marcaron isotópicamente el carbono del electrodo y el carbono del electrolito previo al 1° ciclo de uso, de tal forma que al descomponer el Li_2CO_3 formado, mediante ácido y un reactivo de Fenton, pudieran determinar su procedencia. La Figura 8 muestra por un lado que, durante la primera descarga el electrodo prácticamente no se descompone, siendo principalmente el electrolito la fuente de Li_2CO_3 . Por otro lado, una vez iniciada la primera recarga se observa un leve decaimiento del CO_2 proveniente del electrolito, indicando que el $\text{LiC}^{13}\text{O}_3$ se descompone y además, a los ~ 3.5 V se observa que comienza la descomposición del cátodo de carbono. Por lo tanto, los autores concluyeron (considerando otros análisis como FTIR y DEMS) que, el carbono hidrofóbico (el que usaron en sus experimentos) presenta estabilidad bajo los 3.5 V, pero es inestable sobre este valor sobre todo en presencia de Li_2O_2 . Sin embargo, no analizaron el efecto que podría tener otros componentes intermediarios que son visibles para los experimentos de FTIR, como el Li_2O o el LiO_2 , ni tampoco el efecto que podría tener el mismo Li_2CO_3 o simples iones de Li. Esto será analizado en este trabajo.



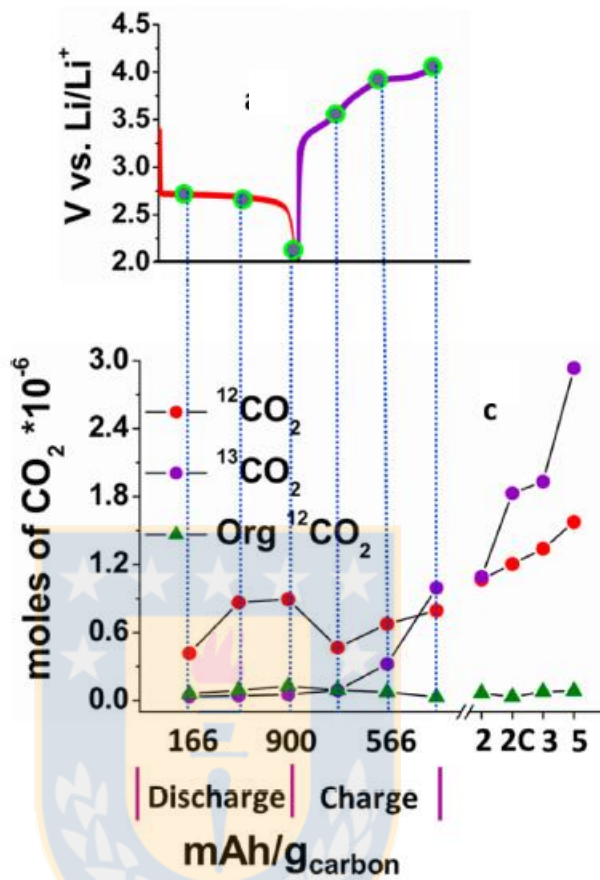


Figura 8: Curvas de carga y descarga del primer ciclo utilizando DMSO como electrolito a una velocidad de 70 mA/g_{carbon} (gráfico superior). Moles de CO₂ que evolucionan desde el Li₂CO₃ encontrado en distintas etapas de primer ciclo (gráfico inferior). Si proviene de la descomposición del cátodo de carbono es ¹³CO₂; si proviene del electrolito es ¹²CO₂, y si proviene desde carboxilatos de litio entonces es Org. ¹²CO₂. Gráfico adaptado desde ref. ¹².

Otro interesante análisis realizaron Zhou *et al.* ⁵³ donde, utilizando una muestra de Ketjen Black 300 como cátodo, estudiaron el efecto de los grupos oxigenados de la superficie de carbono en la batería aprótica de Li-O₂. Para esto, mantuvieron una muestra del carbono tal como la habían recibido de parte de su proveedor y otra muestra fue calentada hasta 900°C para desoxigenarla. El efecto de este procedimiento se puede observar en el gráfico de la Figura 9-b, donde la muestra que ha sido desoxigenada muestra una mayor estabilidad: los picos del voltamograma se mantienen estables hasta los 100 ciclos. A diferencia de esto, el voltamograma de la muestra que

no ha sido desoxigenada tiene picos cada vez más achatados a medida que pasan los ciclos (ver Figura 9-a).

Claramente los grupos oxigenados juegan un papel crucial en la estabilidad del cátodo de carbono, como también en la capacidad de transferencia de electrones en la superficie como bien demuestran Sun *et al.* ⁵⁴.

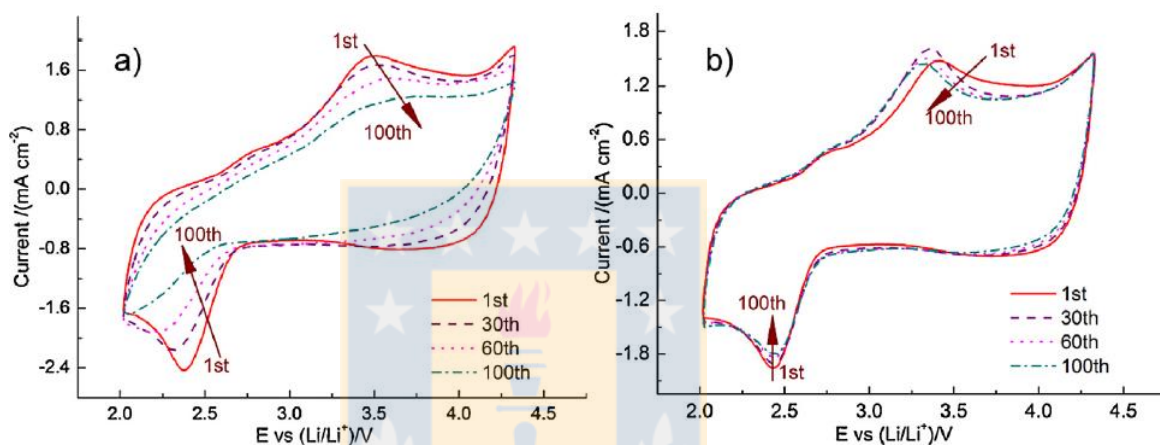


Figura 9: Voltametría cíclica (test de 100 ciclos) del carbono no tratado a) y del carbono desoxigenado b) a una velocidad de 40mV/s. Figura adaptada desde ⁵³.

Finalmente, otro importante hecho es la diferencia de reactividad que presenta el plano basal respecto de los bordes de una lámina de grafeno. Aunque esto ha sido estudiado en el pasado⁵⁵, Yuan *et al.* ⁵⁶ muestran un interesante experimento en el que logran separar y analizar la reactividad ya sea en el plano basal o en el borde de su muestra. La Figura 10 muestra esquemáticamente esto y además, se observa claramente que bajo el mismo el mismo rango de potencial el borde del grafeno tiene una capacitancia específica 4 órdenes de magnitud más grande que el plano basal, lo que finalmente implica que los bordes del grafeno tienen una mucho mayor tasa de transferencia de electrones y una mayor actividad catalítica o reactiva.

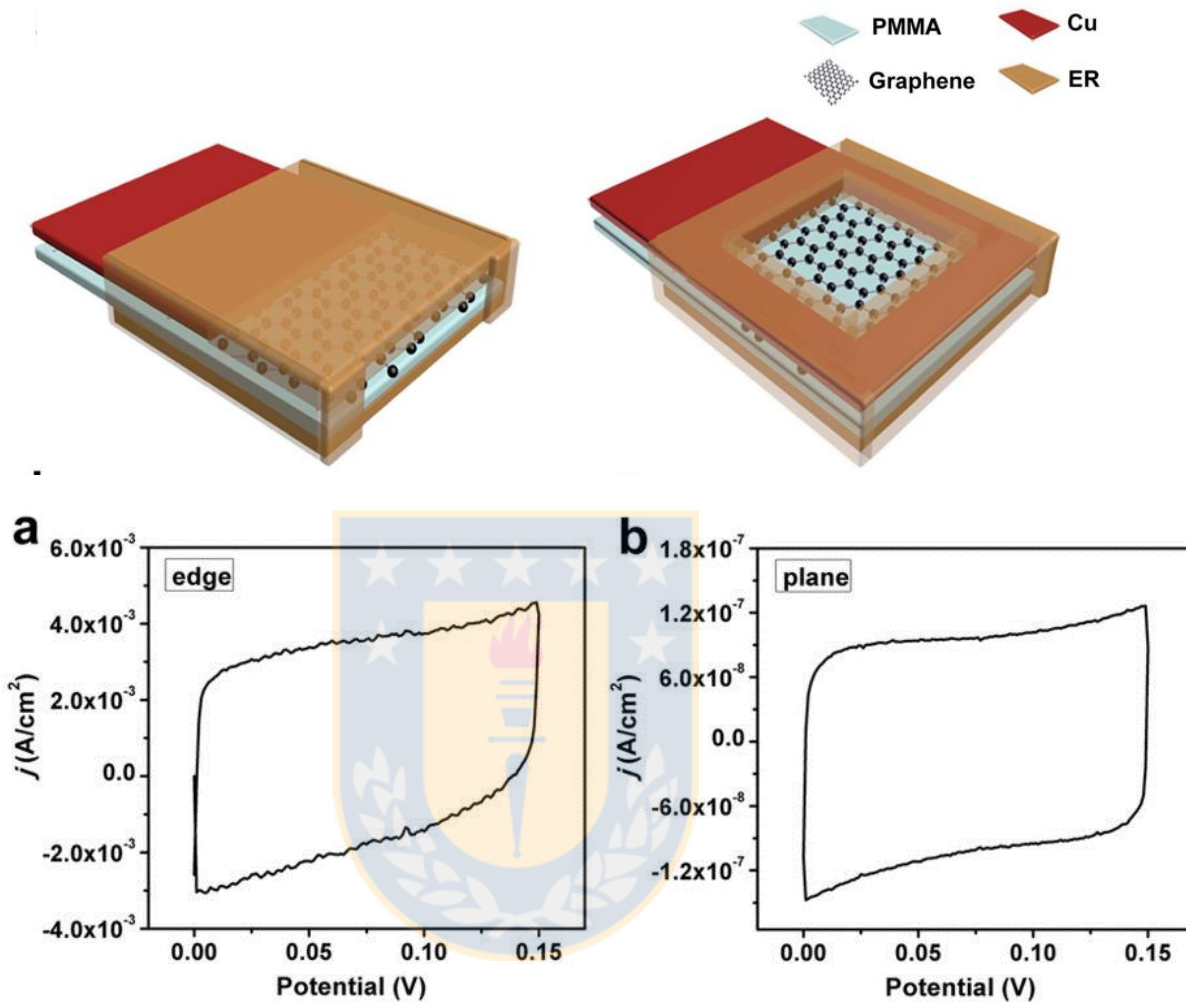


Figura 10: Representación esquemática (arriba) de los electrodos compuestos de carbonos del borde (izquierda) y de carbonos del plano basal (derecha). Voltamograma cíclico (abajo) para un electrodo compuesto solo por carbonos del borde (a) o del plano basal (b) de una lámina de grafeno. En una solución que contiene 0.1 M de KCl a una velocidad de escaneo de 50 mV/s. Figuras adaptadas desde ref. ⁵⁶.

3 CONCEPTOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

El principal objetivo de la química computacional es responder preguntas que tengan sentido físico. Las dos grandes metodologías utilizadas en la actualidad se resumen en la Figura 11. Por un lado, el camino de la izquierda permite simular principalmente sólidos, gases e interfases sólido-gas a través de condiciones periódicas, lo que es muy usado en grupos de investigación relacionados a la catálisis heterogénea, diseño de materiales, estructura de sólidos, etc. Por otro lado, el camino de la derecha se enfoca en simular moléculas aisladas lo que permite analizar principalmente gases, pero ha demostrado ser útil para simular parte de un sólido, como lo es la interfaz sólido-gas. En el medio de la Figura 11 (en naranja) se destacan algunos programas computacionales utilizados hoy en día dependiendo de la metodología y de la capacidad de cómputo a la que se puede acceder. Además, en verde se indican los principales métodos de estructura electrónica utilizados por cada metodología.

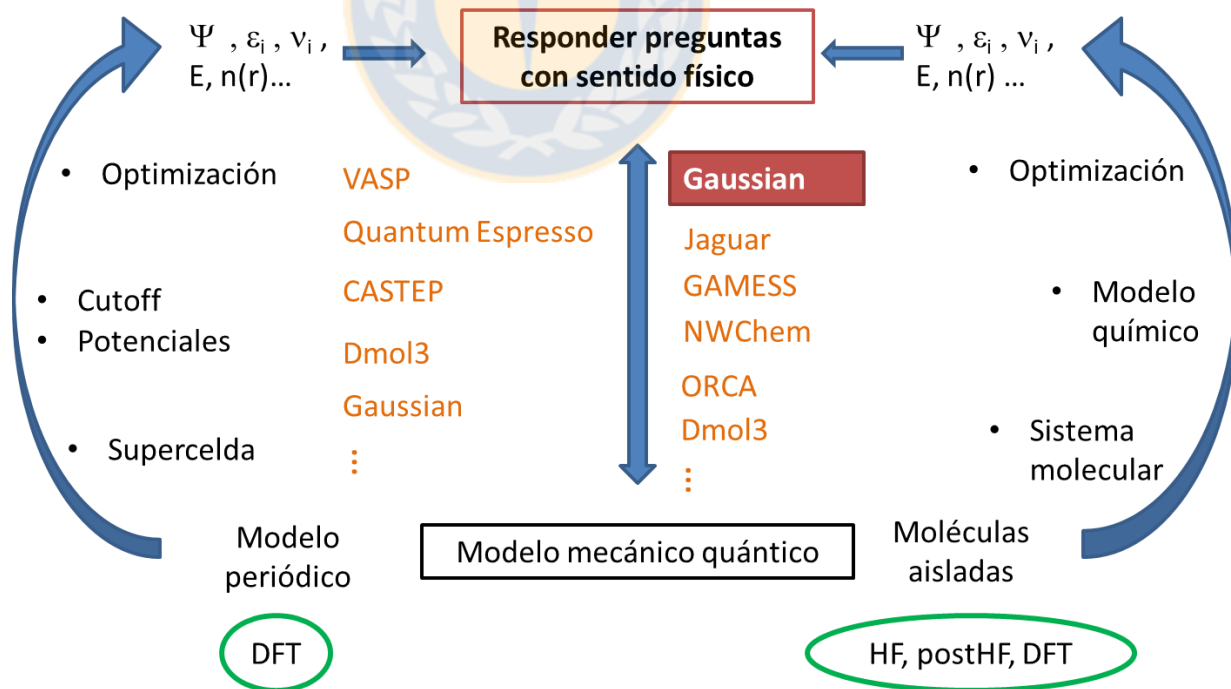


Figura 11: Esquema representativo de las posibles vías metodológicas (y la analogía entre ellas) usadas en la actualidad en cualquier estudio de química computacional.

3.1 Modelo químico

Un modelo químico es un modelo teórico imparcial, únicamente definido, que se aplica de forma uniforme a cualquier sistema molecular, independiente de su tamaño y tipo, donde el máximo tamaño está determinado sólo por la disponibilidad práctica de los recursos computacionales. En otras palabras, un modelo químico consiste en la combinación de un método (de estructura electrónica) y un conjunto de base (funciones), que permite calcular una solución aproximada de la ecuación de Schrödinger ⁵⁷⁻⁵⁸. Generalmente se utiliza la siguiente convención cuando se describe abreviadamente un modelo químico:

método para calcular la energía del sistema / conjunto de base // método de optimización de la geometría del sistema / conjunto de base

Por ejemplo, MP2 / 6-311++G(d,p) // HF / 3-21G indica que se usó el método Moller-Plesset de segundo orden (método Post-Hartree-Fock) con una base robusta que incluye dispersión y polarización de los orbitales atómicos para determinar la energía electrónica del sistema, mientras que sólo se usó el método Hartree-Fock con una base menor para determinar la geometría molecular óptima.

En el caso de que sólo se presentara un método y un conjunto de base, se debe asumir que ese modelo se usó tanto para determinar la geometría molecular como la energía electrónica del sistema.

3.2 Multiplicidad de espín

A la cantidad $2S+1$ se le denomina multiplicidad de espín electrónico (m_s), donde S representa el sentido de giro del campo magnético que produce el electrón debido a que posee un momento angular intrínseco. Los electrones anti-paralelos (o apareados) anulan sus momentos de espín, por lo que no contribuyen al espín neto de la molécula. Al contrario, los electrones paralelos (o desapareados) contribuyen con $+1/2$ a S . De esta forma, un sistema con $m_s=1$ se denomina singlete y tiene todos sus electrones de forma anti-paralela (o apareados) y si es sometido a un campo magnético no

homogéneo no muestra respuesta alguna. Por otro lado, un doblete ($m_s = 2$) tiene un electrón desapareado y si es sometido a un campo magnético no homogéneo presenta un pequeño momento polar. Y la lista continua, un triplete ($m_s = 3$) tiene dos electrones desapareados y paralelos, etc. ⁵⁹.

Esta variable afecta los tiempos de cada simulación realizada, pues para representar la población de electrones apareados (multiplicidad singlete) sólo es necesario calcular la energía de la mitad de los electrones del sistema. En cambio, si hay electrones desapareados (multiplicidad doblete, triplete, etc.) se debe calcular la energía de tantos orbitales como electrones tenga el sistema, aumentando los requerimientos de cómputo ⁵⁷. Sin embargo, para comparar adecuadamente las moléculas optimizadas en multiplicidad singlete con las multiplicidades mayores (triplete, quintete, etc.), es necesario considera la metodología de “open-shell molecule” o “unrestricted”, de modo que sus electrones no tengan una restricción adicional al optimizar su geometría.

3.3 Métodos de estructura electrónica

A lo largo del siglo XX se desarrollaron diversas metodologías para resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger. Estas metodologías se caracterizan por depender o no de parámetros experimentales por lo que se denominan métodos semiempíricos y métodos *ab initio*³, respectivamente.

El método de Hartree-Fock y sus posteriores mejoras (Post-Hartree-Fock) son de las metodologías *ab initio* más ampliamente usadas. Sin embargo, están limitadas a sistemas moleculares pequeños y medianos, es decir, sistemas con una pequeña cantidad de átomos, ya que escalan entre M^5 a M^{10} en el costo computacional, donde M es el tamaño del conjunto base ⁶⁰. Estas metodologías permiten simular principalmente sistemas en fase gas.

³ *ab initio*: expresión latina que significa “desde el principio”. En este contexto quiere decir que sólo se asumen leyes físicas básicas y bien establecidas, excluyendo parámetros externos o modelos simplificadores.

Otra metodología, que a menudo no es considerada como un método *ab initio*, es la teoría de los funcionales de densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Este método, a diferencia de los otros ya mencionados, no necesita determinar la función de onda de forma directa, sino que plantea que todas las propiedades moleculares pueden ser descritas como función de la densidad electrónica ⁶¹. Esto le permite ser utilizado para analizar sistemas con muchos más átomos y electrones, pues se disminuye la dependencia del problema de $4N$ variables (3 espaciales y una por el espín de cada uno de los N electrones) a sólo 3 variables espaciales ⁶² disminuyendo enormemente el costo computacional.

3.4 Teoría de los funcionales de densidad (DFT)

En 1965, Kohn y Sham ⁶³ publicaron una serie de ecuaciones que permitieron calcular la densidad electrónica autoconsistente para un sistema de $2N$ electrones no interactuantes, descrito por orbitales ψ_i de forma que la densidad electrónica de este sistema, $\rho_s(\vec{r})$, coincida con la del sistema real, $\rho(\vec{r})$, en el que sí hay interacciones reales.

$$\rho_s(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad 3-1$$

Si se realiza una analogía entre las ecuaciones de Hartree-Fock (HF) y las de Kohn-Sham (KS) se puede observar que poseen la misma forma.

$$E_{HF}(\psi) = T_s(\psi) + E_{en}(\psi) + J(\psi) + K(\psi) \quad 3-2$$

$$E_{KS}(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad 3-3$$

Aquí, E_{HF} es la energía electrónica de Hartree-Fock y se debe hacer notar su dependencia de la función de onda ψ , mientras que E_{KS} representa la energía electrónica de Kohn-Sham que depende de la densidad electrónica ρ . Además, T_s representa la energía cinética de los electrones del sistema que

no interaccionan; E_{en} es la energía potencial que representa la interacción de los electrones con los núcleos del sistema (fijos en el espacio); J indica la energía de interacción de Coulomb clásica electrón-electrón; K es la integral de intercambio de los spin-orbitales (en la ecuación de HF) y por último, E_{xc} (en la ecuación de KS) es el término de correlación (de electrones) e intercambio. No se conoce el valor exacto de este último término⁶⁴ y para estimarlo se trata como funcional de la densidad electrónica e incorpora el resto de la energía cinética que no se considera en T_s por asumir un sistema de partículas independientes. Además, incluye la energía de interacción no clásica electrón-electrón⁶⁵.

Este método, como los otros métodos *ab initio*, es iterativo y autoconsistente, es decir, es necesario iniciar los cálculos con una densidad electrónica de partida para luego determinar el término E_{xc} . Esto permite determinar los orbitales moleculares de KS que a su vez permiten determinar la densidad electrónica (Ecuación 3-1) y compararla con la inicial. Si se logra que la diferencia de energía entre la densidad de partida y la del final de un ciclo esté dentro de un determinado rango de tolerancia, entonces el algoritmo converge y se pueden determinar otras propiedades del sistema⁵⁸.

La mayor dificultad que presenta esta teoría es encontrar expresiones adecuadas para el término $E_{xc}(\rho)$, ya que si se conociera de forma precisa, las ecuaciones de KS permitirían determinar de forma exacta la energía del estado fundamental de un sistema, incluyendo toda la correlación electrónica que es considerada como un promedio efectivo en las ecuaciones de HF (límite de este método).

Grandes esfuerzos se han realizado para poder determinar el mejor funcional (función de una función). Entre ellos destacan la aproximación local de densidad (LDA, por sus siglas en inglés); la aproximación generalizada (no local) de la densidad (GGA, por sus siglas en inglés) que ha llevado generar los funcionales BP86, BLYP, PW91, etc. También se ha considerado mezclar funcionales; de los funcionales híbridos más exitosos están B3LYP, B1B95, etc.⁶⁶. Una clásica representación⁶⁷ de este continuo desarrollo de funcionales y su significado en términos de precisión se muestra en la Figura 12.

En el capítulo 0 se define qué funcional se usó en este trabajo, por qué se eligió y las limitaciones que tiene.

Hasta este punto, los conceptos mencionados resultan útiles de forma cualitativa más que cuantitativa. En la siguiente sección se explica con más detalle cómo determinar valores que son más cuantificables y que son comparables con datos experimentales.

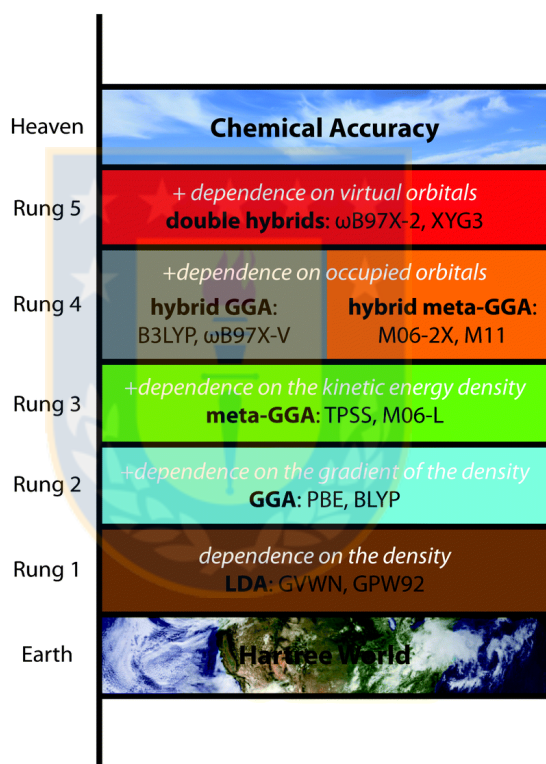


Figura 12: Escalera de Jacob de las aproximaciones de funcionales de densidad. Adaptada desde ref. ⁶⁸.

3.5 Optimización de la geometría molecular

Ya se mencionaron dos grandes aspectos necesarios para tratar de abordar un problema a través de las simulaciones en química computacional: el método de estructura electrónica y el conjunto de base. En esta sección se

explican, de forma resumida, conceptos básicos de la optimización de un sistema molecular.

La primera aproximación fundamental detrás de cualquier simulación químico-cuántica es el desacople de electrones y núcleos atómicos, es decir, que se separa el problema asumiendo que el movimiento de los núcleos atómicos es muy lento en comparación al movimiento de los electrones del sistema. Esta aproximación, donde los núcleos permanecen fijos en el espacio, se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer (B-O). Al aplicar este concepto, se desprecia la energía cinética de los núcleos y la energía de interacción de Coulomb núcleo-núcleo permanece constante, lo que permite reducir el problema a la ecuación 4-3, que representa la energía electrónica del sistema. Es por esta aproximación que los métodos mencionados se conocen como métodos de estructura electrónica.

Es gracias a la aproximación de B-O que es posible construir una superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés). Esto incluye largo de enlaces, ángulos de valencias, ángulos torsionales o cualquier otro parámetro que defina energía⁵⁸. En otras palabras, la PES es una relación matemática que conecta la estructura molecular (posición espacial de los núcleos) y la resultante de la energía electrónica.

Resulta difícil (imposible de forma práctica) calcular y dibujar una PES completa para grandes sistemas moleculares debido a la gran cantidad de grados de libertad presentes, pero para un sistema que sólo contempla dos variables que definen su geometría se puede obtener una PES en tres dimensiones como muestra la Figura 13. En ella se esquematizaron curvas rojas que indican que cada uno de los puntos de la PES representa un mínimo de energía electrónica. Esto se realizó para recalcar la idea de que se está utilizando la aproximación de B-O en la resolución del problema.

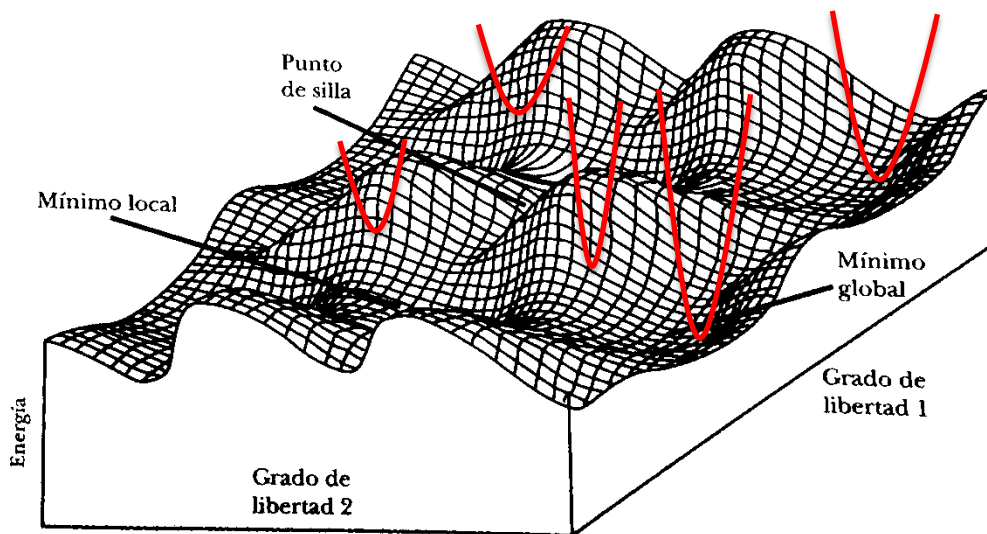


Figura 13: Superficie de energía potencial de una molécula con 2 grados de libertad en su geometría. Líneas rojas indican mínimos de energía electrónica. Adaptada desde ⁵⁸.

Cuando el gradiente de energía de las geometrías representadas en la PES es cero, las estructuras se conocen como puntos estacionarios o puntos críticos. Estos pueden ser puntos de mínimo (local o global), que representan tanto a los reactivos como a los productos, y puntos de silla, que representan los estados de transición de una reacción elemental. Para determinar qué tipo de punto estacionario es el que realmente representa la estructura optimizada, se construye la matriz Hessiana (o matriz de constantes de fuerza armónica) que contiene las segundas derivadas de la energía potencial y al ser aplicada en un punto estacionario se pueden obtener sus valores propios desde la diagonal. La cantidad de valores propios negativos (o número de frecuencias imaginarias) se conoce como índice de punto crítico. Así, un índice de 0 indica que la estructura obtenida es un mínimo (local o global) pues todas las segundas derivadas de la energía son positivas; un índice de 1 implica la existencia de una frecuencia imaginaria (o una derivada negativa) y la estructura obtenida es un punto de silla o estado de transición.

La coordenada en la cual el elemento de la Hessiana es negativo corresponde a la coordenada o dirección de la reacción, y se denomina vector de

transición. Este modo normal de vibración permite verificar *a priori* si un estado de transición conecta los reactivos y productos en una reacción elemental. La Figura 14 resume esquemáticamente lo explicado hasta aquí. Cabe destacar que los paquetes computacionales actuales realizan de forma automática estos procedimientos y los procesos iterativos se detienen cuando la optimización se completa, es decir, cuando se alcanzan los criterios de convergencia establecidos (Siempre y cuando se realicen en conjunto la optimización molecular y el cálculo de frecuencias.)

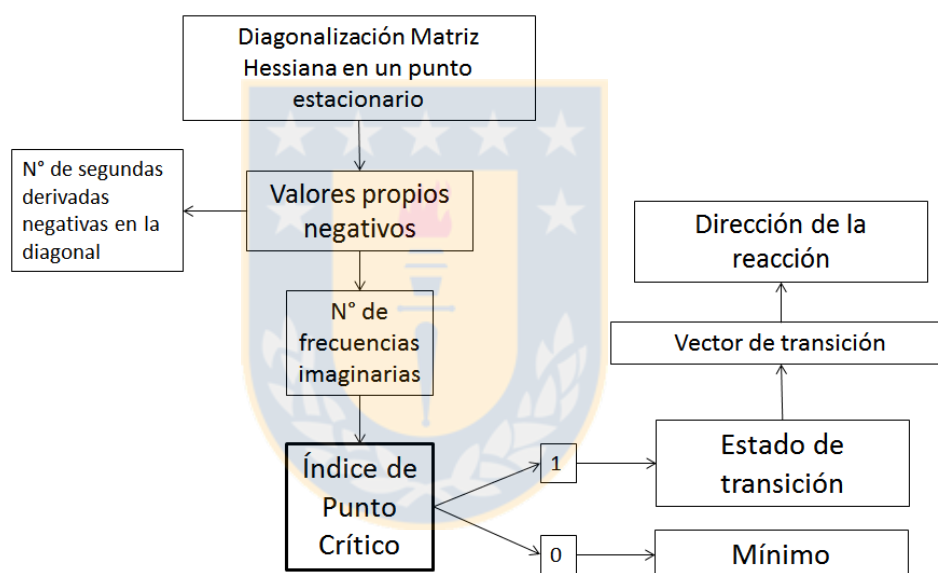


Figura 14: Esquema representativo de la definición del índice de punto crítico, junto a sus interpretaciones más relevantes.

Para más detalles se recomienda leer algunos artículos de Schlegel ⁶⁹⁻⁷⁰.

4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Se asume que la simulación computacional de las reacciones superficiales que se realiza a través de un modelo grafénico, con sitios activos bien definidos en los bordes de este, es una herramienta fidedigna para el análisis de las tendencias catalíticas y termodinámicas de las reacciones de descomposición que ocurren en la superficie de un material carbonoso dentro de una batería de Li-O₂. Se presume que los compuestos generados durante la descarga de la batería catalizan la descomposición del cátodo de carbono en los sucesivos ciclos de uso, disminuyendo finalmente su capacidad de descarga y vida útil.

El estudio se separa en dos partes. Primero, considerando que la superficie activa del material carbonoso es la que interviene en estas reacciones de descomposición, se analiza la estabilidad de los grupos funcionales presentes en los bordes del modelo durante la descarga de la batería. Segundo, del análisis previo se seleccionan grupos funcionales que se simulan en la presencia de compuestos tipo Li_xC_yO_z (productos de la descarga de la batería) para establecer el efecto de estos últimos en la descomposición (gasificación) del material carbonoso. Por lo tanto, el principal objetivo es formular un detallado mecanismo de reacción de las interacciones de O₂ con grafeno y de O₂ con grafeno en presencia de compuestos litiados.

Los siguientes objetivos específicos detallan las actividades que se realizaron:

- a) Analizar la estabilidad de los distintos grupos funcionales oxigenados durante la 1^o descarga de la batería a través de la exposición de estos a una mayor densidad de electrónica, esto es, aumentando la carga negativa en cada optimización.
- b) Estudiar la formación de sitios activos en el borde del grafeno en la ausencia de grupos litiados, pero incorporando otros heteroátomos presentes en materiales carbonosos como el nitrógeno y el boro para evaluar su efecto.
- c) Establecer estructura molecular más estable de los grupos Li_xC_yO_z y examinar el impacto producido por estos sobre los grupos funcionales existentes en la matriz carbonosa.

- d) Determinar algún mecanismo de activación de la superficie mediante especies que contienen litio.
- e) Comparar resultados obtenidos con resultados experimentales y bibliografía de la gasificación del carbono.



5 METODOLOGÍA

5.1 Modelo químico

Las diversas simulaciones realizadas en este estudio se generaron en el clúster Joule (<http://152.74.13.16/ganglia/>) perteneciente al departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Se utilizó el programa Gaussian 03⁷¹ para simular moléculas aisladas (ver capítulo 3 para analizar contexto dentro de la química computacional).

Montoya *et al.*⁷² realizaron un estudio para determinar una metodología de bajo costo computacional para analizar superficies carbonosas, en él probaron que dividir el sistema molecular en subsistemas donde se aplican diferentes métodos de estructura electrónica genera grandes errores debido a la aromaticidad de estos materiales. De esta forma es conveniente trabajar con un sólo modelo químico aunque se pueden utilizar diferentes bases para disminuir el costo computacional.

En este trabajo se utilizó el modelo químico B3LYP/6-31G(d) tanto en la optimización de geometrías como en los cálculos de propiedades electrónicas (ver sección 3.1). El funcional B3LYP es un funcional híbrido que corrige la aproximación del modelo del gas uniforme de electrones, donde la densidad electrónica varía muy lentamente con la posición (esto último corresponde a la primera aproximación hecha por Hohenberg y Kohn conocida como LDA⁶¹). Se demostró que este funcional tiene una muy baja contaminación de spin para sistemas aromáticos de capa abierta⁴ comparado con los métodos Hartree-Fock⁷³, por lo que se convirtió en un funcional muy popular en el estudio de materiales carbonosos o moléculas orgánicas en general⁷⁴.

Cabe mencionar que el error del resultado del estudio depende finalmente del sistema molecular, pues se sabe que B3LYP subestima la barrera energética de una reacción elemental en 4 - 5 kcal/mol, mientras que otras investigaciones sugieren que sólo la subestima en 2 kcal/mol para abstracciones de hidrógeno⁷⁵.

⁴ Sistemas que no cuentan con la restricción de que los electrones estén en el mismo orbital. Por ejemplo, un sistema con $m_s = 3$ necesariamente es de capa abierta. En Gaussian se conocen como sistema Restricted y Unrestricted.

Una fuente común de error de este método es el carácter de multi-referencia que presentan los estados de transición, pero los métodos como CCSD(T) o CASPT2 que pueden reducir este error resultan imposibles de aplicar en sistemas aromáticos de largo tamaño debido a su altísimo costo computacional⁷⁶.

El conjunto base del modelo químico utilizado es 6-31G(d), esto quiere decir que los orbitales de las capas internas (más cercanos al núcleo) se representan con 6 funciones gaussianas y los orbitales de la capa de valencia con dos funciones, una que contiene la combinación lineal de 3 funciones gaussianas y la otra con sólo 1 función gaussiana. Este tipo de función se conoce como *split-valence* (siguiendo la notación del grupo de Pople⁷⁷) y el término (d) indica que se considera la polarización de los átomos de la primera fila⁵, en otras palabras, a estos átomos se les permite cambiar la forma de su orbital con otra que tenga un momento angular diferente y esto asegura una mejor representación del estado fundamental de cada átomo^{57, 78}.

5.2 Sistemas moleculares representativos

A lo largo del desarrollo de la química computacional, múltiples modelos⁶ han surgido para poder representar las diversas estructuras posibles de un material carbonoso. Dada la complejidad de estos materiales (ver sección anterior) muchas simplificaciones han debido ser aplicadas, tanto para disminuir el costo computacional de las simulaciones como para poder comprender el efecto de los componentes que los constituyen. Todo esto en la medida que se desarrollaban metodologías más precisas y eficientes, como también nuevas tecnologías computacionales.

Previo a la década de 1990, sólo en unos cuantos artículos científicos se estudiaron reacciones de materiales carbonosos con oxígeno (o gases que lo contienen, como CO₂ o SO₂) a través de la teoría de orbitales moleculares⁷⁹. En un intento por unificar estos modelos, Chen y Yang analizaron la

⁵ En química cuántica, la primera fila de átomos no es la que contiene al H y al He, si no que la que parte con Li y termina con F en la tabla periódica.

⁶ No confundir con modelos químicos (sección 3.1)

factibilidad de diferentes metodologías de cálculo (ver sección 3.3) y de diferentes sistemas moleculares que reprodujeran propiedades experimentales del grafito. Concluyeron que un sistema molecular de 7 anillos bencénicos (ver Figura 15) y saturado en sus bordes con átomos de hidrógeno “es el modelo más adecuado para [representar] la estructura del grafito” ⁸⁰. Lo anterior lo concluyeron luego de comparar los resultados de sus simulaciones de distancias, órdenes y ángulos de enlaces como también de frecuencias de Raman con resultados experimentales del grafito.

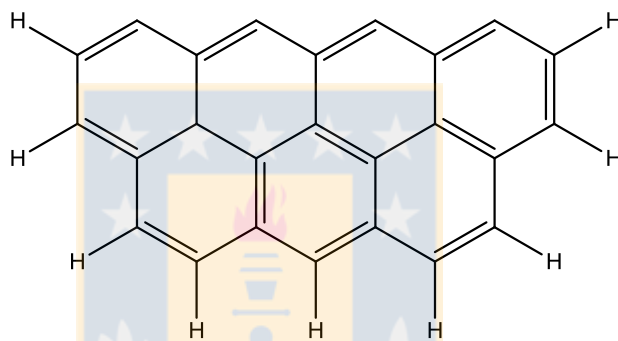


Figura 15: Estructura molecular que Chen y Yang ⁸⁰ propusieron, donde los carbonos superficiales se encuentran insaturados.

Sin embargo, este modelo sólo representa un tipo de borde presente en los materiales carbonosos. Radovic y Bockrath presentaron grandes evidencias de la existencia (estabilidad) e importancia (reactividad) que tienen los sitios activos tipo *zigzag* y *armchair* (ver Figura 16) en las propiedades de materiales carbonosos, especialmente en los ‘nanografitos’ “donde la concentración de sitios de borde (o defectos) en la periferia...puede ser alta en comparación a [la concentración de] los sitios del plano basal” ⁸¹.

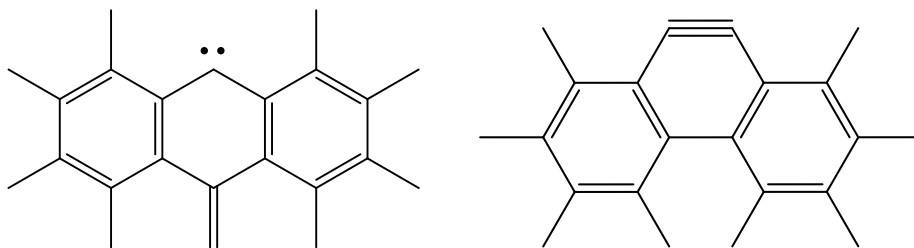


Figura 16: Propuesta de Radovic y Bockrath ⁸¹ de los sitios libres de borde de materiales carbonosos con hibridación sp^2 . Sitio tipo carbeno (zigzag) a la izquierda y sitio tipo carbino (armchair) a la derecha.

Analizando resultados desde la química orgánica, desde la superficie química del carbono y su reactividad, desde las propiedades electrónicas de materiales carbonosos y desde la química cuántica, Radovic y Bockrath ⁸¹⁻⁸² demostraron que su modelo propuesto (Figura 17) representa adecuadamente las principales características de una lámina de grafeno, es decir, del constituyente principal de los materiales carbonosos⁸³.

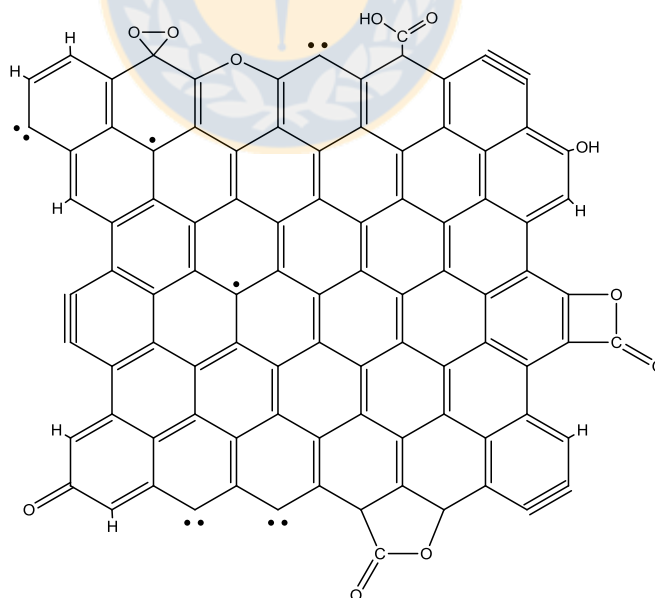


Figura 17: Propuesta de Radovic y Bockrath ⁸¹ de las principales características (grupos funcionales y sitios activos) de una lámina de grafeno.

El mayor desafío de esta propuesta fue demostrar la estabilidad de los bordes tipo zigzag debido a la aparente conclusión de que son muy reactivos, aunque ya se demostró que el sitio zigzag es “más estable” que el sitio *armchair* debido a la dinámica que se genera entre ellos en la reconstrucción de los bordes de grafeno, incluso considerando terminaciones con hidrógeno u otros grupos funcionales en los bordes ⁸⁴.

Este tipo de sitio se denomina carbeno en la nomenclatura de química orgánica, y presentan simultáneamente propiedades electrofílicas y nucleofílicas ya que en general poseen un HOMO de alta energía y un LUMO de baja energía ⁸⁵, por lo que no es sorprendente su alta reactividad.

Si se analizan en detalle, el carbono del carbeno está enlazado a dos grupos adyacentes por enlaces covalentes, y posee dos electrones no enlazantes que pueden ser anti-paralelos (multiplicidad singlete) o paralelos (multiplicidad triplete) ⁸⁶ como muestra la Figura 18.

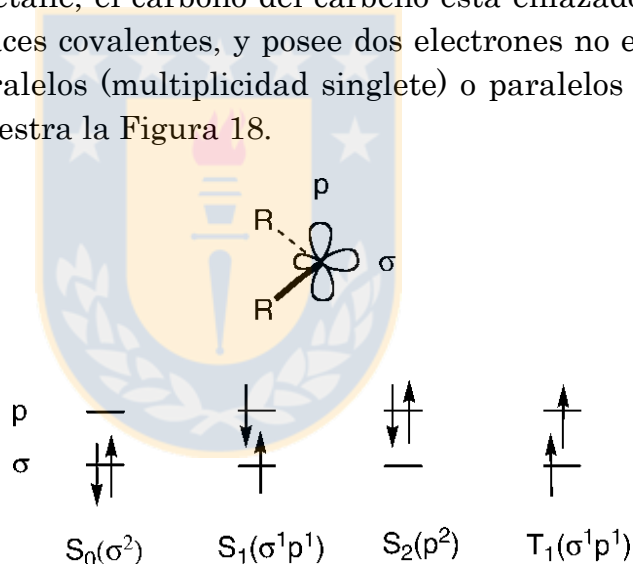


Figura 18: Posibles configuraciones electrónicas del sitio activo carbeno. Enlace σ puede presentar carácter del orbital s por lo que tiene menor energía que el orbital p (o π). Adaptado desde ⁸⁷

Los electrones en la configuración singlete S_0 pueden presentar una alta repulsión coulombica ya que están confinados en un MO pequeño. Por otro lado, en la configuración triplete T_1 se alivia la repulsión coulombica y la “repulsión de intercambio”, pero la separación de electrones en diferentes MOs también tiene un costo energético. Esto se puede observar en la diferencia de energía entre la multiplicidad singlete y triplete que, de forma aproximada, representaría la diferencia entre la energía de repulsión

coulómbica electrón-electrón y la energía necesaria para promover un electrón desde σ a p ⁸⁷.

El mayor factor que determina la configuración electrónica que predominará en un sitio activo tipo carbeno son los grupos adyacentes del carbono central ⁸⁸⁻⁹¹ y, en el caso del modelo de grafeno propuesto por Radovic (Figura 17), el carbeno está rodeado de carbonos pertenecientes a redes aromáticas que favorecen la deslocalización de los electrones en los orbitales p , por lo que se favorecería un estado triplete.

De ser aceptados estos modelos deberían ser capaces de ayudar a entender y predecir propiedades específicas de materiales carbonosos como también contribuir en la comprensión de los fenómenos microscópicos que controlan los procesos macroscópicos. Esto se ha estado demostrado al abordar problemas como la gasificación y pirólisis del carbón ^{79, 92-99}, la descomposición de hollín ¹⁰⁰⁻¹⁰², la adsorción de gases oxidativos en materiales carbonosos ¹⁰³⁻¹⁰⁵, entre otros muchos ejemplos.

5.3 Estabilidad molecular

Para analizar la estabilidad molecular de forma sistemática, se utilizó el parámetro HOMA (Harmonic Oscillator model to aromaticity) que ha sido ampliamente utilizado en estudios orgánicos^{88, 106-109}. La siguiente ecuación muestra cómo se estima:

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \alpha_j (R_{\text{opt},j} - R_j)^2 \quad 5-1$$

Donde, n representa el número de enlaces que se consideran en el análisis, R_j corresponde al largo de los enlaces considerados en el cálculo y α_j es la constante de normalización (para enlace CC es $\alpha_{\text{CC}} = 257.7$ y para enlaces CO es $\alpha_{\text{CO}} = 157.38$) establecida de tal forma que, HOMA = 1 significa que el sistema es completamente aromático, o dicho de otra forma, todos los enlaces son idénticos a los valores óptimos $R_{\text{opt},j}$ (para el enlace CC es $R_{\text{opt,CC}} = 1.388 \text{ \AA}$ y para el enlace CO es $R_{\text{opt,CO}} = 1.265 \text{ \AA}$).¹⁰⁹ Mientras que un HOMA = 0 implica que la molécula analizada se aleja completamente de los parámetros geométricos estándares de aromaticidad, lo que podría implicar una menor estabilidad del sistema.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Estabilidad de grupos funcionales

Los grupos funcionales oxigenados considerados en este estudio, que corresponden a grupos comunes en las superficies carbonosas¹¹⁰⁻¹¹², se muestran en la Figura 19. (Todas las figuras son estructuras condensadas; el modelo base utilizado tiene fórmula molecular $C_{19}H_{11}$ y cuenta con 5 anillos bencénicos).

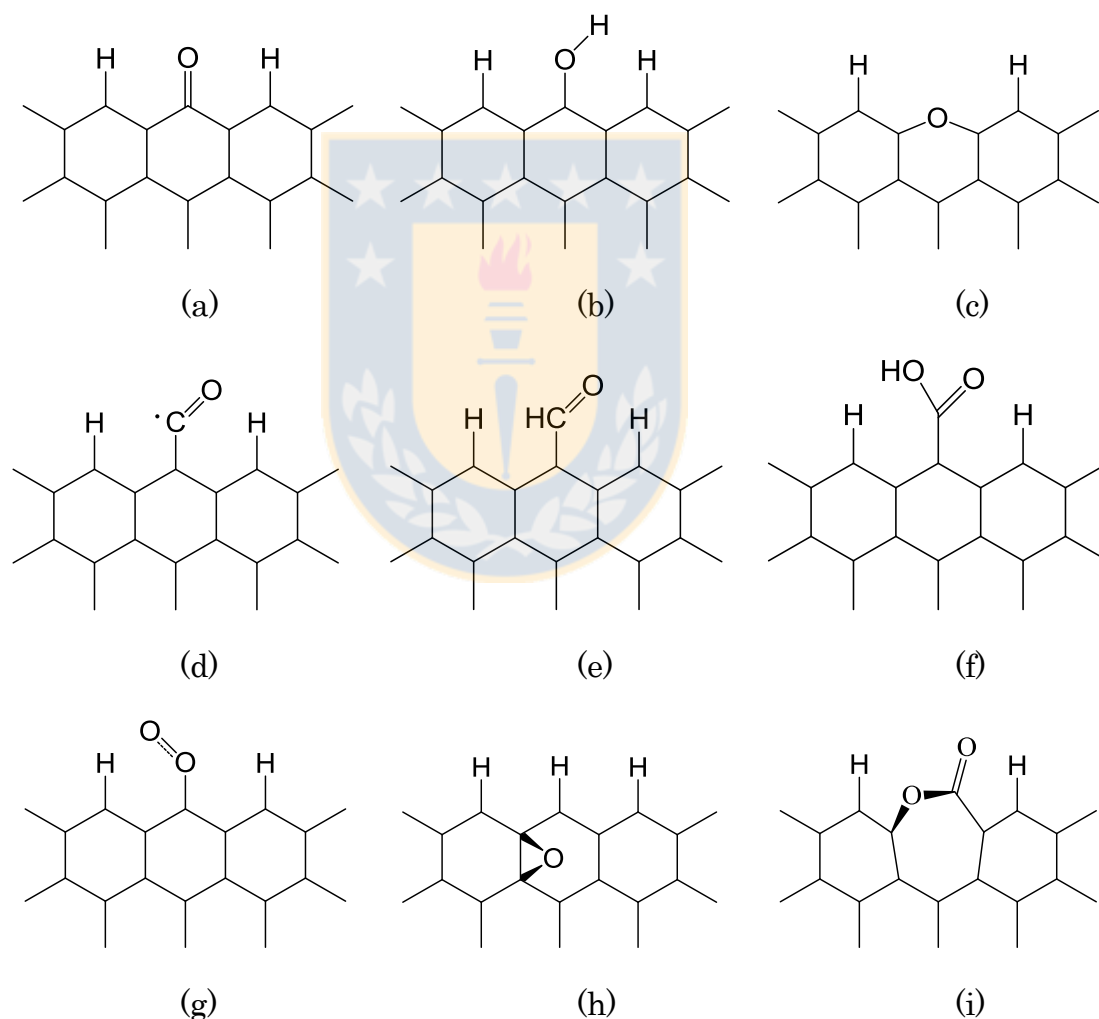


Figura 19: Grupos funcionales comunes en la superficie de un material carbonoso. (a) Semiquinona; (b) hidróxido; (c) éter cíclico; (d) CO colgante; (e) aldehído; (f) Carboxílico; (g) peróxido; (h) epóxido; (i) lactona de anillo de 7 átomos. Todas las figuras son estructuras condensadas.

Los distintos grupos funcionales representativos de la matriz del cátodo fueron sobrecargados negativamente simulando el primer ciclo de la descarga de la batería de Li-O₂. Para analizar la estabilidad del material carbonoso en este proceso se analizó el cambio de la energía global de la molécula y también se utilizó el parámetro HOMA, explicado en la Sección 5.3. La sobrecarga considerada fue de hasta 4 electrones, esto corresponde a una densidad de corriente de 0.2 mA/cm², valor representativo de experimentos reales. (Ver por ejemplo Tabla II de Abraham *et al.*¹⁰.) Para la determinación estos valores, se consideró el área aproximada del plano basal de cada modelo (resaltado en la Figura 20), la conversión de 1 mA/cm² = 0.62415 (e⁻/s) / Å² y un tiempo de 1 s.

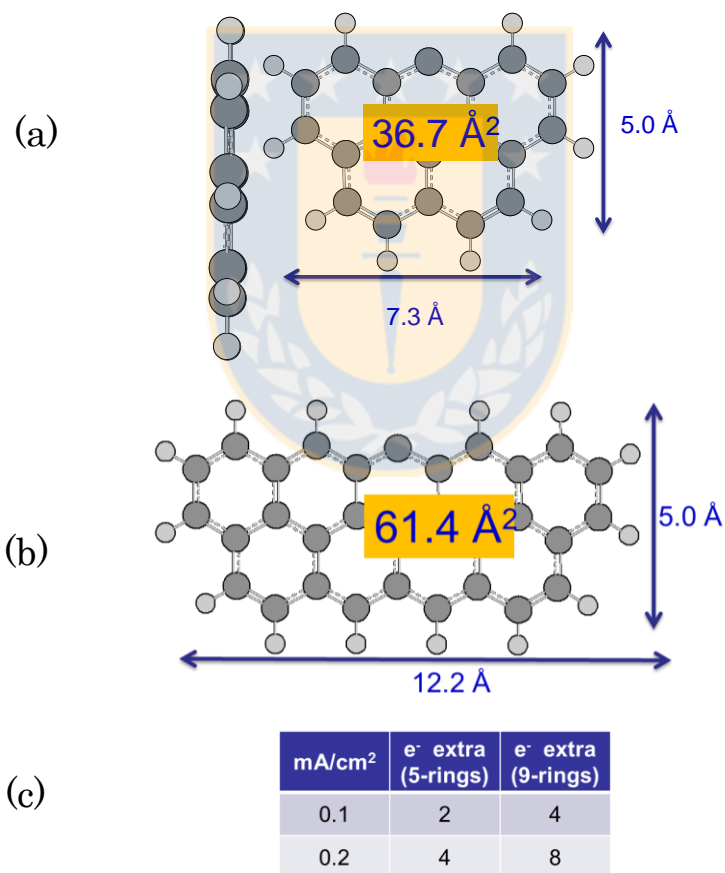


Figura 20: Modelos moleculares utilizados para: (a) análisis de estabilidad de los grupos funcionales durante la primera descarga (5-rings). (b) análisis de reactividad (9-rings). Valores corresponden a dimensiones del plano y área de cada modelo. En (c) se muestra la densidad de corriente que pasaría por cada modelo considerando una sobrecarga de electrones en la simulación.

En las Figuras 22 y 23 se muestran gráficos de la energía relativa y el valor del parámetro HOMA de cada uno de los grupos funcionales para distintas cargas. En general se observa que, al evaluar con una carga = -1 disminuye la energía global de cada sistema y aumenta el valor del parámetro HOMA, mostrando así un mayor carácter aromático o presentado una mayor estabilidad; esto quiere decir que todos los grupos oxigenados pueden recibir sin problemas un electrón extra. Algunas excepciones a lo anterior son el grupo éter cíclico (Figura 22 c) y el grupo tipo lactona (Figura 23 i) que no muestran mayor estabilidad energética al recibir un electrón extra.

Lo anterior quiere decir que los grupos oxigenados muestran en general una buena afinidad electrónica. Sin embargo, a medida que aumenta aún más la carga negativa (-2 , -3 y -4), la energía relativa y el parámetro HOMA indican un decaimiento de la estabilidad del sistema evaluado y algunos grupos funcionales expresan esta inestabilidad molecular a través del desplazamiento de átomos y la conversión en isómeros más estables. Por ejemplo, se observó que el grupo epóxido tiende a levantarse del plano basal y, de estar enlazado mediante dos enlaces covalentes a carbonos del plano basal, pasa a estar enlazado con solo un enlace, tal como se muestra la Figura 21. Esto se debe, posiblemente, a que el aumento de densidad electrónica en la lámina de grafeno provoca la repulsión electrostática del oxígeno debido a los electrones extra. Un mayor análisis debe ser realizado respecto a esta observación, ya que este erguimiento del oxígeno podría estar relacionado a la mejora de la reacción de reducción de oxígeno cuando hay mayor presencia de grupos oxigenados en el cátodo como mostraron Zhou *et al.*⁵³. Cabe mencionar que Zhou *et al.* no estudiaron la presencia de grupos epóxidos.

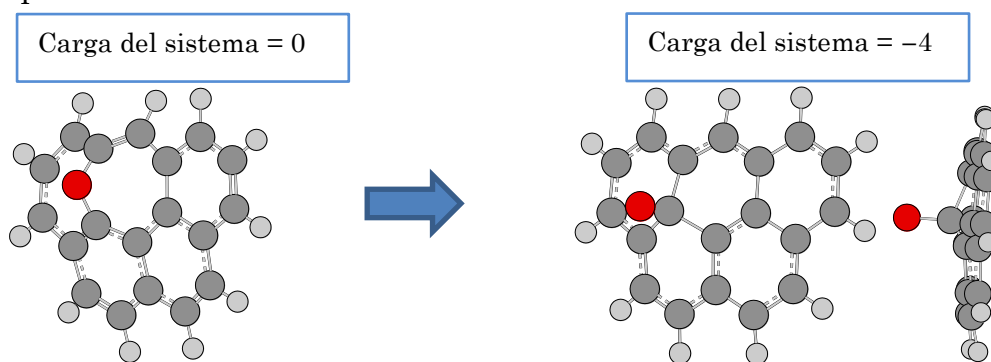
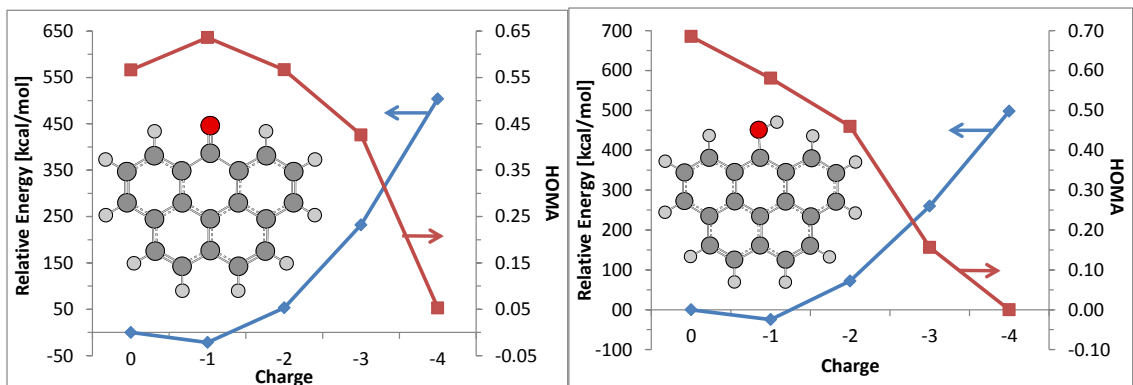
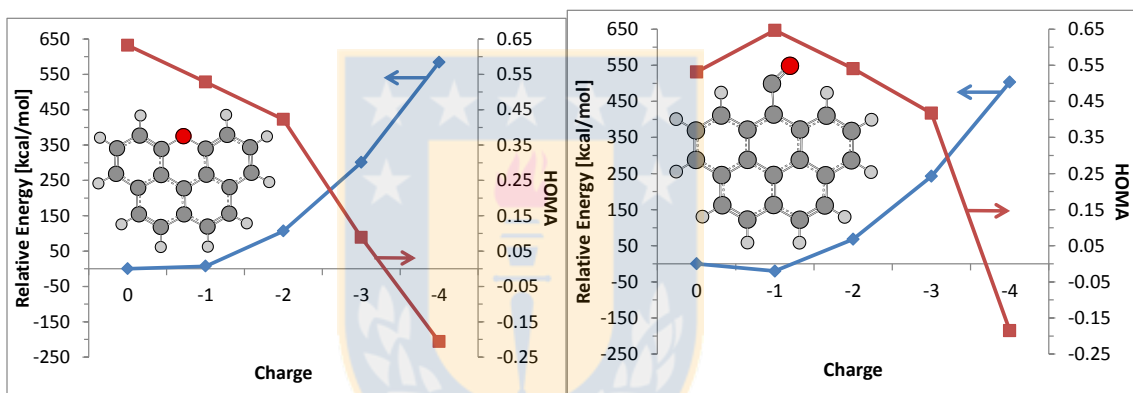


Figura 21: Impacto en la geometría del grupo epóxido tras aumentar la carga negativa a -4 .



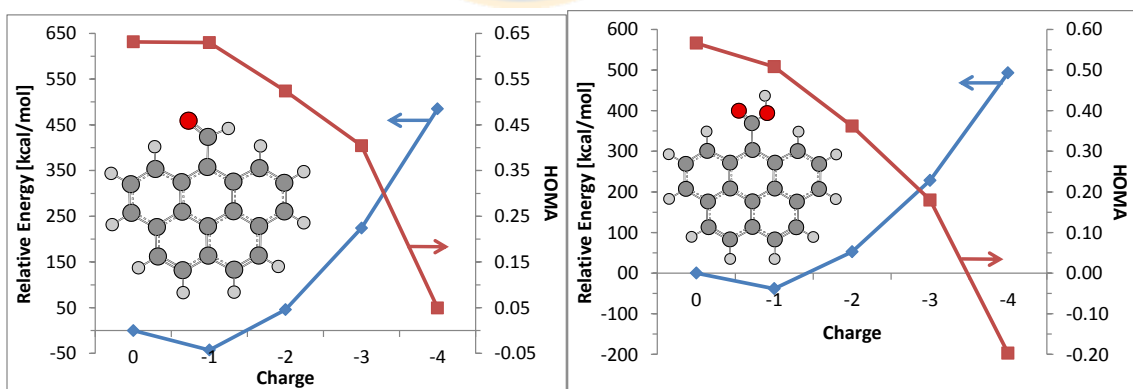
(a)

(b)



(c)

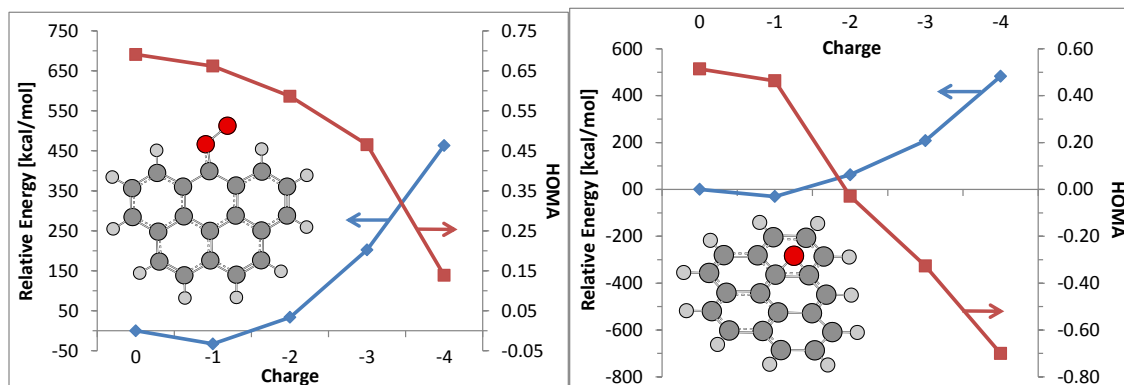
(d)



(e)

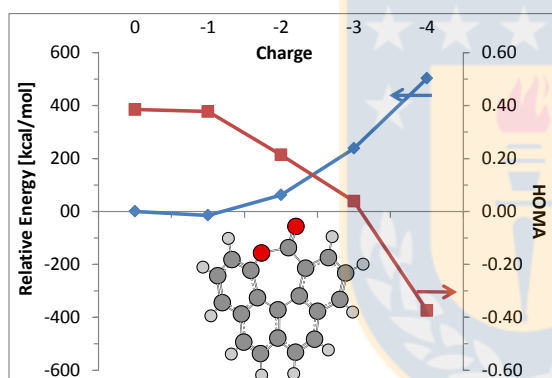
(f)

Figura 22: Tendencias del efecto de la sobrecarga de electrones en los diferentes grupos funcionales comparado con el parámetro HOMA de aromaticidad. (a) Semiquinona; (b) hidróxido; (c) éter cíclico; (d) CO colgante; (e) aldehído; (f) Carboxílico.



(g)

(h)



(i)

Figura 23: Tendencias del efecto de la sobrecarga de electrones en los diferentes grupos funcionales comparado con el parámetro HOMA de aromaticidad. (g) peróxido; (h) epóxido; (i) lactona de anillo de 7 átomos.

También se observó que H del grupo hidróxido (Figura 22-b) “salta” hacia el carbono adyacente formando una quinona. Ésta observación gatilló la exploración del fenómeno de conversión quinona/hidroquinona plasmado en el artículo titulado: “Hydrogen Transfer And Quinone/Hydroquinone Transitions In Graphene-Based Materials”, que se adjunta en las siguientes páginas en un formato adaptado para esta tesis. Donde, las figuras mantienen la misma numeración que en el artículo pero las referencias se reúnen todas en el capítulo 8.

En el artículo se analiza la transferencia de hidrógeno en la activación de los bordes de un material carbonoso y se enfatiza sobre el rol que juegan los heteroátomos en la superficie en el reordenamiento electrónico. Se encontró que la presencia de boro y nitrógeno facilitan la transferencia del H de la hidroquinona hacia el carbono adyacente, lo que demuestra que los heteroátomos localizan los electrones en estos carbonos del borde.

La presencia de heteroátomos en la superficie, como el nitrógeno, ya ha sido estudiada experimentalmente en las baterías Li-O₂¹¹³⁻¹¹⁵ y su presencia mejora la capacidad estas, sugiriendo un efecto catalítico (sin metales) en la reacción de reducción de oxígeno¹¹⁶, primera etapa en el cátodo durante la descarga de la batería.

El artículo fue enviado a la revista Carbon y se está a la espera de la revisión por pares.



6.1.1 Hydrogen Transfer and Quinone/Hydroquinone Transitions in Graphene-Based Materials

Ljubisa R. Radovic^{1,2,*} and Adolfo J. A. Salgado-Casanova¹

¹Department of Chemical Engineering, University of Concepción, Chile

²Department of Energy and Mineral Engineering, The Pennsylvania State University, USA

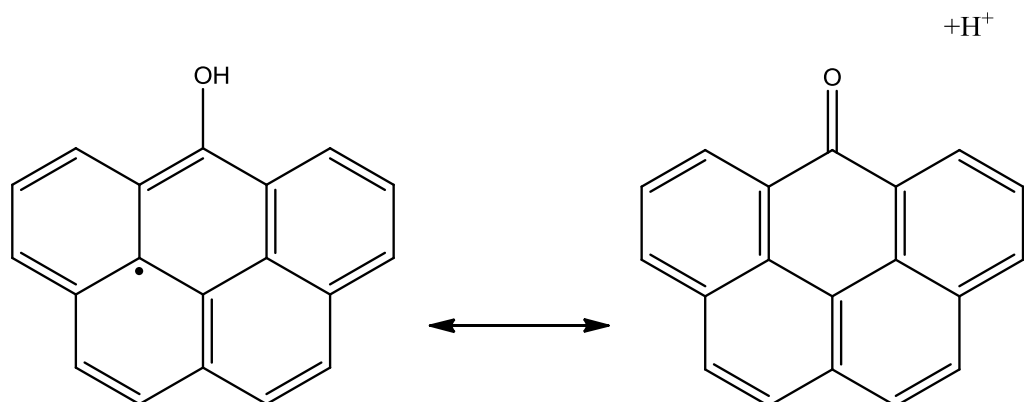
*lrr3@psu.edu

ABSTRACT

A computational quantum chemistry study, guided by critical experimental facts and issues, is carried out in an effort to provide a long-missing link between the very much intertwined processes of hydrogen, oxygen and electron transfer on the surface of graphene-based materials. Density functional theory is used to identify representative ground and transition states of prototypical graphene clusters and analyze the effect of heteroatoms (oxygen, nitrogen and boron) on the electron density distribution surrounding the carbon active sites, especially at the zigzag edge: hydrogen transfer, especially the much invoked quinone/hydroquinone transition, is found to be very sensitive to, and significantly facilitated by, their presence. Thus, for example, the energy barrier for H-transfer at an aromatic armchair edge is reduced from 84 kcal/mol to 61 kcal/mol in the presence of a phenolic group, and to 20 kcal/mol if a contiguous carbene-type site is available; in the presence of substitutional N and B the analogous barriers are 17 and 44 kcal/mol. The implications of these findings for important oxygen/electron transfer processes such as the oxygen reduction reaction (ORR), including the controversial identification of the active sites in this case, are presented and discussed.

6.1.1.1 Introduction

Over the past half a century, the fundamental research on (re)activity of graphene-based materials has focused on the nature and concentration of (re)active sites, both external (at edges) and internal (at defects in the basal plane). Toward this end, it has been both convenient and profitable to study separately the various processes of transfer of protons and electrons, as well as of the ubiquitous oxygen. Much progress has been achieved using this strategy, especially in the case of proton and oxygen transfer. Thus, for example, in the preparation of carbon-supported catalysts, the presence of surface functional groups affects ion exchange and electrostatic attraction or repulsion of the inorganic catalyst precursors¹¹⁷. The same principles govern the performance of carbons in liquid-phase adsorption¹¹⁸, where additionally the electron-donating or withdrawing effects of the surface functionalities affects the extent of attractive (e.g., π - π) interactions with organic solutes. And the focus on O-transfer in the reactions of carbons with oxygen-containing gases (O_2 , CO_2 , H_2O , NO_x) has revealed many unifying mechanistic steps¹¹⁹⁻¹²³. Understanding electron transfer has been the greatest challenge, both in the absence and the presence of an electric field. Indeed, it can be argued that, despite much progress in the development of carbon (i.e., graphene)-based supercapacitors, batteries and fuel cells, their optimization and relatively modest commercialization have been hampered by such state of affairs. The missing fundamental link has been the relationship between surface chemistry and electrochemical properties¹²⁴. Thus, for example, given its central role in electrochemical and electrocatalytic performance of graphene-based materials, it is quite surprising that the essential details of the quinone/hydroquinone tautomerism are still quite mysterious, beyond the textbook-level schematic representation:



How exactly this occurs in an extensively conjugated sp^2 -hybridized structure that contains abundant functional groups and heteroatoms remains to be unraveled. An initial step in this analysis was reported previously in the context of the identification of (re)active sites^{81, 95}. Here we pursue the analogy with well-established concepts of internal and external hydrogen transfer in coal liquefaction¹²⁵⁻¹²⁶; indeed, progress in process optimization was possible only upon understanding the ‘shuttling’ of hydrogen, either from H-rich (e.g., hydroaromatic) moieties in the coal itself, or from molecular hydrogen, toward the H-deficient free radicals whose opportune stabilization is the key to a desired distribution of intermediate-mass (i.e., liquid) products. A similar mechanistic study of intermolecular H-transfer is available¹²⁷. Our basic premise here is that the understanding of internal H-transfer in graphene-based materials is a necessary condition toward the development of effective and efficient paths for (external) charge transfer in batteries and fuel cells.

6.1.1.2 Methodology

All the graphene model structures analyzed in this study were optimized using the Gaussian09 software¹²⁸ without symmetry constraints. The spin pairing processes were of primary interest and several spin multiplicity (M) possibilities were always considered. The extent of spin contamination was verified through the total spin expectation value $\langle S^2 \rangle$. Density functional theory (DFT) standard functional B3LYP with 6-31G(d) as a basis set was used primarily, a chemistry model that strikes a reasonable

compromise between chemical rigor and computational time and has been widely used to represent the surface of graphene-based materials. Non-existent (or very low) spin contamination was observed in these calculations, in agreement with previous studies ⁷³. The optimized geometry of both ground and transition states was always found, the latter by scanning the potential energy surfaces (PES); the minimum energy path (MEP) connections were verified using the IRC methodology and by inspection of appropriate vibration (imaginary) frequencies of the transition states. Such analysis of relatively small graphene model clusters, including their Mulliken population analysis, as opposed to the use of periodic boundary conditions, is justified when relative trends and insight into essential details of edge chemistry are of primary interest.

6.1.1.3 Results and discussion

Here we first analyze H-transfer in the absence of heteroatoms and consider both graphene edges and the basal plane. We then compare the effects of heteroatoms: (i) oxygen functional groups, and (ii) nitrogen and boron substituents at the graphene edge. In the former case, the central issue is the fate of the hydroxyl H, because of its relationship to the quinone-hydroquinone transition; but we also compare it to that of the carboxyl H, given the importance of these groups, especially in recent attempts to optimize graphene production processes via graphite and graphene oxides ¹²⁹⁻¹³³. The latter case is of great current interest because of band gap effects ¹³⁴⁻¹³⁵, as well as the demonstrated and still controversial effectiveness not only in the oxygen reduction reaction (ORR) ¹³⁶⁻¹⁴⁰ but also in wide-ranging graphene applications, from quantum dots ¹⁴¹⁻¹⁴² to sensors ¹⁴³⁻¹⁴⁴, supercapacitors ¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ and batteries ¹⁴⁸⁻¹⁴⁹.

6.1.1.3.1 H-transfer

Figures 1 and 2 summarize the fact that internal H-transfer is relatively difficult in polyaromatic molecular systems, much more so than in the intermolecular quinone/hydroquinone case ¹²⁷. When there are unpaired electrons and/or the spin multiplicity does not change (Figure 1b) – the former being dependent on the number of fused benzene rings – the process is seen to be less endothermic. Interestingly, the lower-spin-multiplicity structure is the ground state in both cases, despite the fact that the formal

number of unpaired electrons is 4 in Figure 1a and 3 in Figure 1b. In neither of the two cases does this H-transfer really result in the formation of a carbene-type site⁸¹: the spin density distribution is quite delocalized, with the highest value on the free zigzag site being 0.979 (Figure 1a) and 1.02 (Figure 1b). At the armchair edge (Figure 2a), both the endothermicity and the energy barrier are very high, and the ground state of the disproportionated product is a triplet (T), rather than a singlet (S), as in Figure 1a; here too the delocalized spin density distribution results in the free carbon site being essentially a radical (0.983 electrons). The two transition states have essentially the same geometry, but the energy barrier is higher for the singlet-triplet-triplet process than the singlet-singlet-triplet process.

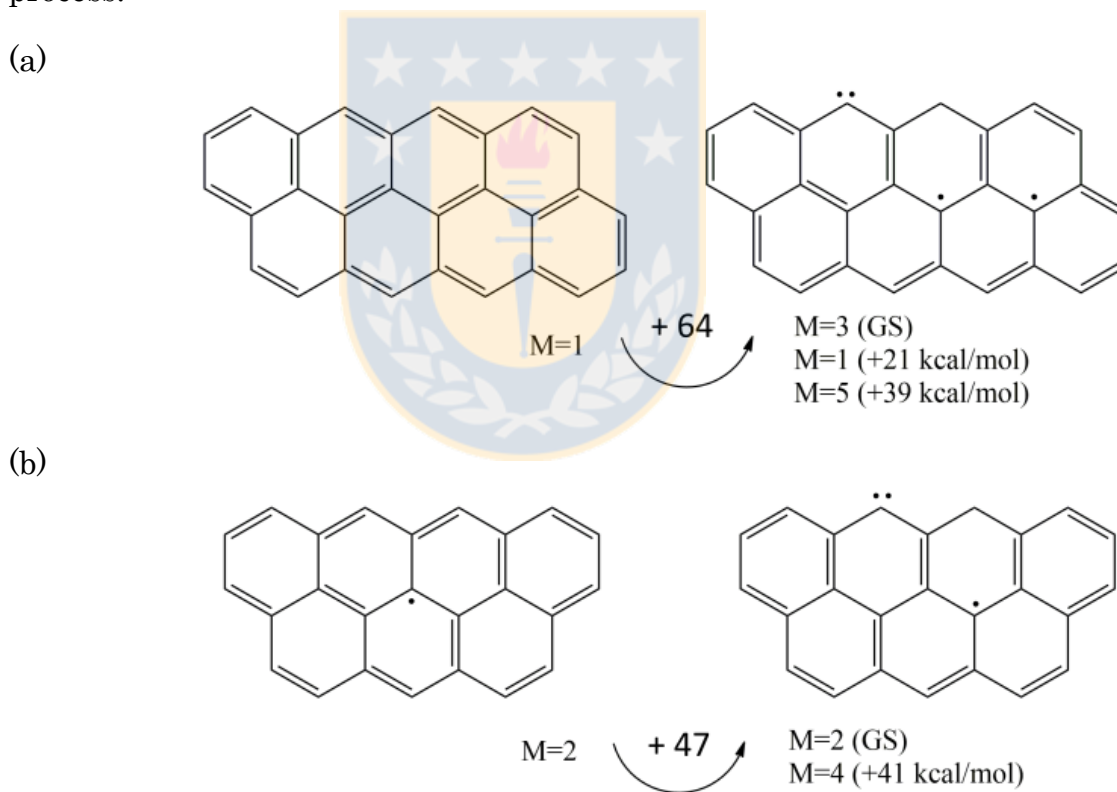


Figure 1: Energetics of aromatic C-H disproportionation at the graphene zigzag edge. (Energy in kcal/mol)

The edge-to-basal plane transition (Figure 2b) is also a highly endothermic and difficult process. This is to be contrasted with well documented high

mobility of atomic hydrogen in graphene-based materials. Thus, for example, once H_2 is dissociated (e.g., by Pt on an activated carbon support), its spillover¹⁵⁰, both intra- and inter-particle, is a remarkably facile process¹⁵¹. In more recent studies, many of them with a view toward hydrogen storage (on the basal-plane surface), some conflicting results have been reported¹⁵²⁻¹⁵⁵. Clearly, as documented below, the ease of H-transfer is a sensitive function of the electron density distribution in its vicinity. A comparison with O-diffusion should be especially revealing¹⁵⁶ to distinguish between strong and weak adsorption at graphene edges *vs.* basal plane.



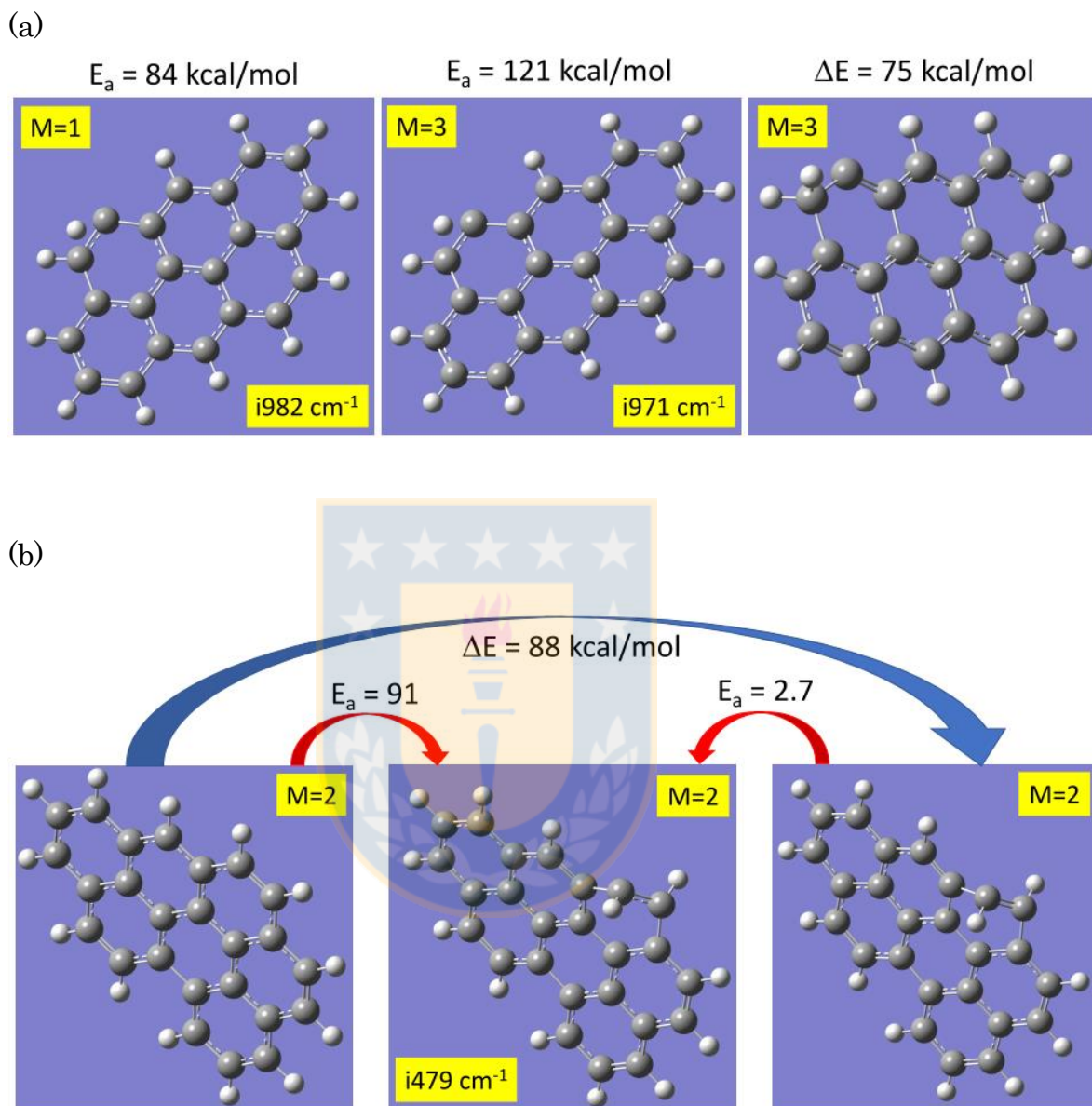


Figure 2: Energetics of (a) aromatic C-H disproportionation at the armchair edge and (b) edge to basal-plane H-transfer.

6.1.1.3.2 Effect of heteroatoms

Figure 3 summarizes the fate of hydroxyl H at a zigzag and armchair site. While the hydroquinone/quinone (HQ/Q) energy barrier is still quite high, the presence of an OH group makes H-transfer much less endothermic and

in the latter case slightly exothermic. Even though the quinone structure shown in Figure 3a has a triplet ground state, the two unpaired electrons are highly delocalized, as expected; and the energy barrier for the triplet-singlet transition (25 kcal/mol) is lower than that for the singlet-singlet transition. In ancillary experiments (to be discussed in detail elsewhere), we found that upon ‘charging’ the basal plane of a nine-ring graphene singlet cluster ($C_{31}H_{14}OH$) with 7 electrons – corresponding to a reasonable current density of 0.2 mA/cm^2 ¹⁰⁻¹¹ – the hydroxyl H ‘jumps’ to the contiguous armchair site, but not to the contiguous zigzag site; thus formed quinone cluster containing a hydroaromatic ring is more stable than its hydroquinone counterpart by more than 50 kcal/mol. Figure 4 shows that, when a carbene-type site is available at the zigzag graphene edge (1.34 or 1.31 electrons localized in the ground-state triplets when hydroxyl H is oriented away or toward this site), H-transfer is both exothermic and much easier. As expected, the hydroxyl H has significant rotational freedom and the energy difference between the two states shown is only 2.1 kcal/mol. This trend is corroborated in Figure 5 for H-transfer to a dangling carbon atom at the zigzag cusp edge ¹⁵⁷; here, as in Figure 4, a slightly more stable structure is achieved when the H is pointing away from the active site (by 1.5 kcal/mol), and in both cases the energy barrier is much lower than when H-transfer occurs on an unsubstituted aromatic edge.

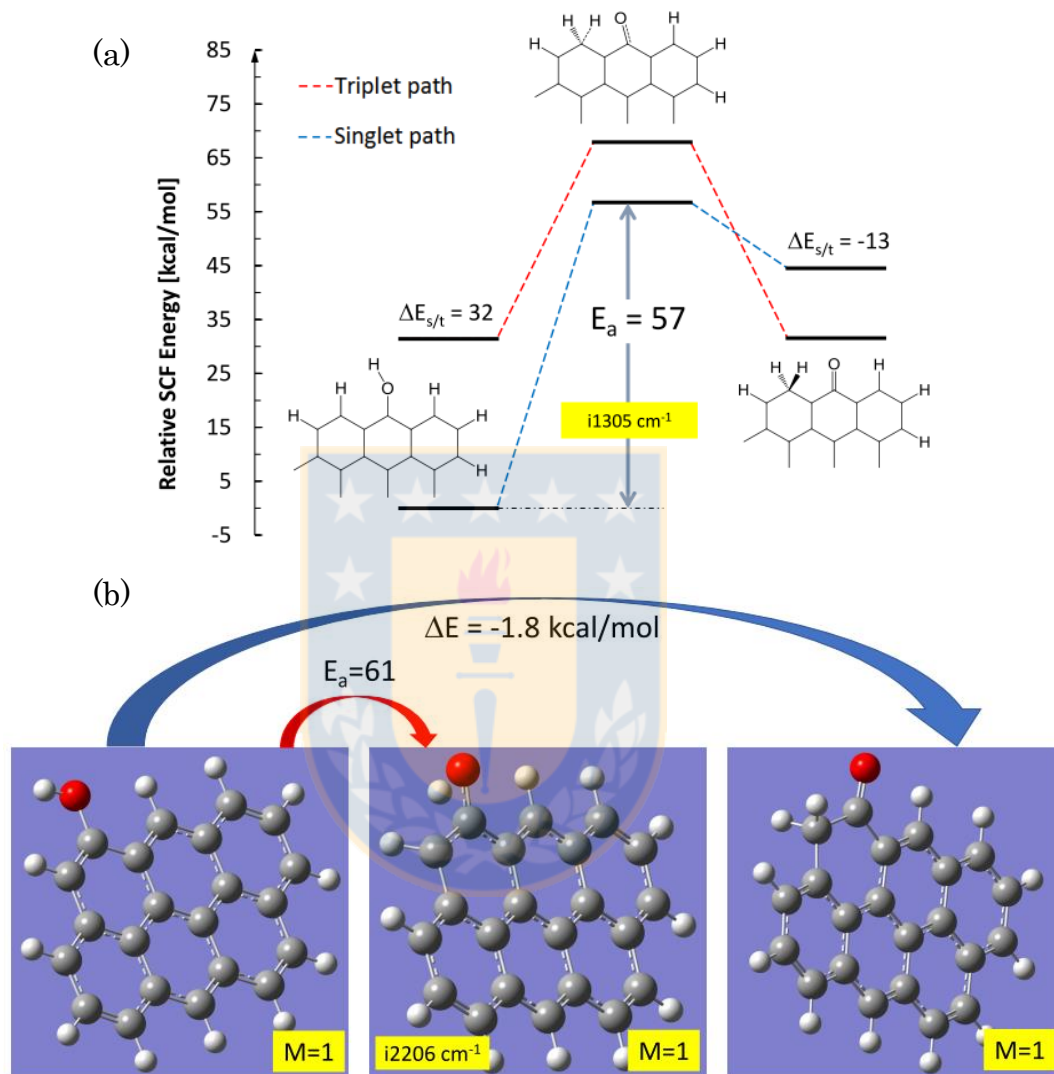


Figure 3: Energetics of H-transfer to a contiguous H-saturated site from a phenolic group at a zigzag (a) and armchair (b) site. (Energy in kcal/mol)

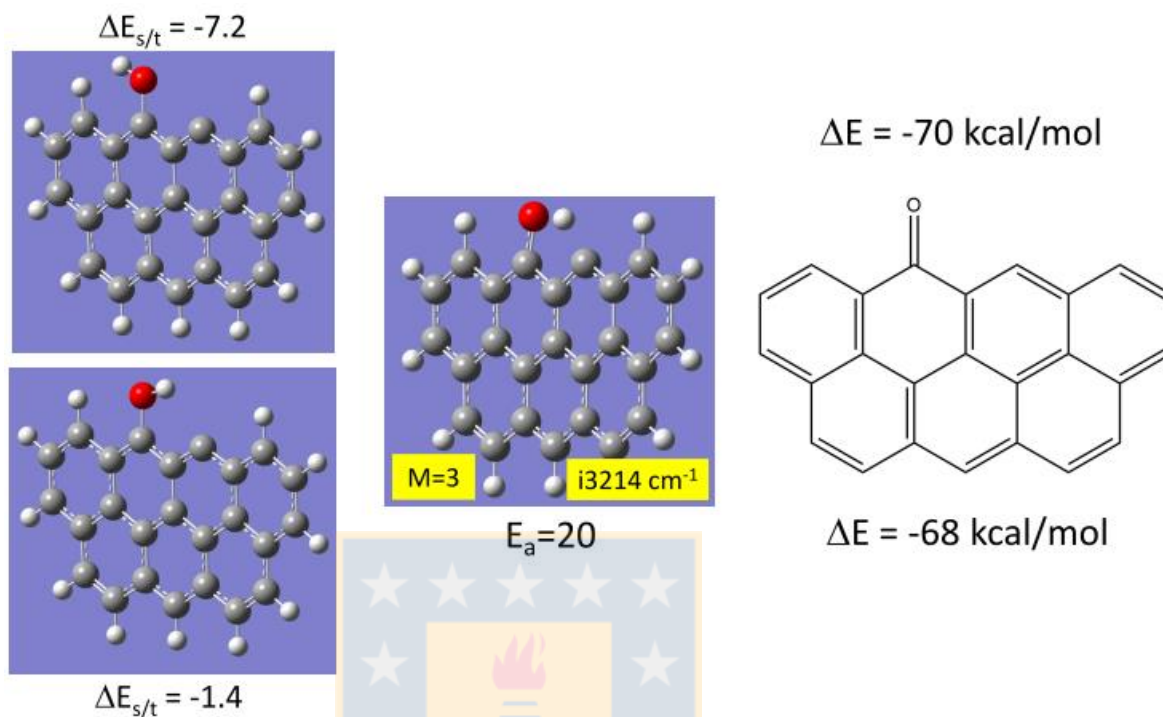


Figure 4: Energetics of H-transfer from a phenolic group to a carbene-type site. (Energy in kcal/mol)

The presence of carboxyl groups arguably has an even greater influence on the surface chemical properties of graphene-based materials, and their formation and fate will be the subject of an upcoming publication. In the context of H-transfer, Figure 6 illustrates a key point: given their great rotational freedom, the saturation of a dangling carbon atom (created in the process of formation of the carboxyl group) is highly favorable, clearing the path for potential CO_2 evolution. This result highlights the importance of competing elementary processes: nascent site deactivation (Figure 6a)¹⁵⁷ vs. stabilization of a carbene-type site by virtue of σ - π coupling⁸¹.

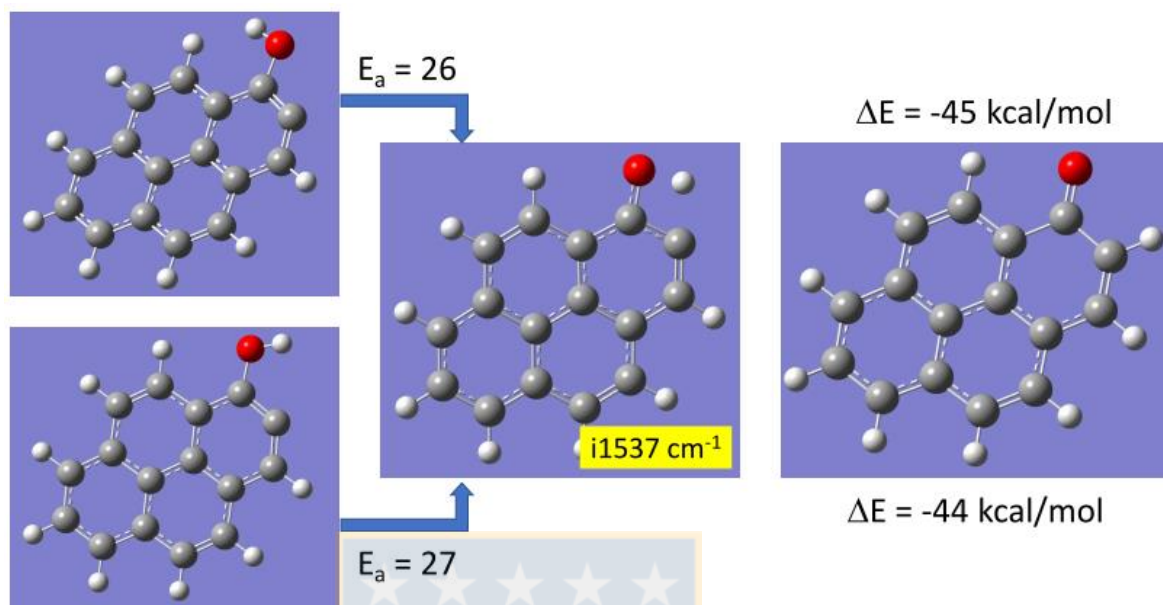


Figure 5: Energetics of H-transfer from a phenolic group to a dangling carbon site. (Energy in kcal/mol)

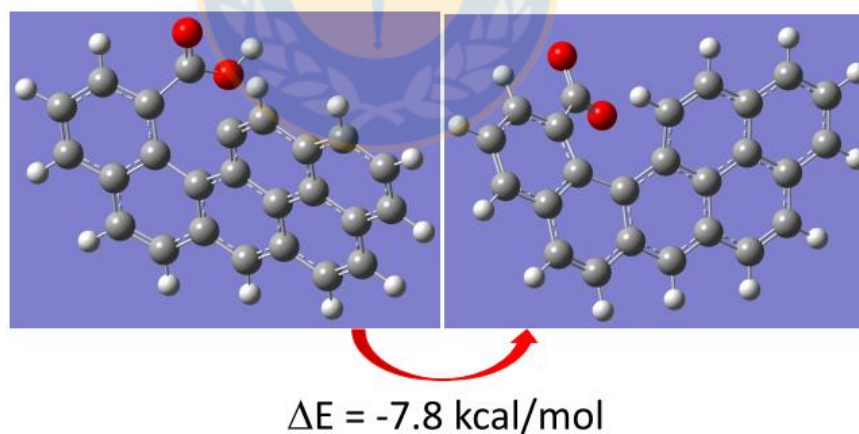


Figure 6: Energetics of H-transfer from a carboxyl group to a dangling carbon site.

Figures 7 and 8 summarize the effect of substitutional nitrogen or boron on the thermochemistry of the HQ/Q transition. A convenient point of departure is the very insightful analysis of H-transfer between 2-pyridone and 2-hydroxypyridine as “the archetypal model system for hydrogen bonding,

proton transfer tautomerism, and proton-shuttling mechanisms in chemical, biological, and medicinal reactions”¹⁵⁸. While the predictive ability of different computational methods may differ substantially, especially with regard to the relative stability of the two tautomers, the authors were successful in “[elucidating] the gas- and solution-phase tautomerization reaction energetics with and without proton-shuttling water molecules”. Our results (Figure 7a) are in essential agreement with their findings, especially with regard to the energy barriers; whether the quinone or the hydroquinone is the more stable species is confirmed to be a computational challenge¹⁵⁹, given their relatively small, experimentally verified energy differences. The main point here, however, is that the presence of pyridinic nitrogen lowers significantly the energy barrier for H-transfer (compare with the results in Figures 2 and 3). This is further demonstrated for a graphene model cluster in Figure 7b. Both the hydroquinone and the quinone form have a singlet ground state, with the hydroxyl H facing toward N (in contrast to the structures shown in Figures 4 and 5); as expected, the latter has a much smaller singlet/triplet gap; but the activation energy is even lower than in the case of 2-hydroxypyridine and the reaction endothermicity is also quite small. The analogous case of B-substitution (Figure 8) is revealing as well, especially in its contrast with N-substitution. Here the hydroquinone and quinone forms both have a triplet ground state, with the hydroxyl H facing toward B, but the spin density distributions are seen to be remarkably different (Figure 8b): concentrated on the B in the former case and quite delocalized in the latter case.

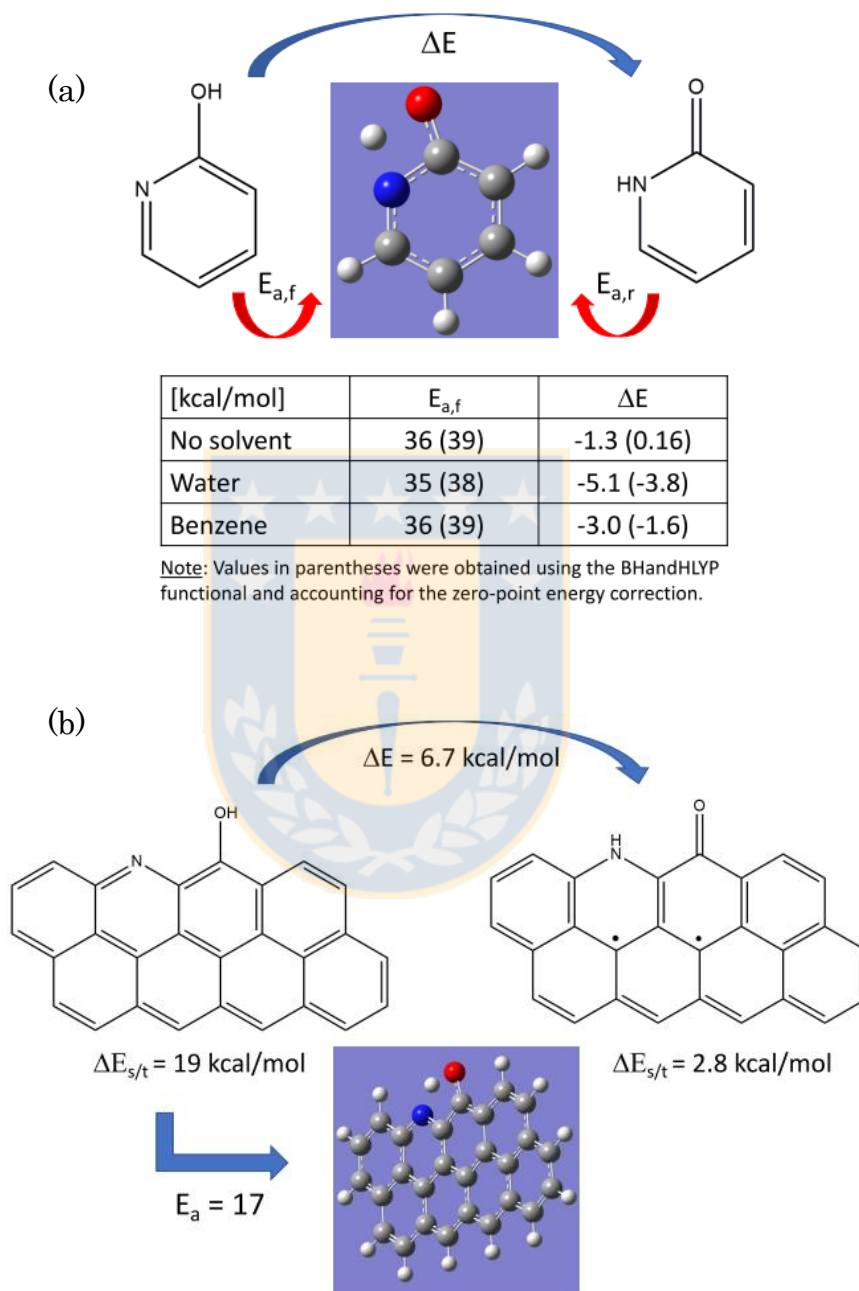


Figure 7: Energetics of H-transfer from a phenolic group to contiguous pyridine (a) and pyridine-type (b) nitrogen substituent. (Energy in kcal/mol)

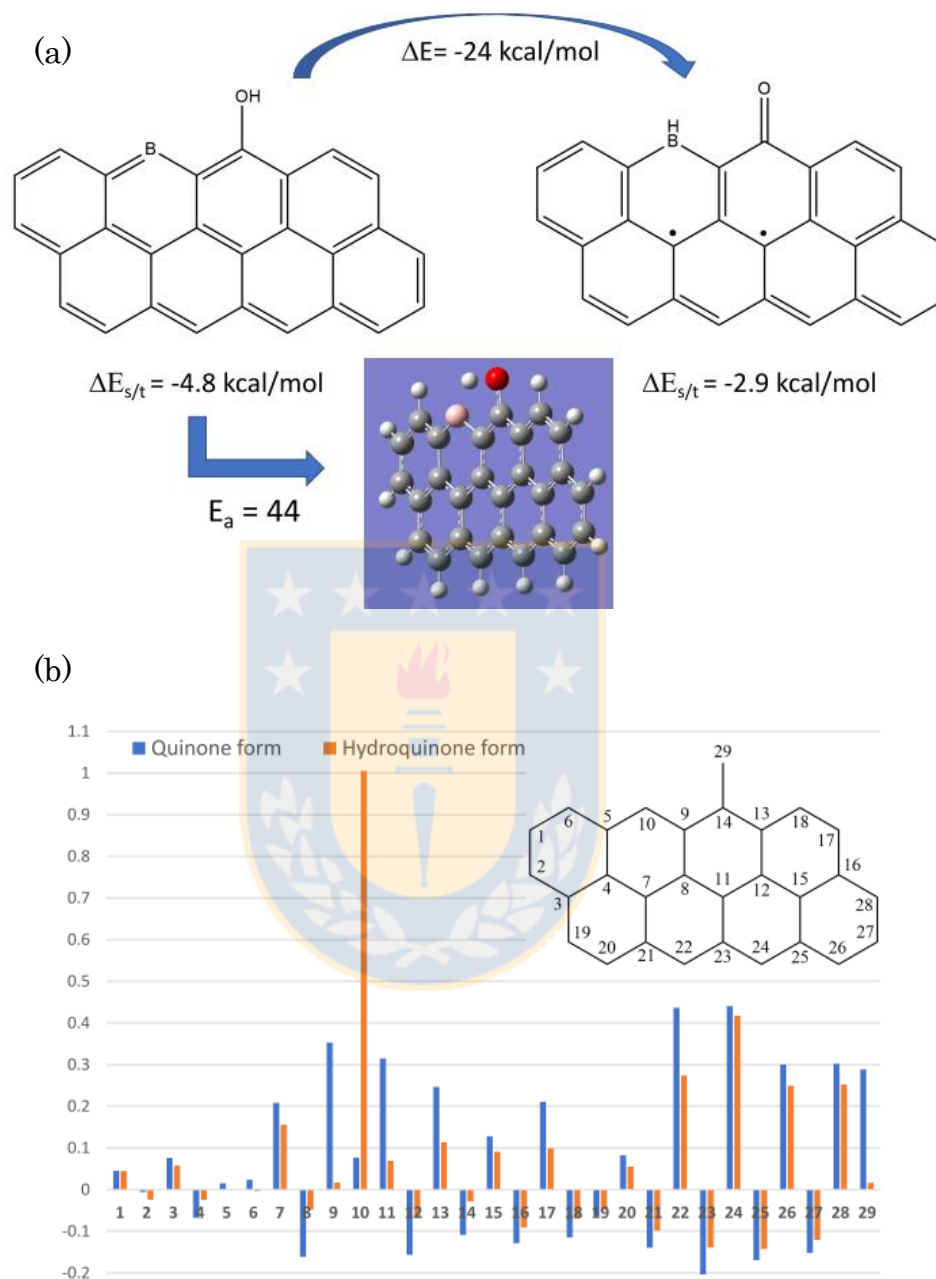


Figure 8: Energetics (a) and spin density distribution (b) for H-transfer from a phenolic group to a contiguous boron substituent.

6.1.1.3.3 *Implications for electron transfer*

The results presented in Sections 6.1.1.3.1 and 6.1.1.3.2 demonstrates that the electron density at graphene edges is profoundly affected by intramolecular hydrogen transfer, as well as by functionalization with surface groups or heteroatoms. Here we explore how this knowledge could be utilized to better understand and perhaps provide some control over the electron transfer processes. Such analysis is expected to provide connections to the more general proton-coupled electron transfer (PCET) processes that are ubiquitous in chemistry and biology ¹⁶⁰⁻¹⁶⁵. Indeed, in a typical such study ¹⁶⁵ the authors argued that “a fast proton-couple electron transfer occurred on the electrode surface which was catalyzed by the oxide sites of activated charcoal”, but they neither characterized the relevant surface chemistry nor identified these putative sites.

In addition, our analysis is to be distinguished from studies that assume complete H-termination of the graphene edge. Such analyses overlook the basic experimental fact that molecular oxygen does not chemisorb on thereby deactivated edge sites and that therefore the latter can hardly be considered a likely candidate ¹⁶⁶ for the active sites in ORR; in fact, such unrealistic assumptions may be the single most important reason for so much controversy regarding this issue in the almost overwhelming literature that has accumulated over the past decade ¹⁶⁷⁻¹⁸⁰.

Figure 9 offers a synthesis of the results obtained in the present study and arguably provides initial insights into the admittedly complex underlying phenomena ¹²⁴. It is based on the premise that the most active sites in electrochemical and electrocatalytic processes on the surface of all graphene-based materials are the same ones that are known to be responsible for their chemical (re)activity ^{81, 123, 181}. A powerful supporting argument has been presented elsewhere: a straightforward reinterpretation ¹²⁴ of the indirect ORR

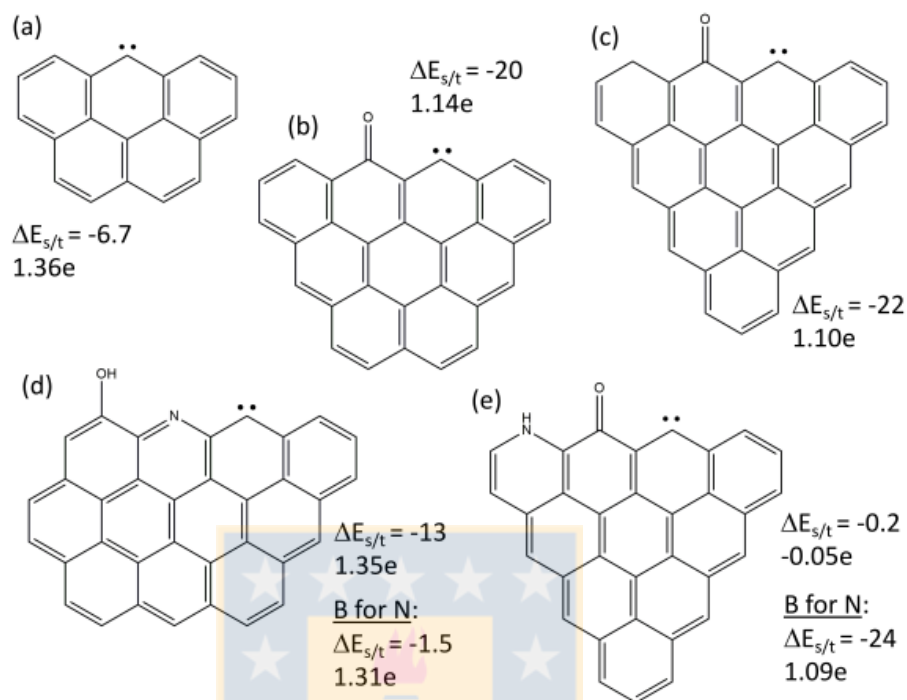


Figure 9: Prototypical graphene model structures illustrating the effect of O, N and B on the electron density distribution at the zigzag graphene edge containing a carbene-type active site: (a) $C_{19}H_{10}$; (b) $C_{30}H_{12}O$; (c) $C_{33}H_{14}O$; (d) $C_{32}H_{13}NO$ and $C_{33}H_{13}BO$; (e) $C_{34}H_{13}NO$ and $C_{34}H_{13}BO$.

mechanism originated by the classical Russian school of electrochemistry implicates free (e.g., carbene-type) carbon atoms stabilized by neighboring quinone groups as the active sites. A recent incisive analysis by Nakamura and coworkers¹⁸²⁻¹⁸³ suggests that such sites can be stabilized also by substitutional N. Additional evidence, admittedly indirect, is also compelling because it is consistent with the magnetic, thermoelectric and even optical properties of graphene-based materials^{81, 95, 184}. But perhaps the most productive argument is the consequent ability to propose¹⁸⁵ a unified mechanism of oxygen transfer, as well as of oxygen-mediated electron transfer, in seemingly unrelated processes of combustion (gasification), spillover, surface functionalization, and ORR on graphene-based materials. Consequently, in Figure 9 we show selected prototypical cases, based on what has most often been reported in experimental studies¹²⁴, of graphene edge chemistry modification in order to facilitate electron transfer through

the carbene-type site. Significantly, all these structures have a triplet ground state; the S/T gap is not large, however, and it can be both increased and decreased with respect to the base case (Figure 9a). Structure 9b can be obtained either by introducing a semiquinone group or if the hydroquinone H is transferred to a non-contiguous site; in Structure 9c this H is transferred to the contiguous site, but the results are quite similar in terms of both electron localization at the carbene site (1.14 and 1.10 electrons) and S/T gap. The combined introduction of O and N functionalities is predicted to have the most dramatic effects: (i) The presence of pyridinic nitrogen and a phenolic group stabilizes the carbene-type site as effectively as the heteroatom-free structure (the latter being more difficult to achieve in practice, given the very high oxygen affinity of all graphene-based materials). (ii) If H-transfer does occur from the phenolic group to the contiguous pyridine site, the electron localization effect is lost; in the presence of boron it is maintained. (iii) In contrast to the effect shown in Figure 9e, when B is substituted for N in the hydroquinone-type structure (Figure 9d), the S/T gap is reduced and electron localization at the carbene-type site is considerable. On the one hand, these results reinforce the argument⁸¹ that the (re)active sites are generated in graphene-based materials not as a consequence of “stabilization by delocalization”¹⁸⁶ but by virtue of localization of itinerant π electrons through σ - π coupling, in this case greatly facilitated by heteroatoms and judiciously targeted HQ/Q transitions. On the other hand, they arguably provide a straightforward explanation for the intriguing but widely reproduced experimental result that both B (with one electron less) and N (with one electron more) contribute to an enhancement of electron transfer processes such as ORR.

6.1.1.4 Conclusion

Density functional theory applied to representative clusters that focus on the vicinity of active sites provides powerful insight into the hydrogen transfer processes at the graphene edge. In particular, it proved to be incisive regarding essential aspects of the hydroquinone/quinone transition by highlighting the changes in electron density distributions surrounding H-saturated edges or carbene-type zigzag carbon atoms. The endothermicity of

this process, as well as its energy barrier, is very much dependent on N or B substitution; both are very much reduced in their presence. The latter sites emerge as the most likely candidates for the electrochemically and electrocatalytically active sites, in agreement with their well known role as reactive sites in oxygen-transfer processes such as chemisorption, gasification and combustion of carbonaceous solids. Indeed, a comparison of the roles of oxygen-containing surface groups with those of nitrogen and boron substituents at the graphene edge suggests a straightforward reconciliation regarding the much discussed and still controversial mechanism of the oxygen reduction reaction: quinone-type oxygen and both substitutional boron and nitrogen localize electron density at the contiguous carbene-type active site where the thermodynamic and kinetic barriers to electron transfer are the lowest on the surface of graphene-based materials.



6.2 Productos de la descarga de batería Li-O₂

Los posibles grupos litiados presentes en la descarga de la batería de Li-O₂ cuando se utiliza un cátodo de carbono y/o un electrolito no acuoso son:

- Ion litio¹⁸⁷⁻¹⁸⁸, Li⁺
- Hidróxido de litio³³, LiOH
- Óxido de litio^{40, 189}, Li₂O
- Superóxido de litio¹⁹⁰⁻¹⁹¹, LiO₂
- Peróxido de litio^{12, 40, 192-194}, Li₂O₂
- Fenolato de litio¹⁹⁵, Ph-O⁻ Li⁺
- Carbonato de litio^{12, 15, 189}, Li₂CO₃

De todos estos compuestos se decidió considerar el efecto en la estabilidad del cátodo de carbono de los siguientes:

- (i) Ion litio, o átomo de litio, porque su movilidad, desde y hacia el cátodo, son la fuente de energía práctica de la batería y su presencia ya sea como algún compuesto oxidado o no, es indiscutible.
- (ii) Fenolato de litio. Considerando la presencia de litio metálico junto con la funcionalización de la superficie del carbono con semiquinonas, éteres, grupos carboxílicos o de tipo lactona, es muy probable que se forme el grupo fenolato de litio, que de por sí es muy estable¹⁹⁶.
- (iii) Peróxido de litio, porque su presencia es indispensable en las baterías de Li-O₂ ideales, donde la recarga/descarga de esta se basa en la reacción $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$.
- (iv) Carbonato de litio, que produce una capa en la interfase cátodo-electrolito generando una mayor resistencia a la densidad eléctrica¹⁸⁹, es por lo tanto un producto no deseado estable. Así, debe analizarse el efecto que pueda generar en la superficie de carbono.

6.3 Efecto de los grupos litiados en la estabilidad

A continuación se muestra en mayor detalle el análisis computacional del efecto de estos productos de la descarga. Para el fenolato de litio se escribió el artículo titulado: “On the Role of Alkali Phenolates in the Activation and Decomposition of Graphene Edge Sites” que será enviado a la revista Journal of the American Chemical Society (JACS). En él se resume la activación de los bordes del grafeno y la formación de fenolatos a través del ataque nucleofílico de LiOH, para luego reaccionar con O₂ y generar la descomposición del carbono con la liberación de CO o CO₂. Se proponen mecanismos de reacción y se compara el efecto con otros álcalis (Na y K).

El artículo se adjunta en las siguientes páginas en un formato adaptado para esta tesis. Donde, las figuras mantienen la misma numeración que en el artículo original pero las referencias se reúnen todas en el capítulo 8. Para este artículo también se generó información suplementaria, la que se adjuntó en el apéndice 9.2.

Luego de este artículo se presenta el efecto, en menor detalle, de los otros compuestos litiados sobre algunos de los grupos funcionales analizados previamente.

(To be submitted to JACS, November 2017)

6.3.1 On the Role of Alkali Phenolates in the Activation and Decomposition of Graphene Edge Sites

Adolfo J.A. Salgado-Casanova¹, Camila Mora-Vilches¹ and Ljubisa R. Radovic^{1,2}

¹Department of Chemical Engineering, University of Concepción, Chile

²Department of Energy and Mineral Engineering, Penn State University, USA

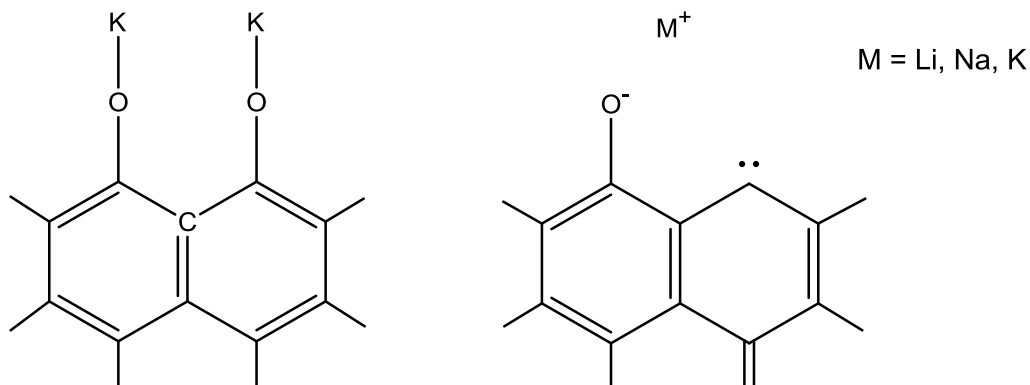
ABSTRACT

The powerful insights offered by quantum chemistry are used to elucidate the important mechanistic steps in the activation and decomposition of carbon edges in the presence of Li, Na and K phenolates. In particular, we address the electron rearrangement effects upon phenolate group formation and the desorption of CO and/or CO₂ subsequent to O₂ adsorption, including the “spin-forbidden” mechanism. The formation and activation of phenolate group at the zigzag graphene edge can proceed via nucleophilic attack by alkali hydroxide of a H-saturated edge site adjacent to a semiquinone functionality. Interestingly, the alkalis offer some resistance to O₂ chemisorption because of both electronic and geometric effects. On the other hand, they catalyze the surface rearrangement of oxygen which includes the process of desorption of carbon oxides. The activation energy ratio for CO₂ vs. CO desorption is inverted in alkali presence but CO₂ evolution occurs readily through the “spin-forbidden” path either in the absence or presence of the phenolate.

6.3.1.1 Introduction

The interaction of alkali metals with graphene-based materials has been investigated over the past half century in several seemingly different contexts: graphite intercalation ¹⁹⁷⁻¹⁹⁸, catalysis of carbon gasification ^{196, 199-200} and, more recently and quite intensely, electron conduction and transfer in rechargeable batteries ²⁰¹⁻²⁰⁴. In all these applications one fundamental issue of common interest is the nature of metal-carbon bonding. This is particularly true in the presence of oxygen-containing molecules, either dissolved or in the gas phase. Thus, for example, during the alkali-catalyzed graphite gasification three major phenomena have been observed: deep channeling, monolayer channeling and the pitting and edge recession; all these observations include the formation of alkali mobile liquid-drops ¹⁹⁹ that could be responsible for the gasification reaction.

In the case of Li-ion batteries, the benefits of earlier research on graphite intercalation compounds have been obvious, and they have been explicitly acknowledged ²⁰⁵. In contrast, the analogies between the fates of carbon in Li-O₂ batteries and catalytic gasification have been neither sufficiently recognized nor exploited, despite the fact that the accumulated knowledge in the latter case had culminated in commercial development ²⁰⁶. Here we present results that show the virtue of such an approach: we compare the interactions of graphene-based materials with O₂ in the absence and presence of alkali metals, with special emphasis on Li. In doing so, our point of departure is the incisive early study by Chen and Yang ¹⁹⁶. As illustrated below (left), the authors analyzed the activation of a basal-plane carbon atom located between two Ar-O-K groups on adjacent zigzag sites and concluded that, since it “gains a large negative charge... [it] is a favorable site for binding an O atom”. On the basis of progress achieved thenceforth, especially with regard to carbon interactions with dioxygen, a more productive research avenue is the fate of the structure represented schematically on the right: a carbene-type active site ⁸¹ stabilized by virtue of σ - π coupling ²⁰⁷⁻²⁰⁸, in the vicinity of an alkali phenolate.



Indeed, the importance of phenolates has been confirmed in several incisive studies of alkali-catalyzed carbon gasification reactions: in contrast to the behavior of an alkaline earth metal such as Ca²⁰⁹, good alkali metal/carbon contact is maintained by virtue of formation of a K-O-C complex²¹⁰⁻²¹¹.

The great practical interest currently enjoyed by lithium-air batteries²¹²⁻²¹⁴ has led to the identification of several remarkably analogous fundamental issues. Thus, for example, carbon cathode stability is given much attention in the authoritative review by Luntz and McCloskey²¹³, highlighting the finding¹⁵ that “40% of the total CO₂ evolved during charge” and thus “confirming that some of the parasitic decomposition ... involved the cathode”. Only the “reaction of Li₂O₂ with the C cathode” was mentioned as the likely source of CO₂; the possibility of Li-catalyzed carbon gasification was not analyzed. At the other extreme of consideration of the importance of surface chemistry of graphene-based cathodes, Belova et al.¹⁹ argued that “the first electron transfer step $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$ (followed by ion coupling $Li^+ + O_2^- \rightleftharpoons LiO_2$) does not involve oxygen chemisorption on carbon”; their evidence for this intriguing conclusion was “the independence of its rate on the carbon electrode surface morphology”. Our focus, therefore, is on the widely acknowledged but largely misunderstood role of site-specific chemical and electrochemical interactions at the three-phase junction described recently in an insightful study based on the use of aberration-corrected environmental TEM²¹⁵.

6.3.1.2 Methodology

Figure 1 shows the prototypical graphene models used in this study. Each one of these non-Kekulé structures is composed of nine benzene rings and one zigzag active site; the remaining edge carbon atoms are saturated with hydrogen. The first two (zz1 and zz2) represent graphene-based materials in the absence of alkali metals and they have C_{2v} and C_s symmetry, respectively. The other two include a phenolate group (C-O⁻ M⁺). In model zz1_OM the active site is adjacent to the phenolate group, and in zz2_OM it is one benzene ring further out. All the model structures were optimized using the Gaussian03 software⁷¹ without symmetry constraints and the first two spin state multiplicities were considered ($m_s=1$ for singlet and $m_s=3$ for triplet). Unrestricted methodology was considered for both multiplicities and the extent of spin contamination was verified by inspecting the total spin expectation value $\langle S^2 \rangle$. We used density functional theory (DFT) standard functional B3LYP with 6-31G(d) as the basis set; this chemistry model strikes a reasonable compromise between chemical rigor and computational time and has been widely used^{72-73, 80, 95, 99, 112, 156-157, 216-222} to represent the surface of graphene-based materials. The self-consistent-field (SCF) energies of singlet/triplet transitions ($\Delta E_{S/T}$) were determined and are reported in kcal/mol (1 hartree = 627.5095 kcal/mol, positive values indicating singlet ground state). Non-existent (or very low) spin contamination was observed in these calculations, in agreement with previous studies⁷³. The transition states were found by scanning the potential energy surfaces (PES) and the minimum energy path (MEP) connections were verified using the IRC methodology. Moreover, natural bond order (NBO) calculations, including the Wiberg index (Wi), were used to analyze the role of alkali phenolates in altering the electron density distribution at the graphene zigzag edge; the most relevant results are included in the Supporting Information.

In the subsequent figures, we adopt the following nomenclature: (i) M indicates alkali metal presence in the model structure; (ii) when two intermediates with the same roman number share a similar molecular geometry (*e.g.*, intermediates III and M_III), they are vertically aligned in the relative SCF energy vs. reaction coordinate graphs.

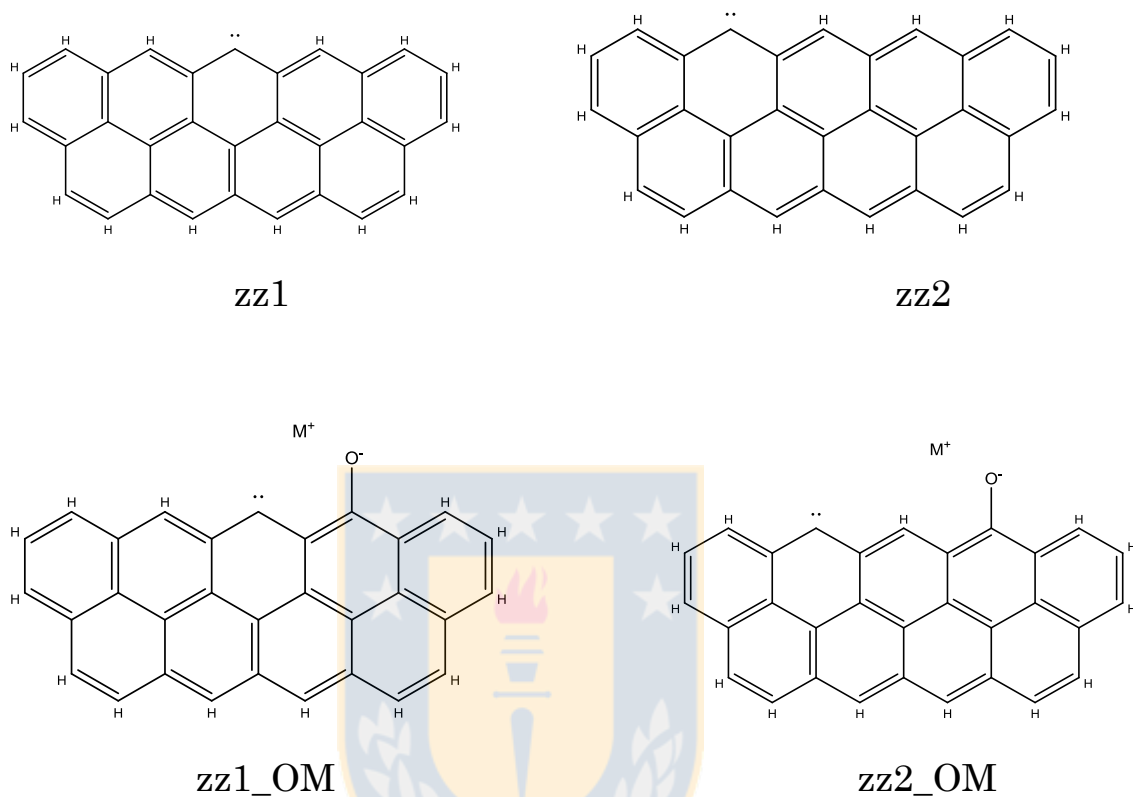


Figure 1: Prototypical graphene models: *zz1* and *zz2* are non-Kekulé structures with a zigzag active site. *zz1_OM* and *zz2_OM* contain a phenolate group ($M = \text{Li, Na or K}$).

6.3.1.3 Results and discussion

We first analyzed how the carbon surface can be activated (Figure 2), leading to the formation of alkali-containing structures shown in Figure 1. Then we analyzed the PES focusing on electron density redistribution effects in the presence of alkali metals in the vicinity of the zigzag site (Table 1 and Figure 3). In absence of the alkali (Figure 4), we highlight the “spin-forbidden” mechanism and in its presence the phenolate group plays a crucial role (Table 2, Figure 5 and 6). This allowed us to propose two alternative paths for the graphene edge oxidation process and the alkali effect in its initial stage (Figure 7).

6.3.1.3.1 Activation of the carbon surface

Although the importance of phenolate groups has been invoked in previous studies^{196, 223-224}, the important details of their formation have been ignored. In Figure 2 we present two possible mechanisms of activation of the zigzag site. We first consider a nucleophilic attack at an H-saturated surface by the alkali hydroxide, a widely used reagent in the industrial activation of carbon adsorbents²²⁵. It takes only 29 kcal/mol to abstract hydrogen (with simultaneous H₂O formation). The product of this reaction (Figure 2a) is the activated zigzag site ‘guarded’ by the alkali metal, remarkably analogous to, say, phenyllithium, a very common organometallic compound²²⁶⁻²²⁷. The difficulty with such activation in the present context is its lack of hydroxide selectivity with respect to the carbon surface sites.

Figure 2b shows a path that is more consistent with the active site concept^{181, 228}, in this case a semiquinone group. It directs the nucleophilic attack toward the initial formation of a complex between the C=O group and the alkali hydroxide through an essentially ionic bond ($W_i = 0.15$); subsequently, the hydroxide attacks a contiguous H (forming H₂O) with a barrier of 19 kcal/mol for LiOH, 14 for NaOH and 11 for KOH, consistently lower than in the alternative mechanism (Figure 2a). Although both mechanisms are thermodynamically uphill, they provide the essential insight into catalytic events on the graphene edge. The subsequent fate of the H₂O molecule is to either react with the activated carbon site and release H₂²²⁹, thus increasing the O-coverage of the surface, or move away to the gas phase. These important mechanistic details will be addressed in a forthcoming publication²³⁰. Figure 2 also illustrates the fact that the size of the alkali cation has a dual effect: as it increases, the H-abstraction barrier decreases, but so does that of the reverse process to the point that the process is completely reversible for K. (The activation mechanism for Na and K is therefore not shown in Figure 2a; the optimization process always converged to the initial hydroxide surface complex.)

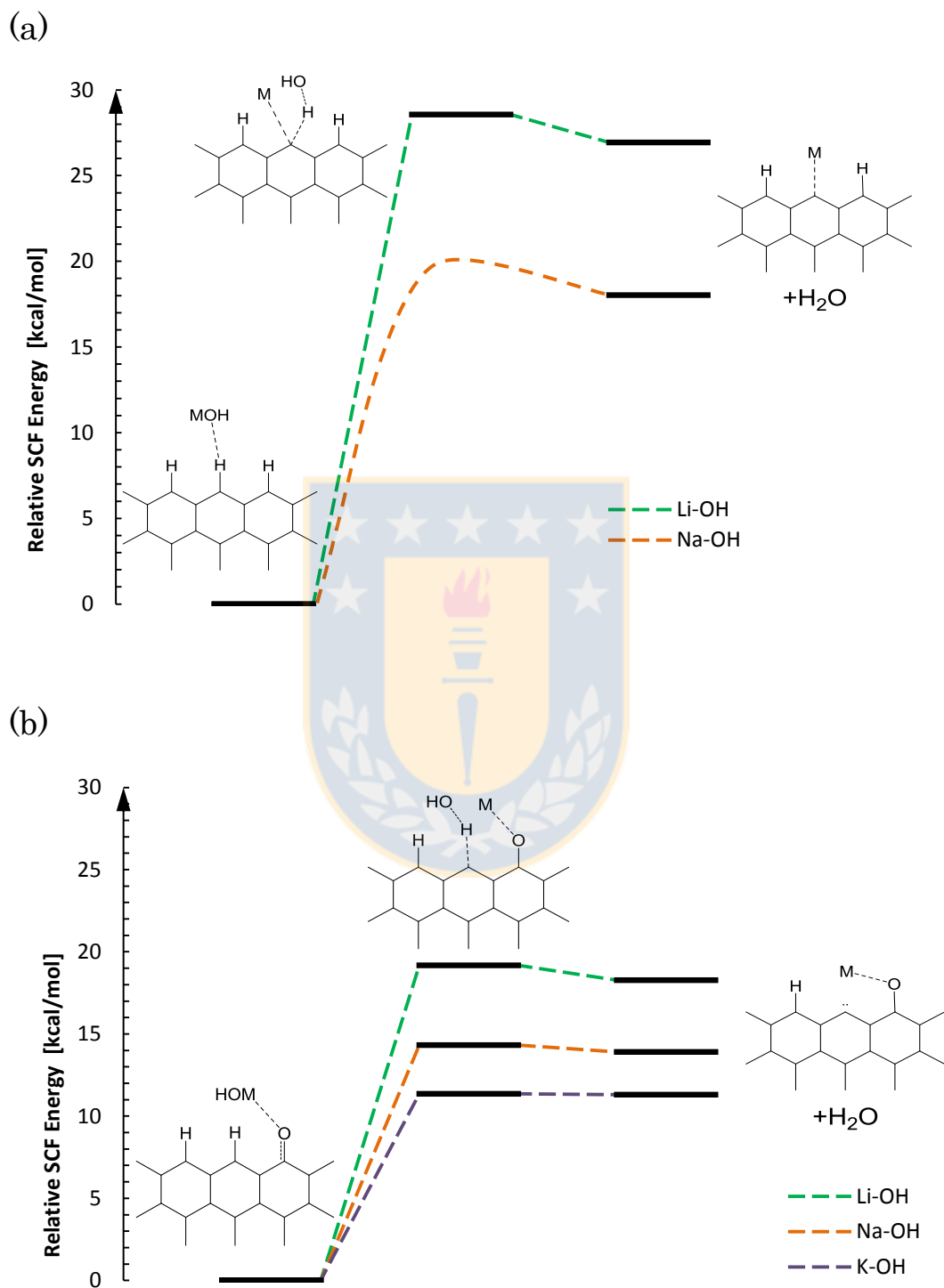


Figure 2: Graphene edge activation mechanism: Lithium organometallic (a) and phenolate (b) formation. The schemes shown are condensed forms of models in Figure 1.

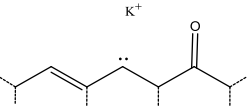
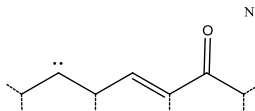
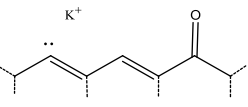
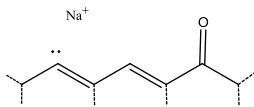
6.3.1.3.2 Effect of alkali phenolates

Table 1 summarizes the energetics of phenolate formation and the effects of spin pairing. In addition to the structures shown in Figure 1 we analyze a semiquinone group ($_O$) and a hydroxide group ($_OH$), whose presence impacts by itself the electronic properties of the active site ^{216, 231}. In general, the zigzag active site prefers the triplet state ⁸¹ due to π orbital overlap and also because of weaker coulombic interaction between the electrons when they are separated (one in π orbital and the other in σ orbital) ⁸⁷. Indeed, this ground state reflects a certain degree of σ - π coupling embodied in the “in-plane sigma pair” concept proposed by Mrozowski many decades ago ^{81, 232}. Moreover, as the size of the graphene model increases, the more stable is this carbene-like state ⁸¹.

The semiquinone effect is manifested in a displacement of the ground state toward the doublet even at a distance of two benzene rings, the doublet-quartet gap being 25 kcal/mol for $zz1_O$ and 23 for $zz2_O$. This is a consequence of localization of the basal plane π -electron (see the molecular orbitals in Supporting Information.) The alkali metal effect is seen to be similar for the $zz1$ model (when it is contiguous to the active site) and there is no monotonic trend with its size. Similar $\Delta E_{S/T}$ values were obtained as in the presence of a semiquinone group; the same applies to C-O bond distances, which are slightly larger for the phenolate structures. The $C^- M^+$ is relatively stronger than the $O^- M^+$ interaction (*e.g.*, the W_i for $zz1_OLi$ model is 0.07 for C-Li and 0.04 for O-Li). Moreover, hardness increases in the presence of alkali metal because the $C-\ddot{C}-C$ angle is further contracted (127.6° for $zz1 \cdot m_s = 3$ and 116.3° , 116.7° and 115.9° for $zz1_OLi \cdot m_s = 1$, $zz1_ONa \cdot m_s = 1$ and $zz1_OK \cdot m_s = 1$, respectively); this allows the σ -orbital to achieve “stronger s-character” and consequently move “even lower in energy” ⁸⁷. It generates a larger σ - π energy gap promoting finally the singlet state.

Table 1: Electronic analysis summary (ground states and hardness) of graphene model structures in the presence and absence of O-functionalities and alkali phenolates.

Model	Condensed structure	$\Delta E_{s/r}$ [kcal/mol]	C-O distance ^d [nm]	η [eV] ^e	Model	Condensed structure	$\Delta E_{s/r}$ [kcal/mol]	C-O distance ^d [nm]	η [eV] ^e
zz1		-6.4	—	0.44	zz2		-8.6	—	0.47
zz1_O ^a		25	0.123 0.123	0.53	zz2_O ^a		23	0.123 0.123	0.54
zz1_OH_A ^b		-6.9	0.134 0.136	0.33	zz2_OH_A ^b		-7.8	0.135 0.137	0.36
zz1_OH ^c		12	0.137 0.136	0.71	zz2_OH		-6.2	0.135 0.136	0.35
zz1_OLi		27	0.127 0.127	0.66	zz2_OLi		0.8	0.129 0.130	0.60
zz1_ONa		31	0.126 0.129	0.71	zz2_OLi_A ^b		-5.4	0.129 0.131	0.34

zz1_OK		28	0.125 0.125	0.73	zz2_ONa_A ^b		-4.0	0.128 0.129	0.32
zz2_OK ^f		14	0.124 0.128	0.72	zz2_ONa ^f		18	0.124 0.129	0.72

^a This model has $m_s = 2$ and $m_s = 4$. Comparative model with singlet and triplet states can be found in the Supplementary Information. ^b In “OM_A” models M faces away from the carbene active site and in the other models it faces toward the active site as is shown in the condensed structures. ^c Calculated including diffuse functions for H atoms in the basis set (see Supporting Information). ^d Distance for both multiplicities considered $m_s=1/m_s=3$. ^e Koopmans’ theorem was used to estimate hardness for $m_s=1$. For $m_s=3$ the higher energy SOMO was considered as HOMO in the hardness calculation. ^f $m_s=1$ converged to a structure different than phenolates ($m_s=3$), so $\Delta E_{S/T}$ values are not comparable.



The large differences in the S/T gaps for model structure *zz_2_OM* reveal a rather striking remote effect, which is schematically illustrated in Figure 3. While searching for the ground state in *zz2_ONa* and *zz2_OK* models, the alkali ‘jump’ to the active site was invariably found as a consequence of the electron density redistribution. Both converged to a structure that is not a classical phenolate ($C-O-M^+$): there is a stronger carbon-metal interaction and no oxygen-metal interaction. A possible explanation is a temporal polarization of the alkali metal during the optimization with $m_s=1$, which finally leads to alkali transfer displacement in the direction of the active site. In the transition from structure 1 to 2 (Figure 3a), electron transfer to the semiquinone generates an essentially ionic bond with O and weakens the C-O bond. Such geometry represents well the Li model (see below), but not Na or K: due to their larger ionic radius, they can jump to the H-free carbon site and recover the semiquinone double bond (compare the C-O distance of 0.124 nm for *zz2_ONa*, or *zz2_OK*, with 0.123 nm for *zz2_O*), thus concentrating electron density on the active site (structure 3). (See Figure S3 for complementary results with Mg^{2+} where, as consequence of similar ionic size with lithium, the Mg atom neither ‘jump’ toward the carbon free site and keeps the phenolate functionalization.)

Convergence of *zz2_OLi* to a phenolate-type structure occurred for both multiplicities analyzed; but here the S/T gap (0.8 kcal/mol) is much smaller than in the contiguous-site case (25 kcal/mol), suggesting that Li helps to overcome the electron repulsion in the spin pairing (favoring the singlet ground state). To test this assumption, a model structure was considered in which the active site is even further away. The results are summarized in the table insert in Figure 3b. Clearly, the remote effect is lost and the carbene site reverts to its triplet ground state preference. It is important to note, however, that the S/T gap is affected by oxygen in the semiquinone structure (*zz3_O*) even at 0.74 nm (−1.3 kcal/mol *vs* 25 for *zz1_O* and 23 for *zz2_O*), corroborating the large effect that oxygen surface functionalities have on the electron density distribution at graphene edges ²³³.

The relatively constant value of the S/T gap in Table 1 when the hydroxyl H is oriented away from the active site (*OH_A*-model), as well as its sensitivity to this orientation, suggests that the presence of a phenolic group is a special case. When the optimization procedure is carried out with unrestricted

singlet multiplicity, the H of the OH-model ‘jumps’ to the active site and a semiquinone structure surrounded by H-saturated sites is obtained (see Table S1 and Figure S4 of Supporting Information). This intriguing effect requires a more detailed study (at a higher basis set level); but the relevant result here is that the covalent O-H bond ($W_i = 0.72$) and its orientation modify the nature and reactivity of the active site. This is corroborated by results for the zz2_OH_A and zz2_OH models whose ground state is a triplet ($\Delta E_{S/T} = -7.8$ and -6.2 kcal/mol, respectively). These results highlight the importance (and the complexity) of the quinone/hydroquinone conversion, which plays a central role in electrochemical and electrocatalytic processes on the surface of graphene-based materials ²³⁴.



6.3.1.3.3 Carbon Surface Decomposition

In order to better appreciate the remarkable versatility of graphene-alkali interaction, we first present the important details of oxygen transfer in the absence of alkali phenolates, represented by zz1 model (see Figures 4 and 7). Then the carbon edge surface decomposition is explored in the presence of alkali phenolates, as represented by the zz1_OM model (see Figures 5-7).

6.3.1.3.3.1 Uncatalyzed Decomposition

In Section 6.3.1.3.2 we showed how the semiquinone functional and phenolate groups affect the electron density distribution at the zigzag edge. In Figure 4 we summarize how these changes affect the stability of carbon active sites. In general agreement with the now abundant literature^{95, 101, 235-236}, O₂ chemisorption is observed to be barrierless (releasing 55 kcal/mol), initially resulting in the formation of a peroxide group (II). The energetics of this process are sensitive to the surface chemistry of the graphene edge. Thus, for example, Sendt and Haynes reported that the exothermicity of formation of an O-bridge between two adjacent free zigzag sites exceeds 100 kcal/mol²¹⁸. A similar result was obtained upon adsorption of O₂ on zigzag site surrounded by semiquinone groups: barrierless and peroxide group formation²¹⁶, showing a greater steric effect than that of H-saturated sites (See Figure S5), and therefore a lower energy release (32 kcal/mol). Zhu *et al.*⁹² also concluded that: “O₂ chemisorption becomes less stable on these isolated edge sites than on the bare carbon surface” on the basis of a relative exothermicities.

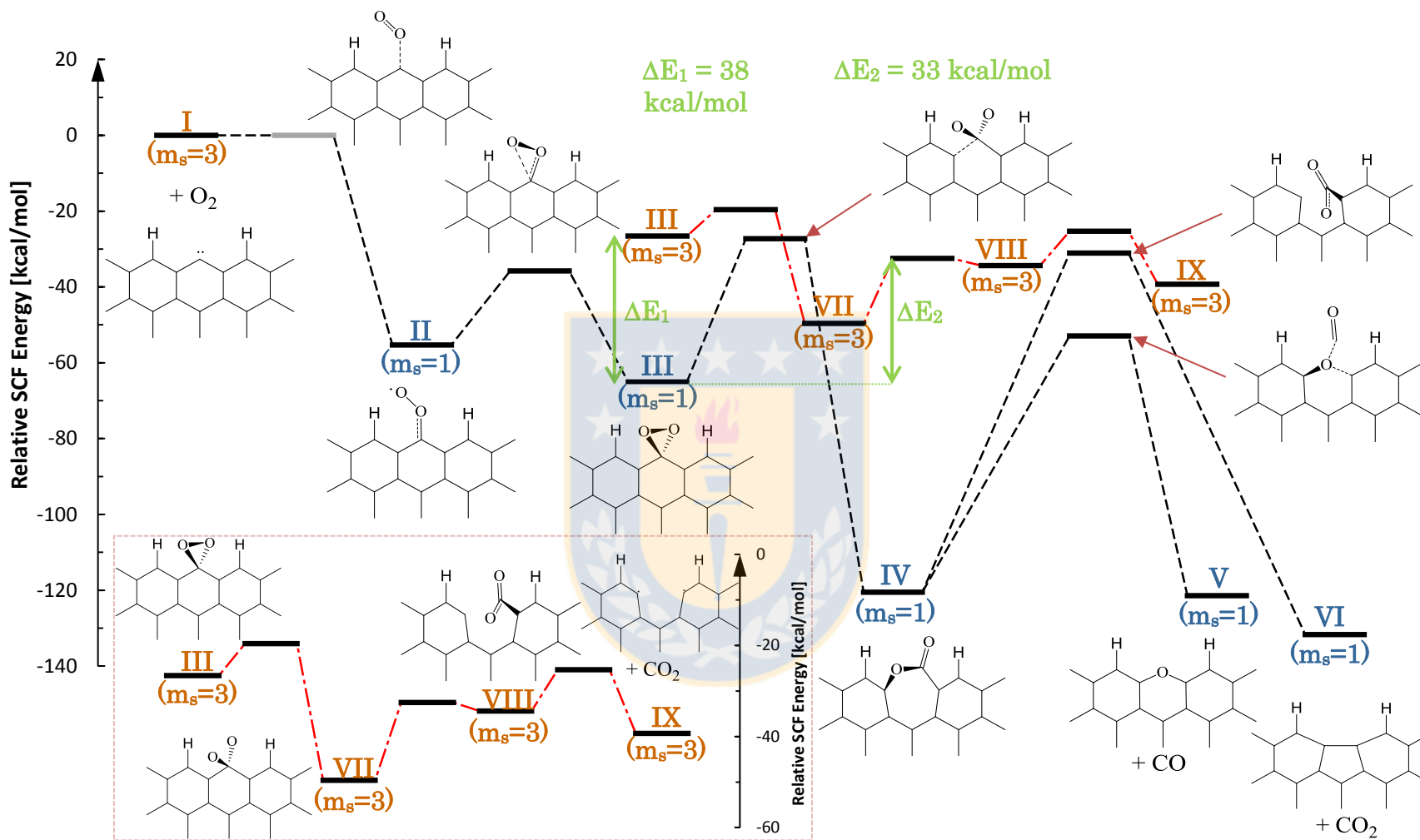


Figure 4: Reaction paths for O₂ + zz1 (or zz2) graphene model clusters. All transition states have $m_s=1$ except the one expanded in the inset, which shows the geometry of intermediates in the “spin- forbidden” mechanism.

Adsorbed O₂ can then rotate ($E_a = 20$ kcal/mol) on the same active site to form a singlet dioxyranyl group (III). Subsequently, the process can take three alternative paths: (i) III(triplet) \rightarrow VII \rightarrow VIII \rightarrow IX: singlet-triplet crossover, with a rate-determining barrier of 38 kcal/mol, results in the release of CO₂. The corresponding intermediates are shown in the inset: from the triplet dioxyranyl the O-O bond is cleaved with a barrier of 7 kcal/mol and CO₂ can directly evolve upon consecutive cleavage of the aromatic C-C bonds (17 and 9.1 kcal/mol). (ii) III(singlet) \rightarrow VII \rightarrow VIII \rightarrow IX: a minimal energy crossing points (MECP) was found between the dioxyranyl group (III, $m_s = 1$) and the intermediate VII ($m_s = 3$). (See references ²³⁷⁻²³⁸ for terminology and examples.) Considering that VII \rightarrow VIII activation energy is 17 kcal/mol (on the path to CO₂ release), the MECP energy barrier (33 kcal/mol) is seen to be slightly lower than in the previous path. (iii) III(singlet) \rightarrow IV \rightarrow V (or VI): a more stable intermediate is formed by oxygen insertion ²³⁹ to produce a seven-membered ring containing a lactone-type group (IV), with an activation energy of 38 kcal/mol; CO release requires overcoming an energy barrier of 68 kcal/mol (and leaving an ether group), whereas concerted CO₂ extrusion ($E_a = 89$ kcal/mol) is followed by nascent site deactivation (NSD) ¹⁵⁷. Barco *et al.* ¹¹² obtained similar results ($E_a = 80$ kcal/mol for CO₂ and $E_a = 67$ kcal/mol for CO) in a similar analysis of the same prototypical model (L2 in their paper): “The five-C ring closure can [indeed] be hampered by the stiffness of the surrounding condensed six-membered rings” ¹¹², and it has an impact on the PES depth (see Figure S6); this is an important issue to consider when searching for the minimal energy path (MEP). We thus confirm that the “spin-forbidden” path is the dominant mechanism that leads to CO₂ release; due to its lower energy barrier it is consistent with the vast literature on coal char and carbon gasification ^{110, 181, 240-245}. Indeed, “[t]he majority of the carbon dioxide is released at temperatures below 600°C”²⁴⁵, which means an activation barrier is not higher than ~ 45 kcal/mol (*cf.* Table 1 of Barco *et al.*¹¹²).

6.3.1.3.3.2 Alkali-catalyzed decomposition

When a phenolate group is incorporated (zz1_OM or zz2_OM model), the singlet state is favored and the hardness slightly increases (see Table 1).

This implies that O₂ chemisorption leading to the first intermediate (peroxide group) could be less favorable; indeed, based on frontier orbital analysis ²⁴⁶, the SOMO energy of O₂ (-6.2 eV) is further away from the HOMO energy of zz1_OLi (-8.4 eV) than from the SOMO- α_2 energy (-7.4 eV) of zz1, which implies a higher electron transfer resistance ²⁴⁷. (See frontier orbitals and relevant details in Figure S2.) This is not consistent, however, with the results summarized in Table 2. In general, the energy changes are similar for all model structures, in the presence or absence of the alkali metal. (The exceptions are zz2_ONa and zz2_OK whose mechanisms were discussed in Section 3.2.) The higher hardness values are consistent with a different oxidation mechanism in the presence of alkali metals, as shown in Figure 5. (The corresponding mechanism discussed in Section 3.3.1 is included as a baseline for comparison.)

Table 2: Thermodynamic of O₂ chemisorption and peroxide group formation at 298 K.

Model	ΔH [kcal/mol]		ΔG [kcal/mol]	
	$m_s = 1$	$m_s = 3$	$m_s = 1$	$m_s = 3$
zz1	-52	-40	-40	-29
zz1_OLi	-52	-28	-41	-17
zz1_ONa	-50	-23	-38	-13
zz1_OK	-53	-25	-42	-14
zz2	-51	-40	-39	-29
zz2_OLi	-54	-43	-42	-33
zz2_ONa	-64	-28	-51	-17
zz2_OK	-57	-36	-45	-24

The initial surface complex (M_I-b) is a consequence of partial electron transfer to O₂, reflected by the O-O bond length increasing from 0.121 to 0.127 nm for Li (0.126 for Na and 0.126 for K); the endothermicity of this step reflects the necessary energy to accommodate two electrons inside the O₂ antibonding orbitals ²⁴⁸. Upon overcoming this first barrier (20 kcal/mol for Li, 23 for Na and 3.6 for K) the formation of the peroxide group (M_II) is straightforward. The higher electron density, supplied by alkali presence, facilitates the O-O bond scission process (M_II \rightarrow M_III \rightarrow IV). In fact, only 18 kcal/mol is required for O-O bond cleavage and oxygen insertion mechanism (seven-membered ring formation), comparable to the II \rightarrow III barrier in the absence of alkali. From the structure containing a lactone-type

group (M_IV), the decomposition mechanism is analogous to that shown in Figure 4. Interestingly, however, here CO₂ is the dominant product with a lower activation energy: 65 kcal/mol for Li, 64 for Na and 63 for K, in comparison with 80 kcal/mol in alkali metal absence. For CO release, the barrier is higher: 99 kcal/mol for Li and 84 for K, compared to 67 kcal/mol in alkali absence. The transition state for Na was not found; this intriguing result suggests the importance of obtaining CO/CO₂ ratios in experimental studies of alkali-catalyzed carbon decomposition. Another important difference with respect to the oxidation mechanism shown in Figure 4 is the existence of a quasi-transition state ²⁴⁹ (M_q_III-IV), which leads to intermediate M_IV. Its detailed analysis reveals a straightforward “spin-forbidden” path, as summarized in Figure 6 for Li; its structural similarity with the M_III → M_VII transition state ($m_s = 3$) is presented in greater detail in Figure S7. The reaction proceeds through this crossing-point path and releases CO₂ after overcoming a barrier of 20 kcal/mol for its extrusion (M_VIII → M_X → M_XI). An alternative path is the direct CO₂ release, without simultaneous NSD (M_VIII → M_IX), with a slightly higher barrier (29 kcal/mol). This confirms that the “spin-forbidden” path is a dominant mechanism in the presence and absence of alkali metals; these have a catalytic effect in practically all the steps revealed in Figure 5, specially easing the oxygen insertion in the carbon edge during the seven-membered ring formation. (Compare M_II → M_III → M_IV path with II → III → IV in Figure 5.) Indeed, based on the CO₂ and CO desorption mechanism presented in Figure 5, the order of catalytic activity of alkali metals is K > Na > Li, consistent with their ionization potential and in accordance with earlier experimental studies ²⁵⁰⁻²⁵¹. It is also important to note the reverse order in the O-O bond cleavage step (M_III → M_IV) where – after overcoming a barrier of 7.2 kcal/mol for Li, 8.1 for Na or 9.6 for K – the dioxyranyl group (M_III) is decomposed and accompanied by simultaneous oxygen insertion (M_IV).

A noteworthy alternative mechanism for O₂ chemisorption was also found, and it is summarized in Figure 7. In the absence of an alkali metal (represented by zz1 model structure), it begins with the displacement of adjacent H by the peroxide group toward the basal plane ($E_a = 17$ kcal/mol), obtaining an O-bridge between the two zigzag sites (XII). From this O-bridge intermediate two equally pondered alternative paths exist: (i) XII → XIII →

IV is another way to obtain the seven-membered ring with a lactone group (IV), through O-O bond cleavage and simultaneous epoxy group (XIII) formation⁹⁵, with a 12 kcal/mol barrier. The subsequent O-insertion (compare with III → IV in Figure 4) has a higher barrier (47 kcal/mol) and represents the rate-determinant step on this path. (ii) XII → XIV → XV overcomes a barrier of 12 kcal/mol to form a more stable intermediate (XIV, 19 kcal/mol less than XIII), which is achieved by the formation of two adjacent semiquinones and concomitant H-transfer to the intervening basal plane site. Intermediate XIV shares the high stability of the lactone group (IV), and from here an even more stable intermediate is formed upon H migration back to the edge ($E_a = 51$ kcal/mol), resulting in the



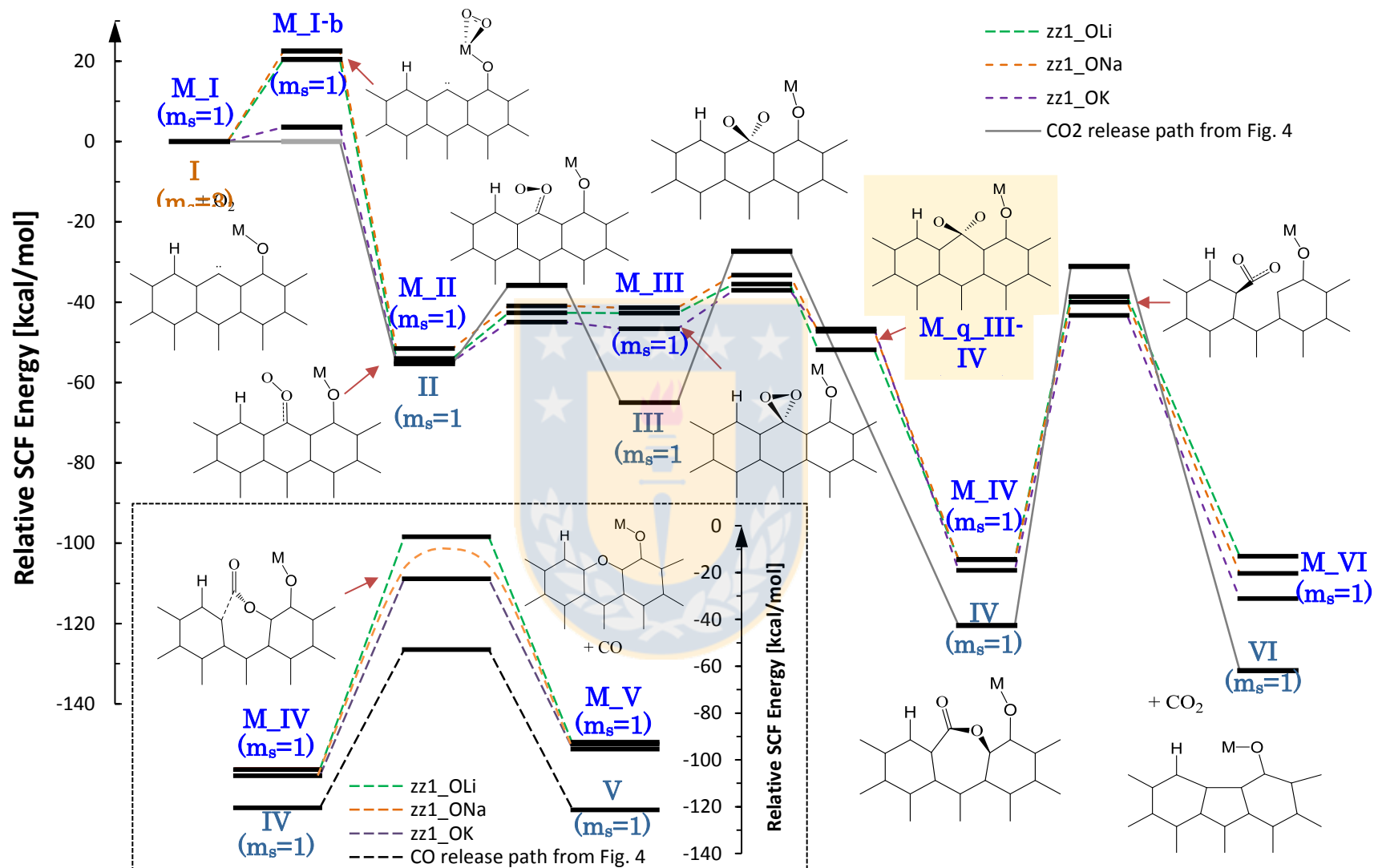


Figure 5: CO₂ release path without the “spin-forbidden” mechanism. The dashed black path is identical to that shown in Figure 4; the other three MEPs show the effect of alkali metal (M = Li, Na or K). Inset shows the CO release path starting from intermediate IV ($m_s=1$).

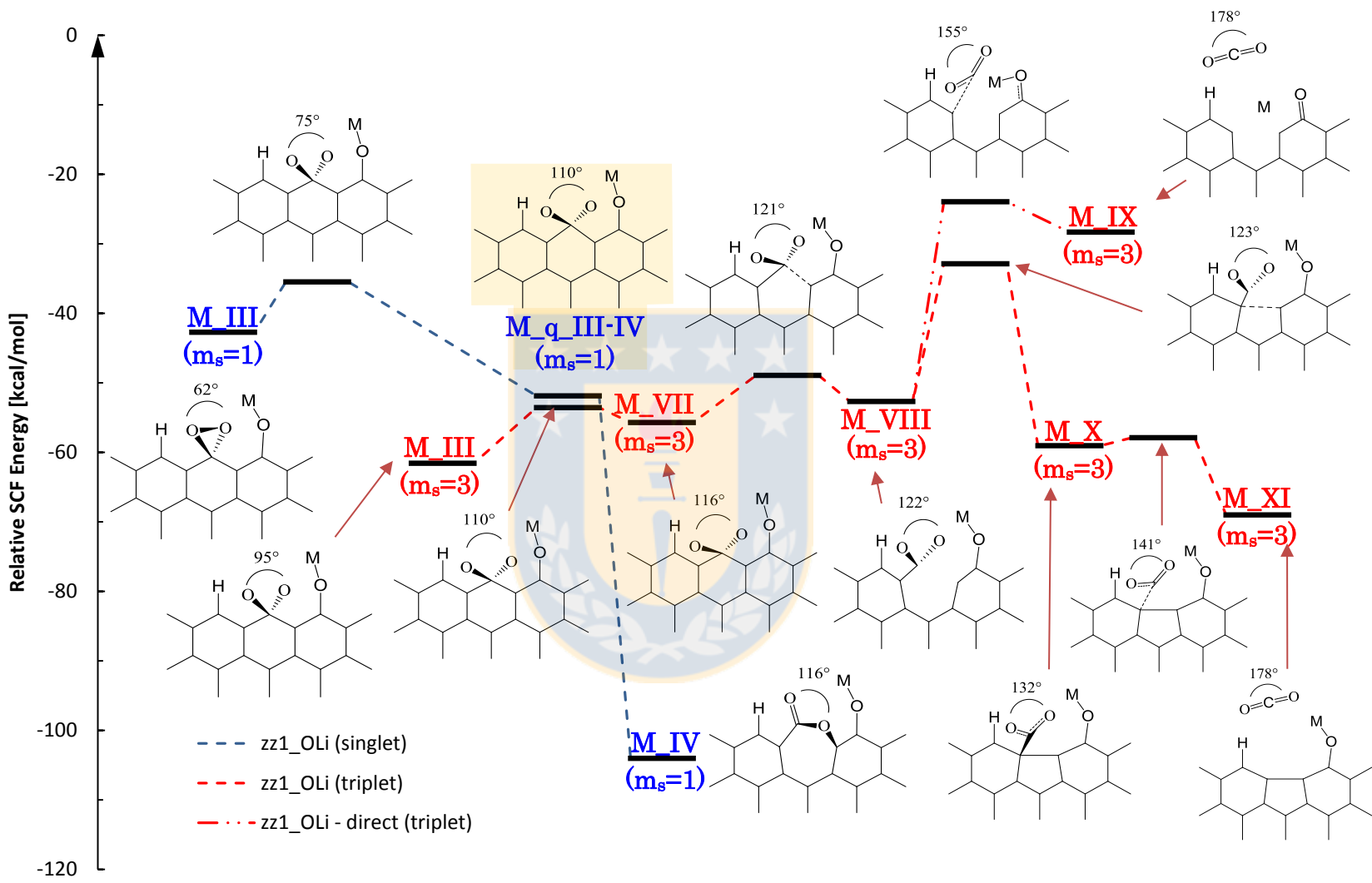
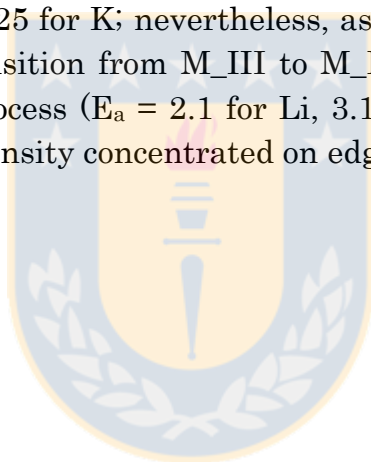


Figure 6: Geometric and electronic changes at the crossing point between the singlet and triplet potential surface in the CO₂ evolution reaction. The graph keeps the same energy scale presented in Figure 5 as well the M_III(singlet) → M_IV path.

the formation of a hydroxide group adjacent to a semiquinone (enol-keto), where the hydroxyl H allows extra stabilization assisting the intramolecular π -electron delocalization through the reversible transformation from enol-keto to keto-enol ¹⁰⁶. Such dissociative adsorption of O₂, together with the dioxirane single-site alternative (III in Figure 4), provides an explanation for those experimental results that reveal a linear (rather than quadratic) dependence of adsorption rate on the concentration of active site ^{244, 252}.

In Figure 7 we also show the PES when an alkali phenolate is incorporated, following the M_II \rightarrow M_XII \rightarrow M_XIV path, analogous to the previously discussed mechanism for the zz1 model structure. There is a consistent rise in energy barrier for the first step in the O-bridge formation, to 34 kcal/mol for Li, 29 for Na and 25 for K; nevertheless, as mentioned before (during the discussion about transition from M_III to M_IV), the alkalis facilitates the O-O bond scission process ($E_a = 2.1$ for Li, 3.1 for Na and 3.5 for K) due to the higher electron density concentrated on edge by them.



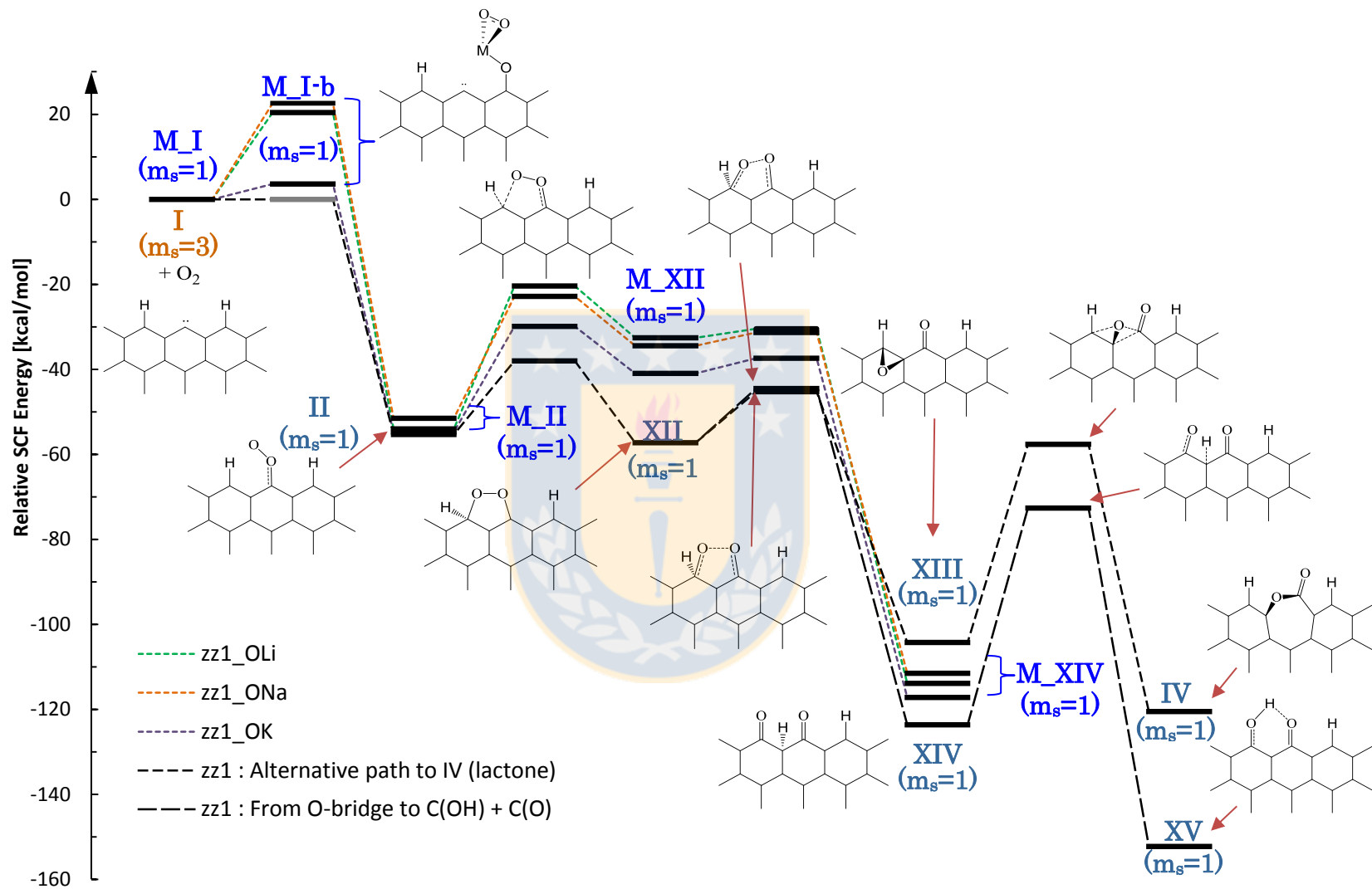


Figure 7: Oxygen bridge formation mechanism: alternative path to O-O bond cleavage resulting in increasing O-coverage at graphene edge. The dashed black path shows this mechanism with two possible fates (see text). The other three MEPs show the effect of alkali metal (M).

6.3.1.4 Conclusions

This mechanistic study of graphene-alkali interactions has allowed us to elucidate some of the key problems in the use of Li-air batteries. As expected, based on experimental evidence in alkali-catalyzed carbon gasification, alkali phenolates have a significant impact on electron density redistribution during the O-transfer processes on the graphene surface. The zigzag graphene edge activation with alkali hydroxide, through H abstraction and simultaneous alkali phenolate formation, is a straightforward first step (with a barrier < 20 kcal/mol). Although the alkali phenolates inhibit O₂ chemisorption (lower-energy orbitals, singlet ground state and/or steric effects), they catalyze the subsequent steps; in particular, there is a decrease in the O-O bond cleavage barrier, which in turn facilitates either O-insertion at the zigzag edge (graphene ‘unzipping’) or O-migration to an adjacent (saturated) carbon site. In agreement with abundant experimental results, the alkalis increase the oxygen surface coverage, which eventually leads to carbon decomposition. For an isolated active site the selectivity is toward CO₂ desorption, which occurs through the “spin-forbidden” path; indeed, this is the dominant mechanism either in the absence or presence of alkali metals. Sodium and potassium have a higher ionic size than lithium, and are more mobile on the graphene surface, especially in the presence of free carbon sites that have a higher electron density. Nevertheless, the carbon oxidation mechanisms are quite similar, except for the initial O₂-alkali contact, where K does not block the O₂ access while Li and Na do.

6.3.2 Efecto del litio atómico en la estabilidad

6.3.2.1 Efecto sobre semiquinona (C=O)

El grupo funcional semiquinona es considerado un compuesto estable, ya que se necesitan del orden de los 1000 K para descomponerlo en $\text{CO}_{(g)}$ ^{112, 240}. Esto se corresponde con los resultados que se muestran en la Figura 24, donde la liberación de CO ocurre al sobrepasar una barrera de 125 kcal/mol con la simultánea desactivación del sitio naciente¹⁵⁷. Además, la desorción es energéticamente desfavorecida, con los productos 43 kcal/mol sobre la energía del modelo con la semiquinona intacta.

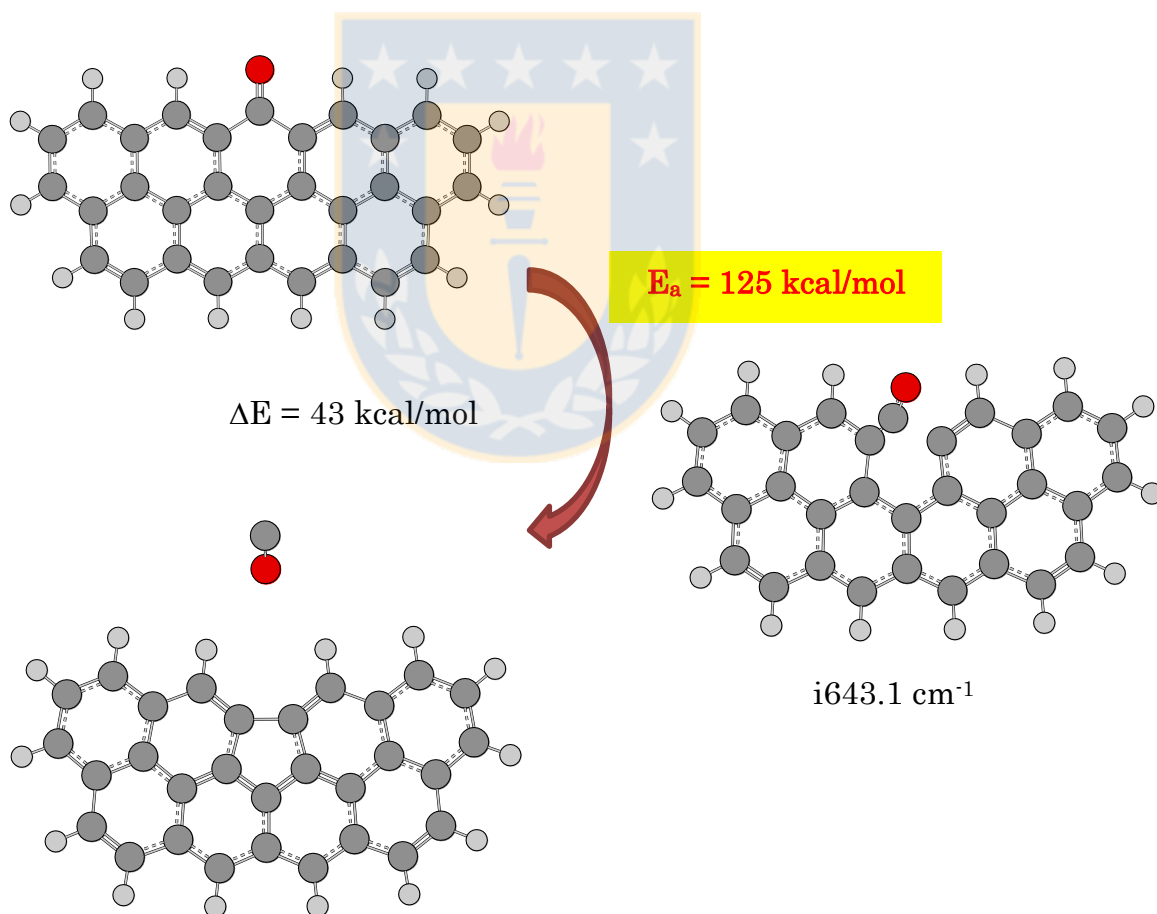


Figura 24: Desorción de CO desde semiquinona en modelo de 9 anillos bencénicos.

En la descarga de la batería, si el litio iónico llegara desde la interfase del electrolito con el cátodo de carbono, se formaría un fenolato de litio al interactuar con una semiquinona. Como muestra la Figura 25, su presencia no cataliza la descomposición de borde de grafeno; presenta prácticamente la misma energía de activación para la extrusión de CO (124 kcal/mol vs 125 kcal/mol en ausencia de Li) y termodinámicamente es incluso más desfavorable, con un aumento del gap energético entre reactivo y productos de 21 kcal/mol. Estos resultados están de acuerdo con resultados experimentales que dicen que el fenolato es un compuesto estable incluso sobre los 1000 K ^{196, 253}.

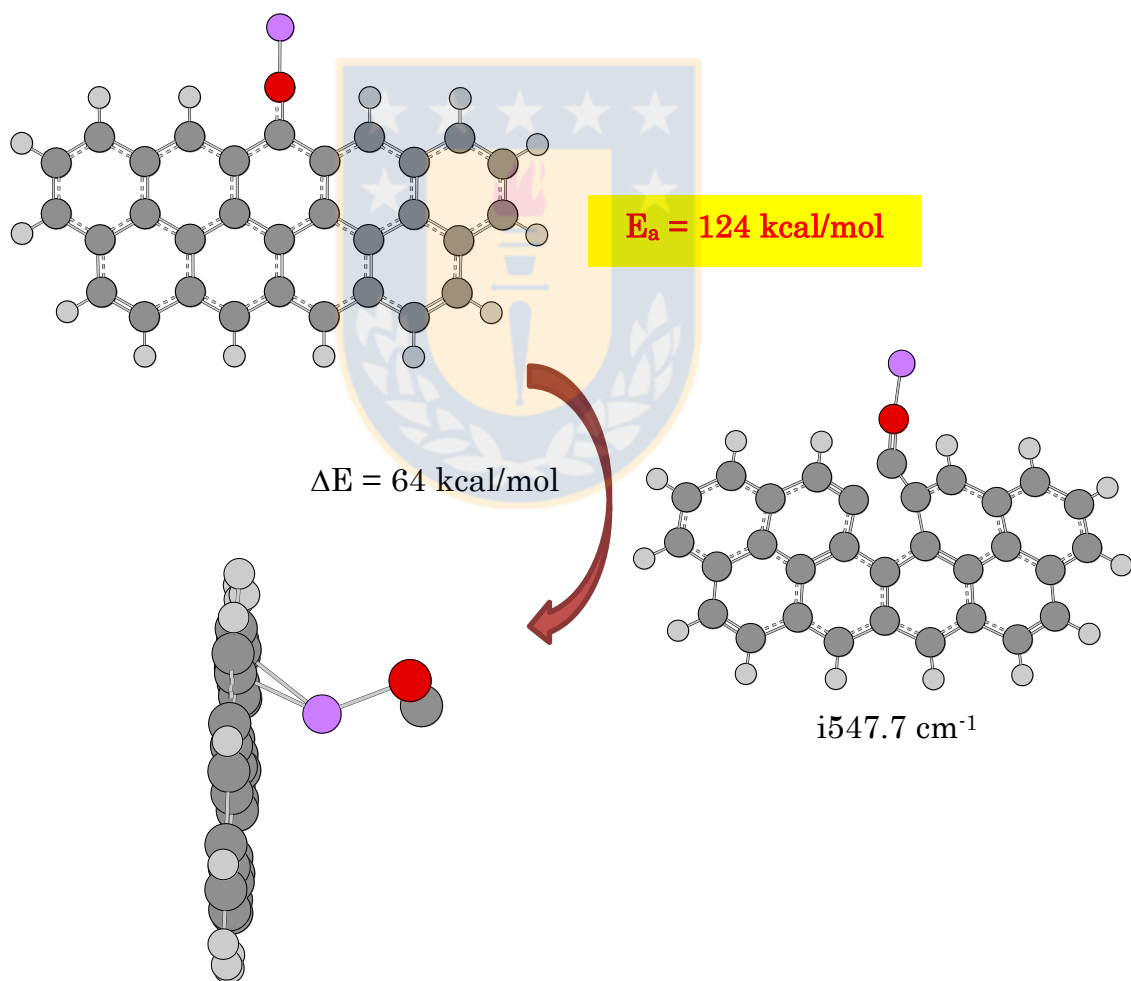


Figura 25: Desorción de CO desde semiquinona en modelo de 9 anillos bencénicos en presencia de litio atómico.

6.3.2.2 Efecto sobre grupo hidróxido

Previamente se analizó la interconversión de quinona e hidroquinona (Sección 6.1.1), proceso necesario para posteriormente liberar $\text{CO}_{(g)}$. A continuación se muestra el efecto catalítico que tiene la presencia de litio atómico en la movilidad del hidrógeno del hidróxido (Figura 26).

Considerando la presencia de dos litios atómicos, uno proveniente de la interfase con el electrolito y el otro proveniente desde el plano basal de la lámina de grafeno, se analiza la transferencia de hidrógeno hacia el carbono adyacente del hidróxido. El efecto catalítico es notable, se reduce en la energía de activación en al menos 3.5 veces el valor en ausencia del metal alcalino (revisar Figure 3 en Sección 6.1.1) y favorece la formación del producto, que corresponde a un fenolato de litio más un litio atómico en el plano basal.

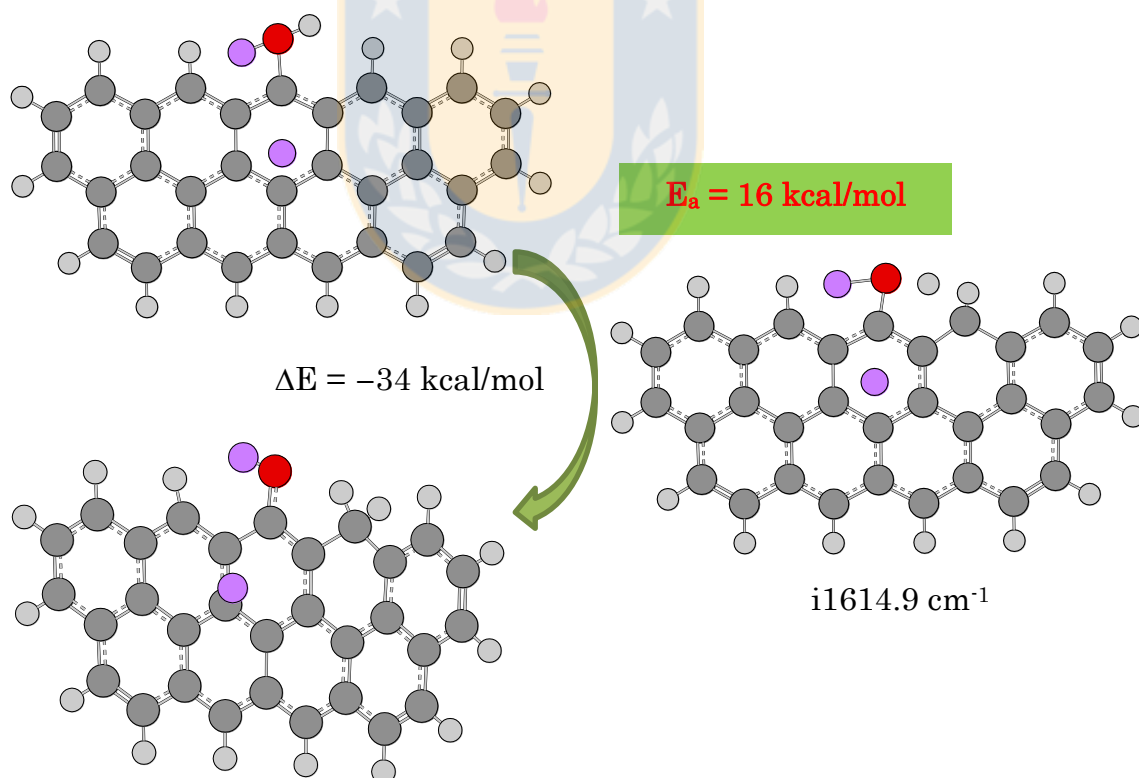


Figura 26: Efecto de la presencia de dos litios atómicos en la transferencia de hidrógeno en el proceso de interconversión quinona/hidroquinona. Notar que un litio proviene de la interfase con el electrolito y el otro proviene del plano basal de la lámina de grafeno.

También se consideró el posible efecto que podría tener la proveniencia del litio atómico. Si ambos átomos proceden desde la interfase con el electrolito se formará el compuesto que se muestra en la parte superior de la Figura 27. Este intermediario es 3.9 kcal/mol menos estable que su análogo en la Figura 26 y la transferencia de H hacia el carbono adyacente ocurre con la misma barrera energética, pero el producto de la reacción es 3.4 kcal/mol más estable que el producto de la Figura 26. Esto último puede indicar que la presencia de grupos oxigenados puede favorecer la difusión de los átomos del litio hacia el borde del grafeno como han sugerido otros estudios^{188, 254}.

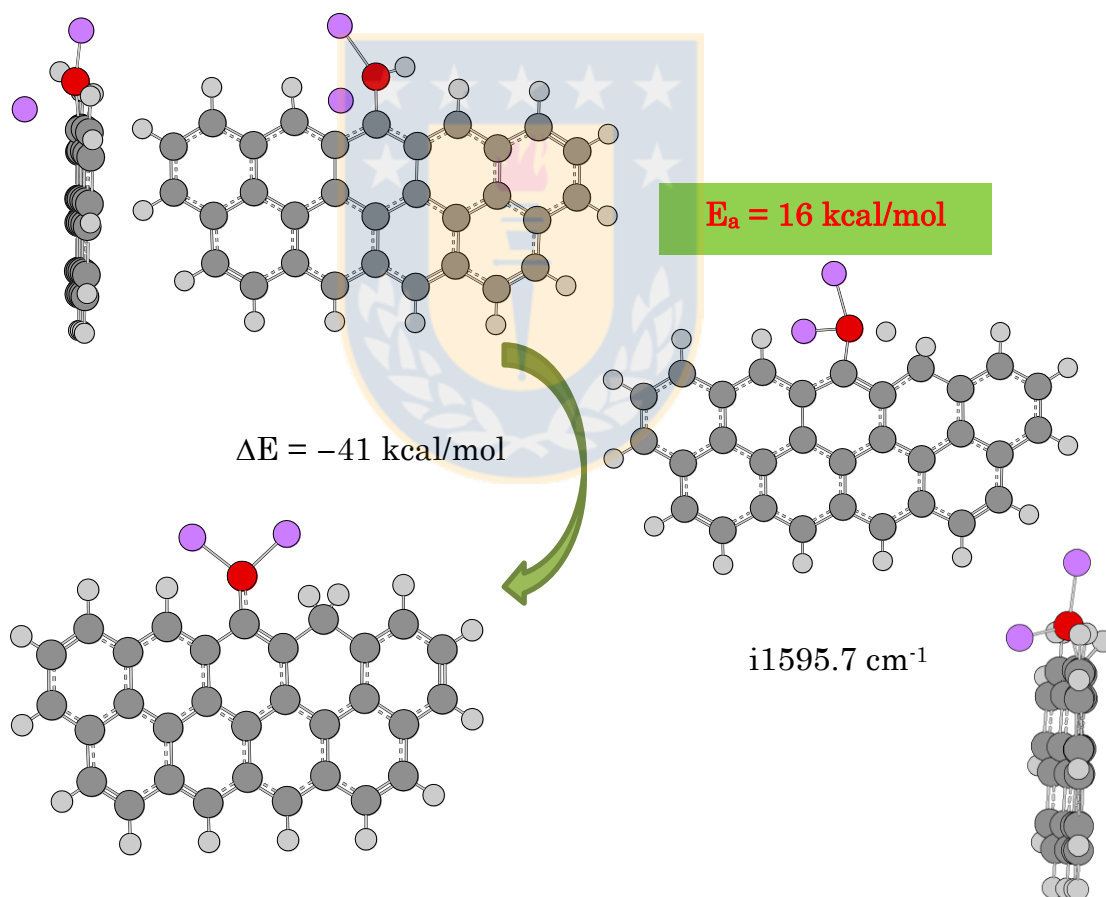


Figura 27: Efecto de la presencia de dos litios atómicos en la transferencia de hidrógeno en el proceso de interconversión quinona/hidroquinona. Notar que un litio proviene de la interfase con el electrolito y el otro proviene del plano basal de la lámina de grafeno.

6.3.2.3 Efecto sobre grupo lactona

En la Sección 6.3.1.3.3.1 se estudió el mecanismo de reacción de un sitio activo zigzag con O_2 y se determinó que el intermediario tipo lactona (IV, $m_s=1$) es muy estable energéticamente. Desde este intermediario es posible liberar principalmente CO ya que se necesita superar una barrera energética de 68 kcal/mol v/s las 89 kcal/mol que se necesitan para liberar CO_2 . La Figura 28 muestra un que la presencia del litio atómico proveniente de la interfase electrolito-cátodo genera un efecto catalítico en la liberación de CO, disminuyendo la energía de activación en 25 kcal/mol. Sin embargo, el proceso se vuelve endotérmico; probablemente se deba a que el éter cíclico formado en el producto de esta reacción no es capaz de mantener una interacción con el litio, tal como se mostró en la Figura 22-c, donde el modelo no mostró afinidad electrónica desestabilizándose con el exceso de carga negativa.

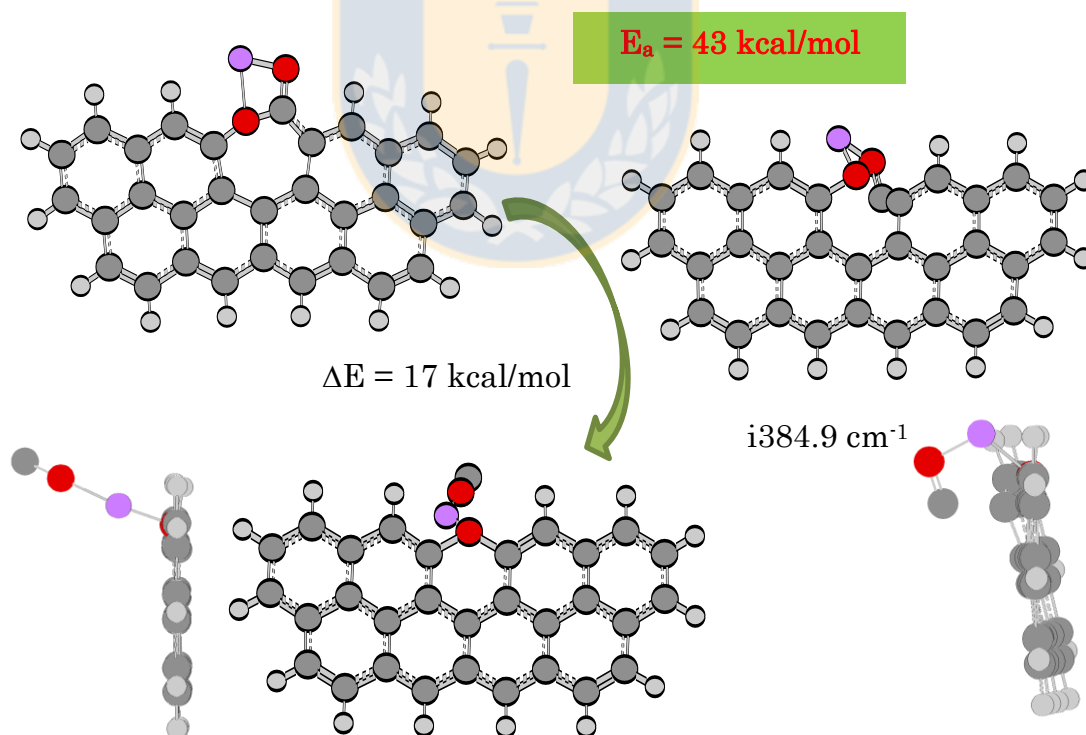


Figura 28: Efecto de la presencia de Li en la descomposición del grupo funcional tipo lactona.

6.3.2.4 Efecto sobre grupo peróxido

Otro efecto que fue demostrado en la Sección 6.3.1 es que el metal alcalino facilita el rompimiento del enlace O-O del O_2 cuando este ha sido quimisorbido en el borde de un modelo grafénico. En esta subsección se muestran los resultados del estudio de este efecto en relación a la estabilidad del grupo peróxido, intermediario de la quimisorción del oxígeno (ver Figura 19 - g), mediante la incorporación de litio atómico proveniente desde la interfase electrolito-cátodo o desde el plano basal de la lámina de grafeno.

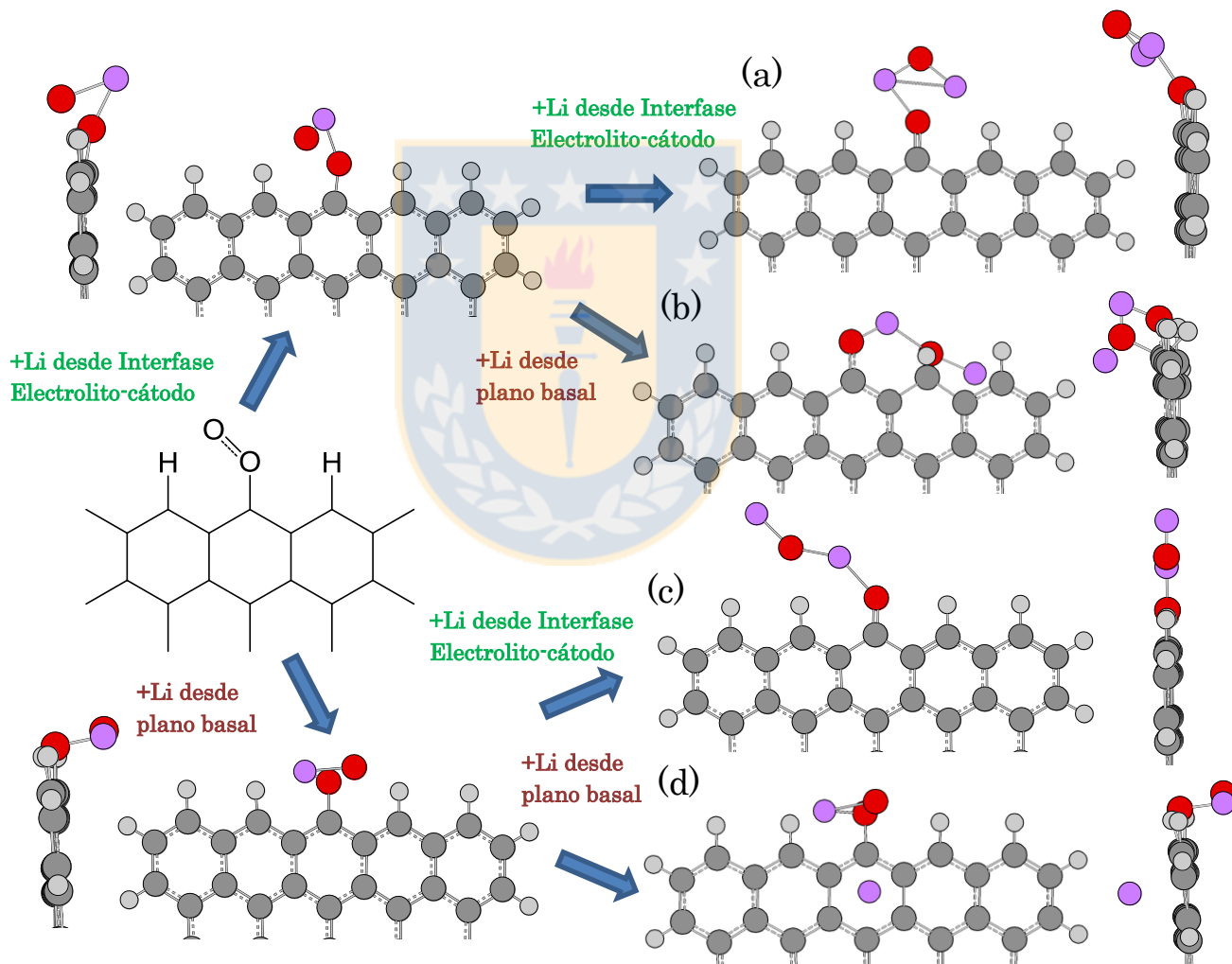


Figura 29: Análisis del efecto que genera la adición de Li atómico en el cátodo de carbono proveniente de la interfase con el electrolito o desde el plano basal de la lámina de grafeno. El modelo utilizado tiene 9 anillos bencénicos; en la figura se muestran los 5 anillos superiores del modelo optimizado y se adjunta la vista lateral de cada uno.

La principal conclusión que se puede extraer de la Figura 29 es que, cuando el O_2 ha sido quimisorbido en un sitio activo del borde de carbono y a su vez aumenta la concentración de Li en los alrededores, entonces es muy difícil que experimentalmente se observe oxígeno en la forma del intermediario peróxido o como el dioxirano (II y III en Figure 4 de sección 6.3.1, respectivamente).

Zhu *et al.*⁹² mostraron que el O_2 puede disociarse más fácilmente que el CO_2 , ya que el oxígeno es electrofílico y cuenta 2 electrones desapareados en sus orbitales antienlazantes, lo que provoca una fácil reacción de reducción al quimisorberse en el carbono. Por lo tanto, aumentar la concentración de Li en los alrededores del oxígeno quimisorbido implica un aumento de densidad electrónica que finalmente provoca la disociación del enlace O-O.

De los cuatro isómeros finales mostrados en la Figura 29 (a, b, c y d) la estructura (a) es la más estable energéticamente, seguido de la molécula (d), (b) y (c) con 27, 44 y 107 kcal/mol más, respectivamente.

6.3.3 Efecto del Li_2O_2 y del Li_2CO_3 en la estabilidad

6.3.3.1 Efecto en modelo completamente saturado

Para el peróxido de litio (Li_2O_2) y el carbonato de litio (Li_2CO_3) se analizó el efecto que podrían provocar en la activación del borde grafeno, debido a que experimentalmente se ha demostrado que el Li_2O_2 es un fuerte nucleófilo¹⁸⁹ y podría atacar los sitios saturados y por otro lado, el Li_2CO_3 es capaz de formar una monocapa en la interfase del electrolito con el cátodo¹⁵, lo que incrementa el potencial de carga sobre 4V, lo que eventualmente podría provocar la activación del carbono.

En la Figura 30 se muestran dos estructuras optimizadas. En el lado izquierdo el Li_2O_2 proviene desde la interfase electrolito-cátodo, mientras que en la estructura de la derecha el peróxido proviene desde el plano basal de la capa de grafeno. En la primera estructura el Li_2O_2 se fisisorbió, no estableciendo enlaces iónicos ni covalentes con el modelo saturado de grafeno (índice de Wiberg no superior a 0.009 para el Li más cercano del plano basal). Por otro lado, el peróxido de litio puede interactuar con los orbitales π

del plano basal y generar enlaces covalentes (índice de Wiberg de 0.949). La quimisorción provoca la reducción del oxígeno y, como se observa en la estructura de la derecha, el enlace O-O se rompe.

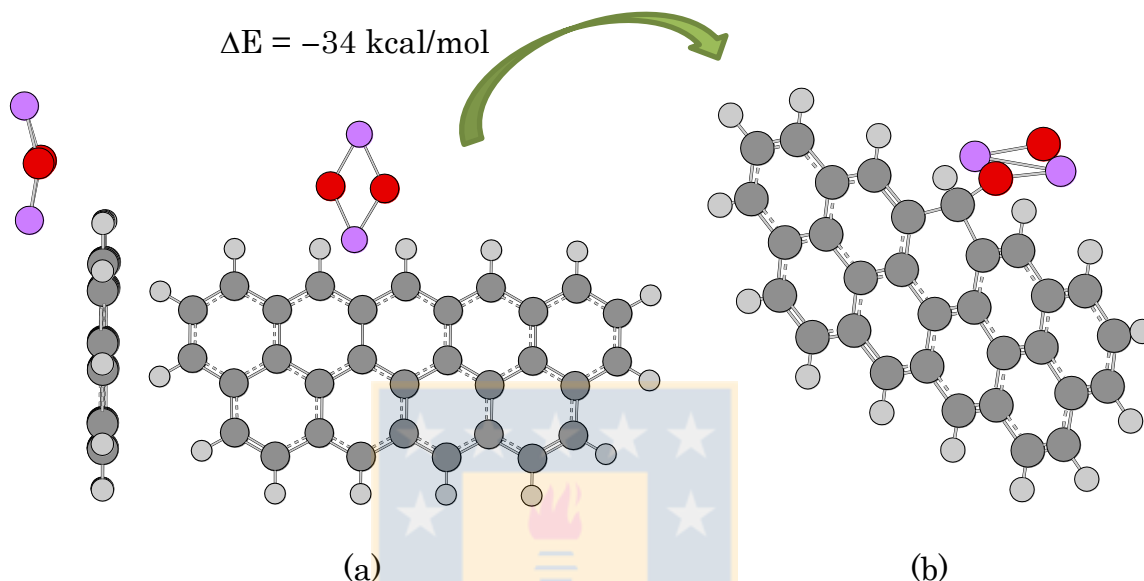


Figura 30: Reducción de Li_2O_2 en un modelo completamente saturado.

Al comparar la energía de las estructuras de la Figura 30 se encontró que la adsorción de Li_2O_2 está favorecida en 34 kcal/mol. Además, se debe hacer notar la interesante similitud entre la estructura (b) y la estructura (a) de la Figura 29, la más estable energéticamente.

En la Figura 31 se resumen el mecanismo de activación del material carbonoso que el carbonato de litio es capaz generar mediante la abstracción de un hidrógeno del borde zigzag. Se necesita sobrepasar una barrera energética de 47 kcal/mol, aunque el proceso no es favorable termodinámicamente⁷, el producto de esta reacción podría estar relacionada

⁷ Durante la discusión se habla de propiedades termodinámicas sin haber calculado precisamente la energía libre de Gibbs o la entalpía de las reacciones, esto se debe a que en el estudio de la memoria de título: 255. Salgado-Casanova, A. J. A. Análisis computacional de la descomposición oxidativa de materiales carbonosos en presencia y ausencia de metales alcalinos Universidad de Concepción, Concepción, 2015., donde se mostró, en la sección 5.3, que la temperatura no genera un cambio en las tendencias concluidas a través del simple análisis energético. Al parecer para estos sistemas moleculares existe un efecto compensativo entre entalpía y entropía, lo que provoca

con la monocapa propuesta por McCloskey *et al.*¹⁵. De hecho, la estructura formada mantiene la geometría que tiene el carbonato de litio en su forma cristalina como muestra la Figura 32.

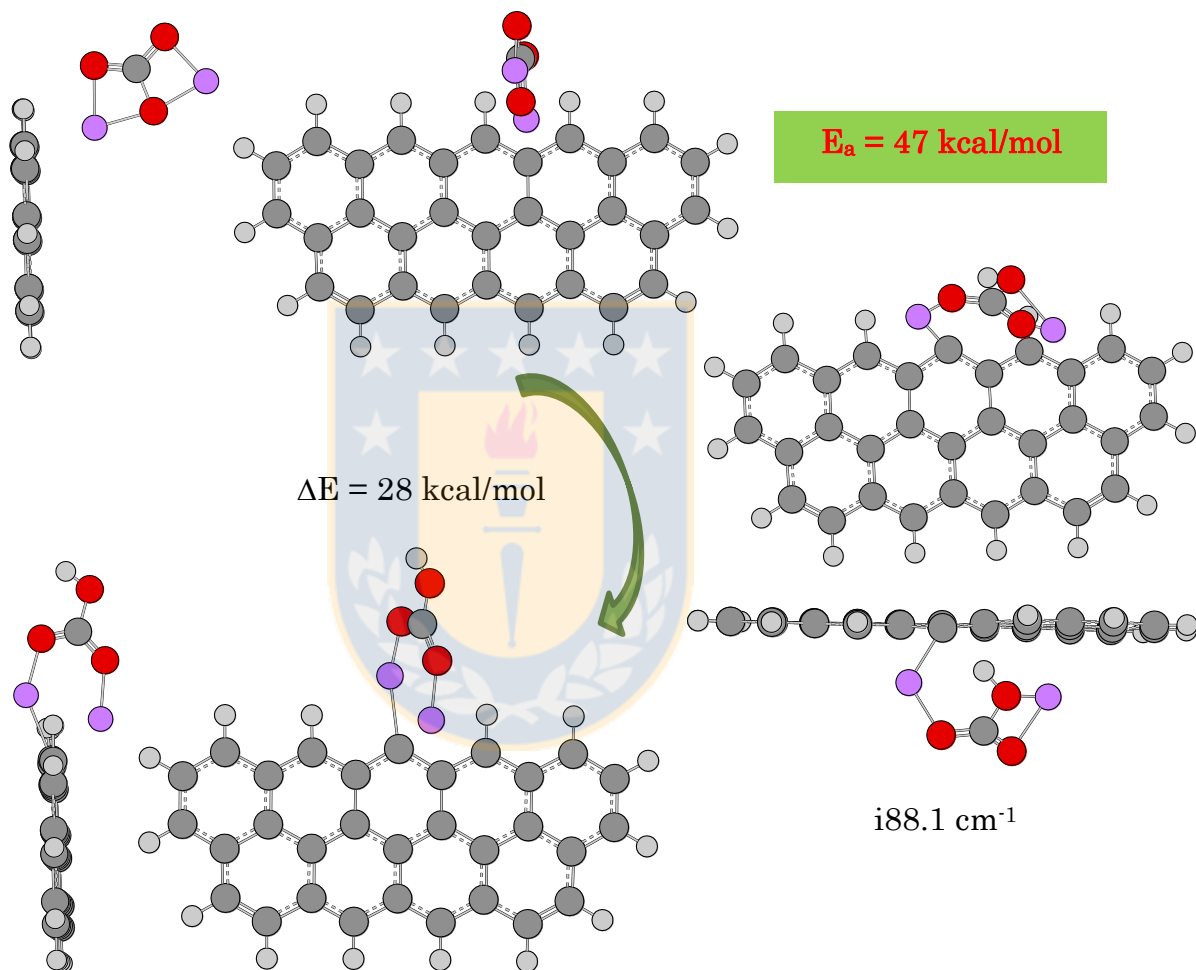


Figura 31: Activación del borde saturado de grafeno por la presencia del carbonato de litio.

finalmente que la energía libre de Gibbs de reactivos y productos cambie a la misma tasa con la temperatura (*cf.* Figura 46 de 255. *Ibid.*).

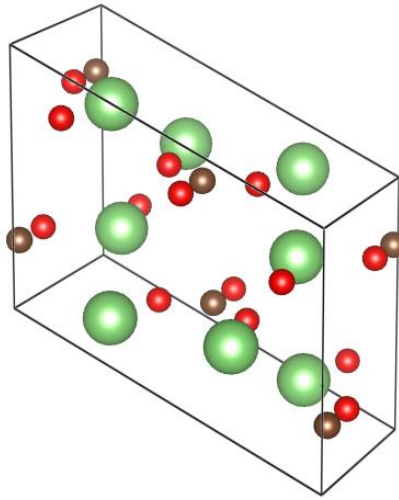


Figura 32: Estructura cristalina del Li_2CO_3 . Extraída desde COD(Crystallographic Open Database) ²⁵⁶.



7 CONCLUSIONES

En base a la gran cantidad de estudios relacionados al efecto catalítico de los metales alcalinos en la gasificación (descomposición) de carbono, se realizó la analogía con las baterías de Li-O₂ y se estudió, mediante cálculos de primeros principios, el efecto de los productos de la descarga de la batería en la descomposición del cátodo de carbono durante los ciclos de carga y descarga. De este estudio se llegó a las siguientes conclusiones:

- Los grupos funcionales presentes en la superficie carbonosa en general son estables cuando son sometidos a cargas eléctricas, salvo algunas excepciones, como el grupo hidróxido que se transforma en una semiquinona al transferir su hidrógeno al carbono adyacente, incluso cuando éste está saturado.
- El proceso de interconversión de quinona/hidroquinona se ve favorecido en la presencia de heteroátomos como O, N y B en los bordes del grafeno, debido a la localización de la carga electrónica en los carbonos adyacentes a estos. El mayor efecto lo provoca el N, disminuyendo la energía de activación en más de 60 kcal/mol.
- Se confirmó que el LiOH, así como otros hidróxidos alcalinos, activan la superficie de carbono ($E_a = \sim 30$ kcal/mol) como se ha demostrado experimentalmente. Sin embargo, la existencia de semiquinonas en la superficie guían y catalizan ($E_a = \sim 20$ kcal/mol) la reacción y, como consecuencia, se activa el carbono adyacente a esta y se forma un fenolato de litio (Ph-O⁻ Li⁺).
- Los modelos seleccionados para representar materiales carbonosos en presencia de metales alcalinos presentan multiplicidad singlete, lo que incrementa su dureza química y disminuye su regioselectividad. Esto dificulta en un principio la adsorción de O₂, manifestado en la presencia de una etapa extra en el mecanismo de reacción. Aunque todos los modelos liberaron alrededor de 52 kcal/mol en la formación del peróxido adsorbido.
- Se comprobó que el mecanismo de reacción para liberación de CO₂ ocurre principalmente a través del intercambio de spin entre singlete y triplete, conocido “spin-forbidden mechanism”, tanto en la ausencia como presencia de fenolato de litio.

- El fenolato de litio muestra un efecto catalítico en la liberación de dióxido de carbono, lo cual genera un efecto negativo para los ciclos de carga/descarga de la batería de Li-O_2 , debido a que su presencia facilita la formación de carbonato de litio, consumiendo el Li y disminuyendo el rendimiento de la batería.
- Se demostró que la presencia de grupos litiados favorece el rompimiento del enlace O-O del O_2 , esto no es beneficioso para las baterías de Li-O_2 , ya que lo que se busca es reducir el oxígeno y formar el peróxido de litio (Li_2O_2).

Como conclusión general se puede decir que la presencia de los productos de la descarga de la batería de Li-O_2 facilitan la activación y posterior descomposición del cátodo de carbono durante los ciclos de carga y descarga. Lo cuál no parece novedoso, sin embargo, se debe tener en cuenta que el efecto catalítico observado en la gasificación de carbono ocurre cuando este es sometido a altas temperaturas, del orden de los 600 K, a diferencia de lo que ocurre en el cátodo de la batería donde no deberían superarse los 300 K. Por lo tanto, la sobrecarga eléctrica en el cátodo de carbono genera un efecto similar al aumento de la temperatura en la gasificación de carbono. Además, con estos resultados se pone en evidencia que para establecer un prototipo funcional de la batería de Li-O_2 , es totalmente necesario la incorporación de otras sustancias o catalizadores que inhiban la descomposición del cátodo de carbono. O buscar un cátodo formado a partir de otro material que no sea carbono.

8 BIBLIOGRAFÍA

1. Consumo por Sector.
<http://www.aprendeconenergia.cl/index.php/energia-en-chile/chile-en-cifras/consumo-por-sector>.
2. Primary Energy Consumption by Source and Sector. Administration, U. S. E. I., Ed. 2012.
3. ZEV Alliance. <http://www.zevalliance.org/> (accessed 06-01-2016).
4. Netherlands On Verge Of Banning New Gasoline Cars By 2025.
<https://cleantechnica.com/2016/08/16/netherlands-verge-banning-new-gasoline-cars-2025/> (accessed 17-06-17).
5. Deng, D., Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* **2015**, *3* (5), 385-418.
6. Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M., Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage. *Nat. Mater.* **2012**, *11* (1), 19-29.
7. Oh, S. H.; Black, R.; Pomerantseva, E.; Lee, J. H.; Nazar, L. F., Synthesis of a Metallic Mesoporous Pyrochlore as a Catalyst for Lithium-O₂ Batteries. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (12), 1004-1010.
8. Shao, Y.; Park, S.; Xiao, J.; Zhang, J.-G.; Wang, Y.; Liu, J., Electrocatalysts for Nonaqueous Lithium–Air Batteries: Status, Challenges, and Perspective. *ACS Catal.* **2012**, *2* (5), 844-857.
9. Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A., Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20127-20134.
10. Abraham, K. M.; Jiang, Z., A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (1), 1-5.
11. Aurbach, D.; McCloskey, B. D.; Nazar, L. F.; Bruce, P. G., Advances in understanding mechanisms underpinning lithium–air batteries. *Nat. Energy* **2016**, *1* (9), 1-11.

12. Ottakam Thotiyl, M. M.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.; Bruce, P. G., The Carbon Electrode in Nonaqueous Li-O₂ Cells. *J. Amer. Chem. Soc.* **2013**, *135* (1), 494-500.
13. Ogasawara, T.; Débart, A.; Holzapfel, M.; Novák, P.; Bruce, P. G., Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries. *J. Amer. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390-1393.
14. Read, J., Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (9), A1190.
15. McCloskey, B. D.; Speidel, A.; Scheffler, R.; Miller, D. C.; Viswanathan, V.; Hummelshoj, J. S.; Norskov, J. K.; Luntz, A. C., Twin Problems of Interfacial Carbonate Formation in Nonaqueous Li-O₂ Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (8), 997-1001.
16. Palacín, M. R.; Guilbert, A. d., Why do Battery Fail? *Science* **2016**, *351* (6273), 1253292.
17. Tran, C.; Kafle, J.; Yang, X.-Q.; Qu, D., Increased Discharge Capacity of a Li-Air Activated Carbon Cathode Produced by Preventing Carbon Surface Passivation. *Carbon* **2011**, *49* (4), 1266-1271.
18. Xu, Y.; Shelton, W. A., Oxygen Reduction by Lithium on Model Carbon and Oxidized Carbon Structures. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (10), A1177.
19. Belova, A. I.; Kwabi, D. G.; Yashina, L. V.; Shao-Horn, Y.; Itkis, D. M., Mechanism of Oxygen Reduction in Aprotic Li-Air Batteries: The Role of Carbon Electrode Surface Structure. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (3), 1569-1577.
20. Itkis, D. M.; Semenenko, D. A.; Kataev, E. Y.; Belova, A. I.; Neudachina, V. S.; Sirotina, A. P.; Havecker, M.; Teschner, D.; Knop-Gericke, A.; Dudin, P.; Barinov, A.; Goodilin, E. A.; Shao-Horn, Y.; Yashina, L. V., Reactivity of Carbon in Lithium-Oxygen Battery Positive Electrodes. *Nano Lett.* **2013**, *13* (10), 4697-4701.
21. Allen, M. R.; Frame, D. J.; Huntingford, C.; Jones, C. D.; Lowe, J. A.; Meinshausen, M.; Meinshausen, N., Warming Caused by Cumulative Carbon Emissions Towards the Trillionth Tonne. *Nature* **2009**, *458*, 1163-1166.

22. Huggins, R. A., *Advanced Batteries. Materials Science Aspects*. Springer: New York, 2009.
23. Abu-Lebdeh, Y.; Davidson, I., *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*. Springer: New York, 2013.
24. Yang, Z.; Zhang, J.; Kintner-Meyer, M. C. W.; Lu, X.; Choi, D.; Lemmon, J. P.; Liu, J., Electrochemical Energy Storage for Green Grid. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3577-3613.
25. El Jamais Contente, el eléctrico que superó los 100 km/h. <https://www.motorpasionfuturo.com/coches-electricos/el-jamais-contente-el-electrico-que-supero-los-100-kmh>.
26. Armand, M.; Tarascon, J.-M., Building Better Batteries. *Nature* **2008**, *451*, 652-657.
27. Lu, Y.-C.; Gallant, B. M.; Kwabi, D. G.; Harding, J. R.; Mitchell, R. R.; Whittingham, M. S.; Shao-Horn, Y., Lithium–oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 750-768.
28. Stereax P180 - Ilika Project. <http://www.ilika.com/news/articles/first-extended-temperature-range-solid-state-battery-technology-designed-for> (accessed 30-04-2017).
29. Grant award for lithium sulphur batteries. <http://www.ilika.com/news/articles/grant-award-for-lithium-sulphur-batteries> (accessed 01-01-2017).
30. OXIS Energy. <https://oxisenergy.com/oxis-energy-advances-lithium-sulfur-li-s-cell-technology-400whkg/> (accessed 22-03-2017).
31. Lithium/Air Battery Project (Battery 500). http://researcher.watson.ibm.com/researcher/view_group.php?id=3203 (accessed 05-06-2017).
32. Linden, D.; Reddy, T. B., *Handbook Of Batteries*. 3rd ed.; McGraw-Hill: United States of America, 2002.
33. Littauer, E. L.; Tsai, K. C., Anodic Behavior of Lithium in Aqueous Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 771-776.

34. Padbury, R.; Zhang, X., Lithium-oxygen batteries—Limiting factors that affect performance. *J. Power Sources* **2011**, *196* (10), 4436-4444.
35. Lee, J.-S.; Tai Kim, S.; Cao, R.; Choi, N.-S.; Liu, M.; Lee, K. T.; Cho, J., Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (1), 34-50.
36. Xu, J.-J.; Chang, Z.-W.; Yin, Y.-B.; Zhang, X.-B., Nanoengineered Ultralight and Robust All-Metal Cathode for High-Capacity, Stable Lithium–Oxygen Batteries. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3* (6), 598-604.
37. Ottakam Thotiyl, M. M.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.; Chen, Y.; Liu, Z.; Bruce, P. G., A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (11), 1050-1056.
38. Xiao, J.; Mei, D.; Li, X.; Xu, W.; Wang, D.; Graff, G. L.; Bennett, W. D.; Nie, Z.; Saraf, L. V.; Aksay, I. A.; Liu, J.; Zhang, J. G., Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 5071-5078.
39. Park, J. B.; Lee, J.; Yoon, C. S.; Sun, Y. K., Ordered mesoporous carbon electrodes for Li-O₂ batteries. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2013**, *5* (24), 13426-13431.
40. Lu, Y.-C.; Gasteiger, H. A.; Crumlin, E.; McGuire, R.; Shao-Horn, Y., Electrocatalytic Activity Studies of Select Metal Surfaces and Implications in Li-Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (9), A1016-A1025.
41. Chase, J., Malcom W. , *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. 4th ed.; NIST: United States, 1998; p 1951.
42. Lee, J.-H.; Black, R.; Popov, G.; Pomerantseva, E.; Nan, F.; Botton, G. A.; Nazar, L. F., The role of vacancies and defects in Na_{0.44}MnO₂ nanowire catalysts for lithium–oxygen batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (11), 9558-9565.
43. Pykal, M.; Jurecka, P.; Karlicky, F.; Otyepka, M., Modelling of graphene functionalization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (9), 6351-6372.
44. Wei, Y.; Jia, C. Q., Intrinsic wettability of graphitic carbon. *Carbon* **2015**, *87*, 10-17.

45. Ghosh, S.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Pokatilov, E. P.; Nika, D. L.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N., Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (15), 151911.
46. Zhang, J.; Zhao, J., Mechanical Properties of Bilayer Graphene with Twist and Grain Boundaries. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (4), 043514.
47. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385-388.
48. Laoire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K. M.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A., Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9178-9186.
49. Zhang, S. S.; Foster, D.; Read, J., Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery. *J. Power Sources* **2010**, *195* (4), 1235-1240.
50. Béguin, F.; Frackowiak, E., *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. CRC Press - Taylor & Francis Group: United States of America, 2010.
51. Crowther, O.; Meyer, B.; Morgan, M.; Salomon, M., Primary Li-Air Cell Development. *J. Power Sources* **2011**, *196* (3), 1498-1502.
52. Tran, C.; Yang, X.-Q.; Qu, D., Investigation of the Gas-Diffusion-Electrode Used as Lithium/Air Cathode in Non-Aqueous Electrolyte and the Importance of Carbon Material Porosity. *J. Power Sources* **2010**, *195* (7), 2057-2063.
53. Zhou, W.; Li, J.; Nie, H.; Zhang, Y.; Xi, X.; Zhang, H., Carbon Electrode for Nonaqueous Li-O₂ Battery: the Influence of Surface Oxygen Species. *Electrochim. Acta* **2014**, *138*, 410-416.
54. Sun, T.; Levin, B. D.; Guzman, J. J.; Enders, A.; Muller, D. A.; Angenent, L. T.; Lehmann, J., Rapid electron transfer by the carbon matrix in natural pyrogenic carbon. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14873: 1-12.
55. Duan, R.-Z.; Yang, R. T., Kinetics of the Reactions between Steam and the Basal Plane of Graphite. *Chem. Eng. Sci.* **1984**, *39* (5), 795-798.

56. Yuan, W.; Zhou, Y.; Li, Y.; Li, C.; Peng, H.; Zhang, J.; Liu, Z.; Dai, L.; Shi, G., The Edge- and Basal-Plane-Specific Electrochemistry of a Single-Layer Graphene Sheet. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2248: 1-7.
57. Foresman, J. B.; Frish, A., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1996.
58. Cuevas, G.; Cortés, F., *Introducción a la Química Computacional*. Fondo de Cultura Económica: México, 2003.
59. Levine, I. N., *Química Cuántica*. 5° ed.; Prentice Hall: España, 2001.
60. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley and Sons: England, 1999.
61. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864-B871.
62. Sholl, D. S.; Steckel, J. A., *Density Functional Theory. A Practical Introduction*. John Wiley & Sons: New Jersey, United State of America, 2009.
63. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133-A1138.
64. Giustino, F., *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties & Predictions*. Oxford University Press: New York, 2014.
65. Bertrán Rusca, J.; Branchadell Gallo, V.; Moreno Ferrer, M.; Sodupe Roure, M., *Química Cuántica: Fundamentos y Aplicaciones Computacionales*. Síntesis: España, 2002.
66. Heinemann, C.; Koch, W.; Schwarz, H., An Approximate Method for Treating Spin-Orbit Effects in Platinum. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245* (4-5), 509-518.
67. Perdew, J. P.; Schmidt, K., Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy. *AIP Conf. Proc.* **2001**, *577* (1), 1-20.
68. Mardirossian, N.; Head-Gordon, M., OmegaB97X-V: a 10-Parameter, Range-Separated Hybrid, Generalized Gradient Approximation Density Functional with Nonlocal Correlation, Designed by a Survival-of-the-Fittest Strategy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (21), 9904-9924.

69. Schlegel, H. B., Exploring Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions: An Overview of Some Practical Methods. *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*(12), 1514-1527.
70. Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B., *Finding Minima, Transition States, and Following Reaction Pathways on Ab Initio Potential Energy Surfaces*. Elsevier: 2005.
71. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; J. A. Montgomery, J.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision E.01*, Wallingford CT, 2004.
72. Montoya, A.; Mondragón, F.; Truong, T. N., Adsorption on Carbonaceous Surfaces: Cost-Effective Computational Strategies for Quantum Chemistry Studies of Aromatic Systems. *Carbon* **2002**, *40* (11), 1863-1872.
73. Montoya, A.; Truong, T. N.; Sarofim, A. F., Spin Contamination in Hartree-Fock and Density Functional Theory Wavefunctions in Modeling of Adsorption on Graphite. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*(26), 6108-6110.
74. Young, D. C., *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. 1^o ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001.
75. Barckholtz, C.; Barckholtz, T. A.; Hadad, C. M., A Mechanistic Study of the Reactions of H, O (3P), and OH with Monocyclic Aromatic Hydrocarbons by Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*(1), 140-152.

76. Tokmakov, I. V.; Kim, G.-S.; Kislov, V. V.; Mebel, A. M.; Lin, M. C., The Reaction of Phenyl Radical with Molecular Oxygen: A G2M Study of the Potential Energy Surface. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*(27), 6114-6127.
77. Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*(2), 724-728.
78. Urban, M.; Kell, V.; Carsky, P., Polarization Functions for Gaussian Basis Sets for the First Row Atoms. *Theor. Chem. Acc.* **1977**, *45*(3), 205-213.
79. Zhu, Z.; Lu, G. Q.; Finnerty, J.; Yang, R. T., Electronic Structure Methods Applied to Gas-Carbon Reactions. *Carbon* **2003**, *41*(4), 635-658.
80. Chen, N.; Yang, R. T., Ab Initio Molecular Orbital Calculation on Graphite: Selection of Molecular System and Model Chemistry. *Carbon* **1998**, *36*(7-8), 1061-1070.
81. Radovic, L.; Bockrath, B., On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials. *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*(16), 5917-5927.
82. Radovic, L. R.; Bockrath, B., What (exactly) is on the Edges of Graphene Layers in Carbon - The Unfolding Story. *Preprint Papers - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* **2002**, *47*(2), 428.
83. Bianco, A.; Cheng, H.-M.; Enoki, T.; Gogotsi, Y.; Hurt, R. H.; Koratkar, N.; Kyotani, T.; Monthieux, M.; Park, C. R.; Tascon, J. M. D.; Zhang, J., All in the Graphene Family - A Recommended Nomenclature for Two-Dimensional Carbon Materials. *Carbon* **2013**, *65*, 1-6.
84. Girit, Ç. Ö.; Meyer, J. C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Kisielowski, C.; Yang, L.; Park, C.-H.; Crommie, M. F.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A., Graphene at the Edge: Stability and Dynamics. *Science* **2009**, *323*(5922), 1705-1708.
85. Fleming, I., *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Student ed.; John Wiley & Sons Ltd: United Kingdom, 2009.
86. Bertrand, G., *Carbene Chemistry. From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents*. Fontis Media: Netherlands, 2002.

87. Hirai, K.; Itoh, T.; Tomioka, H., Persistent Triplet Carbenes. *Chem. Rev.* **2009**, *109*(8), 3275-3332.
88. Szatylowicz, H.; Krygowski, T. M.; Solà, M.; Palusiak, M.; Dominikowska, J.; Stasyuk, O. A.; Poater, J., Why 1,2-Quinone Derivatives are More Stable than their 2,3-Analogues? *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134*(35), 1-14.
89. Woodcock, H. L.; Moran, D.; Brooks, B. R., Carbene Stabilization by Aryl Substituents. Is Bigger Better? *J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, *129*(12), 3763-3770.
90. Vessally, E., Singlet-Triplet Gap Studies on Aryl-Cyclopentadienylidenes: Indirect Electronic Effects. *B. Chem. Soc. Ethiopia* **2010**, *24*(2), 311-314.
91. Hoffmann, R.; Zeiss, G. D.; Dine, G. W. V., The Electronic Structure of Methylenes. *J. Amer. Chem. Soc.* **1961**, *90*(6), 1485-1499.
92. Zhu, Z. H.; Finnerty, J.; Lu, G. Q.; Yang, R. T., A Comparative Study of Carbon Gasification with O₂ and CO₂ by Density Functional Theory Calculations. *Energ. Fuel.* **2002**, *16*(6), 1359-1368.
93. Radovic, L. R., The Mechanism of CO₂ Chemisorption on Zigzag Carbon Active Sites: A Computational Chemistry Study. *Carbon* **2005**, *43*(5), 907-915.
94. Wang, Z.; Yang, B.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Cao, X. M.; Hu, P., Identifying the Trend of Reactivity for Sp² Materials: an Electron Delocalization Model from First Principles Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*(24), 9498-9502.
95. Radovic, L. R., Active Sites in Graphene and the Mechanism of CO₂ Formation in Carbon Oxidation. *J. Amer. Chem. Soc.* **2009**, *131*(47), 17166-17175.
96. Frankcombe, T. J.; Smith, S. C., On the Microscopic Mechanism of Carbon Gasification: A Theoretical Study. *Carbon* **2004**, *42*(14), 2921-2928.
97. Sánchez, A.; Mondragón, F., Role of the Epoxy Group in the Heterogeneous CO₂ Evolution in Carbon Oxidation Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(2), 612-617.

98. Montoya, A.; Mondragón, F.; Truong, T. N., Formation of CO Precursors During Char Gasification with O₂, CO₂ and H₂O. *Fuel Process. Technol.* **2002**, *77-78*, 125-130.
99. Chen, N.; Yang, R. T., Ab Initio Molecular Orbital Study of the Unified Mechanism and Pathways for Gas-Carbon Reactions. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (31), 6348-6356.
100. Li, Q.; Wang, X.; Xin, Y.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Hao, C.; Meng, M.; Zheng, L.; Zheng, L., A Unified Intermediate and Mechanism for Soot Combustion on Potassium-Supported Oxides. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4725.
101. Raj, A.; da Silva, G. R.; Chung, S. H., Reaction Mechanism for the Free-Edge Oxidation of Soot by O₂. *Combust. Flame* **2012**, *159* (11), 3423-3436.
102. Raj, A.; Yang, S. Y.; Cha, D.; Tayouo, R.; Chung, S. H., Structural Effects on the Oxidation of Soot Particles by O₂: Experimental and Theoretical Study. *Combust. Flame* **2013**, *160* (9), 1812-1826.
103. Orrego, J. F.; Zapata, F.; Truong, T. N.; Mondrago, F., Heterogeneous CO₂ Evolution from Oxidation of Aromatic Carbon-Based Materials. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (29), 8415-8420.
104. Montoya, A.; Mondragón, F.; Truong, T. N., CO₂ Adsorption on Carbonaceous Surfaces: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Carbon* **2003**, *41* (1), 29-39.
105. Gauden, P. A.; Wiśniewski, M., CO₂ Sorption on Substituted Carbon Materials. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (13), 5726-5731.
106. Sobczyk, L.; Grabowski, S. J.; Krygowski, T. M., Interrelation between H-Bond and Pi-Electron Delocalization. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3513-3560.
107. Cyranski, M. K.; Krygowski, T. M.; Katritzky, A. R.; Schleyer, P. v. R., To What Extent Can Aromaticity Be Defined Uniquely? *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333-1338.
108. Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K., Structural Aspects of Aromaticity. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385-1419.

109. Krygowski, T. M., Crystallographic Studies of Inter- and Intramolecular Interactions Reflected in Aromatic Character of pi-Electron System. *J. Chem. Inf. Compu. Sci.* **1993**, *33*, 70-78.
110. Gorgulho, H. F.; Mesquita, J. P.; Gonçalves, F.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L., Characterization of the Surface Chemistry of Carbon Materials by Potentiometric Titrations and Temperature-Programmed Desorption. *Carbon* **2008**, *46*(12), 1544-1555.
111. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Orfao, J. J. M., Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon* **1999**, *37*(9), 1379-1389.
112. Barco, G.; Maranzana, A.; Ghigo, G.; Causa, M.; Tonachini, G., The Oxidized Soot Surface: Theoretical Study of Desorption Mechanisms Involving Oxygenated Functionalities and Comparison with Temperature Programed Desorption Experiments. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (19), 194706: 1-12.
113. Lin, H.; Liu, Z.; Mao, Y.; Liu, X.; Fang, Y.; Liu, Y.; Wang, D.; Xie, J., Effect of nitrogen-doped carbon/Ketjenblack composite on the morphology of Li₂O₂ for high-energy-density Li-air batteries. *Carbon* **2016**, *96*, 965-971.
114. Li, Y.; Wang, J.; Li, X.; Liu, J.; Geng, D.; Yang, J.; Li, R.; Sun, X., Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Cathode for Lithium-Air Batteries. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*(7), 668-672.
115. Kichambare, P.; Kumar, J.; Rodrigues, S.; Kumar, B., Electrochemical Performance of Highly Mesoporous Nitrogen Doped Carbon Cathode in Lithium-Oxygen Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196*(6), 3310-3316.
116. Bao, X.; Nie, X.; von Deak, D.; Biddinger, E. J.; Luo, W.; Asthagiri, A.; Ozkan, U. S.; Hadad, C. M., A First-Principles Study of the Role of Quaternary-N Doping on the Oxygen Reduction Reaction Activity and Selectivity of Graphene Edge Sites. *Top. Catal.* **2013**, *56*(18-20), 1623-1633.
117. Radovic, L. R.; Rodríguez-Reinoso, F., Carbon Materials in Catalysis. In *Chemistry and Physics of Carbon*, Thrower, P. A., Ed. Marcel Dekker: New York, 1997; Vol. 25, pp 243-358.
118. Radovic, L. R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J., Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In *Chemistry and Physics of*

Carbon, Radovic, L. R., Ed. Marcel Decker: New York, 2001; Vol. 27, pp 227-405.

119. Radovic, L. R., Reactivity of Carbons and Graphites. In *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Flemings, M. C.; Ilshner, B.; Kramer, E. J.; Mahajan, S., Eds. Pergamon Press: Oxford, 2001; pp 975-985.

120. Mims, C. A.; Pabst, J. K., Alkali-Catalyzed Carbon Gasification Kinetics: Unification of H₂O, D₂O, and CO₂ Reactivities. *J. Catal.* **1987**, *107* (1), 209-220.

121. Moulijn, J. A.; Kapteijn, F., Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules. *Carbon* **1995**.

122. Chen, S. G.; Yang, R. T.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., A New Surface Oxygen Complex on Carbon: Toward a Unified Mechanism for Carbon Gasification Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32* (11), 2835-2840.

123. Oyarzún, A. M.; Salgado-Casanova, A. J. A.; García-Carmona, X. A.; Radovic, L. R., Kinetics of oxygen transfer reactions on the graphene surface: Part I. NO vs. O₂. *Carbon* **2016**, *99*, 472-484.

124. Radovic, L. R., Surface Chemical and Electrochemical Properties of Carbons. In *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, Béguin, F.; Frackowiak, E., Eds. CRC Press: New York, 2009; pp 163-219.

125. Sakanishi, K.; Towata, A.; Mochida, I.; Sasaki, M., Comparative reactivities of coals in the hydrogen-transferring liquefaction. *Energy Fuels* **1988**, *2* (6), 802-807.

126. Niu, B.; Jin, L.; Li, Y.; Shi, Z.; Hu, H., Isotope analysis for understanding the hydrogen transfer mechanism in direct liquefaction of Bulianta coal. *Fuel* **2017**, *203*, 82-89.

127. Kalninch, K. K.; Panarin, E. F., Mechanism of thermal hydrogen transfer in quinone-hydroquinone complexes. *Dokl. Chem.* **2008**, *420* (2), 133-136.

128. G.W.T. M. J. Frisch, H. B. S., G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci,

H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc.: Wallingford CT, USA, 2009.

129. Thomas, H. R.; Day, S. P.; Woodruff, W. E.; Vallés, C.; Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Morley, G. W.; Hanna, J. V.; Wilson, N. R.; Rourke, J. P., Deoxygenation of Graphene Oxide: Reduction or Cleaning? *Chem. Mater.* **2013**, *25* (18), 3580-3588.

130. Rourke, J. P.; Pandey, P. A.; Moore, J. J.; Bates, M.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R., The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50* (14), 3173-3177.

131. Dimiev, A. M.; Tour, J. M., Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* **2014**, *8* (3), 3060-3068.

132. Dimiev, A. M.; Polson, T. A., Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media. *Carbon* **2015**, *93*, 544-554.

133. Rodriguez-Pastor, I.; Ramos-Fernandez, G.; Varela-Rizo, H.; Terrones, M.; Martin-Gullon, I., Towards the understanding of the graphene oxide structure: How to control the formation of humic- and fulvic-like oxidized debris. *Carbon* **2015**, *84*, 299-309.

134. Rani, P.; Jindal, V. K., Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms. *RSC Adv.* **2013**, *3* (3), 802-812.

135. Al-Aqtash, N.; Al-Tarawneh, K. M.; Tawalbeh, T.; Vasiliev, I., Ab initio study of the interactions between boron and nitrogen dopants in graphene. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112* (3), 034304.

136. Boukhvalov, D. W.; Son, Y. W., Oxygen reduction reactions on pure and nitrogen-doped graphene: a first-principles modeling. *Nanoscale* **2012**, *4* (2), 417-420.
137. Li, Q.; Zhang, S.; Dai, L.; Li, L. S., Nitrogen-doped colloidal graphene quantum dots and their size-dependent electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *J. Amer. Chem. Soc.* **2012**, *134* (46), 18932-5.
138. Choi, C. H.; Chung, M. W.; Kwon, H. C.; Park, S. H.; Woo, S. I., B, N- and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (11), 3694-3699.
139. Zheng, B.; Cai, X.-L.; Zhou, Y.; Xia, X.-H., Pure Pyridinic Nitrogen-Doped Single-Layer Graphene Catalyzes Two-Electron Transfer Process of Oxygen Reduction Reaction. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (12), 2036-2042.
140. Wang, L.; Dong, H.; Guo, Z.; Zhang, L.; Hou, T.; Li, Y., Potential Application of Novel Boron-Doped Graphene Nanoribbon as Oxygen Reduction Reaction Catalyst. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (31), 17427-17434.
141. Hu, C.; Liu, Y.; Yang, Y.; Cui, J.; Huang, Z.; Wang, Y.; Yang, L.; Wang, H.; Xiao, Y.; Rong, J., One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (1), 39-42.
142. Wang, H.; Revia, R.; Wang, K.; Kant, R. J.; Mu, Q.; Gai, Z.; Hong, K.; Zhang, M., Paramagnetic Properties of Metal-Free Boron-Doped Graphene Quantum Dots and Their Application for Safe Magnetic Resonance Imaging. *Adv Mater* **2017**, *29* (11), 1605416: 1-7.
143. Lv, R.; Li, Q.; Botello-Mendez, A. R.; Hayashi, T.; Wang, B.; Berkdemir, A.; Hao, Q.; Elias, A. L.; Cruz-Silva, R.; Gutierrez, H. R.; Kim, Y. A.; Muramatsu, H.; Zhu, J.; Endo, M.; Terrones, H.; Charlier, J. C.; Pan, M.; Terrones, M., Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 586: 1-8.
144. Li, K.; Chen, L.; Bai, L.; Zhao, D., Improved sensor based on nitrogen-doped vacancy graphene nanoribbons for detecting 2, 4-dichlorophenol: Atomistic simulations. *Mater. Lett.* **2017**, *188*, 5-7.
145. Wen, Z.; Wang, X.; Mao, S.; Bo, Z.; Kim, H.; Cui, S.; Lu, G.; Feng, X.; Chen, J., Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh

pore volume for high-performance supercapacitor. *Adv. Mater.* **2012**, *24*(41), 5610-5616.

146. Zhang, L. L.; Zhao, X.; Ji, H.; Stoller, M. D.; Lai, L.; Murali, S.; McDonnell, S.; Cleveger, B.; Wallace, R. M.; Ruoff, R. S., Nitrogen doping of graphene and its effect on quantum capacitance, and a new insight on the enhanced capacitance of N-doped carbon. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*(11), 9618-9625.

147. Niu, L.; Li, Z.; Hong, W.; Sun, J.; Wang, Z.; Ma, L.; Wang, J.; Yang, S., Pyrolytic synthesis of boron-doped graphene and its application as electrode material for supercapacitors. *Electrochim. Acta* **2013**, *108*, 666-673.

148. Li, Y.; Yadegari, H.; Li, X.; Banis, M. N.; Li, R.; Sun, X., Superior catalytic activity of nitrogen-doped graphene cathodes for high energy capacity sodium-air batteries. *Chem. Commun.* **2013**, *49*(100), 11731-11733.

149. Su, D.; Cortie, M.; Wang, G., Fabrication of N-doped Graphene-Carbon Nanotube Hybrids from Prussian Blue for Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*(8), 1602014: 1-12.

150. Boudart, M.; Aldag, A. W.; Vannice, M. A., On the slow uptake of hydrogen by platinized carbon. *J. Catal.* **1970**, *18*(1), 46-51.

151. Menéndez, J. A.; Radovic, L. R.; Xia, B.; Phillips, J., Low-Temperature Generation of Basic Carbon Surfaces by Hydrogen Spillover. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(43), 17243-17248.

152. Sevilla, M.; Mokaya, R., Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*(4), 1250-1280.

153. Lueking, A. D.; Psfogiannakis, G.; Froudakis, G. E., Atomic Hydrogen Diffusion on Doped and Chemically Modified Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*(12), 6312-6319.

154. Prins, R., Hydrogen spillover. Facts and fiction. *Chem. Rev.* **2012**, *112*(5), 2714-38.

155. Wang, L.; Yang, R. T., Molecular hydrogen and spiltover hydrogen storage on high surface area carbon sorbents. *Carbon* **2012**, *50*(9), 3134-3140.

156. Radovic, L. R.; Suarez, A.; Vallejos-Burgos, F.; Sofo, J. O., Oxygen Migration on the Graphene Surface. 2. Thermochemistry of Basal-Plane Diffusion (Hopping). *Carbon* **2011**, *49*(13), 4226-4238.
157. Radovic, L. R.; Silva-Villalobos, A. F.; Silva-Tapia, A. B.; Vallejos-Burgos, F., On the Mechanism of Nascent Site Deactivation in Graphene. *Carbon* **2011**, *49*(11), 3471-3487.
158. Sonnenberg, J. L.; Wong, K. F.; Voth, G. A.; Schlegel, H. B., Distributed Gaussian Valence Bond Surface Derived from Ab Initio Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*(4), 949-961.
159. Piacenza, M.; Grimme, S., Systematic Quantum Chemical Study of DNA-Base Tautomers. *J. Comput. Chem.* **2003**, *25*(1), 83-98.
160. Slattery, S. J.; Blaho, J. K.; Lehnes, J.; Goldsby, K. A., pH-dependent metal-based redox couples as models for proton-coupled electron transfer reactions. *Coordin. Chem. Rev.* **1998**, *174*(1), 391-416.
161. Hammes-Schiffer, S., Comparison of Hydride, Hydrogen Atom, and Proton-Coupled Electron Transfer Reactions. *ChemPhysChem* **2002**, *3*(1), 33-42.
162. Huynh, M. H. V.; Meyer, T. J., Proton-Coupled Electron Transfer. *Chem. Rev.* **2007**, *107*(11), 5004-5064.
163. Weinberg, D. R.; Gagliardi, C. J.; Hull, J. F.; Murphy, C. F.; Kent, C. A.; Westlake, B. C.; Paul, A.; Ess, D. H.; McCafferty, D. G.; Meyer, T. J., Proton-Coupled Electron Transfer. *Chem. Rev.* **2012**, *112*(7), 4016-4093.
164. Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S., Proton-coupled electron transfer in molecular electrocatalysis: theoretical methods and design principles. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*(13), 6427-6443.
165. Singh, C.; Paul, A., Physisorbed Hydroquinone on Activated Charcoal as a Supercapacitor: An Application of Proton-Coupled Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*(21), 11382-11390.
166. Huang, S.-F.; Terakura, K.; Ozaki, T.; Ikeda, T.; Boero, M.; Oshima, M.; Ozaki, J.-i.; Miyata, S., First-principles calculation of the electronic properties of graphene clusters doped with nitrogen and boron: Analysis of catalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*(23).

167. Ikeda, T.; Boero, M.; Huang, S.-F.; Terakura, K.; Oshima, M.; Ozaki, J.-i., Carbon Alloy Catalysts: Active Sites for Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (38), 14706-14709.
168. Liu, G.; Li, X.; Ganesan, P.; Popov, B. N., Studies of oxygen reduction reaction active sites and stability of nitrogen-modified carbon composite catalysts for PEM fuel cells. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (8), 2853-2858.
169. Sharifi, T.; Hu, G.; Jia, X.; Wågberg, T., Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2012**, *6* (10), 8904-8912.
170. Dorjgotov, A.; Ok, J.; Jeon, Y.; Yoon, S.-H.; Shul, Y. G., Activity and active sites of nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction. *J. Appl. Electrochem.* **2013**, *43* (4), 387-397.
171. Fan, X.; Zheng, W. T.; Kuo, J.-L., Oxygen reduction reaction on active sites of heteroatom-doped graphene. *RSC Adv.* **2013**, *3* (16), 5498-5505.
172. Chai, G. L.; Hou, Z.; Shu, D. J.; Ikeda, T.; Terakura, K., Active sites and mechanisms for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon alloy catalysts: Stone-Wales defect and curvature effect. *J. Amer. Chem. Soc.* **2014**, *136* (39), 13629-13640.
173. Cheng, M.-J.; Head-Gordon, M.; Bell, A. T., How to Chemically Tailor Metal-Porphyrin-Like Active Sites on Carbon Nanotubes and Graphene for Minimal Overpotential in the Electrochemical Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (51), 29482-29491.
174. Sha, H.-D.; Yuan, X.; Li, L.; Ma, Z.; Ma, Z.-F.; Zhang, L.; Zhang, J., Experimental identification of the active sites in pyrolyzed carbon-supported cobalt-polypyrrole-4-toluenesulfonic acid as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **2014**, *255*, 76-84.
175. Zhang, B.; Wen, Z.; Ci, S.; Mao, S.; Chen, J.; He, Z., Synthesizing nitrogen-doped activated carbon and probing its active sites for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6* (10), 7464-7470.
176. Artyushkova, K.; Serov, A.; Rojas-Carbonell, S.; Atanassov, P., Chemistry of Multitudinous Active Sites for Oxygen Reduction Reaction in Transition Metal-Nitrogen-Carbon Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (46), 25917-25928.

177. Guo, C.; Liao, W.; Li, Z.; Chen, C., Exploration of the catalytically active site structures of animal biomass-modified on cheap carbon nanospheres for oxygen reduction reaction with high activity, stability and methanol-tolerant performance in alkaline medium. *Carbon* **2015**, *85*, 279-288.
178. Holby, E. F.; Taylor, C. D., Activity of N-coordinated multi-metal-atom active site structures for Pt-free oxygen reduction reaction catalysis: role of *OH ligands. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9286: 1-4.
179. Guo, D.; Shibuya, R.; Akiba, C.; Saji, S.; Kondo, T.; Nakamura, J., Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science* **2016**, *351* (6271), 361-365.
180. Qian, Y.; Du, P.; Wu, P.; Cai, C.; Gervasio, D. F., Chemical Nature of Catalytic Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-Doped Carbon-Supported Non-Noble Metal Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (18), 9884-9896.
181. Laine, N. R.; Vastola, F. J.; Walker, P. L., Jr., The Importance of Active Surface Area in the Carbon-Oxygen Reaction. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*(10), 2030-2034.
182. Kondo, T.; Casolo, S.; Suzuki, T.; Shikano, T.; Sakurai, M.; Harada, Y.; Saito, M.; Oshima, M.; Trioni, M. I.; Tantardini, G. F.; Nakamura, J., Atomic-scale characterization of nitrogen-doped graphite: Effects of dopant nitrogen on the local electronic structure of the surrounding carbon atoms. *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (3), 035436: 1-6.
183. Nakamura, J., Private communication. In *World Conference on Carbon*, Melbourne, Australia, 2017.
184. Pan, D.; Zhang, J.; Li, Z.; Wu, M., Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (6), 734-738.
185. Salgado-Casanova, A. J. A.; Mora-Vilches, C.; Oyarzún, A. M.; Radovic, L. R., Unification of oxygen transfer mechanisms on the surface of graphene-based materials (in preparation). 2017.
186. Stein, S. E., Thermal reactions and properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24* (11), 350-356.

187. Lee, J. H.; Kang, S. G.; Moon, H. S.; Park, H.; Kim, I. T.; Lee, S. G., Adsorption Mechanisms of Lithium Oxides (Li₂O₂) on a Graphene-Based Electrode: A Density Functional Theory Approach. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 193-202.
188. Zheng, J.; Ren, Z.; Guo, P.; Fang, L.; Fan, J., Diffusion of Li⁺ ion on graphene: A DFT study. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258* (5), 1651-1655.
189. McCloskey, B. D.; Bethune, D. S.; Shelby, R. M.; Mori, T.; Scheffler, R.; Speidel, A.; Sherwood, M.; Luntz, A. C., Limitations in Rechargeability of Li-O₂ Batteries and Possible Origins. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (20), 3043-3047.
190. Yang, J.; Zhai, D.; Wang, H. H.; Lau, K. C.; Schlueter, J. A.; Du, P.; Myers, D. J.; Sun, Y. K.; Curtiss, L. A.; Amine, K., Evidence for lithium superoxide-like species in the discharge product of a Li-O₂ battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (11), 3764-3771.
191. Johnson, L.; Li, C.; Liu, Z.; Chen, Y.; Freunberger, S. A.; Ashok, P. C.; Praveen, B. B.; Dholakia, K.; Tarascon, J. M.; Bruce, P. G., The role of Li₂O₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O₂ batteries. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (12), 1091-1099.
192. Horstmann, B.; Gallant, B.; Mitchell, R.; Bessler, W. G.; Shao-Horn, Y.; Bazant, M. Z., Rate-Dependent Morphology of Li₂O₂ Growth in Li-O₂ Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (24), 4217-4222.
193. Adams, B. D.; Radtke, C.; Black, R.; Trudeau, M. L.; Zaghbi, K.; Nazar, L. F., Current density dependence of peroxide formation in the Li-O₂ battery and its effect on charge. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6), 1772-1778
194. Chan, M. K. Y.; Shirley, E. L.; Karan, N. K.; Balasubramanian, M.; Ren, Y.; Greeley, J. P.; Fister, T. T., Structure of Lithium Peroxide. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2483 - 2486.
195. Kuo, S.-L.; Liu, W.-R.; Kuo, C.-P.; Wu, N.-L.; Wu, H.-C., Lithium Storage in Reduced Graphene Oxides. *J. Power Sources* **2013**, *244*, 552-556.
196. Chen, S. G.; Yang, R. T., The Active Surface Species in Alkali-Catalyzed Carbon Gasification: Phenolate (C-O-M) Groups and Clusters (Particles). *J. Catal.* **1993**, *141* (1), 102-113.

197. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G., Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* **1981**, *30* (2), 139-326.
198. Fong, R.; Vonsacken, U.; Dahn, J. R., Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (7), 2009-2013.
199. McKee, D. W.; Chatterji, D., The Catalytic Behavior of Alkali Metal Carbonates and Oxides in Graphite Oxidation Reactions. *Carbon* **1975**, *13* (5), 381-390.
200. Meijer, R.; Weeda, M.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., Catalyst loss and Retention During Alkali-Catalyzed Carbon Gasification in CO₂. *Carbon* **1991**, *29* (7), 929-941.
201. Zhai, D.; Wang, H. H.; Yang, J.; Lau, K. C.; Li, K.; Amine, K.; Curtiss, L. A., Disproportionation in Li-O₂ batteries based on a large surface area carbon cathode. *J. Amer. Chem. Soc.* **2013**, *135* (41), 15364-15372.
202. Capsoni, D.; Bini, M.; Ferrari, S.; Quartarone, E.; Mustarelli, P., Recent Advances in the Development of Li-Air Batteries. *J. Power Sources* **2012**, *220*, 253-263.
203. Storm, M. M.; Overgaard, M.; Younesi, R.; Reeler, N. E. A.; Vosch, T.; Nielsen, U. G.; Edström, K.; Norby, P., Reduced graphene oxide for Li-air batteries: The effect of oxidation time and reduction conditions for graphene oxide. *Carbon* **2015**, *85*, 233-244.
204. Woo, H.; Kang, J.; Kim, J.; Kim, C.; Nam, S.; Park, B., Development of carbon-based cathodes for Li-air batteries: Present and future. *Electron. Mater. Lett.* **2016**, *12* (5), 551-567.
205. Buiel, E.; Dahn, J. R., Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **1999**, *45* (1-2), 121-130.
206. Nahas, N. C., Exxon catalytic coal gasification process: Fundamentals to flowsheets. *Fuel* **1983**, *62* (2), 239-241.
207. Kane, C. L.; Mele, E. J., Quantum spin Hall effect in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (22), 226801: 1-4.

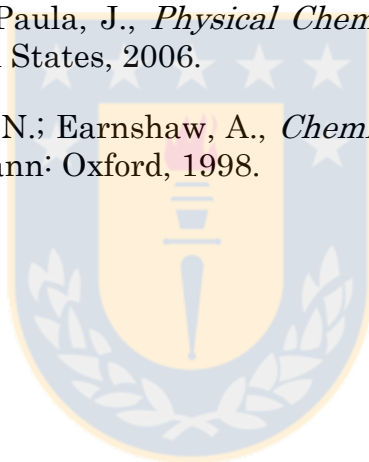
208. Li, T.; Su, X.; Li, H.; Ju, W., Strong enhancement of spin-orbit splitting induced by σ - π coupling in Pb-decorated silicene. *RSC Adv.* **2017**, *7* (19), 11761-11767.
209. Radovic, L. R.; Walker, P. L., Jr.; Jenkins, R. G., Catalytic coal gasification: use of calcium versus potassium. *Fuel* **1984**, *63* (7), 1028-1030.
210. Mims, C. A.; Rose, K. D.; Melchior, M. T.; Pabst, J. K., Characterization of catalyzed carbon surfaces by derivatization: solid-state NMR. *J. Amer. Chem. Soc.* **1982**, *104* (24), 6886-6887.
211. Wigmans, T.; Haringa, H.; Moulijn, J. A., Nature, activity and stability of active sites during alkali-metal carbonate-catalyzed gasification reactions of coal char. *Fuel* **1983**, *62* (2), 185-189.
212. Kraytsberg, A.; Ein-Eli, Y., Review on Li-Air Batteries—Opportunities, Limitations and Perspective. *J. Power Sources* **2011**, *196* (3), 886-893.
213. Luntz, A. C.; McCloskey, B. D., Nonaqueous Li-air batteries: a status report. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11721-11750.
214. Tan, P.; Konga, W.; Shaoc, Z.; Liue, M.; Ni, M., Advances in modeling and simulation of Li-air batteries. *Prog. Energ. Combust.* **2017**, *62*, 155-189.
215. Luo, L.; Liu, B.; Song, S.; Xu, W.; Zhang, J. G.; Wang, C., Revealing the reaction mechanisms of Li-O₂ batteries using environmental transmission electron microscopy. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12* (6), 535-539.
216. Sendt, K.; Haynes, B. S., Density Functional Study of the Reaction of O₂ with a Single Site on the Zigzag Edge of Graphene. *P. Combust. Inst.* **2011**, *33* (2), 1851-1858.
217. Sendt, K.; Haynes, B. S., Density Functional Study of the Reaction of Carbon Surface Oxides: The Behavior of Ketones. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (15), 3438-3447.
218. Sendt, K.; Haynes, B., Density Functional Study of the Chemisorption of O₂ on the Zig-Zag Surface of Graphite. *Combust. Flame* **2005**, *143* (4), 629-643.

219. Sendt, K.; Haynes, B. S., Density Functional Study of the Chemisorption of O₂ on the Armchair Surface of Graphite. *P. Combust. Inst.* **2005**, *30* (2), 2141-2149.
220. Fadden, M. J.; Barckholtz, C.; Hadad, C. M., Computational Study of the Unimolecular Decomposition Pathways of Phenylperoxy Radical. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3004-3011.
221. Lone, B.; Scheiner, S.; Kar, T., Competition between carboxylic and phenolic groups for the preferred sites at the periphery of graphene – A DFT study. *Carbon* **2014**, *80*, 405-418.
222. Jones, J. M.; Jones, D. H., Modelling the competition between annealing and oxidation in the carbon–oxygen reaction. *Carbon* **2007**, *45* (3), 677-680.
223. González, J. D.; Mondragón, F.; Espinal, J. F., Effect of Calcium on Gasification of Carbonaceous Materials with CO₂: A DFT Study. *Fuel* **2013**, *114*, 199-205.
224. Tamarkina, Y. V.; Kucherenko, V. A.; Shendrik, T. G., Alkaline Activation of Coals and Carbon-Base Materials. *Solid Fuel Chem.* **2014**, *48* (4), 251-259.
225. Lozano-Castello, D.; Lillo-Rodenas, M. A.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A., Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon* **2001**, *39*, 741-749.
226. Dinnebier, R. E.; Behrens, U.; Olbrich, F., Lewis Base-Free Phenyllithium: Determination of the Solid-State Structure by Synchrotron Powder Diffraction. *J. Amer. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1430-1433.
227. Gilman, H.; Zoellner, E. A.; Selby, W. M., An improved procedure for the preparation of organolithium compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* **1932**, *54* (5), 1957-1962.
228. Leon y Leon, C. A.; Radovic, L. R., Influence of Oxygen Functional Groups on the Performance of Carbon-Supported Catalysts. In *ACS National Meeting*, New York, 1991.
229. Zhu, Z. H.; Finnerty, J.; Lu, G. Q.; Wilson, M. A.; Yang, R. T., Molecular Orbital Theory Calculations of the H₂O-Carbon Reaction. *Energ. Fuel.* **2002**, *16*, 847-854.

230. Salgado-Casanova, A. J. A.; Radovic, L. R., H₂O fate in the activation carbon surface by alkali hydroxyde: A quantum chemistry study (in preparation). 2017.
231. Montoya, A.; Truong, T.-T. T.; Mondragón, F.; Truong, T. N., CO Desorption from Oxygen Species on Carbonaceous Surface: 1. Effects of the Local Structure of the Active Site and the Surface Coverage. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (27), 6757-6764.
232. Ingram, D. J. E.; Austen, D. E. G., Investigations on the Trapping of the Free Electrons in Carbon. In *Industrial Carbon and Graphite*, Society of Chemical Industry: London, 1958; pp 19-27.
233. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45* (7), 1558-1565.
234. Radovic, L. R.; Salgado-Casanova, A. J. A., Hydrogen transfer and quinone/hydroquinone transitions in graphene-based materials. *Carbon* **2018**, *126*, 443-451.
235. Silva-Tapia, A. B.; García-Carmona, X.; Radovic, L. R., Similarities and differences in O₂ chemisorption on graphene nanoribbon vs. carbon nanotube. *Carbon* **2012**, *50*, 1152-1162.
236. Vallejos-Burgos, F.; Díaz-Pérez, N.; Silva-Villalobos, Á.; Jiménez, R.; García, X.; Radovic, L. R., On the structural and reactivity differences between biomass- and coal-derived chars. *Carbon* **2016**, *109*, 253-263.
237. Harvey, J. N., Spin-forbidden reactions: computational insight into mechanisms and kinetics. *Wires. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4* (1), 1-14.
238. Harvey, J. N., Understanding the kinetics of spin-forbidden chemical reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (3), 331-343.
239. Carpenter, B. K., Computational Prediction of New Mechanisms for the Reactions of Vinyl and Phenyl Radicals with Molecular Oxygen *J. Amer. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9806-9807.
240. Marchon, B.; Carrazza, J.; Heinemann, H.; Somorjai, G. A., TPD and XPS Studies of O₂, CO₂, and H₂O Adsorption on Clean Polycrystalline Graphite. *Carbon* **1988**, *26* (4), 507-514.

241. Salatino, P.; Senneca, O.; Masi, S., Gasification of a coal char by oxygen and carbon dioxide. *Carbon* **1998**, *36*, 443-452.
242. Radovic, L. R.; Jiang, H.; Lizzio, A. A., A Transient Kinetics Study of Char Gasification in Carbon Dioxide and Oxygen. *Energ. Fuel* **1991**, *5* (1), 68 - 74.
243. Kelemen, S. R.; Freund, H., O₂ oxidation studies of the edge surface of graphite. *Carbon* **1985**, *23* (6), 619-625.
244. Phillips, R.; Vastola, F. J.; Walker, P. L., Jr., The Effect Of Oxygen Pressure And Carbon Burn-Off On The Product Ratio Of The Carbon-Oxygen Reaction. *Carbon* **1969**, *7*, 479-485.
245. Walker, P. L., Jr.; Rusinko, F., Jr.; Austin, L. G., Gas Reactions of Carbon. *Adv. Catal.* **1959**, *11*, 133-221.
246. Fukui, K., The Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1982**, *21* (11), 801-876.
247. Chen, F.; Tao, N. J., Electron Transport in Single Molecules: From Benzene to Graphene. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (3), 429-438.
248. Borden, W. T.; Hoffmann, R.; Stuyver, T.; Chen, B., Dioxygen: What Makes This Triplet Diradical Kinetically Persistent? *J. Amer. Chem. Soc.* **2017**, *139* (26), 9010-9018.
249. Cerón, M. L.; Echegaray, E.; Gutiérrez-Oliva, S.; Herrera, B.; Toro-Labbé, A., The reaction electronic flux in chemical reactions. *Sci. China Chem*, **2011**, *54* (12), 1982-1988.
250. Kikuchi, E.; Adachi, H.; Momoki, T.; Hirose, M.; Morita, Y., Supported alkali catalysts for steam gasification of carbonaceous residues from petroleum. *Fuel* **1983**, *62* (2), 226-230.
251. Wood, B. J.; Sancier, K. M., The Mechanism of the Catalytic Gasification of Coal Char: A Critical Review. *Catal. Rev.* **1984**, *26* (2), 233-279.
252. Reid, C. R.; Thomas, K. M., Adsorption of Gases on a Carbon Molecular Sieve Used for Air Separation: Linear Adsorptives as Probes for Kinetic Selectivity. *Langmuir* **1999**, *15* (9), 3206-3218.

253. Mims, C. A.; Pabst, J. K., Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification. *Fuel* **1983**, *62* (2), 176-179.
254. Leggesse, E. G.; Chen, C.-L.; Jiang, J.-C., Lithium diffusion in graphene and graphite: Effect of edge morphology. *Carbon* **2016**, *103*, 209-216.
255. Salgado-Casanova, A. J. A. Análisis computacional de la descomposición oxidativa de materiales carbonosos en presencia y ausencia de metales alcalinos Universidad de Concepción, Concepción, 2015.
256. Crystallography Open Database.
www.crystallography.net/cod/cif/9/00/82/9008283.cif (accessed 06-07-2017).
257. Atkins, P.; de Paula, J., *Physical Chemistry*. 8th ed.; W.H. Freeman and Company: United States, 2006.
258. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*. 2nd ed.; Butterworth Heinemann: Oxford, 1998.



9 APÉNDICES

9.1 Conceptos básicos de electroquímica

9.1.1 Energía libre

Cuando una reacción ocurre dentro de una celda electroquímica (por ejemplo, carga o descarga de una batería) se produce un cambio en la energía libre del sistema [J/mol], que se puede expresar como:

$$\Delta rG^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad 9-1$$

Donde n es el número de electrones que participan de la reacción; F es la constante de Faraday ($\approx 96,485$ C/mol); E° es el potencial estándar de la celda [V].

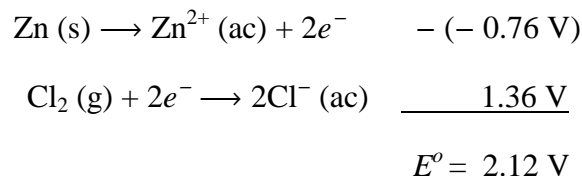
9.1.2 Voltaje teórico

El potencial estándar de una celda está determinado por el tipo de materiales activos que la componen. Puede ser estimado a través de datos de la energía libre del sistema (ecuación 9-1) o de forma experimental. Existen libros básicos que tienen tabulados los potenciales de reducción estándar (revisar por ejemplo apéndice B de Handbook of Batteries de D. Linden³², o tabla 7.2 del libro de Physical Chemistry de P. Atkins²⁵⁷), con los cuáles es posible calcular el potencial estándar de la celda estudiada de la siguiente forma:

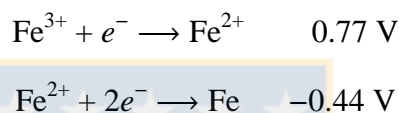
$$\text{Ánodo (potencial de oxidación)}^8 + \text{cátodo (potencial de reducción)} = \text{Potencial estándar de celda}$$

⁸ El potencial de oxidación corresponde al valor negativo del potencial de reducción.

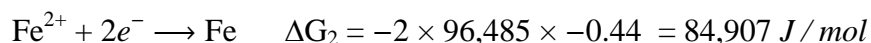
Esto siempre y cuando el número de electrones n de las reacciones medias tabuladas sea el mismo. Así, en la reacción $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$, donde se intercambian 2 electrones el potencial estándar de la celda será:



Por otro lado, para la semi-reacción $\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$, es necesario utilizar las siguientes medias reacciones:



Sumando directamente se obtiene un potencial estándar de 0.33 V, sin embargo, el valor obtenido no corresponde a la realidad. El procedimiento correcto es convertir el potencial estándar en el valor de energía libre (con la ecuación 9-1) y utilizar la ley de Hess para combinarlas, y luego con la energía libre total de la reacción estimar el potencial de la celda analizada. El procedimiento pareciera ser redundante pero es necesario ya que si bien se cancela el factor de la constante de Faraday, F , no se cancela el factor del número de electrones involucrados en la reacción, n . Utilizando este procedimiento se obtiene:



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 10,614 \text{ J/mol}$$

$$\Rightarrow E^\circ = \frac{10,614 \text{ J/mol}}{-3 \times 96,485 \text{ C/mol}} = -0.037 \text{ V}$$

Que corresponde al valor real del potencial de reducción del par Fe^{3+}/Fe (ver tabla 7.2 del libro de P. Atkins²⁵⁷).

9.1.3 Capacidad teórica

La capacidad teórica de una celda electroquímica es determinada por la cantidad de los materiales activos que la componen. Se expresa en Coulombs o Ampere-horas y se define como la cantidad total de electricidad involucrada en la reacción electroquímica. Para estimarla se utiliza la siguiente fórmula (forma matemática de la 1° Ley de Faraday de la electroquímica):

$$Q_{th} = \frac{nF}{3,600M_w} \quad 9-2$$

Donde, Q_{th} se expresa en Ah/g y M_w corresponde a la masa molar del producto de la reacción en g/mol; n y F tiene el mismo significado que en la ecuación 9-1. Por ejemplo, en la reacción $Zn + Cl_2 \rightarrow ZnCl_2$ ambos componentes son activos y dos electrones están involucrados, por lo que su capacidad teórica es:

$$Q_{th} = \frac{2 \times 96,485}{3,600 \times (65.41 + 2 \times 35.45)} = 0.3932 \frac{Ah}{g} = 3,932 \frac{Ah}{kg}$$

9.1.4 Energía teórica

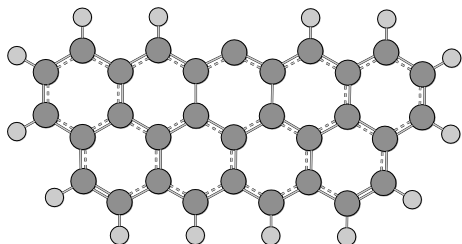
Otra forma de expresar la capacidad de una celda es a través de la cantidad de energía almacenada por unida de masa (o volumen). Se puede calcular multiplicando el voltaje teórico por la capacidad teórica:

$$\text{Voltaje [V]} \times \text{Capacidad [Ah / kg]} = \text{Energía Específica [Wh / kg]} \quad 9-3$$

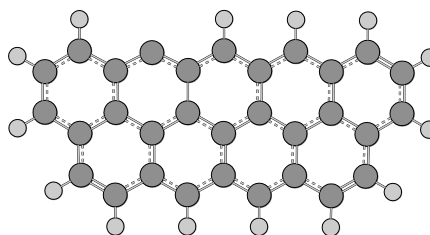
También es conocida como energía gravimétrica teórica específica o densidad energética gravimétrica; corresponde al máximo valor que puede ser liberado por un sistema electroquímico. Por ejemplo, para la celda Zn/Cl_2 el potencial estándar es 2.12 V y la capacidad teórica es 3,932 Ah/kg, entonces su energía específica es 8,336 Wh/kg.

9.2 Información Suplementaria de Artículo: Alkali Phenolates

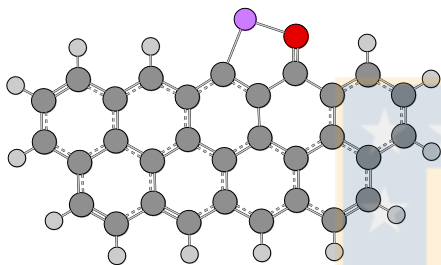
zz1 (G.S. $m_s=3$)



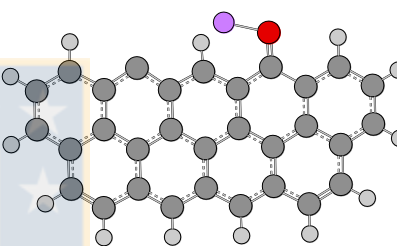
zz2 (G.S. $m_s=3$)



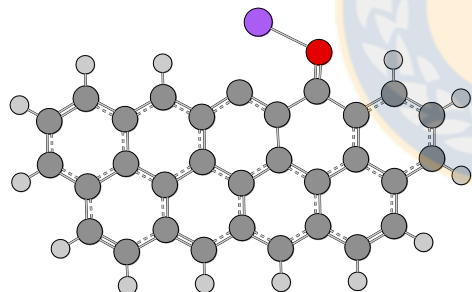
zz1_OLi (G.S. $m_s=1$)



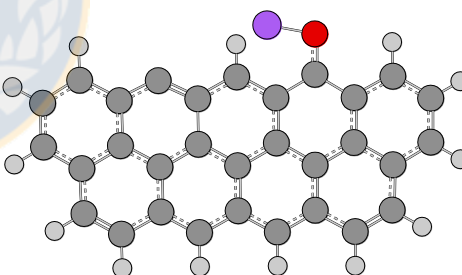
zz2_OLi (G.S. $m_s=1$)



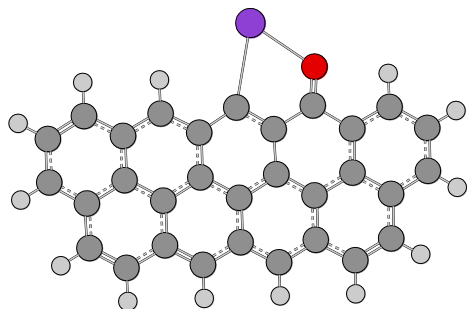
zz1_ONa (G.S. $m_s=1$)



zz2_ONa ($m_s=3$)



zz1_OK (G.S. $m_s=1$)



zz2_OK ($m_s=3$)

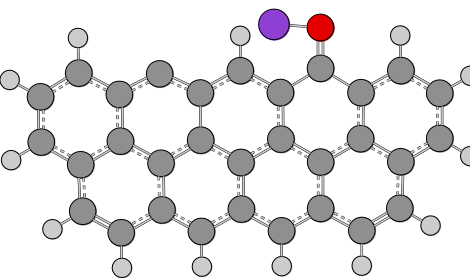


Figure S 1: Geometry output of the optimized models used in this study.

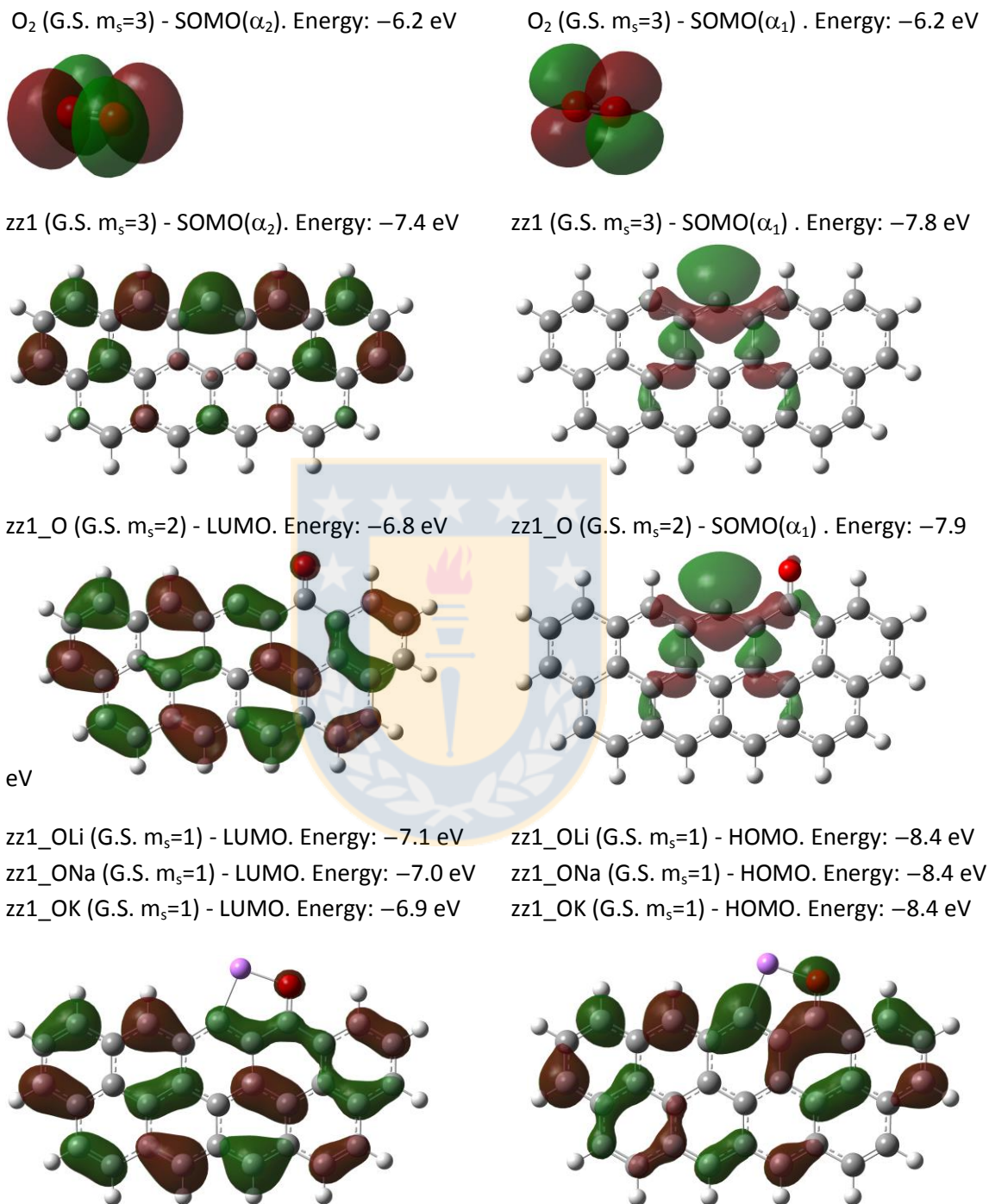


Figure S 2: Energy and shape of molecular orbitals (MO) for O₂, zz1, zz1_O and zz1_OLi models. For zz1_ONa and zz1_OK is just presented the orbitals energy due to the similarity with zz1_OLi model. Note the π-electron abstraction from graphene basal plane by the H-edge substitution for an oxygen atom when the zz1 and zz1_O models are compared.

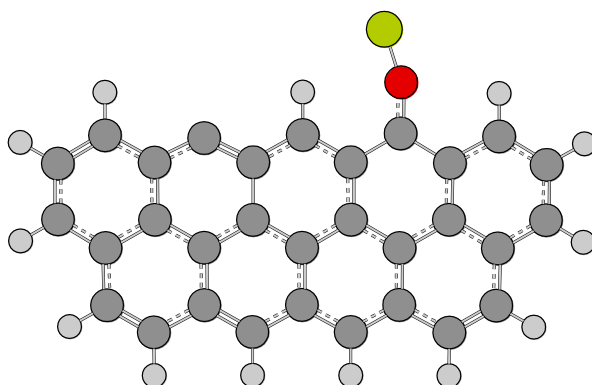


Figure S 3: zz2_OMg ($m_s=2$) optimized structure. Mg²⁺ with a similar ionic size (0.072 nm) than Li⁺ (0.076 nm)²⁵⁸ does not “jumps” like Na or K in zz2 model. C-O distance 0.129 nm and O-Mg distance 0.199 nm.

Table S 1: Electronic analysis summary of hydroxyl model ground states.

Model	E _{SCF} [hartree]		□E _{ST} [kcal/mol]
	$m_s = 1$	$m_s = 3$	
zz1_OH_A	-1264.96230	-1264.97326	-6.9
zz1_OH ^a	-1265.03598	-1265.01631	12.3
zz1_OH	-1264.99874 (SP) ^b	-1264.97948	12.1

^a Calculation with diffuse functions for H atom.

^b Single-point calculation from optimized geometry molecule which include diffuse functions.

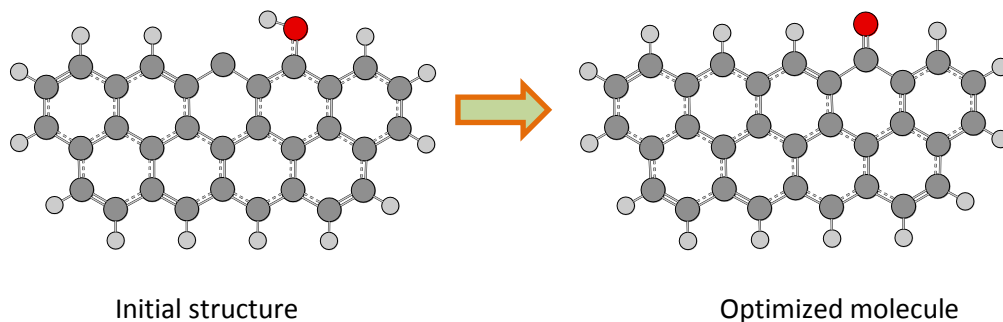


Figure S 4: Jump of the hydroxide H during the optimization with B3LYP/6-31G(d) when it is contiguous to a zigzag active site.

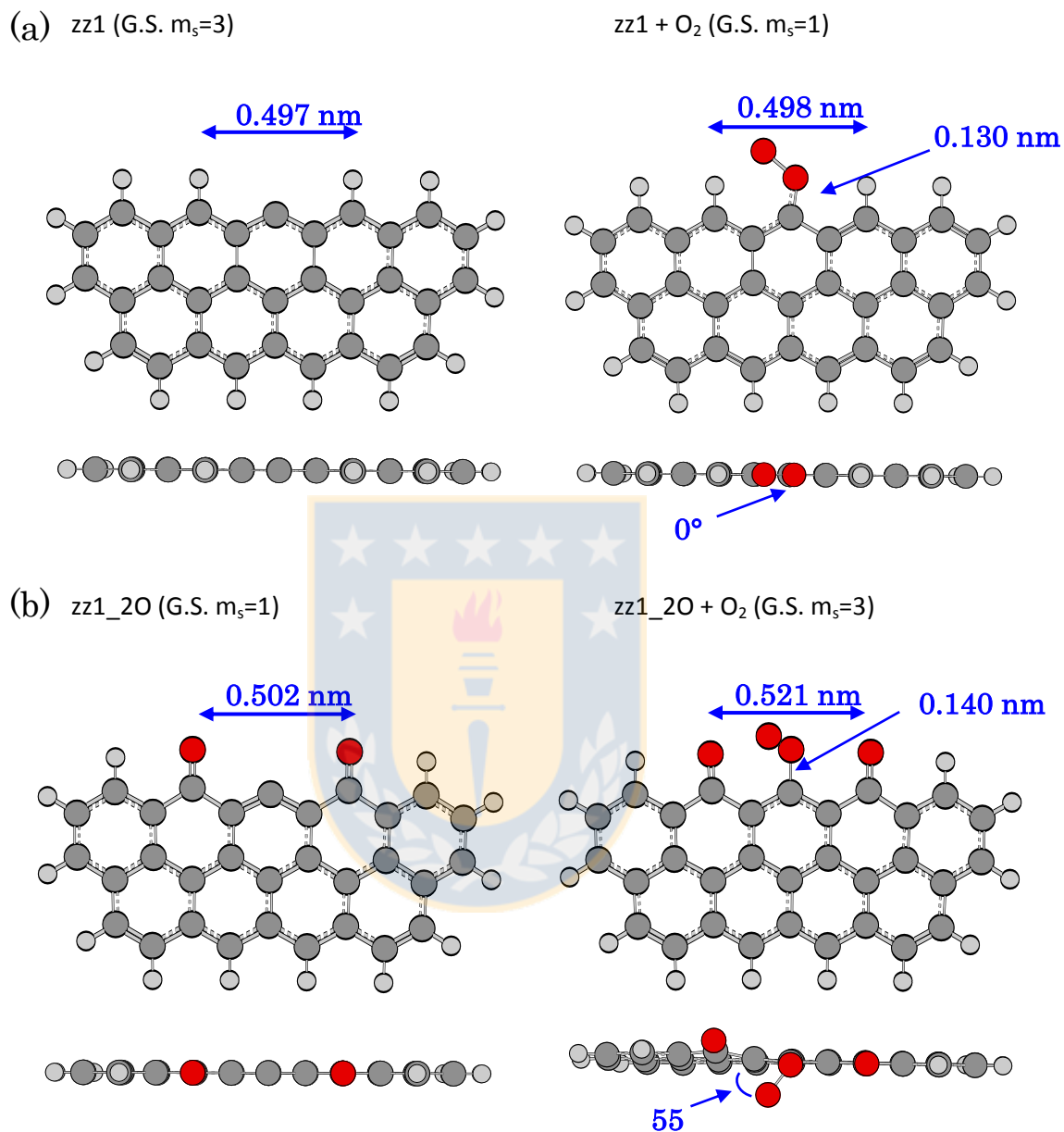


Figure S 5: Some geometry parameters in the O₂ chemisorption (and formation of initial peroxide group) on the active zigzag site of zz1 model (a) and on a model where the active site is surrounded by semiquinone groups (b), a similar model used by Send and Haynes²¹⁶. In (a) is shown the distance between the adjacent H before and after the O₂ chemisorption; in (b) it is analogous but with the adjacent O.

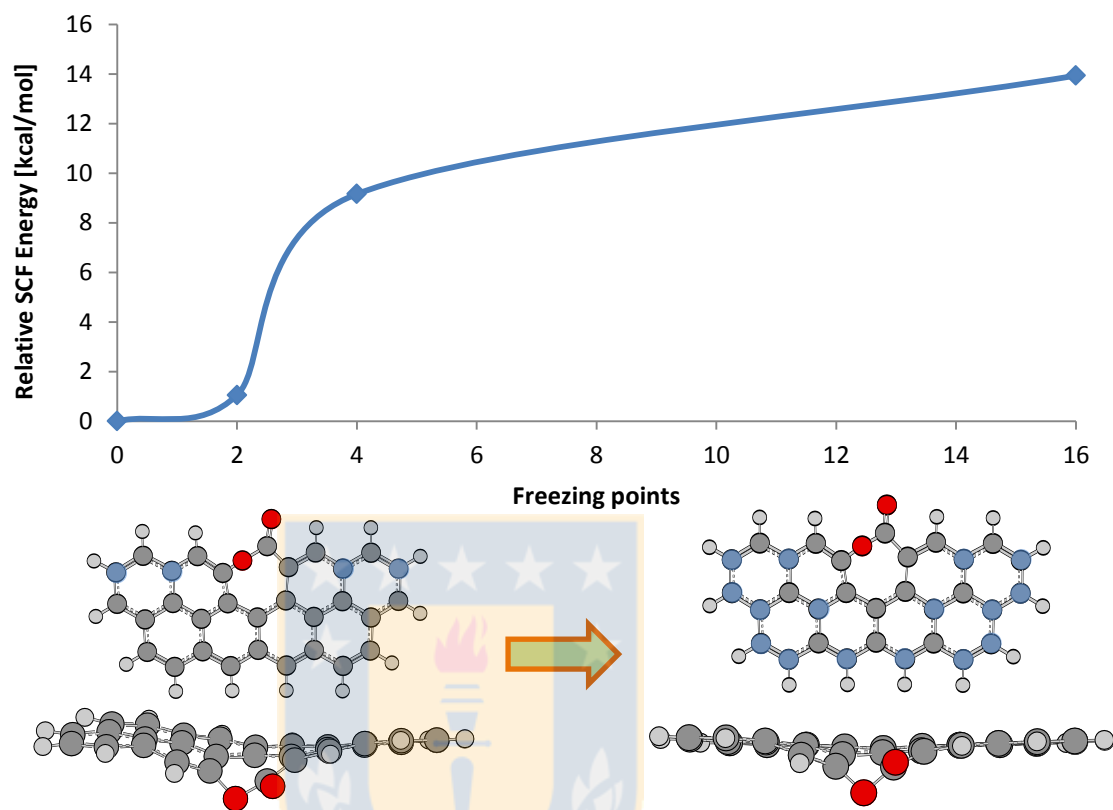


Figure S 6: Relative energy of lactone intermediate (IV, $m_s = 1$ in Figure 4) and the increasing stiffness effect when freeze atoms (blue) are considered in the optimization procedure for the model zz1 ($C_{31}H_{13}O_2$). One example of the stiffness effect is the CO_2 evolution studied by Orrego *et al.*¹⁰³ who obtained a RDS with a barrier no higher than 35 kcal/mol for the same extrusion mechanism presented in Figure 4 but with a small model ($C_{10}H_7O_2$), i.e., the five-C ring closure it is not hampered by the stiffness of the surrounding condensed six-membered rings.

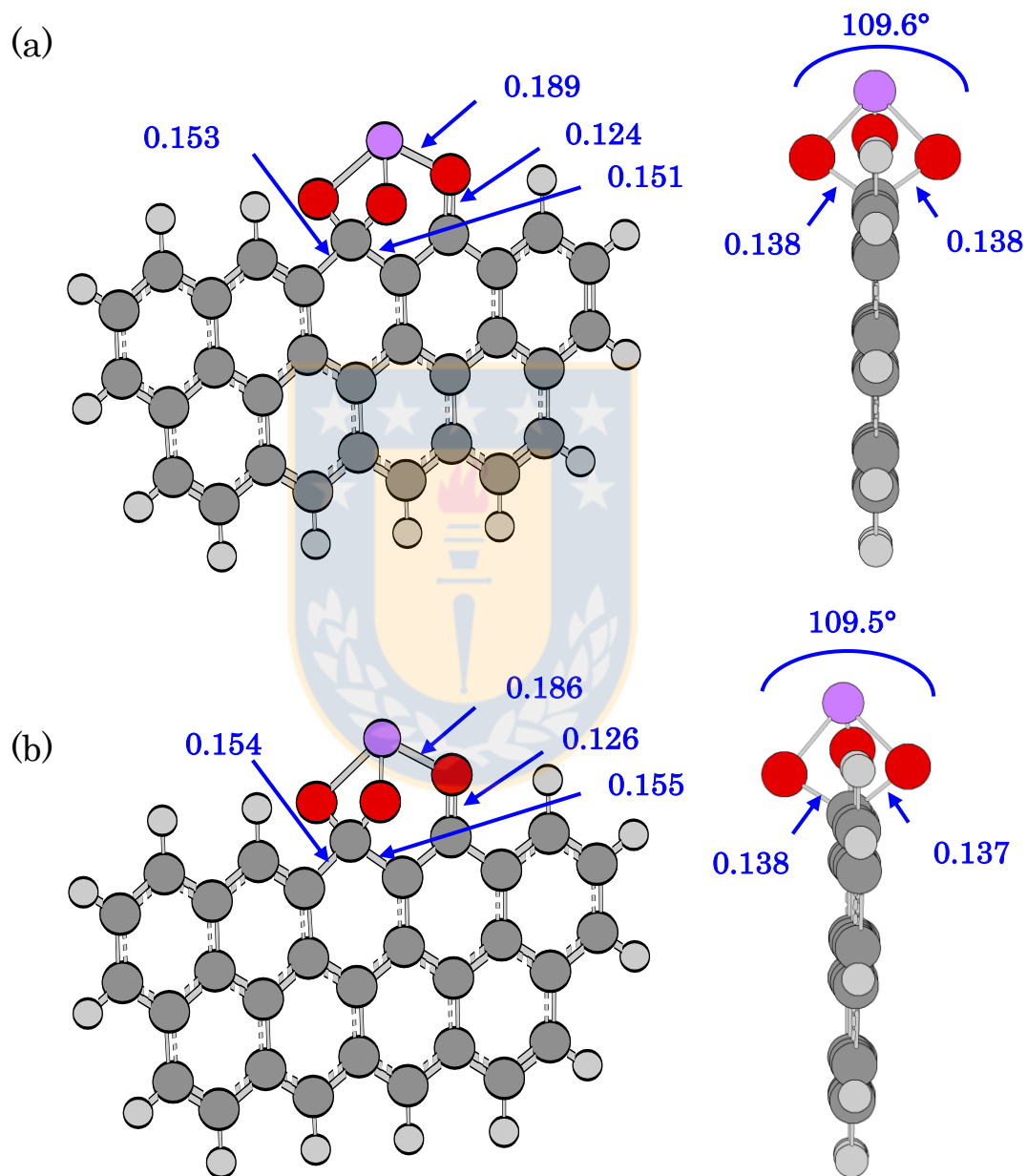


Figure S 7: Selected geometry parameters for (a) quasi-transition state (M_{q_III-IV} , $m_s = 1$) shown in Figure 5 and 6, and for (b) transition state between M_{III} and M_{VII} .

9.3 Breve tutorial en Gaussian

9.3.1 Archivo de entrada

El programa Gaussian necesita un archivo de entrada (input) donde se pueden incluir los siguientes datos: recursos de memoria, número de procesadores, tipo de cálculo, modelo químico, un título o breve descripción, carga, multiplicidad y la geometría de la molécula en algún tipo de coordenadas; por defecto en el input de Gaussian se utiliza coordenadas cartesianas, pero se puede trabajar con coordenadas internas (Z-matrix).

Un típico archivo 'input' con ambos tipos de coordenadas se muestra en la Figura 33, en ella se detallan algunos de los conceptos mencionados con anterioridad. En este ejemplo se le pide a Gaussian que optimice (opt) la molécula de agua y que calcule las frecuencias vibracionales de los enlaces para así obtener al final del cálculo el índice de frecuencia, pero se omite el cálculo del espectro de Raman para ahorrar tiempo computacional (freq=noraman). Se considera además, una molécula neutra, es decir, de carga igual 0 y se trabaja con multiplicidad igual a 1 (singlete). El modelo químico es Hartree-Fock junto a la base 3-21g (split-valence con 3 funciones para electrones del core y 2 set de funciones para los electrones de valencia).

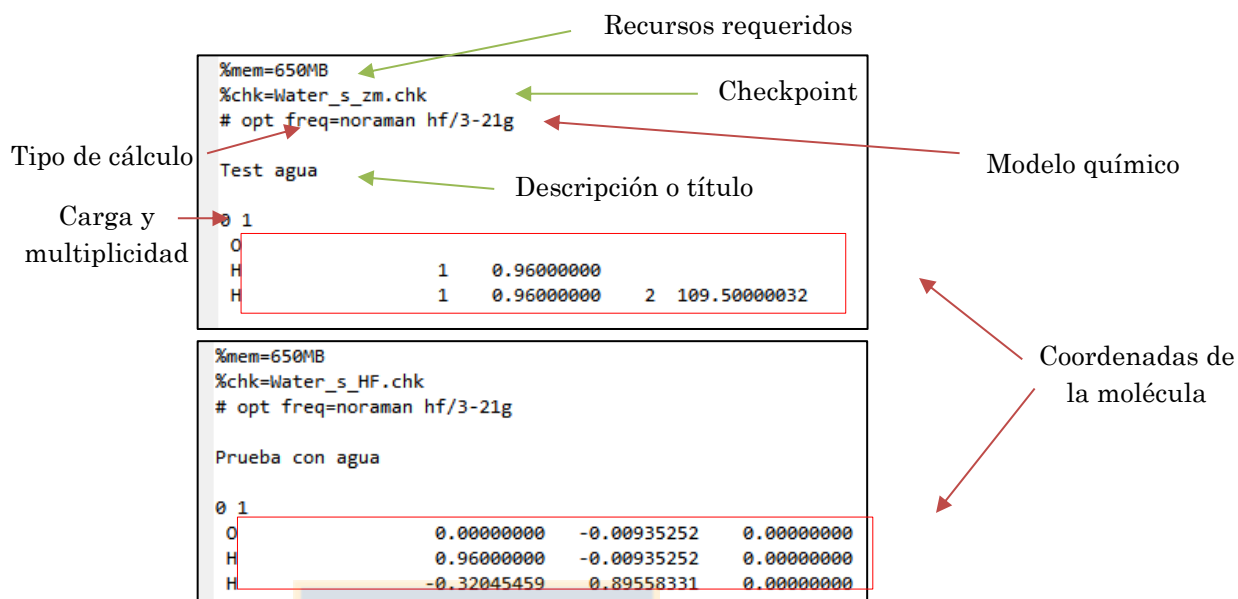


Figura 33: Ejemplo de 'input' de Gaussian. En rojo se señalan las especificaciones necesarias, en verde las opcionales. En input superior se trabaja con coordenadas internas, el inferior con coordenadas cartesianas.

9.3.2 Archivo de salida

Los archivos de salida (output) se visualizan gráficamente con el programa GaussView, que tiene una interfaz amigable y entrega una imagen de la molécula en tres dimensiones. En la opción *Summary* se muestran los parámetros más importantes calculados que permiten caracterizar a la molécula optimizada. Si el cálculo convergió adecuadamente entonces se abrirá una ventana como la Figura 34, de forma contraria aparecerá una advertencia previa a la apertura de la molécula indicando que no convergió adecuadamente. Los diversos problemas que se pueden generar se pueden resolver a través de múltiples foros en línea.⁹

Si se revisa el 'output' en un editor de texto se puede obtener más información. Por ejemplo, al final de la primera parte de un 'output' donde se optimizó y se calculó frecuencias se indicará que se cumplieron los criterios de convergencia como muestra la Figura 35. Previo a esto, se podrán revisar

⁹ Algunos ejemplos: 1) <http://www.ccl.net/chemistry/resources/> (muchos tipos de preguntas y respuestas por investigadores de más experiencia). 2) <http://joaquinbarroso.com/> (Blog del Dr. J. Barroso dedicado a compartir información y enseñar sobre química computacional). 3) Google + descripción del error que parecerá al final del output.

los ciclos iterativos del campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés). Luego, se podrán revisar los resultados termoquímicos más importantes que entrega Gaussian como muestra la Figura 36.

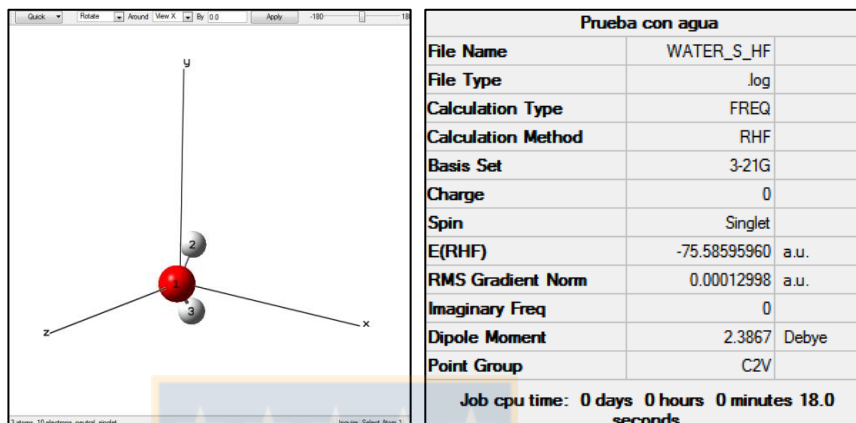


Figura 34: Ejemplo de archivo de salida de uno de los 'input' mostrado en Figura 33.

Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum Force	0.000242	0.000450	YES
RMS Force	0.000223	0.000300	YES
Maximum Displacement	0.000673	0.001800	YES
RMS Displacement	0.000627	0.001200	YES
Predicted change in Energy=-1.643169D-07			
Optimization completed.			
-- Stationary point found.			

Figura 35: Criterios de convergencia cumplidos en un cálculo de optimización.

En el rectángulo verde de la Figura 36 se destacan las funciones de estado más importantes, ellas son (en orden):

- $E_{\text{SCF}} + \text{ZPE}$: La energía electrónica del SCF corregida por las vibraciones que ocurren a los 0 K de temperatura (*Zero-point correction*).
- $E_{\text{SCF}} + \text{ZPE} + E_{\text{K}}$: Energía electrónica corregida más las energías de movimiento del sistema molecular, esto incluye energía rotacional, translacional y vibracional.

- $E_{SCF} + ZPE + E_K + RT = U + RT = H$: Energías previas son consideradas como internas, si se le suma RT se obtiene la entalpía del sistema.
- $H - TS = G$: Energía libre de Gibbs

Además, en rojo se destacan las temperaturas vibracionales (vibración por cada grado de libertad de la molécula, para moléculas lineales es $3N - 5$, para moléculas no lineales es $3N - 6$, donde N representa el número de átomos de la molécula) que son independientes de la temperatura y corresponden a las vibraciones que ocurren incluso a 0 K.

```

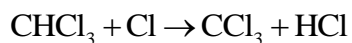
-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783
Molecular mass: 18.01056 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
Eigenvalues -- 1 2 3
X 0.00000 0.00000 1.00000
Y 1.00000 0.00000 0.00000
Z 0.00000 1.00000 0.00000
This molecule is an asymmetric top.
Rotational symmetry number 2.
Rotational temperatures (Kelvin) 41.67493 19.73544 13.39306
Rotational constants (GHZ): 868.36560 411.22025 279.06648
Zero-point vibrational energy 57132.9 (Joules/Mol)
13.65509 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures: 2588.65 5480.85 5673.50
(Kelvin)
Zero-point correction= 0.021761 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.024595
Thermal correction to Enthalpy= 0.025539
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.004116
Sum of electronic and zero-point Energies= -75.564199
Sum of electronic and thermal Energies= -75.561365
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -75.560421
Sum of electronic and thermal Free Energies= -75.581844

```

Figura 36: 'Output' de termoquímica de H₂O; sección de cálculo de frecuencias.

9.3.3 Búsqueda de un estado de transición

La siguiente metodología es útil cuando se conocen, tanto los reactivos como los productos de una reacción (o al menos una noción de ellos). A modo de ejemplo se analizará la formación de HCl:



En primer lugar, se deben optimizar las moléculas de los reactivos y de los productos por separado para determinar su estado fundamental (multiplicidad). Para ello, se crea un archivo de entrada (.gjf o .com) con la posición espacial de los núcleos atómicos, lo que le permite a Gaussian comenzar el proceso iterativo de la optimización de la geometría molecular.

Los archivos de entrada son creados con mayor facilidad en GaussView con la ayuda de la herramienta *Builder* que permite dibujar las moléculas. En la Figura 37 se puede observar un ejemplo.

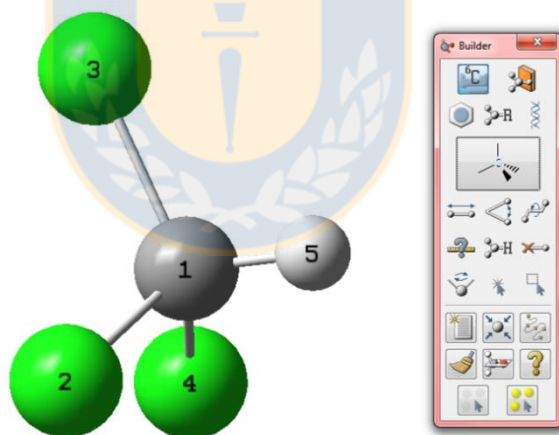


Figura 37: Molécula de Cloroformo creada con la herramienta Builder.

Seguido a esto, se configura el tipo de trabajo junto al modelo químico (revisar sección 3.1) en la opción *Calculate*. En general, al optimizar una molécula es conveniente realizar en conjunto el cálculo de la frecuencia y así verificar qué tipo de estado estacionario fue el que se obtuvo (revisar Figura 14). De esta forma, la opción elegida ha de ser *Opt + Freq -> Minimum* como muestra la Figura 38.

Luego de optimizar cada una de las moléculas de la reacción (en el sumario el índice de punto crítico debe indicar un 0) se juntan en un archivo como muestra la Figura 39. Como regla heurística los reactivos deben estar a una distancia alrededor de 2 Å para que los electrones de valencia “se perciban” y la reacción ocurra.

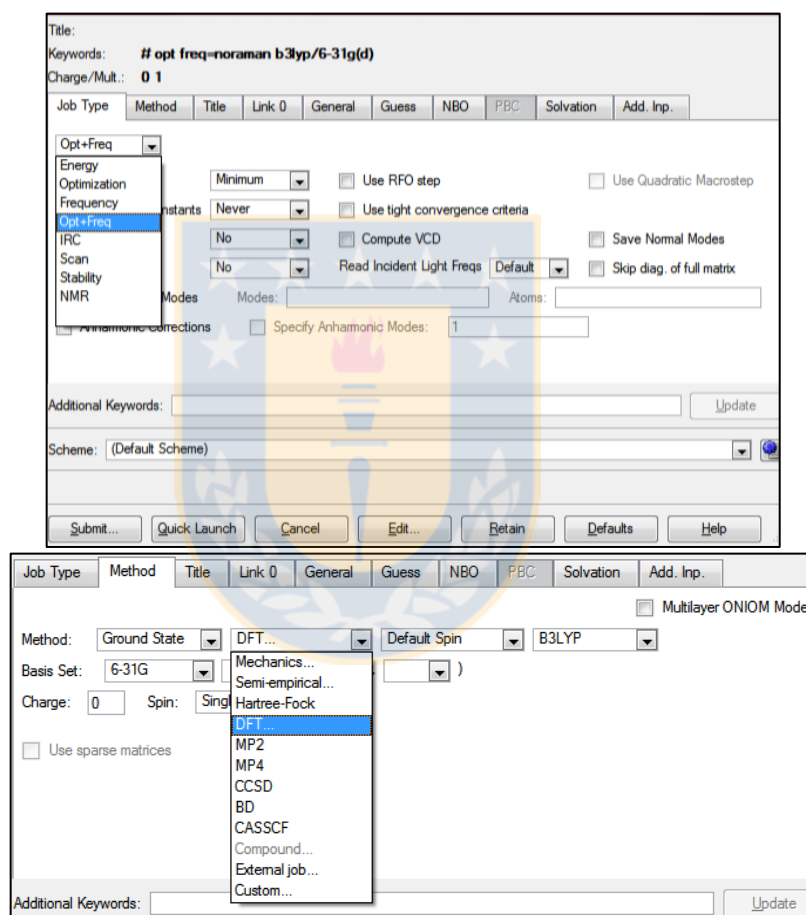


Figura 38: Tipo de trabajo o propiedades que se desea determinar (arriba); métodos, bases y multiplicidad disponibles en Gaussian03W (abajo).

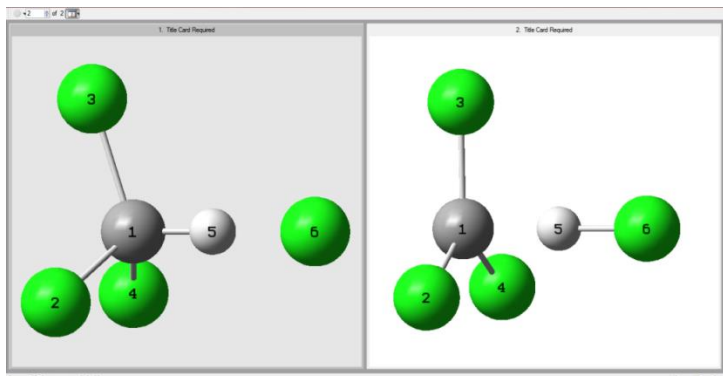


Figura 39: Moléculas optimizadas de reactivos, donde Hidrógeno (5) está a una distancia menor a 2 Å del Cloro(6) (imagen izquierda). Productos finales (imagen derecha).

Con esta información se está en condiciones de buscar el estado de transición. Gaussian03W cuenta con 3 opciones para encontrarlo:

- TS(Berry): Opción de optimización que se basa en la molécula inicial que se le da como input para buscar en las cercanías una geometría que cumpla con las condiciones de ser un estado de transición. Complemento ideal del cálculo *Scan*¹⁰, pues permite corroborar algún máximo de la PES obtenida.
- QST2: Para ocupar esta opción es necesario tener 2 moléculas previamente optimizadas. Este método comienza los cálculos iterativos con la geometría que se encuentra en medio de las coordenadas de las 2 moléculas del input. En general es una buena opción a utilizar.
- QST3: Para ocupar esta opción, es necesario tener 2 moléculas previamente optimizadas más una tercera molécula intuitiva. Es necesario generar esta tercera molécula con especial cuidado pues el programa Gaussian comienza los cálculos iterativos con esta molécula.

¹⁰ Tipo de job (o cálculo) que permite explorar la energía en función del movimiento atómico definido por el usuario.

Siguiendo con el procedimiento previo, para encontrar el estado de transición descrito hasta la Figura 39, la opción adecuada a utilizar en este caso es QST2. La Figura 40 muestra el resultado obtenido.

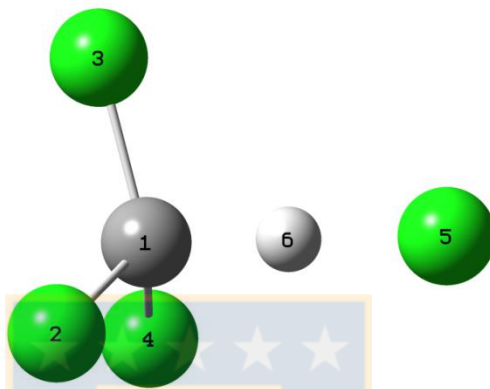


Figura 40: Estado de transición encontrado con el cálculo QST2, modelo B3LYP/6-31G(d).

La geometría de la Figura 40 representa un posible estado de transición, pues cumple con ser un estado estacionario con índice de punto crítico igual a 1. Además, la reacción en sí es un rompimiento del enlace de Hidrógeno-Carbono seguido de la formación del enlace con el átomo de Cloro. La Figura 40 muestra esta misma tendencia, sin embargo existe una forma rigurosa de comprobar si el estado transitorio encontrado es realmente el que corresponde. Para ello se utiliza el comando IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) que comienza sus cálculos con la geometría encontrada del estado de transición, para luego establecer un camino de reacción desde los reactivos a los productos. Este mecanismo genera tantas moléculas como el usuario desee (por defecto son 6 en ambas direcciones) y corresponden a estados no estacionarios. Si al finalizar estos cálculos las geometrías obtenidas en los extremos de ambas direcciones de la reacción son los reactivos y productos que se conocían desde un principio, entonces el estado de transición se confirma. Cabe mencionar que a veces es necesario reoptimizar los extremos obtenidos para llegar a los reactivos y productos. La Figura 41 muestra lo explicado.

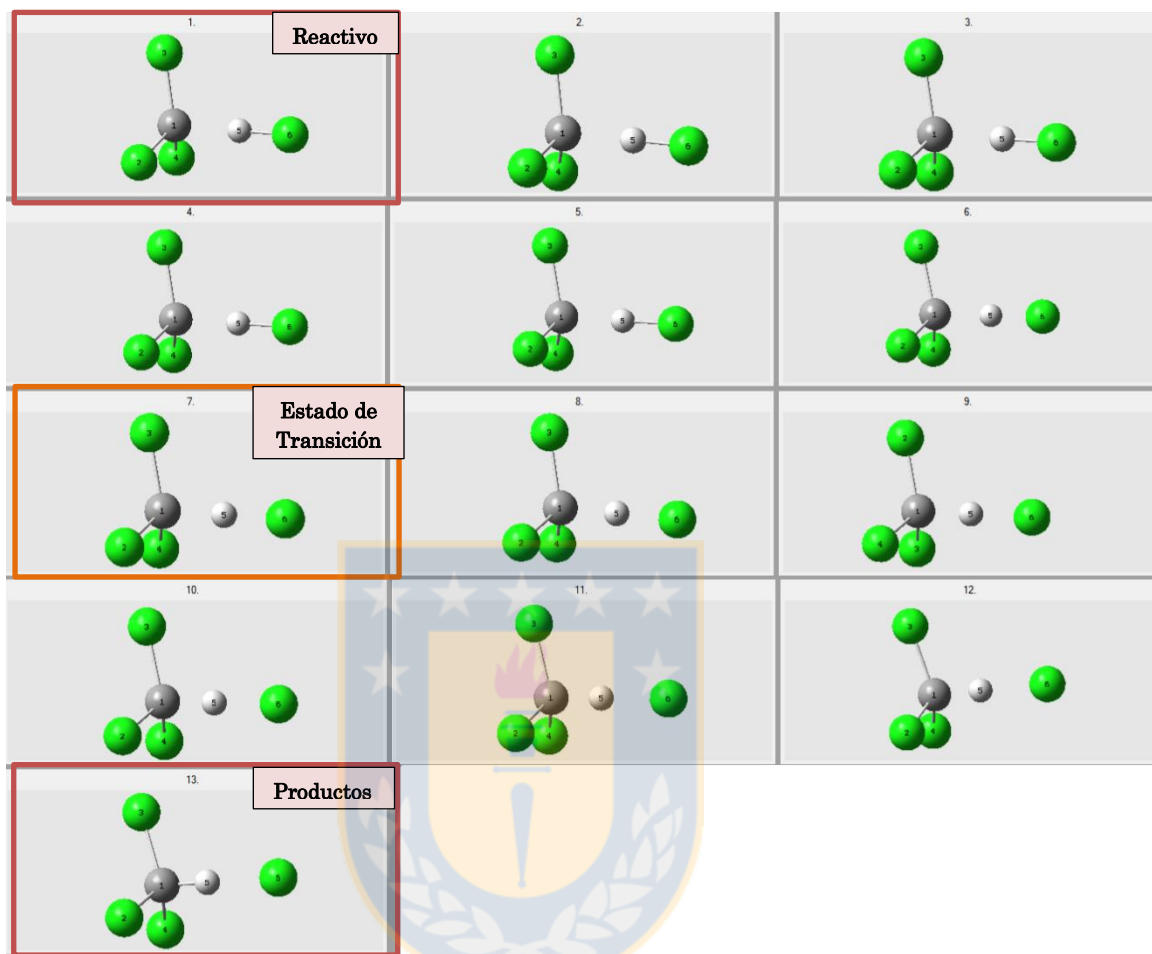


Figura 41: Resultado del cálculo IRC para el estado de transición presentado en la Figura 40. Desde el cuadro 7 disminuye la energía en cada dirección y se llega a los reactivos (cuadro 1) y productos (cuadro 13), en 6 etapas por lado.

A modo de resumen, en primer lugar se debe establecer el principio y fin de la reacción, es decir, por medio de intuición química (si se exploran moléculas no descubiertas) o información de otros investigadores establecer el marco de lo que se quiere estudiar. En este caso, como se estudia la quimisorción y la posterior descomposición, se analizaron los estados fundamentales de los reactivos (modelos carbonosos y oxígeno) y de los productos (modelos carbonosos, CO y CO₂). Luego, se deben buscar estados de transición entre estas moléculas, pero verificando con el complemento IRC en ambas direcciones de la reacción. Si al optimizar los extremos obtenidos se logra llegar a las mismas estructuras iniciales, entonces está

concluido el análisis. Si se encuentran nuevas estructuras, se consideran intermediarios de la reacción (siempre y cuando la formación o rompimiento de enlaces mantenga el mismo sentido de la reacción). Seguido a esto, se procede de igual forma que al principio, pero esta vez el enfoque es en la reacción elemental entre el intermediario y los reactivos iniciales, o entre el intermediario y los productos finales.

Sumario sobre la exploración de la PES:

1. Determinar estructuras optimizadas de reactivos y productos (estructuras de entrada)
2. Buscar estados de transición entre estructuras del punto 1 a través de la metodología descrita previamente (Scan+TS Berny, QST2, QST3)
3. Verificar estado de transición encontrado
 - a. A priori, con el desplazamiento del vector negativo de transición (revisar Figura 14)
 - b. Comprobación exhaustiva
 - i. A través de metodología de IRC, con al menos 25 pasos en ambas direcciones
 - ii. Re-optimizar estados finales de IRC en ambas direcciones y comprobar que se llegue a las moléculas del punto 1.
 - iii. Si no concuerdan, probablemente se encontró un intermediario de la reacción. Es un intermediario confiable si mantiene coherencia molecular con los reactivos o productos del punto 1.
 - iv. Si lo encontrado en el paso iii no es confiable, repetir búsqueda de estado de transición (paso 3)
4. El nuevo intermediario se transforma en una nueva estructura de entrada (punto 1) y se vuelve al paso 2.

Nota: En este proceso sólo se debe trabajar con una multiplicidad, para luego comparar con otra multiplicidad y evaluar posibles puntos donde se crucen las superficies de energía potencial (“crossing-points”).

