



# Desarrollo de nuevos materiales activos para baterías de litio de nueva generación: estudios experimentales y teóricos

por

**María del Carmen Rojas**

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación como parte de los requerimientos la obtención del grado de Doctora en Física de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Diciembre 2021

Director: Dr. Daniel E. Barraco  
Co-director: Dra. Guillermina L. Luque

## **Tribunal Especial**

### *Titulares:*

Dr. Arnaldo VISINTIN (FCE - UNLP)  
Dr. Fabián VACA CHÁVEZ FORNASERO (FAMAFA - UNC)  
Dr. Manuel OTERO (FAMAFA - UNC)

### *Suplentes:*

Dra. Rita HUMANA (CREAS - UNCA)  
Dr. Andrés RUDERMAN (FAMAFA - UNC)



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional

---

## Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>10</b>
1.1. Matriz energética actual y motivaciones . . . . .	10
1.2. Baterías como vectores energéticos . . . . .	15
1.2.1. Desarrollo histórico . . . . .	16
1.2.2. Baterías de litio recargables . . . . .	17
1.3. Baterías de Litio-Azufre . . . . .	18
1.3.1. Principios de operación de la celda Litio-Azufre . . . . .	20
1.3.2. Principales problemas y desafíos . . . . .	24
1.4. Perspectivas futuras . . . . .	33
1.5. Objetivos y estructura de la tesis . . . . .	35
<b>Bibliografía</b>	<b>37</b>
<b>2. Procedimientos experimentales, teóricos y computacionales</b>	<b>53</b>
2.1. Técnicas de caracterización fisicoquímica . . . . .	53
2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS) . . . . .	53
2.1.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) .	55
2.1.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) . . .	57
2.1.4. Espectroscopía Raman . . . . .	58
2.1.5. Análisis de Termogravimetría (TGA) . . . . .	59
2.1.6. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	60
2.1.7. Isotermas de adsorción . . . . .	61
2.1.8. Microanálisis elemental, análisis de humedad y de fibras . . . .	62
2.2. Electrodo de trabajo y celda electroquímica . . . . .	63
2.2.1. Preparación de electrodos de trabajo . . . . .	63
2.2.2. Funcionamiento de una celda electroquímica . . . . .	64
2.2.3. Ensamblado de la celda electroquímica . . . . .	66
2.3. Técnicas Electroquímicas . . . . .	67
2.3.1. Cronopotenciometría y Rate Capability (RC) . . . . .	68
2.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica . . . . .	69
2.4. Procedimientos teóricos-computacionales . . . . .	72
2.4.1. Teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) . . . . .	72

---

**Bibliografía** **75**

**3. Biocarbones** **79**

3.1. Introducción . . . . .	79
3.2. Sección Experimental . . . . .	80
3.2.1. Muestras de Biomasa . . . . .	80
3.2.2. Síntesis del biocarbón a partir de biomasa . . . . .	80
3.2.3. Fabricación de electrodos y ensamblado de celdas . . . . .	81
3.3. Caracterizaciones Fisicoquímicas . . . . .	82
3.3.1. Análisis Elemental y área superficial . . . . .	82
3.3.2. Caracterización de los materiales mediante MEB y EDS . . . . .	83
3.3.3. Caracterización de los materiales por DRX . . . . .	85
3.3.4. Caracterización de los materiales por XPS . . . . .	86
3.3.5. Análisis termo gravimétrico para conocer el contenido de azufre . . . . .	90
3.4. Caracterización Electroquímica . . . . .	91
3.4.1. Estudios de carga/descarga galvanostática y RC de los cátodos fabricados a partir de biocarbones . . . . .	91
3.4.2. Caracterización post-mortem de cátodos mediante EDS . . . . .	96
3.5. Conclusiones parciales . . . . .	97

**Bibliografía** **99**

**4. Interfaces modificadas con carbonos oxidados** **103**

4.1. Introducción . . . . .	103
4.2. Sección Experimental . . . . .	105
4.2.1. Preparación del separador con Carbono Super P funcionalizado . . . . .	105
4.2.2. Preparación del cátodo modificado con Carbono Super P y sus modificaciones . . . . .	105
4.3. Caracterizaciones Fisicoquímicas . . . . .	106
4.3.1. Determinación de contenido de azufre mediante técnica TGA . . . . .	107
4.3.2. Caracterización de materiales mediante MEB . . . . .	107
4.3.3. Caracterización por XPS . . . . .	108
4.3.4. Caracterización de materiales mediante espectroscopía Raman . . . . .	110
4.4. Caracterización Electroquímica . . . . .	112
4.4.1. Estudios de carga/descarga galvanostática, eficiencia coulóm- bica y ciclabilidad. . . . .	112
4.4.2. Análisis de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica . . . . .	121
4.4.3. Caracterización ex-situ de separadores mediante Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. . . . .	124
4.5. Conclusiones parciales . . . . .	131

**Bibliografía** **133**

**5. Interfaces de grafeno oxidado en baterías de Li-S** **139**

5.1. Introducción . . . . .	139
5.2. Detalles de métodos de cálculo y modelado . . . . .	140
5.3. Resultados de la energía, geometría, propiedades electrónicas y reactividad de las estructuras . . . . .	142
5.3.1. Sistema simple oxidado . . . . .	142

---

5.3.2. Sistemas bi- y poli-oxidados . . . . .	146
5.4. Interacción entre láminas de grafeno funcionalizadas y la molécula de $Li_2S_6$ . . . . .	149
5.5. Análisis termodinámico y cinético. Cálculo de la energía libre y de la entropía. . . . .	152
5.5.1. Cálculo de la contribución vibracional . . . . .	155
5.5.2. Cálculo de las contribuciones rotacionales y traslacionales . . .	155
5.5.3. Análisis cinético . . . . .	158
5.6. Conclusiones parciales . . . . .	161
<b>Bibliografía</b>	<b>163</b>
<b>6. Aditivo catalítico para cátodos en baterías Li-S</b>	<b>169</b>
6.1. Introducción . . . . .	169
6.2. Detalles de métodos de cálculo y modelado . . . . .	171
6.2.1. Estudio de energías de interacción de TCEP con $Li_2S_6$ . . . .	171
6.3. Estudios mecanísticos de reacción de TCEP con $Li_2S_6$ . . . . .	176
6.4. Resultados experimentales y caracterización fisicoquímica . . . . .	182
6.4.1. Preparación del cátodo a distintas concentraciones de aditivo TCEP . . . . .	182
6.5. Estudios de cronopotenciometría, capacidad específica y EC . . . . .	183
6.5.1. Caracterización de cátodos TCEP 5% - PAA 5% por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) . . . . .	187
6.5.2. Caracterización de cátodos TCEP 5% - PAA 5% mediante espectroscopía dispersiva de energías (EDS) . . . . .	189
6.6. Conclusiones parciales . . . . .	190
<b>Bibliografía</b>	<b>195</b>
<b>7. Conclusiones finales</b>	<b>199</b>
<b>A. Apéndice A</b>	<b>202</b>
A.1. Detalle experimental . . . . .	202
A.2. Detalle electroquímico . . . . .	202

## Índice de figuras

1.1. Triángulo del litio . . . . .	13
1.2. El pueblo de Jujuy de la zona de Salinas Grandes . . . . .	14
1.3. Densidades de energía esperadas a futuro para el sistema de Li-S . . . . .	18
1.4. Resumen de parámetros más importantes de las baterías de Li-S . . . . .	19
1.5. Celda convencional de Li-S . . . . .	20
1.6. Perfiles de descarga y carga para baterías de Li-S . . . . .	21
1.7. Proceso de reacción electroquímica en el electrodo de azufre . . . . .	22
1.8. Esquema del efecto <i>shuttle</i> de polisulfuros en baterías de Li-S . . . . .	25
2.1. Proceso de interacción de un haz de electrones al incidir en una muestra	54
2.2. Proceso de interacción del haz de rayos X al incidir en una muestra .	56
2.3. Esquema del espectro emitido por un tubo de rayos X . . . . .	61
2.4. Parte interior y exterior de una celda botón . . . . .	67
2.5. Esquema del proceso de medición de carga/descarga galvanostático .	69
2.6. Gráfico de voltaje vs. capacidad específica para ciclado galvanostático	70
2.7. Componentes del circuito, símbolos y ecuaciones de impedancia . . . .	71
3.1. Preparación esquemática de los biocarbones . . . . .	81
3.2. Equipo de Pirólisis . . . . .	81
3.3. Imágenes MEB de cáscaras de maní (CM) y biocarbón . . . . .	84
3.4. Micrografía MEB y análisis EDS de biocarbones . . . . .	86
3.5. Patrones DRX de biocarbones . . . . .	87
3.6. Análisis del patrón de DRX de B-CM . . . . .	87
3.7. Espectros XPS de C1s y O1s para biocarbones . . . . .	88
3.8. Espectros de estudio XPS de los biocarbones. . . . .	90
3.9. Análisis TGA de los biocarbones con azufre . . . . .	92
3.10. Espectros de DRX de muestras de B-CMB(L) con S . . . . .	92
3.11. Perfiles de carga/descarga galvánica para ciclos 1, 5, 30 y 100 . . . . .	93
3.12. Perfiles de carga/descarga de ciclo 5 y 30 distintos biocarbones . . . . .	93
3.13. Rendimiento electroquímico del biocarbon . . . . .	95
3.14. Perfiles C-Rate para descarga/carga biocarbones . . . . .	95
3.15. Capacidad específica y EC para biocarbones . . . . .	96
3.16. Caracterización post-mortem de cátodos mediante EDS . . . . .	97

4.1.	Ilustración esquemática de las partes de la celda utilizada . . . . .	106
4.2.	Fotografía de una celda desarmada de configuración separador doble .	106
4.3.	Gráfico TGA contenido de S en el material CMK-3 . . . . .	107
4.4.	Micrografías de separador modificado y cátodo de CMK3:S . . . . .	108
4.5.	Deconvolución del pico C1s para carbonos modificados . . . . .	109
4.6.	Espectro N1s de la muestra de carbono comercial Super P . . . . .	110
4.7.	Gráficos de desplazamiento Raman utilizando láser verde . . . . .	111
4.8.	Perfiles carga/descarga galvanostática en los ciclos 1, 5 y 30 . . . . .	115
4.9.	Gráfico de capacidad específica y EC p/ separador simple y doble . .	117
4.10.	Gráfico de capacidad específica y EC para cátodos modificados . . . .	119
4.11.	Gráfico comparativo para modificación con C super P H . . . . .	122
4.12.	Gráfico comparativo para modificación con C super P OH . . . . .	123
4.13.	Circuito Equivalente Randlés simple de la respuesta EIE inicial . . .	124
4.14.	Gráfico de Nyquist comparativo de la respuesta EIE inicial . . . . .	125
4.15.	Gráfico comparativo curvas muestras para RMN . . . . .	126
4.16.	Espectros de RMN de separador modificado con C super P . . . . .	127
4.17.	Espectros de RMN de separador modificado con C super P H . . . . .	129
4.18.	Espectros de RMN de separador modificado con C super P OH . . . .	130
5.1.	Geometrías relajadas de diferentes láminas de grafeno mono-oxidadas	143
5.2.	DOS y LDOS para sistemas oxidados simples . . . . .	145
5.3.	Potencial electrostático <i>PES</i> sistemas de grafeno simple oxidado . . .	147
5.4.	Geometrías relajadas de las láminas de grafeno con grupo hidroxilo .	148
5.5.	DOS para sistemas bi- y poli-oxidados . . . . .	149
5.6.	Potencial electrostático de sistemas de grafeno bi y poli-oxidado . . .	150
5.7.	Geometrías de interacción entre molécula de $Li_2S_6$ y superficie de GO	151
5.8.	Interacción de molécula de $Li_2S_6$ con diferentes especies de GO . . .	153
5.9.	Interacción de $Li_2S_6$ con grafeno bi y poli-oxidado . . . . .	154
5.10.	Isosuperficies para sistemas mono, bi- y poli-oxidados . . . . .	154
5.11.	Densidad de estados vibracionales para grafeno de 60 átomos . . . . .	156
5.12.	Contribución vibracional a la capacidad calorífica específica . . . . .	157
5.13.	Contribuciones a la energía libre de Helmholtz . . . . .	158
5.14.	Contribución vibracional y rotacional a la energía libre de Helmholtz	159
6.1.	Rol de los electrodos polares en catálisis . . . . .	170
6.2.	Configuraciones elegidas para simular a la molécula de <i>TCEP</i> . . . .	173
6.3.	$E_{ads}$ para distintas configuraciones de <i>TCEP</i> – $Li_2S_6$ . . . . .	174
6.4.	$E_{ads}$ para distintas configuraciones de <i>TCEP</i> – $Li_2S_6$ – <i>solv</i> . . . .	175
6.5.	Mecanismo de reducción de enlaces disulfuro por <i>TCEP</i> . . . . .	177
6.6.	Configuraciones optimizadas para <i>TCEP</i> con $Li_2S_6$ y $H_2O$ . . . . .	179
6.7.	Configuraciones optimizadas para <i>TCEP</i> con $Li_2S_6$ , $H_2O$ y $Li$ . . . .	180
6.8.	Distintos estados de transición para la interacción entre <i>TCEP</i> y $Li_2S_6$	181
6.9.	Capacidad específica y EC para distintos porcentajes <i>TCEP</i> y <i>PAA</i>	184
6.10.	Capacidad específica y EC para <i>TCEP</i> 2% y <i>TCEP</i> 5% . . . . .	186
6.11.	Curvas carga/descarga galvanostática para <i>TCEP</i> 2% y <i>TCEP</i> 5% .	187
6.12.	Espectros XPS de S2p para <i>TCEP</i> 0% y <i>TCEP</i> 5% s/ciclar . . . . .	190
6.13.	Espectros XPS de S2p para <i>TCEP</i> 0% y <i>TCEP</i> 5% cicladados . . . .	191
6.14.	Espectros XPS de P2p para cátodo <i>TCEP</i> 5% s/ ciclar . . . . .	192
6.15.	Mapeo EDS de cátodos <i>TCEP</i> 0% y <i>TCEP</i> 5% s/ciclar . . . . .	193

## Índice de tablas

3.1. Rendimiento de los biocarbones. . . . .	81
3.2. Propiedades fisicoquímicas del B-CM . . . . .	82
3.3. Análisis elemental y área superficial de materiales derivados de CM . . . . .	83
3.4. Resultados del ajuste de curvas de los espectros XPS de C1s . . . . .	89
3.5. Resultados del ajuste de curvas de los espectros XPS de O1s . . . . .	89
3.6. Contenido relativo de elementos en las superficies de los biocarbones . . . . .	90
4.1. Porcentajes de especies oxidadas en C Super P luego de TB y TA . . . . .	110
4.2. Relación de intensidades entre banda D y banda G . . . . .	112
4.3. Diferencias de potencial para carga/descarga en separador simple . . . . .	114
4.4. Valores obtenidos a partir del modelado del circuito equivalente . . . . .	125
4.5. Porcentajes para separador modificado con C super P . . . . .	128
4.6. Porcentajes para separador modificado con C super P H . . . . .	129
4.7. Porcentajes para separador modificado con C super P OH . . . . .	129
5.1. Valores numéricos para el <i>PES</i> de sistemas grafeno simple oxidado . . . . .	146
5.2. Valores numéricos para el <i>PES</i> de sistemas grafeno bi y poli-oxidado . . . . .	149
5.3. Tiempos de residencia del $Li_2S_6$ en diferentes superficies . . . . .	160
6.1. $E_{ads}$ para configuraciones de <i>TCEP</i> – $Li_2S_6$ con y sin solventes . . . . .	172
6.2. Valores de energía libre para reacciones de interacción de <i>TCEP</i> . . . . .	180

## Resumen

El presente trabajo de Tesis Doctoral se enmarca en el contexto de la importancia cada vez mayor que tiene a nivel mundial el desarrollo de diferentes tipos de vectores de energía. Las energías renovables como la eólica o solar presentan la desventaja de ser intermitentes lo cual las hace ineficientes necesitando almacenar la energía que generan de alguna manera, para que esta pueda ser luego utilizada. Hoy en día las baterías de litio presentan la solución tecnológica más prometedora para el almacenamiento de energía en numerosas aplicaciones, desde dispositivos electrónicos pequeños hasta vehículos eléctricos y almacenamiento de energía eléctrica de red. La ventaja principal que presenta ese tipo de baterías es su alta densidad energética, alta eficiencia, y relativamente largos ciclos de vida.

El progreso en baterías de ion-litio está cerca de alcanzar sus límites físicos, por lo que para obtener densidades de energía más altas se deben utilizar sistemas químicos distintos. Entre los sistemas actualmente en investigación y desarrollo, el sistema basado en la reacción entre litio y azufre es el más prometedor para tecnologías futuras, habiendo ya pruebas con prototipos que demuestran su utilidad. Sin embargo, aunque se muestran prometedoras como alternativa a las baterías recargables de ion-litio, las baterías de litio-azufre (Li-S) todavía se enfrentan a varios obstáculos antes de llegar a ser competitivas con las actuales baterías comerciales de ion-litio.

En este trabajo exploramos varias vías de mejora y comprensión del sistema Li-S. El objetivo central de los estudios presentados es la caracterización de materiales activos que puedan utilizarse potencialmente como electrodos mediante síntesis y caracterización de estos y estudio sistemático de modificaciones realizadas a distintas partes de lo que componen las celdas electroquímicas. La problemática se abordó desde el punto de vista experimental mediante técnicas espectroscópicas, estructurales y electroquímicas en conjunción con cálculos computacionales que emulan los materiales con el fin de comprender sus propiedades observables para obtener así un entendimiento acabado de los diferentes sistemas.

Se espera que este trabajo aporte nuevos conocimientos sobre los procesos electroquímicos, comprender los mecanismos de reacción redox y de degradación de las baterías de Li-S, así como la presentación de diferentes metodologías con el fin de mejorar la ciclabilidad de las celdas de Li-S.

## Abstract

This Doctoral Thesis work is presented in the context of the growing importance of the development of different types of energy vectors worldwide. Renewable energies such as wind or solar energy have the disadvantage of being intermittent, which makes them inefficient and makes it necessary to store the energy they generate in some way, so that it can be used later. Today, lithium batteries present the most promising technological solution for energy storage in numerous applications, from small electronic devices to electric vehicles and grid power storage. The main advantage of such batteries is their high energy density, high efficiency, and relatively long life cycles.

Progress in lithium-ion batteries is nearing its physical limits, so higher energy densities require different chemistries. Among the systems currently under research and development, the system based on the reaction between lithium and sulfur is the most promising for future technologies, with prototype tests already demonstrating its applicability. However, while showing promise as an alternative to rechargeable lithium-ion batteries, lithium-sulfur (Li-S) batteries still face several challenges before becoming competitive with current commercial lithium-ion batteries. In this work we explore various paths of improvement and understanding of the Li-S system. The central objective of the studies presented is the characterization of active materials that can potentially be used as electrodes by synthesizing and characterizing them and systematically studying modifications made to different parts of the electrochemical cells. The problem was approached from the experimental viewpoint through spectroscopic, structural and electrochemical techniques in conjunction with computational calculations that emulate the materials in order to understand their observable properties obtaining a complete understanding of the different systems.

It is expected that this work will provide new knowledge on electrochemical processes, understanding the red-ox reaction and degradation mechanisms of Li-S batteries, as well as the presentation of different methodologies in order to improve the cyclability of Li-S cells.

En las últimas décadas, con el avance incesante de la tecnología, se viene requiriendo la utilización de dispositivos portátiles más livianos, más duraderos y con un mejor rendimiento. Las fuentes de energía renovables son la alternativa a las, cada vez menos rentables, fuentes de energía no renovables, en su mayor parte de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas) o energía nuclear, que tienen un gran impacto a nivel ambiental. Se ha desarrollado un creciente aumento en la investigación en torno a sistemas de almacenamiento de energía que puedan cumplir ambas demandas: poder almacenar energía de fuentes intermitentes y poder hacerlo de forma sostenible, es decir, utilizando materiales que puedan luego ser reciclados y vueltos a su cadena de valor. Cada vez más es necesaria la miniaturización de sistemas electrónicos. En particular, las tecnologías de almacenamiento de energía, especialmente baterías secundarias, están generando un interés creciente [19][47]. Luego de años de rápido desarrollo, las baterías de ión-litio (BILs) son empleadas hoy en día en un amplio espectro de productos, desde dispositivos electrónicos hasta autos eléctricos. El progreso en baterías de ion-litio está cerca de alcanzar sus límites en la densidad energética necesaria por lo que, para obtener mayor densidad energética, se deben utilizar sistemas químicos distintos. Las tecnologías post-BILs, tales como las baterías de litio-azufre (Li-S), litio-aire, litio-silicio, ión-sodio y baterías de magnesio han captado gran interés debido a sus altas densidades de energía y su bajo costo [150]. Entre los sistemas actualmente en investigación y desarrollo, el sistema basado en la reacción entre litio y azufre es el más prometedor para tecnologías futuras, habiendo ya pruebas con prototipos que demuestran su utilidad [122]. Sin embargo, la química de este sistema es compleja, y se requieren estrategias para resolver sus desventajas [56]. En este capítulo, realizamos un pantallazo general acerca de la matriz energética actual en la Argentina y el mundo en cuanto al recurso estratégico del Litio y las baterías de Litio-Azufre en particular. Se enuncian los mecanismos de reacción planteados actualmente para este sistema, discutiendo sus desventajas, y luego se mencionan diferentes estrategias de modificación de cada componente de la celda para superar las dificultades del sistema.

## 1.1. Matriz energética actual y motivaciones

Nos encontramos ante lo que hace años Hubbert denominó el “pico del petróleo” (Hubbert, 1949), es decir, el momento en el que se han extraído la mitad de las

reservas existentes y no se reponen con nuevos hallazgos las cantidades extraídas, al menos en las mismas condiciones de calidad y eficiencia energética [5]. Cada vez se va agrandando más la brecha entre una demanda creciente y las reservas que se agotan, mientras su dificultad y coste de extracción aumenta. Ante este horizonte de declive, incluso las empresas petroleras empiezan a sopesar y poner en marcha fuentes de energía alternativas que permitan mantener el creciente consumo de energía, recurriendo por ejemplo a la energía solar, la eólica o la biomasa. Sin embargo, ninguna de ellas tiene el poder energético de las energías fósiles. Sus tasas de retorno (la relación entre la energía que se invierte para producirla y la energía finalmente producida) son mucho menores. La economía capitalista ha crecido a expensas de la energía barata y aparentemente inagotable que proporcionaba el carbón y el petróleo [55]. Éstas han servido para mover máquinas e impulsar vehículos de automoción, para producir electricidad, entre otras cosas. Las grandes urbes son inviables sin energía abundante y barata. Vivimos en un mundo construido con combustibles fósiles y su agotamiento, queramos o no, modificará todo el modelo de vida [99][55]. Las energías renovables y limpias pueden satisfacer las necesidades humanas, pero no a la escala de las exigencias de un modelo de producción, distribución y consumo sumamente energívoro, que, además, pretende continuar creciendo [36].

Las fuentes de energía renovables, como la solar, la mareomotriz y la eólica, fluctúan durante el día y, por lo tanto, el uso de esta energía para la producción de electricidad requiere de la disponibilidad de la tecnología adecuada para su almacenamiento y uso según demanda. El desarrollo de baterías que puedan almacenar la energía a largo plazo, con estabilidad, ciclos de vida prolongados y bajo impacto ambiental constituye un reto para la electroquímica moderna y para la industria [15]. Una de las invenciones de mayor impacto de los últimos años han sido las baterías de ion-litio. Estas baterías han desencadenado una revolución en los productos electrónicos, con tecnologías más livianas y recargables, lo que ha permitido una reducción importante en los costos de los equipos electrónicos portátiles. En el mercado electrónico actual, prácticamente, todas las baterías que se utilizan son de ion-litio. Recientemente, la caída en los precios de producción ha permitido que estas baterías lleguen a reemplazar a las baterías de plomo-ácido en aplicaciones estacionarias, en sistemas de almacenamiento de energía ininterrumpidos (UPS, por sus siglas en inglés), en el almacenamiento de energía para la red, y también a las baterías de los vehículos de combustión interna que se utilizan para alimentar los sistemas eléctricos y electrónicos y las bujías del motor. Por otro lado, los avances en la densidad de energía de las BILs han permitido el uso de energía eléctrica donde antes no era factible: por ejemplo, en aeronaves no tripuladas e incluso en automóviles, donde antes sólo los combustibles fósiles eran los adecuados para proveer la energía necesaria [56].

El litio se ubica en el corazón de la transición energética global que debe encararse frente al paulatino agotamiento físico de los combustibles fósiles y a las peligrosas consecuencias ambientales que acarrea su extracción y uso. El año 2020 que transitamos, signado por la pandemia, ha sido también el de la visibilidad global acerca de la consolidación de la tecnología del litio, particularmente en lo que respecta a las baterías utilizadas en la automovilidad. Signo de ello es que la Unión Europea (UE) lanzó un plan continental para adecuar su vasta industria automotriz a la nueva movilidad eléctrica, o que la empresa Tesla aumentó en un 700 % su cotización bursátil, convirtiéndola a su dueño en el segundo individuo más rico del mundo. Esta

tendencia de electrificar la movilidad y convertir las matrices energéticas más alternativas y sostenibles, no hace más que incrementar la presión sobre las reservas de litio, que sirven como insumo para la producción de baterías. La mayor reserva de este recurso se ubica en el sistema de salares andinos de la región sudamericana denominada “Triángulo del Litio” (1.1) de la cual las provincias del Noroeste argentino (NOA) forman parte. Concentrando entre Argentina, Bolivia y Chile el 55 % de las reservas mundiales y cerca del 85 % de los depósitos de salmueras. En este contexto las expectativas de mercado ubican a la Argentina en el centro de la discusión. Para graficar el tamaño de la cuestión, un informe publicado por la Agencia Internacional de Energía en 2021 indicó que la demanda del litio aumentará 42 veces si se cumplen las proyecciones de emisiones 0 para 2040 que asumieron más de 20 países y 70 gobiernos sub-nacionales [26][61].

En Argentina se encuentran en producción dos salares, el de Hombre Muerto en manos de la corporación estadounidense FMC (en el límite Salta-Catamarca, en marcha desde 1998), y el Salar de Olaroz-Cauchari (Jujuy, en marcha desde 2015) bajo el control de la firma australiana Orocobre. Todos los salares en producción son de explotación privadas. Las dos firmas cuentan con sus propias técnicas y procesos de extracción, cuyas patentes dominan e instrumentan de modo privado y confidencial; de hecho, detentan sus propios laboratorios I+D o recurren a universidades extranjeras con las que mantienen una tradición de colaboración [44]. La extracción de litio está regida actualmente por la ley de inversiones mineras (1993), que ofrece importaciones sin aranceles, desgravaciones impositivas, estabilidad fiscal, y un reintegro del 5 % para exportaciones mineras del NOA; el código de minería no contempla ninguna restricción para su uso o comercialización, restringiendo la posibilidad de una negociación estratégica inteligente. La situación es muy diferente en los vecinos Chile y Bolivia. En Bolivia, las atribuciones de exploración, explotación e industrialización fueron reservadas al Estado en 2008; en Chile quedó fuera del marco del resto de los minerales por un decreto de Pinochet de 1976, por contener material nuclear; sus dos explotaciones actuales (SQM y Albemarle) tienen como socios a la CORFO (Corporación de Fomento de la Producción) chilena. Por su importancia debería ser declarado en Argentina un recurso natural de carácter estratégico, que no significa nacionalizarlo o estatizarlo, sino más bien, sacarlo de la ley general minera, lo que permitiría que se sancionara una norma específica para su concesión y explotación [43].

Además de los dos emprendimientos en fase operativa a escala industrial, existen otros 58 proyectos en distintas fases de desarrollo: factibilidad, exploración y explotación gestionados por corporaciones globales. Estas empresas dejan a las provincias sólo un 3 % del valor de boca de mina de litio (que además es compensado por reintegros de exportación). Y no tienen la obligación de agregar valor a nivel local, ni utilizar tecnología local, ni transferirla. La avanzada sobre el litio produce impactos socioambientales irreversibles que hay que investigar cómo evitar, tanto mediante cambios de la tecnología de extracción como de los modos de la distribución de la riqueza, poca o mucha, que se genera. Las comunidades, vegetación, los tapetes microbianos constituyen la vida de la puna atacameña en los salares argentinos, donde las fuentes de agua dulce son escasas y sostienen el conjunto de la vida en un ecosistema frágil. Los humedales altoandinos, ubicados a más de 4.000 metros de altura en el corazón de los Andes, son muy valiosos porque proveen agua dulce en un lugar donde escasea, por esta razón existe resistencia de los pueblos originarios por la



**Figura 1.1:** Triángulo del litio: Argentina – Bolivia – Chile.

extracción de los recursos naturales en la zona y sin dejarle nada a las comunidades (Figura 1.2). La expansión desregulada de los proyectos de litio pone en peligro la vida de la región ya que el litio es una minería que utiliza grandes cantidades de agua dulce y así mismo produce gran cantidad de residuos [103]. Cabe mencionar que el primer compuesto de litio derivado del proceso de extracción en el salar es el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), se comercializa en el mercado mundial con una pureza del 99,7% denominado “carbonato de litio grado de batería”, y es utilizado para la fabricación de todos los compuestos de litio que se requieren en la construcción de la batería, tanto en materiales activos o en el electrolito. Además, hay muchos otros usos del carbonato de litio en grados menor de pureza. Estimaciones realizadas indican que por cada tonelada de litio extraída de manera industrial, se evaporan alrededor de dos millones de litros de agua, clara evidencia de que “la minería de litio en salares, es una minería de agua”[45].

Quienes habitan hace aproximadamente cinco milenios -quizás más- los salares del hemisferio sur son las comunidades originarias, y es evidente que a ellas pertenece el valor de uso de esas riquezas, sea si nos guiamos por los patrones recíprocos distributivos que las estructuraban antes de la conquista, o si nos orientásemos por la propiedad privada impuesta tras la consolidación de las relaciones sociales europeas. Hoy en día no se realiza consulta previa, libre e informada a las comunidades que deben decidir y gestionar el territorio que ocupan hace milenios, no se respeta el derecho indígena [112]. Las explotaciones de las salmueras comparten la cercanía no solo con comunidades cuyos modos de vida se encuentran en estrecho vínculo a los salares, sino también con otras actividades mineras en plena explotación [117]. Por un lado, las 10 comunidades bajo influencia del proyecto Sales de Jujuy -en adelante Olaroz- dieron su aprobación para la explotación y la empresa se encuentra extrayendo y exportando litio desde diciembre de 2014. De esta manera, la empresa Sales de Jujuy logró cierta legitimidad que le permite funcionar e integrar marginalmente a las comunidades de Olaroz en sus operaciones. En contraste, en la cuenca de las Salinas Grandes y la Laguna de Guayatoyoc, las 33 comunidades que habitan

el territorio -en adelante Salinas Grandes- se opusieron al ingreso de la empresa minera South American Salars, reclamando la implementación de una consulta previa mediante un mecanismo institucional elaborado por los propios comuneros [111]. En la actualidad, en Salinas Grandes no hay operaciones de minería de litio y las comunidades se encuentran a la espera de un decreto provincial que habilite el protocolo de consulta. El salar y el agua representan muchas cosas, lo que unifica el criterio de todas las comunidades con respecto a esta lucha en contra del uso exagerado del agua por parte de esta actividad, el agua es la fuente de vida de estos territorios tan áridos, no solo porque es necesaria para el consumo humano sino también para la cría de animales y el desarrollo de la agricultura de altura, que precisan de las vegas y humedales que corren el riesgo de sequía y de salinización (Figura 1.2) [91][6].



**Figura 1.2:** El pueblo de Jujuy de la zona de Salinas Grandes en protesta contra las minas de litio.

La necesidad de litio nos obliga a pensar en un nuevo paradigma de desarrollo, que lo contemple como un recurso estratégico y en el cual se tenga en cuenta que la transición energética también tiene impactos socioambientales que deben ser tenidos en cuenta para decidir la tecnología de extracción al igual que la viabilidad del proyecto en cuestión. En la actualidad, nuestro país presenta un marco regulatorio de la actividad que facilita una lógica de instalación del capital transnacional con baja captación de rentas, muy poco valor agregado y que, además, en estas condiciones productivas, ofrece muy limitadas oportunidades para la creación de capacidades tecnológicas y productivas intensivas en conocimiento. Por otra parte, este marco regulatorio es deficiente en el reconocimiento de los derechos de las comunidades locales y en los hechos presenta escasas capacidades de fiscalización estatal de los impactos ambientales [43] y no prevé prácticamente obligaciones de remediación una vez cerrado el proyecto extractivo.

La Argentina posee materias primas claves para la fabricación de distintos tipos de BLIs, tiene conocimientos en productos químicos secundarios y la única etapa que no se estaría abordando en el país es la del armado de celdas de baterías, la parte más costosa desde el punto de vista técnico. El sistema científico abocado a la investigación de litio persevera con sus desarrollos, pero desligado en la mayoría de los casos de cualquier instancia de producción, dado que el sector empresarial tampoco realiza una inversión de peso en el área química primaria o secundaria, o en la industria de baterías, además de que el gobierno no lo obliga ni estimula. Nos encontramos, en definitiva, frente a una lógica de corte extractiva, ya que predominan corporaciones globales que exportan el carbonato de litio sin ningún agregado de valor, favorecida por un Estado que le crea las condiciones para llevarlo adelante.

Países del norte global (EE.UU., China, Japón, UE, entre otros) buscan pisar firme en las reservas litíferas sudamericanas para solventar su nuevo entramado industrial verde, hacerse de materias primas estratégicas y terminar por entretejer un control del comercio global en torno al paradigma tecnológico naciente. Es decir, tejiendo un eco-imperialismo extrayendo recursos estratégicos en el sur global para crear su propio paradigma verde.

Es evidente que la extracción de litio y el uso del agua necesario para ello modifican el ambiente y la calidad de vida de los habitantes de las zonas afectadas. Por lo tanto, la intervención, la opinión y el consenso con las personas que de una manera u otra ven modificada sus condiciones vitales es fundamental y entendemos que el cumplimiento respetuoso de lo que se acuerde con ellos debe ser estricto, tanto por parte de las autoridades como de las empresas. Actuando de esta manera seguramente podrá haber beneficios económicos para los involucrados con el menor impacto en lo ambiental y social posible. El objetivo general de la Argentina debiera ser explotar el Litio de tal manera que se le pueda incorporar el máximo valor agregado posible en el país, sin afectar a la ecología ni perjudicar la vida de los pueblos originarios, fomentando, asimismo, a que ellos participen de las explotaciones y se beneficien con las mismas.

La motivación de esta tesis es poder generar conocimientos que sean aplicables en desarrollos con potencial aplicación en nuestro país y poder pensar en escenarios post-extractivistas, con materiales que no estén ligados a energías fósiles, teniendo también la conciencia de que la soberanía energética es importante para nuestra supervivencia como especie, nuestra independencia como región, y para nuestro buen vivir como habitantes de este lado del mundo. Si dejamos nuestros bienes comunes y la gestión de la energía en manos de las corporaciones globales se nos cierran los caminos para construir nuestro futuro con justicia social y ambiental.

## 1.2. Baterías como vectores energéticos

La incorporación masiva en el sector productivo local de sistemas de generación de electricidad por métodos alternativos no contaminantes, tales como convertidores solares fotovoltaicos o turbinas eólicas, contribuye a reducir la demanda de combustibles derivados del petróleo, preservar el medio ambiente y mejorar la calidad de vida. Como se dijo previamente, por sus características de funcionamiento intermitente, estos sistemas deben complementarse con dispositivos de almacenamiento de energía adecuados [15], principalmente si están instalados donde no hay conexión con la red interconectada nacional.

Entre estos acumuladores energéticos, los sistemas electroquímicos de acumulación de carga eléctrica, tales como las baterías recargables avanzadas, o los sistemas de almacenamiento de hidrógeno, resultan de gran importancia actual. Tales dispositivos se denominan vectores energéticos. Los mismos se definen como sistemas que permiten almacenar energía en los momentos de mayor generación y transportarla para ser utilizada cuando y donde sea necesaria [104].

En las baterías, la energía eléctrica es generada por conversión de energía química vía reacciones redox en el ánodo y el cátodo. Como las reacciones en el ánodo dan lugar a potenciales más negativos que en el cátodo, se utilizan los términos de electrodo negativo y positivo, respectivamente (indicados como polo negativo y polo positivo).

Los tipos de baterías se dividen en dos clases generales: primarias y secundarias. Las baterías primarias son celdas galvánicas que proporcionan trabajo eléctrico útil a partir de reactantes contenidos en su interior, una vez agotados estos reactantes, el sistema es descartado. Algunos ejemplos de baterías primarias son: pilas de zinc-carbono ( $Zn/C$ ), pilas alcalinas, pilas botón ( $Zn/HgO$ ,  $LiAg_2O$ , etc.). Las baterías secundarias, cuya principal diferencia es que las reacciones responsables para la generación de energía pueden revertirse, luego de la descarga revirtiendo el flujo de la corriente a través de la celda pueden ser restauradas a casi su condición original. Algunos ejemplos de baterías secundarias son: baterías de Níquel-Cadmio, baterías de plomo/ácido, baterías de zinc-manganeso, baterías de ión-litio, entre otras [133].

### 1.2.1. Desarrollo histórico

La primera batería de la historia fue presentada en 1800 por Alessandro Volta, su funcionamiento se basaba en la combinación de zinc-cobre y se transformó en una nueva herramienta para investigaciones científicas de todo tipo. Este sistema permitió el control en el uso de la electricidad abriendo muchas posibilidades experimentales. Muchos años después, en 1866, Georges Leclanché inventó su pila de zinc-dióxido de manganeso, que tuvo una gran aplicación práctica en las redes de telégrafos de la época. Ambos sistemas se encuentran en el grupo de las baterías primarias, mientras que la batería de plomo-ácido presentada en 1859 por Gaston Planté, es considerada la primera batería recargable. La ventaja presentada por su posibilidad de recargado viene acompañada por una menor densidad de energía en comparación con las baterías primarias. Modificaciones subsiguientes de la batería de plomo-ácido tuvieron un gran éxito en los primeros automóviles. En 1899 Waldemar Jungner presentó la batería recargable de níquel-cadmio, físicamente más robusta que la de plomo-ácido. Rápidamente los modelos posteriores de estas baterías lograron mejorar su densidad de energía hasta llegar aproximadamente a la mitad de la de las baterías primarias y superar significativamente a los demás modelos de baterías secundarias. Así comenzó un camino de desarrollos tecnológicos, buscando optimizar los sistemas existentes e inventar nuevos para obtener baterías de mejor rendimiento. Cabe destacar que tanto las baterías de níquel-cadmio como las de plomo-ácido y zinc-dióxido de manganeso, con modificaciones de diseño, siguen siendo comercializadas en la actualidad. La gran mayoría de los autos a combustión interna dependen de una batería de plomo-ácido para su encendido y la alimentación de luces, sistemas electrónicos, bujías etc. Debido a su bajo costo de producción una variante de las baterías de zinc-dióxido de manganeso todavía es utilizada en los dispositivos electrónicos de bajo consumo. Por su parte, las baterías de níquel-cadmio pueden brindar corrientes altas debido a su baja resistencia interna y encuentran su aplicación en cámaras fotográficas (flash) y juguetes a control remoto, entre otros [104]. Es notable ver que, a pesar de los grandes progresos científicos ocurridos, tuvieron que pasar 150 años desde la invención de la batería de plomo ácido hasta la aparición de una batería revolucionaria como fue la de ion litio.

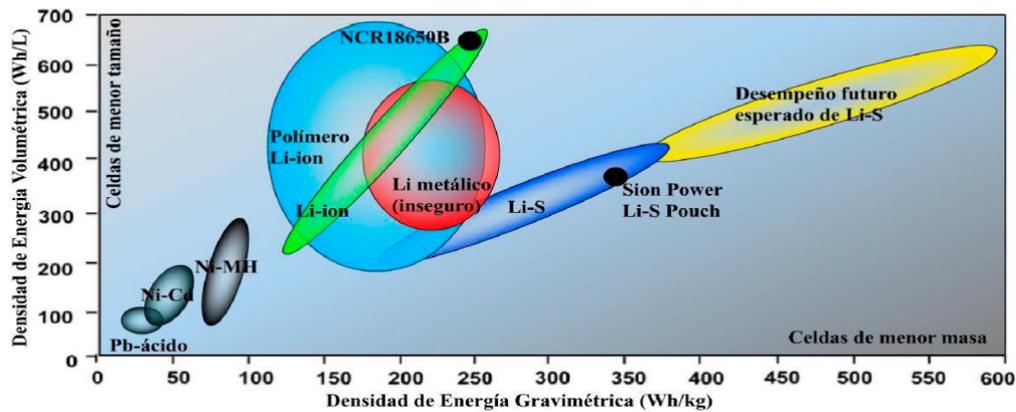
La utilización de litio en las baterías permitió dar un salto hacia densidades de energía mucho mayores puesto que permiten almacenar la misma energía en sistemas más pequeños y livianos.

### 1.2.2. Baterías de litio recargables

Todas las baterías fabricadas en la fase inicial de la tecnología de litio eran del tipo primario. El éxito de estas baterías estimuló un obvio interés en pasar a sistemas recargables. En teoría, no se observaba ninguna dificultad aparente en el lado del electrodo negativo, ya que se esperaba que los iones litio formados en la descarga se depositaran reversiblemente sobre el litio metálico durante la carga. Pero si bien teóricamente la recarga de las baterías a base de litio metálico parecía posible, en la práctica se observaba que la capacidad disminuía rápidamente con el ciclado, se producían cortocircuitos y fallas de seguridad que podían hasta terminar en llamas. Se probaron muchos materiales para acompañar al litio metálico, buscando algún sistema que no presentara estos problemas. Los estudios terminaron revelando que el litio metálico durante la recarga no vuelve a su estado inicial, modificando el estado de la batería en cada ciclo y produciendo las complicaciones nombradas [15]. Con el objetivo de identificar materiales que pudieran soportar una larga duración con el ciclado pero evitando la deposición de litio metálico, se desarrollaron entre los años 1978 – 1990 distintos tipos de materiales de inserción de iones litio (o electrodos de intercalación), es decir, compuestos que pueden reversiblemente incorporar y liberar iones de litio de su estructura abierta, y al mismo tiempo pueden asumir diferentes estados de oxidación [131]. El avance tecnológico más importante en la utilización de baterías a base de litio se produjo en 1991 cuando Sony introdujo al mercado las baterías de ion-litio recargables. La característica clave de la batería de Sony, llamada "batería de ion litio", fue la elección de materiales de electrodo adecuados, empleando como electrodo negativo al grafito y como electrodo positivo, el óxido de cobalto y litio ( $LiCoO_2$ ) [98]. El uso de un electrodo de grafito para el ánodo puede considerarse el avance clave que abrió paso a las BILs comerciales, puesto que es un material liviano, barato y de fácil manufactura. Este nuevo sistema permitió operar durante cientos de ciclos sin problemas de seguridad y manteniendo una alta densidad de energía. El trabajo de la empresa Sony despertó interés en todo el mundo, y muchos fabricantes de baterías, ubicados principalmente en Asia, producen BILs en forma masiva. El éxito de estas baterías ha sido excepcional debido a sus propiedades específicas, principalmente en términos de su densidad de energía, que generalmente supera la del níquel-cadmio ( $Ni - Cd$ ) convencional y otros sistemas jóvenes más modernos, como la batería de níquel-metal hidruro ( $Ni - MH$ ). Las BILs son hoy las fuentes de energía de los dispositivos portables más populares, pero tal como se mencionó anteriormente para que se produzca un aumento notable de su densidad de energía, para su aplicación masiva en particular en electromovilidad, requieren de un cambio de materiales en los electrodos ya que la optimización del sistema actual se encuentra prácticamente en su límite teórico. Este incremento en la densidad de energía tendría que realizarse a través de un incremento en la capacidad de almacenamiento de carga de materiales anódicos y catódicos mediante un aumento en la diferencia de potencial. Sin embargo, la estabilidad electroquímica limitada que tienen los electrolitos líquidos utilizados hace que sea difícil incrementar el voltaje de operación de la celda por encima de los  $\sim 4,3V$ . A su vez, las capacidades de los cátodos de óxido-inserción han alcanzado su límite de  $\sim 250mAhg^{-1}$ . Por otra parte, la capacidad del ánodo de grafito está también limitada a  $\sim 370mAhg^{-1}$ . Por lo tanto, deben desarrollarse materiales para ánodos y cátodos alternativos que ofrezcan altas capacidades y densidades de energía. Entre los mismos se destacan por su potencialidad los sistemas que incluyen silicio, estaño

y se ha retomado incluso la idea de utilizar el litio metálico. Esto último requiere de nuevos estudios para buscar maneras de evitar su mencionada degradación con el ciclado [11][92].

Con esta perspectiva, son investigadas las baterías de litio-azufre ( $Li - S$ ) puesto que representan un prometedor sistema de almacenamiento de energía con una energía específica muy superior a la de las baterías de iones de litio convencionales actuales. En particular, el beneficio de cambiar los compuestos de intercalación al azufre, es que además de proveer una mayor densidad de electrones por átomo, incluye incrementos en la capacidad y la sustitución de compuestos basados en metales que son pesados, caros y tóxicos [57]. La Figura 1.3 muestra un gráfico con los valores de energía por unidad de volumen y de masa para varios sistemas, lo que permite visualizar la evolución de estas tecnologías ya que se incluyen algunos ejemplos de baterías existentes, y el desempeño esperado a futuro con nuevos desarrollos. Se espera que el sistema Li-S sea la base de baterías con hasta  $600Wh/kg$  (3 veces mayor a los valores actuales de una batería ion-litio). Sin embargo, la materialización de dicha promesa presenta varios desafíos, algunos de los cuales se consideran de especial importancia [144] tal como se verá en la sección 1.3.2.

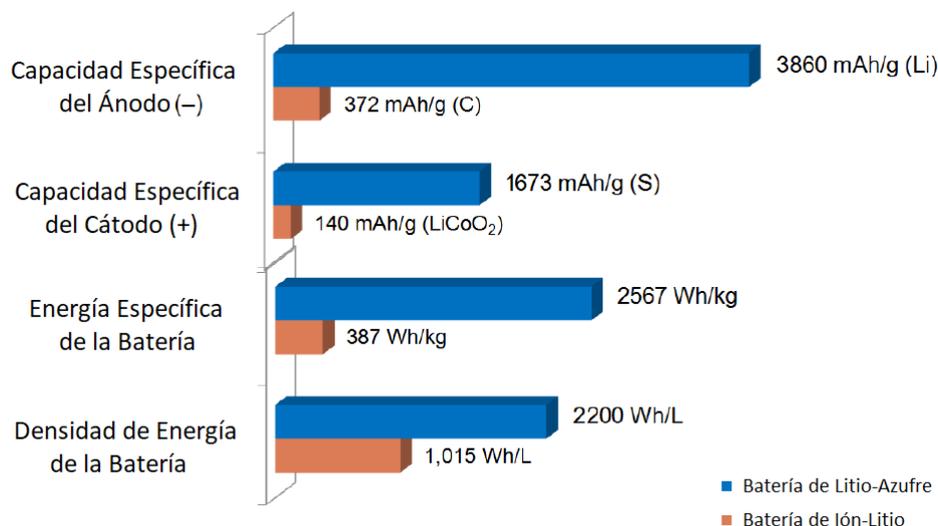


**Figura 1.3:** Densidades de energía práctica esperadas a futuro para el sistema de Li-S. Para comparación se muestran también baterías ya existentes de varios sistemas[56][7]

### 1.3. Baterías de Litio-Azufre

El sistema  $Li - S$  consiste en un ánodo de litio metálico con capacidad específica teórica de  $3860mAhg^{-1}$  (Figura 1.4) y un cátodo de azufre. El azufre, uno de los elementos más abundantes en la Tierra, es un material electroquímicamente activo que puede aceptar hasta dos electrones por átomo a  $\sim 2,1V$  vs.  $Li/Li^+$  en la reacción de conversión del azufre para formar sulfuro de litio ( $Li_2S$ ) de forma reversible (en comparación a uno o menos de un electrón en los cátodos de ion-Li). Por ello, los materiales catódicos de azufre tienen una alta capacidad teórica de  $1673mAhg^{-1}$ , y las baterías de litio-azufre ( $Li - S$ ) tienen una densidad energética teórica de  $\sim 2500Whkg^{-1}$ , que es aproximadamente 7 veces la de las baterías de iones de litio convencionales basadas en cátodos de  $LiCoO_2$  y ánodos de grafito [95][145]. Como comparación, el máximo teórico de una batería de ion-litio es de aproximadamente  $387 Whkg^{-1}$  y su voltaje promedio es de  $3,8 V$  (Figura 1.4). La eficiencia coulombica

(la relación entre la cantidad de descarga total sobre la cantidad de carga por 100) de una celda de Li-S supera el 95 % en la mayoría de los trabajos, en cambio la eficiencia energética (fracción de la cantidad de energía entregada para extraer respecto a la entregada para depositar litio) llega a ser mucho menor, siendo estimada en un 80 % para cátodos de azufre solo, y de 70 % para cátodos de azufre sobre carbono [37]. La densidad de energía práctica de dichos sistemas es en realidad bastante menor, debido a la necesidad de los componentes auxiliares dentro de la batería [121].



**Figura 1.4:** Resumen de los parámetros más importantes de las baterías de Li-S versus Ion-Litio[121]

La historia de la química del  $Li-S$  se remonta a principios de la década de 1960 (incluso antes de la aparición de las baterías recargables de ion-Li) [28], en el trabajo patentado de Herbert y Ulam en 1962, se propuso el azufre como electrodo positivo y el  $Li$  (o una aleación de  $Li$ ) como electrodo negativo en celdas eléctricas secas y baterías de almacenamiento. El electrolito se identificó como perclorato alcalino o alcalinotérreo, yoduro, sulfocianuro, bromuro o clorato disuelto en una amina alifática saturada primaria, secundaria o terciaria. Cuatro años más tarde, Herbert presentó otra patente [28], que era una continuación en parte de su patente anterior [29] con la solución electrolítica que preferentemente consiste en una sal de  $Li$  seleccionada disuelta en una amina de propilo, butilo o amilo. Preferentemente se utilizaba la amina isopropílica como disolvente. En el mismo año, Rao [10] patentó unas baterías de metal-azufre de alta densidad energética. El electrolito consistía en cationes de metales ligeros o iones de amonio y aniones de tetrafluoroborato, tetracloroaluminato, perclorato o sales de cloruro que se disolvían en disolventes orgánicos y las celdas se sometieron a ciclos entre los voltajes 2,52 y 1,16 V vs.  $Li/Li^+$ . Más tarde, en 1970, Moss y Nole [102] presentaron una patente para la batería que emplea  $Li$  y electrodos de azufre con electrolito no acuoso. Aunque el concepto de las baterías de  $Li-S$  no es nuevo y ya se había investigado intensamente, el tema se inhibió debido a la falta de resultados explotables de los primeros estudios [51]. Hasta mediados de 1990, las baterías de litio-azufre a temperatura ambiente no se consideraron comercialmente viables puesto que, a diferencia de los materiales catódicos de inserción convencionales, el azufre sufre una serie de cambios composicionales y estructurales durante el ciclo, que implican polisulfuros solubles y sulfuros insolubles [75]. Tras el

trabajo pionero publicado por Nazar et al. [64] en 2009 para confinar el azufre en una matriz de carbono mesoporoso, el tema se retomó y atrajo un creciente interés de investigación en el campo. Desde entonces, los investigadores se han esforzado por mantener una estructura de electrodo estable, el pleno aprovechamiento del material activo y una duración en número de ciclos suficientemente alta y con buena eficiencia del sistema, todo esto se ha hecho principalmente introduciendo una gran variedad de materiales carbonosos en el diseño de cátodos de azufre para mitigar los inconvenientes que presentan este tipo de baterías tal como se verá en la sección 1.3.2.

### 1.3.1. Principios de operación de la celda Litio-Azufre

Una celda de Litio-Azufre ( $Li - S$ ) es un dispositivo electroquímico a través del cual se puede almacenar energía eléctrica en los electrodos que contienen azufre (el cátodo) y litio (el ánodo). Consiste en un ánodo de litio metálico, electrolito y un cátodo compósito de azufre. Un esquema de los componentes en una única celda de  $Li - S$  y su modo de operación se puede observar en la Figura 1.5.

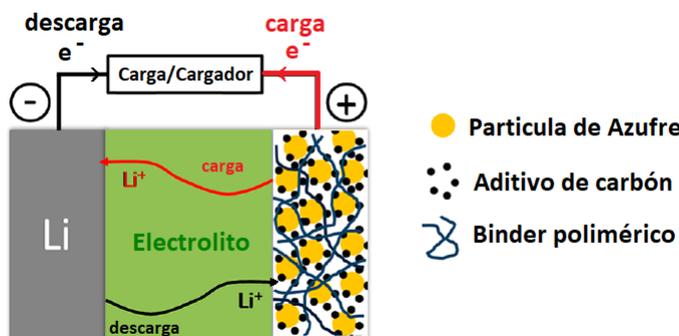
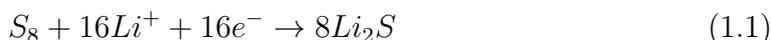


Figura 1.5: Celda convencional de Li-S [95].

La operación de la celda comienza con una descarga. Durante la descarga el litio metálico se oxida en el electrodo negativo (ánodo) produciendo iones litio ( $Li^+$ ) y electrones. Los iones litio producidos se mueven al electrodo positivo (cátodo) a través del electrolito, internamente, mientras que los electrones viajan hacia el electrodo positivo a través del circuito externo generando así una corriente eléctrica. Cada átomo de azufre puede reaccionar con dos iones litio ( $Li^+$ ) transfiriendo, en total, dos electrones. El azufre muestra una fuerte tendencia a la catenación, es decir, a formar estructuras de cadena larga vía una serie de enlaces covalentes. El octasulfuro (ciclo- $S_8$ ), cristaliza a  $25^\circ C$  como un cristal ortorrómbico, y es el más estable de los alótropos del S a temperatura ambiente [67]. La reducción electroquímica del octasulfuro ( $S_8$ ) a sulfuro de litio ( $Li_2S$ ) es una reacción compleja que involucra múltiples pasos. La reacción general de descarga se describe como:



Durante el proceso de descarga, se forman productos intermedios con diferentes números de átomos de azufre y diferentes grados de litiación tales como:  $Li_2S_8, Li_2S_7, Li_2S_6, Li_2S_5, Li_2S_4, Li_2S_3, Li_2S_2$  y finalmente  $Li_2S$  [50]. Las solubilidades de estos productos intermedios (polisulfuros) en el electrolito son diferentes, por lo que

sus estados físicos también lo son; esta solubilidad depende también del electrolito utilizado [66]. La baja solubilidad del azufre y los sulfuros de litio ( $Li_2S_2$  y  $Li_2S$ ), hace que existan en forma sólida en el electrolito. En contraste, los polisulfuros de cadena larga ( $Li_2S_x$ ,  $5 \leq x \leq 8$ ) y polisulfuros de cadena corta ( $Li_2S_x$ ,  $3 \leq x \leq 4$ ) son solubles en electrolitos [144]. Por lo tanto, basándose en el estado de los reactivos y los productos, el proceso de reducción del azufre puede dividirse en cuatro etapas: proceso sólido-líquido, proceso líquido-líquido, proceso líquido-sólido y proceso sólido-sólido [127]. Cabe destacar que este método para distinguir las distintas etapas no se basa en el cambio de potencial, porque la conversión de varios productos intermedios puede ocurrir al mismo tiempo, como el proceso líquido-líquido y líquido-sólido [68]. Los perfiles de carga-descarga de la batería de  $Li-S$ , considerando la reacción completa a temperatura ambiente, se muestran esquemáticamente en la Figura 1.6 y el proceso de reacción electroquímica en el electrodo de azufre en la Figura 1.7.

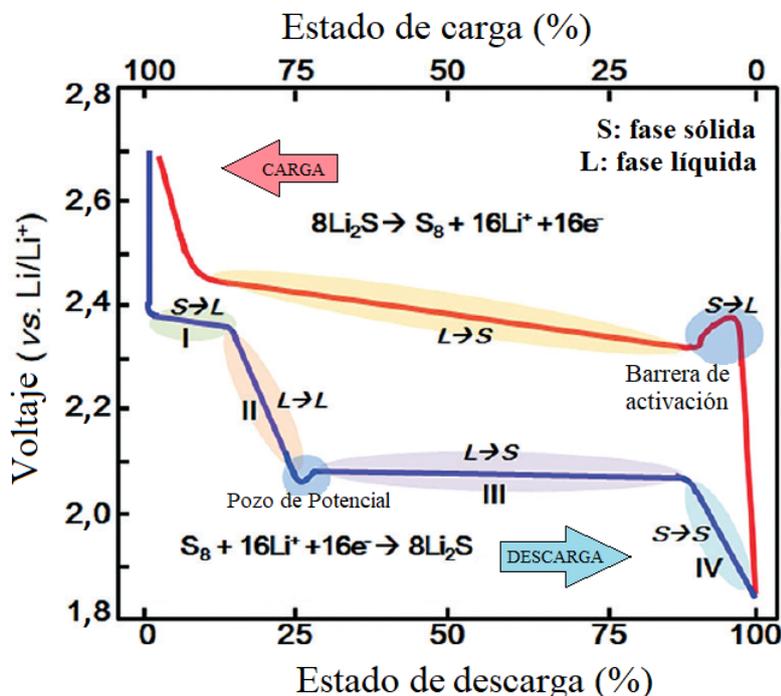
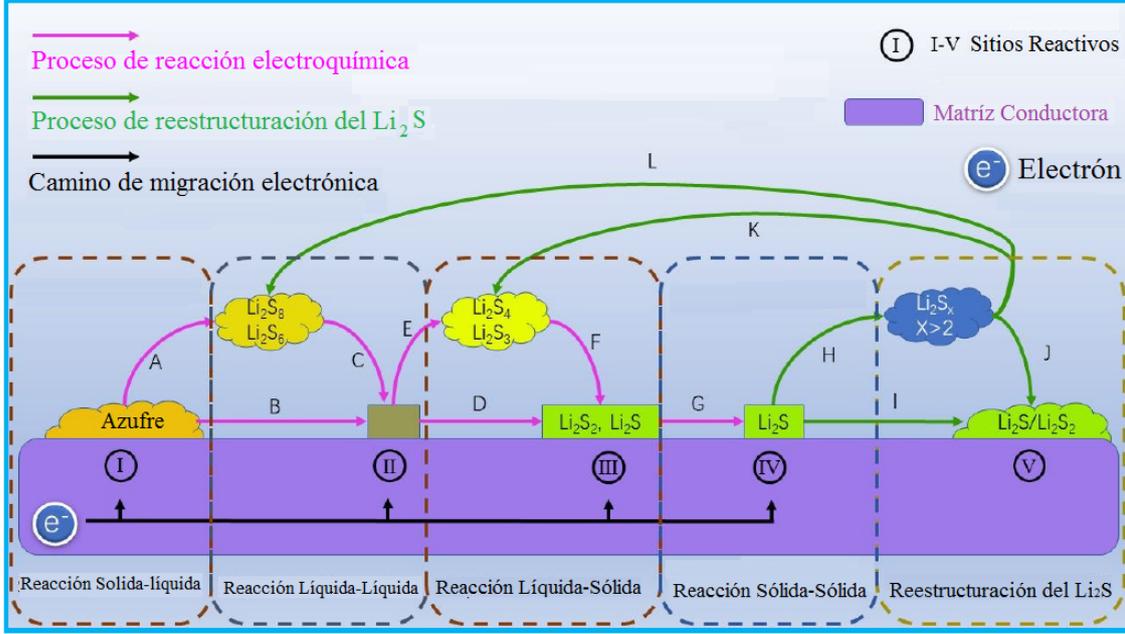


Figura 1.6: Perfiles de descarga y carga para baterías de Li-S [85]

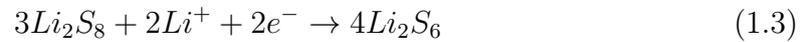
La reducción electroquímica del octasulfuro ( $S_8$ ) comienza con un proceso llamado **sólido – líquido** (paso I, Figura 1.6), puesto que el primer plateau (meseta) de potencial constante (2,4 – 2,3 V), corresponde a una reacción de dos fases, donde el azufre sólido  $S_8$  gana electrones y combinado con  $Li^+$  forma polisulfuros de cadena larga  $Li_2S_x$  ( $6 \leq x \leq 8$ ) [100]. Estos polisulfuros pueden disolverse en el electrolito (Camino B, Figura 1.7) ó quedarse fijos en el sitio de absorción (Camino A, Figura 1.7). Durante este proceso los electrones migran desde la matriz conductora de carbono hasta los alrededores del material activo. Los factores que afectan la velocidad de esta reacción son: la velocidad de migración de los electrones a través del material conductor, la velocidad de migración del ión litio ( $Li^+$ ), y la velocidad de transferencia de electrones a través de doble capa eléctrica [31]. La reacción electroquímica [97] en este paso se puede describir como:



**Figura 1.7:** El proceso de reacción electroquímica en el electrodo de azufre [31]



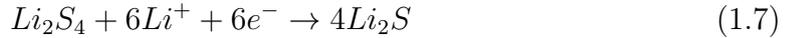
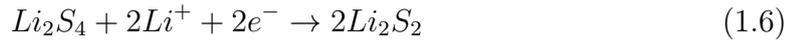
La siguiente pendiente corresponde a una reacción de una única fase, y se lo llama proceso **líquido – líquido** (paso II, Figura 1.6) porque el reactante (polisulfuros de cadena larga,  $Li_2S_x$  ( $6 \leq x \leq 8$ )) y el producto (polisulfuros de cadena corta,  $Li_2S_x$  ( $3 \leq x < 6$ )) son solubles en el electrolito. El reactante puede venir desde el electrolito (camino C, Figura 1.7) o de polisulfuros absorbidos en la matriz conductora (camino B, Figura 1.7). Si el reactante son polisulfuros que provienen del electrolito, existe un camino difusivo que hay que tener en cuenta cuando se discute el proceso dinámico [31]. Luego de obtener electrones, los polisulfuros de cadena larga  $Li_2S_x$  ( $6 \leq x \leq 8$ ) se reducen a polisulfuros de cadena corta,  $Li_2S_x$  ( $3 \leq x < 6$ ), este producto tiene dos caminos: pueden disolverse en electrolito (camino E, Figura 1.7) o ser absorbidos en la matriz conductora (camino D, Figura 1.7). Las reacciones electroquímicas en este paso están dadas por 1.3, 1.4 y 1.5 [132]:



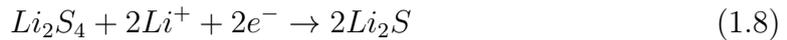
Al final de esta pendiente observamos una caída de potencial (pozo de potencial Figura 1.6) que se origina por polarización debido al impedimento del transporte de iones  $Li^+$  como consecuencia de una mayor viscosidad del electrolito (por el aumento de especies solubles) [140] y también por el sobrepotencial necesario para la cristalización del  $Li_2S_2$  [129].

El segundo plateau o meseta se observa a un potencial constante de 2,1 V, y corresponde a una reacción de dos fases. Se lo llama proceso **líquido – sólido** (paso

III, Figura 1.6) porque los reactantes que son polisulfuros de cadena corta ( $Li_2S_x$ ,  $3 \leq x < 6$ ) que provienen del electrolito, se reducen a especies sólidas. Durante este proceso, los polisulfuros de cadena corta que provienen desde un sitio activo (camino D, Figura 1.7) o desde el electrolito (camino F, Figura 1.7) obtienen electrones y son reducidos a productos como el disulfuro de litio  $Li_2S_2$  o el sulfuro de litio  $Li_2S$ . Debido a su baja solubilidad, las especies  $Li_2S_2$  y  $Li_2S$  saturan fácilmente el electrolito y se depositan en la superficie del electrodo de azufre. Este proceso de deposición se puede dividir en nucleación y crecimiento [27], y se produce debido a la baja conductividad eléctrica de las especies  $Li_2S_2$  y  $Li_2S$ , que dificulta la migración de electrones a través de ellos. Esto produce que los polisulfuros no puedan reducirse en la superficie del  $Li_2S$ , porque no obtienen electrones (el lugar más fácil para que reciban electrones es la superficie de la matriz conductora). Pero para el  $Li_2S$  es termodinámicamente más favorable crecer en la superficie del  $Li_2S$  ya existente, puesto que para que ocurra una nucleación sobre la matriz de carbono se necesita superar una barrera energética más alta [40]. En resumen, cuando un sitio activo es capaz de proporcionar tanto un canal conductor de electrones como un sitio de crecimiento, la reducción de polisulfuros y el crecimiento de  $Li_2S$  serán relativamente fáciles. Las reacciones electroquímicas en este paso están dadas por las reacciones 1.6 y 1.7:



La pendiente final corresponde a una reacción de fase única, se la llama proceso **sólido-sólido** (paso IV, Figura 1.6), porque el  $Li_2S_2$  producido en la etapa anterior debe reducirse a  $Li_2S$  y ambas especies son sólidas. Este proceso no involucra la difusión de polisulfuros en el electrolito, pero sí la difusión de iones Litio [65]. Las reacciones electroquímicas en este paso están dadas por la reacción 1.8:



Durante la etapa final del proceso de descarga, el  $Li_2S$  se va formando gradualmente y se deposita en la superficie del electrodo de azufre, lo que Deng et al. [31] proponen como **reestructuración del  $Li_2S$**  (paso V, Figura 1.7). Esta deposición del  $Li_2S$  puede cambiar la morfología del electrodo [128]. Cuando la superficie de la matriz conductora está completamente cubierta de  $Li_2S$  y  $Li_2S_2$ , hay dos posibles caminos para que se deposite el nuevo  $Li_2S$ : puede ir e incrementar el grosor de la deposición de  $Li_2S$  por difusión en estado sólido (camino I, Figura 1.7) o puede disolverse (camino H, Figura 1.7) y ser redepositado (camino J, Figura 1.7). Limitada por las propiedades físicas del  $Li_2S$ , la difusión de estado sólido es lenta y no soporta un rendimiento dinámico rápido, por lo tanto, la disolución y la redeposición son más probables para el reordenamiento del  $Li_2S$  [115]. El reordenamiento del  $Li_2S$  también afecta al rendimiento dinámico del electrodo de azufre. Al invertir la corriente durante el proceso de carga, las partículas más grandes de  $Li_2S$  son más difíciles de descomponer y necesitan superar altas barreras de energía. En la Figura 1.6, se observa un pico de potencial originado por la nucleación de  $Li_2S$  y  $Li_2S_2$ . Cuando el  $Li_2S$  y  $Li_2S_2$  se transforma a polisulfuros solubles se necesita una gran fuerza impulsora debido a la naturaleza aislante tanto iónica como eléctrica y la

solubilidad limitada que tienen estas especies [85]. Esta barrera de potencial está relacionada fuertemente con factores cinéticos, por lo que un alto valor de esta barrera indica una oxidación lenta de las especies  $Li_2S$  y  $Li_2S_2$  e ineficiente utilización del azufre [146]. El tamaño de partícula del  $Li_2S$  está relacionado con varios factores en el proceso de descarga:

- la densidad de corriente en la descarga,
- el reordenamiento del  $Li_2S$ .

Una alta densidad de corriente puede conducir a la nucleación de  $Li_2S$  y la formación de pequeñas partículas que juegan un papel determinante en la morfología de deposición del  $Li_2S$  [46]. Si la densidad de corriente es baja, el  $Li_2S$  puede reaccionar con polisulfuros en el electrolito para que se disuelvan y luego sufran una reacción de desproporción (dismutación, el elemento se oxida y se reduce al mismo tiempo) en la posición adecuada para volver a depositarse (camino L y camino K, Figura 1.7). La formación de estas grandes partículas o clusters de  $Li_2S$  debido a bajas densidades de corriente, causa precipitación de las especies en la superficie del electrodo [95]. El plateau (meseta) único que tiene la carga (Figura 1.6) coincide con la reacción reversa de los Pasos I-III (2,3 – 2,4 V), y corresponde a la oxidación de polisulfuros a azufre  $S_8$ .

### 1.3.2. Principales problemas y desafíos

La tecnología de las baterías de  $Li - S$  se enfrenta a varios inconvenientes que hacen que su ciclo de vida sea deficiente, lo que dificulta su aplicación práctica. Cada parte de la celda, es decir, el cátodo de azufre, el ánodo de  $Li$  metálico y el electrolito son igualmente responsables del limitado rendimiento de las baterías  $Li - S$  actualmente.

#### **La naturaleza aislante del azufre y cambio de volumen durante la reacción de reducción**

Como ya hemos referido, la alta capacidad teórica de las baterías de  $Li - S$  son debidas a la reacción de conversión del azufre para formar sulfuro de litio ( $Li_2S$ ). Los inconvenientes que presenta actualmente se deben a que: 1) tanto el azufre elemental como el disulfuro de litio ( $Li_2S_2$ ) y el sulfuro de litio ( $Li_2S$ ) tienen baja conductividad eléctrica e iónica, esto da lugar a una cinética de reacción redox lenta y a una baja utilización del azufre, 2) el volumen de encogimiento del azufre elemental S cuando se convierte completamente en  $Li_2S$  es del 80 %, puesto que tiene una densidad de 2,03 g/cm<sup>3</sup> y el  $Li_2S$  de 1,66 g/cm<sup>3</sup>. Este cambio de volumen en los ciclos de carga-descarga conduce a la pulverización del material activo, contribuyendo así al rápido decaimiento de la capacidad. Una forma de resolver ambos problemas es agregar un gran porcentaje de material conductor, generalmente, una matriz de carbono que sea liviana en peso, con alta conductividad eléctrica, sitios activos donde poder almacenar azufre y que además sirve como regulador de volumen para resolver el problema de la tensión inducida por los cambios de volumen [42]. El carbono reduce la capacidad teórica pero aumenta la ciclabilidad de la celda, sin embargo, pese a este agregado extra de material inactivo la capacidad de un cátodo de  $Li - S$  sigue siendo mayor a la de los cátodos actuales.

#### **Migración de especies de polisulfuros solubles (efecto *shuttle*)**

Quizás el problema más notorio asociado a las baterías de litio-azufre son los efectos de transporte de polisulfuros de litio (PSLi) de cadena larga ( $Li_2S_x$ ,  $5 \leq x \leq 8$ ) derivados de su disolución en electrolitos a base de éter. Al disolverse pierden contacto con la superficie del electrodo y migran mediante difusión entre el cátodo de azufre y el ánodo metálico, reaccionando con este último. Esto hace decrecer la cinética de reacción de reducción de los PSLi de cadena larga a polisulfuros insolubles  $Li_2S_2/Li_2S$ , y conduce a una deposición no uniforme en la superficie del electrodo, formando partículas de  $Li_2S_2/Li_2S$  y perdiendo contacto eléctrico con el electrodo negativo [87]. Además, la conversión electroquímica de azufre a sulfuro de litio ( $Li_2S$ ) implica cambios estructurales y morfológicos, así como la disolución y deposición de especies reactivas, que tienden a pasivar ambos electrodos, generando un aumento en la impedancia de la celda [95]. Este mecanismo de transporte se denomina *shuttle* y surge a raíz de que las especies redox intermedias que se forman durante la descarga de la celda (polisulfuros de litio de cadena larga,  $Li_2S_x$ ,  $6 < x \leq 8$ ) son altamente solubles en el electrolito líquido (Figura 1.8). Ya sea para los electrolitos más utilizados que son aquellos basados en éteres (1,3-dioxolano (*DOL*), 1,2-dimetoxietano (*DME*)) y los basados en glima (tetra (etilene glicol) dimetil éter (*TEGDME*)), entre otros.

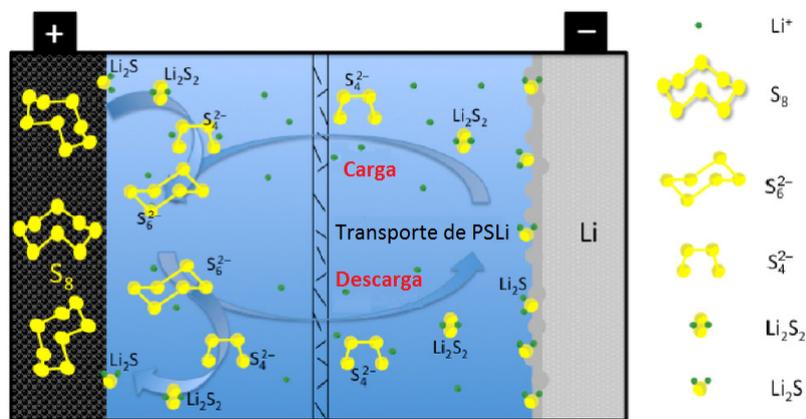


Figura 1.8: Esquema del efecto *shuttle* de polisulfuros en baterías de Li-S [89]

### Fenómeno de autodescarga

Otro de los grandes problemas de las baterías de  $Li - S$  es la autodescarga. La autodescarga ocurre porque el material activo del cátodo, azufre, se disuelve gradualmente y migra hacia el ánodo por difusión. Estos PSLi que llegan al ánodo reaccionan con el  $Li$  metálico y se reducen transformándose en polisulfuros de especies insolubles, esto resulta en la disminución de voltaje de circuito abierto y la capacidad de descarga [39][95]. Cuando la celda se encuentra en voltaje de circuito abierto, el aumento de la concentración de polisulfuro en el electrodo de azufre y la reacción del azufre mediante el mecanismo de *shuttle*, provocan una disminución del potencial y de la capacidad de la celda que se asemeja al efecto de la descarga de la batería mediante la aplicación de una corriente [30].

### Ánodo de Litio metálico

Finalmente, nos encontramos también con los problemas asociados a la utilización de litio metálico como ánodo de la batería. El ánodo de litio metálico al ser altamente reactivo tiene pobre estabilidad con el electrolito, principalmente por la presencia de PSLi disueltos. La reactividad del litio con el electrolito es a su vez res-

ponsable de la formación de una intercapa sólido-electrolito (denominada SEI por sus siglas en inglés, Solid-Electrolyte-Interface) que protege tanto al litio como al electrolito, pero si no se limita dicha reacción es posible un agotamiento progresivo de los reactivos, la formación de fases inertes que actúen como obstáculo a las reacciones e incluso una pérdida de capacidad o, peor aún, la falla de la celda [56]. Los polisulfuros que intervienen en este proceso dan lugar a la formación de una capa SEI compleja en la superficie del ánodo de  $Li$  y la hacen más dinámica que la de las baterías de Li-ion convencionales. Otro problema son las reacciones químicas y electroquímicas del litio metálico y las especies de PSLi disueltos, que al reducirse en la superficie del ánodo forman especies no solubles  $Li_2S$  y  $Li_2S_2$ . Estas especies sólidas decantan en la superficie del ánodo donde además de pasivarlo, incrementa la impedancia e inducen la formación de dendritas [12][16]. La densidad de corriente, una condición de control para la deposición de litio metálico, no es uniforme en el proceso de carga/descarga. Este problema conduce a algunos lugares de nucleación y crecimiento preferidos para el litio metálico, lo que genera formación de dendritas. Las dendritas de litio pueden dar lugar a dos problemas perjudiciales:

1. si su crecimiento es descontrolado, tienen cierta capacidad para perforar el separador de polímero, lo que provoca un cortocircuito con riesgo de seguridad [138],
2. la deposición desigual de las dendritas de litio (problemas de nucleación y crecimiento) generan pérdida de contacto eléctrico con el electrodo negativo y "litio muerto" con una alta reactividad química, lo que puede suponer una amenaza para la capacidad de la batería durante el proceso de descarga.

El crecimiento de las dendritas de litio reduce la eficiencia y la estabilidad del ánodo de litio [153]. La adición de  $LiNO_3$  en los electrolitos basados en éter mejora significativamente la eficiencia coulombica y la vida útil de las baterías de Li-S y, en cierta medida, mitiga la preocupación por la seguridad [12].

### 1.3.2.1. Cátodo en baterías de Litio Azufre

El material del cátodo es el componente crítico de la batería de litio-azufre, que determina la densidad energética de la batería. Como mencionamos anteriormente, el azufre elemental es aislante para la conducción de electrones y la conducción de iones, además sufre cambios de volumen en la reacción de conversión de  $S_8$  a  $Li_2S$  y viceversa, por lo que no es adecuado para ser utilizado directamente como material catódico. Es necesario combinarlo con material de carbono, polímeros conductores, compuestos metálicos u otros materiales conductores que además de proveer sitios activos donde poder almacenar azufre, sirvan como reguladores para resolver el problema de la tensión inducida por los cambios de volumen [42]. Por lejos, la mayor parte de las modificaciones se han llevado a cabo sobre el cátodo [25], ya que casi todos los desafíos presentados por la química del sistema se centran en el mismo. En el ánodo, sólo se busca que el litio se convierta en iones o éstos se reconviertan en litio metálico, mientras que el cátodo es el sitio donde idealmente ocurre la cadena de conversiones del azufre a lo largo de una serie de polisulfuros. Se han investigado decenas de materiales para embeber el azufre, como del tipo orgánicos con diferentes orígenes[114], materiales inorgánicos en su mayoría polares [2],

aerogeles [53][101], numerosas estructuras en base a MOF (redes de ligandos orgánicos alrededor de iones metálicos) [159], carbonos  $sp^2$  [106], o incluso, materiales como cristales fotónicos[79], espuma de níquel [86], biocarbonos generados a partir de cáscaras de semillas y otros orígenes [81], entre otros. Otras líneas involucran modificar la arquitectura del soporte en base a carbón, generalmente buscando una porosidad óptima para maximizar el contacto del carbono con el azufre. Se busca, durante el proceso, que el volumen de los poros no sea tan excesivo que requiera electrolito adicional [94]. Los carbonos con poros a escala nanométrica son capaces de modificar la química del proceso [144][154][82], confinando el azufre en moléculas menores al  $S_8$ , como el  $S_{2-4}$ , e impidiendo la formación de polisulfuros superiores dentro de dichas cavidades [81]. Esto se puede observar en las curvas de descarga de los sistema, aunque la mayoría de las celdas muestran perfiles de carga y descarga similares a la Figura 2.6 (sección 2.3.1), otras formas de azufre tienen perfiles de descarga diferentes, indicando una secuencia distinta de reacciones, por ejemplo, si se utiliza inicialmente el azufre en su forma  $S_3$ , no  $S_8$ [63].

La disolución de los polisulfuros en los electrolitos líquidos orgánicos y las reacciones secundarias del efecto "shuttle" que los acompañan son desafíos importantes para los materiales que conforman el cátodo de azufre. Una solución factible es realizar modificaciones superficiales en los cátodos generando una barrera con el fin de retener los polisulfuros mediante absorción física o química, evitando así su disolución generada durante el proceso de descarga y migración, mejorando así la conductividad eléctrica del sistema. Un material de recubrimiento ideal para los electrodos debería poseer las siguientes características [88]:

1. depositarse uniformemente sobre el cátodo;
2. poseer un espesor que permita una difusión fluida de iones y electrones;
3. alta conductividad iónica para el transporte de iones de litio;
4. buenas propiedades redox para sostener procesos prolongados de reacción electroquímica [71];
5. alta resistencia para adaptarse a la gran expansión volumétrica que sufre el material activo durante los ciclos [70].

Durante la última década, se han desarrollado gran variedad de nanomateriales avanzados para ser utilizados como materiales de recubrimiento para los cátodos de azufre [118]. Los basados en polímeros actúan como agentes conductores y como barreras físicas para atrapar los polisulfuros. Algunos de ellos a partir de polímeros conductores como el PEDOT [69], 4-vinilpiridina [84], copolimerización superficial mediante 1,3-diisopropenilbenceno (DIB) [151], polianilina (PANI)[73], PETT [107], polidopamina (PDA) [32] y Nafion [13], entre otros [78]. Cui et al. investigaron varios tipos de revestimientos poliméricos en cátodos de azufre, entre ellos PEDOT, PANI y polipirrol (PPy) e hicieron una comparación de la performance electroquímica de los respectivos cátodos. El estudio demostró que la capacidad de estos tres polímeros para mejorar la estabilidad de los ciclos a largo plazo y el rendimiento a altas densidades de corriente de los cátodos disminuyó en el orden PEDOT >PPy >PANI, puesto que la conductividad de estos tres polímeros disminuye en ese orden. Es decir, la conductividad de los polímeros determinó en gran medida el rendimiento

del cátodo de azufre con ese recubrimiento [76]. Sin embargo, la mayoría de estos polímeros utilizados se desintegran fácilmente porque sólo interactúan débilmente con el azufre; de hecho, casi todos los recubrimientos descritos hasta la fecha no forman ninguna interacción química con las partículas de azufre, sino que sólo las atrapan físicamente. Estas débiles interacciones se rompen fácilmente por el cambio de volumen de azufre que se produce después de los ciclos [143]. Por esta razón, otros trabajos proponen una mezcla entre grafeno oxidado y polímeros conductores, donde el recubrimiento de grafeno garantiza la conductividad y adsorción de polisulfuros durante las reacciones electroquímicas, mientras que los polímeros se adaptan a la expansión de volumen del azufre durante los ciclos [130]. También se utilizan grafenos dopados con óxidos metálicos como el  $TiO_2$  [137],  $Al_2O_3$  [147],  $MO_x$  ( $M = Si, V$ ) [70], entre otros, que juegan el papel de absorber químicamente los polisulfuros pero que por sus características aislantes en muchos casos deben ser mezclados con algún material conductor.

Hasta aquí entonces, se puede pensar en dos puntos clave para resolver el efecto *shuttle*:

1. anclar el polisulfuro para evitar su corrosión en el electrodo negativo y
2. promover la transformación del polisulfuro en especies de azufre de cadena corta mediante la catálisis confinándolo al electrodo positivo [143].

Por estos motivos, dejando de lado recubrimientos para el cátodo que retienen polisulfuros, pero no catalizan la reacción de reducción/oxidación de las especies, se investigan métodos que no estén asociados con modificaciones extra sino más bien que cumplan con estos puntos clave en el interior del cátodo. La función principal buscada en los aditivos para cátodos es la contención de los polisulfuros, evitando que los mismos migren o difundan desde el cátodo hasta el electrodo negativo. En este sentido es interesante la aplicación de los materiales catalizadores para las baterías de  $Li - S$ , los diferentes autores los agrupan en tres generaciones basándose en aspectos como la adsorción, catálisis de los polisulfuros y la conductividad de los materiales, entre otros [109][31][85]. Materiales catalíticos de primera generación que tienen como principal característica la de adsorber polisulfuros: óxidos metálicos, sulfuros, nitruros y fosfuros. Las heteroestructuras (segunda generación) que se conforman por la unión de un material que tiene la capacidad de absorber a los polisulfuros con otro material que sirve de catalizador acelerando la reacción de reducción/oxidación de las especies  $S_8$  a  $Li_2S/Li_2S_2$  y viceversa [109], formadas por híbridos entre óxidos metálicos, sulfuros y nitruros ( $TiO_2 - TiN$  [158],  $MoO_2 - Mo_2N$  [142], entre otros). Y materiales catalíticos de tercera generación: carburos y cobaltos metálicos, compuestos metálicos de transición 2-dimensionales formados por carburos y nitruros (cuyas formulas generales son del tipo  $MnC_{n-1}/MnN_{n-1}$ ) llamados MXenos [149], donde la “ $M$ ” se refiere a los metales de transición que pueden ser:  $Ti, V, Nb$  y  $Mo$  [83] y los SACs (Single-Atom catalyst) o catalizadores monoatómicos (de un solo átomo) en los cuales la adsorción y la conversión tienen lugar en la superficie de los catalizadores. Los materiales típicos de SAC@carbono consisten en metales de transición atómicamente dispersos y átomos coordinados vecinos (normalmente  $N, O$  o  $S$ ) confinados dentro del esqueleto de carbono [136][157].

En los últimos años, se han realizado importantes avances en el desarrollo de materiales para cátodos de baterías de litio-azufre, especialmente en materiales de

carbono, materiales con nano-compuestos metálicos y materiales compuestos funcionales. Se proponen medidas más eficaces para inhibir la difusión de los iones polisulfuro, desde la simple adsorción física y barreras de adsorción química, hasta la catálisis del proceso de conversión del azufre. En cuanto a los materiales del cátodo, lo primero es garantizar la alta conductividad para asegurar una reacción electroquímica estable. En segundo lugar, los materiales deben ser capaces de aliviar eficazmente el efecto *shuttle* para garantizar el uso eficiente del azufre. De acuerdo con lo expuesto hasta ahora podemos resumir algunas sugerencias para los futuros materiales catódicos de las baterías de litio-azufre:

1. **Mejorar la conductividad:** varios materiales de carbono y derivados pueden mejorar eficazmente la conductividad, como el carbono poroso, el grafeno y los nanotubos de carbono, materiales de carbono derivados basados en MOF, etc. Al mismo tiempo, otros materiales conductores que no son puramente de carbono, como algunos polímeros conductores, también pueden considerarse huéspedes de azufre para las baterías de litio-azufre. Los biocarbones generados a partir de cáscaras/semillas son la opción post-extractiva puesto que no están ligados a energías fósiles y se logran estructuras especiales como micro/nano poros, que pueden proporcionar un espacio extra para acomodar la expansión volumétrica del azufre y asegurar la integridad estructural del cátodo [80].
2. **Para mitigar el efecto *shuttle*:** en primer lugar, el polisulfuro debe anclarse de forma efectiva para evitar que se vaya al ánodo; en segundo lugar, se debe promover la cinética electroquímica de conversión rápida. Los materiales que contienen grupos funcionales polares, sitios metálicos abiertos o compuestos metálicos son muy útiles para anclar los polisulfuros. Los materiales catalíticos nos aseguran mejorar la capacidad de captura de polisulfuros y la velocidad de transición entre los polisulfuros de cadena larga solubles a  $Li_2S_{(2)}$  de cadena corta. Utilizados como aditivos, es necesario garantizar buena conductividad de estos catalizadores para que proporcionen transferencia de electrones y por ende la rápida ocurrencia de la electrocatálisis reduciendo la cantidad de catalizador y proporcionando una mayor superficie específica para la adsorción uniforme de polisulfuros y deposición de productos de descarga de  $Li_2S_2/Li_2S$  [157].

#### 1.3.2.2. El papel del electrolito en baterías de Litio-Azufre

Teniendo en cuenta lo presentado en la sección 1.3.2, se puede decir que en las baterías de  $Li - S$  desde el principio se observa que el mecanismo de reducción implica varios pasos, en los que se forman una gran cantidad de intermediarios de reacción que son solubles en el electrolito [113]. La cuantificación de la concentración de saturación de estas especies de PSLi se identificó como un parámetro crucial que afecta al rendimiento de la batería. Más recientemente, este concepto se ha desarrollado aún más mediante la incorporación de los datos de solubilidad de saturación en un diagrama de fases que permite determinar la composición de la solución y la formación de fases sólidas ( $S_8$  y  $Li_2S$ ) [33]. La formación de especies de PSLi es beneficiosa porque facilitan las reacciones electroquímicas en el electrodo de  $S$ . Mediante el ajuste de las propiedades del electrolito, se potencian las reacciones químicas de los PSLi, lo que mejora la cinética de reducción del  $S_8$  a  $Li_2S$  [93]. Del

mismo modo, las reacciones químicas de los PSLi también promueven la oxidación de  $Li_2S$  a  $S_8$  [8].

En los últimos años se han logrado importantes mejoras en la comprensión de como las propiedades del electrolito influyen en la formación de especies de PSLi y como el solvente afecta la cinética de reacción rédox de los polisulfuros y la conductividad iónica en las baterías. Fan et al.[41] han reportado que a partir de cambios en los distintos tipos de solvente que se utiliza para las baterías, la reacción rédox del  $S$  es distinta, incluso apareciendo nuevas especies (nuevos picos en los CV). Una alternativa, es el desarrollo de electrolitos con una baja solubilidad para los PSLi, pero que mantengan su conductividad iónica. Suo et al. [126] demostraron importantes mejoras en la ciclabilidad utilizando un electrolito altamente concentrado. Sin embargo, aunque pudieron obtener altas capacidades a corrientes de C/5, informaron una disminución significativa de la capacidad de descarga a densidades de corriente más altas. No es sorprendente, dada la viscosidad de este electrolito, la disminución de la capacidad a medida que aumenta la densidad de corriente. De hecho, se ha demostrado que la velocidad de transporte de los PSLi al electrodo de  $S$  es el principal factor limitante que determina las capacidades prácticas alcanzables en las baterías de  $Li - S$  [35][152]. Es por esto, que en muchos trabajos se consigue una capacidad alta utilizando densidades de corriente bajas, porque el resultado es una menor tasa de transporte de masa de PSLi, lo cual retrasa el tiempo en el que la concentración de PSLi cerca del electrodo de azufre decaiga a cero. La cuestión de la limitación del transporte de masa fue corroborada posteriormente por Talian et al., que demostraron que la adición de PSLi al electrolito produce una capacidad de descarga adicional [35]. Este trabajo en particular descarta la hipótesis de que el final de la vida útil de la batería de  $Li - S$  sea inducido por la pasivación del electrodo de  $S$  mediante deposición de  $Li_2S$  en la matriz de carbono conductor. Sin embargo, trabajos más recientes sugieren que el transporte de masa de PSLi que tiene lugar dentro del electrodo, se ve agravada por la deposición de  $Li_2S$  que bloquea los canales de inserción del electrolito, entre otros efectos [18] tal como se ha comentado también en la sección 1.3.2.

Un gran avance en las baterías de  $Li - S$  ha sido el descubrimiento de aditivos para el electrolito de  $LiTFSI$  en DOL:DME (por ejemplo,  $LiNO_3$ ) que son capaces de proteger eficazmente el ánodo de  $Li$  y suprimir la reacción con los PSLi [96]. El uso de aditivos que forman una capa protectora sobre el electrodo de  $Li$  aporta la ventaja clave de permitir una alta solubilidad y velocidad de transporte de los PSLi, lo cual es necesario para las reacciones rápidas del electrodo de  $S$  y una alta tasa de rendimiento, pero sin comprometer la ciclabilidad ni inducir el consumo del material activo de  $Li$  asociado al de los PSLi [116]. Algunos compuestos agregados al electrolito mejoran el desempeño por alteración de la morfología o composición de la SEI, como el  $LiBr$  [134], bajas concentraciones de agua (250-500 ppm) [135] o el  $P_2S_5$ , que aunque usualmente es insoluble en DOL y DME, se solubiliza en presencia de polisulfuros [105]. Además, se han probado surfactantes para modificar el electrolito [108], reduciendo la resistencia de la SEI hasta un 30 %, pero las mejoras en el desempeño de la celda con que se corresponde, son ínfimas.

Otra familia de composiciones de electrolito, en base a carbonato, se ha usado en algunos trabajos. Las mismas combinan por lo general etilencarbonato y dime-tilcarbonato en una proporción de 1:1 en volumen (EC:DMC), con  $LiPF_6$  como sal [144]. Los electrolitos en base a carbonato tienen estabilidad térmica muy superior

a los electrolitos en base a éter, y son menos inflamables, por lo que una batería con ellos sería inherentemente más segura que una de electrolitos en base a éter. Sin embargo, los carbonatos son en general más reactivos. Li et al. han demostrado que las celdas con electrodo a base de azufre sobre poliacrilonitrilo y electrolitos de carbonato mejoran con el agregado de tris-trimetilsilil-fosfito, el cual consume el fluoruro de hidrógeno ( $2HF$ ) generado por la descomposición del electrolito [74]. Otro tipo de electrolito estudiados son los electrolitos en gel, que utilizan electrolito líquido embebido en una matriz de polímero. Un polímero elegido adecuadamente puede inhibir el paso de los polisulfuros, y al mismo tiempo reducir la pérdida de líquido durante las rupturas de la batería [54]. Se han buscado también electrolitos gelatinosos formados in situ, por polimerización del electrolito [139] mediante nanotubos acidificados. Chen et al. han estudiado líquidos iónicos, que básicamente son sales en estado líquido [17], para aplicarlos en baterías de  $Li - S$ , puesto que suelen tener ventajas tales como estabilidad térmica, incombustibilidad, y volatilidad baja, por lo que serían ventajosos para la seguridad de la batería. Sin embargo, sus propiedades de conducción iónica y transporte de masa son inferiores, por lo que se espera generalmente una menor descarga, y un desempeño limitado a altas corrientes [148]. Los líquidos iónicos han sido probados en baterías de litio-azufre: variando el material aglutinante del cátodo [59] y en combinación con electrolitos sólidos y poliméricos [49]. También se han usado para realizar electrolitos híbridos sólido-líquido [52], e incluso electrolitos en gel [119].

La combinación de aditivos para electrolitos y otros enfoques de protección de  $Li$  (por ejemplo, revestimientos) permite una elección mucho más amplia de electrolitos y abre la oportunidad de desarrollar baterías de  $Li - S$  capaces de obtener alta capacidad a altas densidades de corriente. La identificación del papel perjudicial que tienen algunos de los productos de la degradación del electrolito en el rendimiento de las baterías es otro paso importante en el desarrollo de electrolitos [96]. Además, la utilización de ciencia de datos a partir de bases de datos con las propiedades de los electrolitos medidos experimentalmente y con datos medidos con precisión, permiten incorporar herramientas de aprendizaje automático e inteligencia artificial para generar nuevos diseños de electrolitos. Como ejemplo, se puede nombrar el Electrolyte Genome Project, que fue creado para abordar los retos de los electrolitos para las baterías utilizando DFT y otras técnicas computacionales, para así comprender mejor la estabilidad electroquímica, la solvatación iónica SEI, y otras propiedades de interés [1].

#### 1.3.2.3. Separador en baterías de Litio-Azufre

La mayor parte de las modificaciones probadas en los cátodos, también han sido utilizadas en los separadores. Los materiales para realizar modificaciones superficiales aplicados a los separadores de las baterías de  $Li - S$  tienen como objetivo principal evitar el desplazamiento de los polisulfuros disueltos entre el ánodo y el cátodo [56]. Las modificaciones con materiales adsorbentes polares (por ejemplo: óxidos metálicos, grupos oxidados en la matriz carbonosa, entre otros) capaces de retener polisulfuros han constituido la mayor parte de los desarrollos buscados en este sistema, además de materiales inorgánicos, poliméricos e híbridos entre otros [141]. De manera similar a los cátodos, los materiales que anclan los polisulfuros pueden usarse sobre o en el separador para reducir la proporción de los mismos que llegan al ánodo. Se han probado también varios materiales conductores depositados

sobre el separador, que mejoran la uniformidad de la corriente [108][78], aumentando la capacidad de la celda. Sin embargo, generalmente agregan espesor al separador, lo que significa que se necesita electrolito adicional y aumenta la resistencia de la celda, tal como veremos en el Capítulo 4. Ciertos agregados al electrolito también pueden ser puestos en el separador, con lo que son liberados de manera más eficiente [48].

Además de modificar superficialmente los separadores, una estrategia utilizada es insertar una capa intermedia independiente antes del separador. La capa intermedia debería permitir una difusión fluida del ion-litio y, al mismo tiempo, atrapar o bloquear los polisulfuros en el cátodo antes de que lleguen al separador. Manthiram y sus colaboradores desarrollaron varias capas intermedias independientes con diferentes materiales a base de carbono en baterías de  $Li - S$ , primero a partir de papel de carbono microporoso [124]. Donde se observó una mejora significativa tanto en la utilización del material activo como en la retención de la capacidad. La inserción de una capa intermedia de carbono microporoso, disminuye la resistencia a la transferencia de carga interna y absorbe las especies de polisulfuro solubles. Luego también se han desarrollado varios materiales para utilizarlos en capas intermedias independientes como nanofibras de carbono [123][125], MWCNT [22], grafeno dopado con nitrógeno [156], papeles de carbono derivados de la biomasa [23][21] y papel de periódico carbonizado [22], entre otros, puesto que todos los intercalados basados en carbono poseen una estructura porosa para absorber/atrapar el material activo y canalizar el electrolito. También se ha intentado utilizar varias capas intermedias híbridas independientes, como la nanofibra de carbono decorada con  $TiO_2$  [4], espuma de  $S - Ni$  [20], papel de  $CoS_2$ /carbono [90], nanofibras de carbono decoradas con  $V_2O_5$  [77], entre otros. A la mayoría de los óxidos y sulfuros metálicos empleados se le atribuyen efectos de adsorción de polisulfuros. Pero por su naturaleza aislante es preciso un control del espesor y la uniformidad de estos óxidos/sulfuros en los sustratos.

En comparación con el complejo diseño del cátodo, la modificación del separador tiene muchas ventajas, como la facilidad de fabricación, el bajo coste, el menor tiempo y la facilidad de escalado, que son muy favorables para la comercialización de las baterías  $Li - S$ . La mayoría de las modificaciones se realizan en la interfaz superficial de los separadores comerciales de polipropileno-polietileno. Se emplean diversos materiales, como materiales de carbono, polímeros, materiales inorgánicos y compuestos, para adaptar los separadores comerciales. Los trabajos anteriores muestran que la modificación en los separadores presenta las siguientes ventajas [58]:

1. interfaz modificada con buena conductividad de electrones puede proporcionar sitios de reacción adecuados para los materiales activos y reactivar los intermedios, mejorando así la utilización del azufre [62];
2. los materiales modificados pueden presentar interacciones físicas y químicas con los polisulfuros, lo que inhibirá el efecto *shuttle* y reducirá la pérdida de materiales activos [155].

El rendimiento integral de las baterías  $Li - S$  ha demostrado grandes mejoras a medida que se emplean más y más materiales funcionales en los últimos años. Hay que tener en cuenta que los retos de las baterías  $Li - S$  suelen estar interrelacionados. La modificación de un solo componente no puede satisfacer las complejas exigencias

prácticas. La modificación de múltiples componentes debe utilizarse para abordar los diversos problemas al mismo tiempo, utilizando las funciones específicas que poseen cada una de las diferentes partes o componentes de la batería [141].

### 1.3.2.4. Ánodo en baterías de Litio-Azufre

En la sección 1.3.2 se habló acerca de los problemas y desafíos de las baterías de  $Li - S$ , en particular algunos de ellos relacionados a la alta reactividad del litio metálico utilizado como ánodo. Uno de los problemas principales es la generación de dendritas y “litio muerto”, ya que produce una pérdida de conductividad en el ánodo, además del efecto *shuttle* de polisulfuros que migran y se reducen a especies insolubles pasivando su superficie. El ánodo recibe comparativamente poca atención en lo que respecta a la batería de litio-azufre, pero los ánodos de litio metálico son el objeto de investigaciones no necesariamente dependientes del sistema litio azufre, ya que, como se mencionó al inicio, este material también forma parte de otros sistemas como, litio-oxígeno, y litio-silicio. La mayoría de estas investigaciones se realiza buscando inhibir la tendencia del material a la formación de dendritas metálicas durante la deposición, y asegurar que la misma sea uniforme [104]. Se han buscado maneras de guiar la deposición del litio durante la recarga, para obtener una capa uniforme. En general, esto se ha hecho mediante la adición de una capa entre el litio y el separador, tal que se minimice la inhomogeneidad en el flujo eléctrico responsable de la deposición [131] o, buscando interacción entre el litio iónico y el aditivo anódico durante el proceso de deposición [98]. Modificar el litio mediante el agregado de otros elementos que formen aleaciones con el mismo, por lo menos a nivel superficial, también puede modificar su actividad dentro de la celda. Se ha buscado aumentar la uniformidad de deposición y minimizar la reacción con el electrolito, por ejemplo, agregando silicio [57], logrando un ánodo altamente estable ante la deposición de litio. También se ha hecho la prueba con aluminio como aleante en la superficie, para minimizar la reactividad del mismo al ambiente, mejorando así la facilidad de fabricación del material [92].

## 1.4. Perspectivas futuras

El desarrollo de las baterías  $Li - S$  en el mundo académico avanza a pasos agigantados, hoy en día existen desarrollos para poder aplicarlas a nivel industrial de la mano de empresas como OXIS y Sion Power, además de pruebas realizadas en plantas piloto y algunas universidades. El gran problema de los desarrollos dados en el ámbito académico es que se han sintetizado varios tipos de materiales carbonosos avanzados en muchos artículos de investigación que presentan altos rendimientos en pequeña escala, pero la mayoría de estos materiales apenas pueden producirse a gran escala [160]. Conseguir una mejora significativa de la vida útil de las baterías  $Li - S$  es la cuestión más urgente para facilitar su comercialización generalizada. Para ofrecer un producto viable, las celdas deben ser capaces de alcanzar un rendimiento confiable durante un mínimo de 200 ciclos [25], con una caída de la capacidad no superior al 60%. Aumentar la vida útil hasta 500 ciclos ofrecería oportunidades mucho más amplias para el desarrollo de las baterías  $Li - S$ .

El diseño de cátodos delgados, con alta carga de  $S$ , una reducción del volumen del electrolito y exceso de  $Li$  se traducirán en una mejora de la densidad energética

volumétrica en la batería de  $Li - S$  [24]. Cleaver et al. han señalado que la investigación en este campo se lleva a cabo principalmente en el cátodo, y que la mayor parte de ella está relacionada con nuevos materiales para esto [25]; sin embargo, para maximizar las perspectivas de las baterías  $Li - S$  es vital que la investigación se lleve a cabo en la celda en su conjunto, incluyendo el electrolito y el ánodo, así como los aspectos de control e ingeniería que faciliten el funcionamiento de las baterías a mayor escala. Esto debe complementarse con nuevos conocimientos fundamentales sobre el mecanismo de reacción [116].

Uno de los mayores retos de la investigación sobre el  $Li - S$  es la traslación de los desarrollos de una celda botón a una celda a escala tecnológicamente relevante. Dörfler et al. detallan las diferencias específicas que surgen al examinar materiales a estas dos escalas diferentes, destacando una serie de marcadas diferencias en los dos tipos de celda [34]. Se ha demostrado que estas variaciones dan lugar a una sobreestimación del rendimiento utilizable de los materiales en celdas de botón, la escala a la que suele realizarse el análisis rutinario de los materiales [9].

No todos los desarrollos académicos son de relevancia industrial. Las celdas *pouch* (bolsa, en inglés) tienen ciertas limitaciones, dentro de las cuales gran parte de los trabajos hechos en celdas botón no son utilizables [160]. Además, si se busca una batería de litio-azufre por razones ecológicas, el impacto ambiental de la producción de la misma debe ser también considerado: muchos de los componentes todavía tienen un impacto ambiental muy importante, y todo avance en el impacto ecológico de su producción, o incluso su reemplazo, puede ser de igual importancia [3][14]. Schnell et al. plantean que ciertas tecnologías, tales como los electrolitos sólidos, requerirán adaptaciones para su síntesis y aplicación, más allá de las que son necesarias para trabajar con el sistema de  $Li - S$  [120].

Respecto a la producción en planta piloto a nivel mundial, varias empresas ya se han abocado a la producción de una batería basada en el sistema  $Li - S$ . Sion Power ya trabajan con un prototipo de sus baterías Licerion<sup>®</sup> transicionando a la tecnología de litio-azufre. Estas baterías cuentan con una tecnología propia de protección física del ánodo de litio metálico mediante una barrera de polímero cerámico fina, químicamente estable y conductora de iones. Además, a nivel de la celda, los aditivos del electrolito estabilizan químicamente la superficie del ánodo para mejorar la duración del ciclo y aumentar la energía. Las celdas utilizan un electrolito líquido; sin embargo, la cantidad es insignificante en comparación con las celdas de iones de litio tradicionales [110]. Por su parte, OXIS energy ha desarrollado dos tipos de celdas de litio-azufre ultraligeras con corrientes de 20 Ah y voltaje nominal de 2,1 V (de operación 1,9 – 2,6 V) para responder a los requisitos específicos de la industria aeroespacial y automovilística, con una versión de alta densidad energética (500 Wh/kg, obtenida con una descarga de 0,2 C a 30°C) para pequeñas aeronaves eléctricas, vehículos aéreos no tripulados y pseudosatélites de gran altitud; y una versión de alta potencia (400 Wh/kg, obtenido con una descarga de 0,1 C a 20°C) para aplicaciones de automoción y aviones eléctricos de despegue y aterrizaje vertical. Ambos tipos de celdas alcanzan de 60-100 ciclos de vida [38]. En este sentido, el proyecto/consorcio LiSTAR (Lithium-Sulfur Technology Accelerator) de la Institución Faraday (Reino Unido) presentado en Noviembre 2020 [60], pretende mejorar rápidamente las tecnologías  $Li - S$  generando nuevos conocimientos, materiales y soluciones de ingeniería. El proyecto abordará cuatro áreas clave de investigación: cátodos, electrolitos, plataformas de modelado e ingeniería de dispositivos con el

objetivo de que el Reino Unido se convierta en el centro mundial de la investigación, el desarrollo y el despliegue de esta tecnología emergente [116].

Vale la pena recordar que la densidad energética prometida por el sistema  $Li - S$  abre nuevas posibilidades aún sin necesidad de alta eficiencia energética: los paradigmas en los que se imaginan los usos de una batería de  $Li - S$  incluyen generalmente energías renovables, para las cuales un almacenamiento económico es tan importante como un almacenamiento eficiente. El transporte eléctrico también podría aprovechar esta tecnología: la energía adicional desperdiciada durante el ciclado puede verse compensada por las nuevas eficiencias debidas a la menor masa del vehículo, gracias a una batería más ligera (en los autos eléctricos actuales, la masa de la batería oscila entre un tercio y la mitad del total)[72].

En la última década, centenares de trabajos de investigación han buscado nuevas maneras de solucionar los desafíos de la química de  $Li - S$ . A partir del 2022, probablemente veremos los primeros pasos en la transferencia tecnológica de baterías en base al sistema  $Li - S$ . Sin embargo, la investigación no dejará de ser necesaria para encontrar maneras de aumentar la capacidad, seguridad, y longevidad de las celdas. La seguridad en particular será un aspecto central a mejorar si se utilizan ánodos en base a litio metálico [56].

## 1.5. Objetivos y estructura de la tesis

El presente plan se enmarca en el contexto de las importancias cada vez mayores que tiene a nivel mundial el desarrollo de diferentes tipos de vectores de energía. El desarrollo de una matriz energética más sustentable requiere tanto del estudio de los sistemas de aprovechamiento de fuentes renovables (celdas solares, generadores eólicos, etc.), como de los vectores energéticos para poder transportar y utilizar esta energía. Esta necesidad y la tendencia mundial hacia lo sustentable, abre para Argentina una gran posibilidad al poseer (junto con Bolivia y Chile) grandes reservas de litio. El litio es hoy el material fundamental en el desarrollo de vectores energéticos electroquímicos y se postula como el responsable de esta transformación energética en las próximas décadas.

El objetivo propuesto para la siguiente tesis, es el desarrollo de nuevos materiales que permitan optimizar el rendimiento y la durabilidad de las baterías de  $Li - S$ , buscando mejorar sus propiedades e impulsando así su aplicabilidad. Se presentan en la misma los resultados obtenidos, habiéndose realizado estudios teóricos/computacionales y experimentales sobre los materiales utilizados en forma coordinada. Experimentalmente, se plantearon la síntesis de materiales y tratamientos a distintos pH de carbones comerciales, para utilizarlos en distintas partes de la batería: como separador modificado y como modificación para el cátodo. Además, se muestran los resultados de la utilización de biocarbones tratados y catalizadores de reacción para utilizarlos como cátodo de celdas de  $Li - S$ ; y en paralelo en el plano teórico se realizaron simulaciones computacionales en conjunción con los estudios experimentales para obtener un entendimiento acabado de los diferentes sistemas.

A lo largo de los capítulos de este trabajo se intentó tocar desde diversas perspectivas el problema de litio-azufre. Teniendo en cuenta los desafíos que presenta este sistema.

En el Capítulo 2 se detallan los procedimientos experimentales desde la síntesis de los materiales para electrodos de azufre hasta el armado de las celdas electroquími-

cas. Además se describen las técnicas de caracterización fisicoquímica y morfológica, en conjunto con las técnicas computacionales utilizadas a lo largo de este trabajo.

En el Capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos en la reutilización de cáscaras de maní para generar biocarbonos porosos tratados a distintos pH, con el objetivo de utilizarlos como matriz carbonosa para impregnar el azufre y utilizarlos luego como cátodos de baterías de  $Li - S$ .

En el Capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos a partir de la modificación de separadores comerciales de rutina (Celgard<sup>®</sup> Inc. 2325) y cátodos de CMK-3:S con carbono comercial Super P (Timcal), funcionalizado por medio de tratamiento básico utilizando  $NH_4OH$  y con tratamiento ácido  $HNO_3$ . Se realizó un análisis sistemático de la modificación de las distintas superficies: separador y del cátodo de la batería, además de introducir el material modificado dentro de la pintura del cátodo. Se consideró también el efecto de la utilización de un separador extra (doble Celgard<sup>®</sup> Inc. 2325) para evitar el contacto de la pintura del cátodo con la modificación del separador y estudiar comparativamente el resultado de las diferentes modificaciones, en el rendimiento de la celda de  $Li - S$ .

En el Capítulo 5, estudiamos mediante cálculos de DFT, la interacción de polisulfuros de cadena larga en superficies de grafeno modificadas con diferentes tipos de grupos funcionales oxidados, encontrados hoy en día en la mayoría de los carbonos comerciales utilizados en la preparación de cátodos y separadores. Para estudiar la interacción de estas superficies oxidadas de grafeno con polisulfuros de cadena larga ( $Li_2S_6$ ), se realizaron optimizaciones por gradiente conjugado de las geometrías de grafeno funcionalizado estudiando también su población de Mulliken, las densidades de pseudocarga, el potencial electrostático (PES) y la densidad de estados (DOS) de las diferentes estructuras de grafeno oxidado con polisulfuros de cadena larga. Además, se efectuó una estimación del tiempo de residencia del polisulfuro en la superficie oxidada basándose en la teoría de los estados de transición.

En el Capítulo 6, se estudió mediante cálculos de DFT, la interacción de polisulfuros de cadena larga con el aditivo catalítico clorhidrato de tris(2-carboxietil) fosfina ( $C_9H_{15}O_6P \cdot HCl$ ,  $TCEP \cdot HCl$ ) para comprender el principio de funcionamiento específico del  $TCEP$  en interacción con PSLi de cadena larga ( $Li_2S_6$ ) y estudiar el mecanismo de reacción de reducción de polisulfuros que realiza el  $TCEP$  incluyendo el producto intermedio de cada paso de la reducción. Además, se realizaron medidas experimentales donde se modificó la preparación de cátodos con matriz de carbono comercial KJB (carbono Ketjen Black) utilizando al  $TCEP \cdot HCl$  como aditivo en el armado de pinturas a distintas concentraciones.

Finalmente, en el Capítulo 7, se hace un resumen de los temas tratados y se plantean comentarios finales sobre la tesis.

## Bibliografía

- [1] Chibueze V Amanchukwu. The electrolyte frontier: A manifesto. *Joule*, 4(2):281–285, 2020. doi:10.1016/j.joule.2019.12.009.
- [2] Analía N Arias, Alvaro Y Tesio, and Victoria Flexer. Non-carbonaceous materials as cathodes for lithium-sulfur batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 165(1):A6119, 2018. doi:10.1149/2.0181801jes.
- [3] Rickard Arvidsson, Matty Janssen, Magdalena Svanström, Patrik Johansson, and Björn A Sandén. Energy use and climate change improvements of li/s batteries based on life cycle assessment. *Journal of Power Sources*, 383:87–92, 2018. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.054.
- [4] John Christopher Bachman, Sokseiha Muy, Alexis Grimaud, Hao-Hsun Chang, Nir Pour, Simon F Lux, Odysseas Paschos, Filippo Maglia, Saskia Lupart, Peter Lamp, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chemical reviews*, 116(1):140–162, 2016. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00563.
- [5] Ugo Bardi. Peak oil, 20 years later: Failed prediction or useful insight? *Energy Research and Social Science*, 48:257–261, 2019. doi:https://doi.org/10.1016/j.erss.2018.09.022.
- [6] Cristina Barraza. NOTICIA - Las minas de Litio en Argentina, beneficio o pérdida? 2018. URL: <http://www.culturademontania.org.ar/Noticias/litio-oro-blanco-enargentina.html>.
- [7] G Benveniste, Héctor Rallo, L Canals Casals, Antonio Merino, and B Amante. Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility. *Journal of environmental management*, 226:1–12, 2018. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.008.
- [8] Anne Berger, Anna TS Freiberg, Armin Siebel, Rowena Thomas, Manu UM Patel, Moniek Tromp, Hubert A Gasteiger, and Yelena Gorlin. The importance of chemical reactions in the charging process of lithium-sulfur batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7):A1288, 2018. doi:10.1149/2.0181807jes.
- [9] Amruth Bhargav, Jiarui He, Abhay Gupta, and Arumugam Manthiram. Lithium-sulfur batteries: attaining the critical metrics. *Joule*, 4(2):285–291, 2020. doi:10.1016/j.joule.2020.01.001.
- [10] Mlarur Lakshmanar Bhaskara Rao. Organic electrolyte cells, U.S. Patent No. 3413154A, Nov. 1970.
- [11] Peter G Bruce, Stefan A Freunberger, Laurence J Hardwick, and Jean-Marie Tarascon. Li-o2 and li-s batteries with high energy storage. *Nature materials*, 11(1):19–29, 2012.

- [12] Ruiguo Cao, Wu Xu, Dongping Lv, Jie Xiao, and Ji-Guang Zhang. Anodes for rechargeable lithium-sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 5(16):1402273, 2015. doi:10.1002/aenm.201402273.
- [13] Yuliang Cao, Xiaolin Li, Ilhan A Aksay, John Lemmon, Zimin Nie, Zhenguang Yang, and Jun Liu. Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. *Physical chemistry chemical physics*, 13(17):7660–7665, 2011. doi:10.1039/C0CP02477E.
- [14] Felipe Cerdas, Paul Titscher, Nicolas Bogner, Richard Schmich, Martin Winter, Arno Kwade, and Christoph Herrmann. Exploring the effect of increased energy density on the environmental impacts of traction batteries: A comparison of energy optimized lithium-ion and lithium-sulfur batteries for mobility applications. *Energies*, 11(1):150, 2018. doi:10.3390/en11010150.
- [15] Susana Chauque. Desarrollo de materiales a bases de dióxido de titanio para empleo como electrodos negativos en baterías de ion litio. *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba*, 2017.
- [16] Shuru Chen, Zhaoxin Yu, Mikhail L Gordin, Ran Yi, Jiangxuan Song, and Donghai Wang. A fluorinated ether electrolyte enabled high performance prelithiated graphite/sulfur batteries. *ACS applied materials and interfaces*, 9(8):6959–6966, 2017. doi:10.1021/acsami.6b11008.
- [17] Wei Chen, Tianyu Lei, Chunyang Wu, Min Deng, Chuanhui Gong, Kai Hu, Yinchang Ma, Liping Dai, Weiqiang Lv, Weidong He, et al. Designing safe electrolyte systems for a high-stability lithium-sulfur battery. *Advanced Energy Materials*, 8(10):1702348, 2018. doi:https://doi.org/10.1002/aenm.201702348.
- [18] Yu-Chuan Chien, Ashok S Menon, William R Brant, Daniel Brandell, and Matthew J Lacey. Simultaneous monitoring of crystalline active materials and resistance evolution in lithium-sulfur batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 142(3):1449–1456, 2019. doi:10.1021/jacs.9b11500.
- [19] Steven Chu, Yi Cui, and Nian Liu. The path towards sustainable energy. *Nature materials*, 16(1):16–22, 2017. doi:https://doi.org/10.1038/nmat4834.
- [20] Sheng-Heng Chung and Arumugam Manthiram. Lithium-sulfur batteries with superior cycle stability by employing porous current collectors. *Electrochimica Acta*, 107:569–576, 2013. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.034.
- [21] Sheng-Heng Chung and Arumugam Manthiram. Carbonized eggshell membrane as a natural polysulfide reservoir for highly reversible li-s batteries. *Advanced Materials*, 26(9):1360–1365, 2014. doi:https://doi.org/10.1002/adma.201304365.
- [22] Sheng-Heng Chung and Arumugam Manthiram. A hierarchical carbonized paper with controllable thickness as a modulable interlayer system for high performance li-s batteries. *Chemical Communications*, 50(32):4184–4187, 2014. doi:10.1039/C4CC00850B.

- [23] Sheng-Heng Chung and Arumugam Manthiram. A natural carbonized leaf as polysulfide diffusion inhibitor for high-performance lithium–sulfur battery cells. *ChemSusChem*, 7(6):1655–1661, 2014. doi:<https://doi.org/10.1002/cssc.201301287>.
- [24] Sheng-Heng Chung and Arumugam Manthiram. Current status and future prospects of metal–sulfur batteries. *Advanced Materials*, 31(27):1901125, 2019. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.201901125>.
- [25] Tom Cleaver, Peter Kovacic, Monica Marinescu, Teng Zhang, and Gregory Offer. Perspective—commercializing lithium sulfur batteries: are we doing the right research? *Journal of The Electrochemical Society*, 165(1):A6029, 2017. doi:10.1149/2.0071801jes.
- [26] Foro Universitario de Especialistas en Litio Consejo Interuniversitario Nacional (CiN). Litio 2021 en la Argentina ¿Una política Soberana? 2021.
- [27] Timo Danner and Arnulf Latz. On the influence of nucleation and growth of s8 and li2s in lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 322:134719, 2019. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134719>.
- [28] Herbert Danuta. Electric cell containing amine electrolyte, U.S. Patent No. 3248265, 1966.
- [29] Herbert Danuta and Ulam Juliusz. Electric dry cells and storage batteries, U. S. Patent No. US3043896A, 1962.
- [30] R. Demir-cakan. *Li-s Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, And Future Perspectives*. World Scientific Publishing Company, 2017. URL: <https://books.google.com.ar/books?id=eocvDwAAQBAJ>.
- [31] Chao Deng, Zhuowen Wang, Luluan Feng, Shengping Wang, and Jingxian Yu. Electrocatalysis of sulfur and polysulfides in li–s batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(38):19704–19728, 2020. doi:10.1039/D0TA05964A.
- [32] Yuanfu Deng, Hui Xu, Zhaowen Bai, Baoling Huang, Jingyang Su, and Guohua Chen. Durable polydopamine-coated porous sulfur core–shell cathode for high performance lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 300:386–394, 2015. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.091>.
- [33] James W Dibden, John W Smith, Nan Zhou, Nuria Garcia-Araez, and JR Owen. Predicting the composition and formation of solid products in lithium–sulfur batteries by using an experimental phase diagram. *Chemical Communications*, 52(87):12885–12888, 2016. doi:10.1039/C6CC05881G.
- [34] Susanne Dörfler, Holger Althues, Paul Härtel, Thomas Abendroth, Benjamin Schumm, and Stefan Kaskel. Challenges and key parameters of lithium-sulfur batteries on pouch cell level. *Joule*, 4(3):539–554, 2020. doi:<https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.02.006>.
- [35] Sara Drvaric Talian, Gregor Kapun, Joze Moskon, Alen Vizintin, Anna Randon-Vitanova, Robert Dominko, and Miran Gaberseek. Which process

- limits the operation of a li-s system? *Chemistry of Materials*, 31(21):9012–9023, 2019. doi:10.1021/acs.chemmater.9b03255.
- [36] Ramón Fernández Durán. El antropoceno: la crisis ecológica se hace mundial. *la Crisis del Capitalismo Global y el previsible Colapso Civilizatorio*, 2014.
- [37] Ali Eftekhari. Energy efficiency: a critically important but neglected factor in battery research. *Sustainable Energy Fuels*, 1:2053–2060, 2017. doi:10.1039/C7SE00350A.
- [38] OXIS Energy. Ultra light lithium sulfur pouch cell. Online. URL: <https://oxisenergy.com/products/>.
- [39] Vinodkumar Etacheri, Rotem Marom, Ran Elazari, Gregory Salitra, and Doron Aurbach. Challenges in the development of advanced li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 4(9):3243–3262, 2011. doi:10.1039/C1EE01598B.
- [40] Frank Y Fan, W Craig Carter, and Yet-Ming Chiang. Mechanism and kinetics of li<sub>2</sub>s precipitation in lithium–sulfur batteries. *Advanced materials*, 27(35):5203–5209, 2015. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.201501559>.
- [41] Frank Y Fan, Menghsuan Sam Pan, Kah Chun Lau, Rajeev S Assary, William H Woodford, Larry A Curtiss, W Craig Carter, and Yet-Ming Chiang. Solvent effects on polysulfide redox kinetics and ionic conductivity in lithium–sulfur batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(14):A3111, 2016. doi:10.1149/2.1181614jes.
- [42] Ruopian Fang, Ke Chen, Lichang Yin, Zhenhua Sun, Feng Li, and Hui-Ming Cheng. The regulating role of carbon nanotubes and graphene in lithium-ion and lithium–sulfur batteries. *Advanced materials*, 31(9):1800863, 2019. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.201800863>.
- [43] Bruno Fornillo. Litio en sudamérica geopolítica, energía y territorios. 2019.
- [44] Bruno Fornillo and Martina Gamba. Industria, ciencia y política en el triángulo del litio. *Ciencia, docencia y tecnología*, (58):1–38, 2019.
- [45] Susana Gallardo. Extracción de litio en el Norte argentino | Revista EXACTAMENTE. 2011. URL: <https://revistaexactamente.wordpress.com/2011/10/25/extraccion-de-litio-en-el-norte-argentino/#more-775>.
- [46] Laura CH Gerber, Peter D Frischmann, Frank Y Fan, Sean E Doris, Xiaohui Qu, Angelique M Scheuermann, Kristin Persson, Yet-Ming Chiang, and Brett A Helms. Three-dimensional growth of li<sub>2</sub>s in lithium–sulfur batteries promoted by a redox mediator. *Nano letters*, 16(1):549–554, 2016. doi:10.1021/acs.nanolett.5b04189.
- [47] CP Grey and JM Tarascon. Sustainability and in situ monitoring in battery development. *Nature materials*, 16(1):45–56, 2017. doi:<https://doi.org/10.1038/nmat4777>.

- [48] Yuepeng Guan, Anbang Wang, Shuai Liu, Qian Li, Weikun Wang, and Yaqin Huang. Protecting lithium anode with  $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVDF}$ -coated separator for lithium-sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 765:544–550, 2018. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.235>.
- [49] Qingpeng Guo, Yu Han, Hui Wang, Shizhao Xiong, Yujie Li, Shuangke Liu, and Kai Xie. New class of lagp-based solid polymer composite electrolyte for efficient and safe solid-state lithium batteries. *ACS applied materials and interfaces*, 9(48):41837–41844, 2017. doi:10.1021/acsami.7b12092.
- [50] M Hagen, P Schiffels, M Hammer, S Dörfler, J Tübke, MJ Hoffmann, H Althues, and S Kaskel. In-situ raman investigation of polysulfide formation in li-s cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8):A1205, 2013. doi:10.1149/2.045308jes.
- [51] Markus Hagen, Dominik Hanselmann, Katharina Ahlbrecht, Rudi Maca, Daniel Gerber, and Jens Tübke. Lithium–sulfur cells: The gap between the state-of-the-art and the requirements for high energy battery cells. *Advanced Energy Materials*, 5, 04 2015. doi:10.1002/aenm.201401986.
- [52] Yujie Hao, Sheng Wang, Feng Xu, Yijie Liu, Ningning Feng, Ping He, and Haoshen Zhou. A design of solid-state li-s cell with evaporated lithium anode to eliminate shuttle effects. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9, 09 2017. doi:10.1021/acsami.7b07057.
- [53] Yibo He, Songyan Bai, Zhi Chang, Qi Li, Yu Qiao, and Haoshen Zhou. Porous hybrid aerogels with ultrahigh sulfur loading for lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(19):9032–9040, 2018. doi:10.1039/C8TA01750F.
- [54] Yibo He, Zhi Chang, Shichao Wu, and Haoshen Zhou. Effective strategies for long-cycle life lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(15):6155–6182, 2018. doi:10.1039/C8TA01115J.
- [55] Yayo Herrero. Propuestas ecofeministas para un sistema cargado de deudas. *Revista de economía crítica*, (13):30–54, 2012.
- [56] Nicolás Pablo Hoffmann, Mariela Gisela Ortiz, Jorge Enrique Thomas, and Arnaldo Visintin. *Reseña Tecnológica de las Baterías litio/azufre: Estudios en Curso para satisfacer las demandas futuras*. Universidad Nacional de La Plata, 2020. doi:<http://hdl.handle.net/11336/141387>.
- [57] Bin Huang, Zhefei Pan, Xiangyu Su, and Liang An. Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives. *Journal of Power Sources*, 399:274–286, 2018.
- [58] Sheng Huang, Ruiteng Guan, Shuanjin Wang, Min Xiao, Dongmei Han, Luyi Sun, and Yuezhong Meng. Polymers for high performance li-s batteries: Material selection and structure design. *Progress in Polymer Science*, 89:19–60, 2019. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.005>.

- [59] Yoon Hwa and Elton J Cairns. Polymeric binders for the sulfur electrode compatible with ionic liquid containing electrolytes. *Electrochimica Acta*, 271:103–109, 2018. doi:10.1016/j.electacta.2018.03.040.
- [60] The Faraday Institution. Listar – the lithium-sulfur technology accelerator. accessed Oct. 25, 2021. URL: <https://www.faraday.ac.uk/research/beyond-lithium-ion/lithium-sulfur/>.
- [61] International Energy Agency (IEA). The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions. *IEA Publications*, 2021.
- [62] Jooyoung Jang, Jiwoong Oh, Hyebin Jeong, Woosuk Kang, and Changshin Jo. A review of functional separators for lithium metal battery applications. *Materials*, 13(20):4625, 2020. doi:10.3390/ma13204625.
- [63] Shengnan Ji, Sumair Imtiaz, Dan Sun, Ying Xin, Qian Li, Taizhong Huang, Zhaoliang Zhang, and Yunhui Huang. Coralline-like n-doped hierarchically porous carbon derived from enteromorpha as a host matrix for lithium-sulfur battery. *Chemistry—A European Journal*, 23(72):18208–18215, 2017. doi:10.1002/chem.201703357.
- [64] Xiulei Ji, Kyu Tae Lee, and Linda F Nazar. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nature materials*, 8(6):500–506, 2009. doi:10.1038/nmat2460.
- [65] Xiulei Ji and Linda F Nazar. Advances in li–s batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44):9821–9826, 2010. doi:10.1039/B925751A.
- [66] Yongju Jung, Seok Kim, Bum-Soo Kim, Dong-Hun Han, Su-Moon Park, and Juhyoun Kwak. Effect of organic solvents and electrode materials on electrochemical reduction of sulfur. *Int. J. Electrochem. Sci*, 3(5):566–577, 2008.
- [67] Weimin Kang, Nanping Deng, Jingge Ju, Quanxiang Li, Dayong Wu, Xiaomin Ma, Lei Li, Minoo Naebe, and Bowen Cheng. A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries. *Nanoscale*, 8(37):16541–16588, 2016. doi:10.1039/C6NR04923K.
- [68] Ayako Kawase, Soichi Shirai, Yoshinari Yamoto, Ryuichi Arakawa, and Toshikazu Takata. Electrochemical reactions of lithium–sulfur batteries: an analytical study using the organic conversion technique. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(20):9344–9350, 2014. doi:10.1039/C4CP00958D.
- [69] Jeongyeon Lee and Wonchang Choi. Surface modification of sulfur cathodes with pedot: Pss conducting polymer in lithium-sulfur batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6):A935, 2015. doi:10.1149/2.0651506jes.
- [70] Kyu Tae Lee, Robert Black, Taeun Yim, Xiulei Ji, and Linda F Nazar. Surface-initiated growth of thin oxide coatings for li–sulfur battery cathodes. *Advanced Energy Materials*, 2(12):1490–1496, 2012. doi:<https://doi.org/10.1002/aenm.201200006>.

- [71] Kyu Tae Lee, Sookyung Jeong, and Jaephil Cho. Roles of surface chemistry on safety and electrochemistry in lithium ion batteries. *Accounts of chemical research*, 46(5):1161–1170, 2013. doi:<https://doi.org/10.1021/ar200224h>.
- [72] Gaoran Li, Zhongwei Chen, and Jun Lu. Lithium-sulfur batteries for commercial applications. *Chem*, 4(1):3–7, 2018. doi:[10.1016/j.chempr.2017.12.012](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.12.012).
- [73] Guo-Chun Li, Guo-Ran Li, Shi-Hai Ye, and Xue-Ping Gao. A polyaniline-coated sulfur/carbon composite with an enhanced high-rate capability as a cathode material for lithium/sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(10):1238–1245, 2012. doi:<https://doi.org/10.1002/aenm.201200017>.
- [74] Qinyu Li, Huijun Yang, Ahmad Naveed, Cheng Guo, Jun Yang, Yanna Nuli, and Jiulin Wang. Duplex component additive of tris (trimethylsilyl) phosphite-vinylene carbonate for lithium sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 14:75–81, 2018. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.004>.
- [75] Shiqi Li and Zhaoyang Fan. Encapsulation methods of sulfur particles for lithium-sulfur batteries: A review. *Energy Storage Materials*, 34:107–127, 2021. doi:[10.1016/J.ENSM.2020.09.005](https://doi.org/10.1016/J.ENSM.2020.09.005).
- [76] Weiyang Li, Qianfan Zhang, Guangyuan Zheng, Zhi Wei Seh, Hongbin Yao, and Yi Cui. Understanding the role of different conductive polymers in improving the nanostructured sulfur cathode performance. *Nano letters*, 13(11):5534–5540, 2013. doi:[10.1021/nl403130h](https://doi.org/10.1021/nl403130h).
- [77] Xia Li, Xifei Li, Mohammad N Banis, Biqiong Wang, Andrew Lushington, Xiaoyu Cui, Ruying Li, Tsun-Kong Sham, and Xueliang Sun. Tailoring interactions of carbon and sulfur in li-s battery cathodes: significant effects of carbon-heteroatom bonds. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32):12866–12872, 2014. doi:[10.1039/C4TA02007C](https://doi.org/10.1039/C4TA02007C).
- [78] Xia Li and Xueliang Sun. Interface design and development of coating materials in lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 28(30):1801323, 2018. doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.201801323>.
- [79] Xuefeng Li, Shimou Chen, Juntian Fan, Zhongliang Hu, and Suojian Zhang. Double-confined sulfur inside compressed nickel foam and pencil-plating graphite for lithium-sulfur battery. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(14):4880–4886, 2018. doi:[10.1021/acs.iecr.7b04338](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04338).
- [80] Yongying Li, Joseph G Shapter, Hui Cheng, Guiying Xu, and Guo Gao. Recent progress in sulfur cathodes for application to lithium-sulfur batteries. *Particulateology*, 58:1–15, 2021. doi:<https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.01.008>.
- [81] Yunchao Li, Bo Xing, Yan Ding, Xinhong Han, and Shurong Wang. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 312:123614, 2020. doi:[10.1016/J.BIORTECH.2020.123614](https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.123614).

- [82] Zhaoqiang Li and Longwei Yin. Nitrogen-doped mof-derived micropores carbon as immobilizer for small sulfur molecules as a cathode for lithium sulfur batteries with excellent electrochemical performance. *ACS applied materials and interfaces*, 7(7):4029–4038, 2015. doi:10.1021/am507660y.
- [83] Xiao Liang, Yverick Rangom, Chun Yuen Kwok, Quan Pang, and Linda F Nazar. Interwoven mxene nanosheet/carbon-nanotube composites as li-s cathode hosts. *Advanced Materials*, 29(3):1603040, 2017. doi:https://doi.org/10.1002/adma.201603040.
- [84] Sanghyun Lim, Roshni Lilly Thankamony, Taeun Yim, Hodong Chu, Young-Jun Kim, Junyoung Mun, and Tae-Hyun Kim. Surface modification of sulfur electrodes by chemically anchored cross-linked polymer coating for lithium-sulfur batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(3):1401–1405, 2015. doi:10.1021/am508528p.
- [85] Won-Gwang Lim, Seoa Kim, Changshin Jo, and Jinwoo Lee. A comprehensive review of materials with catalytic effects in li-s batteries: enhanced redox kinetics. *Angewandte Chemie*, 131(52):18920–18931, 2019. doi:https://doi.org/10.1002/anie.201902413.
- [86] Shengxuan Lin, Yang Yan, Zihai Cai, Lin Liu, and Xiaobin Hu. A host-configured lithium-sulfur cell built on 3d nickel photonic crystal with superior electrochemical performances. *Small*, 14(21):1800616, 2018. doi:https://doi.org/10.1002/smll.201800616.
- [87] Donghai Liu, Chen Zhang, Guangmin Zhou, Wei Lv, Guowei Ling, Linjie Zhi, and Quan-Hong Yang. Catalytic effects in lithium-sulfur batteries: promoted sulfur transformation and reduced shuttle effect. *Advanced science*, 5(1):1700270, 2018. doi:10.1002/advs.201700270.
- [88] Jian Liu and Xueliang Sun. Elegant design of electrode and electrode/electrolyte interface in lithium-ion batteries by atomic layer deposition. *Nanotechnology*, 26(2):024001, 2014. doi:10.1088/0957-4484/26/2/024001.
- [89] Meinan Liu, Fangmin Ye, Wanfei Li, Hongfei Li, and Yuegang Zhang. Chemical routes toward long-lasting lithium/sulfur cells. *Nano Research*, 9(1):94–116, 2016. doi:10.1007/s12274-016-1027-8.
- [90] Xue Liu, Jia-Qi Huang, Qiang Zhang, and Liqiang Mai. Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries. *Advanced materials*, 29(20):1601759, 2017. doi:https://doi.org/10.1002/adma.201601759.
- [91] Por Vanina Lombardi. Litio, salares y comunidades. pages 1–9, 2021.
- [92] Languang Lu, Xuebing Han, Jianqiu Li, Jianfeng Hua, and Minggao Ouyang. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *Journal of power sources*, 226:272–288, 2013.
- [93] Yi-Chun Lu, Qi He, and Hubert A Gasteiger. Probing the lithium-sulfur redox reactions: a rotating-ring disk electrode study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(11):5733–5741, 2014. doi:10.1021/jp500382s.

- [94] Arumugam Manthiram and Amruth Bhargav. Less pore equals more. *Nature Energy*, 4(11):908–909, 2019. doi:10.1038/s41560-019-0495-y.
- [95] Arumugam Manthiram, Yongzhu Fu, Sheng-Heng Chung, Chenxi Zu, and Yu-Sheng Su. Rechargeable lithium–sulfur batteries. *Chemical reviews*, 114(23):11751–11787, 2014. doi:10.1021/cr500062v.
- [96] Yuriy V Mikhaylik, Igor Kovalev, Riley Schock, Karthikeyan Kumaresan, Jason Xu, and John Affinito. High energy rechargeable li-s cells for ev application: status, remaining problems and solutions. *Ecs Transactions*, 25(35):23, 2010. doi:10.1149/1.3414001.
- [97] Derek Moy, A Manivannan, and SR Narayanan. Direct measurement of polysulfide shuttle current: a window into understanding the performance of lithium-sulfur cells. *Journal of the electrochemical society*, 162(1):A1, 2014. doi:10.1149/2.0181501jes.
- [98] T Nagaura. Lithium ion rechargeable battery. *Progress in Batteries & Solar Cells*, 9:209, 1990.
- [99] José Manuel Naredo and Josê Manuel Naredo. *Raíces económicas del deterioro ecológico y social*. Siglo XXI de España Editores, SA, 2010.
- [100] Johanna Nelson, Sumohan Misra, Yuan Yang, Ariel Jackson, Yijin Liu, Hai-liang Wang, Hongjie Dai, Joy C Andrews, Yi Cui, and Michael F Toney. In operando x-ray diffraction and transmission x-ray microscopy of lithium sulfur batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14):6337–6343, 2012. doi:10.1021/ja2121926.
- [101] Maryam Nojabae, Brigitta Sievert, Marina Schwan, Jessica Schettler, Frieder Warth, Norbert Wagner, Barbara Milow, and K Andreas Friedrich. Ultra-microporous carbon aerogels encapsulating sulfur as the cathode for lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(10):6508–6519, 2021. doi:10.1039/D0TA11332H.
- [102] Dominick A. Nole and Vladimir Moss. Battery employing lithium - sulphur electrodes with non-aqueous electrolyte, U.S. Patent No. 3532543A, Oct. 6, 1970.
- [103] Observatorio Plurinacional de Salares Andinos. Salares Andinos: Ecología de Saberes por la Protección de Nuestros Salares y Humedales.
- [104] Manuel Otero. *Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en baterías de ion-litio*. PhD thesis, 2018. URL: <http://hdl.handle.net/11086/6896>.
- [105] Quan Pang, Xiao Liang, Abhinandan Shyamsunder, and Linda F Nazar. An in vivo formed solid electrolyte surface layer enables stable plating of li metal. *Joule*, 1(4):871–886, 2017. doi:<https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.11.009>.

- [106] Jungjin Park, Seung-Ho Yu, and Yung-Eun Sung. Design of structural and functional nanomaterials for lithium-sulfur batteries. *Nano Today*, 18:35–64, 2018. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.12.010>.
- [107] Kyusung Park, Joon Hee Cho, Ji-Hoon Jang, Byeong-Chul Yu, T Andreah, Kevin M Miller, Christopher J Ellison, and John B Goodenough. Trapping lithium polysulfides of a li-s battery by forming lithium bonds in a polymer matrix. *Energy and Environmental Science*, 8(8):2389–2395, 2015. doi:10.1039/C5EE01809A.
- [108] E Peled, I Shekhtman, T Mukra, M Goor, I Belenkaya, and D Golodnitsky. Improving the durability and minimizing the polysulfide shuttle in the li/s battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(1):A6051, 2017. doi:10.1149/2.0101801jes.
- [109] Lele Peng, Ziyang Wei, Chengzhang Wan, Jing Li, Zhuo Chen, Dan Zhu, Daniel Baumann, Haotian Liu, Christopher S Allen, Xiang Xu, et al. A fundamental look at electrocatalytic sulfur reduction reaction. *Nature Catalysis*, 3(9):762–770, 2020. doi:10.1038/s41929-020-0498-x.
- [110] Sion Power. Information brief - transitioning from lithium-sulfur to licerion technology. Online. URL: <https://sionpower.com/about/>.
- [111] Deborah Pragier. Comunidades indígenas frente a la explotación de litio en sus territorios: contextos similares, respuestas distintas. *Polis. Revista Latinoamericana*, (52), 2019.
- [112] Florencia Puente and Melisa Argento. Conflictos territoriales y construcción identitaria en los salares del noroeste argentino. *Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina. Buenos Aires: Editorial El Colectivo*, 2015.
- [113] RD Rauh, FS Shuker, JM Marston, and SB Brummer. Formation of lithium polysulfides in aprotic media. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39(10):1761–1766, 1977. doi:[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(77\)80198-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(77)80198-X).
- [114] Juan Ren, Yibei Zhou, Huali Wu, Fengyu Xie, Chenggang Xu, and Dunmin Lin. Sulfur-encapsulated in heteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from goat hair for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of energy chemistry*, 30:121–131, 2019. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.015>.
- [115] Sebastian Risse, Eneli Hark, Ben Kent, and Matthias Ballauff. Operando analysis of a lithium/sulfur battery by small-angle neutron scattering. *ACS nano*, 13(9):10233–10241, 2019. doi:10.1021/acsnano.9b03453.
- [116] James B Robinson, Kai Xi, R Vasant Kumar, Andrea C Ferrari, Heather Au, Maria-Magdalena Titirici, Andres Parra-Puerto, Anthony Kucernak, Samuel DS Fitch, Nuria Garcia-Araez, et al. 2021 roadmap on lithium sulfur batteries. *Journal of Physics: Energy*, 3(3):031501, 2021. doi:10.1088/2515-7655/abdb9a.

- [117] Gustavo David Romeo. Riesgo ambiental e incertidumbre en la producción del litio en salares de argentina, bolivia y chile. 2019.
- [118] Jiepeng Rong, Mingyuan Ge, Xin Fang, and Chongwu Zhou. Solution ionic strength engineering as a generic strategy to coat graphene oxide (go) on various functional particles and its application in high-performance lithium–sulfur (li–s) batteries. *Nano letters*, 14(2):473–479, 2014. doi:<https://doi.org/10.1021/nl403404v>.
- [119] Meer Safa, Yong Hao, Amir Chamaani, Ebenezer Adelowo, Neha Chawla, Chunlei Wang, and Bilal El-Zahab. Capacity fading mechanism in lithium–sulfur battery using poly (ionic liquid) gel electrolyte. *Electrochimica Acta*, 258:1284–1292, 2017. doi:[10.1016/j.electacta.2017.11.185](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.185).
- [120] Joscha Schnell, Till Günther, Thomas Knoche, Christoph Vieider, Larissa Köhler, Alexander Just, Marlou Keller, Stefano Passerini, and Gunther Reinhart. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries—paving the way to large-scale production. *Journal of Power Sources*, 382:160–175, 2018. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.062>.
- [121] Zhi Wei Seh. *High-Energy Lithium-Sulfur Batteries: From Theoretical Understanding to Materials Design*. Stanford University, 2015.
- [122] Neda Shateri, Daniel J Auger, Abbas Fotouhi, and James Brighton. An experimental study on prototype lithium–sulfur cells for aging analysis and state-of-health estimation. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 7(3):1324–1338, 2021. doi:[10.1109/TTE.2021.3059738](https://doi.org/10.1109/TTE.2021.3059738).
- [123] Richa Singhal, Sheng-Heng Chung, Arumugam Manthiram, and Vibha Kalra. A free-standing carbon nanofiber interlayer for high-performance lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(8):4530–4538, 2015. doi:[10.1039/C4TA06511E](https://doi.org/10.1039/C4TA06511E).
- [124] Yu-Sheng Su and Arumugam Manthiram. Lithium–sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nature communications*, 3(1):1–6, 2012. doi:[10.1038/ncomms2163](https://doi.org/10.1038/ncomms2163).
- [125] Yu-Sheng Su and Arumugam Manthiram. A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium–sulfur batteries by inserting a free-standing mwcnt interlayer. *Chemical communications*, 48(70):8817–8819, 2012. doi:[10.1039/c2cc33945e](https://doi.org/10.1039/c2cc33945e).
- [126] Liumin Suo, Yong-Sheng Hu, Hong Li, Michel Armand, and Liquan Chen. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature communications*, 4(1):1–9, 2013. doi:[10.1038/ncomms2513](https://doi.org/10.1038/ncomms2513).
- [127] Tianyu Tang and Yanglong Hou. Multifunctionality of carbon-based frameworks in lithium sulfur batteries. *Electrochemical Energy Reviews*, 1(3):403–432, 2018. doi:[10.1007/s41918-018-0016-x](https://doi.org/10.1007/s41918-018-0016-x).

- [128] Xinyong Tao, Jianguo Wang, Chong Liu, Haotian Wang, Hongbin Yao, Guangyuan Zheng, Zhi Wei Seh, Qiuxia Cai, Weiyang Li, Guangmin Zhou, et al. Balancing surface adsorption and diffusion of lithium-polysulfides on nonconductive oxides for lithium–sulfur battery design. *Nature communications*, 7(1):1–9, 2016. doi:[10.1038/ncomms11203](https://doi.org/10.1038/ncomms11203).
- [129] Sylwia Waluś, Céline Barchasz, Renaud Bouchet, Jean-Claude Leprêtre, Jean-François Colin, Jean-Frédéric Martin, Erik Elkaïm, Carsten Baetz, and Fannie Alloin. Lithium/sulfur batteries upon cycling: structural modifications and species quantification by in situ and operando x-ray diffraction spectroscopy. *Advanced Energy Materials*, 5(16):1500165, 2015. doi:<https://doi.org/10.1002/aenm.201500165>.
- [130] Hailiang Wang, Yuan Yang, Yongye Liang, Joshua Tucker Robinson, Yanguang Li, Ariel Jackson, Yi Cui, and Hongjie Dai. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium–sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. *Nano letters*, 11(7):2644–2647, 2011. doi:[10.1021/nl200658a](https://doi.org/10.1021/nl200658a).
- [131] M Stanley Whittingham. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical reviews*, 104(10):4271–4302, 2004.
- [132] M Wild, L O’neill, T Zhang, R Purkayastha, G Minton, M Marinescu, and GJ Offer. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review. *Energy & Environmental Science*, 8(12):3477–3494, 2015. doi:[10.1039/C5EE01388G](https://doi.org/10.1039/C5EE01388G).
- [133] Martin Winter and Ralph J Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical reviews*, 104(10):4245–4270, 2004.
- [134] Feixiang Wu, Sören Thieme, Anirudh Ramanujapuram, Enbo Zhao, Christine Weller, Holger Althues, Stefan Kaskel, Oleg Borodin, and Gleb Yushin. Toward in-situ protected sulfur cathodes by using lithium bromide and pre-charge. *Nano Energy*, 40:170–179, 2017. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.012>.
- [135] Heng-Liang Wu, Richard T Haasch, Brian R Perdue, Christopher A Apblett, and Andrew A Gewirth. The effect of water-containing electrolyte on lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 369:50–56, 2017. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.04>.
- [136] Ru Xiao, Ke Chen, Xiaoyin Zhang, Zhenzhen Yang, Guangjian Hu, Zhenhua Sun, Hui-Ming Cheng, and Feng Li. Single-atom catalysts for metal-sulfur batteries: Current progress and future perspectives. *Journal of Energy Chemistry*, 54:452–466, 2021.
- [137] Zhubing Xiao, Zhi Yang, Lu Wang, Huagui Nie, Meié Zhong, Qianqian Lai, Xiangju Xu, Lijie Zhang, and Shaoming Huang. Lithium-sulfur batteries: A lightweight tio<sub>2</sub>/graphene interlayer, applied as a highly effective polysulfide absorbent for fast, long-life lithium–sulfur batteries (adv. mater. 18/2015). *Advanced Materials*, 27(18):2890–2890, 2015. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.201570123>.

- [138] Feng Xu, Xiang Li, Fei Xiao, Shengzhao Xu, Xueping Zhang, Ping He, and Haoshen Zhou. A battery with sulphur cathode and lithiated graphite anode based on lithium shuttle reaction. *Materials Technology*, 31(9):517–520, 2016. doi:10.1080/10667857.2016.1196564.
- [139] Guiyin Xu, Akihiro Kushima, Jiaren Yuan, Hui Dou, Weijiang Xue, Xiaogang Zhang, Xiaohong Yan, and Ju Li. Ad hoc solid electrolyte on acidized carbon nanotube paper improves cycle life of lithium–sulfur batteries. *Energy and Environmental Science*, 10(12):2544–2551, 2017. doi:10.1039/C7EE01898C.
- [140] Jianhua Yan, Xingbo Liu, and Bingyun Li. Capacity fade analysis of sulfur cathodes in lithium–sulfur batteries. *Advanced Science*, 3(12):1600101, 2016. doi:https://doi.org/10.1002/advs.201600101.
- [141] Dezhi Yang, Xiaosong Xiong, Yusong Zhu, Yuhui Chen, Lijun Fu, Yi Zhang, and Yuping Wu. Modifications of separators for li–s batteries with improved electrochemical performance. *Russian Journal of Electrochemistry*, 56(4):365–377, 2020. doi:10.1134/S1023193520050110.
- [142] Jin-Lin Yang, Shi-Xi Zhao, Yi-Ming Lu, Xiang-Tian Zeng, Wei Lv, and Guo-Zhong Cao. In-situ topochemical nitridation derivative  $\text{moo}_2\text{--mo}_2\text{n}$  binary nanobelts as multifunctional interlayer for fast-kinetic li-sulfur batteries. *Nano Energy*, 68:104356, 2020. doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104356.
- [143] Liwen Yang, Qian Li, Yang Wang, Yanxiao Chen, Xiaodong Guo, Zhenguo Wu, Guang Chen, Benhe Zhong, Wei Xiang, and Yanjun Zhong. A review of cathode materials in lithium-sulfur batteries. *Ionics*, 26(11):5299–5318, 2020. doi:10.1007/s11581-020-03767-3.
- [144] Xiaofei Yang, Xia Li, Keegan Adair, Huamin Zhang, and Xueliang Sun. Structural design of lithium–sulfur batteries: from fundamental research to practical application. *Electrochemical Energy Reviews*, 1(3):239–293, 2018.
- [145] Yuan Yang, Guangyuan Zheng, and Yi Cui. Nanostructured sulfur cathodes. *Chemical Society Reviews*, 42(7):3018–3032, 2013. doi:10.1039/C2CS35256G.
- [146] Yuan Yang, Guangyuan Zheng, Sumohan Misra, Johanna Nelson, Michael F Toney, and Yi Cui. High-capacity micrometer-sized  $\text{li}_2\text{s}$  particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 134(37):15387–15394, 2012. doi:10.1021/ja3052206.
- [147] Mingpeng Yu, Wenjing Yuan, Chun Li, Jong-Dal Hong, and Gaoquan Shi. Performance enhancement of a graphene–sulfur composite as a lithium–sulfur battery electrode by coating with an ultrathin  $\text{al}_2\text{o}_3$  film via atomic layer deposition. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(20):7360–7366, 2014. doi:10.1039/C4TA00234B.
- [148] LX Yuan, JK Feng, XP Ai, YL Cao, SL Chen, and HX Yang. Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 8(4):610–614, 2006. doi:https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.02.007.

- [149] Chuanfang Zhang, Linfan Cui, Sina Abdolhosseinzadeh, and Jakob Heier. Two-dimensional mxenes for lithium-sulfur batteries. *InfoMat*, 2(4):613–638, 2020. doi:<https://doi.org/10.1002/inf2.12080>.
- [150] Ge Zhang, Ze-Wen Zhang, Hong-Jie Peng, Jia-Qi Huang, and Qiang Zhang. A toolbox for lithium–sulfur battery research: methods and protocols. *Small Methods*, 1(7):1700134, 2017. doi:<https://doi.org/10.1002/smt.201700134>.
- [151] Jun Zhang, Hui Huang, Yang Xia, Chu Liang, Yongping Gan, Xinyong Tao, and Wenkui Zhang. Enhanced electrochemical performance of lithium–sulfur batteries with surface copolymerization of cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(3):A5349, 2019. doi:10.1149/2.0531903JES.
- [152] T Zhang, M Marinescu, S Walus, P Kovacic, and GJ Offer. What limits the rate capability of li-s batteries during discharge: charge transfer or mass transfer? *Journal of The Electrochemical Society*, 165(1):A6001, 2017. doi:10.1149/2.0011801jes.
- [153] Huijuan Zhao, Nanping Deng, Jing Yan, Weimin Kang, Jingge Ju, Yanli Ruan, Xiaoqing Wang, Xupin Zhuang, Quanxiang Li, and Bowen Cheng. A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 347:343–365, 2018. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.112>.
- [154] Qian Zhao, Qizhen Zhu, Jiawei Miao, Zhaoruxin Guan, Huan Liu, Renjie Chen, Yabin An, Feng Wu, and Bin Xu. Three-dimensional carbon current collector promises small sulfur molecule cathode with high areal loading for lithium–sulfur batteries. *ACS applied materials and interfaces*, 10(13):10882–10889, 2018. doi:10.1021/acsami.8b00225.
- [155] Yan Zhao, Yongguang Zhang, Denise Gosselink, The Nam Long Doan, Mikhail Sadhu, Ho-Jae Cheang, and Pu Chen. Polymer electrolytes for lithium/sulfur batteries. *Membranes*, 2(3):553–564, 2012. doi:10.3390/membranes2030553.
- [156] Guangmin Zhou, Eunsu Paek, Gyeong S Hwang, and Arumugam Manthiram. Long-life li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by light-weight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge. *Nature communications*, 6(1):1–11, 2015. doi:10.1038/ncomms8760.
- [157] Hong-Jie Zhou, Chun-Lei Song, Li-Ping Si, Xu-Jia Hong, and Yue-Peng Cai. The development of catalyst materials for the advanced lithium–sulfur battery. *Catalysts*, 10(6):682, 2020. doi:<https://doi.org/10.3390/catal10060682>.
- [158] Tianhong Zhou, Wei Lv, Jia Li, Guangmin Zhou, Yan Zhao, Shaoxun Fan, Bilu Liu, Baohua Li, Feiyu Kang, and Quan-Hong Yang. Twinborn tio 2–tin heterostructures enabling smooth trapping–diffusion–conversion of polysulfides towards ultralong life lithium–sulfur batteries. *Energy and Environmental Science*, 10(7):1694–1703, 2017. doi:10.1039/C7EE01430A.

- [159] Ji Ping Zhu, Xiu Hao Wang, and Xiu Xiu Zuo. The application of metal-organic frameworks in electrode materials for lithium-ion and lithium-sulfur batteries. *Royal Society open science*, 6(7):190634, 2019. doi:10.1098/rsos.190634.
- [160] Kunlei Zhu, Chao Wang, Zixiang Chi, Fei Ke, Yang Yang, Anbang Wang, Weikun Wang, and Lixiao Miao. How far away are lithium-sulfur batteries from commercialization? *Frontiers in Energy Research*, page 123, 2019. doi: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenrg.2019.00123>.



## Procedimientos experimentales, teóricos y computacionales

La presente tesis se focaliza en el estudio del desarrollo de materiales que pueden utilizarse potencialmente como cátodos y separadores en una batería de  $Li - S$ . Con el objetivo de analizar dichos materiales se implementó un variado y amplio conjunto de métodos experimentales, y teóricos-computacionales. Los mismos se emplearon para obtener una descripción detallada de las propiedades y de los diferentes procesos que ocurren en estos materiales durante la operación de la batería. A continuación, se detallan los métodos implementados con una descripción general en cuanto a su principio de funcionamiento haciendo énfasis en el caso particular para el que fueron utilizados.

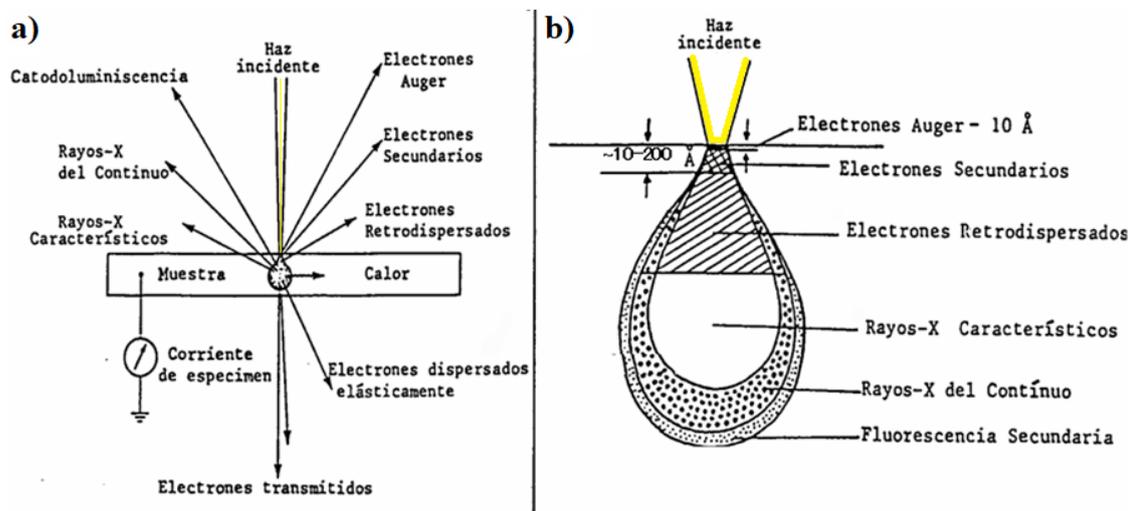
### 2.1. Técnicas de caracterización fisicoquímica

En esta sección se describen los fundamentos de las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de la estructura cristalina y morfológica de los materiales utilizados.

#### 2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope) es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie mediante interacción entre un haz de electrones de alta energía con la muestra. El haz de electrones primarios es conducido mediante un potencial eléctrico a través de una columna de vacío, focalizado mediante un sistema de lentes magnéticas y realiza un barrido sobre la superficie de la muestra siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La columna por donde pasa el haz de electrones se mantiene en alto vacío para evitar interacciones de los electrones con partículas generando ruido en la imagen. Cuando los electrones primarios chocan con la superficie de una muestra, puede producirse una amplia gama de interacciones: elásticas con núcleos atómicos (dispersión Rutherford), inelásticas con núcleos atómicos (Bremstrahlung o radiación de frenado), elásticas e inelásticas con electrones atómicos, entre otras, provocando la generación de diversas partícu-

las cargadas y fotones (ver Figura 2.4). Existen principalmente dos tipos de señales que pueden proporcionar información sobre topografía, composición y morfología superficial: la proveniente de los electrones secundarios y la de los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios provienen de la interacción inelástica del haz de electrones y los electrones de la capa interna  $K$  de la muestra, por ende, son electrones de baja energía (menor a  $50\text{ meV}$ ) y se originan en los primeros nanómetros de la superficie. Esta señal amplificada, es lo que produce la imagen digital topográfica de la muestra. La técnica MEB se basa en la detección de los electrones secundarios producidos que escapan del material llegando al detector. Por otro lado, los electrones retrodispersados son de alta energía, y se originan en el choque elástico entre el haz de electrones y los átomos de la muestra. Su energía es próxima a la del haz incidente,  $10\text{-}30\text{ keV}$ . También ofrecen una imagen de la superficie, aunque de menor resolución dado que el volumen de interacción es mayor. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Es decir, si tenemos una superficie totalmente lisa observaremos variación de matices en la imagen en función de que existan varias fases con distintos elementos [25][8].



**Figura 2.1:** Esquema del proceso de interacción de un haz de electrones al incidir en una muestra. a) Algunas de las señales útiles que se generan cuando un haz de electrones primarios incide en una muestra. b) Diferentes efectos producidos por la interacción del haz de electrones con la muestra. Cada una de estas señales emitidas puede ser detectada para estudiar el material. Es importante destacar que a cada señal le corresponde un “volumen de interacción” de diferente tamaño.

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de carozo. Un electrón de capa exterior de mayor energía baja de nivel energético a ocupar su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene una energía característica basada en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración

del elemento. Como se ha indicado anteriormente, un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de carozo y causar la emisión de rayos X. Las técnicas de MEB y EDS se utilizaron en esta tesis para analizar las diferentes morfologías de los biocarbones (Capítulo 3), de los carbones utilizados para modificar separadores y las pinturas antes y después del ciclado (Capítulo 4 y 6). En todos los casos el equipamiento utilizado fue el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM, Carl Zeiss Sigma perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LaMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAFyC) de la Universidad Nacional de Córdoba. El mapeo elemental se realizó en un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía acoplado al FE-SEM.

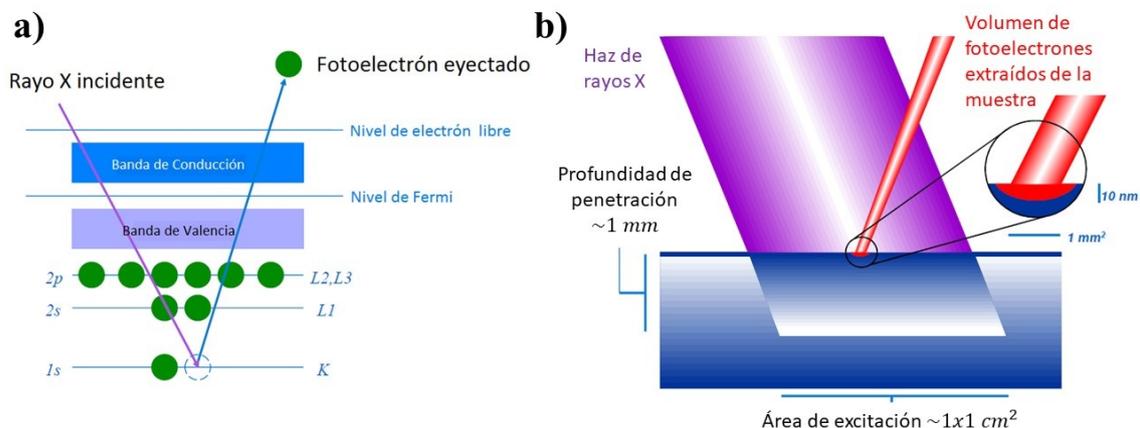
### 2.1.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

En la técnica XPS nos interesa una forma especial de fotoemisión, la eyección de un electrón desde un orbital atómico mediante la interacción con un fotón de rayos X con energía  $\hbar\nu$ . La energía de los fotoelectrones emitidos es luego analizada por un espectrómetro de electrones y los datos presentados en un gráfico de la intensidad (usualmente expresada en cuentas por segundo o unidades arbitrarias) en función de la energía de ligadura de los electrones. Esta técnica se utiliza para identificación de elementos y obtención de información acerca del entorno molecular a nivel superficial de las muestras. La energía cinética ( $E_K$ ) del electrón es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero es dependiente de la energía de los fotones de rayos X empleados, no una propiedad intrínseca del material. La energía de ligadura del electrón ( $E_B$ ) es el parámetro que lo identifica específicamente, tanto en términos del elemento que compone como en el nivel de energía atómica en el que se encuentra. La relación entre los parámetros involucrados en un experimento de XPS está dada por la ecuación 2.1:

$$E_B = \hbar\nu - E_K - W \quad (2.1)$$

Donde  $\hbar\nu$  es la energía del fotón,  $E_K$  la energía cinética del electrón y  $W$  la función trabajo del espectrómetro. El proceso de fotoemisión se muestra en la Figura 2.2 a) donde un electrón de la capa K es eyectado desde el átomo (un fotoelectrón 1s). El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento de forma muy precisa puesto que todos los electrones con una energía de ligadura menor que la energía de los fotones de rayos X aparecerán en el espectro. Los electrones que se excitan y escapan sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos del espectro; los que se someten a dispersión inelástica y sufren pérdida de energía contribuyen al fondo del espectro. Una vez que se ha emitido un fotoelectrón, el átomo ionizado debe relajarse de alguna manera. Esto se realiza mediante la emisión de un fotón de rayos X, lo que se conoce como fluorescencia de rayos X. La otra posibilidad es la eyección de un electrón Auger. Así, la medición de los electrones Auger producidos como consecuencia del proceso XPS son a menudo denominados X-AES (espectroscopía de electrones Auger inducida por rayos X) [29]. Dependiendo de la energía de rayos X utilizada ( $AlK\alpha = 1486,6$  eV o  $MgK\alpha = 1253,6$  eV) el área de excitación de donde serán emitidos fotoelectrones será de aproximadamente  $\sim 1\text{cm}^2$ , donde la profundidad de penetración del haz con el detector enfocado será de aproximadamente  $\sim 1\text{mm}^2$ . Los fotoelectrones extraídos, cuyas energías pasaran

a formar parte del espectro medido, pertenecen a un estrecho ángulo sólido de la muestra de aproximadamente  $\sim 10\text{nm}$  (Figura 2.2 b)).



**Figura 2.2:** Diagrama esquemático del proceso de interacción del haz de rayos X al incidir en una muestra: a) fotoionización de un átomo mediante la eyección de un electrón del orbital 1s, b) profundidad de penetración del haz de rayos X, área de excitación y región de electrones extraídos en la muestra.

El espectro de XPS se cuantifica, en su mayor parte, en términos de la intensidad (o área) y posición de los picos. Para un mismo orbital las intensidades son proporcionales a su porcentaje atómico ó concentración. Algunos análisis cuantitativos por XPS tienen una exactitud del  $\pm 10\%$ , donde la intensidad  $I_i$  de un pico de fotoemisión para un elemento “i” está relacionada con:

$$I_i = N_i \sigma_i \lambda_i K \quad (2.2)$$

donde  $N_i$  es la concentración atómica promedio de un elemento “i” en la superficie analizada,  $\sigma_i$  es la sección eficaz de fotoionización (Factor de Scofield) del elemento en cuestión,  $\lambda_i$  el camino libre medio inelástico de los electrones del pico del elemento  $i$  y  $K$  todos los factores relacionados a la detección de la señal (asumidos constantes durante el experimento) [1]. La intensidad del pico se obtiene luego de remover el fondo, algunos tipos de funciones utilizadas son Linear Background, Shirley Background, Tougaard Background, entre otras. Luego para convolucionar los picos se utilizan funciones del tipo Gaussiana+Lorentziana; Voight; Pseudo-Voight, etc.

En algunos casos, la información requerida no solo puede estar en la superficie de la muestra, sino debajo de ella. Un método habitual para determinar esta información es por medio de bombardeo de iones (etching) para obtener perfiles de profundidad. Este experimento consiste en alternar análisis por XPS seguido de un periodo de decapado y análisis. De esta forma se pueden detectar cambios en la composición o del estado químico con la profundidad. Cuando un haz de iones (por ejemplo,  $\text{Ar}^+$ ) incide en la superficie de una muestra, se eliminan algunos átomos de la superficie. La velocidad con que estos átomos se eliminan depende de: el tipo de gas utilizado (iones pesados  $A^+$  eliminan átomos más rápidamente que iones ligeros de  $\text{He}^+$ ), la energía de los iones (qué velocidad llevan) – iones a 5 kV (rápidos) eliminan más rápido que iones a 1 kV (lentos), el número de iones (intensidad de la corriente) a  $1\ \mu\text{A}$  se eliminan átomos a una velocidad 10 veces mayor que a  $0,1\ \mu\text{A}$  y la velocidad de decapado también depende del material del que está hecha la

muestra (ejemplo: una muestra de Silicio es más fácilmente decapada que una de Tántalo).

La técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) fue utilizada para identificar elementos presentes a nivel superficial en las muestras, además de obtener información acerca del entorno molecular (estado de oxidación, átomos enlazantes, etc). Para los Capítulos 3 y 6, el espectro se obtuvo mediante el espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific<sup>TM</sup> K-Alpha<sup>TM</sup> X-ray Photoelectron Spectrometer perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LaMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAFyC) de la Universidad Nacional de Córdoba.

En particular para el Capítulo 6 se realizaron decapados y obtención de perfiles de profundidad mediante bombardeo de  $Ar^+$  de los cátodos, utilizando haz de iones de Ar con energía de 2000 eV a corriente media. Según la calibración dada por el equipo para el  $Ta_2O_5$ , para la energía utilizada se decapa 2,02nm/s, por lo tanto, asumimos que para la muestra utilizada la profundidad de la medida será de aproximadamente 60,6 nm para 30 s y 182 nm ( $\sim 0,182 \mu m$ ) para el acumulado total de 90 s de decapado. Además, fue utilizado el módulo de transferencia de vacío (VTM 831-57-100-2) que permitió transferir las muestras desde la caja de guantes al sistema Thermo Scientific<sup>TM</sup> K-Alpha<sup>TM</sup> sin exponerlas al aire. En el caso de los carbonos super P funcionalizados del Capítulo 4, los espectros XPS se midieron mediante el espectrómetro de fotoelectrones de rayos X SPECS FlexMod perteneciente al Laboratorio de Y-TEC (YPF Tecnología S.A.) utilizando como fuente un ánodo de Al (1486,61 eV), una potencia de 100 W y una diferencia de potencial de 10 kV. Se tomó como calibración interna la señal del  $Csp^2 1s$  igual a 284,8 eV. Los análisis se realizaron utilizando los softwares CASA XPS y Thermo Scientific Advantage.

### 2.1.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Para comprender los fundamentos de la técnica de RMN se puede abordar el problema desde dos puntos de vista: aproximación clásica, donde se considera al conjunto de espines nucleares “representado” por un único espín en presencia de un campo externo; y aproximación cuántica, donde el objetivo es ver cómo cambian los estados del sistema físico en presencia de radiación electromagnética resonante. Ambas formas son útiles para visualizar el fenómeno, pero por simplicidad adoptamos el enfoque cuántico.

La espectroscopía RMN es una técnica que aprovecha las propiedades magnéticas de ciertos núcleos atómicos y permite determinar propiedades físicas y químicas de los átomos o de las moléculas en los que están contenidos. Puede proveer información detallada de la estructura y ambiente químico de las moléculas.

Si se aplica un campo magnético ( $\vec{B}_0$ ) a un núcleo de espín no nulo, el Hamiltoniano de este sistema queda dado por la interacción:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (2.3)$$

donde  $\vec{\mu}$  es el momento magnético del núcleo.

Si el sistema se encuentra en equilibrio con el campo aplicado externo, alcanza el equilibrio térmico, y asumiendo la dirección del campo en  $\hat{z}$ , se tiene que los niveles

de energía del sistema son:

$$E_m = -\gamma\hbar\vec{B}_0m \quad (2.4)$$

donde  $\gamma$  es la constante giromagnética del núcleo,  $m$  son los autovalores del operador  $I_z$  tal que  $m = I, I - 1, \dots, -I$  y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida.

Como las cantidades medidas son variaciones en la energía del sistema, se debe introducir una interacción que ocasione saltos en los niveles de energía. En efecto, si se aplica un pulso de radiofrecuencia (*rf*) y se mide la señal *rf* emitida se llega a:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.5)$$

donde  $\gamma_0$  es la frecuencia de Larmor.

Las frecuencias de Larmor de los núcleos dependen del ambiente atómico que los rodea. Hay dos tipos principales de efectos microscópicos que pueden influenciar en ellas. El primero se debe a la presencia de otros núcleos de espín no nulo, en donde la frecuencia se ve afectada por la interacción espín-espín de los núcleos. El segundo, teniendo en cuenta que los electrones también pueden considerarse como magnéticos, es ocasionado por variaciones en el campo magnético local que será alterado de acuerdo a la configuración electrónica de los átomos. Este último fenómeno se denomina corrimiento químico. Ambos efectos son de gran utilidad porque permiten obtener información sobre el entorno local y electrónico de los núcleos a estudiar.

En este trabajo, la espectroscopía RMN es utilizada para determinar la presencia de sustancias en una muestra, estudiando el corrimiento químico que presentan. Este último, si se mide en unidades de frecuencia, es dependiente del campo magnético aplicado. Como la frecuencia de Larmor y el corrimiento químico son proporcionales al campo magnético aplicado, el cociente entre ambos es constante. Por este motivo se define el corrimiento químico ( $\delta$ ) como:

$$\delta = \frac{\omega_0\omega_{ref}}{\omega_0} \quad (2.6)$$

donde  $\omega_0$  es la frecuencia medida de un núcleo en particular y  $\omega_{ref}$  es la frecuencia del mismo isótopo en una muestra de referencia en el mismo campo.  $\delta$  es adimensional pero se especifica sus unidades en ppm (partes por millón)[15].

Para las muestras de C super P (Capítulo 4), los espectros  ${}^7Li$  MAS RMN se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Avance II 300 ( $B_0 = 7,05T$ ) operando a 116,64 MHz para  ${}^7Li$ , con una sonda MAS de 4 mm a una velocidad de rotación de 10 kHz, utilizando un pulso de 90 °C con una longitud de 2,7 ms. Para ajustar los espectros, se utilizaron funciones de Voight, identificando los dos entornos de Li y determinando su proporción relativa. Los espectros se referenciaron a la sal de LiCl a 0 ppm.

### 2.1.4. Espectroscopía Raman

En espectroscopia Raman, la muestra es expuesta a radiación láser intensa en la región visible del espectro. Es una técnica utilizada para observar modos de baja frecuencia de un sistema, como pueden ser los modos vibracionales y rotacionales. El efecto Raman se basa en la interacción entre la nube de electrones de la muestra y el campo electromagnético externo de luz monocromática, la cual crea un momento dipolar inducido de acuerdo a la polarizabilidad de la muestra; lo que la diferencia

de otros métodos como infrarrojo y la emisión por excitación electrónica. Al irradiar al sistema de estudio con un haz de luz monocromática en el espectro visible, la luz incidente interactúa con las vibraciones moleculares, fonones u otros estados energéticos del sistema. Esto resulta en un corrimiento en la energía de la luz, es decir, realiza una dispersión inelástica. La molécula es excitada y por un corto período de tiempo se encuentra en un estado de energía virtual hasta que emite un fotón. Los últimos fotones tienen frecuencias diferentes de la radiación incidente  $\nu_0$  en cantidades equivalentes a las frecuencias vibracionales  $\nu_i$  de la molécula. La espectroscopia Raman convencional, implica que el fotón provoque una transición a un estado excitado “virtual” que luego decae a un estado inferior real, emitiendo el fotón que es posteriormente detectado [20]. La energía del fotón emitido puede ser mayor o menor que la del incidente, y su diferencia coincide con la energía absorbida o entregada por las moléculas de la muestra. El cambio de energía se debe a que la muestra se encuentra en un estado rotacional o vibracional diferente. El corrimiento Raman ( $\Delta\omega$ ) es la diferencia entre las inversas de las longitudes de onda de la luz incidente ( $\lambda_0$ ) y dispersada ( $\lambda_1$ ), como se muestra en la Ecuación (2.7). Esta cantidad es directamente proporcional a la diferencia de energía inicial y final de la muestra. [12].

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (2.7)$$

A partir de esta técnica, se caracterizaron los materiales sintetizados que se describen en el Capítulo 4 (C super P funcionalizados), ya que esta técnica brinda información acerca del contenido de defectos presentes en la estructura de los nanomateriales de carbono grafitico y sus derivados. Los diferentes espectros Raman fueron tomados irradiando con láser de HeNe ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) empleando el equipo Horiba Jobin-Yvon-LabRam HR perteneciente al INFIQC-CONICET y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.

### 2.1.5. Análisis de Termogravimetría (TGA)

El análisis de termogravimetría (TGA), es una técnica mediante la cual se determina la pérdida de masa de una muestra por efecto del aumento de la temperatura de la misma. Se mide los cambios de peso del material en función de la temperatura bajo una atmósfera controlada. Consiste en una micro balanza donde se coloca la muestra a analizar, la cual se somete a un programa controlado de temperatura (habitualmente un incremento de temperatura o velocidad de calentamiento), y se monitorea la masa de la misma en función de la temperatura o tiempo. Esta determinación puede ser realizada en flujo de aire o bajo atmósfera controlada (de nitrógeno o argón) para evitar reacciones de oxidación, según la naturaleza de la muestra a analizar [5]. De esta manera, es posible registrar las pérdidas de masa debidas a la evaporación de agua o disolventes, pirolisis o descarboxilación. Por su parte, si la atmósfera es oxidante, se podrán registrar incrementos de masa debidas a los fenómenos de oxidación que tengan lugar [2].

En los Capítulos 3, 4 y 6 de la presente tesis se muestran diferentes resultados de TGA, donde se analizaron los distintos materiales carbonosos impregnados con S mediante el método explicado en la sección 2.2.1. Con esta técnica se determinaron los porcentajes de azufre:carbono en masa presentes en las diferentes muestras. Los experimentos se realizaron en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de ca-

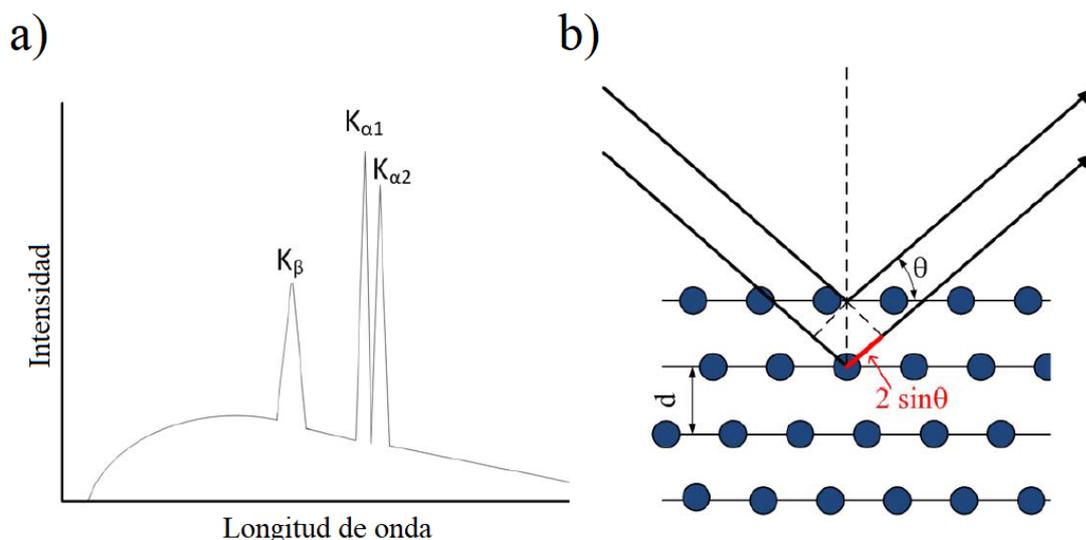
lentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde la temperatura ambiente hasta los  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las relaciones azufre:carbono son importantes para determinar la capacidad específica de la muestra relativa a la masa de material activo y no a la masa total (material activo + aglutinante + aditivos) utilizada en la preparación del electrodo. El análisis termogravimétrico se realizó en un analizador termogravimétrico (TGA, Q500, TA Instrument Corporation) perteneciente al INFIQC–CONICET y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.

### 2.1.6. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica importante para la investigación cuantitativa y cualitativa de los materiales cristalinos. Esta técnica se ha aplicado intensamente en las últimas décadas para la investigación de los cambios estructurales que se producen en las baterías. Gracias a los modernos difractómetros de rayos X, se pueden tomar difractogramas en pocos minutos, lo que permite, con una disposición experimental adecuada, la investigación de los materiales de los electrodos durante el ciclado (in situ/operando). Los rayos X son ondas electromagnéticas con una longitud de onda entre  $10^{-3}\text{ nm}$  y  $10^{-1}\text{ nm}$  y un intervalo de energía de  $3\text{--}500\text{ keV}$ . Su uso permite la investigación de materiales cristalinos ya que sus longitudes de onda son inferiores a la distancia atómica en la estructura de la red ( $\sim 1\text{ \AA}$ ). Para producir rayos X, se calienta un filamento de tungsteno (el cátodo) a alta temperatura. Los electrones se emiten y aceleran en un campo eléctrico situado entre el cátodo y un ánodo de cobre o cobalto. Los rayos X se producen en el punto focal del ánodo. Se obtienen dos espectros superpuestos: el Bremstrahlung o radiación de frenado y el espectro característico. El primero se produce por la desaceleración de los electrones en el campo eléctrico de los átomos del ánodo. Los átomos del material del ánodo son ionizados en las capas más internas por los electrones producidos en el cátodo. Entonces se produce una radiación de energía cuántica cuando un electrón salta de un orbital externo al lugar libre de un orbital interno con menor nivel de energía. Las diferencias de energía cuántica son características para cada elemento y proporcionan un espectro característico discontinuo (Figura 2.3 a)). Se emiten tres líneas características:  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta$ . Para la medición estándar de DRX se utiliza la línea característica  $K\alpha_1$ .

Para obtener radiación monocromática para las mediciones, hay que eliminar o reducir las líneas características  $K\alpha_2$  y  $K\beta$ . La eliminación de la línea  $K\beta$ , así como la paralelización de  $K\alpha_1/K\alpha_2$  puede realizarse mediante un espejo de Göbel. Se puede aplicar un monocristal delgado, como monocromador y aberturas de hendidura para recortar las líneas  $K\alpha_2$  y  $K\beta$ . El monocristal se coloca en una posición en la que la ley de Bragg se aplica sólo a  $K\alpha_1$ ; en consecuencia, se eliminan las demás longitudes de onda. Al final de este proceso se obtiene una radiación característica de  $\text{Cu } K\alpha_1$  [24].

Cuando un material es irradiado por los rayos X, la energía y la intensidad de la radiación disminuyen y la dirección de propagación cambia. Para los materiales cristalinos o de largo alcance, la radiación incidente se difracta, cuando la longitud de onda  $\lambda$  multiplicada por un número entero  $n$  es igual a  $2d \sin \theta$  (ley de reflexión de Bragg:  $n\theta = 2d \sin \theta$ ), donde  $d$  es la distancia entre los planos y  $\theta$  el ángulo entre el rayo incidente y los planos de dispersión (Figura 2.3 b)). Los rayos X reflejados se detectan en varios ángulos  $\theta$  y se representan en difractogramas, en los que se



**Figura 2.3:** (a) Representación esquemática del espectro emitido por un tubo de rayos X: la curva continua y suave se debe al bremsstrahlung y los picos son líneas k características. (b) Dispersión elástica de los rayos X en la red de un sólido cristalino.

traza la intensidad frente a  $2\theta$ . Analizando los difractogramas, se puede inferir la distribución del plano de red en el cristal y obtener las propiedades de la estructura cristalina [10].

Los patrones de difracción de rayos X utilizados en el Capítulo 3 se recogieron en un difractómetro Pan-Analytical con la radiación  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ) perteneciente al INFIQC-CONICET y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.

### 2.1.7. Isotermas de adsorción

La adsorción es el fenómeno en el cual átomos o moléculas se adhieren en la superficie de un material. Se diferencia de la absorción por ser un fenómeno exclusivamente superficial. Los mecanismos involucrados en este proceso se pueden clasificar en dos: la fisisorción la cual se asocia a interacciones débiles debidas a fuerzas de Van Der Waals entre la superficie del adsorbente y el adsorbato (gas o líquido); o la quimisorción en la cual se generan enlaces químicos entre los últimos [7].

La adsorción física de gases en un sólido es una técnica utilizada para el estudio de la textura porosa de los materiales. En particular se puede obtener información sobre el área superficial, volumen y distribución y tamaño de los poros. La adsorción física depende de la temperatura, presión e interacciones superficiales. Las isotermas presentan múltiples formas de acuerdo al tipo de porosidad presente en el material [28].

El modelo BET (Bruanauer, Emmet y Teller) se basa en que las fuerzas de atracción responsables del proceso de adsorción son solo de Van Der Waals y permite interpretar las isotermas de adsorción. La ecuación BET [3] se utiliza en la caracterización de materiales porosos y toma la forma de:

$$\frac{P}{V \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.8)$$

donde  $P$  es la presión del gas,  $P^0$  es la presión de vapor de saturación que se adsorbe,  $C$  es una constante,  $V$  es la cantidad adsorbida en unidades de volumen y  $V_m$  es la capacidad de monocapa en condiciones normales. Los criterios de validación de esta ecuación están dados por Rouquerol et al. [19] y son (1) el parámetro  $C$  debe ser siempre positivo y (2) el rango de presión debe ser aquel en que el término  $(P^0 - P)$  es creciente con  $P/P^0$ . El área superficial específica del material de acuerdo al análisis BET es:

$$S = \frac{V_m \cdot N_a \cdot A_n}{V_{mol}} \quad (2.9)$$

donde  $N_a$  es el número de Avogadro,  $A_m$  es el área que ocupa una molécula del adsorbato y  $V_m$  su volumen molar. Para la adsorción de  $N_2$  a 77 K los valores de estos últimos son  $0,162 \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1}$  y  $13,54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [17].

El área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el volumen total de micro y mesoporos de los biocarbones del Capítulo 3 se midieron por sorción de gas nitrógeno a 77 K utilizando un porosímetro NOVA 1000e (Quantachrome, Boynton Beach, FL, USA). Las muestras se desgasificaron durante la noche a 160 °C antes del análisis.

### 2.1.8. Microanálisis elemental, análisis de humedad y de fibras

El análisis elemental se emplea para la determinación rápida de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, u oxígeno en todo tipo de muestras orgánicas e inorgánicas, sólidas o líquidas, volátiles y no volátiles para obtener el contenido porcentual de estos elementos respecto al peso total de la muestra. La técnica se basa en la combustión de muestras en condiciones óptimas ( $T = 950 \text{ °C} - 1500 \text{ °C}$ ) en atmósfera de oxígeno puro para convertir los elementos antes mencionados en gases simples ( $N_2$ ,  $N_xO_y$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ) que luego de la reducción se convierten en  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  y  $CO_2$ . Estos gases se separan en una columna y se analizan en un detector de conductividad térmica. El porcentaje de cada elemento se calcula a través de una curva de calibración, considerando el peso inicial de la muestra.

Los analizadores para humedad determinan la sustancia seca que queda, tras un proceso de secado con energía infrarroja de la sustancia total, previamente pesada y calcula así la humedad de la masa pesada húmeda. Son aparatos ideales para determinar con precisión la humedad, la sustancia seca o la consistencia de materiales y sustancias volátiles y fijas.

Las fibras son componentes de la pared celular de los vegetales, formadas principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina y otros compuestos. La fibra cruda (o fibra bruta) es el producto de la pérdida de peso por ignición del residuo seco que se obtiene después de que la muestra fue sometida a tratamientos con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) bajo condiciones controladas. Uno de los métodos más importantes para el análisis de fibra bruta fue el análisis proximal de Weende desarrollado por Henneberg y Stohmann en 1867 que luego fue mejorado por Goering y Van Soest [27]. El método de análisis de fibra se basa en la solubilidad de las fracciones de pared celular de los residuos secos vegetales en soluciones detergentes específicas, especialmente la fibra bruta. Esta se subdivide en fibra en detergente neutro, fracción insoluble que está compuesta por celuosa, hemicelulosa y lignina; y fibra en detergente ácido referida a otros constituyentes menos solubles

de la pared celular.

Estos tres tipos de análisis se utilizaron para los materiales estudiados en el Capítulo 3 de biocarbones. El análisis elemental para caracterización de la biomasa se realizó con un analizador elemental CHNS 2400 Serie II Perkin Elmer. El contenido total de cenizas del material de biomasa se determinó mediante la combustión de la misma a 575 °C durante 24 horas. El contenido de humedad de las muestras se determinó mediante un analizador de humedad halógena Mettler-Toledo pesando 1,00 g de la muestra y realizando la determinación a 105 °C. El contenido de lignina, hemicelulosa y celulosa se determinó utilizando un analizador de fibras ANKOM 200 (ANKOM Technologies, EE.UU.).

## 2.2. Electrodo de trabajo y celda electroquímica

Los procesos incluidos en la fabricación del cátodo, como la mezcla, la molienda, el recubrimiento y los tratamientos térmicos, desempeñan un papel importante en el rendimiento electroquímico de la batería. En la presente sección se explican en detalle la metodología de preparación de los electrodos de trabajo y el ensamble de las celdas electroquímicas para realizar las respectivas caracterizaciones.

### 2.2.1. Preparación de electrodos de trabajo

Como se explica en la sección 1.3.2, para superar los problemas que supone la poca conductividad del azufre y su aumento de volumen al ser litiado se ha propuesto la utilización de matrices de carbono que aseguran la conductividad [9]. Por ende, para la preparación de electrodos de trabajo, como primer paso se realiza la impregnación de azufre en la matriz carbonosa a utilizar.

Esta matriz puede ser carbón mesoporoso CMK3 (Capítulo 4), un biocarbón específico (Capítulo 3) o carbono comercial KJB (Capítulo 6). Se realiza una mezcla en molino de bolas (Fritsch, Pulverisette 7) durante 2 minutos a 800 rpm en proporción 70 % azufre y 30 % del carbono matriz. Posteriormente se lleva las muestras a un horno tubular (MTI, GSL-1100X-S) con flujo constante de Ar, la temperatura se incrementa con rampa de 5 °C/min hasta llegar a 155 °C garantizando la fusión del azufre. Se somete a la muestra a esta temperatura durante 1 h (Capítulo 3 y 4) o 6 h (Capítulo 6) para luego llevarla hasta temperatura ambiente en una rampa de enfriamiento controlada de 10 °C/min. De esta manera se optimiza la impregnación del mismo en los poros de la matriz del respectivo carbón.

Una vez obtenido el material de carbono impregnado con azufre, se procede a realizar la pintura para elaborar los electrodos de trabajo. Una parte de este material, aproximadamente 1g, se aparta para luego realizar un análisis de termogravimetría (sección 2.1.5) con el objetivo de medir el porcentaje real de material electroquímicamente activo (azufre) que luego será utilizado en la batería.

La pintura del cátodo se prepara de forma unificada utilizando el molino de bolas para todas las muestras: mezclando 80 % – 90 % de material activo, 10 % de carbono conductor (Super P Timcal) en el caso que sea necesario agregar un extra de carbono conductor dependiendo del material activo utilizado, y 10 % de aglutinantes que pueden ser: fluoruro de polivinilideno (PVdF,  $(C_2H_2F_2)_x$ -, Sigma-Aldrich, CAS N° 24937-79-9) o ácido poliacrílico (PAA,  $(C_3H_4O_2)_n$ , Sigma-Aldrich) en una

solución del solvente *NMP* ( $C_5H_9NO$ ) o agua purificada (Milli-Q<sup>®</sup>) respectivamente. Además, se agregan de 3 a 5 bolitas de acero inoxidable de diámetro  $<10\text{ mm}$  para optimizar el proceso de mezclado de los materiales. Los tiempos y la velocidad utilizada para mezclar la pintura en el molino de bolas varían respecto a cada tipo de material utilizado. Para las pinturas de Biocarbones (Capítulo 3) el mezclado se realiza en un ciclo de  $2\text{ min}$  a una velocidad de  $800\text{ rpm}$  para agregar una molienda extra al material activo, seguido luego de 2 ciclos de  $10\text{ min}$  a  $600\text{ rpm}$ . Para las pinturas de CMK:3 (Capítulo 4) la mezcla de los materiales se realiza en 3 ciclos de  $10\text{ min}$  a  $600\text{ rpm}$  y para las pinturas de KJB con  $TCEP \cdot HCl$  (Capítulo 6) en 1 ciclo de  $10\text{ min}$  a  $600\text{ rpm}$ .

La pintura se coloca luego sobre papel aluminio previamente lijado, para optimizar la adherencia de la pintura. Este material cumple la función de ser el colector de corriente en el electrodo y proveer una estructura firme para el material activo. Se recubre una hoja de aluminio utilizando el método Dr. Blade que controla el grosor de la capa de pintura y su uniformidad, donde la altura de la cuchilla varía entre  $70\text{-}80\text{ }\mu\text{m}$  (Capítulo 3 y 4) y  $150\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$  (Capítulo 6). La lámina de pintura se deja secar en horno a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante  $2\text{ h}$  con el objetivo de evaporar el solvente y se conserva en atmósfera de Ar durante toda la noche para luego cortar discos de  $12\text{ mm}$  que van a ser utilizados como cátodos de la batería.

### 2.2.2. Funcionamiento de una celda electroquímica

La configuración mínima de un sistema electroquímico para diseñar una batería consiste en dos electrodos o conductores eléctricos, una barrera física que evite el contacto directo entre los electrodos (separador) y un electrolito (conductor iónico).

El funcionamiento de la celda está basado en el proceso de reducción-oxidación, también conocido como rédox. En el mismo, uno de los componentes pierde electrones (se oxida) mientras que el otro componente gana electrones (se reduce). Durante el proceso de descarga termodinámicamente favorable los electrones fluyen por el circuito externo desde el electrodo negativo al electrodo positivo y son aprovechados en forma de corriente eléctrica. A su vez un equivalente de iones positivos es intercambiado a través del electrolito para mantener la neutralidad de la carga. La diferencia de potencial y la corriente dependerá de los componentes que se están oxidando y reduciendo. Lo opuesto ocurre durante el proceso de carga, donde se necesita de una fuente externa que provea energía para producir la reacción opuesta y volver al estado inicial.

Los electrodos positivo y negativo se conocen como cátodo y ánodo respectivamente. En el ánodo (negativo) se produce la oxidación (pérdida de electrones) durante la descarga de la celda y una reducción (o ganancia de electrones) durante la carga, mientras que a la inversa en el cátodo (positivo) se produce una ganancia de los electrones que se pierden en ánodo durante la descarga (reducción) y durante la recarga de la celda se da el proceso de oxidación (pérdida de electrones).

Para el tipo de celda que vamos a exponer en este trabajo: Litio-Azufre, se emplean diferentes materiales como cátodo, electrolitos y separadores, utilizando como ánodo el litio metálico. A continuación, se detallan algunos de los conceptos fundamentales para comprender las diferentes propiedades de las celdas:

**Material activo:** es el componente principal que forma parte del electrodo, ya sea positivo o negativo, y es el responsable de almacenar la carga eléctrica a través de

reacciones electroquímicas específicas. Para este trabajo de tesis el material activo que se utiliza en la fabricación de los electrodos positivos es el azufre. El cátodo es preparado mediante un depósito compuesto del material activo, un aglutinante y aditivos conductores sobre una lámina metálica que actuará como colector de corriente.

**Potencial de celda o potencial circuito abierto ( $V_{OCP}$ ):** es la diferencia de potencial que se establece entre los dos electrodos de la celda (el ánodo y el cátodo) cuando la corriente es estrictamente nula.

**Potencial de celda ( $U$ ):** las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en los electrodos de la celda suceden a diferentes potenciales dependiendo de los materiales empleados. La diferencia entre estos potenciales impulsará los electrones por el circuito externo produciendo una corriente eléctrica:

$$U = U_+ - U_- \quad (2.10)$$

donde  $U_+$  y  $U_-$  hacen referencia a los potenciales de cátodo y ánodo, respectivamente.

El potencial de celda determina cuáles son los electrolitos y aditivos que se pueden utilizar, porque es necesario que sean químicamente estables (no se descompongan completamente) en el rango del potencial de operación. Este valor de potencial puede calcularse teóricamente conociendo cuáles son las reacciones que se dan en los electrodos en el proceso rédox. Su valor experimental siempre es menor en la descarga debido a resistencias internas de la celda, lo opuesto ocurre en la carga donde el potencial aplicado debe ser mayor.

En este trabajo el potencial de celda ronda entre  $U = 2,2 - 2,6V$ , tomando como referencia el electrodo negativo (ánodo de litio metálico).

**Capacidad gravimétrica ( $G$ ):** es la cantidad total de carga útil (electrones que forman parte del proceso rédox) por unidad de masa. La unidad utilizada habitualmente en la literatura es  $mAhg^{-1}$ . La carga considerada es la que puede ser aprovechada para hacer un trabajo cuando, en la descarga de la celda, genera una corriente por el circuito externo. La masa considerada cuando se está describiendo una celda completa debe ser la suma de las masas de todos sus componentes: electrodos, electrolito, separador, empaquetado, contactos eléctricos, etc. En los estudios básicos se suele utilizar este mismo parámetro para describir sólo uno de los electrodos, en este caso sólo se considera la masa del cátodo de  $S$  en particular. La capacidad gravimétrica puede ser descrita por la siguiente relación:

$$G = \frac{Q_{max}}{masa} \quad (2.11)$$

Cuando describimos uno de los electrodos, en particular para las celdas de  $Li - S$ , vamos a estar hablando de la **capacidad específica ( $C$ )** del material de un electrodo. Que se define como la cantidad de carga que puede almacenar por unidad de masa del material electroquímicamente activo, es decir, el azufre (ver sección 2.3.1).

Cabe destacar que la capacidad observada experimentalmente en un electrodo es siempre menor que la teórica y depende de la preparación particular del electrodo, la corriente de operación, la temperatura del sistema, etc.

**Capacidad volumétrica ( $V$ ):** es el equivalente a la capacidad gravimétrica, pero considerando el volumen en lugar de la masa; es decir, es la cantidad total de

carga útil (electrones que forman parte del proceso rédox) por unidad de volumen. La unidad utilizada habitualmente es  $mAh/cm^3$ . Dado que algunos materiales cambian su volumen durante la operación de la celda (esto no sucede con la masa), hay que tener especial cuidado en su definición. La forma correcta de hacerlo es considerar el volumen en su máximo valor, ya sea durante la carga o descarga de la celda. La capacidad volumétrica puede obtenerse directamente o a partir de la capacidad gravimétrica y la densidad ( $\rho$ ) mediante:

$$G = \frac{Q_{max}}{volumen} = G \cdot \rho \quad (2.12)$$

donde las precauciones en la definición del volumen se trasladan a la densidad del electrodo.

**Eficiencia Coulombica (EC):** se define como un indicador de la reversibilidad del proceso de litación/delitación y se define como el cociente entre la capacidad de carga y de descarga:

$$EC = \frac{C_{carga}}{C_{volumen}} \cdot 100 \quad (2.13)$$

Esta medida es útil para determinar si la capacidad se mantiene constante en cada ciclo o si hay una reducción de la misma. Se dice que la celda tiene un buen desempeño, si a lo largo de muchos ciclos de carga y descarga, se mantiene la capacidad en valores cercanos a la inicial y si, durante todos sus ciclos, la eficiencia coulombica ronda al 100 %. En este trabajo, el estudio de la ciclabilidad toma especial importancia ya que se desea estudiar una batería recargable con buena capacidad y alta densidad de energía sostenida en muchos ciclos de carga y descarga.

**Interfase sólido-electrolito (SEI):** debido a los potenciales de operación de los electrodos, algunos de los electrolitos sufren una descomposición al entrar en contacto directo con el electrodo, formando una capa depositada sobre el mismo. Esta capa es llamada SEI por sus siglas en inglés, “Solid-Electrolyte Interphase”. Una vez formada, si esta capa es suficientemente estable, impide el contacto entre electrodo y electrolito deteniendo la reacción de descomposición. En los casos en que la reacción electrolito-electrodo no se detiene, el electrolito termina por consumirse completamente interrumpiendo el funcionamiento de la celda. La SEI debe ser además conductora iónica para permitir que los iones pasen del electrodo al electrolito (y viceversa) y así la celda pueda operar. Los parámetros descritos son esenciales en la caracterización de las baterías o celdas electroquímicas. Los estudios en búsqueda de nuevas baterías se basan en modificar las estructuras y/o los materiales que componen los electrodos, variar el electrolito utilizado o agregarle aditivos e incluso cambiar el separador o modificarlo químicamente. El estudio de los sistemas de baterías como vectores energéticos presenta una gran complejidad debido principalmente a la cantidad de requerimientos simultáneos que se deben considerar.

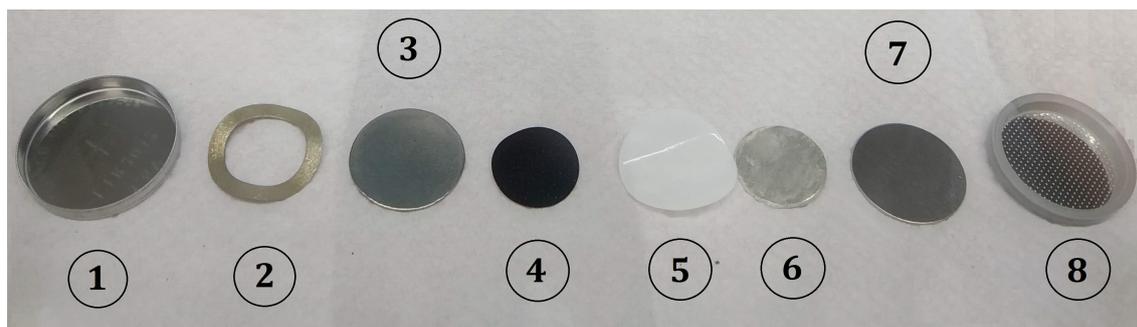
### 2.2.3. Ensamblado de la celda electroquímica

La celda electroquímica de dos electrodos (celda botón, CR2032) mostrada en la Figura 2.4 , se ensambla dentro de la caja de guantes con atmósfera controlada de Ar (NBRAUM MB-10-Compact TP177) utilizando discos de 12 mm de cinta de Litio metálico (Sigma-Aldrich, 0,38 mm grosor  $\times$  23 mm ancho) como ánodo y como separador la membrana tricapa formada por polietileno (PE) y polipropileno (PP)

(PP/PE/PP), Celgard<sup>®</sup> Inc. 2325) de 16 mm de diámetro. Se utilizó separador sin modificar (en Capítulo 3), separadores sin modificar y modificados con carbono Super P, H y OH (en Capítulo 4) y separador sin modificar Celgard<sup>®</sup> Inc. 2320 (en Capítulo 6). El cambio de tipo de separador, de Celgard<sup>®</sup> Inc. 2325 a 2320 en la última parte del trabajo (Capítulo 6) se debe a que el Celgard<sup>®</sup> Inc. 2320 presenta una humectabilidad superior con el electrolito comparada con el 2325.

El electrolito utilizado para ensamblar las celdas es una mezcla de los solventes 1,3-dioxolano (*DOL*) y 1,2-dimetoxietano (*DME*) a razón de 1:1 (v:v), con 0,5 M (Capítulo 3) o 1 M (Capítulos 4 y 6) de sal de Li bis(trifluorometano-sulfonimida) (*LiTFSI*) y (0,25 M) del aditivo Nitrato de Litio (*LiNO<sub>3</sub>*) en todos los casos. La cantidad de electrolito por cada celda es de aproximadamente 40  $\mu$ L para las celdas del Capítulo 4 que luego fue estandarizado a 12  $\mu$ L/mg de azufre para las celdas de los Capítulos 3 y 6.

Al igual que con otros tipos de celdas, las celdas botón pueden ser desarmadas luego de efectuar las medidas electroquímicas y recuperar los electrodos para su estudio. Esto habilita la realización de estudios estructurales y espectroscópicos sobre muestras en diferentes estadios de carga y descarga.



**Figura 2.4:** Imagen de las partes que conforman el interior y exterior de una celda electroquímica de dos electrodos (celda botón) donde: 1) tapa lisa celda botón, 2) resorte, 3) contacto eléctrico del electrodo de trabajo, 4) cátodo o electrodo de trabajo (WE) de 12 mm diámetro, 5) separador 16 mm diámetro, 6) litio metálico o contraelectrodo (CE) de 12 mm diámetro, 7) contacto eléctrico del contraelectrodo y 8) tapa rugosa celda botón.

## 2.3. Técnicas Electroquímicas

Las reacciones rédox son aquellas en las que hay una transferencia de electrones entre un conjunto de elementos químicos. Estos procesos pueden ser espontáneos y liberar energía en forma de electricidad, o bien, se puede utilizar energía externa para inducir una reacción no espontánea. La electroquímica tiene como propósito estudiar las reacciones de óxido-reducción, particularmente aquellas que se dan en la interfase de un electrodo y un electrolito. El estudio del funcionamiento de cada material utilizado como electrodos dentro de una batería de litio se realizó mediante diferentes métodos electroquímicos. A continuación, se describen los fundamentos de las técnicas empleadas.

### 2.3.1. Cronopotenciometría y Rate Capability (RC)

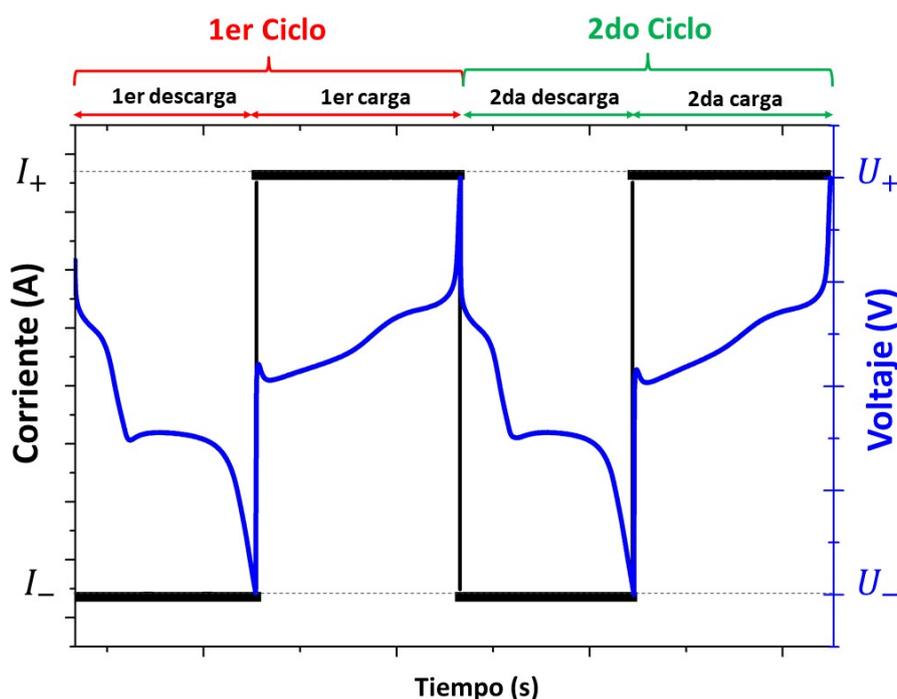
En la técnica de cronopotenciometría (o carga/descarga galvanostática), se aplica una corriente constante al electrodo de trabajo, y se mide la variación del potencial resultante en el tiempo. El ciclado galvanostático consiste en aplicar pulsos alternados de corriente de signo opuesto en forma consecutiva durante tiempos prolongados. Cada par de pulsos de corriente, constituye un ciclo de carga/descarga del electrodo de trabajo (Figura 2.5). El estudio de esta técnica contempla realizar sucesivas cargas y descargas de una celda electroquímica a corriente constante en una ventana de potencial determinada. Midiendo el tiempo en que se descarga la celda se puede calcular, en primer lugar, la carga involucrada en las reacciones redox, y también la capacidad específica, que toma la forma [31][22]:

$$CE = \frac{i \cdot t}{m} \quad (2.14)$$

donde  $i$  es la corriente que circula,  $t$  el tiempo de descarga y  $m$  la masa del material activo en el electrodo. En los gráficos de potencial en función de la capacidad se esperan observar regiones en donde el voltaje no varía, implicando un aumento sostenido de la capacidad, estas regiones son denominadas plateaus. La formación de un plateau significa que la batería está tomando carga a un potencial constante, indicando el potencial al que ocurre la reacción electroquímica (Figura 2.6). Al medir la capacidad al analizar cada ciclo, es posible evaluar la eficiencia coulombica ( $EC$ ) que es el cociente entre la capacidad de descarga y carga (ver sección 2.2.2). Con el valor en sí mismo de la capacidad en ciclos sucesivos se puede analizar si la capacidad específica se mantiene. La eficiencia coulombica ( $EC$ ) nos informa acerca de la reversibilidad entre el proceso de carga y descarga.

En los experimentos realizados a lo largo de esta tesis, se aplicó esta técnica de dos formas diferentes. Aplicando pulsos alternados de corriente de igual valor absoluto (ciclado de carga/descarga a una misma corriente) y aplicando pulsos de corriente de descarga mayores, manteniendo constante el valor de corriente de carga (experimentos denominados en inglés, rate capability). Se hará referencia a lo largo de esta tesis a este último tipo de experimento con la abreviatura  $RC$ .

Durante el desarrollo de la tesis, se representan los resultados de este tipo de mediciones electroquímicas bajo la forma de diferentes gráficos. En primer lugar, se muestran gráficos de potencial en función de la capacidad específica (y no en función del tiempo como se ejemplifica en la Figura 2.5). Es importante aclarar que tanto el proceso de carga como de descarga son representados en la misma escala de capacidad específica (ver Figura 2.6). Por otra parte, se representa la capacidad específica de carga/descarga de cada material en función del número de ciclos. Este último da información acerca de la estabilidad del material cuando es cargado/descargado numerosas veces. Además, se realizaron experimentos de cronopotenciometría aplicando otro tipo de perturbación. Los experimentos consistieron en aplicar diferentes valores de corriente de descarga, pero aplicando siempre el mismo régimen de corriente de carga, dando lugar a los experimentos de  $RC$ . Este tipo de estudio permite conocer la respuesta del material sintetizado ante condiciones de mayores velocidades de extracción de carga (o condiciones de alta potencia en la entrega de la energía almacenada). Los resultados se muestran en gráficos de capacidad específica de descarga en función del número de ciclos, y también en función de cada valor de corriente de descarga aplicada. Estos experimentos resultan útiles para evaluar

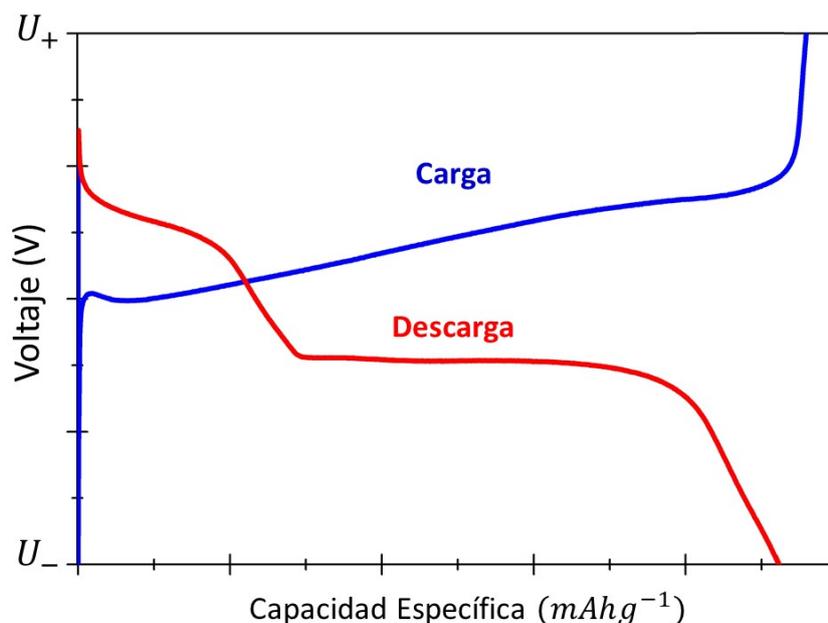


**Figura 2.5:** Esquema del proceso de medición de carga/descarga galvanostático. Se presenta la señal de excitación (corriente, escala izquierda, color negro) y su respuesta (voltaje, escala derecha, color azul) en función del tiempo. El ejemplo presentado considera el caso del estudio de un electrodo positivo (cátodo).

la reversibilidad cinética de los electrodos. A medida que se incrementa la corriente de descarga, también se incrementan las resistencias internas, lo cual produce diferencias entre la cantidad de energía almacenada en el proceso de cargado y la cantidad de energía recuperada. Una batería normalmente se somete a varios ciclos de carga/descarga, donde  $nC$  se define como la corriente necesaria para descargar o cargar la batería en  $1/n$  horas, basándose en la capacidad teórica para materiales catódicos de azufre ( $1675 \text{ mAhg}^{-1}$ , sección 1.3), las cantidades  $0,2 C$ ,  $0,5 C$ ,  $1 C$  y  $2 C$  corresponderían a una descarga o carga completa en  $5 h$ ,  $2 h$ ,  $1 h$  y  $0,5 h$  respectivamente. Las aplicaciones de baja potencia suelen requerir C-rates de  $1 C$  a  $2 C$ , mientras que las aplicaciones de alta potencia suelen funcionar con C-rates elevadas, de  $5 C$  a  $10 C$ .

### 2.3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se ha convertido en una de las técnicas más potentes para investigar los procesos que tienen lugar en las fuentes de energía electroquímica. Una ventaja importante de este método es la capacidad de caracterizar e identificar en una sola medición, sin influencias externas, diferentes pasos físicos o químicos que tienen lugar en un sistema complejo. Consiste en aplicar una señal de potencial (o corriente) sinusoidal de baja amplitud, y medir el cambio de amplitud y fase de la onda de corriente (o potencial) de respuesta, empleando un



**Figura 2.6:** Gráfico de voltaje (V) en función de la capacidad específica ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) de un proceso de carga (línea azul) y descarga (línea roja) para un experimento de ciclado galvanostático correspondiente a un ciclo de carga/descarga.

amplio intervalo de frecuencias para la perturbación aplicada. En electroquímica, la respuesta de impedancia de un sistema es un concepto más amplio que el de resistencia, ya que involucra también el análisis del cambio de fase en la señal de respuesta, la que está asociada a procesos capacitivos en el sistema [26]. La EIE puede aplicarse de forma galvanostática o potencioestática. En el modo galvanostático, la señal de entrada es una corriente eléctrica alterna (CA), y se mide la tensión de salida. El modo potencioestático se lleva a cabo de forma opuesta; se aplica una tensión sinusoidal en el sistema y la respuesta que se mide es la corriente eléctrica. Lo más común es utilizar una señal de potencial,  $V(t)$ , de la forma:

$$V(t) = V_0 \sin \theta \quad (2.15)$$

donde  $V_0$  es la amplitud de la onda y  $\omega$  es la frecuencia angular, relacionada con la frecuencia  $\nu$ , según la Ecuación 2.16:

$$\omega = 2\pi\nu \quad (2.16)$$

La corriente resultante es una onda con la misma frecuencia de la perturbación aplicada en potencial, pero con un desplazamiento de fase, dada por:

$$I(t) = I_0 \sin \omega t - \phi \quad (2.17)$$

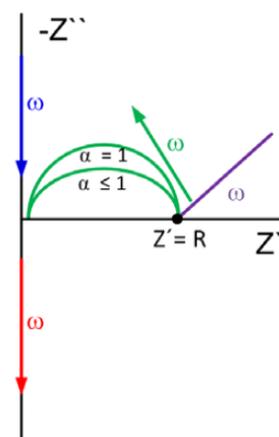
donde  $I_0$  es la amplitud de la onda de corriente y  $\phi$  es la diferencia de fase entre la perturbación en el potencial y la respuesta de corriente. Su valor es cero para un comportamiento puramente resistivo del sistema. De manera que, planteando una analogía a la Ley de Ohm, se puede calcular la impedancia del sistema según:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \sin \omega t}{I_0 \sin \omega t - \phi} \quad (2.18)$$

La cantidad compleja,  $Z$ , se denomina función impedancia y un registro de su valor para diferentes frecuencias constituye el espectro de impedancia electroquímica de sistema en estudio. Generalmente, se lo presenta en la forma de un diagrama de Nyquist donde se grafica el valor negativo de la parte imaginaria de la impedancia,  $-Z''$  en función de la parte real de la impedancia,  $Z'$  [4].

### Circuito equivalente para la modelización

Para analizar los espectros de impedancia, los parámetros del sistema pueden modelarse con un modelo fisicoquímico o con un circuito eléctrico equivalente (CEE). Cuando se aplica un CEE, el objetivo es correlacionar la contribución individual de los componentes individuales en la impedancia con cada elemento del CEE. Los elementos más comunes del circuito y la ecuación de impedancia correspondiente se resumen en la Figura 2.7 y se representan en el gráfico de Nyquist de la derecha.

Componente del circuito	Símbolo	Ecuación de Impedancia	Esquemático
Resistencia		$Z_R = R$	
Inductancia		$Z_L(\omega) = j\omega L$	
Capacitancia		$Z_C(\omega) = -(j\omega C)^{-1}$	
Elemento R/C		$Z_{RC}(\omega) = R(1+j\omega C)^{-1}$	
Elemento R/CPE ( $\alpha \leq 1$ )		$Z_{R CPE}(\omega) = R(1+j\omega C)^{-\alpha}$	
Elemento Warburg		$Z_W(\omega) = W(j\omega)^{-1/2}$	

**Figura 2.7:** Componentes del circuito, sus respectivos símbolos y ecuaciones de impedancia. A la derecha una explicación esquemática del comportamiento de la impedancia para cada elemento, donde  $\alpha$  representa el factor característico del semicírculo CPE y su valor límite de  $\alpha = 1$  representa comportamiento capacitivo ideal. El significado de los otros parámetros que aparecen en el esquema:  $\omega$  = frecuencia angular,  $j$  = número complejo,  $L$  = inductancia,  $C$  = capacitancia y  $W$  = parámetro de Warburg.

Un elemento resistivo  $R$  puede estar correlacionado con una resistencia del electrolito, una resistencia de transferencia de carga o un comportamiento resistivo de las barreras en los procesos de activación. El elemento de inductancia describe el campo magnético originado por el paso de la corriente a través de las bobinas  $Z_L$ . En una celda electroquímica, la impedancia aparece a veces como inductiva debido a la adsorción de reactivos en la superficie. Además, el comportamiento inductivo se observa comúnmente en una celda electroquímica como resultado de la distribución no uniforme de la corriente, la inductancia de los cables de la celda o la respuesta lenta de los electrodos de referencia. La capacitancia es una función de la frecuencia con sólo una parte imaginaria y un desplazamiento de fase de  $-90^\circ C$  con respecto a la tensión. Los fenómenos electroquímicos como la capacitancia de doble capa en la interfaz electrodo/electrolito se describen utilizando este elemento. Esta doble capa se produce comúnmente por la carga que se realiza a través de la interfaz, lo que origina una separación de cargas y, por tanto, una diferencia de potencial. La combi-

nación de resistencia y capacitancia en paralelo ( $RC$ ) se aplica comúnmente como un submodelo de modelos más complejos para describir la resistencia de transferencia de carga de una capa.

El elemento de fase constante ( $CPE$ ) es uno de los elementos más aplicados para definir el comportamiento dependiente de la frecuencia. La sustitución de la capacitancia en el elemento  $RC$  por el  $CPE$  genera un semicírculo deprimido, que se encuentra comúnmente en los sistemas reales debido a la inhomogeneidad de la muestra, como la rugosidad o el espesor no uniforme de la capa. La variable  $\alpha$  es adimensional y define el grado de compresión del semicírculo  $CPE$ . Así, el valor límite de  $\alpha = 1$  representa el comportamiento capacitivo ideal.

La difusión de especies se describe aquí mediante la impedancia de Warburg. Esta representa una capa de difusión lineal semi-infinita, que obedece a la segunda ley de Fick, y explica la difusión general afectada por las reacciones de transferencia de carga. Los componentes real e imaginario son iguales y, por tanto, el desplazamiento de fase es de  $-45^\circ$  y es independiente de la frecuencia [16].

En el Capítulo 4 de la presente tesis, se explicará con mayor detalle los parámetros experimentales empleados.

## 2.4. Procedimientos teóricos-computacionales

El empleo combinado de metodologías teóricas computacionales y resultados experimentales permite una comprensión más acabada de los sistemas. Los cálculos computacionales permiten entender los procesos, conllevan a la formulación de nuevas preguntas e iluminan la búsqueda de las características, composición y síntesis de posibles nuevos materiales para electrodos o electrolitos. Las simulaciones computacionales han permitido el estudio de sistemas para comprenderlos, hacer numerosas pruebas previas para optimizar los experimentos e incluso predecir propiedades sobre materiales aún no sintetizados. A continuación, se describen los fundamentos básicos de la técnica.

### 2.4.1. Teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT)

La aplicación de la Teoría del Funcional de la Densidad, DFT (por sus siglas en inglés, Density Functional Theory) en el estudio teórico de materiales ha aumentado significativamente en las últimas décadas [11], de la mano del desarrollo del cálculo computacional. Esta técnica permite el estudio de una gran variedad de propiedades de los materiales en base a un procedimiento variacional alternativo a la resolución de la ecuación de Schrödinger. En el ámbito de las baterías de litio, la DFT se ha utilizado extensamente para comprender y predecir el comportamiento de diferentes materiales [18].

Las leyes físicas que gobiernan el comportamiento de los materiales están descritas en la ecuación de Schrödinger [21]. Sin embargo, es imposible realizar una aplicación directa de esta ecuación en materiales reales. Esta imposibilidad se debe a la gran cantidad de variables entrelazadas existentes. Suponiendo que el sólido que nos interesa estudiar consiste de  $N$  electrones y  $M$  núcleos atómicos, el hamiltoniano del sistema representa todas las interacciones entre electrones y núcleos. Si bien la aproximación de Born-Oppenheimer permite separar el comportamiento nuclear y electrónico [30], únicamente teniendo en cuenta el movimiento de los electrones, la

resolución directa de estas ecuaciones no es un método factible. La teoría del funcional de la densidad electrónica fue desarrollada por Hohenberg y Kohn a partir del replanteo de la ecuación de Schrödinger para definir a la energía como un funcional de la densidad electrónica. Esta teoría demuestra que todas las propiedades del estado fundamental pueden ser obtenidas a partir de su densidad electrónica y que la misma minimiza la energía del sistema [14]. Esto reduce teóricamente el problema de cualquier sistema de electrones a sólo 3 dimensiones (las espaciales de la densidad electrónica). En base a esta teoría no es necesario encontrar la función de onda asociada a cada electrón, dado que toda la información se puede obtener a partir de una única densidad electrónica colectiva del sistema. Además, los teoremas sugieren que la densidad electrónica se puede inferir iterativamente partiendo de una estimación inicial. Kohn y Sham [14] reescribieron las ecuaciones fundamentales del DFT para posibilitar su aplicación práctica, incluyendo todas las interacciones electrónicas complejas en un único funcional de “correlaciones e intercambio”. Las ecuaciones de Kohn y Sham permiten, resolviendo un sistema auxiliar de electrones no interactuantes, encontrar la densidad electrónica del sistema real. El problema se traslada entonces a la correcta descripción del funcional de correlación e intercambio. Si bien se sabe que teóricamente existe una expresión universal para dicho funcional, la forma exacta de la misma se desconoce. Sin embargo, las aproximaciones a dicho funcional, basadas en el modelo de gas de electrones y extensiones del mismo, han demostrado la capacidad de describir satisfactoriamente muchos sistemas. La teoría de DFT y los programas de cálculo computacional basados en ella posibilitan el estudio cuántico de sistemas de hasta del orden de 1000 átomos. Por otro lado, es importante resaltar que, para el caso de los materiales cristalinos, su repetición estructural permite representarlos por celdas unidades periódicas de pocos átomos. Sumado a esto, el uso de pseudopotenciales (aproximación que considera a los electrones de carozo junto con el núcleo como una única entidad efectiva) permite tomar en consideración únicamente los electrones de valencia de cada átomo, aportando una nueva metodología para reducir el número de variables [13]. En este marco, la técnica de DFT ofrece una alternativa para el estudio de sistemas más complejos [18].

Las condiciones requeridas para realizar un cálculo de DFT incluyen informar las coordenadas e identidad de los átomos dentro de la celda unidad, los parámetros estructurales de la celda unidad, el funcional de correlación e intercambio utilizado, los parámetros y algoritmos utilizados para la convergencia iterativa y los pseudopotenciales implementados en cada tipo de átomo. Luego del cálculo se obtiene como resultado la densidad electrónica, la energía total del sistema, la configuración magnética y la estructura electrónica de bandas. Normalmente, estos resultados conllevan un análisis adicional para derivar otras propiedades de interés, que permiten ser comparadas con los experimentos. En la actualidad, existen numerosos códigos computacionales que permiten la realización de cálculos de DFT con gran eficiencia, que son tanto de distribución gratuita como bajo licencia.

En esta tesis se utilizó el código libre SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), un método original de implementación de software para efectuar cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular ab initio para moléculas y sólidos [23]. La eficacia de SIESTA se debe al uso de conjuntos de bases localizadas y la aplicación de algoritmos de escalado lineal. Una característica muy importante del código es su precisión y su coste en tiempo

de cálculo. Se ajusta a una amplia gama de sistemas, desde cálculos exploratorios rápidos hasta simulaciones muy precisas que igualan la calidad de otros enfoques, como los métodos de ondas planas[6].

Para realizar las tareas de post-procesamiento de datos, se utilizan los paquetes de Andrei Postnikov, Sies2xsf, una colección de herramientas de Fortran90 para convertir los resultados de SIESTA (estructura, densidades de carga, dinámica molecular, fonones, superficies de Fermi) para su uso con XCrySDen u otros programas de visualización.

La técnica de DFT fue aplicada mediante el código SIESTA para el estudio de diferentes materiales desarrollados en los capítulos 5 y 6. Los parámetros de cada uno de los cálculos realizados se encuentra en los respectivos capítulos.

## Bibliografía

- [1] Quantification of spectra. URL: <http://www.casaxps.com/casaxps-training/quantification/quant.htm>.
- [2] Ignacio Barroso. *Termogravimetría. Fundamentos y Aplicaciones*. 04 2020. URL: [https://www.researchgate.net/publication/340621119\\_Termogravimetria\\_Fundamentos\\_y\\_Aplicaciones](https://www.researchgate.net/publication/340621119_Termogravimetria_Fundamentos_y_Aplicaciones).
- [3] Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2):309–319, 1938. doi:10.1021/ja01269a023.
- [4] Natalia A Cañas. *Fabrication and Characterization of Lithium–Sulfur Batteries*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2015. URL: <https://d-nb.info/1077007302/34>.
- [5] Cintil Jose Chirayil, Jiji Abraham, Raghvendra Kumar Mishra, Soney C George, and Sabu Thomas. Instrumental techniques for the characterization of nanoparticles. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, pages 1–36. Elsevier, 2017. doi:10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3.
- [6] Alberto García Arribas, Nick Papior, Arsalan Akhtar, Emilio Artacho, Volker Blum, Emanuele Bosoni, Pedro Brandimarte, Mads Brandbyge, Jorge I Cerdá, Fabiano Corsetti, et al. Siesta: Recent developments and applications. 2020. doi:10.1063/5.0005077.
- [7] Francisco J. García Soriano. Desarrollo de electrodos para baterías de litio-azufre, 2018. URL: <http://hdl.handle.net/11086/14391>.
- [8] J. Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis ISBN: 0306472929*, volume XIX. 01 2003. doi:10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [9] Yu-Guo Guo, Jin-Song Hu, and Li-Jun Wan. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Advanced Materials*, 20(15):2878–2887, 2008. doi:<https://doi.org/10.1002/adma.200800627>.
- [10] Rudolf Holze. Jung-ki park: Principles and applications of lithium secondary batteries, 2013. doi:10.1007/s10008-013-2094-3.
- [11] Robert O Jones. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of modern physics*, 87(3):897, 2015. doi:10.1103/RevModPhys.87.897.
- [12] Ado Jorio, Mildred S Dresselhaus, Riichiro Saito, and Gene Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene related systems*. John Wiley & Sons, 2011.
- [13] Leonard Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982. doi:10.1103/PhysRevLett.48.1425.

- [14] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [15] Malcolm H. Levitt. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance, 2nd Edition*. 04 2008.
- [16] J Ross Macdonald and William B Johnson. Fundamentals of impedance spectroscopy. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, pages 1–20, 2018. doi:https://doi.org/10.1002/0471716243.ch1.
- [17] José Miguel Martín-Martínez et al. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones, 1990. URL: http://hdl.handle.net/10045/4291.
- [18] Manuel Otero. *Desarrollo de nuevos materiales nanoestructurados con aplicación en baterías de ion-litio*. PhD thesis, 2018. URL: http://hdl.handle.net/11086/6896.
- [19] J Rouquerol, D Avnir, CW Fairbridge, DH Everett, JM Haynes, N Pernicone, JDF Ramsay, KSW Sing, and KK Unger. Recommendations for the characterization of porous solids (technical report). *Pure and applied chemistry*, 66(8):1739–1758, 1994. doi:10.1351/pac199466081739.
- [20] Gerhard Schaack. Book review: Handbook of raman spectroscopy. from the research laboratory to the process line. edited by ian r. lewis and howell g. m. edwards. *Angewandte Chemie-international Edition - ANGEW CHEM INT ED*, 41:3290–3290, 09 2002. doi:https://doi.org/10.1002/jrs.1117.
- [21] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical review*, 28(6):1049, 1926. doi:10.1103/PhysRev.28.1049.
- [22] Timothy J. Smith and Keith J. Stevenson. 4 - reference electrodes. In Cynthia G. Zoski, editor, *Handbook of Electrochemistry*, pages 73–110. Elsevier, Amsterdam, 2007. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444519580500057, doi:https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50005-7.
- [23] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002. doi:10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [24] Lothar Spie, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Christoph Genzel. Modern x-ray diffraction. x-ray diffraction for materials scientists, physicists and chemists. 3. rev. 2019.
- [25] Debbie J Stokes. Principles of sem. *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*, pages 17–62, 2008. doi:https://doi.org/10.1002/9780470758731.ch2.
- [26] ZB Stoynov and DE Vladikova. Measurement methods| electrochemical: Impedance spectroscopy. 2009. doi:10.1016/B978-044452745-5.00068-X.

- [27] PJ Van Soest. Physico-chemical aspects of fibre digestion. *Digestion and Metabolism in the Ruminant*, 1:351–365, 1975.
- [28] Diana Paola Vargas Delgadillo. Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de co<sub>2</sub>, 2013. URL: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/75206>.
- [29] John Watts and John Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. 09 2019. doi:10.1002/9781119417651.
- [30] RG Woolley and BT Sutcliffe. Molecular structure and the born—oppenheimer approximation. *Chemical Physics Letters*, 45(2):393–398, 1977. doi:10.1016/0009-2614(77)80298-4.
- [31] Cynthia G Zoski. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, 2006. doi:10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.



### 3.1. Introducción

Uno de los enfoques más eficaces para superar los problemas a los que se enfrentan las baterías de litio-azufre es encapsular el azufre con materiales anfitriones conductores, normalmente carbono mesoporoso, que puede mejorar la conductividad eléctrica y confinar físicamente las especies de polisulfuro dentro de la matriz carbonosa durante el ciclado. Entre estos carbones porosos, el biocarbón, un subproducto obtenido durante la pirólisis de la biomasa, es un material rico en carbono, barato y es poroso, lo que lo convierte en un excelente candidato para ser utilizado en el compuesto catódico de azufre-carbón. Por otra parte, la biomasa residual es un recurso interesante y prometedor para la síntesis de materiales, ya que se produce en grandes cantidades a partir de la agricultura y la industria [8].

El maní es uno de los principales productos de la industria agrícola en Argentina y en particular en Córdoba. Una parte importante de esta producción se utiliza para la obtención de diferentes productos, como la fabricación de aceites. Durante el procesamiento de los productos agrícolas, se genera una gran cantidad de residuos en forma de cáscaras. Actualmente, la mayor parte de estos residuos no se utilizan y las empresas deben invertir dinero para su eliminación final. El costo del secado y la granulación de estos residuos no suele cubrir los costos de la operación. Por ello es de gran interés la búsqueda de posibles usos alternativos, como la preparación de carbono para revalorizar estos abundantes residuos.

El uso del carbono obtenido de la pirólisis de biomasa tiene grandes ventajas. Por un lado, la económica y por otro, se consigue un beneficio medioambiental, ya que se consigue una gestión eficiente de un residuo que no tiene una disposición final, aumentando así su valor agregado. Diferentes materiales carbonosos procedentes de la biomasa han sido propuestos como material catódico para baterías de litio-azufre [10][26][23][13][27] por sus elevadas superficies y estructuras de poros, siendo interesantes materiales huéspedes de carbono para la impregnación de azufre [2][1].

Todos los años se desechan grandes cantidades de residuos post-procesamiento de alimentos. Esto sugiere que hay usos potenciales para estos materiales en aplicaciones con valor añadido. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la reutilización de cáscaras de maní para generar carbón poroso que se utiliza como matriz para impregnar el azufre utilizado en baterías de litio-azufre. Se implementó el proceso de pirólisis en atmósfera controlada de nitrógeno para transformar la

cáscara de maní no activada y la activada químicamente en carbón. Los diferentes biocarbones obtenidos fueron utilizados para obtener cátodos de azufre caracterizados sistemáticamente para evaluar su rendimiento electroquímico, obteniendo una capacidad específica aceptable [6].

## 3.2. Sección Experimental

### 3.2.1. Muestras de Biomasa

Las cáscaras de maní (a partir de ahora denominadas CM) se obtuvieron de la empresa AGD, Córdoba, Argentina. Inicialmente, la biomasa seca fue pulverizada y lavada con agua destilada, y luego secada durante 24 *h*. Después, se prepararon dos conjuntos de CM. En uno de ellos, la CM seca fue pretratada por impregnación con soluciones de ácido fosfórico (Anedra, 85 % p/p). En este procedimiento se introdujeron 1,00 *g* de CM y 5 *mL* de solución acuosa de ácido fosfórico al 5 % (p/p) (relación de masa  $H_3PO_4$ /cáscara de maní 1:4) en un matraz de fondo redondo y se mantuvo a 70–80 °C bajo agitación magnética. Después de 2 *h*, la mezcla se filtró al vacío y el sólido se secó a 40 °C en vacío durante la noche. Este material se designa como CMA. En el otro conjunto, las CM secas se activaron en 100 *mL* de *KOH* (7 % p/p) (relación de peso *KOH*/cáscara de maní 1:3) durante 4 *h* a 80 °C bajo agitación magnética. A continuación, la mezcla se filtró al vacío y el sólido se secó a 40 °C en vacío durante la noche, este material se denomina CMB a partir de ahora.

### 3.2.2. Síntesis del biocarbón a partir de biomasa

Un conjunto de biocarbones se obtuvo directamente por pirólisis rápida a 300 °C de cáscaras de maní sin tratar (denominado B-CM en adelante). Para la preparación del otro conjunto de biocarbones, las muestras de CM pretratadas químicamente (CMA y CMB) se pirolizaron en un horno tubular a la misma temperatura. Estos materiales se denominan B-CMA y B-CMB respectivamente. Además, una porción del B-CMA y el B-CMB se lavaron exhaustivamente con agua destilada para eliminar las impurezas restantes y dejar libres las estructuras porosas. Estos biocarbones se designan como B-CMA(L) y B-CMB(L). Las diferentes condiciones para obtener los materiales carbonosos se resumen en la Figura 3.1. En todos los casos, el tratamiento de pirólisis se realizó en atmósfera inerte en un reactor tubular de cuarzo con una longitud de 25,00 *cm* y un diámetro de 2,50 *cm* dentro de un horno con un dispositivo controlador de temperatura. El reactor estaba conectado a una bomba de alto vacío que alcanzaba valores de presión de 1-5 *Torr* durante los experimentos (Figura 3.2).

Las muestras de biomasa (1,00 *g*) se colocaron en un bote de cerámica deslizante, que se introdujo en el horno de pirólisis una vez que se alcanzó la temperatura de reacción de 300 °C y las condiciones de vacío (pirólisis rápida). Se empleó un gas portador inerte (nitrógeno seco sin oxígeno), con un caudal de 0,1  $mLs^{-1}$ , para mejorar el transporte de los productos volátiles a una trampa de nitrógeno líquido situada en el punto de salida del horno (región de condensación). Así, la muestra se sometió a la temperatura de pirólisis con tiempos de residencia cortos (<5 *s*) y los experimentos duraron 20 minutos para obtener la conversión de todo el material. El carbono se retiró del bote de cerámica y se pesó. Los rendimientos se expresan

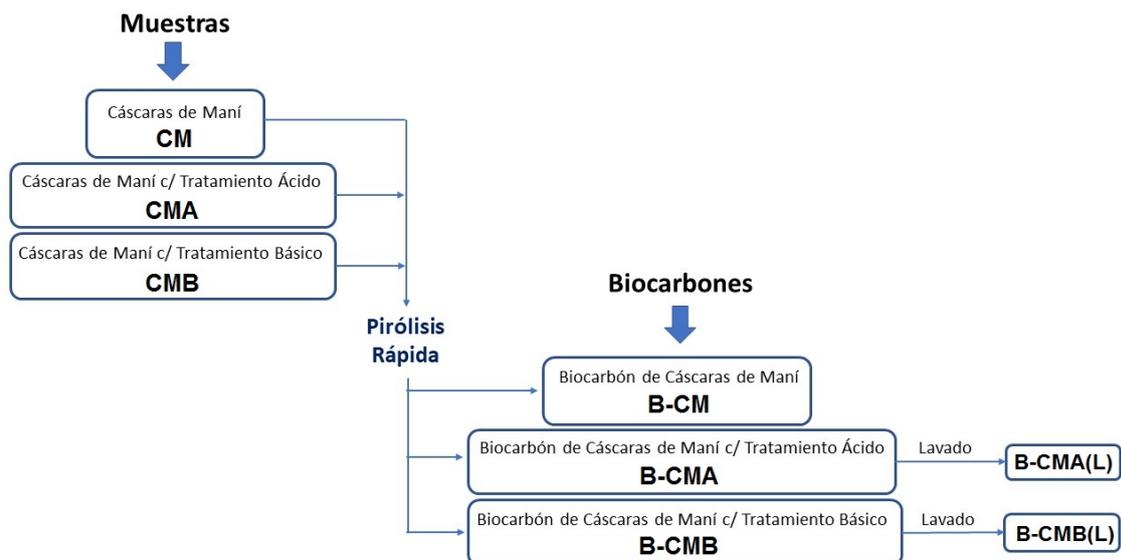


Figura 3.1: Preparación esquemática de los biocarbones utilizados en este trabajo.

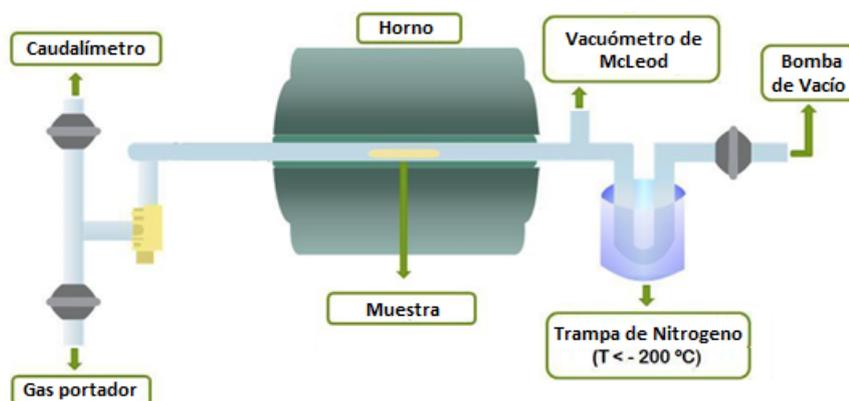


Figura 3.2: Equipo de Pirólisis.

como la media de al menos tres experimentos para confirmar la reproducibilidad de los resultados presentados (Tabla 3.1).

T: 300 °C			
Muestras	Fracción Sólida [%]	Fracción Líquida [%]	Fracción Gas [%]
CM	30	23	47
ACM	54	13	33
BCM	61	3	36

Tabla 3.1: Rendimiento de los biocarbones.

### 3.2.3. Fabricación de electrodos y ensamblado de celdas

Para preparar el compuesto de biocarbón/azufre para los electrodos, se mezclaron uniformemente 30 % (en peso) de cada carbono y 70 % (en peso) de azufre

en polvo tal como se explica en la sección 2.2.1. Las cantidades finales de azufre en el carbono impregnado se obtuvieron mediante mediciones de TGA y la capacidad específica de cada material se calculó teniendo en cuenta el contenido de azufre de cada biocarbón específico (sección 3.5). La fabricación del electrodo de trabajo y su ensamblado en celdas botón es detallado en las secciones 2.2.1 y 2.2.3. La carga media (o loading) de azufre en los discos de electrodos era de unos  $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$ .

### 3.3. Caracterizaciones Fisicoquímicas

A continuación, se presentan algunas caracterizaciones fisicoquímicas que se realizaron a las cáscaras de maní (CM) y a los biocarbones derivados de estas.

#### 3.3.1. Análisis Elemental y área superficial

Las propiedades fisicoquímicas de CM se recogen en la Tabla 3.2. El contenido de carbono y oxígeno de esta materia prima era similar, la concentración de hidrógeno y nitrógeno era baja, y se detectó azufre en trazas. La composición de las CM indica que la celulosa era el componente principal, aunque también estaban presentes la hemicelulosa y la lignina [22]. La cantidad relativamente alta de lignina obtenida para las CM es beneficiosa para producir una mayor proporción de carbón sólido, además los materiales obtenidos a base de lignina tienen las ventajas de tener un alto contenido general de carbono, alta aromaticidad, buena conductividad eléctrica y una estructura de alta porosidad que son beneficiosas en la aplicación de sistemas de almacenamiento de energía electroquímica [24][30][11].

C (wt. %) <sup>a</sup>	42
N (wt. %) <sup>a</sup>	2
H (wt. %) <sup>a</sup>	7
O (wt. %) <sup>b</sup>	44
S (wt. %) <sup>a</sup>	0,08
Moisture (wt. %) <sup>a</sup>	9
Ceniza (wt. %) <sup>a</sup>	5
Celulosa (g/Kg) <sup>a</sup>	41
Hemicelulosa (g/Kg) <sup>a</sup>	15
Lignina (g/Kg) <sup>a</sup>	26

**Tabla 3.2:** Propiedades fisicoquímicas del B-CM. <sup>a</sup>Base seca, <sup>b</sup> Calculado por diferencia.

La Tabla 3.3 muestra el análisis elemental y el área superficial del carbono producido a partir de la pirólisis rápida del CM (B-CM) y del carbono producido a partir de la pirólisis de la cáscara de maní tratada con ácido y con base, sin lavar (B-CMA y B-CMB) y lavada (B-CMA(L) y B-CMB(L)). Todos los materiales se obtuvieron por pirólisis rápida a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Al comparar la CM con la cáscara de maní pirolizada (B-CM), se observa que el contenido de carbono aumentó tras la pirólisis, mientras que la cantidad de oxígeno disminuyó, tal como se esperaba [9]. Esto demuestra que la materia prima era más rica en grupos de oxígeno que se redujeron tras el proceso térmico debido a la carbonización de los polímeros estructurales. También se puede observar que el contenido de carbono era menor para B-CMA y

B-CMB en comparación con el biocarbón obtenido de CM sin ningún tratamiento. Sin embargo, el lavado extensivo de estos biocarbones condujo a la disminución del contenido de oxígeno. Para cada una de las muestras el porcentaje en peso (wt %) de los elementos C, H, N y O que se observa en la Tabla 3.3 no suman el 100 % puesto que al momento de realizar el análisis elemental existen otros elementos en la muestra que se volatilizan sin poder ser medidos.

Muestras	Análisis final (wt. %) <sup>a</sup>				$S_{BET}^c$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_{Total}^d$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$D_{Prom}^e$ (Å)
	C	H	N	O			
CM	42	7	22	4	-	-	-
B-CM	65	5	2	25	38	0,007	10,74
B-CMA	51	3	1	43	53	0,014	10,39
B-CMB	55	4	1	38	65	0,017	10,54
B-CMA(L)	62	4	1	31	155	0,043	10,57
B-CMB(L)	67	5	1	26	163	0,045	11,04

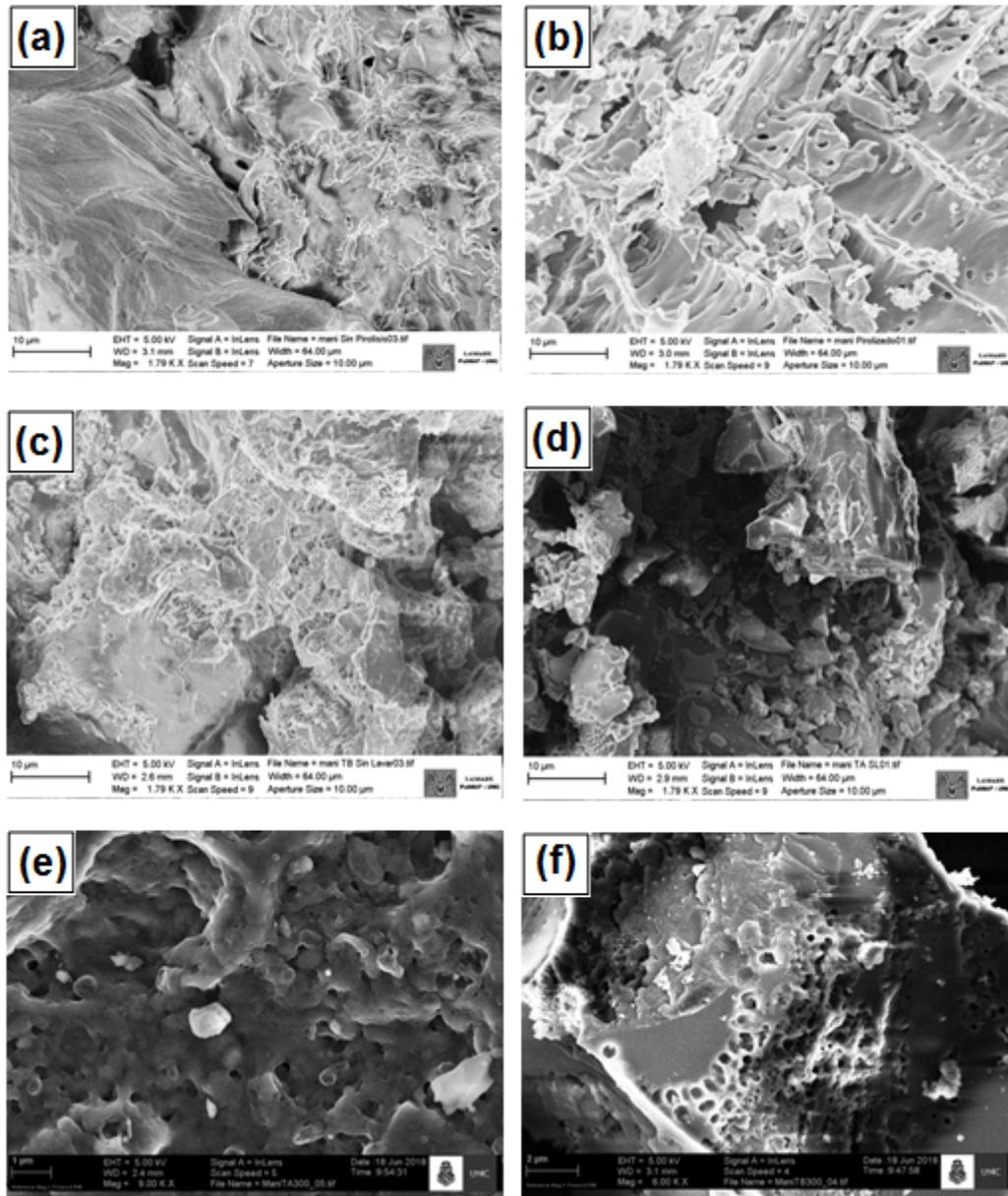
**Tabla 3.3:** Análisis elemental y área superficial de los materiales derivados de las CM. <sup>a</sup>Base seca. <sup>b</sup>Calculados por diferencia. <sup>c</sup>Área superficial BET (Brunauer–Emmett–Teller). <sup>d</sup>Volumen total de poro, medido a  $P/P_0 = 0,995$ . <sup>e</sup>Diámetro promediado.

Además, el contenido de nitrógeno elemental permanece casi sin cambios después del proceso de carbonización y activación. El área superficial BET de los biocarbones pirolizados aumentó considerablemente con el tratamiento ácido/básico de la materia prima y aún más después del proceso de lavado. De este modo, el área superficial más alta se consiguió para el material producido a partir de CM tratado de forma básica y lavado en profundidad. El aumento de la superficie reflejó el aumento del volumen de microporos. Estos resultados son coherentes con investigaciones anteriores sobre el biocarbón [15]. Es relevante mencionar que la presencia de poros dentro de la estructura de carbono es muy importante para la carga/dispersión de azufre, así como para la difusión/transporte de  $Li^+$  en las baterías de litio-azufre. Estos poros pueden acomodar el cambio de volumen del azufre cuando se reduce a  $Li_2S_2$ , y también los grupos funcionales generados por los tratamientos ayudan a evitar el desplazamiento del polisulfuro durante la carga y la descarga de la celda.

### 3.3.2. Caracterización de los materiales mediante MEB y EDS

La microestructura de la CM y también de sus biocarbones derivados se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y se muestran en la Figura 3.3. Se puede observar que la CM previo tratamiento y pirolisis presenta una superficie uniforme sin ningún poro observable (Figura 3.3(a)). La Figura 3.3(b) muestra el biocarbón obtenido por pirolisis rápida del CM (B-CM), donde se puede observar que el proceso de pirólisis aumentó la rugosidad del material. En cuanto al tratamiento ácido y básico (Figura 3.3 (c) y (d) respectivamente), el carbón presenta superficie rugosa que muestra poros irregulares abiertos e interconectados que son de diferentes tamaños en el rango de la nano escala. Este cambio en la morfología puede asociarse a la activación química del material de partida antes de la etapa de pirólisis. Los agentes químicos ayudan a desarrollar la porosidad, mediante la deshidratación y la degradación de la estructura de la biomasa [21][7]. Estos poros son

muy útiles para aumentar el área específica superficial del biocarbón, como también se ha visto en los resultados BET obtenidos.



**Figura 3.3:** Imágenes de microscopio electrónico de barrido de cáscaras de maní (CM) y biocarbón. (a) CM inicial. (b) Biocarbón derivado de la cáscara de maní (B-CM). (c) Biocarbón derivado de cáscaras de maní tratadas con ácido (B-CMA). (d) Biocarbón derivado de cáscaras de maní tratadas con productos básicos (B-CMB). (e) Biocarbón derivado de cáscaras de maní lavadas y tratadas con ácido (B-CMA(L)). (f) Biocarbón derivado de cáscaras de maní lavadas y tratadas de forma básica (B-CMB(L)).

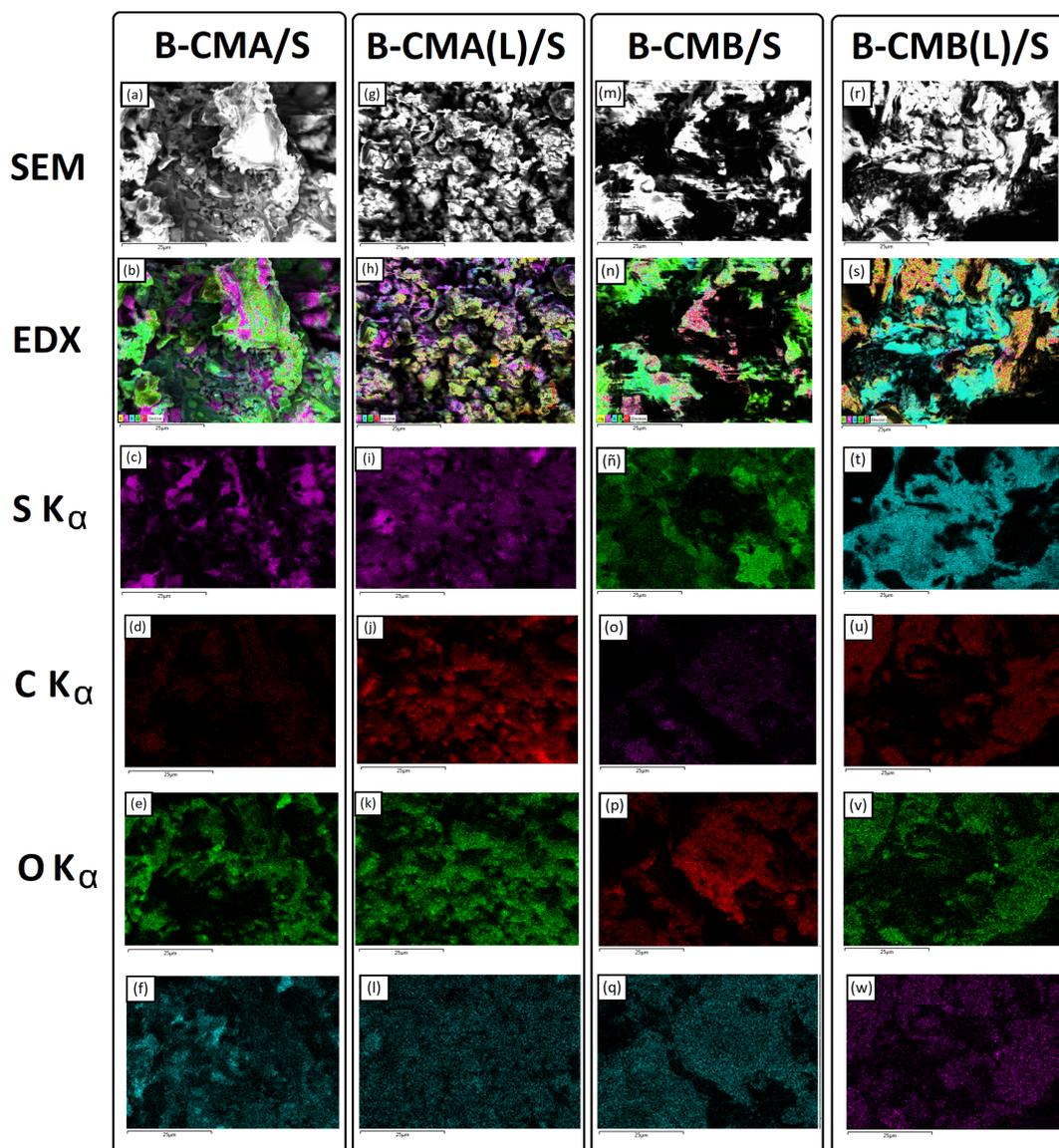
El ácido fosfórico actúa como catalizador ácido para promover la ruptura de enlaces, la hidrólisis, la deshidratación y la condensación, acompañadas de reacciones de interconexión entre el ácido fosfórico y los biopolímeros [18]. Esto conduce a una mayor incorporación del ácido fosfórico en la estructura de la biomasa para formar un compuesto formado por ácido fosfórico, ácido polifosfórico y biopolímeros [31]. El contenido de P en las muestras se puede observar en los mapeos elementales con

espectroscopía EDS para los biocarbonos B-CMA:S y B-CMA(L):S (Figura 3.4(f) y (l), respectivamente). El biocarbón con tratamiento ácido sin lavar (B-CMA:S) presenta mayor cantidad de presencia de fósforo (Figura 3.4(f)) que el lavado (B-CMA(L):S) en la Figura 3.4(l), precisamente por el lavado que se realizó a estas muestras. Un mapeo elemental con espectroscopía EDX muestra un contenido mayor de S para el biocarbón lavado B-CMA(L):S (Figura 3.4(i)) en comparación con el biocarbón sin lavar B-CMA:S (Figura 3.4(c)). Esto se debe a que el volumen de poro y área superficial obtenida para los biocarbonos lavados es mayor que para los biocarbonos sin lavar (Tabla 3.3) y también aumenta su contenido de S luego de la impregnación (52,5 % para el B-CMA y 63 % para B-CMA(L)) tal como se verá en la sección 3.3.5.

Por otra parte, la activación básica de los materiales lignocelulósicos antes de la pirólisis también indujo una serie de poros a nano escala en el biocarbón [19], como puede verse en la (Figura 3.3 (d) y (f)). Además, el lavado extensivo de los materiales carbonosos ayuda a la formación de microporos tanto en las CM tratadas con ácido como en las tratadas con básico, como puede observarse en las Figura 3.3 (e) y (f). Esto es consistente con la alta área superficial determinada para los materiales lavados. Si se realiza una comparación entre los diferentes materiales activos de los cátodos, las cáscaras de maní tratadas con ácido B-CMA y B-CMA(L), presentan grupos fosfóricos y oxigenados (Figura 3.4 (f) – (e) y (k) – (l), respectivamente ) de acuerdo con otros autores que han utilizado la activación con ácido fosfórico [5], mientras que las cáscaras de maní tratadas con medio básico (B-CMB y B-CMB(L)) (Figura 3.4 (p)–(q) y (v)–(w), respectivamente ) presentan grupos funcionales oxigenados y además una presencia de K en las mismas regiones donde observamos presencia de O [20][14]. Estos grupos funcionales también son evidentes en los espectros XPS para el C1s (ver Figura 3.7) principalmente para el biocarbón con tratamiento básico (B-CMB y B-CMB(L)) donde la presencia de K en las muestras es mucho mayor que para los biocarbonos con tratamiento ácido. Se sabe que estos grupos funcionales restringen la disolución de los polisulfuros de cadena larga debido a la quimisorción polar y al confinamiento físico, y facilitan la cinética redox del polisulfuro [20].

#### 3.3.3. Caracterización de los materiales por DRX

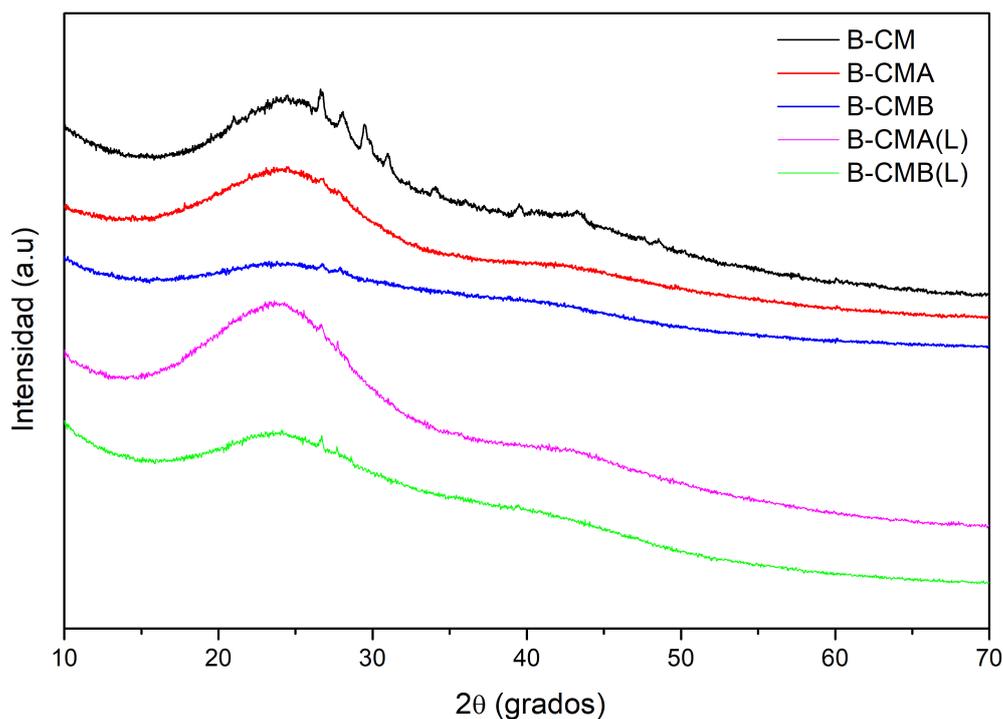
Para analizar la estructura del carbono, se realizaron mediciones de DRX. Como puede verse en la Figura 3.5, los patrones de los biocarbonos obtenidos a partir de las CM tratadas y no tratadas muestran picos amplios que aparecen en valores  $2\theta$  de  $26^\circ$ , correspondientes a la reflexión del plano (002) de la capa de carbono desordenada, y  $42,5^\circ$ -  $44,3^\circ$ , correspondientes a la reflexión del plano (100) de la estructura del carbono para todas las muestras, lo que indica muchos dominios de carbono desordenados. En el caso de la muestra de B-CM se observa la presencia de señales más pequeñas entre  $25^\circ$  y  $35^\circ$  que se deben a la calcita ( $CaCO_3$ ) y al cuarzo ( $SiO_2$ ) (Figura 3.6). Estas señales desaparecen cuando el material CM fue tratado con ácido fosfórico (B-CMA, B-CMA(L)) o hidróxido de potasio (B-CMB, B-CMB(L)) [29]. Se observan picos de difracción débiles para el biocarbón tratado de forma básica B-CMB y B-CMB(L), lo que sugiere un mayor grado de amorfización.



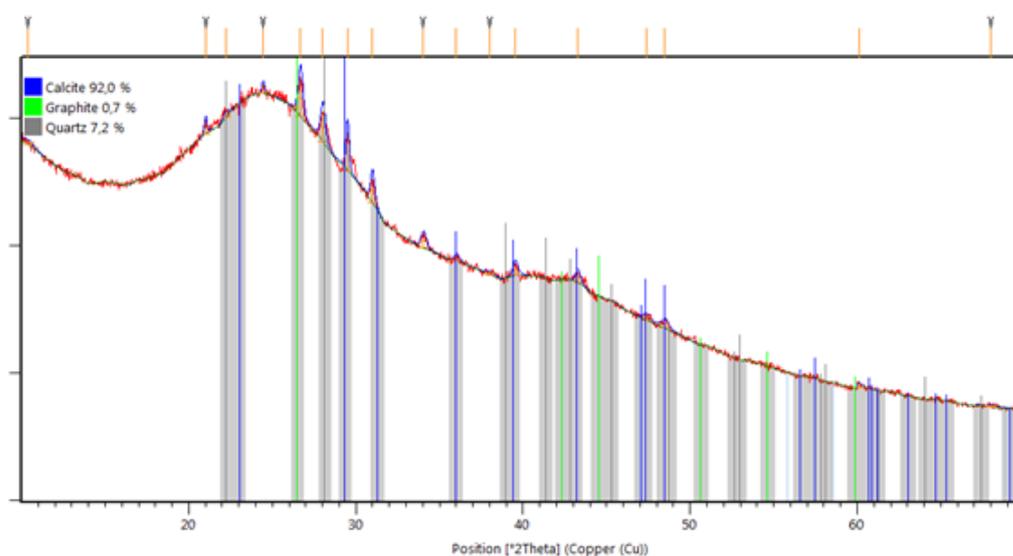
**Figura 3.4:** Micrografía MEB y análisis químico elemental cualitativo de micro áreas mediante EDX para muestras de biocarbones infiltradas con S. En las columnas: (a)-(f) B-CMA/S; (g)-(l) B-CMA(L)/S; (m)-(q) B-CMB/S y (r)-(w) B-CMB(L)/S. En las filas (a), (g), (m) y (r) micrografías de los biocarbones; (b), (h), (n) y (s) mapeo completo de elementos con espectroscopía EDX; (c), (i), (ñ) y (t) mapeo de contenido de S; (d), (j), (o) y (u) mapeo de contenido de C; (e), (k), (p) y (v) mapeo de contenido de O; (f) y (l) mapeo de contenido de P; (q) y (w) mapeo de contenido de K.

### 3.3.4. Caracterización de los materiales por XPS

Se llevó a cabo la caracterización por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para estudiar la composición química y los estados químicos de las superficies de los biocarbones. Como se puede observar en la Figura 3.7, para B-CM y B-CMB(L) el pico  $C - C$  de fuerte intensidad (284,8 eV) sugiere una predominancia del carbono  $sp^3$  y parte del carbono amorfo se transforma en un estado de grafito ( $sp^2$ ). Los otros picos a 286,4 eV y 288,3 eV corresponden a los enlaces  $C - O - C$  y  $C = O$  [15][21][7][18][31][19][29][12] respectivamente, con menores cantidades de



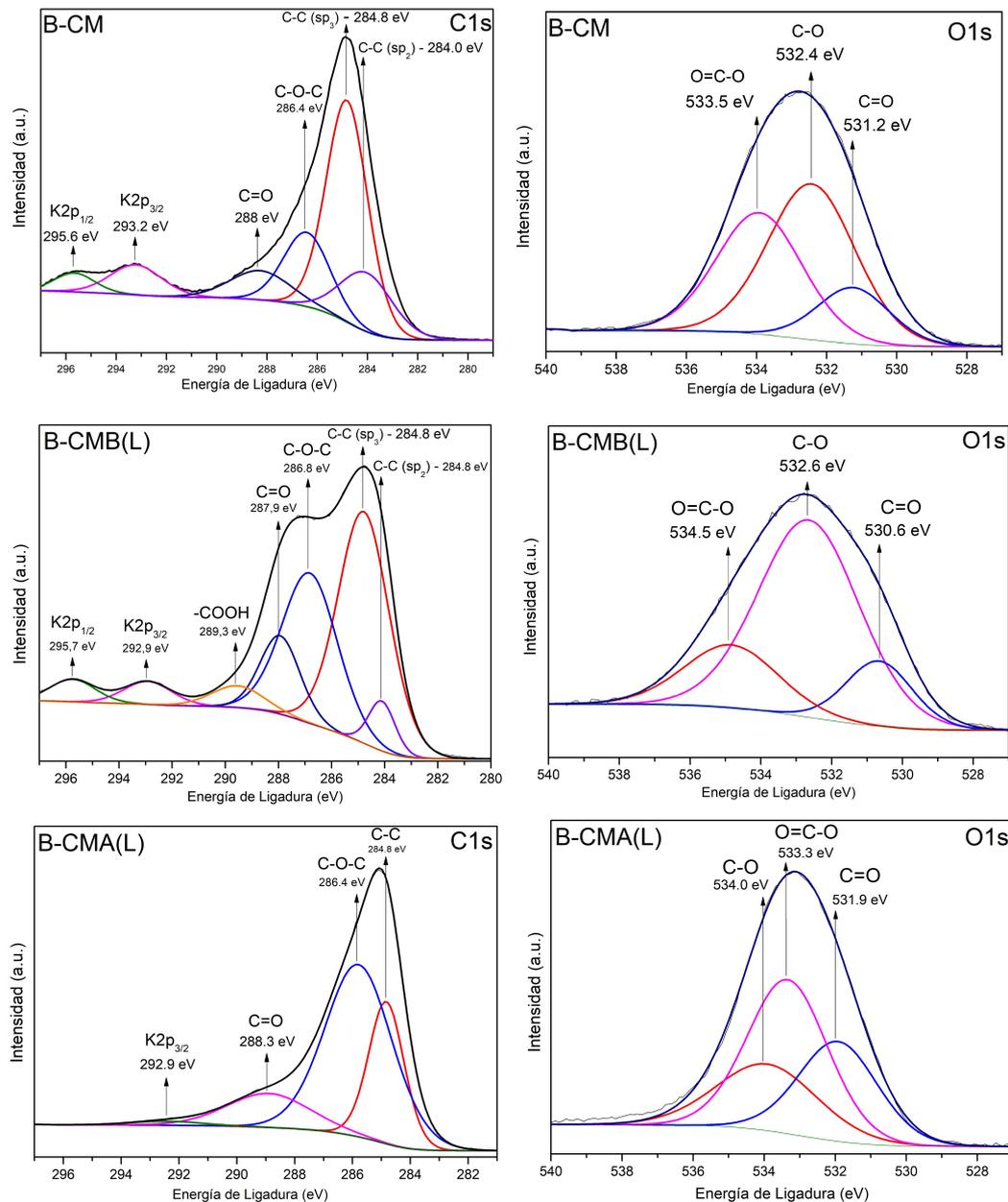
**Figura 3.5:** Patrones de DRX de B-CM (línea negra), B-CMA (línea roja), B-CMB (línea azul), B-CMA(L) (línea rosa) y B-CMB(L) (línea verde).



**Figura 3.6:** Análisis del patrón de DRX de B-CM utilizando el programa HighScore Plus. Reconocemos los picos principales de Calcita ( $CaCO_3$ ) a  $29,4^\circ$  grados, Grafito a  $26,6^\circ$  grados, Cuarzo ( $SiO_2$ ) a  $28,1^\circ$  grados.

estos grupos para el biocarbón B-CM (ver Tabla 3.4). Para el B-CMB(L), en la deconvolución de los espectros de C1s se observaron cuatro componentes incluyendo  $C - C/C - H$  a 284,8 eV, grupos éter y/o enlace  $C - O - P$  (286,3 eV),  $C = O$  en grupos carbonilo (287,3 eV),  $O - C = O$  en grupos carboxílicos y ésteres (288,3 eV) y picos de potasio K  $2p^{3/2}$  (293 eV) [3]. Como puede verse en los espectros O1s de la Figura 3.7, con el pretratamiento la cantidad de grupos funcionales oxigenados

aumenta significativamente, sobre todo el tipo  $-O-C$  correspondientes a los grupos alcohol y éter [15][21][7][18][31][19][29][12]. Además, se puede observar los picos de potasio presentes en las muestras de B-CM y B-CMB(L) que aparecen en el espectro Survey de la Figura 3.8 y los respectivos porcentajes atómicos que se presentan en la Tabla 3.6. El contenido de K, a partir del cálculo de contenido relativo de los elementos, indica un porcentaje de 1,4 % para el  $K 2p^{3/2}$  en el B-CM que disminuye para los biocarbones con tratamiento básico B-CMB y B-CMB(L) donde el porcentaje es de 0,8 % y es inexistente para los biocarbones con tratamiento ácido B-CMA y B-CMA(L).



**Figura 3.7:** Espectros XPS de alta resolución C 1s y O 1s para B-CM, B-CMB(L) y B-CMA(L).

En el caso del pretratamiento ácido, el contenido relativo de grupos funcionales oxigenados es mayor que el obtenido para el biocarbón no tratado o el tratado básico,

además de los grupos antes observados, en este caso se observa también un pico en 286,3 eV que corresponde al enlace  $C - O - P$  (ver Tabla 3.5) [15].

	Pico	Posición(eV)	%
<b>B-CMB</b>	C-C ( $sp^2$ )	284,0	15,5
	C-C ( $sp^3$ )	284,8	46,5
	C-O-C	286,4	17,4
	C=O	288,3	8,9
	K2p <sup>3/2</sup>	293,2	-
	K2p <sup>1/2</sup>	295,6	-
<b>B-CMB(L)</b>	C-C ( $sp^2$ )	284,1	4,7
	C-C ( $sp^3$ )	284,8	42,4
	C-O-C	286,8	29,8
	C=O	287,9	11,2
	-COOH	289,5	4,4
	K2p <sup>3/2</sup>	292,9	-
	K2p <sup>1/2</sup>	295,7	-
<b>B-CMA(L)</b>	C-C ( $sp^3$ )	284,8	25,5
	C-O-C/C-O-P	286,4	58,0
	C=O	288,3	14,2
	K2p <sup>3/2</sup>	292,9	-

**Tabla 3.4:** Resultados del ajuste de curvas de los espectros XPS de C1s.

	Pico	Posición (eV)	%
<b>B-CM</b>	C-O	532,4	14,5
	C=O	531,2	48,4
	O=C-O	533,5	37,2
<b>B-CMB(L)</b>	C-O	532,6	65,9
	C=O	530,6	14,4
	O=C-O	534,5	19,6
<b>B-CMA(L)</b>	C-O	532,4	25,0
	C=O	531,2	29,2
	O=C-O	533,5	45,7

**Tabla 3.5:** Resultados del ajuste de curvas de los espectros XPS de O1s.

En la Figura 3.8 podemos observar un espectro completo de cada uno de los biocarbones utilizados, donde se puede cotejar de forma más general la presencia de elementos tales como N (N1s) y Ca (Ca 2p) presentes en la muestra de B-CM, pero que a partir de la aplicación de los tratamientos van disminuyendo en proporción. Esta última afirmación no necesariamente se cumple para la muestra de B-CMB donde podemos observar un aumento en el pico de K 2p<sup>3/2</sup> respecto al B-CM que se debe al tratamiento básico al que está sometida esta muestra. A partir de las intensidades de cada pico encontrado, el software Advantage realiza un ajuste y nos provee información acerca de los porcentajes de cada elemento presentes en las muestras. Estos porcentajes se resumen en la Tabla 3.6. Como se muestra en los espectros del estudio XPS y en el contenido relativo de elementos (Figura 3.8 y

Tabla 3.6), los resultados encontrados por esta técnica están de acuerdo con el análisis elemental obtenido para los materiales de carbono (Tabla 3.6).

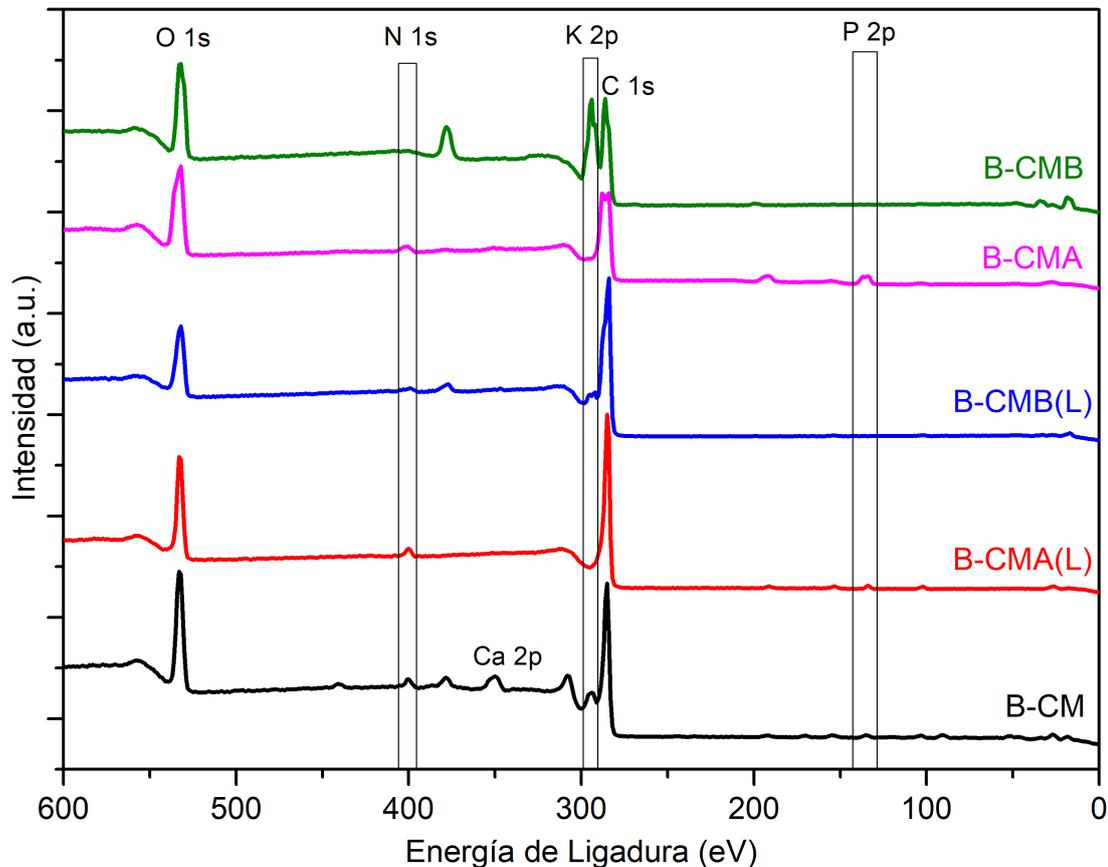


Figura 3.8: Espectros de estudio XPS de los biocarbones.

Contenido atómico (%)						
	O 1s	N 1s	C 1s	P 2p	K 2p	Ca 2p
B-CM	24,2	3,1	66	0,8	1,4	1,9
B-CMB	16,6	0,7	82	-	0,8	-
B-CMA	26,3	2,5	67	4,2	-	-
B-CMB(L)	16,5	0,7	82,1	-	0,8	-
B-CMA(L)	20	3,2	75	0,9	-	-

Tabla 3.6: Contenido relativo de los elementos (O, N, C, P, K y Ca) en las superficies de los biocarbones.

### 3.3.5. Análisis termo gravimétrico para conocer el contenido de azufre

El contenido de azufre en los compuestos de carbono-azufre se obtuvo mediante análisis termo gravimétrico, que se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno. En la Figura 3.9, se puede observar una gran pendiente que comenzó alrededor de 240°C para todos los biocarbones, lo que indica la rápida evaporación del azufre. Al aumentar la temperatura a unos 300°C el porcentaje en peso se mantuvo en todos los casos

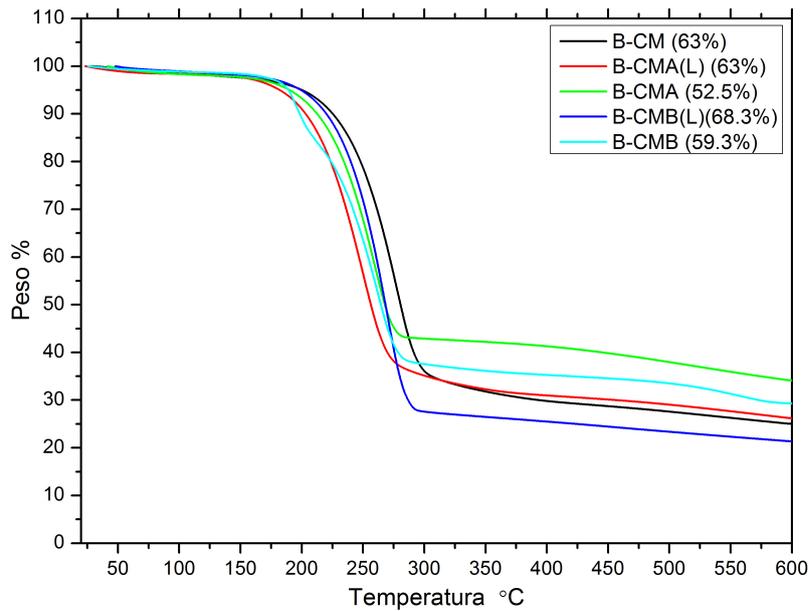
de acuerdo con informes anteriores [27][17]. El porcentaje en peso del contenido de azufre impregnado para el B-CM fue del 63 %; el 52,5 % para el B-CMA; 59,3 % para B-CMB; 63 % para B-CMA(L) y 68,3 % para B-CMB(L). En comparación con la proporción inicial del material (70 % de S), se observa que alrededor del 10 % del azufre se perdió en el proceso de tratamiento térmico. El método que se utilizó para calcular estos porcentajes de S presentes en cada muestra se enuncia en la sección 2.1.5. A la vista de los resultados, el biocarbón de CM sin tratar (muestra B-CM) presentó una mejor impregnación de azufre que el carbón de CM tratado químicamente sin el proceso de lavado (muestras B-CMA y B-CMB). En este caso el aumento de la superficie de los biocarbones, debido al tratamiento químico del material de partida, no se correlacionó con un aumento del contenido de azufre en los compuestos. Una comparación entre los biocarbones lavados y no lavados mostró que estos últimos (B-CMA(L) y B-CMB(L)) presentan mayor cantidad de azufre que los no lavados. Este efecto podría atribuirse a la etapa de lavado que elimina las moléculas que permanecían adsorbidas a la superficie del carbón tras el proceso de pirólisis, facilitando el desbloqueo de los poros que quedaron libres para la posterior impregnación de azufre. Un análisis de los espectros de DRX que se obtuvieron de las muestras de B-CMB(L) en comparación con las de B-CMB(L) infiltradas con S (B-CMB(L):S) y espectros de S solo, muestra que el azufre se depositó en la parte más superficial del biocarbón por lo que se obtienen espectros más parecidos al azufre sólido (Figura 3.10). A la vista de los resultados y con el fin de encontrar el mejor material en términos de su capacidad específica, es importante destacar el efecto de la activación química (básica o ácida), así como la etapa de lavado de los biocarbones tras pirólisis para obtener un material poroso que pueda estar disponible para la infiltración de azufre y mejorar el comportamiento electroquímico.

## 3.4. Caracterización Electroquímica

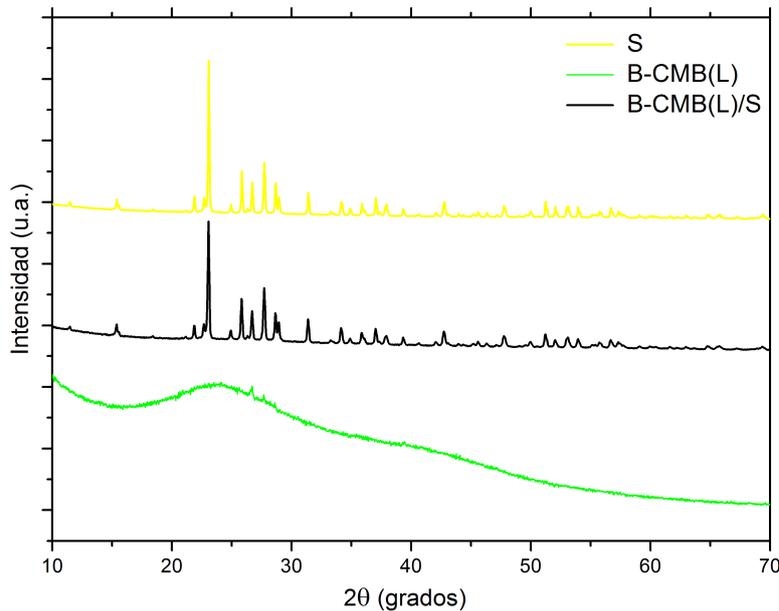
### 3.4.1. Estudios de carga/descarga galvanostática y RC de los cátodos fabricados a partir de biocarbones

Para estudiar el comportamiento electroquímico que presentan los biocarbones utilizados como matriz de carbono para los cátodos de Li-S, se realizaron ensayos de descarga/carga galvanostática. La Figura 3.11 muestra los resultados obtenidos con el biocarbón sin modificar y los biocarbones tratado post-lavado, comparándolos con los biocarbones no tratado. Como se puede observar, todos los compuestos de biocarbón/S muestran dos mesetas de descarga y una de carga. La primera meseta de descarga tiene lugar de 2,35 V a 2,30 V dependiendo del biocarbón, y una segunda meseta alrededor de 2,1 V vs. Li-Li<sup>+</sup>. La primera corresponde a la reducción del azufre S<sub>8</sub> a polisulfuros solubles de cadena larga  $Li_2S_x$  ( $4 \leq x \leq 8$ ), la segunda meseta de descarga, más larga, corresponde a la posterior litificación de polisulfuros de cadena larga a polisulfuros de cadena corta y finalmente a la formación de los sulfuros de litio insolubles  $Li_2S_2$  y  $Li_2S$  [16][25]. Vemos que en la segunda meseta (Figuras 3.11(a)-(d)), aprox. a 2,1 V, se observan varios mecanismos de reducción de la especie S que se presentan como perturbaciones de potencial en la meseta para todos los biocarbones.

Para todos los cátodos de compuestos de biocarbón/S, no hubo cambios impor-



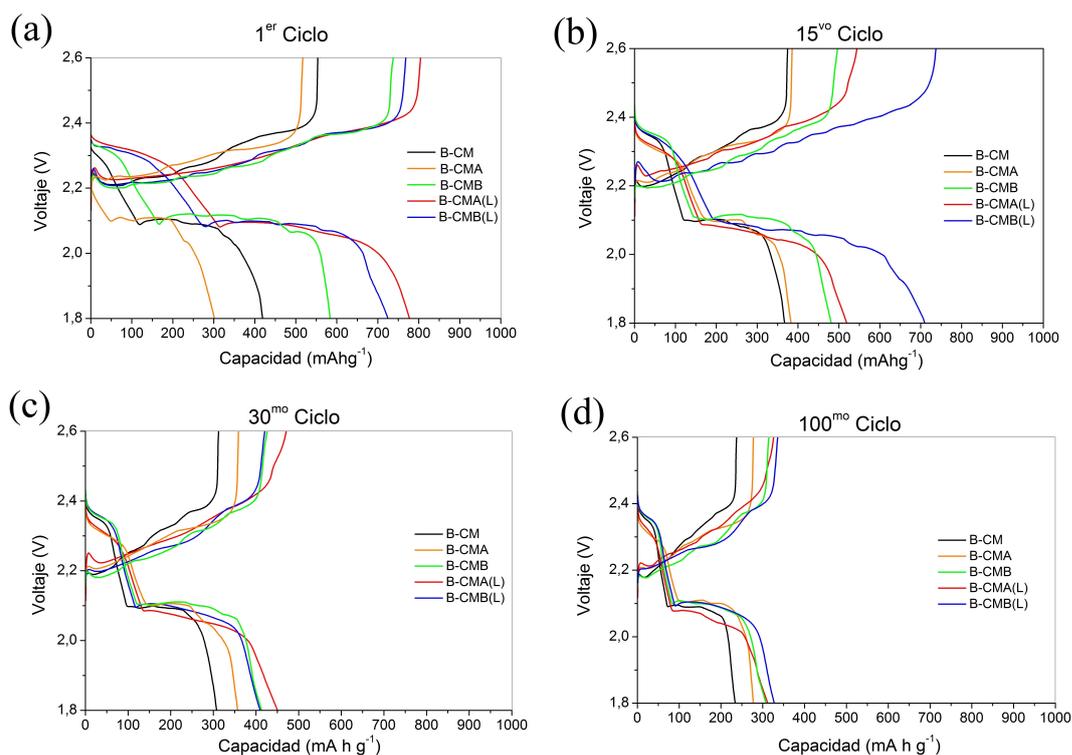
**Figura 3.9:** Análisis termo gravimétrico de los biocarbones impregnados de azufre: biocarbón derivado de cáscaras de maní (B-CM), biocarbón derivado de cáscaras de maní tratadas con ácido (B-CMA), biocarbón derivado de cáscaras de maní tratadas con básico (B-CMB), biocarbón derivado de cáscaras de maní lavadas tratadas con ácido (B-CMA(L)) y biocarbón derivado de cáscaras de maní lavadas tratadas con básico (B-CMB(L)).



**Figura 3.10:** Espectros de DRX de muestras de B-CMB(L) infiltradas con S.

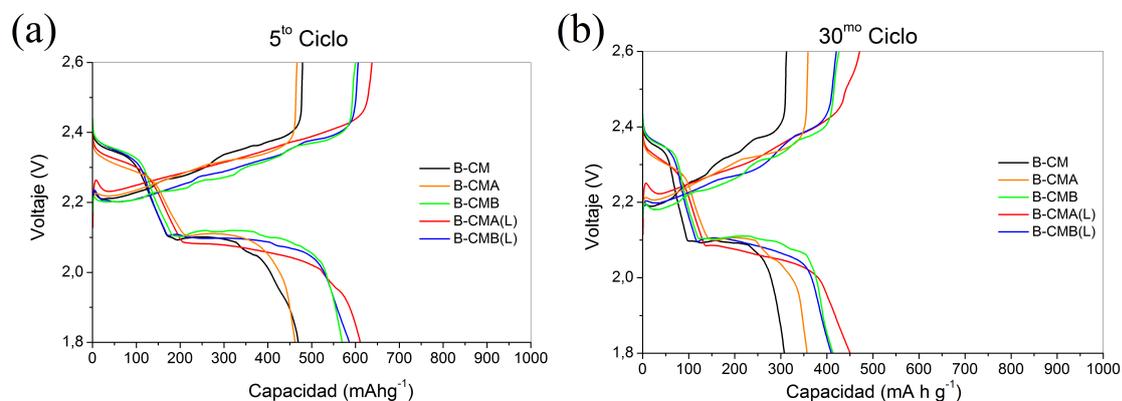
tantes en los valores de potencial de las mesetas durante el ciclado, lo que significa que los compuestos tuvieron pocos cambios de polarización o que los diferentes biocarbones preparados no han producido efectos significativos de polarización óhmica en los electrodos. Comparando los diferentes biocarbones, se puede observar que el cátodo de azufre del biocarbón derivado de cáscaras de maní no tratadas (B-CM)

### 3.4. Caracterización Electroquímica



**Figura 3.11:** Perfiles de descarga/carga galvánica para (a) 1<sup>er</sup>, (b) 5<sup>to</sup>, (c) 30<sup>mo</sup> y (d) 100<sup>mo</sup> ciclo de los cátodos CM-B (línea negra), B-CMA(L) (línea roja), B-CMB(L) (línea azul), B-CMA (línea naranja), B-CMB (línea verde) ciclados con densidad de corriente de 0,1 C (0,167 Ag<sup>-1</sup>).

mostró la menor capacidad específica de descarga (492 mAhg<sup>-1</sup>). Se observó un comportamiento similar para los materiales tratados sin lavar, donde la meseta fue más corta (Figura 3.12) con valores de capacidad específica de descarga inicial de 492, 476 y 510 mAhg<sup>-1</sup> para B-CM, B-CMA y B-CMB respectivamente. Todas las capacidades específicas obtenidas se calcularon en función de la cantidad de azufre obtenida a partir de las mediciones de TGA.



**Figura 3.12:** Perfiles de descarga-carga del (a) 5<sup>to</sup> ciclo y (b) 30<sup>mo</sup> ciclo para los cátodos CM-B:S (línea negra), B-CMB:S (línea verde), B-CMA:S (línea naranja), B-CMA(L):S (línea roja) y B-CMB(L):S (línea azul) ciclado a 0,1 A g<sup>-1</sup>.

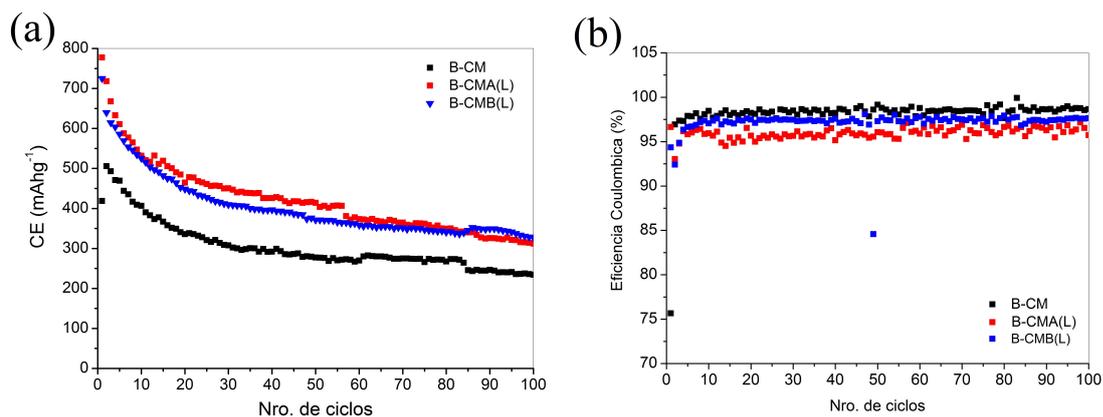
Mientras tanto, para el carbón lavado impregnado de azufre (B-CMA(L) y B-CMB(L)), su capacidad específica inicial fue de 778 y 720 mAhg<sup>-1</sup> (Figura 3.13 a)) respectivamente. Estos resultados mostraron que el mejor rendimiento electroquímico se alcanzó para el cátodo producido a partir de B-CMA tratado con ácido y lavado tras el proceso de pirólisis. Este comportamiento también fue observado por otros autores para cátodos formados a partir de biomasa de esponja vegetal tratada con ácido fosfórico, donde se observó una mejora significativa del rendimiento electroquímico en comparación con las muestras sin impregnación de ácido [5]. Comparando el carbón lavado con el no lavado, se observa que los lavados presentan un mejor rendimiento electroquímico. Esto se debe, por un lado, a que el paso de lavado permite dejar los poros libres del exceso de KOH (ver resultados XPS del K2p para el biocarbón B-CMA(L), Tabla 3.6) o  $H_3PO_4$ , facilitando así que el azufre pueda acceder dentro de los poros, de acuerdo con los valores BET mostrados en la Tabla 3.3; y por otro lado los grupos funcionales creados en el proceso de activación permiten disminuir el mecanismo de transporte de azufre (“shuttle”). Como se puede observar en la (Figura 3.11) el potencial de polarización, determinado por la diferencia de voltaje entre las mesetas de carga y de segundo potencial de descarga, fue el más bajo para el carbón básico lavado (aunque también se observa para el carbón básico no lavado, Figura 3.11), esto está relacionado con un mejor transporte iónico en estos materiales. Comparando el biocarbón lavado tratado con el no tratado, se puede ver que hubo menos polarización en el caso del carbono lavado procedente de las CM tratadas químicamente en comparación con el carbono derivado de las CM no tratadas (véase la Figura 3.11 para la comparación). Esta polarización se reduce en el caso del B-CMB(L). Esto podría deberse a la mayor porosidad del biocarbón lavado que permite una mejor dispersión del S, promoviendo una mejor conductividad electrónica y reduciendo la resistividad del cátodo.

El ciclado galvanostático de los compuestos B-CM:S, B-CMA(L):S y B-CMB(L):S tratado por lavado se muestra en la Figura 3.13 (a). En todos los casos se observa que en los primeros ciclos hay un rápido descenso hasta el décimo ciclo, y luego la capacidad específica se estabiliza, este primer descenso podría deberse a la disolución irreversible del azufre que se adsorbe en la superficie del carbono hacia el electrolito, lo que conduce a la pérdida de material activo. La mayor capacidad de retención alcanzada por el B-CMA(L):S podría atribuirse a la presencia de una mayor cantidad de poros y a los grupos funcionales de base fosfatada y oxigenada, considerando que estas características ayudan a retener las especies de azufre y polisulfuros, alcanzando así una capacidad específica de 322 mAhg<sup>-1</sup> después de 100 ciclos y disminuyendo el efecto "shuttle" observado para otros biocarbones tratados con ácido fosfórico [23]. En cuanto a las eficiencias coulombicas (Figura 3.13(b)), los valores obtenidos para todos los compósitos de biocarbono:S fueron del 96 % para B-CMA(L):S, y superiores al 98 % para todos los demás biocarbones, incluso después de 100 ciclos debido al confinamiento de los polisulfuros que suprimen el efecto “shuttle” de polisulfuros.

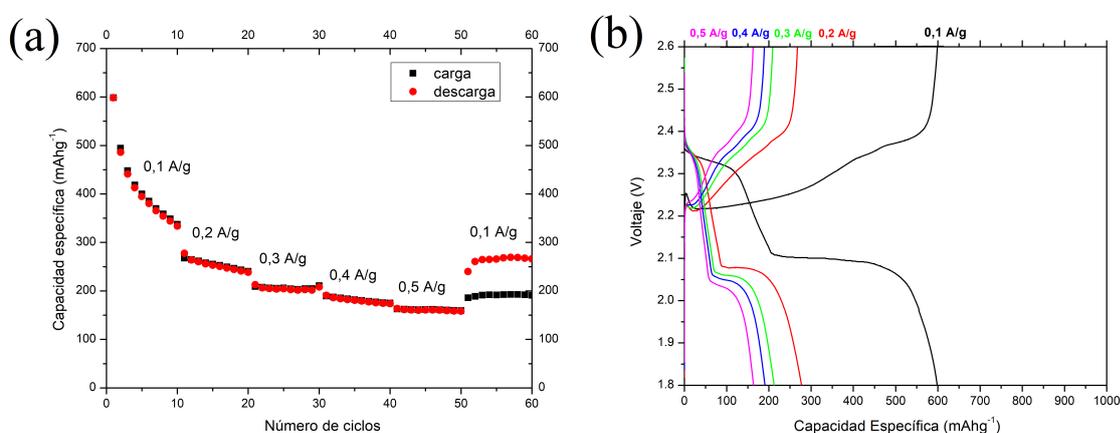
Los resultados de RC para el B-CMA(L):S a diferentes densidades de corriente pueden observarse en la Figura 3.14 (a). Las densidades de corriente utilizadas corresponden a 0,1 A/g (0,1C), 0,2 A/g (0,2 C), 0,3 A/g (0,3 C), 0,4 A/g (0,4 C) y 0,5 A/g (0,5 C).

En la Figura 3.14(a) se puede observar que un aumento de la densidad de corriente produce una disminución de la capacidad de descarga del cátodo B-CMA(L),

### 3.4. Caracterización Electroquímica



**Figura 3.13:** Rendimiento electroquímico del biocarbono: (a) rendimiento del ciclo y (b) eficiencia coulombica de los cátodos B-CM:S, B-CMA(L):S, B-CMB(L):S, ciclados a  $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ .

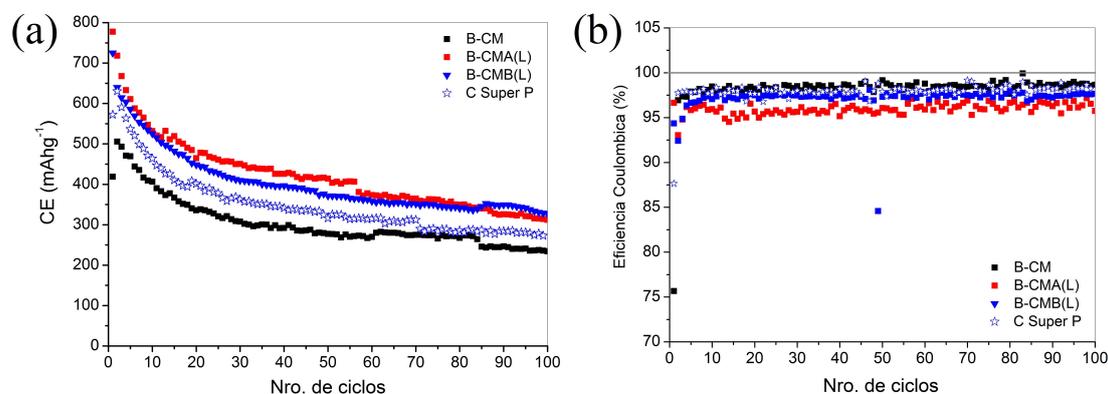


**Figura 3.14:** (a) Perfiles de descarga/carga galvánica a diferentes velocidades de corriente y (b) Capacidad de descarga a diferentes densidades de corriente para el cátodo B-CMA(L):S.

sin embargo, cuando la corriente vuelve a ser la inicial, después de haber sido sometida a ciclos continuos a densidades de corriente más altas durante 50 ciclos (Figura 3.14(b)), la capacidad específica se recupera, lo que sugiere una buena estabilidad redox del cátodo B-CMA(L):S.

Se realizó además la comparación entre los resultados electroquímicos de los biocarbonos lavados con el carbono Super P comercial que puede observarse en la Figura 3.15(a). Incluso después de 100 ciclos, los biocarbonos derivados de las CM tratadas químicamente mostraron una mayor capacidad de descarga que los biocarbonos de CM no tratados ( $233 \text{ mAhg}^{-1}$ ), pero menor que los lavados que tienen un valor de  $283 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $257 \text{ mAhg}^{-1}$  de capacidad específica de descarga para B-CMA:S y B-CMB:S respectivamente. Estos resultados confirman que el mejor rendimiento electroquímico se alcanzó con B-CMB(L) con un valor de  $322 \text{ mAhg}^{-1}$  después de 100 ciclos. Por último, el rendimiento de los biocarbonos lavados (B-CMA(L):S y B-CMB(L):S) se comparó con el carbono Super P comercial (Figura 3.15(b)), donde se puede observar que ambos biocarbonos mostraron una eficiencia coulombica similar a la que presenta el carbono Super P, lo que hace que estos

biocarbones a base de maní sean una buena alternativa al carbono Super P comercial derivado de la petroquímica. El porcentaje de S del Carbono Super P calculado a partir de análisis TGA (sección 3.3.5) es de 66,8 %.



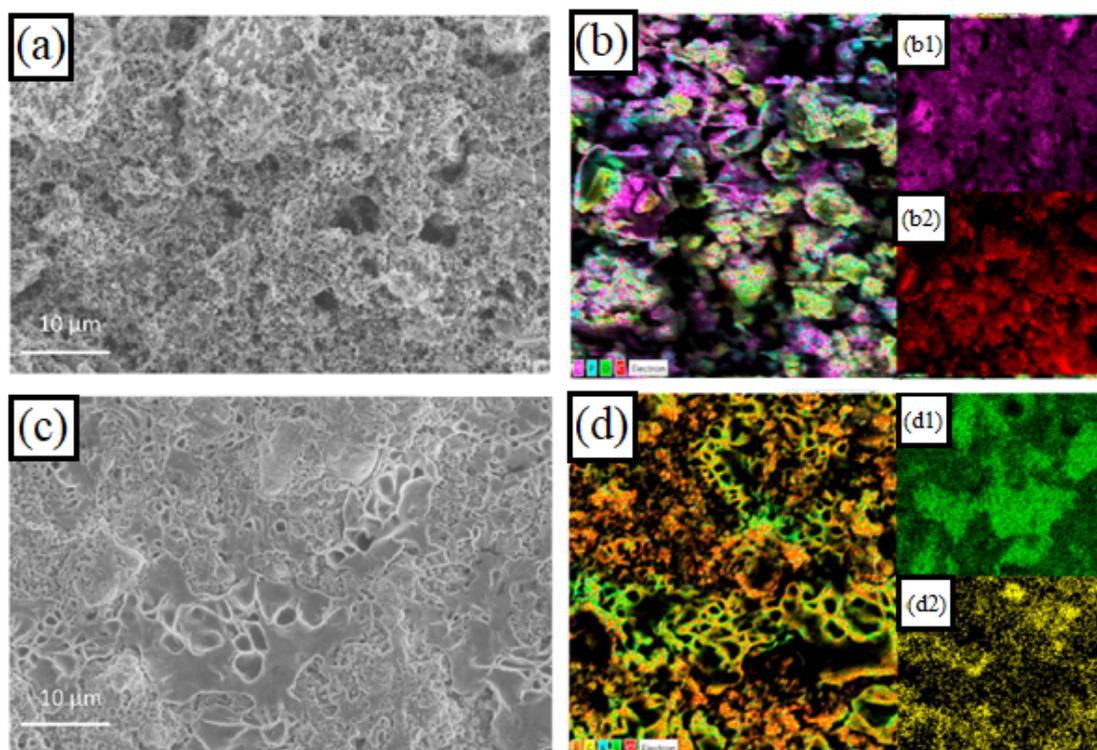
**Figura 3.15:** (a) Capacidad específica de descarga de los cátodos B-CM:S (cuadrado negro), B-CMB:S (triángulo azul), B-CMA(L):S (cuadrado rojo) y Carbono Super P:S (estrella) ciclado a  $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ . (b) Eficiencia coulombica de los cátodos B-CM:S, B-CMA(L):S, B-CMB(L):S y C Super P:S ciclados a  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ .

Cabe destacar que el rendimiento de los biocarbones de CM aquí presentados como cátodos de litio-azufre fue modesto en comparación con otros materiales carbonosos derivados de la biomasa más complejos y a veces de difícil acceso [5][20][14][26]. Como ejemplos, Cui et al. [5] obtuvieron un biocarbón de matriz de carbono de esponja vegetal (o Luffa) mediante activación con ácido fosfórico y lo utilizaron como cátodo en baterías de litio-azufre obteniendo una capacidad inicial de  $1224 \text{ mAhg}^{-1}$  y de  $851 \text{ mAhg}^{-1}$  en el ciclo 100. Zhu et al. [28] obtuvieron una buena capacidad específica inicial de  $1231 \text{ mAhg}^{-1}$  y de  $450 \text{ mAhg}^{-1}$  después de 100 ciclos con un electrodo basado en carbono poroso jerárquico derivado de cáscaras de soja. Chen et al. [4] preparan compuestos de carbón activado-azufre (CA:S) basados en cáscara de nuez, cáscara de maní y cáscara de pistacho para comparar, encontrando que los mejores resultados se lograron usando cáscara de maní obteniendo una capacidad de descarga inicial de  $943 \text{ mAhg}^{-1}$  a la tasa de  $0,2\text{C}$  y de  $619 \text{ mAhg}^{-1}$  con una eficiencia coulombica del 95 % después de 100 ciclos. Aunque las capacidades específicas de descarga del presente trabajo, son menores, es importante destacar que la gran mayoría de los estudios que utilizan biocarbón para baterías de litio-azufre utilizan altas temperaturas de al menos  $500^\circ$ . Para este caso particular, utilizar baja temperatura hace que la síntesis/tratamiento sea mucho más económica que utilizando temperaturas de hasta  $500^\circ$ . El B-CMA(L) informado en el presente estudio mostró una buena capacidad específica y puede ser obtenido directamente a partir de un residuo agrícola, sin valor comercial, utilizando una simple impregnación ácida y una posterior técnica de pirólisis rápida a baja temperatura.

### 3.4.2. Caracterización post-mortem de cátodos mediante EDS

Se realizaron además caracterizaciones post-mortem del cátodo que presentaba mejor rendimiento B-CMA(L) para analizar la distribución de los elementos en el electrodo antes y después de realizar los ciclados de carga-descarga. El último ciclado

se detuvo luego de una descarga. Las imágenes se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y los mapas elementales de micro-áreas para detectar los distintos elementos depositados en la superficie del cátodo se realizaron mediante espectroscopía EDX. La Figura 3.16 muestra las imágenes de mapeo del electrodo B-CMA(L):S antes (a) y (b) y después de realizar 100 ciclos (c) y (d). Antes del ciclado la mayoría de los poros están llenos debido a la impregnación de azufre y se puede observar que hay algunos lugares sin impregnación de azufre (Figura 3.16 (b<sub>1</sub>)). Después del ciclado la superficie cambia drásticamente, toda la superficie es más lisa debido a la formación de SEI durante el ciclado y toda cubierta de azufre debido a la formación de polisulfuro (Figura 3.16 (d<sub>1</sub>)). Puede también reconocerse que estas manchas de S que se encuentran en la superficie del cátodo luego del ciclado pueden ser debido a depósitos de  $Li_2S$ .



**Figura 3.16:** Micrograffías MEB y sus respectivos mapeos elementales EDX del electrodo B-CMA(L)/S antes y después de realizar 100 ciclos de carga-descarga: (a) micrografía MEB del cátodo antes de los ciclos; (b) mapeo EDX del área seleccionada en (a), (b<sub>1</sub>) espectro S  $K_{\alpha}$  y (b<sub>2</sub>) espectro C  $K_{\alpha}$ ; (c) micrografía del cátodo después de 100 ciclos de carga-descarga a corriente  $0,1 \text{ Ag}^{-1}$ ; (d) mapeo EDX del área seleccionada en (c), (d<sub>1</sub>) espectro S  $K_{\alpha}$  y (d<sub>2</sub>) espectro C  $K_{\alpha}$ .

### 3.5. Conclusiones parciales

El maní es uno de los principales productos de la industria agrícola en Argentina y en particular en Córdoba. Una parte importante de esta producción se utiliza para la obtención de diferentes productos, como la fabricación de aceites. Durante el procesamiento de los productos agrícolas, se genera una gran cantidad de residuos en forma de cáscaras. La utilización de materiales de biomasa para aplicaciones en

almacenamiento de energía es una forma de revalorizar estos abundantes residuos. En este capítulo estudiamos una ruta sencilla para desarrollar materiales de carbono de bajo coste derivados de la biomasa residual del proceso de obtención de biocombustibles. Se adoptó un método fácil de escalar para tratar las cáscaras de maní (CM) secas mediante un tratamiento ácido/básico seguido de un proceso de pirólisis y un postratamiento de lavado final de los biocarbones producidos, con el fin de ser aplicados como materiales carbonosos porosos en baterías de litio-azufre. Se obtuvieron diferentes carbones a partir de la pirólisis de CM cambiando las condiciones de la síntesis, la cual se realizó mediante un pretratamiento ácido o básico de la biomasa. Se estudiaron los efectos de estos tratamientos en las características físicas de los materiales carbonosos y su rendimiento como cátodos en baterías de litio-azufre. Los tratamientos químicos de las cáscaras antes de la pirólisis, así como el tratamiento posterior a la pirólisis del carbón producido influyen en la porosidad de los materiales finales y, por tanto, en su rendimiento electroquímico. El mejor carbón para electrodos se obtuvo a partir de cáscaras de maní tratadas con ácido y lavadas después de la pirólisis (B-CMA(L)) obteniendo una capacidad específica inicial de  $778 \text{ mAhg}^{-1}$  con una alta estabilidad a lo largo de los ciclos y una eficiencia coulombica superior al 95 %. Se realizó además la comparación entre los resultados electroquímicos de los biocarbones lavados con el carbono Super P comercial donde incluso después de 100 ciclos, los biocarbones derivados de las CM tratadas químicamente mostraron una mayor capacidad de descarga. Las imágenes de MEB confirmaron las estructuras porosas y las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno demostraron el aumento del área superficial de los biocarbones de CM tratados químicamente, especialmente cuando fueron lavados exhaustivamente. Los resultados demostraron la importancia de la etapa de lavado de los biocarbones formados, que da lugar a una mejora significativa en área superficial y de los poros libres disponibles para la infiltración de azufre, así como el efecto positivo de los grupos funcionales generados en el proceso de activación. Cuando se evaluó el carbono derivado del CM como material catódico en baterías de Li-azufre, se obtuvo una elevada capacidad reversible inicial de  $778 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $720 \text{ mAhg}^{-1}$  para el carbono derivado del CM tratado con ácido y para el carbono derivado del CM tratado con base (ambos lavados después de la pirólisis) respectivamente. Estos materiales también presentaron un buen rendimiento cíclico con una alta eficiencia coulombica del 96 % incluso en el ciclo número 100 y una capacidad de descarga superior a la del carbono comercial C Super P. Por lo tanto, los materiales de biocarbón producidos a partir de residuos de recursos agrícolas como las cáscaras de maní pueden convertirse en valiosos materiales para ser utilizados en electrodos compositos de azufre, reduciendo así la utilización de materiales derivados de la petroquímica en la búsqueda de mejores materiales para baterías de Li-S. Este enfoque puede extenderse también a otros cultivos de cáscara, lo que permitiría aumentar significativamente los valores potenciales de un material de desecho.

## Bibliografía

- [1] K Balakumar, R Sathish, and N Kalaiselvi. Exploration of microporous bio-carbon scaffold for efficient utilization of sulfur in lithium-sulfur system. *Electrochimica Acta*, 209:171–182, 2016. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2016.05.069.
- [2] Almudena Benítez, Marcos González-Tejero, Álvaro Caballero, and Julián Morales. Almond shell as a microporous carbon source for sustainable cathodes in lithium-sulfur batteries. *Materials*, 11(8):1428, 2018. doi:10.3390/ma11081428.
- [3] Jill Chastain and Roger C King Jr. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation*, 40:221, 1992.
- [4] Hongwei Chen, Pengtao Xia, Weixin Lei, Yong Pan, Youlan Zou, and Zengsheng Ma. Preparation of activated carbon derived from biomass and its application in lithium-sulfur batteries. *Journal of Porous Materials*, 26(5):1325–1333, 2019. doi:10.1007/s10934-019-00720-2.
- [5] Yanhui Cui, Qi Zhang, Junwei Wu, Xiao Liang, Andrew P Baker, Deyang Qu, Hui Zhang, Huayu Zhang, and Xinhe Zhang. Developing porous carbon with dihydrogen phosphate groups as sulfur host for high performance lithium sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 378:40–47, 2018. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.12.027.
- [6] María del Carmen Rojas, María Luz Nieva Lobos, María Laura Para, María Eugenia González Quijón, Osvaldo Cámara, Daniel Barraco, Elizabeth Laura Moyano, and Guillermina Leticia Luque. Activated carbon from pyrolysis of peanut shells as cathode for lithium-sulfur batteries. *Biomass and Bioenergy*, 146:105971, 2021. doi:10.1016/J.BIOMBIOE.2021.105971.
- [7] Emad N El Qada, Stephen J Allen, and Gavin M Walker. Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems. *Chemical Engineering Journal*, 142(1):1–13, 2008. doi:10.1016/J.CEJ.2007.11.008.
- [8] P González-García. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:1393–1414, 2018. doi:10.1016/j.rser.2017.04.117.
- [9] P González-García, TA Centeno, E Urones-Garrote, D Ávila-Brandé, and LC Otero-Díaz. Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. *Applied Surface Science*, 265:731–737, 2013. doi:10.1016/J.APSUSC.2012.11.092.
- [10] Chengbin Jin, Ouwei Sheng, Wenkui Zhang, Jianmin Luo, Huadong Yuan, Tao Yang, Hui Huang, Yongping Gan, Yang Xia, Chu Liang, et al. Sustainable, inexpensive, naturally multi-functionalized biomass carbon for both li metal anode and sulfur cathode. *Energy Storage Materials*, 15:218–225, 2018.

- [11] Yunchao Li, Bo Xing, Yan Ding, Xinhong Han, and Shurong Wang. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 312:123614, 2020. doi:0.1016/J.BIORTECH.2020.123614.
- [12] Xiao-Qiang Lin, Qiu-Feng Lu, Qin Li, Mengchen Wu, and Rui Liu. Fabrication of low-cost and ecofriendly porous biocarbon using konjaku flour as the raw material for high-performance supercapacitor application. *ACS omega*, 3(10):13283–13289, 2018. doi:10.1021/acsomega.8b01718.
- [13] Ming Liu, Xianying Qin, Yan-Bing He, Baohua Li, and Feiyu Kang. Recent innovative configurations in high-energy lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(11):5222–5234, 2017. doi:10.1039/C7TA00290D.
- [14] Tao Liu, Shimei Sun, Wei Song, Xiaolin Sun, Quanhai Niu, Hui Liu, Takeo Ohsaka, and Jianfei Wu. A lightweight and binder-free electrode enabled by lignin fibers@ carbon-nanotubes and graphene for ultrastable lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(46):23486–23494, 2018. doi:10.1039/C8TA08521H.
- [15] Doudou Ma, Shuheng Hu, Yunxia Li, and Zimu Xu. Adsorption of uranium on phosphoric acid-activated peanut shells. *Separation Science and Technology*, 55(9):1623–1635, 2020. doi:10.1080/01496395.2019.1606016.
- [16] Lin Ma, Kenville E Hendrickson, Shuya Wei, and Lynden A Archer. Nanomaterials: Science and applications in the lithium–sulfur battery. *Nano Today*, 10(3):315–338, 2015. doi:10.1016/J.NANTOD.2015.04.011.
- [17] Shuzhang Niu, Guangmin Zhou, Wei Lv, Huifa Shi, Chong Luo, Yanbing He, Baohua Li, Quan-Hong Yang, and Feiyu Kang. Sulfur confined in nitrogen-doped microporous carbon used in a carbonate-based electrolyte for long-life, safe lithium-sulfur batteries. *Carbon*, 109:1–6, 2016. doi:10.1016/J.CARBON.2016.07.062.
- [18] M Olivares-Marín, C Fernández-González, A Macías-García, and V Gómez-Serrano. Thermal behaviour of lignocellulosic material in the presence of phosphoric acid. influence of the acid content in the initial solution. *Carbon*, 11(44):2347–2350, 2006. doi:10.1016/J.CARBON.2006.04.004.
- [19] Elena Pérez-Mayoral, Inês Matos, Maria Bernardo, and Isabel M Fonseca. New and advanced porous carbon materials in fine chemical synthesis. emerging precursors of porous carbons. *Catalysts*, 9(2):133, 2019. doi:10.3390/catal9020133.
- [20] Christina Schneidermann, Christian Kensy, Pascal Otto, Steffen Oswald, Lars Giebeler, Desirée Leistenschneider, Sven Grätz, Susanne Dörfler, Stefan Kaskel, and Lars Borchardt. Nitrogen-doped biomass-derived carbon formed by mechanochemical synthesis for lithium–sulfur batteries. *ChemSusChem*, 12(1):310–319, 2019. doi:https://doi.org/10.1002/cssc.201801997.

- [21] Fei Sun, Lijie Wang, Yiting Peng, Jihui Gao, Xinxin Pi, Zhibin Qu, Guangbo Zhao, and Yukun Qin. Converting biomass waste into microporous carbon with simultaneously high surface area and carbon purity as advanced electrochemical energy storage materials. *Applied Surface Science*, 436:486–494, 2018. doi:10.1016/J.APSUSC.2017.12.067.
- [22] Stanislav V Vassilev, David Baxter, Lars K Andersen, and Christina G Vassileva. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5):913–933, 2010. doi:10.1016/J.FUEL.2009.10.022.
- [23] Huali Wu, Yunlong Deng, Jirong Mou, Qiaoji Zheng, Fengyu Xie, Enyan Long, Chenggang Xu, and Dunmin Lin. Activator-induced tuning of micromorphology and electrochemical properties in biomass carbonaceous materials derived from mushroom for lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 242:146–158, 2017. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.026.
- [24] Xiaoyu Wu, Junhua Jiang, Chongmin Wang, Jian Liu, Yunqiao Pu, Arthur Ragauskas, Songmei Li, and Bin Yang. Lignin-derived electrochemical energy materials and systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 14(3):650–672, 2020. doi:https://doi.org/10.1002/bbb.2083.
- [25] Rui Xu, Ilias Belharouak, Xiaofeng Zhang, Rita Chamoun, Cun Yu, Yang Ren, Anmin Nie, Reza Shahbazian-Yassar, Jun Lu, James CM Li, et al. Insight into sulfur reactions in li-s batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(24):21938–21945, 2014. doi:10.1021/am504763p.
- [26] Huadong Yuan, Tiefeng Liu, Yujing Liu, Jianwei Nai, Yao Wang, Wenkui Zhang, and Xinyong Tao. A review of biomass materials for advanced lithium-sulfur batteries. *Chemical science*, 10(32):7484–7495, 2019. doi:10.1039/c9sc02743b.
- [27] Jingjing Zhou, Yongsheng Guo, Chengdu Liang, Jun Yang, Jiulin Wang, and Yanna Nuli. Confining small sulfur molecules in peanut shell-derived microporous graphitic carbon for advanced lithium sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 273:127–135, 2018. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2018.04.021.
- [28] Lei Zhu, Yourong Wang, Kai Xie, Guangsen Song, and Siqing Cheng. Hierarchically porous carbon derived from peanut shells for high-performance lithium-sulfur batteries. *Chemistry Letters*, 47(2):236–239, 2018. doi:10.1246/cl.171017.
- [29] Ye Zhu, Guiyin Xu, Xiaoli Zhang, Shijian Wang, Cong Li, and Guoxiu Wang. Hierarchical porous carbon derived from soybean hulls as a cathode matrix for lithium-sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 695:2246–2252, 2017. doi:10.1016/J.JALLCOM.2016.11.075.
- [30] Yuting Zhu, Zhijing Li, and Jinzhu Chen. Applications of lignin-derived catalysts for green synthesis. *Green Energy and Environment*, 4(3):210–244, 2019. doi:10.1016/J.GEE.2019.01.003.

- [31] Songlin Zuo, Jianxiao Yang, Junli Liu, and Xuan Cai. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. *Fuel Processing Technology*, 90(7-8):994–1001, 2009. doi:10.1016/J.FUPROC.2009.04.003.

## Interfaces modificadas con carbonos oxidados

### 4.1. Introducción

Como vimos anteriormente en la sección 1.3.2 el efecto *shuttle* de las especies de polisulfuro disueltas no sólo es causante de la baja eficiencia coulombica que presentan las baterías de litio-azufre, sino que también provoca la pérdida del material activo, que es uno de los principales causantes de la rápida pérdida de capacidad de las baterías de litio-azufre. La definición del fenómeno *shuttle* de polisulfuros es, en síntesis, el efecto que produce el hecho de que aniones de polisulfuro de cadena larga pueden migrar libremente entre el cátodo y el ánodo en el proceso de carga-descarga galvanostática de la batería [6]. El fenómeno resulta perjudicial para las baterías de litio-azufre porque el producto intermedio formado en la reacción redox está formado por especies de polisulfuros ( $Li_2S_x$  ( $6 \leq x \leq 8$ )) fácilmente solubles en la mayor parte de los electrolitos líquidos utilizados. Durante la carga y descarga de la batería estos iones polisulfuro solubles con alto estado de valencia migran hacia el extremo del ánodo de la batería y reaccionan con el metal de litio. Esta migración reduce en gran medida la cantidad de material activo, lo que hace que disminuya la eficiencia coulombica entre otros perjuicios. El separador es una membrana polimérica funcional microporosa y una parte importante de la batería, ya que separa eléctricamente los electrodos positivo y negativo afectando al rendimiento electroquímico y la seguridad de las celdas. Deben tener una excelente resistencia, flexibilidad, conductividad iónica, porosidad y humectabilidad para un buen funcionamiento [1]. Los separadores tienen principalmente dos funciones: a) separa los extremos positivo y negativo, evitando la posibilidad de que se produzca un cortocircuito. b) Al mismo tiempo, la microporosidad de la membrana permite la circulación de iones Litio de un lado al otro de los electrodos. Los separadores tradicionales están compuestos principalmente de poliolefina, una membrana microporosa de polipropileno, una membrana microporosa de polietileno y su membrana compuesta multicapa. Además de algunas ventajas de los separadores de las baterías de litio-azufre, como el bajo costo, la adecuada resistencia mecánica, la estabilidad química, la estabilidad electroquímica y la porosidad controlada, existen también algunas desventajas. Lo que se busca en particularmente en el caso específico de las baterías de Li-S, es que los separadores puedan presentar la capacidad de inhibir la migración del polisulfuro absorbiéndolos en su superficie [22]. Es por ello que se utilizan comúnmente separadores modificados con diferentes materiales. La funcionalización de un separador

es esencial debido a la característica no polar de los separadores convencionales, compuestos por polipropileno (PP)/polietileno, donde difícilmente puede mitigar la difusión de los LiPS polares [22]. Las especies de polisulfuro se adsorben primero en la superficie del material que las retiene (carbonoso, mediante interacciones físico-químicas y luego se reducen y se fijan en la superficie. Por lo tanto, un separador que tenga un funcionamiento eficiente debe construirse con efectos de adsorción físicos, químicos y catalíticos. El efecto de adsorción física depende principalmente de la fuerza de Van der Waals entre el material del separador y las moléculas de polisulfuro. El efecto de adsorción químico depende de la fuerza de enlace químico, fuerza creada por la transferencia de electrones e intercambio o coexistencia entre las moléculas de polisulfuro y los átomos de la superficie de los materiales de adsorción. En comparación con la adsorción física, la adsorción química tiene una mayor fuerza y una mayor selectividad. En el tercer caso, el efecto de retención catalítica puede inmovilizar los polisulfuros en la superficie del material facilitando la reacción de reducción electroquímica del polisulfuro. Por lo tanto, la catalisis se produce después de la adsorción física/química y está positivamente correlacionada con la capacidad de adsorción[45].

Los separadores funcionalizados tienen una importancia significativa en la mejora de las condiciones de ciclado en las baterías de litio-azufre atrapando y bloqueando significativamente las especies de polisulfuros, reduciendo de esta manera las reacciones parásitas que ocurren en el ánodo de litio metálico. Los recientes progresos en el campo de los separadores tienen como objetivo conseguir una batería de litio-azufre de gran estabilidad y rendimiento [50]. Los separadores modificados, que poseen flexibilidad y una excelente resistencia mecánica se convierten en potenciales captadores de polisulfuro, útiles para interceptar el material activo que migra y una forma de retención de las especies durante los ciclos de la batería [49][18]. El carbono es uno de los materiales más utilizados en la modificación de los separadores debido a su versatilidad. Estos poseen gran absorción, una excelente conductividad y termoestabilidad, por lo que pueden utilizarse en el separador de la batería de litio-azufre. Estos materiales de carbono incluyen principalmente polvo de carbono conductor (Super P [47]; Ketjen Black [48][37][55]; Acetylene Black [52][51][28]; etc.), nanohilos de carbono [56][20], grafeno funcionalizado [3][38], nanotubos de carbono [40][25][27], esferas de carbono [9][14] y sus híbridos [43][53]. Además, los carbones porosos (carbono mesoporoso, microporoso o jerárquicamente poroso) son también utilizados para modificar separadores. El método de preparación del polvo de carbono conductor por recubrimiento es sencillo y el costo es barato, estas características hacen que tenga un amplio interés y atraiga la atención de un gran número de investigadores. La funcionalización de los materiales de carbono puede mejorar el efecto de captura a través de interacciones químicas con las especies de polisulfuro proporcionando además un transporte conveniente del ion de litio [26][29]. Hoy en día las formas de aplicar el material, que modifica al separador, sobre el separador suelen ser a través de la tecnología de recubrimiento mediante: pintura utilizando la técnica de Blade [30], procesos de filtración al vacío [8], pulverización de magnetron [31], serigrafía [35][44] o las combinaciones entre estas técnicas para formar un recubrimiento de capa fina sobre el separador comercial.

En el presente trabajo realizamos la modificación de separadores comerciales de rutina (Celgard 2325) y cátodos con carbono comercial Super P (Timcal)(ver sección 1.3.2.1), y este mismo carbono funcionalizado con tratamiento básico utilizando

$NH_4OH$  por un lado y con tratamiento ácido con  $HNO_3$  por otro. Se realizó un análisis sistemático de la modificación de las distintas superficies: separador y del cátodo de la batería, además de introducir el material modificado dentro de la pintura del cátodo. Se consideró también el efecto de la utilización de un separador extra (doble Celgard) para evitar el contacto de la pintura del cátodo con la modificación del separador y estudiar comparativamente cómo las diferentes modificaciones, afectaba al rendimiento de la celda de litio-azufre.

## 4.2. Sección Experimental

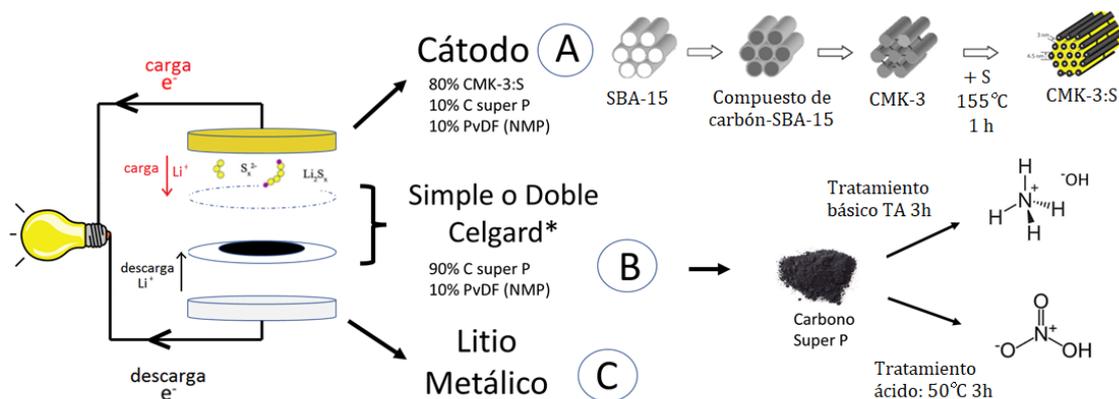
### 4.2.1. Preparación del separador con Carbono Super P funcionalizado

Para la preparación de los dos tipos de separadores y cátodos modificados comenzamos funcionalizando el carbono comercial. Para el caso del tratamiento ácido se pone en agitación 0,05 g de polvo de carbono conductor (Super P Timcal) en 10 mL de ácido nítrico ( $HNO_3$ , Sigma-Aldrich 1M, CAS N° 7697-37-2) durante 3hs a una temperatura de 50 °C. Este carbono modificado se llamará a partir de ahora C Super P H. Para el tratamiento básico se coloca 0,05 g del polvo de carbono conductor en 10 mL de Hidróxido de Amonio ( $NH_4OH$ , Cicarelli 1M, CAS N° 1336-21-6) en un agitador magnético durante 3 hs a temperatura ambiente. Este carbono modificado se llamará a partir de ahora C Super P OH. Ambas soluciones se filtran con agua Mili Q hasta llegar a un pH 6-7 y el material se coloca 24 hs en horno a 80 °C para garantizar un secado correcto. Para realizar la pintura del separador se mezclan 90 % del carbono modificado y 10 % de fluoruro de polivinilideno como aglutinante (PVdF,  $(C_2H_2F_2)_x^-$  Sigma-Aldrich, CAS N° 24937-79-9) en una solución de 1-metil-2-pirrolidona (NMP,  $C_5H_9NO$ , Sigma-Aldrich, CAS N° 872-50-4) durante 10 minutos a 800 rpm en el molino de bolas. Esta pintura se aplica sobre un lado del separador de rutina (Celgard 2325) utilizando la técnica Dr. Blade y se la deja secar durante 30 minutos en un horno a 80 °C. Se conserva durante una noche en atmósfera controlada de Ar y se cortan discos de 16mm de diámetro para utilizarlos como separadores.

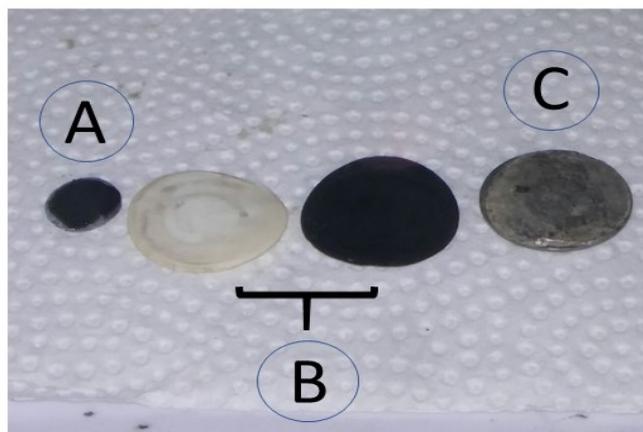
### 4.2.2. Preparación del cátodo modificado con Carbono Super P y sus modificaciones

El cátodo de la batería está basado en una mezcla de carbono mesoporoso CMK3 preparado a partir de la técnica publicada por Jaroniec et al.[13] impregnado con azufre, como se detalla en la sección 2.2.1, donde la relación C:S es de 30:70. Para la modificación directa sobre el cátodo se mezcla 90 % del material carbonoso Super P o sus modificaciones C Super P OH y C Super P H y 10 % de fluoruro de polivinilideno (PVdF,  $(C_2H_2F_2)_x^-$ , Sigma-Aldrich, CAS N° 24937-79-9) en N-metil-2-pirrolidona (NMP,  $C_5H_9NO$ , Sigma-Aldrich, CAS N° 872-50-4) durante 10 minutos a 600 rpm en el molino de bolas. La modificación se realiza utilizando la técnica Dr. Blade, con cuchilla de 50  $\mu m$  y se la deja secar durante 1 h en un horno a 80 °C. Al momento de armar la celda completa, para las configuraciones de separador modificado con doble o simple separador cuya preparación se detalló en la sección 4.2.1, la cara

modificada del separador se ubica frente al cátodo. En el caso de las celdas con cátodo modificado, no presentan ningún detalle extra particular. El ensamblado total para ambos tipos de celdas se detalla en la sección 2.2.2. Una ilustración esquemática de las partes se puede observar en la Figura 4.1, y una fotografía de una celda desarmada para la configuración de doble separador en la Figura 4.2.



**Figura 4.1:** Ilustración esquemática de las partes de la celda utilizada donde se detallan por separado A) cátodo, B) separador y C) ánodo de litio metálico. \*Celgard<sup>®</sup> Inc. 2325



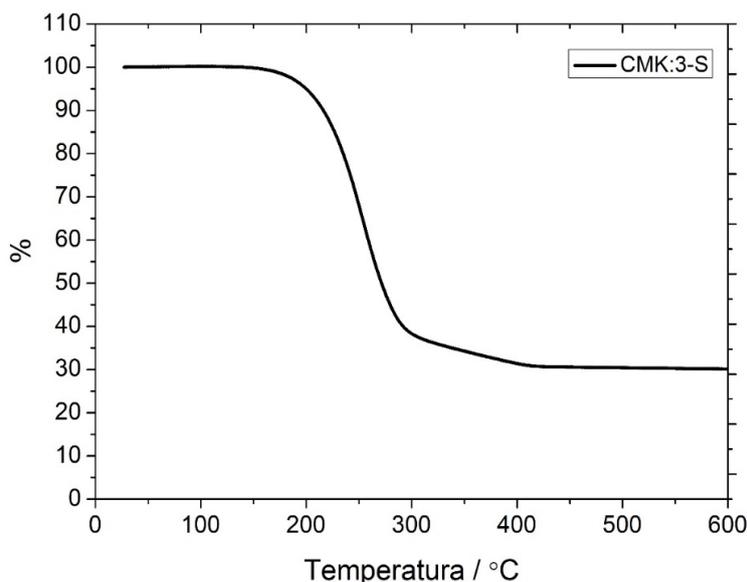
**Figura 4.2:** Fotografía de una celda desarmada de configuración separador doble, donde A) es el cátodo, B) es el separador con lado izquierdo sin modificar y lado derecho modificado y C) el ánodo de Litio metálico. El separador modificado se ubica con la cara modificada hacia el cátodo con el objetivo de frenar la migración de polisulfuros hacia el lado del ánodo de litio metálico.

### 4.3. Caracterizaciones Físicoquímicas

La síntesis de los materiales y su funcionalización, así como el ensamblado de la celda se detallan en la sección 4.2 y 2.2.2. A continuación, se presentan algunas caracterizaciones físicoquímicas que se realizaron a los polvos, pinturas y separadores de C Super P y sus modificaciones.

### 4.3.1. Determinación de contenido de azufre mediante técnica TGA

Cómo se detalló en la sección 2.2.1, la impregnación con azufre S del carbono mesoporoso CMK3 se realiza mediante técnica de melting o fundido del S en atmosfera controlada de argón a 155 °C durante 1 h. Es necesaria una posterior caracterización del material carbonoso utilizando la técnica TGA (detallada en la sección 2.1.5) para cuantificar el contenido de azufre luego de la impregnación. El contenido de azufre en CMK3 determinado por TGA fue de 69,4 %, como se puede observar en la Figura 4.3.

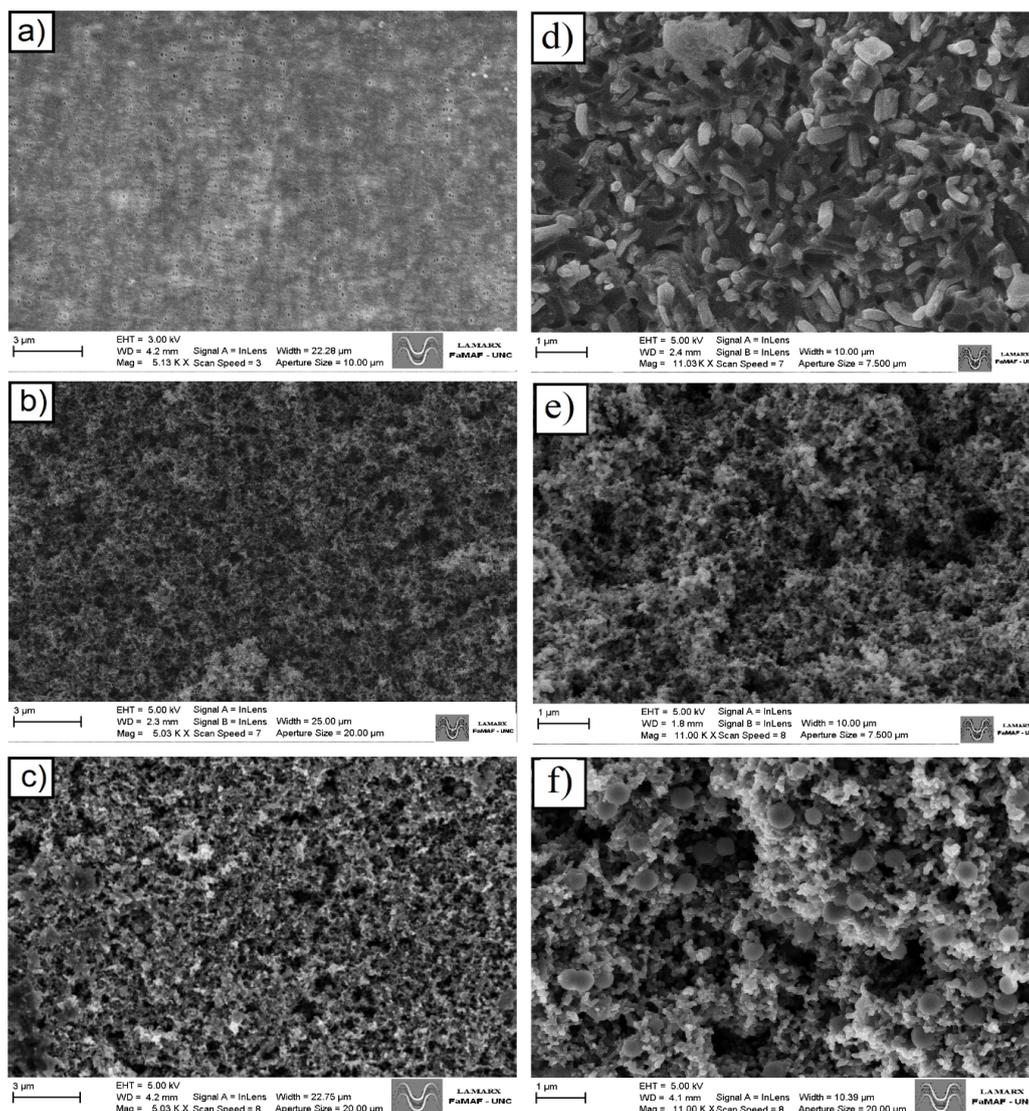


**Figura 4.3:** Gráfico obtenido mediante técnica TGA para conocer el contenido de azufre en el material CMK3 utilizado como cátodo

### 4.3.2. Caracterización de materiales mediante MEB

Los materiales carbonosos utilizados, tanto para la elaboración del cátodo de CMK3:S como para el Carbono Super P modificado con tratamiento ácido y básico, fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, ver sección 2.1.1) con el objetivo de observar la morfología que presentan. En general, no se vieron grandes diferencias morfológicas superficiales entre los cátodos e igualmente entre los separadores modificados, puesto que todos fueron modificados con el mismo tipo de carbono amorfo (C Super P). Por esta razón, en esta sección se presentan las micrografías para las modificaciones con C super P (Figura 4.4 b)) puesto que las modificaciones con C super P H y C Super P OH presentan morfologías estructurales idénticas. En la Figura 4.4 a) se observa la imagen superficial del separador sin modificación en la cual se pueden observar los poros que presenta la membrana utilizada (Celgard<sup>®</sup> Inc. 2325). Luego que la superficie del separador es modificada por el recubrimiento de C Super P (Figura 4.4 b)), se observa una morfología porosa de carbono que no presenta cambios morfológicos luego de 15 ciclos de carga/descarga galvanostática (Figura 4.4 c)). Además, se obtuvieron micrografías del cátodo de CMK3:S sin modificar y modificado superficialmente con C Super P, en

la Figura 4.4 d) se distingue la estructura mesoporosa del CMK3 infiltrada con S. A este cátodo se le realiza la modificación con C Super P, en la Figura 4.4 e) en la que se puede observar que la estructura del carbono amorfo C Super P, que recubre el cátodo, es similar a lo observado para el separador en la Figura 4.4 b). Luego de 15 ciclos de carga/descarga se realizan nuevamente las micrografías (Figura 4.4 f)) donde se puede observar los depósitos de  $Li_2S$  que se generan durante en ciclado en forma de esferas sobre la estructura del C Super P del cátodo. La ubicación de estas esferas es inhomogénea y sus estructuras no parecen tener bordes regulares.

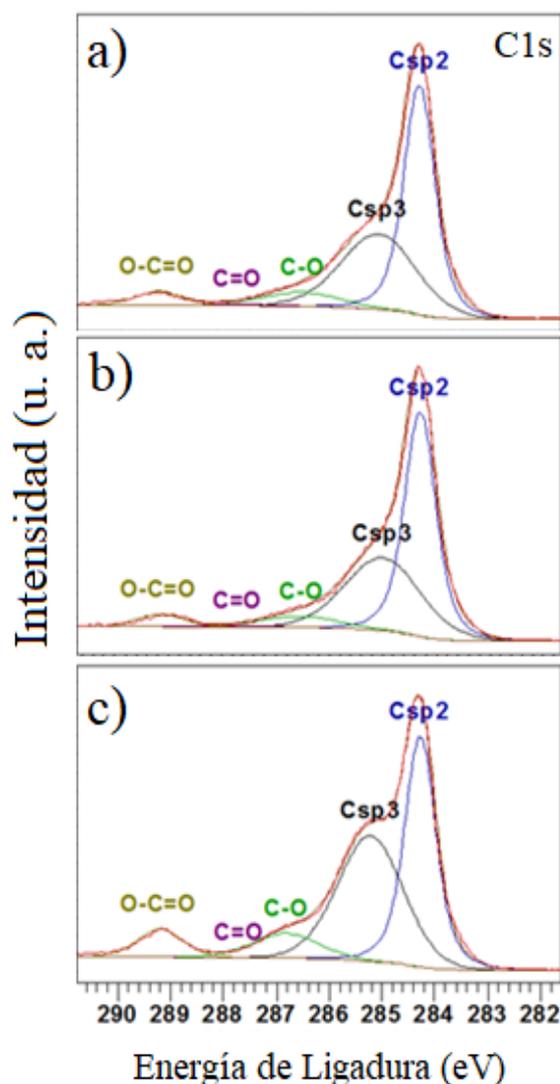


**Figura 4.4:** Micrografías de separador (Celgard<sup>®</sup> Inc. 2325) a) sin modificar, b) modificado con C Super P y c) modificado con C Super P luego de 15 ciclos. Micrografías de cátodo de CMK3:S d) sin modificar, e) modificado con C Super P y f) modificado con C Super P luego de 15 ciclos.

### 4.3.3. Caracterización por XPS

Con el objetivo de caracterizar de forma elemental la funcionalización realizada en los carbonos Super P luego de los tratamientos básico y ácido (ver sección 2.2.1),

se midieron los espectros XPS del C1s (294,5 eV – 275 eV) y N1s (402,5 eV – 392 eV) en las muestras en polvo de C super P, C Super P OH y H. Sobre los mismos se realizaron deconvoluciones a fin de identificar y cuantificar las especies esperadas. La Figura 4.5 muestra los espectros correspondientes al orbital C1s para todas las muestras. En la Figura 4.5 a) se observa el espectro correspondiente al carbono comercial Super P (Timcal®), Figura 4.5 b) al C Super P tratado con ácido  $HNO_3$  (C super P H) y Figura 4.5 c) corresponde al sometido a tratamiento básico (C super P OH).



**Figura 4.5:** Deconvolución del pico C1s para las muestras a) C super P, b) C super P H y c) C super P OH.

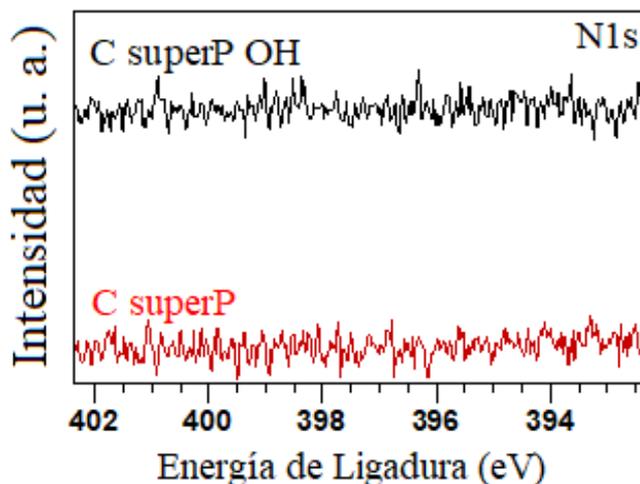
En la Tabla 4.1 se muestran los porcentajes de las especies  $Csp^3$ , C-O y C carboxílico calculados a partir de las áreas de los picos respectivos en relación al área total.

A partir de la tabla se concluye que la muestra sometida a tratamiento ácido no muestra diferencias significativas respecto al C super P comercial, mientras que la sometida a tratamiento básico muestra un mayor porcentaje de las tres especies oxidadas ( $Csp^3$ , C-O y C carboxílico). Respecto al Nitrógeno, para analizar la posible

Muestra	C $sp^3$ %	C-O %	O = C - O <sup>-</sup> %
C super P	36,8	6,9	4,0
C super P H	37,0	5,7	3,8
C super P OH	43,3	8,4	6,5

**Tabla 4.1:** Porcentajes de especies oxidadas de C en las tres muestras.

presencia de grupos amino en el caso de tratamiento básico, se midió el espectro N1s y se lo comparó con el correspondiente a la muestra comercial (Figura 4.6). En ninguno de los dos casos se detectó la presencia de grupos nitrogenados.

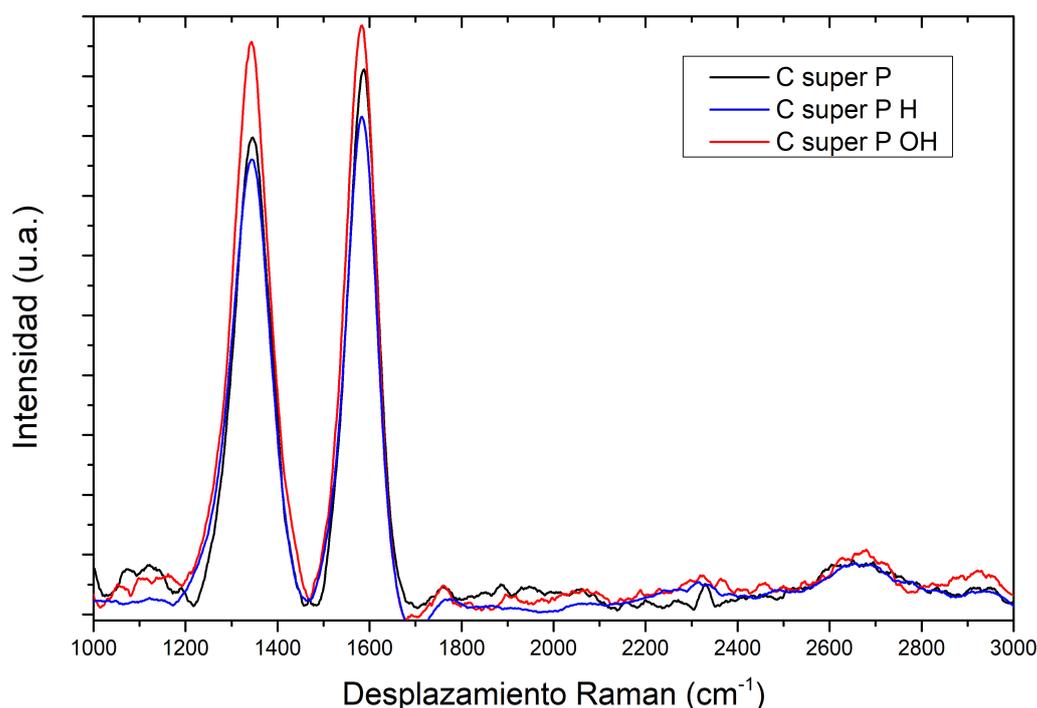


**Figura 4.6:** Espectro N1s de la muestra de carbono comercial Super P (*Timcal*<sup>®</sup>) (rojo) y la sometida a tratamiento básico con hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) Super P OH (negro).

#### 4.3.4. Caracterización de materiales mediante espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es un método efectivo para caracterizar de forma detallada la estructura de enlace en nanomateriales de carbono. Este método es el más utilizado para distinguir el tipo de enlace, el tamaño de los dominios y la tensión interna de los materiales amorfos y nanocristalinos. El pico de  $1359\text{ cm}^{-1}$  (D) se asocia a la dispersión de defectos o trastornos locales presentes en el carbono, mientras que el pico de  $1575\text{ cm}^{-1}$  (G) se originan en el estiramiento tangencial en el plano de los enlaces C-C en la estructura gráfitica. Es decir, que aún presentan enlaces del tipo  $sp^2$ . Las posiciones de los picos y la relación de las intensidades de los mismos varían de un material de carbono a otro o según las modificaciones que presenten. La relación de intensidad entre los picos de las bandas D y G es una medida de los defectos presentes en la estructura de los nanomateriales de carbono gráfitico y sus derivados [33]. La banda G es común a todas las formas de carbono  $sp^2$ , y surge del ensanchamiento del enlace C-C [23]. Esta banda se forma a partir de la dispersión Raman de primer orden [7]. La relación entre las intensidades de los picos D/G está vinculada con la relación entre carbono  $sp^3/sp^2$ . Si el pico D es

mayor, significa que hay más enlaces  $sp^3$  y más transición de material  $sp^2$  a  $sp^3$ , y habrá una relación  $D/G$  máxima. Si la relación  $I_D/I_G$  es mayor que la del material prístino, significa que hay defectos en el material de carbono [16]. En la Figura 4.7 observamos el desplazamiento Raman para el carbono amorfo comercial (C super P) y sus modificaciones con tratamiento ácido (H) y básico (OH). En el espectro se observa la presencia de picos característicos para el carbono  $sp^2$ : a  $1345\text{ cm}^{-1}$  la banda D y entre  $1500 - 1600\text{ cm}^{-1}$  la banda G. Además, el material presenta formaciones gráficas de carbono 2D entre  $2600 - 2800\text{ cm}^{-1}$  [46][10]. En la tabla 4.2 se puede observar que para el tratamiento básico (C super P OH) la intensidad del pico característico para el carbono  $sp^2$  (banda D y G) aumenta en intensidad comparado con los espectros de carbono comercial (C super P) y del tratado ácido (C super P H). El aumento de  $I_D/I_G$  de  $\sim 0,8$  (C Super P) a  $\sim 1$  (C Super P OH) confirma el hecho de que se han incorporado grupos funcionales haciendo que el carbono pase de  $sp^2$  a  $C\ sp^3$ , es decir un mayor contenido de grupos oxigenados a los planos gráficas luego de la funcionalización del material. Estos resultados tienen correlación con lo observado mediante la técnica XPS (ver tabla 4.1) donde se registra un mayor porcentaje de  $C\ sp^3$  en el C sometido a tratamiento básico [33].



**Figura 4.7:** Gráficos de desplazamiento Raman utilizando láser verde de las muestras: carbono amorfo comercial (C super P) (línea negra) y sus modificaciones con tratamiento ácido (H) (línea azul) y básico (OH) (Línea roja).

Muestra	$I_D$	$I_G$	$I_D/I_G$
C super P	162	191	0,8
C super P H	164	176	0,9
C super P OH	198	202	1

**Tabla 4.2:** Relación de intensidades entre la banda D y la banda G del espectro Raman de las diferentes muestras de C super P funcionalizado.

## 4.4. Caracterización Electroquímica

### 4.4.1. Estudios de carga/descarga galvanostática, eficiencia coulombica y ciclabilidad.

#### 4.4.1.1. Separadores modificados con C Super P funcionalizado

Para estudiar el comportamiento electroquímico que presenta el efecto de la modificación del Carbono Super P en las interfaces del separador y en el cátodo, se realizaron estudios de carga/descarga galvanostática (ver sección 2.3.1). Los ciclos de carga/descarga se realizaron a una densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  ( $\text{C}/10$ ) en el rango de potencial de 1,3 a 3 V durante 50 ciclos. Lo que nos interesa estudiar con estas medidas es la capacidad de carga que puede almacenar la celda en función de los ciclos y la forma que presentan los perfiles de carga/descarga para ciclos iniciales (ciclos 1 y 5) e intermedios (ciclo 30). Teniendo en cuenta esto, podemos hacer algunas observaciones. En la Figura 4.8 observamos valores estadísticos para la capacidad específica y eficiencia coulombica de la celda para los separadores modificados comparando separador simple con separador doble y los perfiles de carga/descarga que presentaban para ciclos iniciales e intermedios (ver Figura 4.1 del ensamblado de la celda). En general se observa una mejora en la capacidad para las celdas con separador simple en comparación con separador doble (Figuras 4.8 b) y h)), salvo en el caso del separador modificado con C Super P donde la configuración con separador doble presenta una leve mejora de la capacidad en comparación con la configuración de separador simple (Figura 4.8 d)). Mientras que para la modificación con C Super P H, a partir del ciclo 10 en adelante, observamos una capacidad específica idéntica para la configuración de simple y doble separador (Figura 4.8 f)).

Si ahora prestamos atención a los perfiles de carga/descarga (Figura 4.8 a), c), e) y g)), lo que se observa en común en todas las configuraciones son tres mesetas de descarga (al menos en el ciclo 1) y una de carga. La primera meseta (plateau) de potencial tiene lugar de 2,35 V a 2,30 V dependiendo del tipo de modificación realizada y corresponde a la reducción del azufre  $S_8$  a polisulfuros solubles de cadena larga  $Li_2S_x$  ( $4 \leq x \leq 8$ ), una segunda meseta alrededor de 2,1 V vs.  $Li - Li_+$  que corresponde a la posterior litiación de polisulfuros de cadena larga a polisulfuros de cadena corta y finalmente a la formación de los sulfuros de litio insolubles  $Li_2S_2$  y  $Li_2S$ ; la tercer meseta de potencial tiene lugar entre 1,8 V a 1,6 V y está relacionada con la reducción del nitrato de litio ( $LiNO_3$ ) utilizado como aditivo en el electrolito [34][54][39].

Para el separador modificado con C super P (ver Figura 4.8 c), al utilizar el separador doble los perfiles de descarga muestran 3 mesetas de reducción de polisulfuros a potenciales constantes de: 2,4 V, 2,1 V y 2,0 V para el ciclo 5. Luego de 25

ciclos, estas tres mesetas desaparecen y únicamente se puede observar una meseta de potencial de reducción a 1,5 V. En el caso de la configuración separador simple, el comportamiento en los primeros ciclos (ciclo 1 y 5) es similar a la configuración separador doble pero luego de 25 ciclos se mantienen las mesetas de potencial constante a 2,1 V y 2,0 V. Si observamos los perfiles de carga para la configuración de separador simple, se observa meseta de oxidación a 2,3 V para el ciclo 1 que luego aumenta a 2,4 V para el ciclo 5, desapareciendo casi completamente en aproximadamente 2,5 V para el ciclo 30. Al comenzar el proceso de oxidación (cargado) se puede observar una barrera de potencial alta que está relacionada con la oxidación de las especies  $Li_2S_2/Li_2S$ . Esto también se observa para el separador doble en los ciclos 1, 5 y 30 que luego son seguidos de pequeños plateaus (mesetas) de oxidación de las especies de polisulfuros formadas durante la descarga. El análisis realizado para la modificación con C super P se puede extrapolar al resto de las modificaciones, puesto que presentan comportamientos similares. En general, si comparamos los perfiles de las curvas de carga/descarga del separador modificado con C super P respecto con los observados para los separadores modificados con C super P H y OH, Figura 4.8 e) y g) respectivamente, los plateaus (mesetas) de potencial constante durante la descarga en aproximadamente 2,4 V y 2,1 V se encuentran mucho más marcados para las celdas con configuración de separador doble. Mientras que, para las celdas con separador simple, el comportamiento podría considerarse como capacitivo, puesto que las mesetas a potencial constante, relacionadas con la reducción de polisulfuros durante la descarga van desapareciendo a medida que transcurren los ciclos. Esto puede deberse al contacto que tiene la modificación del separador simple con el cátodo de la celda, que no sucede para la configuración de separador doble.

Otra observación interesante que se puede realizar en los perfiles de carga/descarga, es la diferencia de potencial (o potencial de polarización) que existe entre los plateaus (mesetas) de potencial constante de carga y descarga. El aumento o disminución en esta diferencia de potencial nos informa acerca de cambios en los valores del voltaje en los cuales están ocurriendo las reacciones de reducción y oxidación electroquímicas. Esto puede deberse a que el sistema necesita más energía (aumento de diferencia de potencial) o menos energía (disminución de diferencia de potencial) para realizar la reducción/oxidación de las respectivas especies de polisulfuros. Para realizar este análisis nos centramos en la variación de la diferencia de potencial medida entre los plateau/meseta de potencial en las curvas carga/descarga galvanoestática para las configuraciones de separador sin modificar, simple ( $\Delta E_S$ ) y doble ( $\Delta E_D$ ) (ver flechas azules en la Figura 4.8). Para realizar la diferencia de potencial se utilizan las curvas de carga (aprox. 2,3 V) y descarga (2do plateau, aprox. 2,2 V – 2,1 V) para los primeros ciclos, en particular analizamos para el ciclo 1. La diferencia  $\Delta E_D - \Delta E_S$  informa acerca de cambios en los valores del voltaje en los cuales están ocurriendo las reacciones de reducción y oxidación electroquímicas y si la configuración con separador doble necesita más energía (aumento de diferencia de potencial, valores positivos) o menos energía (disminución de diferencia de potencial, valores negativos) para realizar la reducción/oxidación de las respectivas especies de polisulfuros.

En la Tabla 4.3 se pueden observar los valores medidos para cada tipo de separador. Para el separador sin modificar se observa una diferencia de potencial de  $\Delta E_S = 0,2V$  y  $\Delta E_D = 0,25V$ , es decir un aumento de  $0,05V$  en el potencial para el

cual se realizan las reducciones y oxidaciones de los polisulfuros al agregar el separador modificado en configuración doble al sistema. Para el separador modificado con C super P se observa una diferencia de potencial de  $\Delta E_S = 0,25V$  y  $\Delta E_D = 0,15V$ , una disminución de  $-0,1V$  en el potencial para el cual se realizan las reducciones y oxidaciones de los polisulfuros. Por último para los separadores modificados con C super P H y OH, las diferencias de potencial entre separador simple y doble son de  $(\Delta E_S = 0,2V)$ ,  $(\Delta E_D = 0,25V)$  y  $(\Delta E_S = 0,15V)$ ,  $(\Delta E_D = 0,20V)$ , es decir para ambos un aumento de  $0,05V$  en el potencial para el cual se realizan las reducciones y oxidaciones de los polisulfuros.

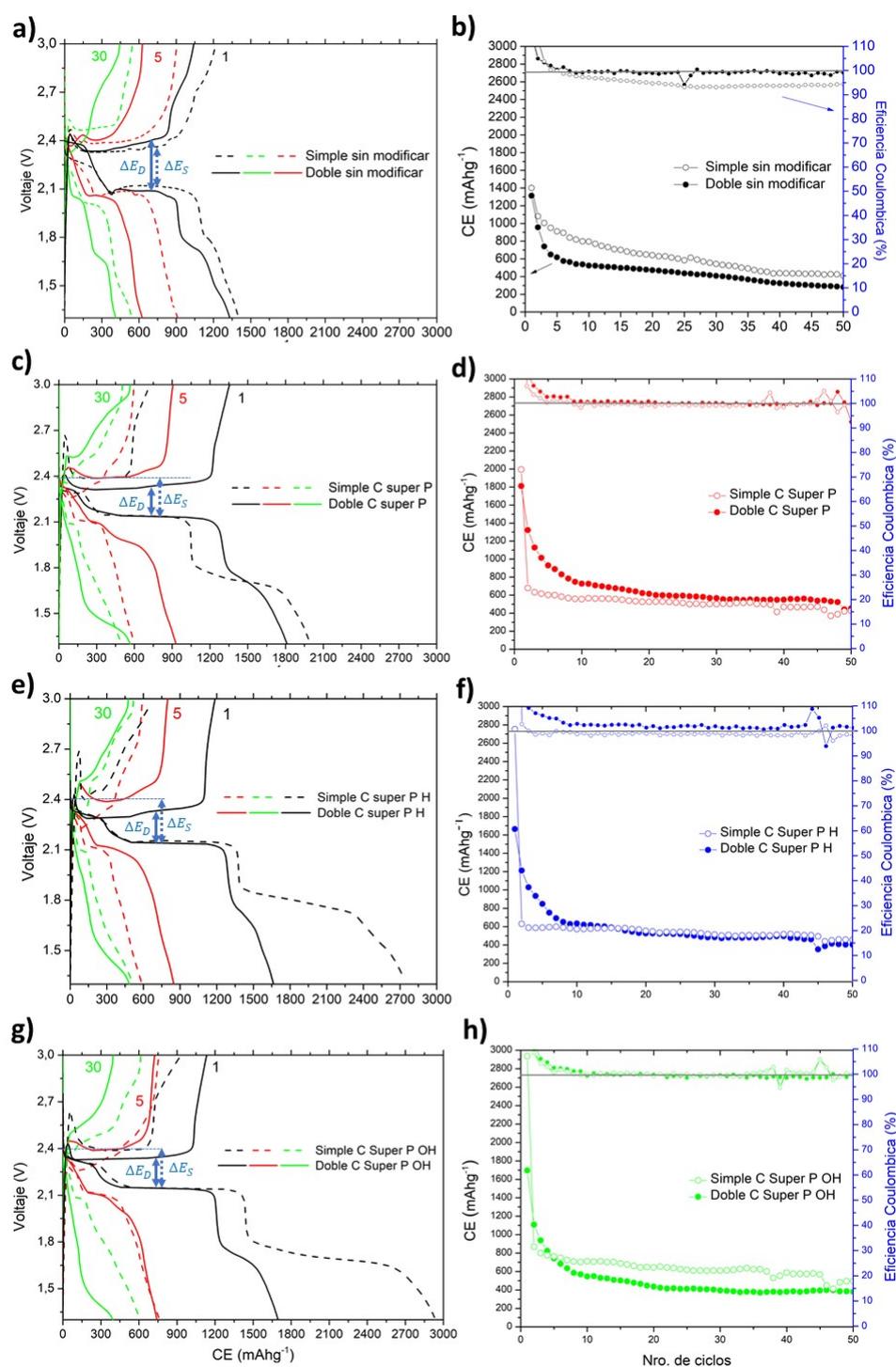
Separador	$\Delta E_S[V]$	$\Delta E_D[V]$	$\Delta E_D - \Delta E_S[V]$
Sin modificar	0,20	0,25	0,05
C super P	0,25	0,15	-0,10
C super P H	0,20	0,25	0,05
C super P OH	0,15	0,20	0,05

**Tabla 4.3:** Diferencias de potencial entre plateau/meseta de carga (2,3 V) y descarga (2do plateau, 2,2 – 2,1V) para configuraciones con separador simple ( $\Delta E_S$ ) y doble ( $\Delta E_D$ ).

Se realiza también un análisis de la ciclabilidad que presentan estas celdas, mediante la comparación entre configuración simple y doble correspondiente a cada modificación (ver Figura 4.8 b), d), f) y h)). La capacidad específica en función de los ciclos para las celdas que presentaban separadores sin modificar (Figura 4.8 b)) se mantienen aproximadamente entre  $600-800 mAhg^{-1}$  durante los 50 ciclos para la configuración simple y  $500 - 300 mAhg^{-1}$  para la configuración doble. Si observamos la eficiencia coulombica de estas celdas, a partir del ciclo 5 el separador doble presenta una eficiencia del 100 % mientras que la eficiencia del separador simple se sitúa en aproximadamente 95 %. Para las celdas que presentaban separadores modificados con C super P (Figura 4.8 d)), en los primeros ciclos el separador doble disminuye abruptamente su capacidad desde  $1800 mAhg^{-1}$  hasta  $700 mAhg^{-1}$ , mientras que el separador simple se mantiene constante en  $600 mAhg^{-1}$ . Se observa que a partir de los 20 ciclos la capacidad específica para ambas configuraciones se mantiene constante en  $600 mAhg^{-1}$ . La eficiencia coulombica de estas celdas se mantiene en 100 % desde el ciclo 10 en adelante, lo que indica un proceso de carga y descarga reversible (tanta carga como descarga).

Un comportamiento similar se observa para las celdas con separadores modificados con C super P H (Figura 4.8 f)), la eficiencia coulombica de estas celdas se mantiene en 100 % desde el ciclo 10 en adelante mientras que la capacidad específica para ambas configuraciones ronda los  $600 mAhg^{-1}$ , en los primeros ciclos el separador doble disminuye abruptamente su capacidad desde  $1700 mAhg^{-1}$  hasta llegar a  $600 mAhg^{-1}$  para el 8vo ciclo. La capacidad específica en función de los ciclos para las celdas que presentaban separadores modificados con C super P OH (Figura 4.8 b)) se mantienen durante 50 ciclos en aproximadamente  $800 - 600 mAhg^{-1}$  para la configuración simple; para la configuración doble la capacidad decae desde  $1700 mAhg^{-1}$  hasta  $400 mAhg^{-1}$  en el vigésimo ciclo y allí se mantiene constante hasta el final. La eficiencia coulombica para las celdas con modificación de C super P OH presentan una eficiencia coulombica que se mantiene en torno al 100 % desde el ciclo 10 en adelante. Esto nos informa que el proceso de carga/descarga es reversible y

no habría shuttle de polisulfuros.



**Figura 4.8:** Perfiles carga/descarga galvanostática en los ciclos 1, 5 y 30, capacidad específica y eficiencia coulombica en función de los ciclos para densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,3 a 3 V durante 50 ciclos para: a) - b) separador sin modificar; c) - d) separador modificado con C super P; e) - f) separador modificado con C super P H y g) - h) separador modificado con C super P OH.

Realizando una comparación entre las capacidades específicas y eficiencias en función de los ciclos de las distintas modificaciones, tanto para la configuración simple como para la configuración doble (Figura 4.9 a) y b) respectivamente), observamos

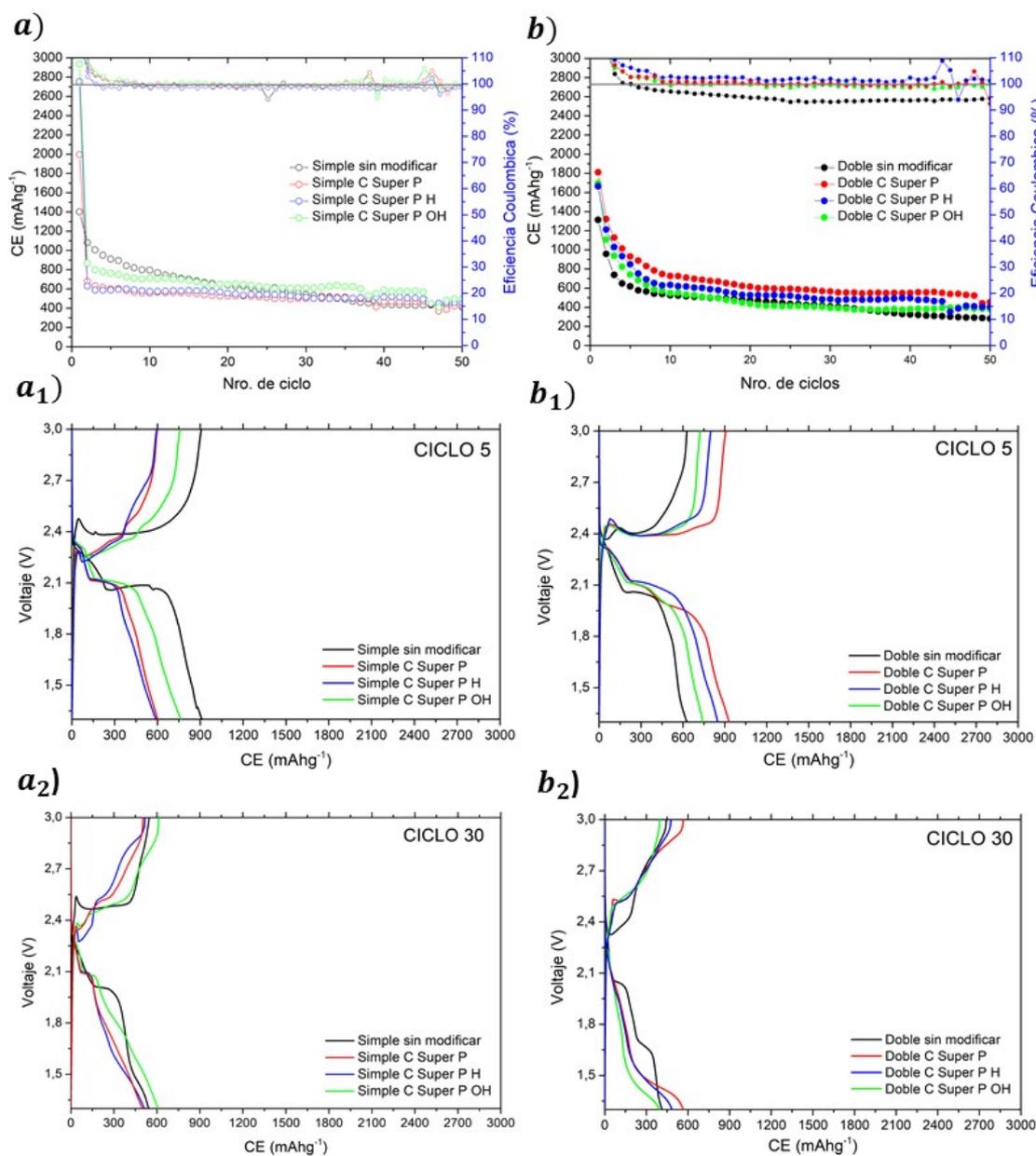
que la capacidad específica en función de los ciclos para las celdas que presentan la configuración simple se mantiene aproximadamente entre  $600 - 800 \text{ mAhg}^{-1}$  durante los 50 ciclos. En particular a partir del ciclo 10 en adelante el separador modificado con C super P OH presenta una capacidad un poco mayor que para las otras modificaciones y el separador sin modificar. En la Figura 4.9 b) la capacidad específica en función de los ciclos para las celdas que presentan la configuración doble se mantiene aproximadamente entre los  $500 - 700 \text{ mAhg}^{-10}$  durante los 50 ciclos. En particular, el separador doble modificado con C super P es el que presenta una capacidad un poco mayor que para las otras modificaciones y el separador doble sin modificar. Observando la eficiencia coulombica que presentan estas celdas, se puede decir que presentan un buen desempeño puesto que a lo largo de los 50 ciclos de carga/descarga la eficiencia coulombica ronda al 100 % salvo para el separador doble sin modificar que presenta una eficiencia del 95 %, lo cual indicaría que la modificación produce una mejora en la eficiencia coulombica de la celda disminuyendo el efecto “shuttle”.

Si ahora se realiza una comparación de los perfiles de carga/descarga que presentan las diferentes modificaciones y configuraciones de separador para el ciclo 5 y ciclo 30, Figura 4.9  $a_1$  y  $a_2$ , respectivamente, observamos que el comportamiento de los separadores simples modificados es muy similar. Por ejemplo, para la Figura 4.9  $a_1$ , se observan los mismos valores en la meseta de potencial de reducción para los separadores simples modificados (en 2,35 V y 2,1 V) en comparación al separador sin modificar. Este mismo comportamiento se observa para el ciclo 30 en la Figura 4.9  $a_2$ , donde el valor de potencial constante en la meseta presenta un valor menor (2,0 V) para el separador simple sin modificación. Si observamos las curvas de carga, tanto en la Figura 4.9  $a_1$  como en  $a_2$ , la diferencia de los separadores simples modificados con el separador sin modificar es la barrera de potencial relacionada con la oxidación de las especies  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  que aparece para el ciclo 5 y el 30. Esto podría deberse a una mayor acumulación/presencia de las especies insolubles  $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$  en el cátodo cuando la celda no presenta un separador modificado.

Analizando los perfiles de carga/descarga que presentan estas configuraciones para el ciclo 5 (Figura 4.9  $b_1$ ), se observan los mismos valores en la meseta de potencial de reducción para los separadores dobles modificados (en 2,35 V y 2,1 V) en comparación a los separadores sin modificar (Figura 4.9  $a_1$ ).

#### 4.4.1.2. Cátodos modificados con C Super P funcionalizado

Para estudiar el comportamiento electroquímico que presenta la modificación superficial e interior del cátodo de CMK3:S con Carbono Super P funcionalizado, se realizaron estudios de carga/descarga galvanostática (ver sección 2.3.1). Los ciclos de carga/descarga se realizaron a una densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  (C/10) en el rango de potencial de 1,3 a 3 V durante 50 ciclos. Lo que nos interesa estudiar con estas medidas es la capacidad de carga que puede almacenar la celda en función de los ciclos y la forma que presentan los perfiles de carga/descarga para ciclos iniciales (ciclos 1 y 5) e intermedios (ciclo 30). En la Figura 4.10 a) se presenta la capacidad específica y eficiencia coulombica en función de los ciclos para los cátodos de CMK3:S modificados superficialmente con el C Super P sin funcionalizar y funcionalizado. Como podemos observar, la capacidad específica que presentan los cátodos modificados es inferior a la que obtendríamos sin modificar el cátodo. Si comparamos entre sí las modificaciones, las que presentan una mayor



**Figura 4.9:** Gráfico comparativo de la capacidad específica, eficiencia coulombica en función de los ciclos y perfiles de carga/descarga de los ciclos 5 y 30 para densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,3 a 3 V durante 50 ciclos para: a),  $a_1$ ),  $a_2$ ) separadores simples y b),  $b_1$ ),  $b_2$ ) separadores dobles.

capacidad específica son las de C super P y C super P OH, entre  $300 - 500 \text{ mAhg}^{-1}$ . Para determinar si la capacidad se mantiene constante en cada ciclo o si hay una reducción de la misma, observamos la eficiencia coulombica que presentan estas celdas. Se puede decir que presentan un buen desempeño, puesto que a lo largo de los 50 ciclos de carga/descarga la eficiencia coulombica ronda al 100 %.

Si comparamos los ciclos 5 y 30 de estas celdas, Figura 4.10  $a_1$ ) y  $a_2$ ), podemos observar que las curvas de descarga presentan dos plateau (mesetas) de potencial en aproximadamente 2,4 V y 2,1 V tanto para el cátodo sin modificar como para el cátodo con modificaciones. Para las curvas de carga, vemos una diferencia relevante en la barrera de potencial de activación para la oxidación de las especies aislantes de

$Li_2S$  que presenta el cátodo sin modificar en comparación con los cátodos modificados (ver inset Figura 4.10  $a_1$ ) y  $a_2$ ). Del ciclo 5 (Figura 4.10  $a_1$ ) al ciclo 30 (Figura 4.10  $a_2$ ) la celda con cátodo CMK3:S sin modificar presenta incluso un aumento en la barrera de potencial de activación, no así las celdas con cátodos modificados. Este comportamiento podría sugerirnos que la modificación del cátodo favorece la oxidación de  $Li_2S$  a polisulfuros de cadena larga, tal como se analiza en la sección 1.3.2.

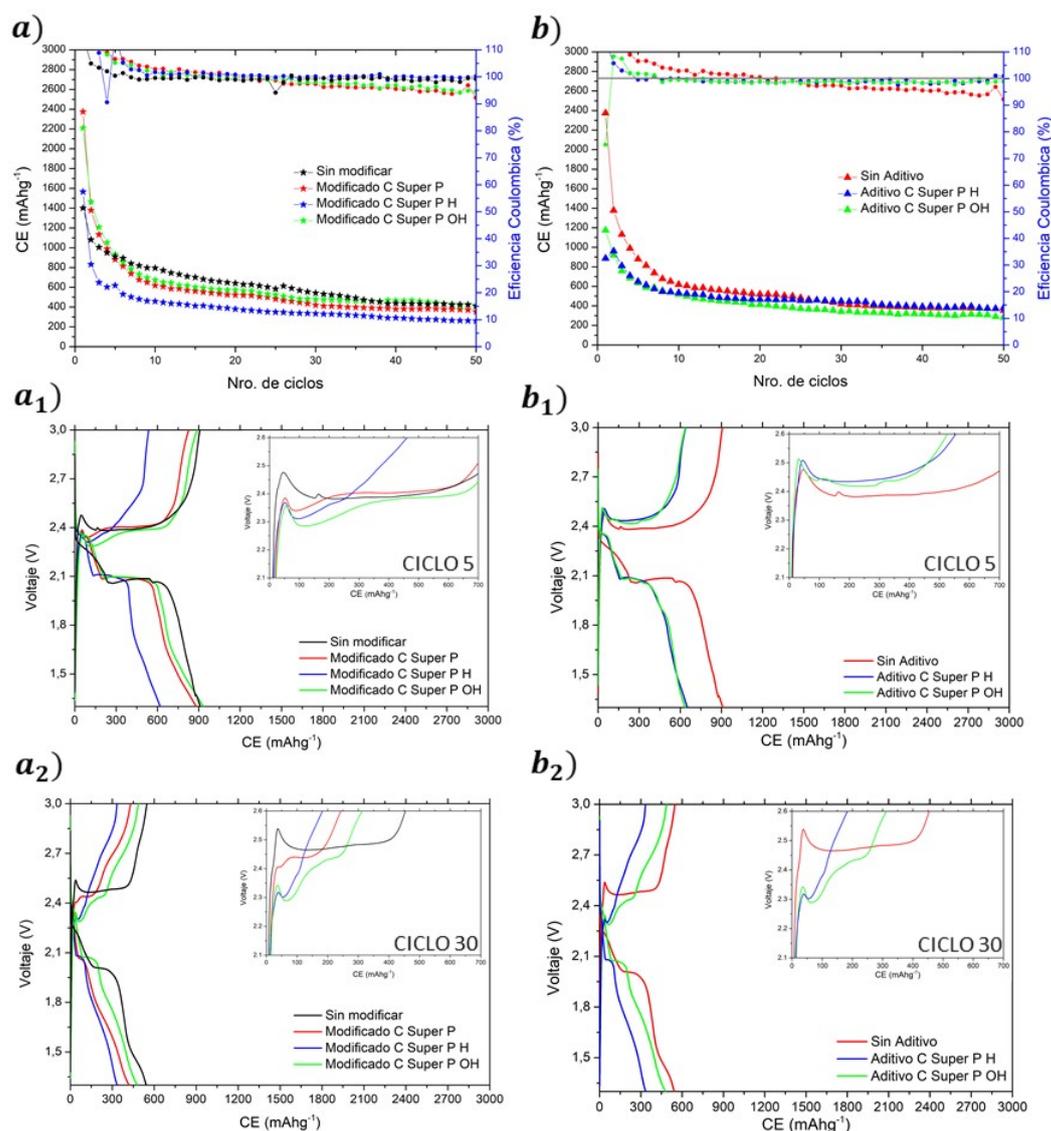
En la Figura 4.10 b) se presenta la capacidad específica y eficiencia coulombica en función de los ciclos para los cátodos de CMK3:S donde se agrega como aditivo el carbono C Super P modificado con tratamiento ácido y básico. Se puede observar que las modificaciones no exhiben una mejora en la capacidad de estas celdas, más bien durante los primeros 20 ciclos la celda con C Super P sin modificar presenta una capacidad mayor que las celdas con el carbono modificado. Si se analizan las curvas de descarga galvanostática para el ciclo 5 (Figura 4.10  $b_1$ ) las celdas con C super P modificado presentan un plateau (meseta) de potencial a 2,3 V de reducción continua de  $S_8$  a polisulfuros de cadena larga, mientras que la celda con C Super P sin modificar no presenta plateau (meseta) a 2,3 V sino más bien una pendiente de reducción continua de  $S_8$  a polisulfuros de cadena larga. Si observamos en cambio las curvas de carga para el ciclo 5, las tres celdas presentan la misma barrera de potencial de oxidación de  $Li_2S$  a polisulfuros de cadena larga (de aproximadamente 0,1 V, ver inset Figura 4.10  $b_1$ ) lo que informa una precipitación de estas especies aislantes en la superficie de los cátodos, similar a lo observado en las micrografías MEB para el cátodo modificado con C Super P (ver Figura 4.4 f)). Luego de transcurridos 25 ciclos, si se observa la curva de carga del ciclo 30, la barrera de potencial de oxidación de  $Li_2S$  a polisulfuros de cadena larga disminuye para las celdas que tenían C Super P modificado, mientras que para la celda sin aditivo se sigue presentando una barrera de potencial de oxidación de aproximadamente 0,1 V (ver inset Figura 4.10  $b_2$ ). Sin embargo, las curvas de carga de las celdas con C Super P modificado presentan una curvatura inusual como si se estuviera produciendo el proceso de oxidación de  $Li_2S$  a  $S_8$  pero no a potencial constante (meseta de potencial), como si presenta la celda sin aditivo, parece que se estuviera produciendo algún otro proceso no reversible o de degradación de la celda.

#### 4.4.1.3. Comparación entre separadores y cátodos modificados con C super P funcionalizado

Luego de presentar cada uno de los tipos de modificaciones con C Super P realizadas en el separador (simple y doble), en la superficie del cátodo y dentro del cátodo (aditivo), es relevante estudiar cuál de estas modificaciones puede considerarse más prometedora.

En las Figuras 4.11 y 4.12, se presentan las comparaciones entre los separadores (simple y doble) y el cátodo modificado superficialmente con C super P, C super P H y C super P OH respectivamente.

En el caso de analizar la capacidad específica en función de los ciclos para las distintas modificaciones con C super P (Figura 4.11 a)), puede observarse que la celda con configuración separador doble modificada con C super P presenta un comportamiento similar a la configuración de separador simple sin modificar hasta los 30 ciclos, pero en vez de decaer su capacidad (como la del separador simple sin modificar) la mantiene aproximadamente constante en  $600 \text{ mAhg}^{-1}$  al llegar al



**Figura 4.10:** Gráfico comparativo de la capacidad específica, eficiencia coulombica en función de los ciclos y perfiles de carga/descarga de los ciclos 5 y 30 para densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,3 a 3 V durante 50 ciclos para: a),  $a_1$ ),  $a_2$ ) cátodos modificados superficialmente con C super P funcionalizado y b),  $b_1$ ),  $b_2$ ) cátodos modificados internamente con C super P funcionalizado (aditivo).

ciclo 50. Si tenemos en cuenta la reversibilidad de estos sistemas, se puede decir que presentan un buen desempeño puesto que a lo largo de los 50 ciclos de carga/descarga la eficiencia coulombica ronda al 100 % salvo para las configuraciones de separador doble sin modificar y la celda con el cátodo modificado con C super P que presentan una eficiencia del 95 %.

Si se comparan entre sí los perfiles de carga/descarga de las celdas modificadas con C super P en el ciclo 5 (Figura 4.11  $a_1$ ) podemos observar que las mesetas de potencial constante (plateau) a 2,3 V y 2,1 V, primer y segundo plateau respectivamente, se presentan a los mismos valores de potencial para todos los tipos de modificaciones salvo para la configuración de separador doble modificada. En el potencial de polarización para las distintas modificaciones con C super P (H y OH)

se observa en los plateaus de carga (aprox. 2,3 V) y descarga (2do plateau, aprox. 2,2 V – 2,1 V) comparando ciclo 5 (Figura 4.11  $a_1$ ) y 30 (Figura 4.11  $a_2$ )), que la configuración de separador doble mantiene la diferencia de potencial (potencial de polarización) en  $\Delta E_D \approx 0,3V$  para ambos ciclos. Mientras que para el separador simple y el cátodo modificado con C super P, se observa una variación en la diferencia de potencial de polarización, desde  $\Delta E_S \approx 0,3V$  (línea discontinua y punteada respectivamente en Figura 4.11  $a_1$ ) para 5 ciclos y de  $\Delta E_D \approx 0,45V$  (línea discontinua y punteada respectivamente en Figura 4.11  $a_2$ ) para el ciclo 30. Teniendo en cuenta lo analizado en la sección 4.4.1.1 respecto a la diferencia de potencial (o potencial de polarización) que existe entre los plateaus (mesetas) de potencial constante de carga y descarga; y como el aumento o disminución en esta diferencia de potencial nos informa acerca de cambios en los valores voltaje en los cuales están ocurriendo las reacciones de reducción y oxidación electroquímicas; el comportamiento observado para los separadores simples y cátodos modificados indicaría que las reacciones de reducción y oxidación de los polisulfuros para el ciclo 30 está ocurriendo a potenciales mayores puesto que la diferencia de potencial aumenta. Al aumentar el valor de potencial al cual ocurren las reacciones implica que el sistema está necesitando un valor de potencial mayor para los cuales reducir u oxidar las especies de sulfuros. Esto denota un deterioro en el electrodo de azufre que puede deberse a acumulación de especies aislantes en la superficie y a pérdida de material activo en el electrolito aumentando su viscosidad.

La celda de separador simple, Figura 4.11 b), es la que presenta una capacidad específica superior comparada con las otras modificaciones, se encuentra entre los 600 - 800  $mAhg^{-1}$ . Además, se puede decir que presenta un buen desempeño a lo largo de los 50 ciclos de carga/descarga la eficiencia coulombica ronda al 100 %. Para las modificaciones de C super P H, si comparamos los perfiles de carga/descarga para el ciclo 5 (Figura 4.11  $b_1$ )) podemos observar que las mesetas de potencial constante (plateau) para 2,3 V y 2,1 V se presentan a aproximadamente los mismos valores de potencial para todos los tipos de modificaciones. El voltaje de polarización es de 0,3 V para todas las configuraciones. A los 30 ciclos, en la Figura 4.11  $b_2$ , este valor aumenta significativamente a valores de 0,5 V. Podemos observar también que los perfiles de carga/descarga no presentan potenciales de reducción marcados, salvo para la configuración de separador simple sin modificar tal como lo analizamos en la sección 4.4.1.2 (ver inset Figura 4.10  $a_1$ ),  $a_2$ )  $b_1$ ),  $b_2$ )).

Para las modificaciones de C super P OH de la Figura 4.12 observamos un comportamiento similar a las modificaciones con C super P H. Puesto que se presenta una capacidad específica entre 600 – 800  $mAhg^{-1}$  para la configuración de separador simple sin modificar como para el separador simple modificado con C super P OH. También su eficiencia coulombica ronda al 100 % a lo largo de los 50 ciclos de carga/descarga. Los perfiles de carga/descarga de las distintas modificaciones con C super P OH (Figura 4.12  $b_1$  y  $b_2$ ) de forma similar a las de C super P H presentan potenciales de polarización del orden de  $\Delta E_D \approx 0,3V$  para los 5 ciclos. Este valor aumenta luego de 25 ciclos (Figura 4.12  $b_2$ ) donde ya no se pueden observar perfiles de carga/descarga con valores de potencial constante marcados salvo para las configuraciones de separador simple sin modificar y separador simple modificado con C super P OH.

A partir de estos resultados, se puede concluir que las modificaciones aquí planteadas no ofrecen una mejora respecto de la ciclabilidad de las celdas, si se observa

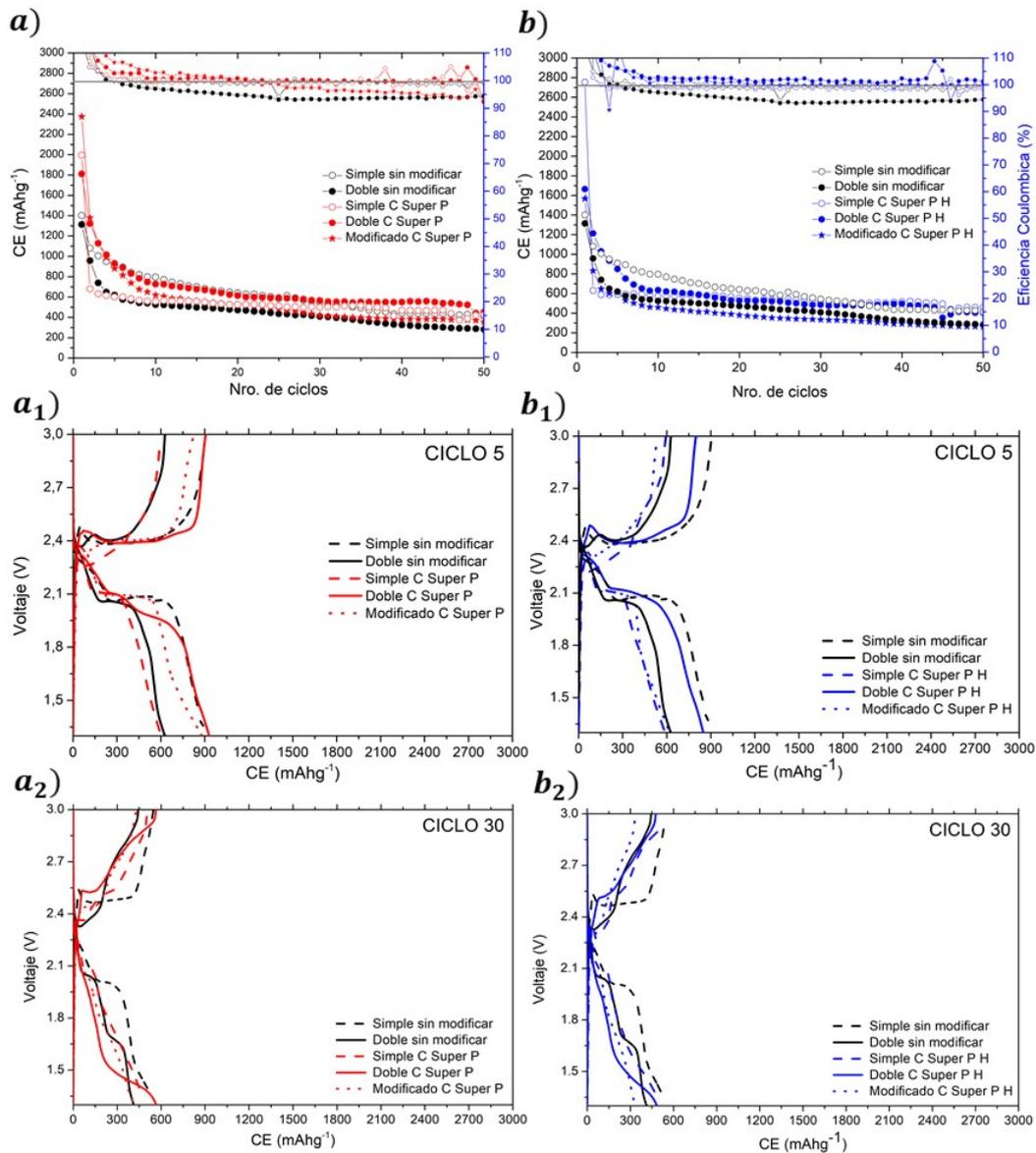
una pequeña mejora en relación a la eficiencia coulombica observada, lo que daría cuenta de una mayor reversibilidad del sistema. Se observó en algunos casos que la modificación produce una mejora, disminuyendo el sobrepotencial de oxidación de  $Li_2S$  a polisulfuros de cadena larga. De todas maneras, la mejora no es sustancial y se observa que no hay diferencias significativas entre las diferentes modificaciones planteadas, esto tiene correlación con lo observado en el Capítulo 5 de cálculos computacionales de superficies oxidadas, donde se encontró que el polisulfuro produce la reducción del material oxidado por lo que las funcionalizaciones no son estables, llegando probablemente durante el ciclado al mismo tipo de material carbonoso sin grupos oxidados.

#### 4.4.2. Análisis de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Con el objetivo de estudiar si hay o no un aumento en la resistividad de la celda al colocar una barrera de C super P funcionalizado entre cátodo y ánodo, y profundizar el entendimiento de los fenómenos involucrados se realizó un análisis de EIE. En la Figura 4.13 se presenta el esquema del circuito equivalente Randles simple utilizado para modelar la respuesta electroquímica de impedancia inicial de los separadores (con y sin modificación) y cátodo modificado. Este circuito consiste en una resistencia óhmica  $R_e$  (resistencia del electrolito) en serie con un elemento  $R//CPE$  ( $R$  y  $CPE$  conectados en paralelo) y un elemento Warburg (ver sección 2.3.2). Se seleccionó un  $CPE$  en lugar de un capacitor debido al comportamiento no ideal del sistema, reflejado en el semicírculo deformado que aparece en el gráfico de Nyquist (ver Figura 4.14). El elemento de fase constante se divide en dos valores:  $CPE-T$  (valor de la capacitancia del capacitor dado por el ajuste) y  $CPE-P$  (coeficiente que varía entre 0 y 1, donde 1 representa a un capacitor ideal y 0 a un elemento Warburg) con valor fijo de 0,8. En la región de baja frecuencia, se puede identificar un elemento Warburg relacionado con fenómenos de difusión [41][2].

En la Figura 4.14 observamos el gráfico de Nyquist de la respuesta de impedancia inicial para separadores (con y sin modificación) y cátodo modificado. Observamos que el valor de la resistencia del electrolito (primer corte del semicírculo en el eje de las abscisas) es de  $(3,7 \pm 0,5)\Omega$  para el separador simple sin modificación (línea negra) y de  $(5,1 \pm 0,5)\Omega$  para el separador doble (línea roja) (ver Tabla 4.4). En la comparación entre separador simple y doble, en la Figura 4.14, se observa la diferencia entre el diámetro de ambos semicírculos. El aumento de diámetro observado para el separador doble sin modificar implica una mayor resistencia por la presencia de un segundo separador en el sistema. Además, el hecho de que los datos experimentales graficados para el separador doble sin modificar se encuentren desplazados en aproximadamente  $1,5\Omega$  se debe a la dificultad extra que representa la presencia de un segundo separador para la conducción iónica del electrolito dentro de la celda [4][24]. Este aumento también puede corroborarse observando los valores de la resistencia de transferencia de carga (Tabla 4.4).

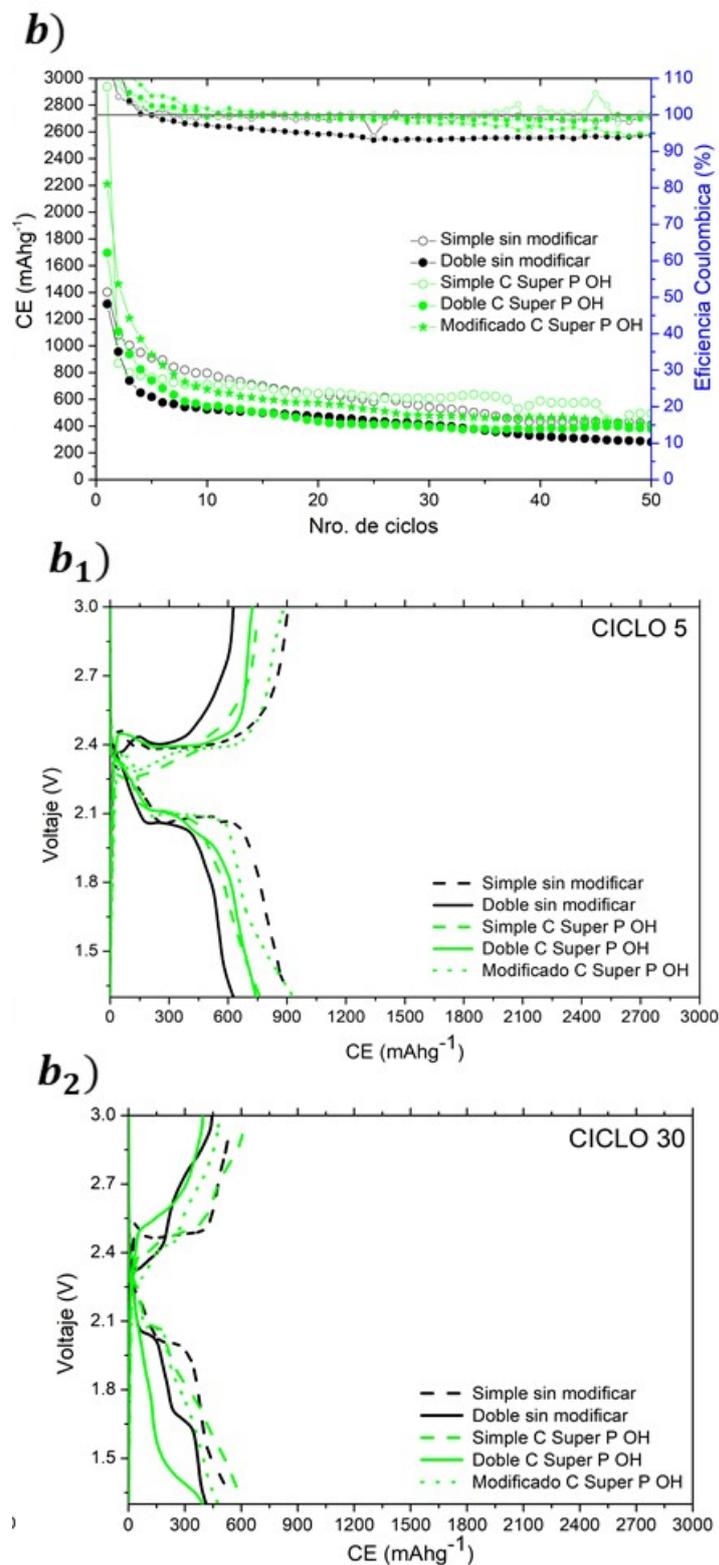
El ajuste de los datos de la respuesta electroquímica de impedancia inicial para el separador modificado con C Super P OH, nos informa que el valor de la resistencia del electrolito obtenida es de  $(3,5 \pm 0,4)\Omega$  para la configuración de separador simple (línea verde) y de  $(14,4 \pm 0,1)\Omega$  para la configuración de separador doble (línea rosa) (Tabla 4.4). En la Figura 4.14 una diferencia mucho mayor entre los valores de la



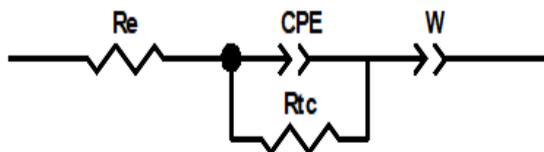
**Figura 4.11:** Gráfico comparativo de la capacidad específica, eficiencia coulombica en función de los ciclos y perfiles de carga/descarga de los ciclos 5 y 30 para densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,3 a 3 V durante 50 ciclos, para: a),  $a_1$ ),  $a_2$ ) modificaciones con C super P en el separador simple (línea discontinua), doble (línea continua) y en el cátodo (línea punteada) y b),  $b_1$ ),  $b_2$ ) modificaciones con C super P H en el separador simple (línea discontinua), doble (línea continua) y en el cátodo (línea punteada).

resistencia del electrolito ( $R_e$ ) denota el efecto de la modificación realizada sobre el separador y además la presencia del segundo separador (doble) en la modificación. Además, si tenemos en cuenta la resistencia de transferencia de carga,  $R_{tc}$ , esta presenta un valor mayor para la configuración de separador simple modificado ( $38 \pm 2$ ) $\Omega$  en comparación al valor obtenido para el separador doble ( $27,1 \pm 0,1$ ) $\Omega$  (Tabla 4.4).

En la comparación entre separadores simple sin modificar (línea negra), doble sin modificar (línea roja) y doble modificado C Super P OH (línea rosa) de la Figura 4.14, podemos observar la diferencia entre el valor de  $R_e$  (Tabla 4.4). Este



**Figura 4.12:** Gráfico comparativo de la capacidad específica, eficiencia coulombica en función de los ciclos y perfiles de carga/descarga de los ciclos 5 y 30 para densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,3 a 3 V durante 50 ciclos para: b), b<sub>1</sub>), b<sub>2</sub>) modificaciones con C super P OH en el separador simple (línea discontinua), doble (línea continua) y en el cátodo (línea punteada).



**Figura 4.13:** Circuito Equivalente Randlés simple de la respuesta EIE inicial de los separadores simples y dobles modificado y sin modificar.

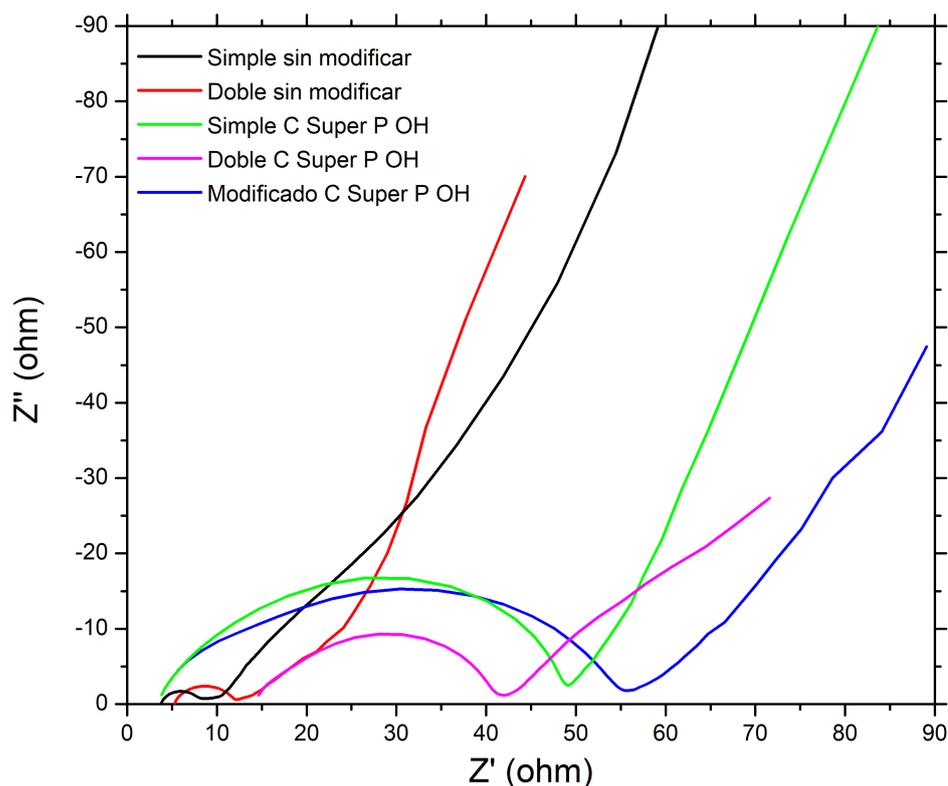
aumento del valor de  $R_e$  para el separador doble modificado C Super P OH, lo relacionamos a la presencia de la interfaz modificada en el separador. Pero además puede deberse a un aumento en la solubilidad de los polisulfuros de cadena larga en el electrolito (generados durante el OCP de la celda) y a que parte de estos reaccionan directamente con los grupos oxidados de C super P OH formando otros compuestos de polisulfuros conteniendo grupos oxígeno tal como se observó en los cálculos computacionales (Capítulo 5), donde los polisulfuros producían la reducción del carbono oxidado.

Como última variable a tener en cuenta, en la Figura 4.14 observamos que para el cátodo modificado con C Super P OH el valor de resistencia de transferencia de carga es mucho mayor que para las otras configuraciones  $(53,5 \pm 0,3)\Omega$ . Puesto que la resistencia de transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) cuantifica la facilidad de transferir cargas y especies para reducirlas u oxidarlas desde la interface y hacia la interface, se puede deducir que este aumento para la configuración de cátodo modificado, en comparación con las otras configuraciones, se debe a la interface extra (la modificación), cualquiera que sea, agregada en la superficie del cátodo de CMK3:S. La transferencia de carga se vuelve más dificultosa, puesto que los iones/electrones deben atravesar un medio extra para poder realizar la respectiva reducción/oxidación [17]. Esto se observa también en el caso del separador simple modificado con C super P (línea verde en Figura 4.14), puesto que está directamente expuesto a los polisulfuros que producen la reducción del carbono oxidado y es aún más marcado en el caso del cátodo modificado, ya que a medida que se van generando los polisulfuros reaccionan con los grupos oxidados que se encuentran a nivel superficial, generando nuevas estructuras de polisulfuros en la superficie del electrodo [12]. Guan et al. [15] atribuye el aumento de la resistencia  $R_{tc}$  de las celdas con separadores modificados al proceso de infiltración del electrolito en los revestimientos antes del ciclo. Los valores obtenidos a partir del modelado del circuito equivalente y de los datos medidos se encuentran resumidos en la Tabla 4.4.

#### 4.4.3. Caracterización ex-situ de separadores mediante Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Con el objetivo de analizar el funcionamiento de los separadores modificados teniendo en cuenta las especies de polisulfuros retenidas/adsorbidas, se realizaron estudios de caracterización mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de estado sólido a distintos potenciales durante la descarga de la batería (ver Figura 4.15).

De acuerdo con lo explicado en la sección 2.1.3, el núcleo de  ${}^7Li$  tiene espín  $3/2$  y



**Figura 4.14:** Gráfico de Nyquist comparativo de la respuesta EIE inicial para separador simple sin modificar (negro), separador doble sin modificar (rojo), separador simple modificado con C Super P OH (verde), separador doble modificado con C Super P OH (magenta) y cátodo modificado C Super P OH (azul).

Muestra	$R_e[\Omega]$	CPE-T	CPE-P	$R_{tc}[\Omega]$	$W$
Simple sin modificar	$3,7 \pm 0,5$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,8	$4,8 \pm 0,5$	0,07
Doble sin modificar	$5,2 \pm 0,5$	$7 \cdot 10^{-5}$	0,7	$7,6 \pm 0,5$	0,2
Simple C Super P OH	$3,5 \pm 0,4$	$9 \cdot 10^{-6}$	0,8	$38 \pm 2$	0,014
Doble C Super P OH	$14,4 \pm 0,14$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,8	$27,1 \pm 0,1$	0,13
Cát. modif. C Super P OH	$2,3 \pm 0,5$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,6	$53,5 \pm 0,3$	0,11

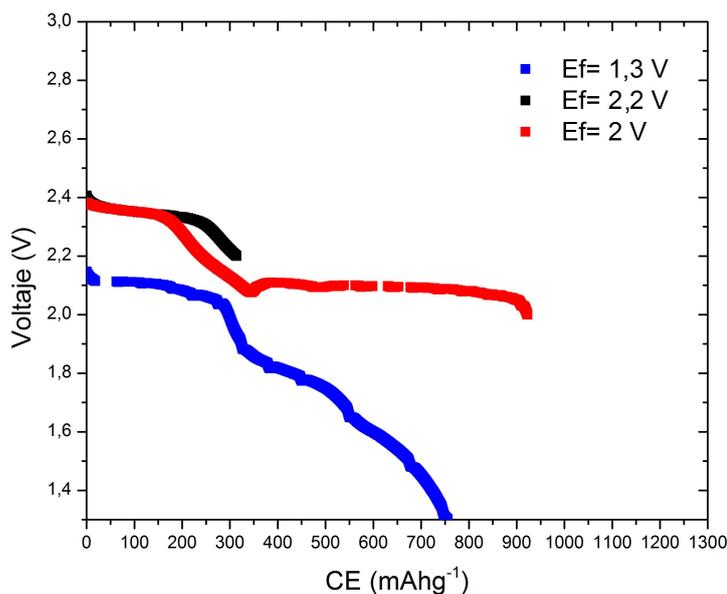
**Tabla 4.4:** Valores obtenidos a partir del modelado del circuito equivalente Randles (Figura 4.13) mediante ajuste de las curvas de EIE inicial utilizando el software Zview<sup>®</sup>.

por lo tanto es influenciado por el fenómeno de resonancia magnética nuclear. Con el espectro de RMN del  ${}^7\text{Li}$  es posible determinar si en el separador se encuentran los polisulfuros. Esto se debe a que la espectroscopía RMN distingue entre dos entornos diferentes del núcleo de Li al reaccionar con el  $\text{LiS}$  en una red cristalina del tipo antifluorito cúbico ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) y Li ubicado en los extremos de las cadenas de polisulfuros ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ , con  $x \geq 2$ ) [32][5].

Las celdas fueron ensambladas utilizando separadores de rutina (Celgard 2325) modificados con carbono amorfo (Super P Timcal) sin funcionalizar y funcionalizados con  $\text{HNO}_3$  (C Super P H) y  $\text{NH}_4\text{OH}$  (C Super P OH). Para evitar contaminación perteneciente a los materiales que se encuentran presentes en el cátodo de la

batería de  $Li - S$  y que estos modificaran las medidas realizadas sobre el separador, se utilizaron las configuraciones de separador doble para ciclar la celda.

Para la obtención de las muestras para RMN se realiza una descarga galvanostática a densidad de corriente constante de  $0,167\text{mA g}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,3 a 3 V, deteniendo la descarga en potenciales específicos en el primer ciclo para evidenciar la formación de polisulfuros de distinta longitud de cadena. Los potenciales de corte elegidos para la descarga fueron de:  $E_f = 2,2\text{V}$ ,  $E_f = 2\text{V}$  y  $E_f = 1,3\text{V}$ , como podemos observar en la Figura 4.15. Las muestras de RMN se prepararon raspando la pintura de los separadores modificados con un bisturí, dejando secar al menos un día y colocando el polvo resultante en un rotor de zirconio relleno con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



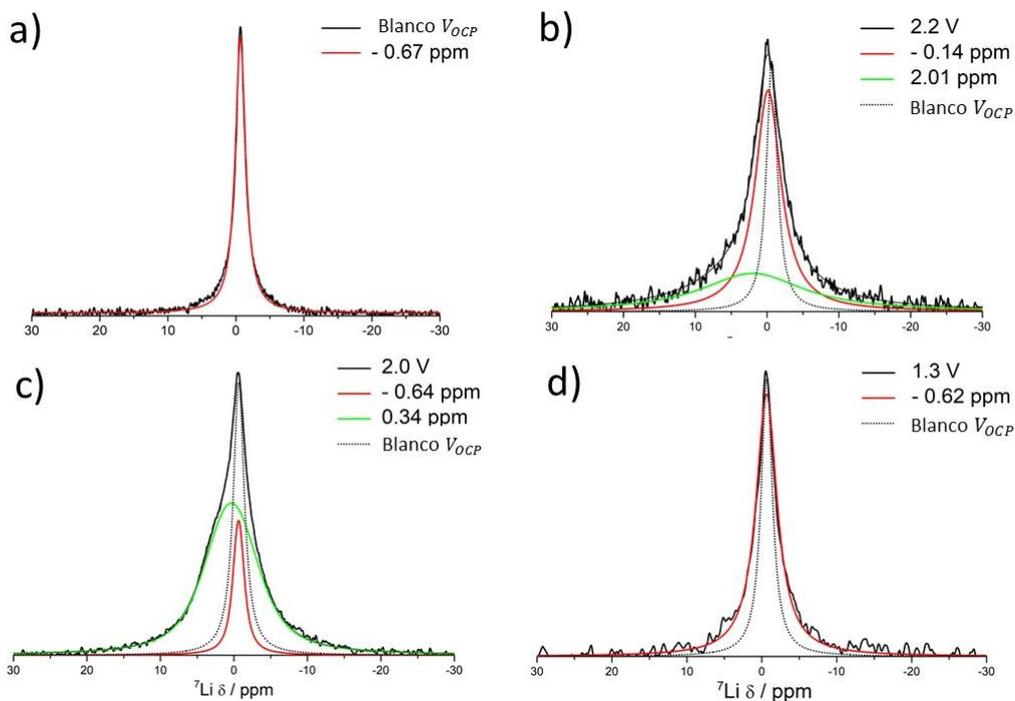
**Figura 4.15:** Gráfico comparativo curvas descarga galvanostática a densidad de corriente constante de  $0,167\text{mA g}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,3 a 3 V, deteniendo la descarga en el primer ciclo a potenciales específicos:  $E_f = 2,2\text{V}$  (negro),  $E_f = 2\text{V}$  (rojo) y  $E_f = 1,3\text{V}$  (azul), para celdas con separador doble modificado con C super P.

Se realizó la medición del espectro de RMN de una celda con separador modificado con C super P, la que se mantuvo a potencial constante  $V_{OCP}$  durante 6 hs con el objetivo de obtener un blanco de referencia para considerar la contribución del litio disuelto en el electrolito en forma de sales ( $\text{LiFTSI}$  y  $\text{LiNO}_3$ ), porque la señal de los polisulfuros de cadena larga generados por la disolución del  $\text{S}_8$  altera el espectro de RMN. Esta medida realizada únicamente para el separador con C super P se muestra en la Figura 4.16 a). El espectro presenta un pico angosto centrado en  $(-0,67 \pm 0,05)\text{ppm}$ . Esta contribución se espera observar en todas las mediciones ya que siempre habrá electrolito presente en las muestras [11].

Se midió el espectro RMN del C super P (Figura 4.16) y de los C super P funcionalizados (Figura 4.17 y Figura 4.18) en medio ácido y básico respectivamente; deteniendo el proceso de descarga en los tres valores de potencial antes mencionados. Cabe mencionar, que debido al estrecho rango de las frecuencias de los compuestos diamagnéticos y a la falta de compuestos de polisulfuros de referencia bien definidos, es difícil identificar cada especie de polisulfuro y caracterizarla de manera inequívoca; por lo que los polisulfuros se identifican por combinaciones lineales de las dos

señales aisladas de  $Li_2S_8$  y  $Li_2S$  [5][19]. Trabajos previos [36][42] muestran que la señal proveniente de los polisulfuros puede ser descompuesta en dos picos. En dichos trabajos los experimentos fueron realizados in-operando sobre las celdas completas mientras eran cicladas, por lo que se observan especies de polisulfuros no solubles de cadena corta ( $Li_2S_2/Li_2S$ ) en los espectros. En particular Wang et al. [42] asocian una señal a  $-0,16ppm$  con Li presente en especies de polisulfuros solubles portadores de litio como son  $Li_2S_x$  (para  $4 \leq x < 8$ ).

La Figura 4.16 muestra los espectros de RMN ex-situ de un separador modificado con C super P sin funcionalizar. A 2,2 V (Figura 4.16 b)) tiene lugar el primer plateau de descarga donde se forman las especies de polisulfuros solubles (PSLi) de cadena larga. El espectro a 2,2 V muestra dos picos, uno a  $-0,14ppm$  que se relaciona con especies solubles portadoras de Litio [42]. El segundo pico se observa a  $2,01ppm$  y puede ser asociado a la presencia de Litio en el entorno tetraédrico de la fase  $Li_2S$  [19]. A 2,0 V (Figura 4.16 c)), segundo plateau de descarga, donde los PSLi se descomponen en las especies de cadena corta no solubles, se observan de nuevo dos picos. Uno de los picos, a  $-0,64ppm$ , coincide con la señal debida a la contribución del electrolito y de polisulfuros de cadena larga generados por la disolución del  $S_8$ . El segundo pico se encuentra a  $0,34ppm$ , que puede deberse a Li en la estructura de cadena de los polisulfuros  $Li_2S_x$  (para  $x \geq 3$ ) [19] o puede estar relacionado a la oxidación del carbono contenido en el separador con Li formando  $Li_2CO_3$  [21].



**Figura 4.16:** Espectros de RMN de separadores modificados con C super P durante el primer ciclo de carga cortados a potencial constante de a) Blanco  $V_{OCP}$  (separador modificado con C super P sin ciclar), b) 2,2 V, c) 2,0 V y d) 1,3 V.

A 1,3 V (Figura 4.16 d)) la presencia del pico a  $-0,62ppm$  indica la presencia de la señal correspondiente a los remanentes de electrolito y de polisulfuros de cadena larga generados por la disolución del  $S_8$  [11].

Como se menciona en la sección 2.1.3, es necesario contar con una frecuencia de referencia  $\omega_{ref}$  de acuerdo a la ecuación 2.6. Los espectros se referenciaron a la

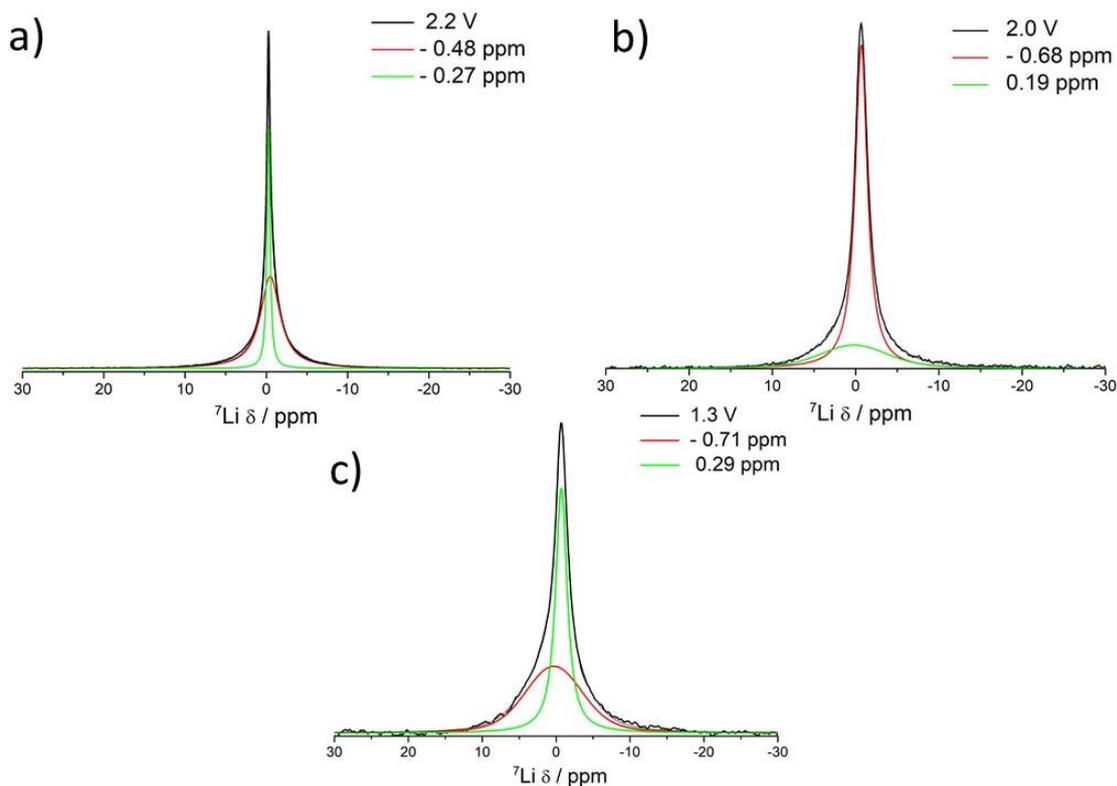
sal de  $LiCl$  a  $0ppm$ . Para ajustar los espectros, se utilizaron funciones de Voight deconvolucionando con tres picos: uno para el electrolito (en el caso del separador modificado con C super P) y los otros dos correspondientes a los dos entornos de Li; mediante el área relativa de estos picos se determina la proporción relativa para identificar los entornos de Li y asociarlos con el tipo de cadena correspondiente. A estas proporciones se las presenta en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7 como (A) porcentaje relativo curva de ajuste Voight 1 y (B) proporción relativa curva de ajuste Voight 2.

Potencial de celda	Voight 1	A [%]	Voight 2	B [%]
$V_{OCP}$	- 0,67 ppm	-	-	-
2,2 V	- 0,48 ppm	0,75	0,19 ppm	0,24
2 V	- 0,64 ppm	0,17	0,34 ppm	0,83
1,3 V	- 0,62	-	-	-

**Tabla 4.5:** Porcentajes obtenidos a partir de los espectros analizados en la Figura 4.16 correspondientes a los separadores modificados con C super P, donde: (A) proporción relativa curva de ajuste Voight 1 y (B) proporción relativa curva de ajuste Voight 2, calculadas mediante el área relativa de los picos bajo curva de ajuste.

Los espectros realizados sobre separadores de C Super P H se muestran en la Figura 4.17. Para 2,2 V (Figura 4.17 a)) tiene lugar el primer plateau de descarga donde se forman las especies de polisulfuros solubles (PSLi) de cadena larga. El espectro a 2,2 V muestra dos picos, uno a  $-0,27ppm$  que se relaciona con especies solubles portadoras de Litio [42]. El segundo pico se observa a  $-0,48ppm$ , coincide con la señal debida a la contribución del electrolito y de polisulfuros de cadena larga generados por la disolución del  $S_8$  [11]. A 2,0 V (Figura 4.17 b)), segundo plateau de descarga, donde los PSLi se descomponen en las especies de cadena corta no solubles, se observan de nuevo dos picos. Uno de los picos, a  $-0,68ppm$ , coincide con la señal debida a la contribución del electrolito y de polisulfuros de cadena larga generados por la disolución del  $S_8$ . El segundo pico se encuentra a  $0,24ppm$ , que puede deberse a Li en la estructura de cadena de los polisulfuros  $Li_2S_x$  (para  $x \geq 3$ ) [19] o puede estar relacionado a la oxidación del carbono contenido en el separador con Li formando  $Li_2CO_3$  [21]. Los espectros a 1,3 V (Figura 4.17 c)) muestran dos picos, para el primer pico a  $-0,71ppm$  se puede observar la presencia de la señal correspondiente a los remanentes de electrolito y de polisulfuros de cadena larga generados por la disolución del  $S_8$ . El segundo pico se encuentra a  $0,29ppm$ , nuevamente la presencia de esta señal puede deberse a Li en la estructura de cadena de los polisulfuros  $Li_2S_x$  (para  $x \geq 3$ ) [19] o también puede estar relacionado a la oxidación del carbono contenido en el separador con Li formando  $Li_2CO_3$  [21].

La Figura 4.18 muestra los espectros de resultados en separadores C Super P OH, deteniendo el proceso de descarga en potenciales de 2,2 V y 2 V. Para el primer potencial de 2,2 V (Figura 4.18 a)) la deconvolución del pico presenta dos señales a  $-1,78ppm$  (línea roja) y  $-0,98ppm$  (línea verde) correspondientes a remanentes de electrolito y de polisulfuros de cadena larga generados por la disolución del  $S_8$  [11]. En el caso del C super P OH a 2,0 V (Figura 4.18 b)) la deconvolución del pico da una señal a  $-1,58ppm$  (línea roja) y otra a  $-0,98ppm$  (línea verde) correspondientes a remanentes de electrolito. Los valores en  $ppm$  para las señales cambian respecto a las anteriores modificaciones. En ambos casos, el desplazamiento químico que presentan



**Figura 4.17:** Espectros de RMN de separadores modificados con C super P H durante el primer ciclo de carga cortados a potencial constante de a) 2,2 V, b) 2,0 V, c) 1,3 V .

Potencial de celda	Voight 1	A [%]	Voight 2	B [%]
2,2 V	- 0,48 ppm	0,71	- 0,27 ppm	0,29
2 V	- 0,68 ppm	0,75	0,19 ppm	0,24
1,3 V	- 0,71 ppm	0,48	0,29 ppm	0,51

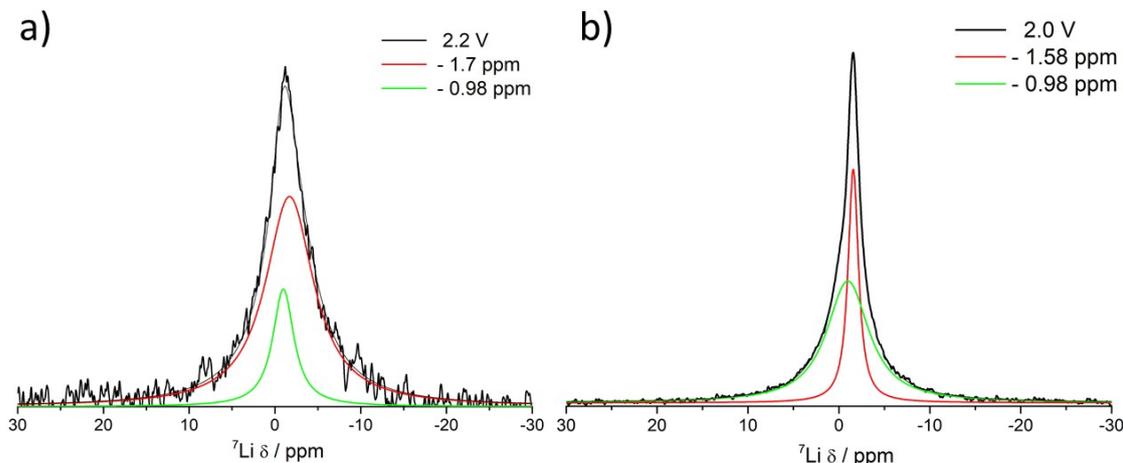
**Tabla 4.6:** Porcentajes obtenidos a partir de los espectros analizados en la Figura 4.17 correspondientes a los separadores modificados con C super P H, donde: (A) proporción relativa curva de ajuste Voight 1 y (B) proporción relativa curva de ajuste Voight 2, calculadas mediante el área relativa de los picos bajo curva de ajuste.

los espectros hacia regiones más negativas sugiere que los productos de *Li* formados en las dos primeras regiones de descarga de la batería y que han quedado atrapados en el separador, han tenido algún tipo de interacción con el electrolito de la celda [21]. Para esta celda no se realizó la medida para potencial corte 1,3 V.

Potencial de celda	Voight 1	A [%]	Voight 2	B [%]
2,2 V	- 1,70 ppm	0,80	- 0,98 ppm	0,20
2 V	- 1,58 ppm	0,32	-0,98 ppm	0,68

**Tabla 4.7:** Porcentajes obtenidos a partir de los espectros analizados en la Figura 4.18 correspondientes a los separadores modificados con C super P OH donde: (A) proporción relativa curva de ajuste Voight 1 y (B) proporción relativa curva de ajuste Voight 2, calculadas mediante el área relativa de los picos bajo curva de ajuste.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos calculando la proporción relativa me-



**Figura 4.18:** Espectros de RMN de separadores modificados con C super P OH durante el primer ciclo de carga cortados a potencial de a) 2,2 V y b) 2,0 V.

dian­te el área de los picos bajo la curva de ajuste de medidas RMN, se pueden realizar algunas observaciones. Por la proporción encontrada en el separador modificado con C super P (Tabla 4.6), en el plateau a 2,2 V se encontró un mayor porcentaje de especies solubles portadoras de Li (0,59 %) y de presencia de Litio en el entorno tetraédrico de la fase  $Li_2S$  (0,41 %) que, en los otros separadores modificados, donde las señales relacionadas con estas especies no aparecen. Para el separador modificado con C super P H, se observa un aumento en el porcentaje de la señal (0,2 - 0,3 ppm) de 0,24 % del potencial 2,2 V a un 0,51 % para el potencial 1,3 V. En el caso en que la señal esté relacionada con Li en la estructura de cadena de los polisulfuros  $Li_2S_x$  (para  $x \geq 3$ ), el aumento en el porcentaje de esta señal encontrada en el separador para 1,3 V se debe al respectivo aumento esperado de estas especies al finalizar la descarga. En el caso de que esta señal esté relacionada a la oxidación del carbono contenido en el separador con Li formando  $Li_2CO_3$ , tendría sentido también esperar un aumento en el porcentaje de la señal por el mismo motivo. La reducción por iones Li se realiza durante la descarga de la batería y es esperable que a un potencial más bajo (1,3 V) se encuentre un porcentaje de mayor especies reducidas, ya sea que estas correspondan a polisulfuros solubles del tipo  $Li_2S_x$  (para  $x \geq 3$ ) o material del tipo  $Li_2CO_3$ , este último caso evidenciaría una reacción de reducción de los iones Li con el material carbonoso presente en el separador. En el caso del separador modificado con C super P OH, no se puede determinar que las proporciones relativas, encontradas mediante el cálculo del área de los picos, correspondan a alguna especie particular de polisulfuros. Puesto que son espectros que presentan un desplazamiento de los espectros hacia regiones más negativas por alguna interacción de las especies de Li con el electrolito.

## 4.5. Conclusiones parciales

El objetivo de este trabajo fue hacer un análisis sistemático del comportamiento y el rendimiento de las celdas a partir de las modificaciones en cada una de las superficies tanto del cátodo como del separador de la batería de  $Li - S$ , además de agregar comparativamente estos materiales modificados dentro del cátodo en forma de aditivo.

Se observa, que el tratamiento básico generó un aumento en los porcentajes de las especies  $Csp^3$ ,  $C - O$  y C carboxílico en comparación con los valores hallados para el C Super P y el C super P modificado con H. Esto se puede observar en los porcentajes medidos para estas muestras en la caracterización del material mediante técnicas XPS y Raman, sección 4.3.3 (Tabla 4.1) y en la sección 4.3.4 (Tabla 4.2) respectivamente. Donde la razón entre intensidades de la banda D y la banda G para el C super P OH (Tabla 4.2) nos informa que con este tratamiento se han incorporado grupos funcionales oxidados al carbono amorfo, ya que presenta una mayor proporción de C  $sp^3$  en relación a C  $sp^2$ . En la Tabla 4.1, para el C super P OH, el análisis cuantitativo mediante XPS nos informa un mayor contenido de 43,3% de  $Csp^3$ , además de un 8,4 % de grupos éter ( $C - O$ ) y 6,5 % de grupos carboxilos ( $O = C - O -$ ). Esto no se ve luego reflejado en la respuesta de las modificaciones realizadas con este material en las distintas partes de la batería como se explica en la sección 4.4.1.3 (Figura 4.12). Por el contrario, la modificación que demuestra poseer la mayor capacidad en función de los ciclos resulta ser el separador simple modificado con C Super P OH, que presenta la misma capacidad que el separador simple sin modificar. Lo que demuestra que no se observa un incremento en la capacidad específica de la batería en presencia de las modificaciones propuestas, independientemente de donde estas se encuentren (en el separador, sobre el cátodo o dentro del cátodo como aditivos). En parte, esto puede deberse al hecho de que a medida que los polisulfuros se generan reaccionan con los grupos oxidados de la superficie de carbono, reduciéndolos como será observado en el capítulo 5 de cálculos computacionales de superficies oxidadas, donde se encontró que los polisulfuros producen la reducción del material oxidado por lo que las funcionalizaciones no son estables, llegando probablemente durante el ciclado al mismo tipo de material carbonoso sin grupos oxidados. Además, el hecho de que las modificaciones aquí planteadas no ofrezcan una mejora respecto de la ciclabilidad de las celdas, también puede deberse al aumento de la resistencia de la celda que presenta la modificación en comparación con las celdas que no tienen modificación alguna, como lo sugiere el análisis de impedancia realizado (Tabla 4.4).

Los cátodos modificados superficialmente con C super P H y OH presentan la misma capacidad específica en función de los ciclos que los separadores simples modificados con estos mismos carbones funcionalizados. Esto se puede observar también para los perfiles de carga/descarga de estas celdas (en las Figuras 4.11 y 4.12 b),  $b_1$ ),  $b_2$ )). También se puede observar una similitud en las curvas de impedancia inicial que presenta el separador simple con C super P OH en comparación con el cátodo modificado con este mismo material (Figura 4.14). Incluso los valores de  $R_{tc}$  entre uno y otro difiere de  $\approx 16\Omega$  (Tabla 4.4), es decir que la transferencia de carga podría considerarse aproximadamente similar.

Finalmente, si tenemos en cuenta las medidas realizadas mediante RMN de la retención de polisulfuros realizada por los separadores a distintos potenciales de

corte, se evidencia que en el caso del el separador modificado con C super P (Tabla 4.6), en el plateau a 2,2 V, se encontró un mayor porcentaje de especies solubles portadoras de Li (0,59 %) y de presencia de Litio en el entorno tetraédrico de la fase  $Li_2S$  (0,41 %) que en los otros separadores modificados donde las señales relacionadas con estas especies no aparecen. Si analizamos la respuesta electroquímica de este separador (Figura 4.9 b)), presenta una capacidad específica mayor frente a los otros separadores dobles modificados y una eficiencia coulombica del 100 % en el transcurso de los 50 ciclos de carga/descarga.

Es llamativo también lo encontrado para el separador modificado con C super P H en los espectros RMN, donde se observa un aumento en el porcentaje de la señal (0,2 – 0,3ppm) de 0,24 % del potencial 2,2 V a un 0,51 % para el potencial 1,3 V. Para esta modificación, se encuentra entre lo esperado, que la señal esté relacionada con Li en la estructura de cadena de los polisulfuros  $Li_2S_x$  (para  $x \geq 3$ ) y que el aumento en el porcentaje de esta señal fuera encontrado en el separador para 1,3 V, puesto que hay un aumento de estas especies al finalizar la descarga. Pero, en el caso de que esta señal esté relacionada a la oxidación del carbono contenido en el separador con Li formando  $Li_2CO_3$ , evidenciaría una reacción de reducción de los iones Li con el material carbonoso presente en el separador y de esta forma se podría deducir que no únicamente los polisulfuros están actuando como agentes reductores, sino también lo está haciendo la presencia de Litio que genera una cierta reducción de la superficie de estas interfaces generando, quizás, también que las funcionalizaciones no sean estables y produciendo que durante el ciclado se obtenga el mismo tipo de material carbonoso sin grupos oxidados. Teniendo en cuenta la respuesta electroquímica para esta modificación en la Figura 4.9 b), puede que esta interpretación cobre algún sentido ya que luego de 50 ciclos las modificaciones con C super P H no presentan una mejor ciclabilidad frente al separador doble con C super P que corresponde al mismo tipo de material carbonoso, pero sin grupos oxidados.

## Bibliografía

- [1] P Arora and John Zhang. Battery separators. *Chem. Rev*, 104(10):4419–4462, 2004.
- [2] Natalia Cañas, Kei Hirose, Brigitta Pascucci, Norbert Wagner, K. Friedrich, and Renate Hiesgen. Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 97:42–51, 06 2013. doi:10.1016/j.electacta.2013.02.101.
- [3] Chao Chen, Qingbin Jiang, Huifang Xu, Yaping Zhang, Bingkai Zhang, Zhenyu Zhang, Zhan Lin, and Shanqing Zhang. Ni/sio2/graphene-modified separator as a multifunctional polysulfide barrier for advanced lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, 76:105033, 2020.
- [4] Pu Cheng, Pengqian Guo, Dequan Liu, Yanrong Wang, Kai Sun, and Zhao Yonggang. Fe3o4/rgo modified separators to suppress the shuttle effect for advanced lithium-sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 784:149–156, 05 2019. doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.041.
- [5] Marine Cuisinier, Pierre-Etienne Cabelguyen, Scott Evers, Guang He, Mason Kolbeck, Arnd Garsuch, Trudy Bolin, Mahalingam Balasubramanian, and Linda Nazar. Sulfur speciation in li–s batteries determined by operando x-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4:3227–3232, 10 2013. doi:10.1021/jz401763d.
- [6] Yan Diao, Kai Xie, Xiao-bin Hong, and Shi-zhao Xiong. Analysis of the sulfur cathode capacity fading mechanism and review of the latest development for li-s battery. *Acta Chim. Sin*, 71(4):508–518, 2013.
- [7] Mildred S Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus, and Rii-chiro Saito. Perspectives on carbon nanotubes and graphene raman spectroscopy. *Nano letters*, 10(3):751–758, 2010.
- [8] Sina Ebnesajjad. *Expanded PTFE applications handbook: Technology, manufacturing and applications*. William Andrew, 2016.
- [9] Guilin Feng, Xiaohong Liu, Zhenguo Wu, Yanxiao Chen, Zuguang Yang, Chunjin Wu, Xiaodong Guo, Benhe Zhong, Wei Xiang, and Jianshu Li. Enhancing performance of li–s batteries by coating separator with mno@ yeast-derived carbon spheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 817:152723, 2020.
- [10] Andrea C Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143(1-2):47–57, 2007.
- [11] Francisco J. García Soriano. Desarrollo de electrodos para baterías de litio-azufre. *Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba*, 2018.

- [12] Zahid Ghazi, Xiao He, Khattak Abdul, Niaz Khan, Bin Liang, Azhar Iqbal, Jinxin Wang, Haksong Sin, Lianshan Li, and Zhiyong Tang. Mos<sub>2</sub>/celgard separator as efficient polysulfide barrier for long-life lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials*, 29:1606817, 03 2017. doi:10.1002/adma.201606817.
- [13] Kamil P Gierszal, Tae-Wan Kim, Ryong Ryoo, and Mietek Jaroniec. Adsorption and structural properties of ordered mesoporous carbons synthesized by using various carbon precursors and ordered siliceous p 6mm and ia 3d mesostructures as templates. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(49):23263–23268, 2005.
- [14] Zhonghao Gu, Chen Cheng, Tianran Yan, Genlin Liu, Jinsen Jiang, Jing Mao, Kehua Dai, Jiong Li, Jinpeng Wu, and Liang Zhang. Synergistic effect of co<sub>3</sub>fe<sub>7</sub> alloy and n-doped hollow carbon spheres with high activity and stability for high-performance lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, 86:106111, 2021.
- [15] Yuepeng Guan, Anbang Wang, Shuai Liu, Qian Li, Weikun Wang, and Yaqin Huang. Protecting lithium anode with lino<sub>3</sub>/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>/pvdf-coated separator for lithium-sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 765:544–550, 06 2018. doi:10.1016/j.jallcom.2018.06.235.
- [16] Syed Muhammad Hafiz, Richard Ritikos, Thomas James Whitcher, Nadia Md Razib, Daniel Chia Sheng Bien, Narong Chanlek, Hideki Nakajima, Thanit Saisopa, Prayoon Songsiriritthigul, Nay Ming Huang, et al. A practical carbon dioxide gas sensor using room-temperature hydrogen plasma reduced graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193:692–700, 2014.
- [17] Zhangxiang Hao, Lixia Yuan, Zhen Li, Jing Liu, Jingwei Xiang, Chao Wu, Rui Zeng, and Yunhui Huang. High performance lithium-sulfur batteries with a facile and effective dual functional separator. *Electrochimica Acta*, 200:197–203, 03 2016. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.166.
- [18] Kenville E Hendrickson, Lin Ma, Gil Cohn, Yingying Lu, and Lynden A Archer. Model membrane-free li-s batteries for enhanced performance and cycle life. *Advanced Science*, 2(5):1500068, 2015.
- [19] Alexander Hoeffling, Dan Thien Nguyen, Pouya Partovi-Azar, Daniel Sebastiani, Patrick Theato, Seung-Wan Song, and Lee Young Joo. Mechanism for the stable performance of sulfur-copolymer cathode in lithium-sulfur battery studied by solid-state nmr spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 30:2915–2923, 04 2018. doi:10.1021/acs.chemmater.7b05105.
- [20] Zhen-Dong Huang, Ming-Tong Yang, Ju-Quan Qi, Pei Zhang, Linna Lei, Qing-Chuan Du, Ling Bai, Hui Fu, Xu-Sheng Yang, Rui-Qing Liu, et al. Mitigating the polysulfides “shuttling” with tio<sub>2</sub> nanowires/nanosheets hybrid modified separators for robust lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 387:124080, 2020.
- [21] Laura Huff, Jennifer Rapp, Jessi Baughman, Peter Rinaldi, and Andrew Gewirth. Identification of lithium-sulfur battery discharge products through 6li and 33s solid-state mas and 7li solution nmr spectroscopy. *Surface Science*, 631:295–300, 12 2014. doi:10.1016/j.susc.2014.07.027.

- [22] Weibang Kong, Lingjia Yan, Yufeng Luo, Datao Wang, Kaili Jiang, Qunqing Li, Shoushan Fan, and Jiaping Wang. Ultrathin  $\text{mno}_2$ /graphene oxide/carbon nanotube interlayer as efficient polysulfide-trapping shield for high-performance li-s batteries. *Advanced Functional Materials*, 27(18):1606663, 2017.
- [23] Karthikeyan Krishnamoorthy, Murugan Veerapandian, Rajneesh Mohan, and Sang-Jae Kim. Investigation of raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets. *Applied Physics A*, 106(3):501–506, 2012.
- [24] Chengbin Li, Hongyun Yue, Qiuxian Wang, Mengjiao Shi, Huishuang Zhang, Xiangnan Li, Hongyu Dong, and Shuting Yang. A novel modified pp separator by grafting pan for high-performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Science*, 54:1566–1579, 01 2019. doi:10.1007/s10853-018-2903-2.
- [25] Nuo Li, Xiaojuan Ma, Hongqi Ye, Shuai Wang, and Kai Han. Carbon nanotube-modified separator for lithium-sulfur batteries: effects of mass loading and adding polyvinylpyrrolidone on electrochemical performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 134:69–76, 2019.
- [26] Shanshan Li, Bo Jin, Xiaojie Zhai, Huan Li, and Qing Jiang. Review of carbon materials for lithium-sulfur batteries. *ChemistrySelect*, 3(8):2245–2260, 2018.
- [27] Bin Liu, Xiaomeng Wu, Shan Wang, Zhen Tang, Quanling Yang, Guo-Hua Hu, and Chuanxi Xiong. Flexible carbon nanotube modified separator for high-performance lithium-sulfur batteries. *Nanomaterials*, 7(8):196, 2017.
- [28] Jiuqing Liu, Meng Liu, Cheng Wang, Qihou Li, Jie Li, Ya Chen, Zikun Hong, Feifei Song, Lishun Bai, and Fanli Zeng.  $\text{SiO}_2$  blending polyetherimide separator modified with acetylene black/polyvinylpyrrolidone coating layer to enhance performance for lithium-sulfur batteries. *International Journal of Energy Research*, 45(11):16551–16564, 2021.
- [29] Guillermina Leticia Luque, María Laura Para, Emiliano Nicolás Primo, Andrea Beatriz Calderón, Maria Victoria Bracamonte, Manuel Otero, María del Carmen Rojas, Francisco Javier García Soriano, and German Lener. Graphene in lithium-ion/lithium-sulfur batteries. 2019.
- [30] ASH Makhlof. Current and advanced coating technologies for industrial applications. pages 3–23, 2011.
- [31] Jindrich Musil, Jaroslav Vlcek, and Pavel Baroch. Magnetron discharges for thin films plasma processing. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, 1:67–110, 2006.
- [32] Manu Patel, Iztok Arcon, Giuliana Aquilanti, Lorenzo Stievano, Gregor Mali, and Robert Dominko. X-ray absorption near-edge structure and nuclear magnetic resonance study of the lithium-sulfur battery and its components. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 15:894–904, 04 2014. doi:10.1002/cphc.201300972.

- [33] Sreekanth Perumbilavil, Pranitha Sankar, T Priya Rose, and Reji Philip. White light z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters*, 107(5):051104, 2015.
- [34] Ariel Rosenman, Ran Elazari, Gregory Salitra, Elena Markevich, Doron Aurbach, and Arnd Garsuch. The effect of interactions and reduction products of  $\text{LiNO}_3$ , the anti-shuttle agent, in  $\text{Li-S}$  battery systems. *Journal of the Electrochemical Society*, 162:A470–A473, 12 2015. doi:10.1149/2.0861503jes.
- [35] Jaydeep Sarkar. *Sputtering materials for VLSI and thin film devices*. William Andrew, 2010.
- [36] Kimberly See, Michal Leskes, John Griffin, Sylvia Britto, Peter Matthews, Alexandra Emly, Anton Ven, Dominic Wright, Andrew Morris, Clare Grey, and Ram Seshadri. Ab initio structure search and in situ  $^7\text{Li}$  nmr studies of discharge products in the  $\text{Li-S}$  battery system. *Journal of the American Chemical Society*, 136:16368–16377, 11 2014. doi:10.1021/ja508982p.
- [37] Lin Shan, Cai Yurong, Yang Jing, Ruan Feixia, Wu Jun, Sireesh Babu, Yao Xin, Gao Junkuo, and Yao Juming. Entrapment of polysulfides by a ketjen black and mesoporous  $\text{TiO}_2$  modified glass fiber separator for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 779:412–419, 2019.
- [38] Xiong Song, Suqing Wang, Guoping Chen, Tuo Gao, Yue Bao, Liang-Xin Ding, and Haihui Wang. Fe-n-doped carbon nanofiber and graphene modified separator for lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 333:564–571, 2018.
- [39] Minglin Sun, Xiaofei Wang, Jia Wang, Hao Yang, Lina Wang, and Tianxi Liu. Assessment on self-discharge behavior of lithium–sulfur batteries with  $\text{LiNO}_3$ -possessing electrolytes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 09 2018. doi:10.1021/acsami.8b11890.
- [40] Zhenghao Sun, Tong Wang, Yongguang Zhang, Krzysztof Kempa, and Xin Wang. Boosting the electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with the carbon nanotube/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  coated by carbon modified separator. *Electrochimica Acta*, 327:134843, 2019.
- [41] Sylwia Waluś, Céline Barchasz, Renaud Bouchet, and Fannie Alloin. Electrochemical impedance spectroscopy study of lithium–sulfur batteries: Useful technique to reveal the  $\text{Li/S}$  electrochemical mechanism. *Electrochimica Acta*, 359:136944, 08 2020. doi:10.1016/j.electacta.2020.136944.
- [42] Hao Wang, Niya Sa, Meinan he, Xiao Liang, Linda Nazar, Mahalingam Balasubramanian, Kevin Gallagher, and Baris Key. In situ nmr observation of the temporal speciation of lithium sulfur batteries during electrochemical cycling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121:6011–6017, 03 2017. doi:10.1021/acs.jpcc.7b01922.

- [43] Yizhou Wang, Wenhui Liu, Ruiqing Liu, Peifeng Pan, Liyao Suo, Jun Chen, Xiaomiao Feng, Xizhang Wang, Yanwen Ma, and Wei Huang. Inhibiting polysulfide shuttling using dual-functional nanowire/nanotube modified layers for highly stable lithium–sulfur batteries. *New Journal of Chemistry*, 43(37):14708–14713, 2019.
- [44] Kiyotaka Wasa, Isaku Kanno, and Hidetoshi Kotera. *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS*. William Andrew, 2012.
- [45] Zhaohuan Wei, Yaqi Ren, Joshua Sokolowski, Xiaodong Zhu, and Gang Wu. Mechanistic understanding of the role separators playing in advanced lithium–sulfur batteries. *InfoMat*, 2(3):483–508, 2020.
- [46] Jiang-Bin Wu, Miao-Ling Lin, Xin Cong, He-Nan Liu, and Ping-Heng Tan. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*, 47(5):1822–1873, 2018.
- [47] Kai Yang, Lei Zhong, Ruiteng Guan, Min Xiao, Dongmei Han, Shuanjin Wang, and Yuezhong Meng. Carbon felt interlayer derived from rice paper and its synergistic encapsulation of polysulfides for lithium–sulfur batteries. *Applied Surface Science*, 441:914–922, 2018.
- [48] Yuebin Yang, Shanxing Wang, Leiting Zhang, Yuanfu Deng, Hui Xu, Xusong Qin, and Guohua Chen. Cos-interposed and ketjen black-embedded carbon nanofiber framework as a separator modulation for high performance li-s batteries. *Chemical Engineering Journal*, 369:77–86, 2019.
- [49] Hongbin Yao, Kai Yan, Weiyang Li, Guangyuan Zheng, Desheng Kong, Zhi Wei Seh, Vijay Kris Narasimhan, Zheng Liang, and Yi Cui. Improved lithium–sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive s-related species at the cathode–separator interface. *Energy and Environmental Science*, 7(10):3381–3390, 2014.
- [50] Mingpeng Yu, Rui Li, Mingmao Wu, and Gaoquan Shi. Graphene materials for lithium–sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 1:51–73, 2015.
- [51] Fanglei Zeng, Zhaoqing Jin, Keguo Yuan, Shuai Liu, Xing Cheng, Anbang Wang, Weikun Wang, and Yu-sheng Yang. High performance lithium–sulfur batteries with a permselective sulfonated acetylene black modified separator. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(31):12319–12327, 2016.
- [52] Pan Zeng, Liwu Huang, Xinling Zhang, Yamiao Han, and Yungui Chen. Inhibiting polysulfides diffusion of lithium–sulfur batteries using an acetylene black-cos2 modified separator: mechanism research and performance improvement. *Applied Surface Science*, 427:242–252, 2018.
- [53] Linlin Zhang, Yijing Wang, Zhiqiang Niu, and Jun Chen. Advanced nanostructured carbon-based materials for rechargeable lithium–sulfur batteries. *Carbon*, 141:400–416, 2019.

- [54] Shengshui Zhang. A new finding on the role of lino3 in lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 322:99–105, 08 2016. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.05.009.
- [55] Di Zhao, Xinye Qian, Lina Jin, Xiaolong Yang, Shanwen Wang, Xiangqian Shen, Shanshan Yao, Dewei Rao, Youyuan Zhou, and Xiaoming Xi. Separator modified by ketjen black for enhanced electrochemical performance of lithium-sulfur batteries. *RSC advances*, 6(17):13680–13685, 2016.
- [56] Xiangyang Zhou, Qunchao Liao, Jingjing Tang, Tao Bai, Feng Chen, and Juan Yang. A high-level n-doped porous carbon nanowire modified separator for long-life lithium-sulfur batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 768:55–61, 2016.

## Interfaces de grafeno oxidado en baterías de Li-S

Los estudios presentados en este capítulo fueron realizados en colaboración con el Dr. Patricio Vélez del Departamento de Química Teórica y Computacional de la Facultad de Ciencias Químicas. En el mismo se presentan los resultados obtenidos de estudiar la interacción de los polisulfuros con las capas de grafeno oxidadas que contienen grupos funcionales (grupos hidroxilo, epoxi y carboxilo) mediante cálculos de primeros principios, con el objetivo de utilizar estas estructuras para evitar la migración del polisulfuro en las baterías de litio-azufre. Se hace una estimación del tiempo de permanencia del polisulfuro en la superficie oxidada basados en la teoría de los estados de transición, con la comprobación de que las superficies de grafeno oxidadas estudiadas no son lo suficientemente buenas para evitar la migración del polisulfuro en las baterías de litio-azufre. Los resultados demuestran que incluso un valor de 1,45 eV de la energía de unión del polisulfuro a la superficie no es suficiente para retener el polisulfuro durante un tiempo de permanencia importante.

### 5.1. Introducción

Se han propuesto diversas estrategias para mejorar el rendimiento electroquímico de las baterías  $Li - S$  mediante diseños especiales de la estructura del cátodo [16; 28; 52], la modificación del separador [22; 40; 49], la composición del electrolito [46; 47; 19] y la protección del ánodo [3; 51]. El diseño estructural de los cátodos de azufre y la modificación del separador son dos estrategias principales para reducir el efecto *shuttle* de los polisulfuros de litio, en las que diferentes materiales que contienen grupos polares ayudan a evitar el transporte de los polisulfuros de cadena larga. Una de las modificaciones más populares es la funcionalización de las estructuras de carbono [12],[1],[37], y dentro de ella, el uso de superficies de grafeno oxidado [49],[42],[38],[14],[8],[27],[53],[10],[54]. Ji et al. [10] utilizaron GO (óxido de grafeno) dentro del material catódico afirmando que los grupos funcionales oxigenados del GO juegan un papel clave como inmovilizadores, confinando los polisulfuros y evitando su disolución en el electrolito. Zhu et al. [54] utilizaron óxido de grafeno reducido (rGO) y fluoruro de polivinilideno (PVdF) como separador afirmando que actúa como inhibidor de polisulfuros. Terella et al. [42] también utilizaron GO y PVdF para modificar el Celgard comercial mediante la técnica de electrospinning

con el fin de mitigar en parte el efecto *shuttle*. Jiang et al. [11] utilizaron un separador modificado con GO mediante el método Dr. Blade inhibiendo la disolución de polisulfuros. Huang et al. también utilizaron un separador comercial modificado con GO obtenido por filtración al vacío para bloquear la difusión de los polisulfuros [8]. Shaibani et al. [38] utilizaron un cátodo protegido con GO para conseguir una batería  $Li-S$  altamente estable con una capacidad de velocidad excepcional, afirmando que los grupos funcionales de oxígeno cargados negativamente presentes en el GO pueden repeler de vuelta al cátodo las especies de polisulfuro cargadas negativamente, actuando como un eficaz inhibidor del efecto shuttle de los polisulfuros.

Como se puede observar, en general, todos estos trabajos proponen que la interacción entre los polisulfuros y los grupos funcionales de oxígeno en las estructuras de carbono minimizan significativamente la difusión del polisulfuro, lo que a su vez conduciría a la mejora del rendimiento en la ciclabilidad de las baterías de  $Li-S$ , proporcionando al mismo tiempo una alta selectividad permanente para los iones de litio [4]. El GO o el rGO en las baterías de litio-azufre actuaría como un escudo para bloquear y atrapar físicamente los polisulfuros gracias a la interacción de la naturaleza polar de los polisulfuros con los grupos funcionales polares del GO y el rGO. Se ha demostrado ampliamente que los estudios computacionales ayudan a entender el comportamiento de diferentes estructuras en muchos campos, y este es también el caso de las baterías de litio-azufre, donde los cálculos de primeros principios han sido muy útiles para evaluar el efecto de anclaje de diferentes superficies hacia los polisulfuros de litio [4],[50],[9],[17],[43].

En el presente capítulo estudiamos, mediante cálculos de DFT, la interacción de polisulfuros de cadena larga con superficies de grafeno modificadas con diferentes tipos de grupos funcionales oxidados, encontrados hoy en día en la mayoría de los carbones comerciales utilizados en la preparación de cátodos y separadores. Para estudiar la interacción de estas superficies oxidadas de grafeno con polisulfuros de cadena larga, realizamos la optimización por gradiente conjugado de las geometrías de grafeno funcionalizado con  $Li_2S_6$ , estudiando también su población de Mulliken, las densidades de pseudocarga, el potencial electrostático ( $PES$ ) y la densidad de estados ( $DOS$ ) de las diferentes estructuras de grafeno oxidado con polisulfuros de cadena larga. Los resultados encontrados, ayudan a comprender el tipo de interacciones que tienen lugar entre las diferentes estructuras modificadas y los polisulfuros, y ayudarán a encontrar el material óptimo para obtener baterías de alta capacidad, buena eficiencia coulombica y larga vida de ciclo. Además, se realiza una estimación del tiempo de residencia del polisulfuro en la superficie oxidada basándose en la teoría de los estados de transición, con la conclusión de que las superficies de grafeno oxidadas consideradas no son lo suficientemente buenas candidatas para evitar la migración del polisulfuro en las baterías de litio-azufre a largo plazo.

## 5.2. Detalles de métodos de cálculo y modelado

Los cálculos ab-initio se realizaron con el código de simulación computacional SIESTA [39], que se basa en funciones de base localizadas. Los efectos de intercambio y correlación se describieron utilizando la aproximación de gradiente generalizada (GGA) en la versión Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [31]. Los electrones del núcleo fueron reemplazados por pseudopotenciales que conservan la norma en su forma totalmente separable [15]. En la descripción pseudopotencial de los átomos, sólo se

consideraron los estados electrónicos de valencia. El valor de la energía de confinamiento fue de 0,005 eV [32]. Utilizando un valor de 150 Ry para el corte de la rejilla de las integrales del espacio real [29] dio resultados convergentes para todos los sistemas estudiados aquí. Todos los cálculos se realizaron con polarización de espín (sp). Las láminas de grafeno oxidadas se simularon utilizando una supercelda con condiciones de contorno periódicas, que contiene 60 posiciones atómicas (según una celda unitaria tetragonal con vectores de red de una lámina de grafeno) en el plano x-y, además de los átomos que componen el grupo funcional que oxida la lámina de grafeno. Empleamos diferentes conjuntos de grupos funcionales para representar el estado oxidado de la hoja de grafeno: grupos carboxilo, epóxido e hidroxilo. Las superficies del grafeno oxidado y la molécula de polisulfuro ( $Li_2S_6$ ) y se relajaron mediante el procedimiento de gradientes conjugados (CG) [32], minimizando la energía del sistema a partir de diferentes configuraciones iniciales con respecto a las coordenadas atómicas. El tamaño de la celda se mantuvo constante durante la optimización.

Se dejó un espacio de vacío de 20 Å en la dirección z, para evitar la interacción entre las capas de grafeno. Se consideraron diferentes tipos de configuraciones iniciales para analizar la interacción del polisulfuro con la superficie de grafeno oxidada. La zona de Brillouin se muestreó en un espacio de  $10 \times 10 \times 1$  irreducible utilizando Monkhorst-Pack para los puntos k de la grilla [24].

La energía de enlace del polisulfuro  $E_{ligadura}$  de las diferentes estructuras de grafeno oxidado se calculó teniendo en cuenta la igualdad:

$$E_{ligadura} = E_{G-ox-Li_2S_6} - E_{G-ox} - E_{Li_2S_6} \quad (5.1)$$

donde es la energía del sistema que involucra a la estructura de grafeno oxidado interactuando con el polisulfuro, y son las energías de la capa de grafeno oxidado y del polisulfuro en el vacío respectivamente. Según esta ecuación, los valores más negativos de se relacionan con interacciones más fuertes del polisulfuro con la capa de grafeno oxidada. Se realizó un conjunto sistemático de cálculos ab-initio para la interacción de una molécula de  $Li_2S_6$  con diferentes láminas de grafeno oxidado (grupos funcionales carboxilo, epoxi e hidroxilo) para comprobar su capacidad de retener polisulfuros de cadena larga. En algunos casos especiales, encontraremos que la interacción del polisulfuro con la superficie oxidada da lugar a la separación de los grupos funcionales del sustrato de grafeno. En este caso, la aplicación de la Ecuación 5.1 no proporciona una energía de enlace sino una energía de reacción. A continuación, abordaremos estos casos. En el presente trabajo no hemos tenido en cuenta las interacciones de Van der Waals ya que, aunque en principio pueden desempeñar un papel importante en la adsorción molecular en ausencia de enlaces químicos fuertes [45], la principal contribución a las energías de enlace calculadas en este trabajo proviene de la interacción de las superficies de grafeno oxidadas con la molécula  $Li_2S_6$ . Esta interacción conduce a la formación de enlaces covalentes entre uno de los átomos de Li del polisulfuro y algunos de los átomos de oxígeno de la superficie de grafeno oxidada. En un trabajo reciente, Wasalathilake et al. [44] han descubierto que las interacciones de Van der Waals son más importantes en el caso de la molécula no polar S8 no liteada, que no forma enlaces covalentes con las superficies de grafeno prístinas u oxidadas, donde su adsorción está dominada principalmente por la atracción de Van der Waals. Además, los resultados que Wasalathilake et al. [44] encontraron para la energía de adsorción de polisulfuros de cadena larga en

superficies oxidadas con grupos epoxi y carboxílicos, utilizando la corrección de van der Waals, son muy similares a los resultados encontrados en este trabajo.

## 5.3. Resultados de la energía, geometría, propiedades electrónicas y reactividad de las estructuras

### 5.3.1. Sistema simple oxidado

En primer lugar, hemos considerado la oxidación de una lámina de grafeno por un único grupo carboxilo ( $G - c$ ); un grupo epoxi ( $G - e$ ); y un grupo funcional hidroxilo en dos variantes: grupo hidroxilo en la parte superior de la lámina de grafeno ( $G - h - 1$ ) y otra en la que se sustituye un átomo de carbono por el grupo hidroxilo ( $G - h - 2$ ), creando una vacancia de  $C$ . La Figura 5.1 muestra las geometrías relajadas, las distancias de enlace más relevantes y los excesos de carga según el análisis de población de Mulliken y Hirshfeld para los sistemas  $G - c$ ,  $G - e$ ,  $G - h - 1$  y  $G - h - 2$ .

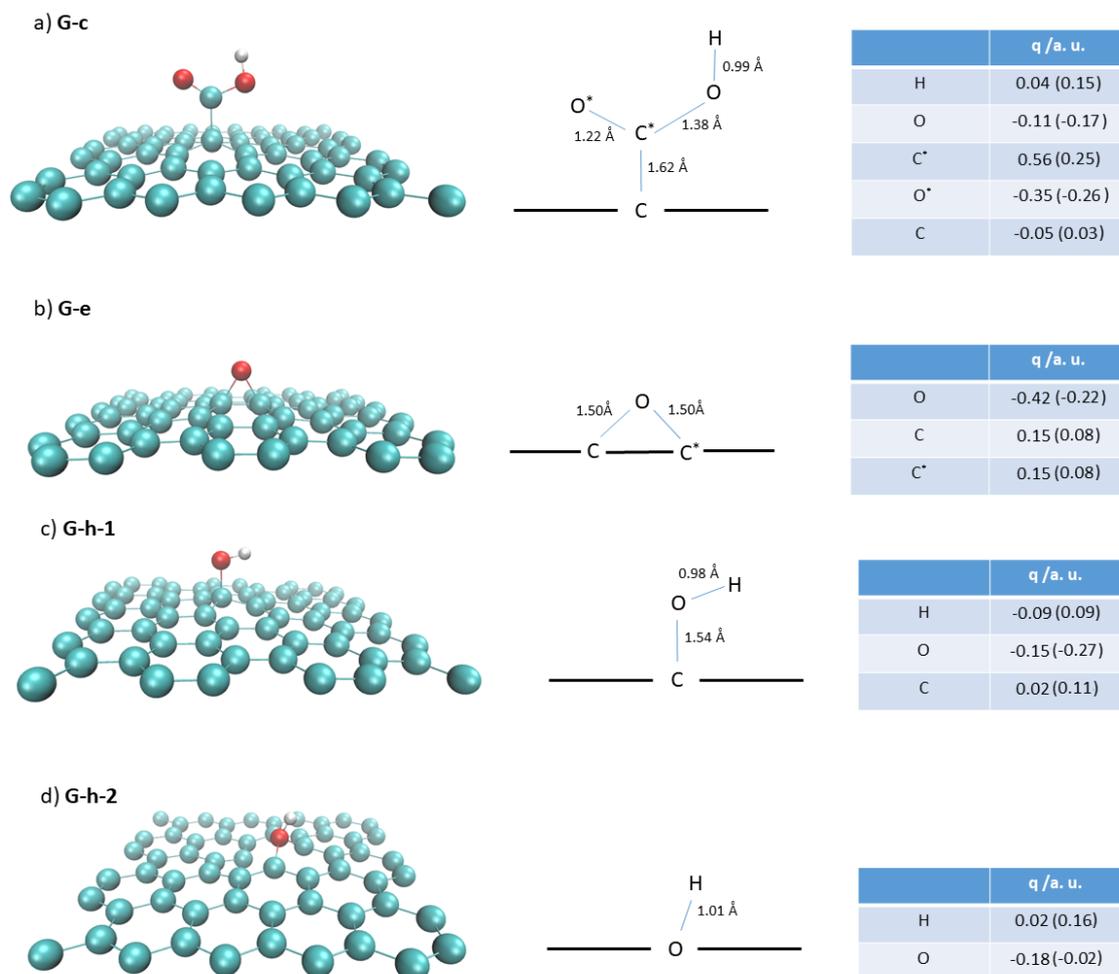
Las distancias de enlace y los excesos de carga encontrados coinciden con los resultados de los cálculos DFT de otros autores para láminas de grafeno oxidadas con grupos funcionales similares [6],[33]. El oxígeno en el sistema  $G - e$  está unido a la hoja de grafeno en posición de puente y los átomos de carbono unidos al átomo de oxígeno se elevan en promedio  $0,44 \text{ \AA}$  sobre el plano de la hoja de grafeno. El grupo carboxilo del sistema  $G - c$  está situado en una posición superior al igual que el grupo hidroxilo del sistema  $G - h - 1$ . Para estos sistemas, el átomo de carbono de la hoja de grafeno que está unido al grupo funcional se eleva  $0,55 \text{ \AA}$  en el sistema  $G - c$  y  $0,52 \text{ \AA}$  en el sistema  $G - h - 1$ . Para el sistema  $G - h - 2$ , la sustitución de un átomo de carbono de la hoja de grafeno por un grupo hidroxilo provoca una importante distorsión geométrica, en la que dos de los átomos de carbono ligados al átomo de oxígeno del grupo hidroxilo se elevan  $0,27 \text{ \AA}$  y un tercer átomo de carbono desciende  $0,43 \text{ \AA}$  con respecto al plano del grafeno.

Los cambios geométricos en la red de grafeno afectan a la estructura electrónica del sustrato, en comparación con el grafeno prístino, y es bien sabido que la conductividad de los materiales es muy importante en sus aplicaciones prácticas. La Figura 5.2 muestra, a la izquierda y a la derecha la isosuperficie correspondiente a la densidad de estados situada ( $LDOS$ ) alrededor del nivel de Fermi, calculada en el intervalo de energía  $[E_f - 0,7eV, E_f + 0,7eV]$ . Para todos los sistemas, la zona gris de los gráficos indica la  $DOS$  del grafeno prístino. Las estructuras electrónicas coinciden con las reportadas en estudios teóricos anteriores [6],[25],[48].

En el caso del sistema  $G - e$  (Figura 5.2 a)) la  $DOS$  es muy similar a la del grafeno prístino. Aunque hay una ligera distorsión de la red de grafeno como resultado de la interacción de dos átomos de carbono con el átomo de oxígeno del grupo epoxi, no hay ningún cambio en la hibridación  $sp^2$  de estos átomos de carbono, como indica la  $LDOS$  de los átomos de carbono unidos al oxígeno, que aparece resaltada con un círculo de líneas negras discontinuas.

En cambio, la funcionalización con un grupo  $COOH$  o un grupo  $OH$  tiene un efecto diferente sobre las propiedades electrónicas del grafeno. La existencia de un  $OH$ , como en el caso de los sistemas  $G - h - 1$  (Figura 5.2 c)) y  $G - h - 2$  (Figura

### 5.3. Resultados de la energía, geometría, propiedades electrónicas y reactividad de las estructuras



**Figura 5.1:** Representación esquemática de las geometrías relajadas de diferentes láminas de grafeno mono-oxidadas: a) grupo carboxilo ( $G - c$ ), b) grupo epoxi ( $G - e$ ) c) grupo funcional hidroxilo en la parte superior de la lámina de grafeno ( $G - h - 1$ ) d) grupo funcional hidroxilo sustituyendo a un átomo de carbono en la capa de grafeno ( $G - h - 2$ ). Las esferas de color azul claro corresponden a los átomos de  $C$ , las rojas a los de  $O$  y las blancas a los de  $H$ . Las distancias de enlace más significativas y los excesos de carga atómica de Mulliken y Hirshfeld (entre paréntesis) para los átomos resaltados se indican para los diferentes sistemas.

5.2 d)) o de un grupo  $COOH$ , como en el caso del sistema  $G - c$  (Figura 5.2 a)), conduce a la aparición de un pequeño pico en la DOS cerca del nivel de Fermi, lo que sugiere una fuerte localización de electrones. Esto puede entenderse por la ruptura de la simetría de la celda en el grafeno por el grupo  $OH$  o  $COOH$  y por el cambio en la hibridación del carbono de  $sp^2$  a  $sp^3$  debido al fuerte enlace covalente entre  $C$  y  $O$  (sistemas  $G - h - 1$  y  $G - h - 2$ ) y  $C - C$  (sistema  $G - c$ ). La  $LDOS$  del sistema  $G - c$ ,  $G - h - 1$  y  $G - h - 2$  (panel derecho de la Figura 5.2) muestran el cambio en la hibridación de los átomos de carbono de la hoja de grafeno que se unen al oxígeno (sistemas  $G - h - 1$  y  $G - h - 2$ ) o al carbono (sistema  $G - c$ ) [7]. Para obtener información sobre la reactividad de las especies superficiales y evaluar los sitios reactivos de las diferentes láminas de grafeno al interactuar con una molécula de

polisulfuro de cadena larga, se realizaron estudio del potencial electrostático ( $PES$ ) de los sistemas de grafeno oxidado y la molécula de molécula de  $Li_2S_6$ .

En un artículo reciente, Vélez et al. [43] han estudiado la interacción de la molécula de  $Li_2S_6$  con una hoja de grafeno prístina y sus modificaciones mediante la creación de una vacante o el dopaje con diferentes heteroátomos. En ese trabajo se demostró que la consideración de los  $PES$  de la superficie y de la molécula de  $Li_2S_6$  permite predecir los posibles sitios de reacción. La superficie de  $PES$  se obtiene a partir del conocimiento de la distribución de la densidad de carga tridimensional del sistema [5]. Con este fin, se selecciona una isosuperficie de la densidad de carga de los electrones a partir de seleccionar un isovalor en tres dimensiones, y el potencial electrostático se representa en ella como una superficie coloreada. Murray et al. [26] han demostrado que estas superficies permiten visualizar regiones de carga variable de una molécula, dando una indicación de cómo interactúa un sistema determinado con otro. Los valores de potencial electrostático altos indican la deficiencia relativa de electrones y los de bajo potencial electrostático indican una abundancia de electrones.

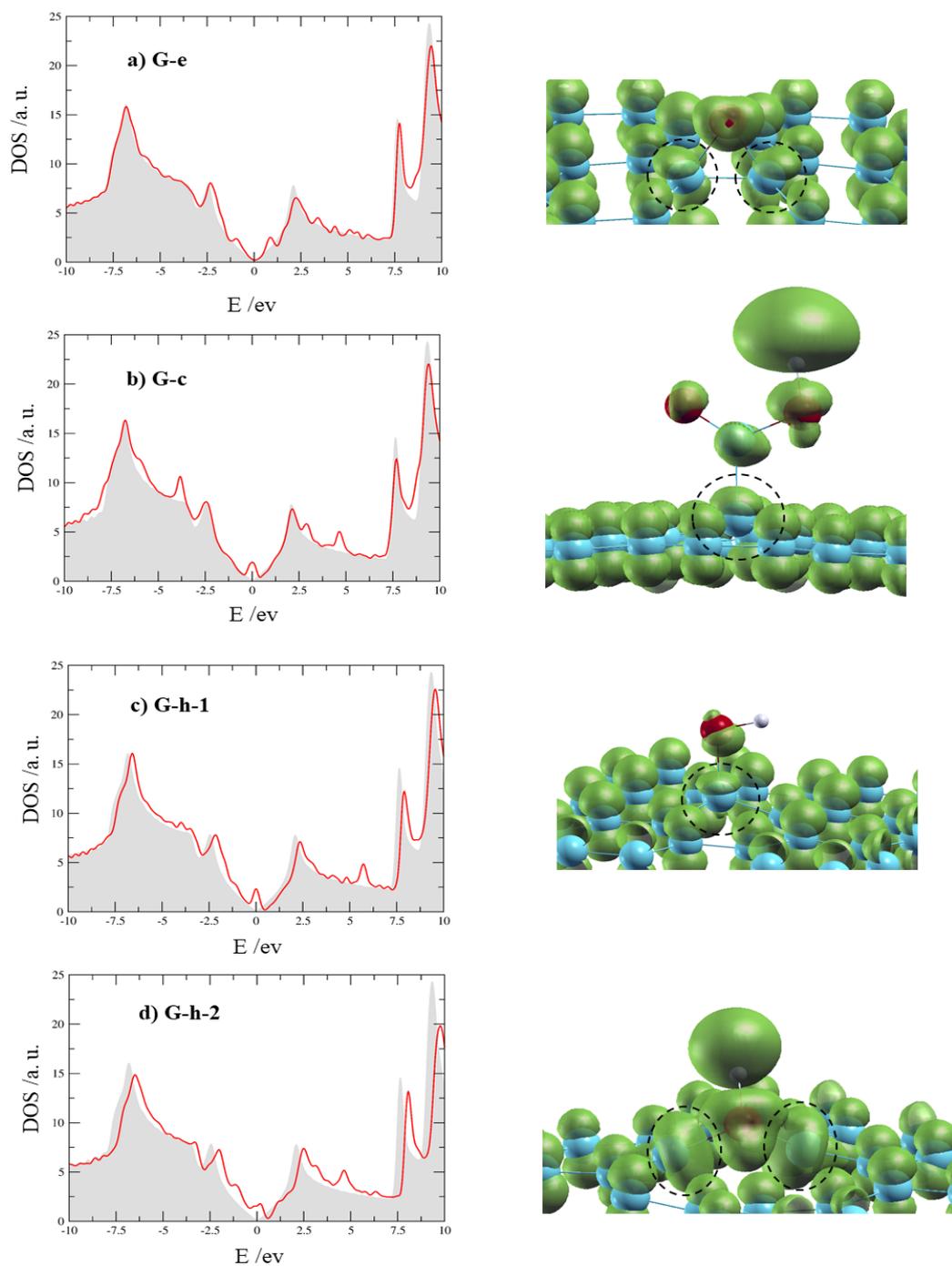
Aquí adoptamos la siguiente escala de colores: el color **rojo** corresponde al potencial electrostático más bajo, y el **azul** al potencial electrostático más alto. Las regiones en las que el valor de  $PES$  está cerca de cero o está en medio de los extremos azul-rojo se indican en color blanco-gris. Como se puede observar, la funcionalización induce sitios cargados positiva o negativamente en la superficie del carbono, rompiendo la electroneutralidad de la superficie de carbono prístina y permitiendo la interacción con el polisulfuro [18]. Los  $PES$  de los sistemas estudiados se dibujaron utilizando el código plrho dentro del paquete *SIESTA*. Utilizamos un isovalor de  $\rho(r) = 0,001$  electrones/bohr<sup>3</sup> de densidad de electrones, que es muy adecuado para este propósito porque usualmente está por encima del radio de van der Waals de los átomos que componen la molécula. Los resultados de los PES para una vista frontal de los sistemas de grafeno oxidado simple se presentan en la Figura 5.3. La presencia de grupos funcionales como el epoxi, el hidroxilo y el carboxilo genera una redistribución de la carga que polariza el sistema marcadamente, dejando algunas regiones de potencial electrostático positivo (**azul**), otras regiones de potencial electrostático negativo (**rojo**) y otras regiones donde el potencial electrostático es prácticamente nulo (blanco-gris).

En primer lugar, se pueden destacar dos comportamientos extremos y bien definidos:

1. en el sistema  $G - e$  (Figura 5.3 b)) hay una región en el átomo de oxígeno donde el potencial electrostático es marcadamente negativo, mostrando una región con acumulación de electrones,
2. en el sistema  $G - h - 2$  (Figura 5.3 d)) hay una región marcada de potencial electrostático positivo en el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo, indicando una región con agotamiento de electrones.

. Este átomo de hidrógeno se encuentra en una posición por sobre el átomo de oxígeno (ver Figura 5.1 d)). Los potenciales electrostáticos de los sistemas  $G - c$  (Figura 5.3 a)) y  $G - h - 1$  (Figura 5.3 c)) son más complejos, porque estos sistemas presentan regiones de potencial electrostático positivo y negativo simultáneamente, ya que presentan simultáneamente átomos de hidrógeno electropositivos y de oxígeno electronegativos que sobresalen de la superficie del grafeno. En resumen, el sistema

### 5.3. Resultados de la energía, geometría, propiedades electrónicas y reactividad de las estructuras



**Figura 5.2:** Lado izquierdo del panel: *DOS* para sistemas oxidados simples. En cada gráfico la curva roja representa la *DOS* correspondiente a los sistemas: a)  $G-e$ , b)  $G-c$ , c)  $G-h-1$  y d)  $G-h-2$  definidos en el texto y el área gris indica la *DOS* del grafeno prístino. Panel de la derecha: *LDOS* para cada uno de los sistemas oxidados. Los lóbulos verdes corresponden a la isosuperficie de la *LDOS* calculada entre  $E_f - 0,7$  eV y  $E_f + 0,7$  eV. El círculo de líneas negras discontinuas destaca la *LDOS* de los átomos de carbono de la red de grafeno vinculada al grupo funcional correspondiente.

$G - e$  tiene un sitio de reacción que puede ser considerado como blanco de ataque electrofílico<sup>1</sup>, mientras que el  $G - h - 2$  tiene un sitio de reacción que puede ser considerado como blanco de ataque nucleofílico<sup>2</sup> y los sistemas  $G - c$  y  $G - h - 1$  podrían sufrir ambos tipos de ataques, por agentes electrofílicos y nucleofílicos. El análisis anterior considerando el  $PES$  ayuda a predecir cuál puede ser la interacción más favorable de la molécula de  $Li_2S_6$  con la lámina de grafeno dopada, desde un punto de vista electrostático. El análisis poblacional del exceso de carga de Mulliken y Hirshfeld realizado anteriormente coincide con las conclusiones extraídas del análisis del  $PES$ .

	Rojo / $R_y$	Blanco-Gris / $R_y$	Azul / $R_y$
$G - c$	-0,054061	-0,003520	0,097050
$G - e$	-0,050261	-0,003076	0,012636
$G - h - 1$	-0,061519	-0,002481	0,061795
$G - h - 2$	-0,041997	-0,001750	0,127140

**Tabla 5.1:** Valores numéricos para el potencial electrostático ( $PES$ ) de los sistemas de grafeno simple oxidado obtenido para una densidad de electrones isovalentes de 0,001 electrones/bohr<sup>3</sup> a polaridad cero. El color rojo indica el potencial electrostático más bajo (acumulación de electrones), y el azul indica el potencial electrostático más alto (deficiencia de electrones). Las regiones en las que el valor de  $PES$  está cerca de cero o está en medio de los extremos azul-rojo se indican en color blanco-gris.

### 5.3.2. Sistemas bi- y poli-oxidados

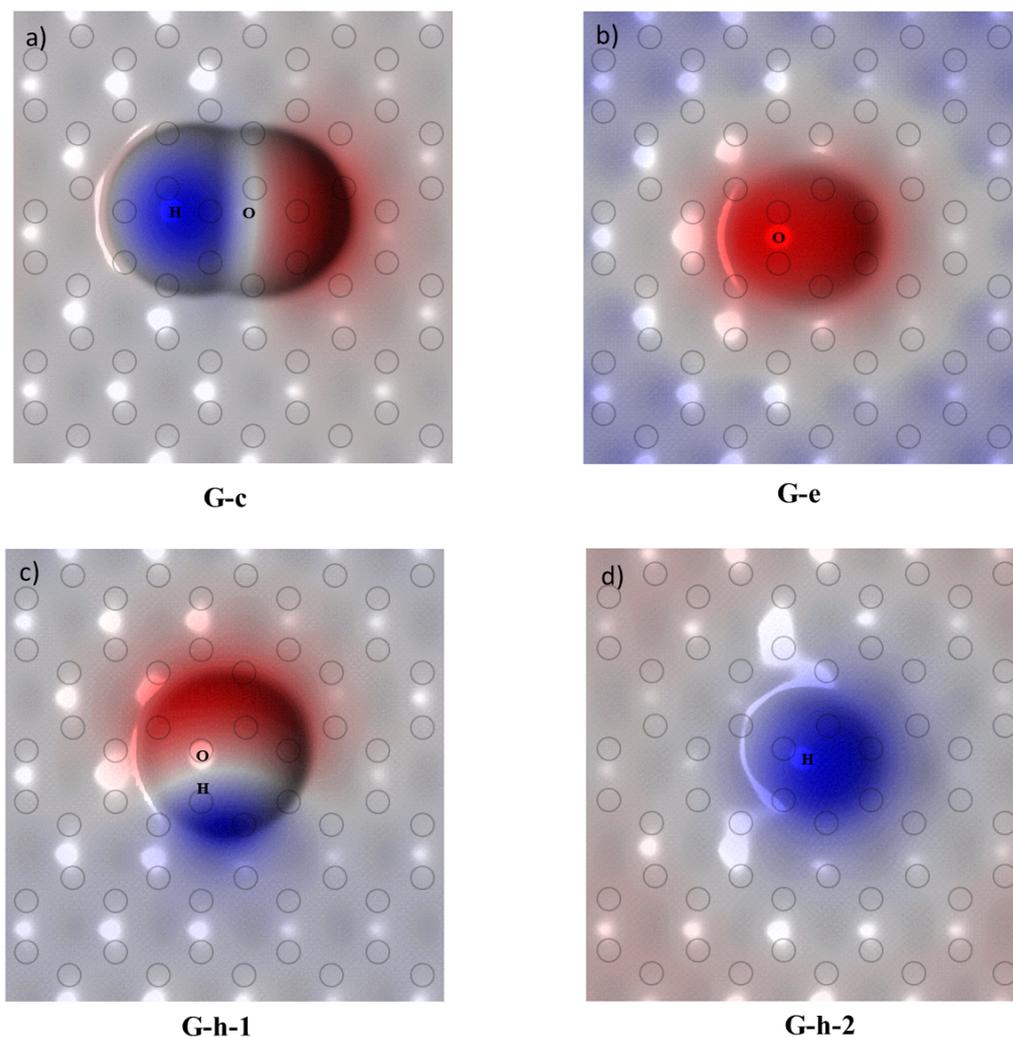
También hemos considerado sistemas con un mayor grado de oxidación mediante la incorporación simultánea de grupos funcionales epoxi e hidroxilo: i) sistemas bi-funcionalizados con un grupo hidroxilo situado en posición orto ( $G - e - h - orto$ ), meta ( $G - e - h - meta$ ) y para ( $G - e - h - para$ ) respecto al grupo epoxi; ii) sistema poli-oxidado con dos grupos hidroxilo y un grupo epoxi a ambos lados de la hoja de grafeno ( $G - e(s) - h(s)$ ) según la propuesta de Liu et al. [21]. Siguiendo a estos autores, en este trabajo hemos considerado un óxido amorfo, con una relación  $OH:O$  de 2,00 entre los grupos funcionales<sup>3</sup>. Nuestro sistema poli-oxidado se encuentra dentro del intervalo [1,06:3,25], que corresponde al más frecuentemente observado en los experimentos [2].

La Figura 5.4 muestra las geometrías relajadas y el exceso de carga en los átomos de oxígeno e hidrógeno de los sistemas bi y poli-oxidados funcionalizados con grupos hidroxilo y epoxi. Las Figura 5.4 a) ( $G - e - h - orto$ ), Figura 5.4 b) ( $G - e - h - meta$ ) y Figura 5.4 c) ( $G - e - h - para$ ) muestran una vista frontal y lateral de las estructuras relajadas bi-funcionalizadas. El átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo está orientado hacia el átomo de oxígeno del grupo epoxi para todos estos sistemas. La Figura 5.4 d) muestra una vista inclinada y lateral del sistema poli-oxidado

<sup>1</sup>Un electrófilo es un reactivo químico atraído hacia zonas ricas en electrones que participa en una reacción química aceptando un par de electrones formando un enlace con un nucleófilo. La mayoría de los electrófilos están cargados positivamente, un átomo con carga positiva parcial.

<sup>2</sup>Un nucleófilo es una especie que reacciona cediendo un par de electrones libres a otra especie (electrófilo), combinándose y enlazándose covalentemente con ella. Puede ser un anión o una molécula neutra con un par de electrones libres.

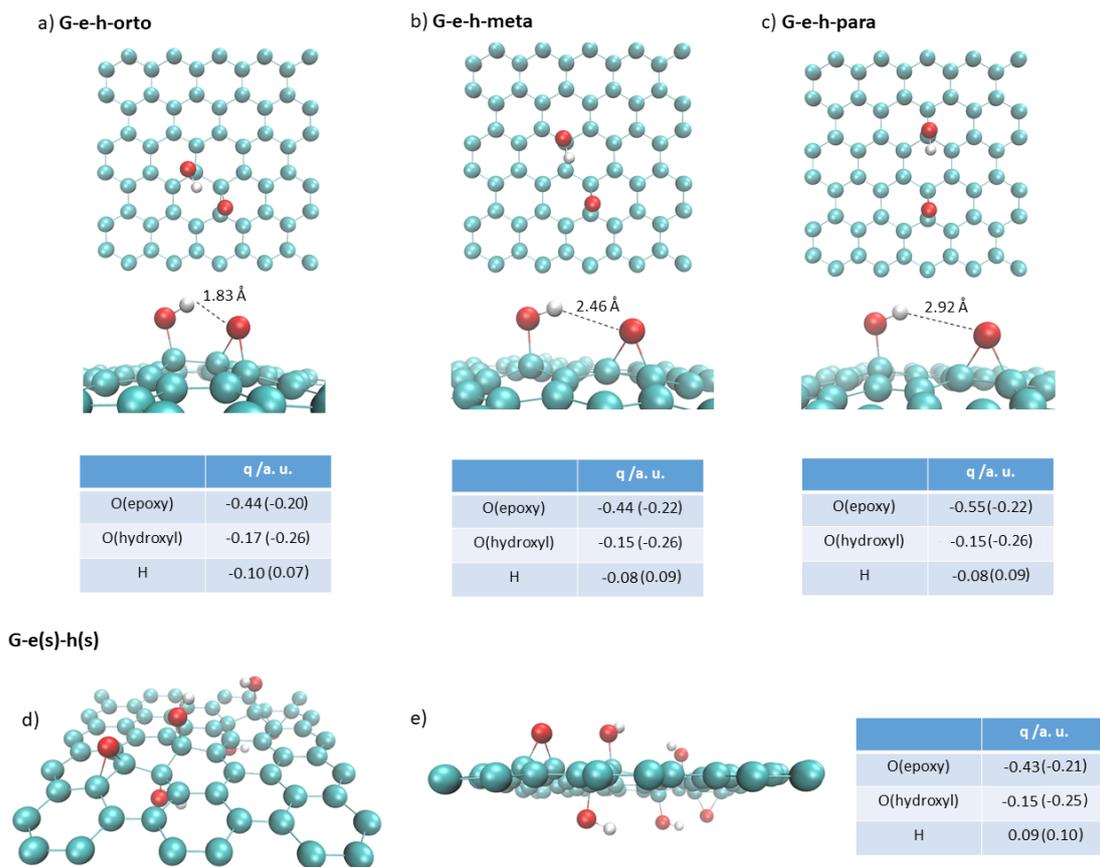
<sup>3</sup>Es decir, por cada  $O$  de grupo funcional epoxi hay 2  $OH$  de grupo funcional hidroxilo.



**Figura 5.3:** Potencial electrostático  $PES$  de los sistemas de grafeno simple oxidado obtenido para una densidad de electrones isovalentes de  $0,001$  electrones/ $\text{bohr}^3$  a polaridad cero. Los círculos negros abiertos indican la posición de los átomos de carbono en la red de grafeno y los caracteres  $H$  u  $O$  indican la posición de los átomos de hidrógeno y/o los átomos de oxígeno en el plano  $x$ - $y$ . El color rojo indica el potencial electrostático más bajo (acumulación de electrones), y el azul indica el potencial electrostático más alto (deficiencia de electrones).

$(G - h(s) - e(s))$ . Aquí la orientación de los diferentes átomos de hidrógeno toma diferentes posiciones. El exceso de carga indicado corresponde al valor medio de los átomos de hidrógeno y oxígeno de cada grupo funcional.

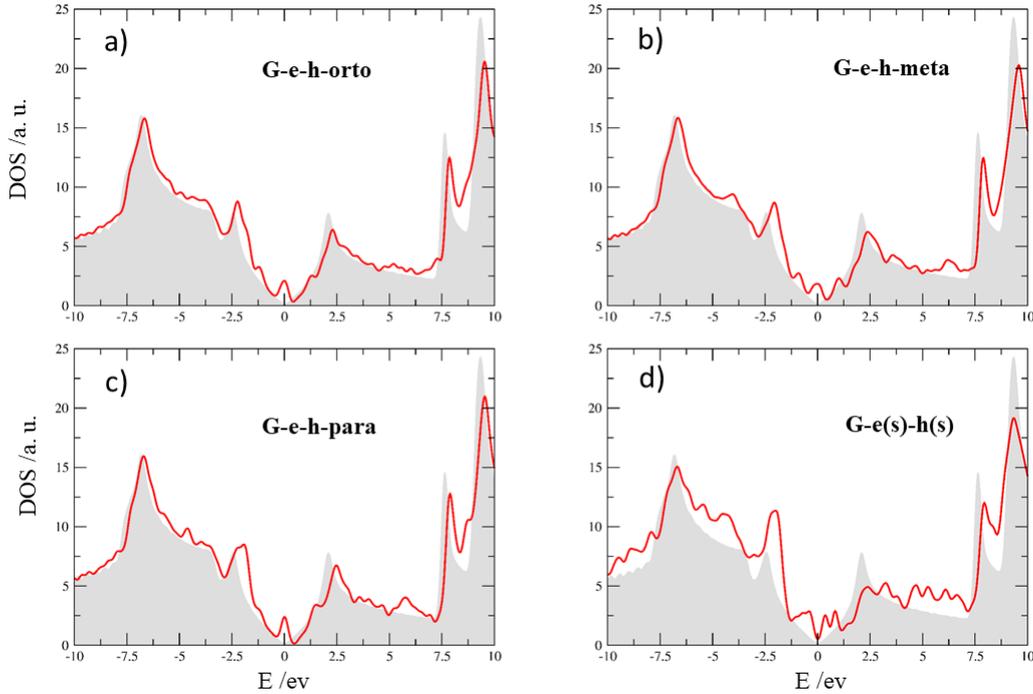
La Figura 5.5 muestra la densidad de estados de los sistemas bi-funcionalizados y poli-funcionalizados. La presencia de un pico, similar al observado para los sistemas  $G - c$ ,  $G - h - 1$  y  $G - h - 2$  (ver Figura 5.2), alrededor de la energía de Fermi, es muy notable para los tres sistemas bi-funcionalizados. La  $DOS$  del sistema  $G - e(s) - h(s)$  (Figura 5.5 d) tiene un comportamiento ligeramente diferente. Aquí la aparición de estados por debajo y por encima de la energía de Fermi es notoria en comparación con la  $DOS$  del grafeno prístino. Tanto la acumulación de estados sobre el nivel de Fermi como la acumulación en torno a él pueden explicarse por el cambio en la



**Figura 5.4:** Representación esquemática de las geometrías relajadas de las láminas de grafeno bi (con un grupo hidroxilo situado en a) orto ( $G - e - h - orto$ ), b) meta ( $G - e - h - meta$ ) y c) para ( $G - e - h - para$ ) con respecto al grupo epoxi y d) poli-oxidado ( $G - e(s) - h(s)$ ). Las esferas de color celeste corresponden a los átomos de C, las rojas a los de O y las blancas a los de H. Las distancias de enlace más significativas y el exceso de carga atómica de Mulliken e Hirshfeld (entre paréntesis) para los átomos de hidrógeno y oxígeno se indican en las tablas que aparecen debajo de cada figura para los diferentes sistemas.

hibridación ( $sp^2$  a  $sp^3$ ) de los átomos de carbono que se encuentran mayoritariamente distorsionados en la red de grafeno. En este sentido, podemos afirmar que la fuente dominante de los cambios electrónicos y, por tanto, de la reactividad está relacionada con la corrugación de la hoja de grafeno debido a su funcionalización por el oxígeno.

Los resultados de los PES para los sistemas bi y poli-oxidados se muestran en la Figura 5.6. La presencia simultánea de los grupos hidroxilo y epoxi conduce a la presencia de dos tipos de sitios reactivos: i) los candidatos a un ataque nucleofílico: áreas de potencial electrostático positivo (azul), que se encuentran alrededor de los átomos de H y ii) los receptivos hacia un ataque electrófilo: áreas de potencial electrostático negativo (rojo), donde se encuentran los átomos de oxígeno del grupo epoxi y el grupo hidroxilo.



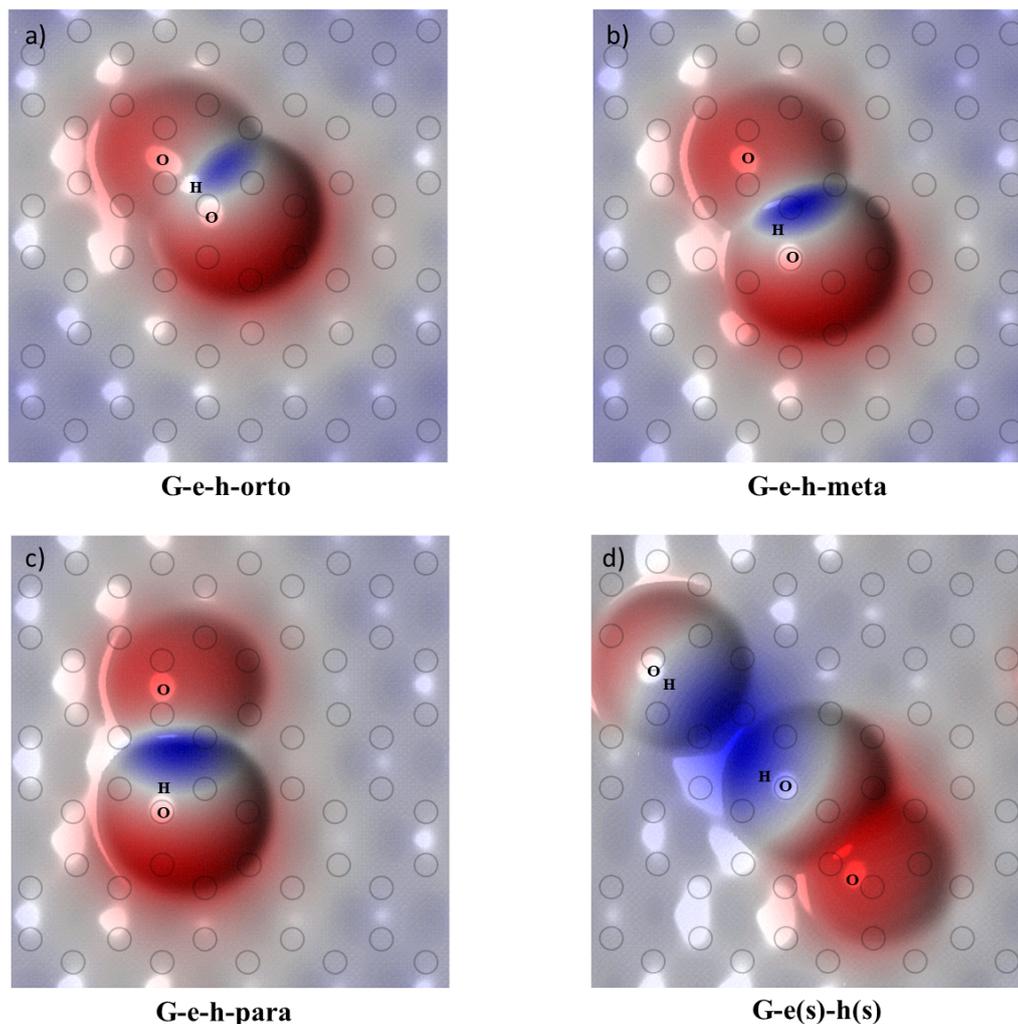
**Figura 5.5:** DOS para sistemas bi- y poli-oxidados. En cada gráfico la curva roja representa la DOS correspondiente a los sistemas: a)  $G - e - h - orto$ , b)  $G - e - h - meta$ , c)  $G - e - h - para$  y d)  $G - e(s) - h(s)$  y el área gris indica la DOS del grafeno prístino.

	Rojo / $R_y$	Blanco-Gris / $R_y$	Azul / $R_y$
$G - e - h - orto$	-0,082991	-0,002941	0,069836
$G - e - h - meta$	-0,083479	-0,003215	0,066900
$G - e - h - para$	-0,074394	-0,003316	0,070472
$G - e(s) - h(s)$	-0,068328	-0,003103	0,106159

**Tabla 5.2:** Valores numéricos para el potencial electrostático ( $PES$ ) de los sistemas de grafeno bi y poli-oxidado obtenido para un isovalor de 0,001 electrones/bohr<sup>3</sup> de densidad de electrones a polaridad cero. El color rojo indica el potencial electrostático más bajo (acumulación de electrones), y el azul indica el potencial electrostático más alto (deficiencia de electrones). Las regiones en las que el valor de  $PES$  está cerca de cero o está en medio de los extremos azul-rojo se indican en color blanco-gris.

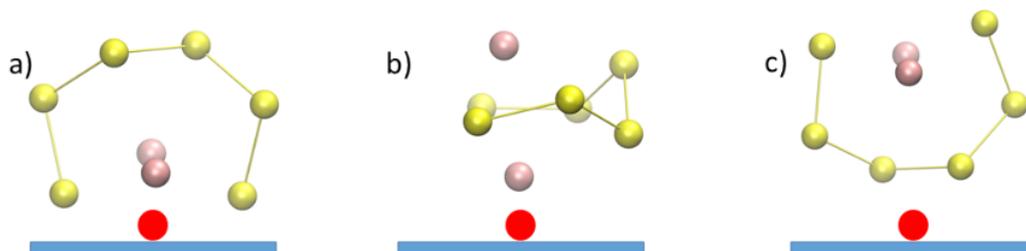
## 5.4. Interacción entre láminas de grafeno funcionalizadas y la molécula de $Li_2S_6$

Para el estudio de la interacción de la molécula de polisulfuro de litio de cadena larga con las superficies de grafeno oxidadas, consideramos diferentes tipos de configuraciones iniciales de la molécula de  $Li_2S_6$  sobre la superficie. La Figura 5.7 ilustra estas configuraciones: a) con los dos átomos de litio de la molécula, más cerca de la superficie, b) con un átomo de litio de la molécula, más cerca de la superficie y c) con el átomo de azufre central de la molécula, más cerca de la superficie de grafeno oxidado. La Figura 5.8 muestra las configuraciones más estables para la interacción entre el  $Li_2S_6$  y los sistemas oxidados simples y la Figura 5.9 las muestra para las superficies de grafeno bi y poli-oxidado.



**Figura 5.6:** Potencial electrostático ( $PES$ ) de los sistemas de grafeno bi y poli-oxidado obtenido para un isovalor de 0,001 electrones/bohr<sup>3</sup> de densidad de electrones a polaridad cero. Los círculos negros abiertos indican la posición de los átomos de carbono en la red de grafeno y los caracteres  $H$  u  $O$  indican la posición de los átomos de hidrógeno y/o oxígeno en el plano  $x-y$ . El color rojo indica el potencial electrostático más bajo (acumulación de electrones), y el azul indica el potencial electrostático más alto (deficiencia de electrones) (en  $R_y$ ) de los átomos, respectivamente.

Para el sistema  $G-c+Li_2S_6$  encontramos dos posibles configuraciones en las que la molécula podría ser retenida por la superficie de grafeno oxidada. La Figura 5.8 a) muestra la configuración más estable para este sistema, con una energía de enlace de -1,10 eV. La longitud del enlace  $Li-O$  de 1,95 Å explica la interacción entre uno de los átomos de  $Li$  y el átomo de oxígeno carbonilo del grupo carboxílico. La Figura 5.8 b) muestra la configuración en la que la interacción se produce a través del átomo de hidrógeno del grupo carboxilo con un átomo de  $S$ . Para esta geometría, la energía de enlace (-0,34 eV) es mucho más positiva que la anterior. En términos de potencial electrostático, la molécula de  $Li_2S_6$  se comporta como un electrófilo ya que ataca la superficie mediante sus átomos de litio y desarrolla un papel nucleófilo cuando expone sus átomos de S hacia la superficie oxidada.



**Figura 5.7:** Representación esquemática de tres posibles geometrías de interacción entre una molécula de  $Li_2S_6$  y una superficie de grafeno oxidada. La molécula de  $Li_2S_6$  está representada por esferas amarillas (átomos de  $S$ ) y rosas (átomos de  $Li$ ). La barra azul claro representa la lámina de grafeno y el círculo rojo representa un grupo funcional oxidado (carboxilo, epoxi o hidroxilo).

El  $PES$  de la molécula de  $Li_2S_6$  puede consultarse en el trabajo de Vélez et al. [43]. En el caso del sistema  $G - e + Li_2S_6$ , observamos que cuando la molécula se orienta hacia la superficie a través de sus dos átomos de  $Li$  (Figura 5.8 c)), se produce una reacción química en la que la molécula incorpora el átomo de oxígeno del grupo epoxi y la superficie de grafeno se reduce a una lámina prístina de grafeno. La ganancia de energía del sistema es de  $-3$  eV. Otra configuración posible para este sistema (Figura 5.8 d)) es cuando la molécula se une a la superficie mediante un enlace litio-oxígeno. La energía de unión para este caso es de  $-0,70$  eV. Para el sistema  $G - h - 1 + Li_2S_6$  se produce una situación análoga a la del sistema  $G - e + Li_2S_6$ : la molécula toma el grupo funcional  $OH$  dejando una hoja de grafeno prístina, si los dos átomos de litio participan en esta reacción química (ver Figura 5.8 e)) o sólo uno de ellos lo hace (ver Figura 5.8 f)). Esto está en correlación con las superficies de  $PES$  (Figura 5.3) donde observamos que los oxígenos de  $G - e$  y  $G - h - 1$  son el objetivo del ataque electrofílico. Otra posibilidad para este sistema (ver Figura 5.8 g)) es una débil interacción entre un átomo de  $S$  y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo. La energía de enlace de esta configuración es de  $-0,14$  eV, lo que implica un enlace débil de la molécula a la superficie oxidada cuando el polisulfuro actúa como nucleófilo. Los resultados del sistema  $G - h - 2 + Li_2S_6$  (ver Figura 5.8 h)), Figura 5.8 i)) y Figura 5.8 j)) indican que la molécula, independientemente de cómo se acerque a la superficie oxidada, reaccionaría con el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo. Como caso particular puede verse en la Figura 5.8 i) donde, además de la sustracción del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo por la molécula, la interacción entre el átomo de oxígeno y un átomo de litio deja la molécula anclada a la superficie de grafeno oxidada. Es importante recordar que en este caso el oxígeno está dentro de la superficie de grafeno sustituyendo a un átomo de carbono. Los resultados anteriores muestran que las superficies de grafeno simple oxidado podrían, en principio, actuar como agentes de retención de polisulfuros de cadena larga, dependiendo de la orientación de la molécula de polisulfuro hacia la superficie, como es el caso de  $G - c$  (ver Figura 5.8 a)) y Figura 5.8 b)),  $G - e$  (ver Figura 5.8 d)) y  $G - h - 2$  (ver Figura 5.8 i)). Por otro lado, las superficies simples oxidadas pueden ser reducidas por el polisulfuro de cadena larga cuando éste actúa como electrófilo, como es el caso de los sistemas  $G - e$  (ver Figura 5.8 c)) y  $G - h - 1$  (ver Figura 5.8 e) y Figura 5.8 f)). En estos últimos casos,

las superficies no serían adecuadas para la retención de polisulfuros de cadena larga ya que se produce una reacción con la superficie causando un daño a la molécula de  $Li_2S_6$ . Una superficie ideal que impida la migración del polisulfuro debería tener una adsorción adecuada de los polisulfuros [20],[30]. También hay que destacar que los cambios de energía obtenidos para estas estructuras, mediante la aplicación de la Ecuación 5.1 no son energías de unión propiamente dichas sino energías de reacción, y que su magnitud no proporciona un indicador de la fuerza de unión del polisulfuro a la superficie. La Figura 5.9 reúne las configuraciones más estables para la interacción de superficies bi- y poli-oxidadas con una molécula de  $Li_2S_6$ . En todos los casos, se observa una interacción entre uno o dos átomos de litio con el átomo de oxígeno de un grupo hidroxilo y/o con el átomo de oxígeno de un grupo epoxi. En el sistema  $G - e - h - orto + Li_2S_6$  (ver Figura 5.9 a)), un átomo de litio interactúa sólo con el grupo hidroxilo, mientras que en el sistema  $G - e - h - para + Li_2S_6$  (ver Figura 5.9 c)), un átomo de litio interactúa con los átomos de oxígeno de ambos grupos, el hidroxilo y el epoxi. Como resultado de esta doble interacción, la energía de enlace de este sistema se convierte en - 1,35 eV, considerablemente menor que la energía de enlace de -0,71 eV para el sistema  $G - e - h - orto + Li_2S_6$ , demostrando una mayor interacción. El sistema  $G - e - h - meta + Li_2S_6$  (ver Figura 5.9 b)) muestra que la molécula se une a la superficie oxidada mediante la interacción de un átomo de litio con el átomo de oxígeno del grupo epoxi. Por otro lado, en este sistema el grupo hidroxilo es removido de la superficie por la molécula. La energía de enlace (-1,96 eV), tiene por tanto contribuciones de diferente naturaleza en este caso. Esto nos dice que la energía de adsorción es un parámetro importante a observar, pero también es fundamental observar las estructuras finales optimizadas y el análisis electrónico para predecir qué superficie sería buena para evitar o disminuir el efecto “shuttle”.

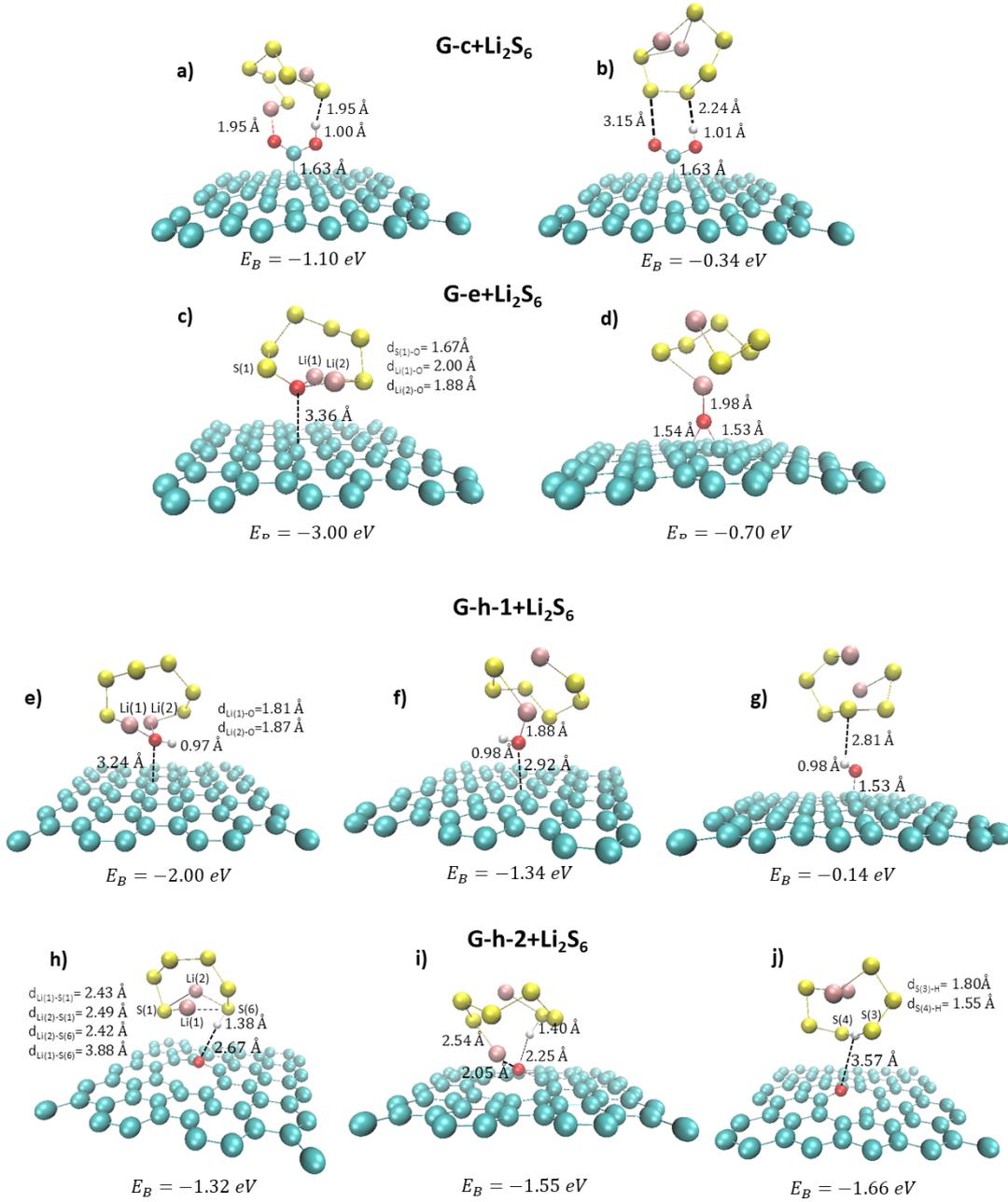
En caso del sistema  $G - e(s) - h - (s) + Li_2S_6$  (ver Figura 5.9 d)), los dos átomos de litio participan en la interacción con la superficie oxidada a través de los átomos de oxígeno de un grupo hidroxilo y un grupo epoxi. Este tipo de interacción es similar a la del sistema  $G - e - h - para + Li_2S_6$ , mientras que su energía de enlace (-1,32 eV) también es similar. La Figura 5.10 muestra los gráficos de densidad electrónica diferencial de los sistemas mono, bi- y poli-oxidados más estables, en los que la interacción de la molécula con la superficie oxidada no da lugar a una reacción química. Estos resultados refuerzan la idea de que se forman enlaces entre los átomos de litio de la molécula y los átomos de oxígeno de las superficies, justificando así los grandes valores negativos de las energías de enlace encontrados. En todos los casos se observa una acumulación de carga (lóbulos rojos de la isosuperficie) alrededor de los enlaces formados.

## 5.5. Análisis termodinámico y cinético. Cálculo de la energía libre y de la entropía.

Dado que las presentes reacciones/interacciones tienen lugar en una interface sólido/solución, supondremos en las siguientes derivaciones que los cambios de volumen son despreciables y consideraremos que el criterio de estabilidad para las moléculas absorbidas viene dado por la energía libre de Helmholtz ( $A$ ):

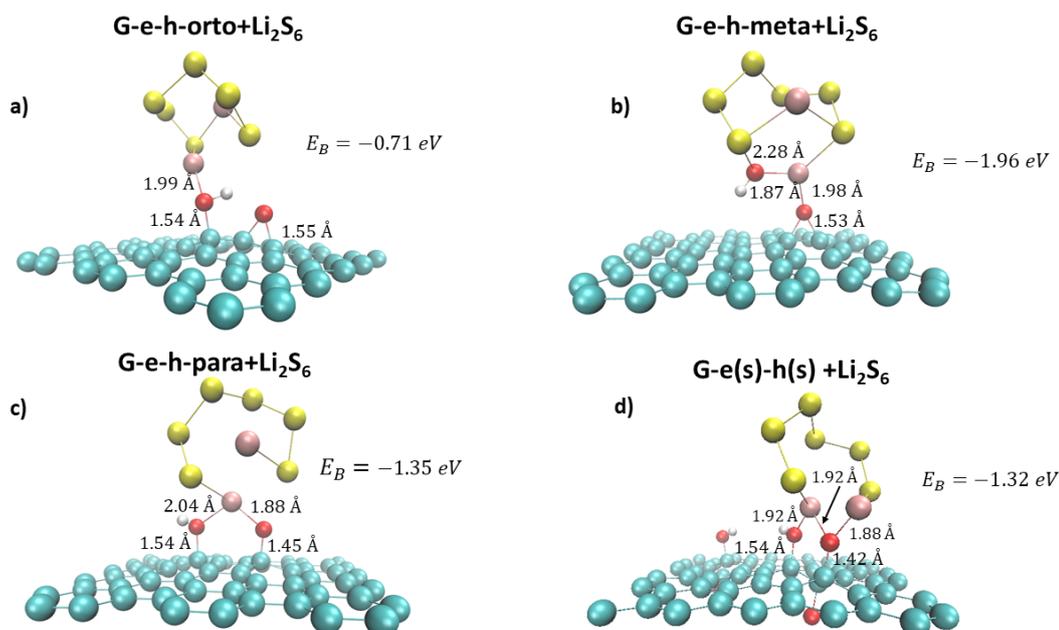
$$A = U - TS \quad (5.2)$$

5.5. Análisis termodinámico y cinético. Cálculo de la energía libre y de la entropía.

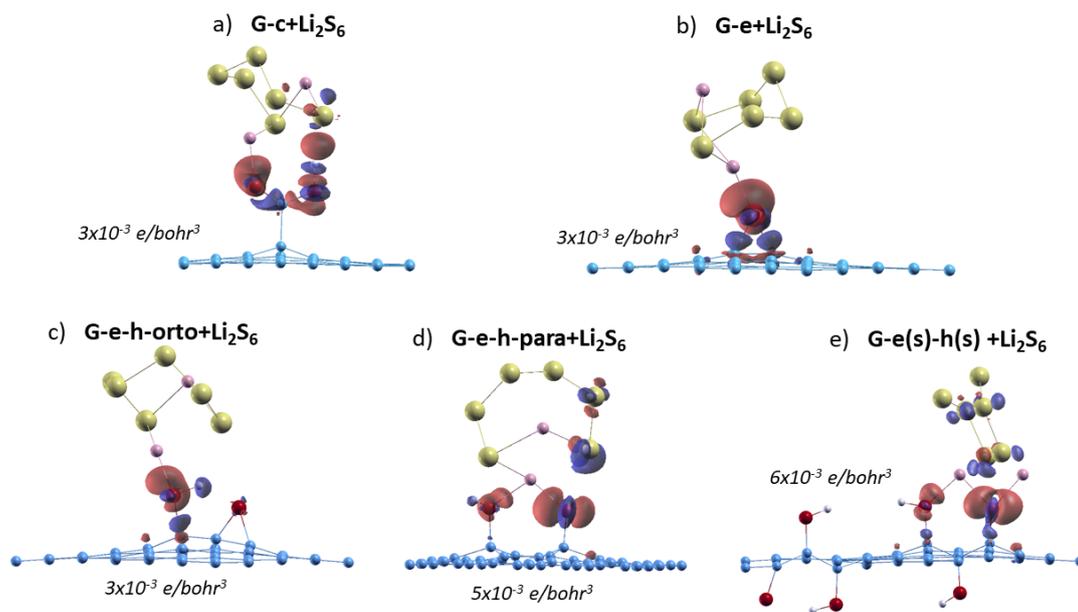


**Figura 5.8:** Configuraciones más estables para la interacción de una molécula de  $Li_2S_6$  con diferentes especies de grafeno oxidado y las correspondientes energías de enlace calculadas a partir de la Ec. 5.1. Se indican las longitudes de enlace más relevantes.

donde es la energía interna y es la entropía. Estas propiedades termodinámicas se componen de sus contribuciones electrónicas, vibracionales, rotacionales y traslacionales. Del análisis anterior, (ver Figura 5.8 y Figura 5.9) observamos que la interacción de la molécula de polisulfuro con las diferentes superficies oxidadas no siempre termina en una adsorción directa de la molécula sobre la superficie. Un ejemplo de esto ocurre en la configuración presentada en la Figura 5.8 i) para el sistema  $G-h-2+Li_2S_6$ , donde observamos que cuando la molécula se adsorbe en la superficie, el átomo de hidrógeno del grupo  $OH$  es sustraído por la molécula. Una situación



**Figura 5.9:** Configuraciones más estables para la interacción de una molécula de  $Li_2S_6$  con las diferentes estructuras de grafeno bi y poli-oxidado y las correspondientes energías de enlace a partir de la Ec.5.1. Se indican las longitudes de enlace más relevantes.



**Figura 5.10:** Isosuperficies de densidad electrónica diferencial (rojo: negativo (acumulación de carga), azul: positivo (deficiencia de carga)) para las configuraciones más estables de los sistemas mono, bi- y poli-oxidados, en los que la interacción de la molécula de  $Li_2S_6$  con la superficie oxidada no da lugar a una reacción química (ver Figura 5.8 y Figura 5.9).

similar se observa en la Figura 5.9 b) para el sistema  $G-e-h-meta+Li_2S_6$ . Aquí, la molécula se adsorbe en la superficie a través de la formación de un enlace  $Li-O$  y el grupo  $OH$  es retirado de la superficie e incorporado a la molécula. En el análisis termodinámico que llevaremos a cabo, consideraremos sólo aquellos sistemas en los

que la adsorción de la molécula en la superficie se produce únicamente a través de la formación de un enlace superficial, sin que se modifique la molécula de  $Li_2S_6$  al interactuar. Los sistemas considerados, mostrados en las Figura 5.8 y Figura 5.9, son: i)  $G - c + Li_2S_6$  (ver Figura 5.8 a), ii)  $G - e + Li_2S_6$  (ver Figura 5.8 d), iii)  $G - e - h - orto + Li_2S_6$  (ver Figura 5.9 a), iv)  $G - e - h - para + Li_2S_6$  (ver Figura 5.9 c) y v)  $G - e(s) - h(s) + Li_2S_6$  (ver Figura 5.9 d)).

Para el caso de la superficie oxidada, sólo consideraremos las contribuciones vibracionales a la energía libre. Para los sistemas en los que intervienen moléculas adsorbidas en la superficie, consideraremos las contribuciones vibracionales y la contribución rotacional de la molécula alrededor del eje rotacional z, para aquellos sistemas en los que la molécula se adsorbe a la superficie mediante la formación de un único enlace, como es el caso de los sistemas  $G - c + Li_2S_6$  (Figura 5.8 a),  $G - e + Li_2S_6$  (Figura 5.8 d)) y  $G - e - h - orto + Li_2S_6$  (Figura 5.9 a). En el caso de la molécula libre tendremos en cuenta las contribuciones vibracionales y rotacionales en todas las direcciones y sólo las traslacionales en el plano x-y.

### 5.5.1. Cálculo de la contribución vibracional

La densidad de estados fonónicos (*phDOS*) para las diferentes superficies oxidadas, para los sistemas adsorbidos y para la molécula de  $Li_2S_6$  en el vacío se obtuvo utilizando la aproximación armónica con un desplazamiento de  $\pm 0,04$  Bohr a lo largo de las tres direcciones cartesianas. Dentro de esta aproximación, la contribución vibracional a la energía libre de Helmholtz  $A_{vib}$  viene dada por:

$$A_{vib} = k_b T \sum_{\alpha} \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2 k_b T} \right) \right] \quad (5.3)$$

donde  $\omega_{\alpha}$  corresponde a la frecuencia de cada modo vibracional,  $k_b$  es la constante de Boltzmann,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$  y  $T$  es la temperatura. La entropía vibracional  $S_{vib}$  se calculó a partir de:

$$S_{vib} = - \frac{\delta A_{vib}}{\delta T} = \frac{1}{2T} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \cosh \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2 k_b T} \right) - k_b \sum_{\alpha} \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2 k_b T} \right) \right] \quad (5.4)$$

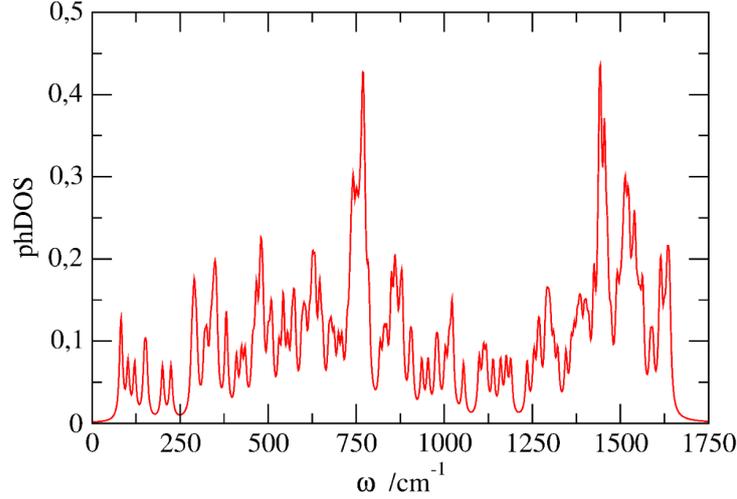
y la capacidad de calor específico  $C_{vib}$ :

$$C_{vib} = -k_b \sum_{\alpha} \left( \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2 k_b T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{k_b T}}}{\left( e^{\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{k_b T}} - 1 \right)^2} \quad (5.5)$$

La presente metodología se probó mediante el cálculo de las propiedades vibracionales de una hoja de grafeno que contiene 60 átomos en la supercelda. La Figura 5.11 presenta el *phDOS* (densidad de estados vibracionales en función de la frecuencia vibracional) y la Figura 5.12 muestra la capacidad calorífica (a), la entropía vibracional (b) y la energía libre vibracional (c) para esta hoja de grafeno. Estos resultados coinciden con los cálculos realizados por Mann et al. [23],[13].

### 5.5.2. Cálculo de las contribuciones rotacionales y traslacionales

Teniendo en cuenta que las superficies oxidadas no pueden trasladarse ni rotar, sólo la molécula (adsorbida en la superficie o libre) puede contribuir con grados



**Figura 5.11:** Densidad de estados vibracionales en función de la frecuencia vibracional para una capa de grafeno construida a partir de una supercelda formada por 60 átomos de  $C$ .

de libertad de rotación y/o traslación. Cuando la molécula está adsorbida en las superficies oxidadas mediante un único enlace, como ocurre para los sistemas  $G - c + Li_2S_6$  (ver Figura 5.8 a)),  $G - e + Li_2S_6$  (ver Figura 5.8 d)) y  $G - e - h - orto + Li_2S_6$  (ver Figura 5.9 a)), hemos considerado la posibilidad de que la molécula rote alrededor del eje  $z$ , según la propuesta de Roos et al. [35]. La energía rotacional interna en el eje  $z$  es:

$$U_{rot}^z = \frac{1}{2}k_bT \quad (5.6)$$

Mientras que la entropía para la rotación alrededor del eje  $z$  toma la forma:

$$S_{rot}^z = \frac{1}{2}k_b + k_b \ln\left[\frac{1}{\sigma} \left(\frac{8\pi k_b T I_z}{\hbar^2}\right)^{1/2}\right] \quad (5.7)$$

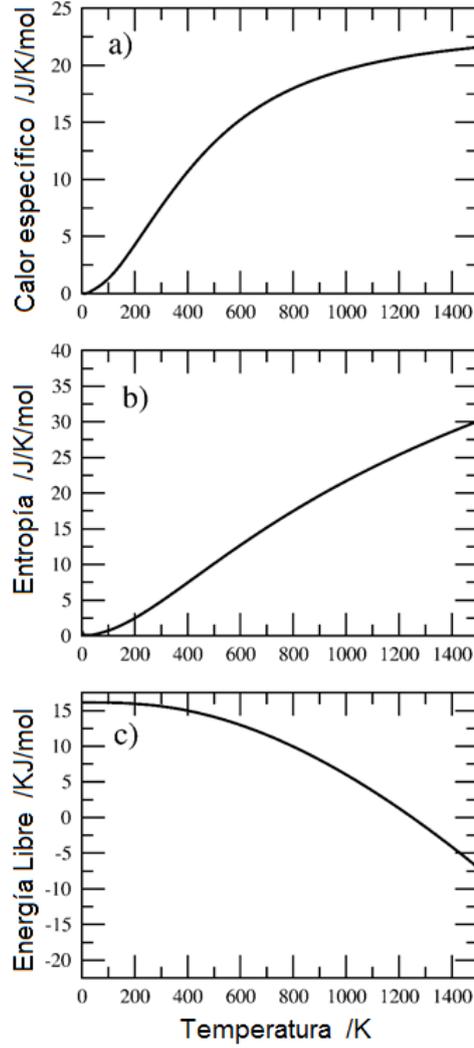
donde y el momento de inercia alrededor del eje  $z$  ( $I_z$ ) es de  $6,92 \times 10^{-45}$  kg m<sup>2</sup> para el sistema  $G - c + Li_2S_6$ ,  $7,30 \times 10^{-45}$  kg m<sup>2</sup> para el sistema  $G - e + Li_2S_6$  y  $6,76 \times 10^{-45}$  kg m<sup>2</sup> para el sistema  $G - e - h - orto + Li_2S_6$ . En el caso de la molécula en el vacío, cuando está infinitamente separada de la superficie, la energía interna de rotación corresponde a la de una molécula poli-atómica no lineal. Se puede calcular como:

$$U_{rot}^{rot} = \frac{3}{2}k_bT \quad (5.8)$$

Mientras que la entropía rotacional toma la forma:

$$S_{rot} = \frac{3}{2}k_b + k_b \ln\left[\frac{\pi^{1/2} T^{3/2}}{\sigma(\theta_a \theta_b \theta_c)^{1/2}}\right] \quad (5.9)$$

donde  $\sigma = 2$  y las constantes rotacionales son  $\theta_a = 0,024519K$ ,  $\theta_b = 0,034264K$  y  $\theta_c = 0,059411K$ . Para el caso de la contribución traslacional de la molécula en el vacío y según la propuesta de Roos et al. [35] y Tait et al. [41], hemos considerado sólo el movimiento en el plano  $x$ - $y$ , ya que la coordenada  $z$  es de reacción para la



**Figura 5.12:** Contribución vibracional a la capacidad calorífica específica (a), a la entropía (b) y (c) a la energía libre de Helmholtz para una capa de grafeno construida a partir de una supercelda de 60 átomos de  $C$ .

desorción de la molécula desde la superficie oxidada. La energía de traslación interna en el plano x-y puede calcularse como:

$$U_{trans}^{xy} = k_b T \quad (5.10)$$

La entropía traslacional (bidimensional) se calcula como:

$$S_{trans}^{xy} = 2k_b + k_b \ln \left[ \frac{A 2\pi m k_b T}{\hbar^2} \right] \quad (5.11)$$

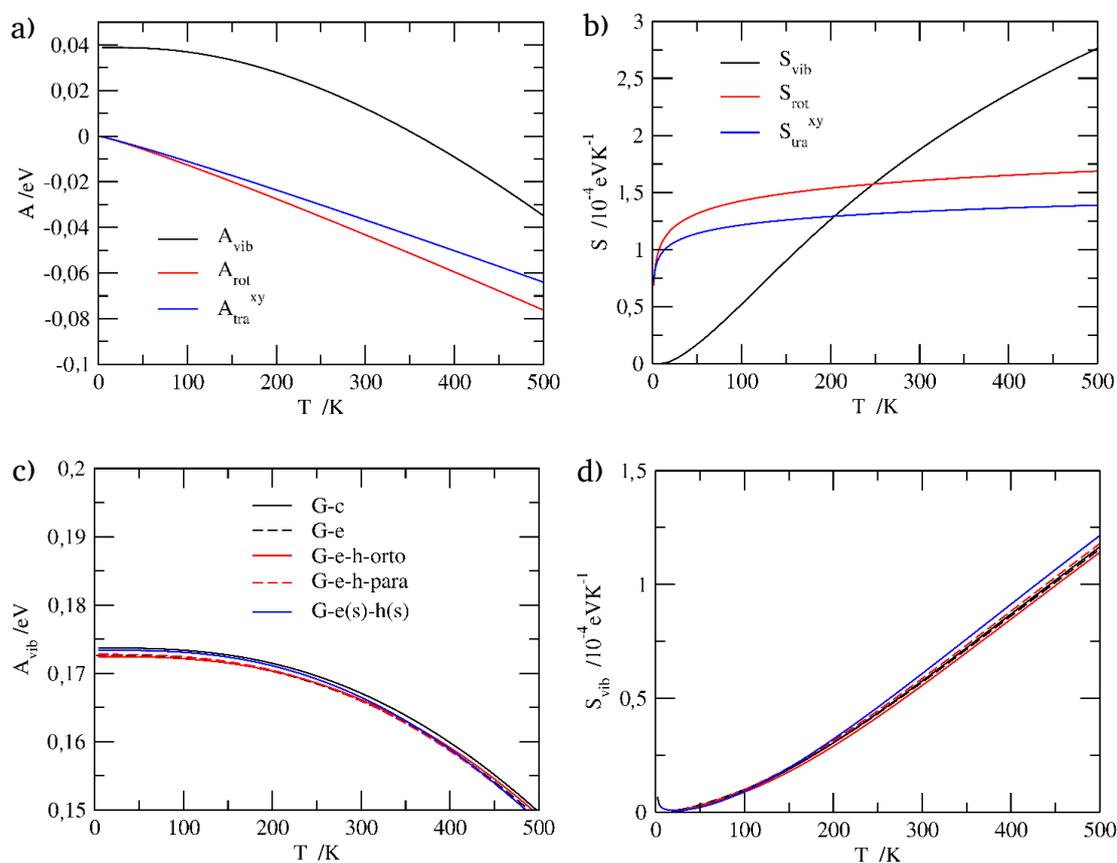
donde  $A$  es la superficie por la que puede moverse la molécula, que se ha supuesto igual al área de la celda unitaria de la superficie oxidada ( $157,6 \text{ \AA}^2$ ) y  $m$  es la masa molecular.

En las Figuras 5.13 y Figura 5.14 se muestran las diferentes contribuciones (por átomo) a la energía libre de Helmholtz y la entropía para la molécula de  $Li_2S_6$  en el vacío y para las superficies con y sin la molécula adsorbida respectivamente, a diferentes temperaturas. El cambio de energía libre de Helmholtz debido al proceso

de desorción de la molécula de  $Li_2S_6$  de la superficie oxidada, se calcula como sigue:

$$\Delta A = (A_{G-ox} + A_{Li_2S_6}) - A_{G-ox+Li_2S_6} - E_{ligadura} \quad (5.12)$$

Donde, es la energía libre de la superficie de grafeno oxidada más la molécula de  $Li_2S_6$  adsorbida, es la energía libre para la superficie de grafeno oxidado, es la energía libre de la molécula en el vacío y es la energía de unión de la molécula a la superficie oxidada, calculada según la Ecuación 5.1. La Figura 5.14 (a y b) muestra el cambio de energía libre y la entropía para el proceso de desorción de la molécula desde las diferentes superficies oxidadas en función de la temperatura. Desde el punto de vista del presente análisis termodinámico, concluimos que el sistema más estable corresponde a una molécula de  $Li_2S_6$  adsorbida en la superficie oxidada de  $G - e(s) - h(s)$ . A temperatura ambiente (aprox. 300 K) los presentes resultados indican que la molécula de  $Li_2S_6$  debería permanecer adsorbida en esta superficie oxidada.

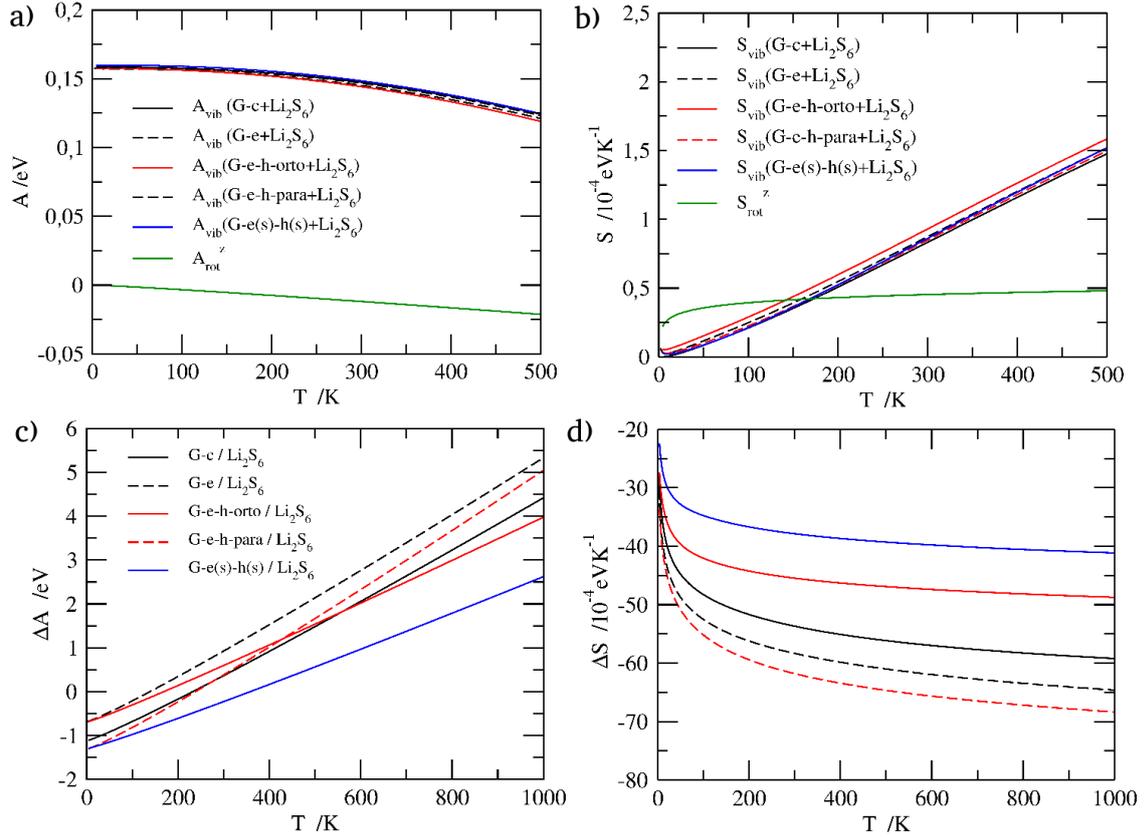


**Figura 5.13:** (a) Contribuciones vibracional, rotacional y traslacional a la energía libre de Helmholtz y (b) entropía para una molécula de  $Li_2S_6$  en el vacío. (c) Contribuciones vibracionales a la energía libre de Helmholtz y (d) entropía para las superficies oxidadas de grafeno referenciadas en el gráfico.

### 5.5.3. Análisis cinético

La información termodinámica mostrada en la función anterior puede utilizarse también para estimar el tiempo de permanencia de una molécula de polisulfuro en

## 5.5. Análisis termodinámico y cinético. Cálculo de la energía libre y de la entropía.



**Figura 5.14:** (a) Contribución vibracional y rotacional a la energía libre de Helmholtz y (b) entropía para los sistemas formados por la superficie oxidada y una molécula de  $Li_2S_6$  adsorbida, como se indica en el gráfico. La curva verde corresponde a la contribución rotacional a la energía libre de Helmholtz (a) y a la entropía (b) de la molécula de  $Li_2S_6$  en la dirección  $z$  en las superficies  $G - c$ ,  $G - e$  y  $G - e - h - orto$ . Cambio de energía libre de Helmholtz y entropía para el proceso de adsorción de una molécula de  $Li_2S_6$  en las superficies oxidadas referenciadas en el gráfico. c) Contribución vibracional y rotacional a la energía libre de Helmholtz y d) entropía para los sistemas formados por la superficie oxidada y una molécula de  $Li_2S_6$  adsorbida, referenciados en el gráfico.

la superficie oxidada. Para ello, apelamos a la teoría de los estados de transición para calcular la constante de velocidad de desorción térmica para la desorción de las moléculas de polisulfuro como:

$$k_{des} = \frac{kT}{k} e^{\frac{\Delta S}{k}} e^{\frac{\Delta U}{kT}} \quad (5.13)$$

donde hemos supuesto un coeficiente de transmisión igual a uno, y hemos considerado que el estado de transición se encuentra en una separación infinita de la superficie del adsorbato [34]. Esta última es la razón por la que hemos sustituido la entropía de activación y la energía de activación por los respectivos valores de reacción y . Este tipo de enfoque se ha utilizado con éxito para estudiar la desorción molecular, incluso en el caso de grandes moléculas [35],[36]. Para tener una estimación del tiempo de residencia de un polisulfuro en la superficie del grafeno oxidado, podemos definir la cantidad :

$$\tau_{res} = \frac{1}{k_{des}} \quad (5.14)$$

Los para los sistemas seleccionados anteriormente se muestran en la Tabla 5.3 para 298 y 333 K (entre paréntesis), donde encontramos valores que oscilan entre ( $1,5 \times 10^{-8}$ s) y 53 s. También incluimos en la Tabla 5.3 el factor pre-exponencial definido como:

$$\nu_0 = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{k}} \quad (5.15)$$

Mientras que en la literatura se suele suponer que este factor es del orden de  $10^{13} s^{-1}$ , aquí encontramos valores tan grandes como  $2,7 \times 10^{20} s^{-1}$ . Para profundizar en las razones del origen de las cifras anteriores, hemos incluido en Tabla 5.3 la energía de desorción y las diferentes contribuciones entrópicas a  $\nu_0$ . Estas últimas se han dividido en las contribuciones vibracional, rotacional y traslacional. En la Ecuación 5.2 la variación de energía interna del sistema representa la principal contribución, pero además encontramos que los cambios entrópicos también son relevantes. La entropía vibracional disminuye en todos los casos debido a la conversión de grados de libertad vibracionales en rotacionales y traslacionales y estos últimos se suman para dar una contribución que asciende a unos  $0,7 eV$  a temperatura ambiente. Basándonos en los valores de la Tabla 5.3 podemos hacer algunas especulaciones sobre la energía de enlace que debe tener un sistema para ser una opción razonable para la retención de polisulfuro. Con este fin, fijemos por ejemplo un tiempo de residencia del polisulfuro  $\tau_{res}$  del orden de un día, es decir,  $\tau_{res} \approx 10^5$  s ( $\kappa \approx 10^{-5}$ ), y consideremos un valor de  $T\Delta S$  del orden de  $0,4 eV$ , como sugiere la Tabla 5.3. Introduciendo estos valores en la Ecuación 5.13, concluimos que necesitamos al menos una energía de unión de unos  $1,45 eV$  para que la superficie retenga adecuadamente el polisulfuro. Teniendo en cuenta este hecho y los valores de energía de las Figura 5.8 y Figura 5.9, concluimos que ninguna de las superficies estudiadas son capaces de retener polisulfuros durante tiempos del orden de un día dado que, en los sistemas que presentan esa energía de unión, se produce una reacción química ( $G - h - 2$  en la que el oxígeno está dentro de la matriz de carbono y el polisulfuro se lleva el átomo de hidrógeno, o  $G - e - h - meta$  que es parcialmente reducida por la interacción con el  $Li_2S_6$ ). Para otras estructuras con tal energía de unión como  $G - e$  y  $G - h - 1$ , la molécula de  $Li_2S_6$  produce la reducción de la superficie oxidada del grafeno, cuando actúa como una molécula electrófila a través de sus átomos de litio.

Sistema	$\tau_{res}/s$	$\nu_0 \times 10^{-18} s^{-1}$	$\Delta U/eV$	$T\Delta S_{vib}/eV$	$T\Delta S_{rot}/eV$	$T\Delta S_{trans}/eV$
$G - c/Li_sS_6$	0,5 ( $5,2 \times 10^{-3}$ )	55 (5,3)	1,10 (1,10)	-0,24 (-0,28)	0,27 (0,31)	0,32 (0,36)
$G - e/Li_sS_6$	$2,3 \times 10^{-7}$ ( $5,2 \times 10^{-8}$ )	0,33 (0,29)	0,64 (0,64)	-0,31 (-0,36)	0,27 (0,31)	0,32 (0,36)
$G - e - h - orto/Li_sS_6$	$3,8 \times 10^{-5}$ ( $2,8 \times 10^{-6}$ )	$6,1 \times 10^{-4}$ ( $4,5 \times 10^{-4}$ )	0,61 (0,60)	-0,47 (-0,55)	0,27 (0,31)	0,32 (0,36)
$G - e - h - para/Li_sS_6$	41 (0,20)	270 (270)	1,30 (1,30)	-0,25 (-0,29)	0,38 (0,43)	0,32 (0,36)
$G - e(s) - h(s)/Li_sS_6$	53 (0,30)	63 (61)	1,27 (1,27)	-0,29 (-0,33)	0,38 (0,43)	0,32 (0,36)

**Tabla 5.3:** Tiempos de residencia del  $Li_2S_6$  en diferentes superficies calculados según la ecuación (5.14), y diferentes cantidades que intervienen en ella: energía de desorción  $\Delta U$ , cambios entrópicos vibracionales ( $T\Delta S_{vib}$ ), rotacionales ( $T\Delta S_{rot}$ ) y traslacionales ( $T\Delta S_{trans}$ ). Los valores se obtuvieron para 298 K y 333 K (valores entre paréntesis).

## 5.6. Conclusiones parciales

Los resultados presentados aquí aclaran el tipo de interacciones que tienen lugar entre los polisulfuros de cadena larga y algunas superficies de grafeno oxidado. Este tipo de superficies se utilizan habitualmente para evitar el mecanismo de transporte (o *shuttle*) en las baterías de litio-azufre. Los resultados muestran que es muy importante el tipo de funcionalización del oxígeno de la lámina de grafeno, ya que en muchos casos el polisulfuro podría reaccionar con la superficie oxidada produciendo su reducción. Teniendo esto en cuenta, resulta que estas superficies no serían adecuadas para la retención de polisulfuros de cadena larga. Dependiendo de la orientación del polisulfuro, éste puede actuar como nucleófilo o electrófilo. En términos generales, la interacción es mayor cuando actúa como electrófilo, y esto tiene una correlación directa con las superficies de potencial electrostático calculadas para las diferentes superficies. También hemos realizado un análisis termodinámico y cinético del fenómeno de adsorción para los casos en los que las superficies de grafeno oxidadas interactúan con los polisulfuros de litio sin producir reacción. Teniendo en cuenta el análisis termodinámico podemos concluir que la única superficie oxidada de las estudiadas que podría adsorber la molécula de  $Li_2S_6$  es  $G - e(s) - h(s)$ . Teniendo en cuenta también los resultados encontrados por el análisis cinético realizado, podemos concluir que las superficies de grafeno oxidadas no son lo suficientemente buenas para evitar el mecanismo *shuttle* durante tiempos largos (un día o más), en este sentido, la presencia de grupos funcionales oxigenados no es suficiente para retener el polisulfuro. Esto también se evidencia en la reacción química espontánea que tiene lugar donde los polisulfuros de litio reducen la superficie oxigenada, sin tener esto en cuenta después de la reacción, ya no tenemos una molécula de  $Li_2S_6$  sino una molécula de  $Li_2S_6$  oxigenada y modificada. En aquellas superficies en las que no se produce ninguna reacción química, el tiempo de residencia de la molécula no es lo suficientemente largo como para retenerlas. Estos resultados aportan información sobre el tipo de interacciones que se dan entre las estructuras de polisulfuro de litio y estructuras de óxido de grafeno, y ayudarán a la comprensión del trabajo experimental y en el diseño de nuevas superficies para evitar el mecanismo *shuttle*.



## Bibliografia

- [1] Lars Borchardt, Martin Oschatz, and Stefan Kaskel. Carbon materials for lithium sulfur batteries—ten critical questions. *Chemistry—A European Journal*, 22(22):7324–7351, 2016. doi:<https://doi.org/10.1002/chem.201600040>.
- [2] Alexandra Buchsteiner, Anton Lerf, and Jörg Pieper. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45):22328–22338, 2006. doi:[10.1021/jp0641132](https://doi.org/10.1021/jp0641132).
- [3] C Andrea Calderón, Alen Vizintin, Jernej Bobnar, Daniel E Barraco, Ezequiel PM Leiva, Arnaldo Visintin, Sebastien Fantini, Florent Fischer, and Robert Dominko. Lithium metal protection by a cross-linked polymer ionic liquid and its application in lithium battery. *ACS Applied Energy Materials*, 3(2):2020–2027, 2020. doi:[10.1021/acsaem.9b02309](https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02309).
- [4] Xiang Chen, Tingzheng Hou, Kristin A Persson, and Qiang Zhang. Combining theory and experiment in lithium–sulfur batteries: current progress and future perspectives. *Materials Today*, 22:142–158, 2019. doi:[10.1016/J.MATTOD.2018.04.007](https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2018.04.007).
- [5] SR Cox and DE Williams. Representation of the molecular electrostatic potential by a net atomic charge model. *Journal of Computational chemistry*, 2(3):304–323, 1981. doi:<https://doi.org/10.1002/jcc.540020312>.
- [6] Ana S Dobrota, Igor A Pašti, Slavko V Mentus, and Natalia V Skorodumova. A dft study of the interplay between dopants and oxygen functional groups over the graphene basal plane—implications in energy-related applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(12):8530–8540, 2017. doi:[10.1039/C7CP00344G](https://doi.org/10.1039/C7CP00344G).
- [7] Goki Eda, Cecilia Mattevi, Hisato Yamaguchi, HoKwon Kim, and Manish Chhowalla. Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(35):15768–15771, 2009. doi:[10.1021/jp9051402](https://doi.org/10.1021/jp9051402).
- [8] Jia-Qi Huang, Ting-Zhou Zhuang, Qiang Zhang, Hong-Jie Peng, Cheng-Meng Chen, and Fei Wei. Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium–sulfur batteries. *ACS nano*, 9(3):3002–3011, 2015. doi:[10.1021/nn507178a](https://doi.org/10.1021/nn507178a).
- [9] Taegon Jeon, Young Chul Lee, Jae-Yeol Hwang, Byung Chun Choi, Seunghun Lee, and Sung Chul Jung. Strong lithium-polysulfide anchoring effect of amorphous carbon for lithium–sulfur batteries. *Current Applied Physics*, 22:94–103, 2021. doi:[10.1016/J.CAP.2020.11.004](https://doi.org/10.1016/J.CAP.2020.11.004).
- [10] Liwen Ji, Mumin Rao, Haimei Zheng, Liang Zhang, Yuanchang Li, Wenhui Duan, Jinghua Guo, Elton J Cairns, and Yuegang Zhang. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(46):18522–18525, 2011. doi:[10.1021/ja206955k](https://doi.org/10.1021/ja206955k).

- [11] Yong Jiang, Fang Chen, Yang Gao, Yanyan Wang, Shanshan Wang, Qiang Gao, Zheng Jiao, Bing Zhao, and Zhiwen Chen. Inhibiting the shuttle effect of li-s battery with a graphene oxide coating separator: Performance improvement and mechanism study. *Journal of Power Sources*, 342:929–938, 2017. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2017.01.013.
- [12] Anna Jozwiuk, Heino Sommer, Jürgen Janek, and Torsten Brezesinski. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium–sulfur batteries with practical mass loadings—simple design competes with complex cathode architecture. *Journal of Power Sources*, 296:454–461, 2015. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2015.07.070.
- [13] Gagandeep Kaur, Sarita Mann, Shuchi Gupta, and Keya Dharamvir. Vibrational and thermodynamic properties of pure and gold adsorbed graphene. *Vacuum*, 166:405–412, 2019. doi:10.1016/J.VACUUM.2018.12.051.
- [14] Jin Won Kim, Joey D Ocon, Dong-Won Park, and Jaeyoung Lee. Functionalized graphene-based cathode for highly reversible lithium–sulfur batteries. *ChemSusChem*, 7(5):1265–1273, 2014. doi:https://doi.org/10.1002/cssc.201300782.
- [15] Leonard Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982. doi:10.1103/PhysRevLett.48.1425.
- [16] Caixia Li, Zhucong Xi, Dexiang Guo, Xiangju Chen, and Longwei Yin. Chemical immobilization effect on lithium polysulfides for lithium–sulfur batteries. *Small*, 14(4):1701986, 2018. doi:10.1002/smll.201701986.
- [17] Jianbo Li, Yanru Qu, Chunyuan Chen, Xin Zhang, and Mingfei Shao. Theoretical investigation on lithium polysulfide adsorption and conversion for high-performance li-s batteries. *Nanoscale*, 13(1):15–35, 2021. doi:10.1039/D0NR06732F.
- [18] Ji Liang, Zhen-Hua Sun, Feng Li, and Hui-Ming Cheng. Carbon materials for li-s batteries: Functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*, 2:76–106, 2016. doi:10.1016/J.ENSM.2015.09.007.
- [19] Yilong Lin, Sheng Huang, Lei Zhong, Shuanjin Wang, Dongmei Han, Shan Ren, Min Xiao, and Yuezhong Meng. Organic liquid electrolytes in li-s batteries: actualities and perspectives. *Energy Storage Materials*, 34:128–147, 2021. doi:10.1016/J.ENSM.2020.09.009.
- [20] Chi-You Liu and Elise Y Li. Adsorption mechanisms of lithium polysulfides on graphene-based interlayers in lithium sulfur batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 1(2):455–463, 2018. doi:10.1021/acsaem.7b00096.
- [21] Lizhao Liu, Lu Wang, Junfeng Gao, Jijun Zhao, Xingfa Gao, and Zhongfang Chen. Amorphous structural models for graphene oxides. *Carbon*, 50(4):1690–1698, 2012. doi:10.1016/J.CARBON.2011.12.014.

- [22] Yang Lu, Sui Gu, Jing Guo, Kun Rui, Chunhua Chen, Sanpei Zhang, Jun Jin, Jianhua Yang, and Zhaoyin Wen. Sulfonic groups originated dual-functional interlayer for high performance lithium–sulfur battery. *ACS applied materials & interfaces*, 9(17):14878–14888, 2017. doi:10.1021/acsami.7b02142.
- [23] Sarita Mann, Pooja Rani, Ranjan Kumar, Girija S Dubey, and VK Jindal. Thermodynamic properties of pure and doped (b, n) graphene. *RSC advances*, 6(15):12158–12168, 2016. doi:10.1039/C5RA25239C.
- [24] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188, 1976. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [25] Hye Sook Moon, Ji Hye Lee, Soonchul Kwon, Il Tae Kim, and Seung Geol Lee. Mechanisms of na adsorption on graphene and graphene oxide: density functional theory approach. *Carbon letters*, 16(2):116–120, 2015. doi:https://doi.org/10.5714/CL.2015.16.2.116.
- [26] Jane S Murray and Peter Politzer. The electrostatic potential: an overview. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(2):153–163, 2011. doi:https://doi.org/10.1002/wcms.19.
- [27] Tiancheng Na, Yang Liu, Xiangcun Li, Wenji Zheng, Yan Dai, Zhijun Yan, Wei Kou, and Gaohong He. Electrocatalytic polysulfide transformation for suppressing the shuttle effect of li-s batteries. *Applied Surface Science*, 528:146970, 2020. doi:10.1016/J.APSUSC.2020.146970.
- [28] Ogechi Ogoke, Gang Wu, Xianliang Wang, Anix Casimir, Lu Ma, Tianpin Wu, and Jun Lu. Effective strategies for stabilizing sulfur for advanced lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(2):448–469, 2017. doi:10.1039/C6TA07864H.
- [29] Pablo Ordejón, Emilio Artacho, and José M Soler. Self-consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(16):R10441, 1996. doi:10.1103/PhysRevB.53.R10441.
- [30] Lele Peng, Ziyang Wei, Chengzhang Wan, Jing Li, Zhuo Chen, Dan Zhu, Daniel Baumann, Haotian Liu, Christopher S Allen, Xiang Xu, et al. A fundamental look at electrocatalytic sulfur reduction reaction. *Nature Catalysis*, 3(9):762–770, 2020. doi:10.1038/s41929-020-0498-x.
- [31] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [32] William H Press, Saul A Teukolsky, William T Vetterling, and Brian P Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 90: Numerical recipes in Fortran 77V. 2. Numerical recipes in Fortran 90*. Cambridge University Press, 1996.
- [33] Xuejun Qi, Wenwu Song, and Jianwei Shi. Density functional theory study the effects of oxygen-containing functional groups on oxygen molecules and oxygen atoms adsorbed on carbonaceous materials. *PloS one*, 12(3):e0173864, 2017. doi:2017, doi:10.1371/journal.pone.0173864.

- [34] Antonio Redondo, Yehuda Zeiri, John J Low, and William A Goddard III. Application of transition state theory to desorption from solid surfaces: Ammonia on ni (111). *The Journal of chemical physics*, 79(12):6410–6415, 1983. doi:10.1063/1.445748.
- [35] Michael Roos, Achim Breitruck, Harry E Hoster, and R Jürgen Behm. Entropic stabilization of large adsorbates on weakly binding substrates—a thermal desorption and scanning tunneling microscopy study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(4):818–822, 2010. doi:10.1039/B920481D.
- [36] Michael Roos, Benedikt Uhl, Daniela Künzel, Harry E Hoster, Axel Groß, and R Jürgen Behm. Intermolecular vs molecule–substrate interactions: A combined stm and theoretical study of supramolecular phases on graphene/ru (0001). *Beilstein journal of nanotechnology*, 2(1):365–373, 2011. doi:10.3762/bjnano.2.42.
- [37] Zhi Wei Seh, Yongming Sun, Qianfan Zhang, and Yi Cui. Designing high-energy lithium–sulfur batteries. *Chemical society reviews*, 45(20):5605–5634, 2016. doi:10.1039/C5CS00410A.
- [38] Mahdokht Shaibani, Abozar Akbari, Phillip Sheath, Christopher D Easton, Parama Chakraborty Banerjee, Kristina Konstas, Armaghan Fakhfour, Marzieh Barghamadi, Mustafa M Musameh, Adam S Best, et al. Suppressed polysulfide crossover in li-s batteries through a high-flux graphene oxide membrane supported on a sulfur cathode. *ACS nano*, 10(8):7768–7779, 2016. doi:10.1021/acsnano.6b03285.
- [39] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002. doi:10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [40] Yu-Sheng Su and Arumugam Manthiram. A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium–sulfur batteries by inserting a free-standing mwnt interlayer. *Chemical communications*, 48(70):8817–8819, 2012. doi:10.1039/c2cc33945e.
- [41] Steven L Tait, Zdenek Dohnálek, Charles T Campbell, and Bruce D Kay. n-alkanes on pt (111) and on c (0001)/ pt (111): Chain length dependence of kinetic desorption parameters. *The Journal of Chemical Physics*, 125(23):234308, 2006. doi:10.1063/1.2400235.
- [42] Antonio Terella, Francesca De Giorgio, Morteza Rahmanipour, Laura Malavolta, Elena Paolasini, Davide Fabiani, Maria Letizia Focarete, and Catia Arbizzani. Functional separators for the batteries of the future. *Journal of Power Sources*, 449:227556, 2020. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2019.227556.
- [43] Patricio Vélez, M Laura Para, Guillermina L Luque, Daniel Barraco, and Ezequiel PM Leiva. Modeling of substitutionally modified graphene structures to prevent the shuttle mechanism in lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 309:402–414, 2019. doi:10.1016/j.electacta.2019.04.062.

- [44] Kimal Chandula Wasalathilake, Md Roknuzzaman, Kostya Ken Ostrikov, Godwin A Ayoko, and Cheng Yan. Interaction between functionalized graphene and sulfur compounds in a lithium–sulfur battery—a density functional theory investigation. *RSC advances*, 8(5):2271–2279, 2018. doi:10.1039/C7RA11628D.
- [45] Zhaohuan Wei, Yaqi Ren, Joshua Sokolowski, Xiaodong Zhu, and Gang Wu. Mechanistic understanding of the role separators playing in advanced lithium–sulfur batteries. *InfoMat*, 2(3):483–508, 2020. doi:https://doi.org/10.1002/inf2.12097.
- [46] Feng Wu, Ji Qian, Renjie Chen, Jun Lu, Li Li, Huiming Wu, Junzheng Chen, Teng Zhao, Yusheng Ye, and Khalil Amine. An effective approach to protect lithium anode and improve cycle performance for li–s batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(17):15542–15549, 2014. doi:10.1021/am504345s.
- [47] Shizhao Xiong, Kai Xie, Yan Diao, and Xiaobin Hong. Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium–sulfur batteries. *Journal of power sources*, 246:840–845, 2014. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2013.08.041.
- [48] Jia-An Yan and MY Chou. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. *Physical review B*, 82(12):125403, 2010. doi:10.1103/PhysRevB.82.125403.
- [49] Lingxia Yin, Hui Dou, Aixiu Wang, Guiyin Xu, Ping Nie, Zhi Chang, and Xiaogang Zhang. A functional interlayer as a polysulfides blocking layer for high-performance lithium–sulfur batteries. *New Journal of Chemistry*, 42(2):1431–1436, 2018. doi:10.1039/C7NJ03675B.
- [50] Chengyi Zhang, Qiu He, Wei Chu, and Yan Zhao. Transition metals doped borophene-graphene heterostructure for robust polysulfide anchoring: A first principle study. *Applied Surface Science*, 534:147575, 2020. doi:10.1016/J.APSUSC.2020.147575.
- [51] Yuanyuan Zhao, Yusheng Ye, Feng Wu, Yuejiao Li, Li Li, and Renjie Chen. Anode interface engineering and architecture design for high-performance lithium–sulfur batteries. *Advanced Materials*, 31(12):1806532, 2019. doi:10.1002/adma.201806532.
- [52] Guangmin Zhou, Eunsu Paek, Gyeong S Hwang, and Arumugam Manthiram. Long-life li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by light-weight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge. *Nature communications*, 6(1):1–11, 2015. doi:10.1038/ncomms8760.
- [53] Pei Zhu, Jun Zang, Jiadeng Zhu, Yao Lu, Chen Chen, Mengjin Jiang, Chaoyi Yan, Mahmut Dirican, R Kalai Selvan, David Kim, et al. Effect of reduced graphene oxide reduction degree on the performance of polysulfide rejection in lithium-sulfur batteries. *Carbon*, 126:594–600, 2018. doi:10.1016/j.carbon.2017.10.063.

- [54] Pei Zhu, Jiadeng Zhu, Jun Zang, Chen Chen, Yao Lu, Mengjin Jiang, Chaoyi Yan, Mahmut Dirican, Ramakrishnan Kalai Selvan, and Xiangwu Zhang. A novel bi-functional double-layer rgo-pvdf/pvdf composite nanofiber membrane separator with enhanced thermal stability and effective polysulfide inhibition for high-performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(29):15096–15104, 2017.

## Aditivo catalítico para cátodos en baterías Li-S

### 6.1. Introducción

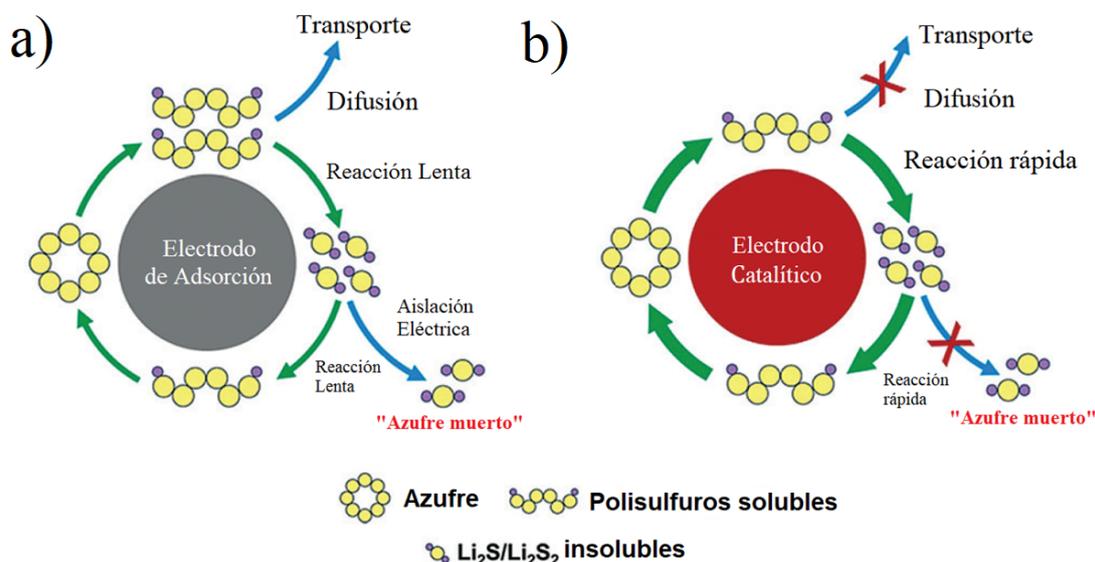
Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química, disminuyendo la energía de activación que se necesita para que sea llevado a cabo. Es decir, funciona proporcionando un camino de reacción alternativo al producto de reacción. La velocidad de la reacción aumenta a medida que esta ruta alternativa tiene una menor energía de activación que la ruta de reacción no mediada por el catalizador. Al utilizar aditivos catalizadores en la preparación de cátodos, separadores o en el electrolito de baterías de  $Li - S$  acelerar la reacción de reducción de los polisulfuros de cadena larga y cadena corta a sulfuro de litio y viceversa.

En un cátodo común de  $Li - S$ , durante los ciclos de carga-descarga de la batería se presentan fenómenos de transporte y migración de las especies de polisulfuro de litio (PS Li) solubles. Estas especies presentan una cinética de reacción muy lenta en la formación (por reducción) de polisulfuros de cadena más corta. La misma cinética de reacción (por oxidación) que se observa durante la carga de la batería y que además se asocia con la deposición inhomogénea de especies de  $Li_2S_2/Li_2S$  en el electrodo (ver sección 1.3.1)[14].

Los absorbentes polares que pueden llegar a estar como aditivos en el cátodo (por ejemplo: óxidos metálicos, grupos oxidados en la matriz carbonosa como carboxilos, epoxy e hidroxilos, etc.) solo capturan los PS Li en su superficie sin mejorar la cinética de reacción redox de estos PS Li adsorbidos (ver Figura 6.1 a)). La conversión lenta de los PS Li, en cátodos con adsorbentes polares, conduce a una saturación de los PS Li. Luego, la absorción de esos polisulfuros es limitada y se incrementa el contenido de S “muerto” por crecimiento descontrolado de regiones aislantes de  $Li_2S$ , por deposición no controlada [14][33].

Dos pasos importantes en una reacción electrocatalítica son la absorción y la transferencia de electrones. Antes de que el azufre sólido se reduzca a polisulfuros solubles, es adsorbido por los catalizadores y gradualmente convertido a  $Li_2S$ , mejorando la conversión del material activo y evitando su pérdida. Los electrodos que contienen materiales electrocatalíticos capturan y mejoran la cinética de reacción redox de los PS Li adsorbidos. Ayudan a una rápida conversión entre PS Li y las especies aislantes  $Li_2S_2/Li_2S$ , evitando así pérdidas de material activo ocasionado por la solubilidad de estas especies que luego genera migración dentro de la batería y degradación del electrodo de azufre. Se espera además que los aditivos catalizadores

introducidos en el electrodo de azufre permitan una precipitación controlada de las especies insolubles  $Li_2S_2/Li_2S$  (ver Figura 6.1 b)) [14][30].



**Figura 6.1:** Rol de los electrodos polares a) de adsorción comparados con b) electrodos fabricados a partir de materiales catalíticos [30]. Copyright 2018 Elsevier.

En el último tiempo se han logrado grandes avances en la inhibición de efectos de transporte y migración de PS Li, sin embargo la nucleación y el crecimiento de las especies  $Li_2S_2/Li_2S$  durante el proceso de descarga siguen sin poder ser controladas; esto da lugar a grandes acumulaciones de estas especies insolubles en la superficie del cátodo [17][28][3]. Se requiere una gran energía de activación para transformar estas especies aislantes de  $Li_2S_2/Li_2S$  de nuevo en PS Li de cadena larga, lo que da lugar a una cinética de reacción de oxidación lenta y rendimiento deficiente del contenido de azufre del electrodo [32][11]. Por esta razón, controlar la nucleación y el crecimiento del  $Li_2S_2/Li_2S$  es la clave para mejorar la cinética de electrodeposición y la utilización del S [31]. Es bien sabido que las trialquilfosfinas tienen la propiedad de reducir selectivamente los enlaces disulfuro, por lo que trabajos experimentales recientes utilizan el clorhidrato de tris(2-carboxietil)fosfina ( $C_9H_{15}O_6P \cdot HCl$ ,  $TCEP \cdot HCl$ ), disponible en el mercado, aprovechando su efecto en la disrupción de los enlaces disulfuro en varias proteínas para catalizar la escisión de  $-S-S-$  en polisulfuros [15][10][29][12]. En el presente capítulo estudiamos, mediante cálculos de DFT, la interacción de polisulfuros de cadena larga con el  $TCEP$  para comprender el principio de funcionamiento específico del  $TCEP$  en interacción con  $PSLi$  de cadena larga ( $Li_2S_6$ ) y estudiar los pasos de la reacción de reducción de polisulfuros que realiza el  $TCEP$ , incluyendo el producto intermedio de cada paso [2]. Además, se realizaron medidas experimentales, donde se modificó la preparación de cátodos con matriz de carbono comercial KJB (carbono Ketjen Black), utilizando al  $TCEP \cdot HCl$  como aditivo en el armado de pinturas a distintas concentraciones con el objetivo de observar el efecto catalítico que se informa en la bibliografía de referencia [29][12][8].

## 6.2. Detalles de métodos de cálculo y modelado

Los cálculos ab-initio se realizaron con el código de simulación computacional SIESTA [24] que se basa en funciones de base localizadas. Los efectos de intercambio y correlación se describieron utilizando la aproximación de gradiente generalizada (GGA) en la versión Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [19]. Los electrones del núcleo fueron reemplazados por pseudopotenciales que conservan la norma en su forma totalmente separable [9]. En la descripción pseudopotencial de los átomos, sólo se consideraron los estados electrónicos de valencia. El valor de la energía de confinamiento fue de 0,05 eV [20]. El corte de la rejilla para las integrales del espacio real [16] dio resultados convergentes para todos los sistemas estudiados aquí utilizando un valor de 200 Ry. Todos los cálculos se realizaron con polarización de espín (sp).

### 6.2.1. Estudio de energías de interacción de TCEP con $Li_2S_6$

Las moléculas de *TCEP*,  $Li_2S_6$  y los solventes [1,3-dioxolano (*DOL*) y 1,2-dimetoxietano (*DME*)] se simularon con una supercelda utilizando condiciones periódicas con estructuras conteniendo diferentes posiciones iniciales de las moléculas. Se realizó un conjunto sistemático de cálculos ab-initio para la interacción de una molécula de  $Li_2S_6$  con las diferentes configuraciones de *TCEP* para comprobar su capacidad de retener polisulfuros de cadena larga.

Elegimos dos posiciones diferentes de *TCEP* para estudiar su interacción con el  $Li_2S_6$ : "*TCEPd*" (Figura 6.2 a)) y "*TCEPr*" (Figura 6.2 b)). También estudiamos tres configuraciones diferentes para el  $Li_2S_6$  denominadas: "*av1*" (Figura 6.2 d)) con los átomos de *Li* apuntando a *TCEPd* y *TCEPr* respectivamente - Figura 6.3 1a), 1d); "*av2*" (Figura 6.2 e)) con los átomos de azufre del medio de la cadena apuntando a *TCEPd* y *TCEPr* respectivamente - Figura 6.3 1b), 1e) y "*av3*" (Figura 6.2 f)) con los átomos de azufre unidos al *Li* apuntando hacia *TCEPd* y *TCEPr* respectivamente - Figura 6.3 1c), 1f). En particular estas configuraciones fueron elegidas para analizar la interacción del polisulfuro con el átomo de P (fósforo) del *TCEP*. Las diferentes configuraciones de la molécula de *TCEP* y las moléculas de polisulfuro ( $Li_2S_6$ ) se relajaron mediante el procedimiento de gradientes conjugados (CG) [20], minimizando la energía del sistema a partir de diferentes configuraciones iniciales con respecto a las coordenadas atómicas, con el objetivo de encontrar la estructura optimizada de los diferentes sistemas *TCEP*–*polisulfuros* y calcular las energías de adsorción del  $Li_2S_6$ . El tamaño de la celda se mantuvo constante durante la optimización de (22, 22, 22) Å para las configuraciones de *TCEP* –  $Li_2S_6$ ; y de (30,30,30) Å para las configuraciones con solventes *DOL* y *DME*.

La energía de enlace del polisulfuro ( $E_{ads}$ ) de las diferentes estructuras de *TCEP*– $Li_2S_6$  se calculó teniendo en cuenta la Ecuación 6.1:

$$E_{ads} = E_{TCEP-Li_2S_6} - E_{TCEP} - E_{Li_2S_6} \quad (6.1)$$

donde  $E_{TCEP-Li_2S_6}$  es la energía del sistema que involucra a las diferentes configuraciones de *TCEP* interactuando con el polisulfuro,  $E_{TCEP}$  y  $E_{Li_2S_6}$  son las energías de la molécula de *TCEP* y del polisulfuro en el vacío respectivamente. Según esta ecuación, los valores más negativos de se relacionan con interacciones más fuertes del polisulfuro con la molécula. Las estructuras optimizadas se pueden observar en la Figura 6.3 2a) - 2f).

Para realizar los gráficos de densidad diferencial de carga se tiene en cuenta la Ecuación 6.2:

$$\Delta\rho_{ads} = \Delta\rho_{TCEP-Li_2S_6} - \Delta\rho_{TCEP} - \Delta\rho_{Li_2S_6} \quad (6.2)$$

donde  $\Delta\rho_{TCEP-Li_2S_6}$  es la densidad de carga del sistema que involucra a las diferentes configuraciones de *TCEP* interactuando con el polisulfuro,  $\Delta\rho_{TCEP}$  y  $\Delta\rho_{Li_2S_6}$  son las densidades de carga de la molécula de *TCEP* y del polisulfuro en el vacío respectivamente. Los gráficos de densidad diferencial de carga para las estructuras optimizadas a un dado valor de isosuperficie se pueden observar en la Figura 6.3 3a) - 3f).

Al tener en cuenta la presencia de solventes, el cálculo de la energía de enlace del polisulfuro ( $E_{ads}$ ) de las diferentes estructuras de *TCEP* -  $Li_2S_6$  - *solventes* (*TCEP* -  $Li_2S_6$  - *solv*) es similar a la Ecuación 6.1 pero teniendo en cuenta además la energía de las moléculas del solventes presente en el electrolito:

$$E_{ads} = E_{TCEP-Li_2S_6-solv} - E_{TCEP-Li_2S_6} - E_{TCEP} - E_{TCEP-solv} - E_{Li_2S_6-solv} - E_{Li_2S_6} - E_{solventes} \quad (6.3)$$

donde  $E_{TCEP-Li_2S_6-solv}$  es la energía del sistema que involucra a las diferentes configuraciones de *TCEP* interactuando con el polisulfuro y los solventes,  $E_{TCEP-Li_2S_6}$  es la energía de interacción entre la molécula de *TCEP* y el polisulfuro  $Li_2S_6$ ,  $E_{TCEP-solv}$  es la energía de interacción entre la molécula de *TCEP* y el solvente,  $E_{Li_2S_6-solv}$  es la energía de interacción entre el polisulfuro  $Li_2S_6$  y el solvente,  $E_{TCEP}$  y  $E_{Li_2S_6}$  son las energías de la molécula de *TCEP* y del polisulfuro en el vacío respectivamente. La energía  $E_{solventes}$  va ser la energía de las moléculas de *DOL* y *DME* teniendo en cuenta que tenemos dos moléculas de cada tipo en el sistema, por lo tanto  $E_{solventes} = 2 * E_{DOL} - 2 * E_{DME}$ .

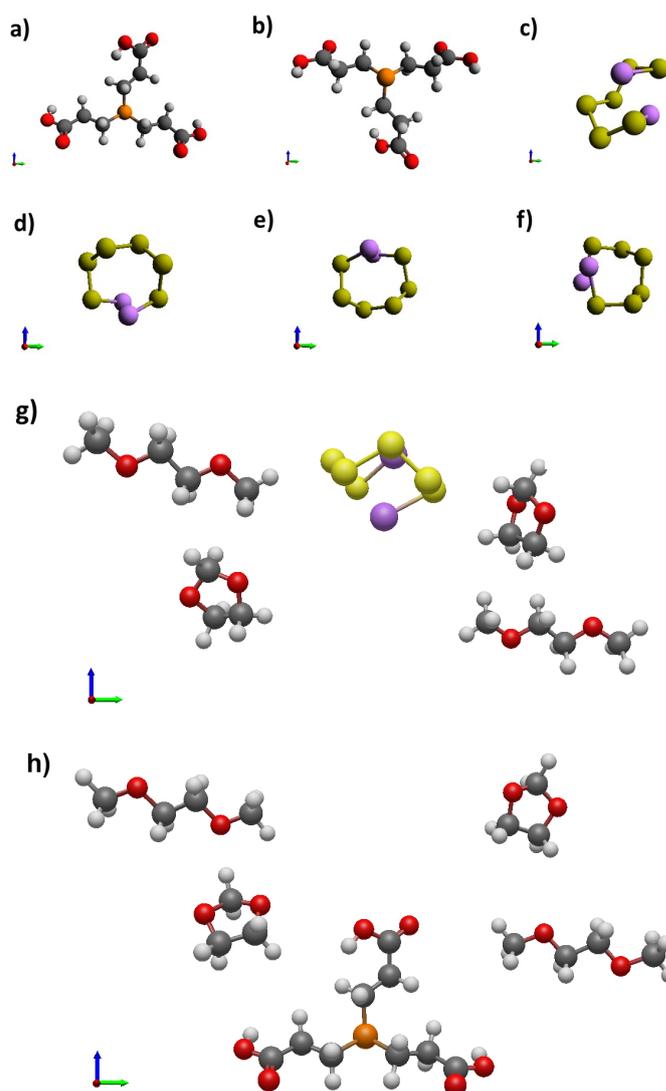
Las estructuras iniciales y optimizadas para la configuración con solventes y sus respectivas energías se pueden observar en la Figura 6.4 2a) - 2f).

Muestra	$E_{ads}$ sin solventes [eV]	$E_{ads}$ con solventes [eV]
<i>TCEPd</i> - <i>av1</i> - $Li_2S_6$	-2,01	-1,13
<i>TCEPd</i> - <i>av2</i> - $Li_2S_6$	-1,47	-0,51
<i>TCEPd</i> - <i>av3</i> - $Li_2S_6$	-1,28	-0,96
<i>TCEPr</i> - <i>av1</i> - $Li_2S_6$	-1,39	-1,01
<i>TCEPr</i> - <i>av2</i> - $Li_2S_6$	-1,56	-1,38
<i>TCEPr</i> - <i>av3</i> - $Li_2S_6$	-1,42	-0,61

**Tabla 6.1:** Valores de energía de adsorción para las configuraciones de *TCEP* -  $Li_2S_6$  con y sin solventes

A partir de lo presentado en las Figura 6.3 y Figura 6.4, que se resume luego en la Tabla 6.1, podemos deducir que la configuración inicial del *TCEP* y del  $Li_2S_6$  influye en los valores de energía de adsorción obtenidos.

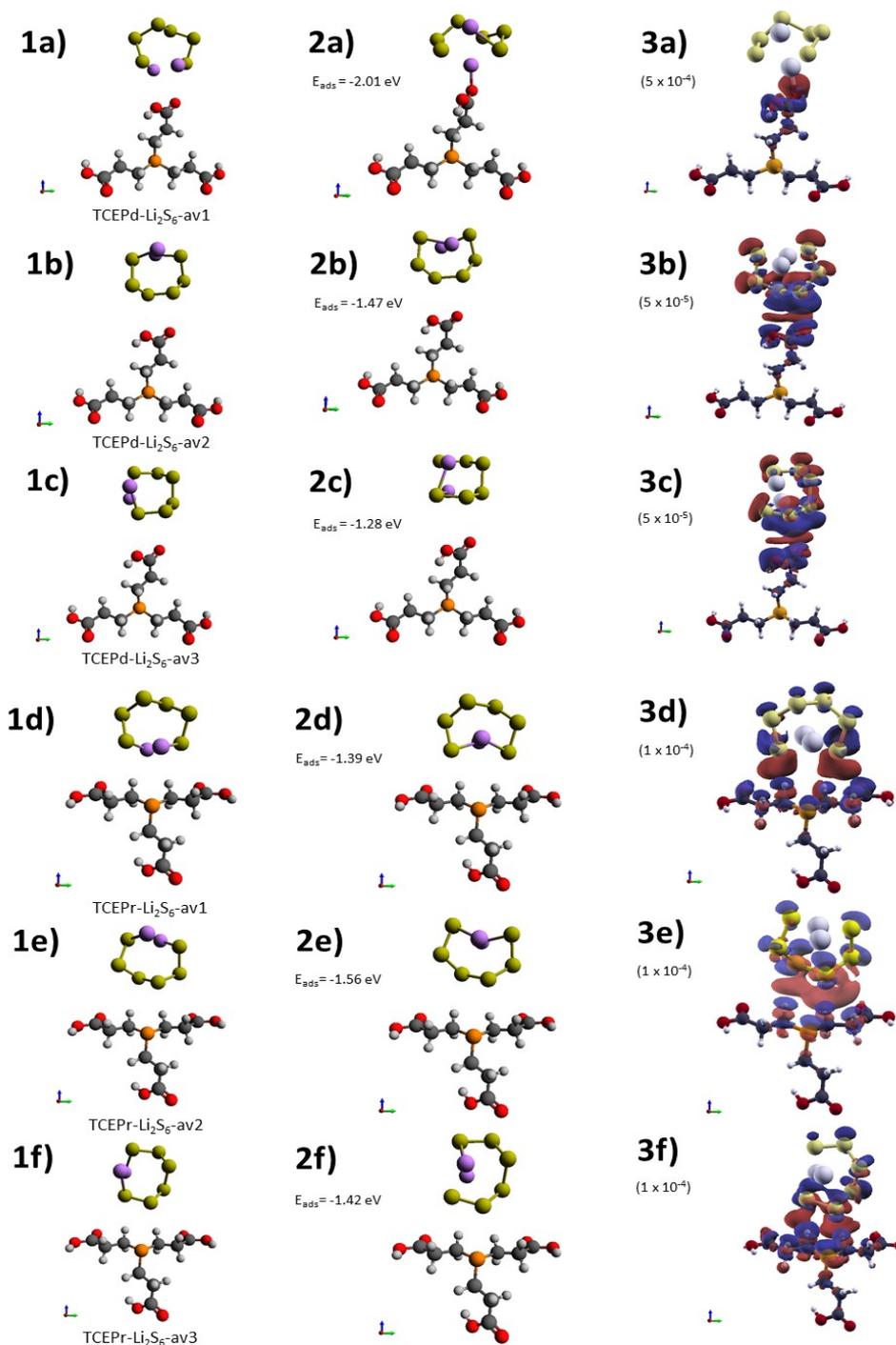
Considerando las gráficas de diferencia de carga, podemos afirmar que en el caso de *TCEPd* -  $Li_2S_6$  - *av1* (Figura 6.3 3a)) se observa una fuerte interacción entre el polisulfuro y la molécula de *TCEP*. Para este caso se observa una clara acumulación de electrones (densidad de carga negativa) que está más concentrada entre el *Li* y el oxígeno del *TCEPd*. Se observa que para las configuraciones restantes



**Figura 6.2:** Configuraciones elegidas para simular a la molécula de *TCEP*: a) *TCEPd*; b) *TCEPr* y al polisulfuro  $Li_2S_6$ : c) estructura optimizada y sus configuraciones d) av-1; e) av-2 y f) av-3; g) estructura optimizada de las moléculas de solvente 1,3-dioxolano (*DOL*) y 1,2-dimetoxietano (*DME*). Los átomos según colores: *C* (gris oscuro), *S* (amarillo), *Li* (violeta), *O* (rojo), *H* (gris) y *P* (naranja).

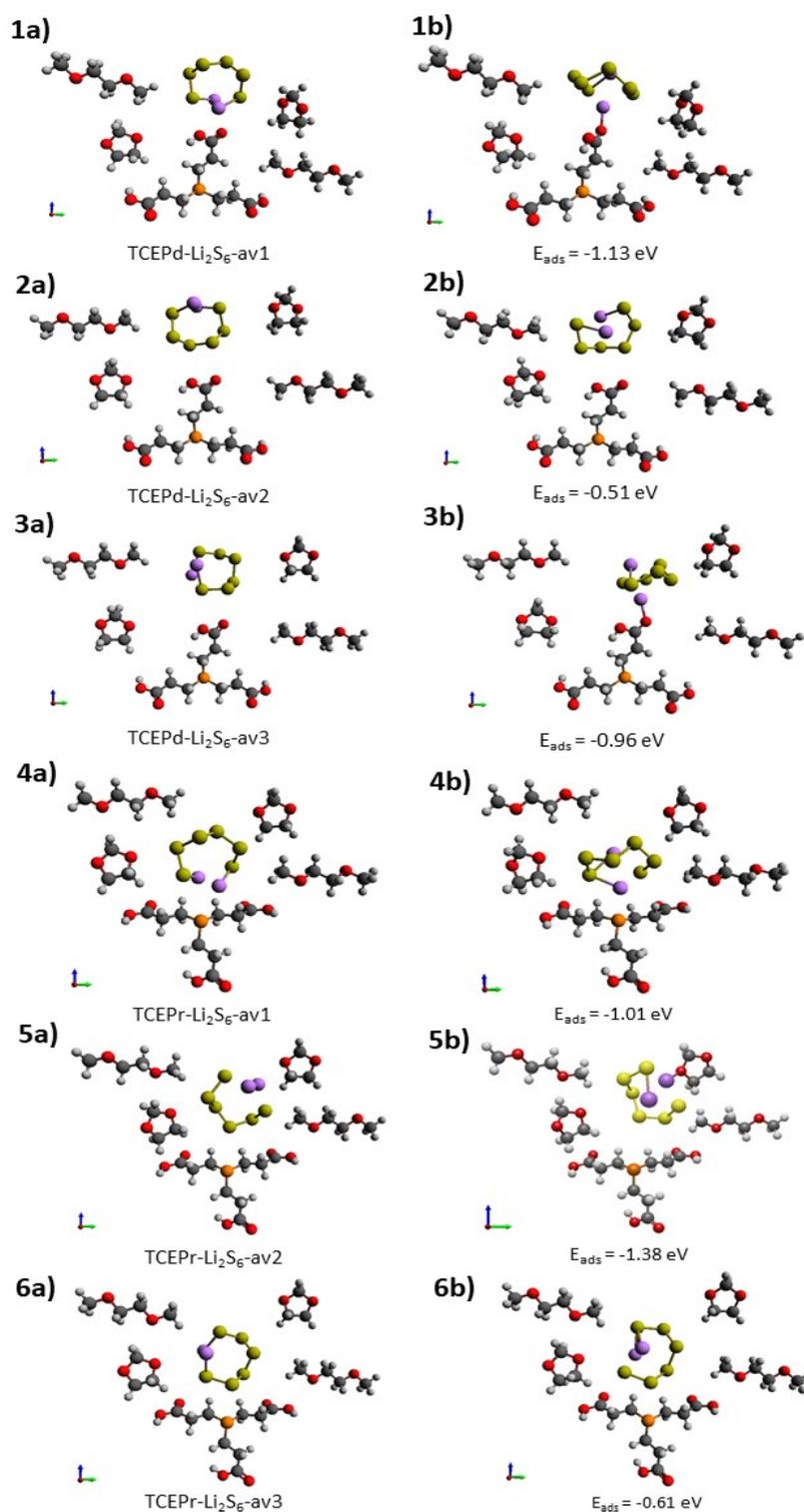
con *TCEPd* (Figura 6.33b) y 3c)) el polisulfuro siente una repulsión causada por la electronegatividad de las especies de Azufre (*S*) y Oxígeno (*O*). Pese a que no presentan una interacción visible entre la molécula de *TCEPd* y el polisulfuro  $Li_2S_6$ , se puede observar en las gráficas de diferencial de carga que existen zonas intermedias de acumulación de carga (densidad de carga negativa) y las zonas más cercanas a las moléculas con una densidad de carga positiva (depleción de carga).

Para las configuraciones optimizadas (Figura 6.3 2b) – 2f)) no se observa una interacción entre la molécula de  $Li_2S_6$  con la molécula de *TCEPr*. Si se observan las densidades de carga, a partir de las cuales podemos decir que se genera una repulsión entre las especies de Azufre, Litio y Fósforo como se observa en las configuraciones de las Figuras 6.3 3b) – 3f), donde zonas más cercanas a las moléculas presentan densidades de carga positiva (depleción de carga) con zonas intermedias



**Figura 6.3:** Resultados de energías de adsorción y diferenciales de carga para distintas configuraciones de  $TCEP - Li_2S_6$ :  $1_{a-f}$  estructuras iniciales;  $2_{a-f}$  estructuras optimizadas mediante gradientes conjugados con sus respectivas energías de adsorción ( $E_{ads}$ ) y  $3_{a-f}$  isosuperficies correspondientes a los valores que figuran a la izquierda de la imagen en unidades  $[\frac{e}{Bohr^3}]$ , donde los colores rojo y azul indican acumulación y depleción/agotamiento de carga, respectivamente.

de acumulación de carga negativa. Esta zona de acumulación de carga negativa es mayor para las configuraciones  $TCEPr - av1$  (Figura 6.3 3d)) y  $TCEPr - av2$  (Figura 6.3 3e)).



**Figura 6.4:** Resultados de energías de adsorción para distintas configuraciones de *TCEP* – *Li*<sub>2</sub>*S*<sub>6</sub> – *solv*: 1<sub>a-f</sub> estructuras iniciales; 2<sub>a-f</sub> estructuras optimizadas mediante gradientes conjugados con sus respectivas energías de adsorción ( $E_{ads}$ ).

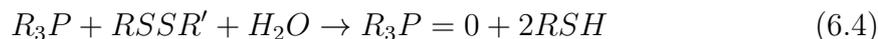
Comparando las interacciones entre *TCEPd/TCEPr* y *Li*<sub>2</sub>*S*<sub>6</sub> en presencia de solvente (Figura 6.4), observamos un comportamiento similar al presentado por las distintas configuraciones sin la presencia de las moléculas de solvente. En el caso de la configuración *TCEPd*–*av1*–*Li*<sub>2</sub>*S*<sub>6</sub>, la interacción entre el átomo de *O* del *TCEP*

con el *Li* del polisulfuro es similar a la observada sin la presencia de los solventes (Figura 6.3 2a) y Figura 6.4 2a)). Para el caso del *TCEPd - av3 - Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>*, Figura 6.3 2c) y Figura 6.4 2c) respectivamente, hay un cambio en la interacción del polisulfuro con el *TCEPd* en presencia de las moléculas explícitas del disolvente. Además, en la Figura 6.4 2e), en la configuración optimizada *TCEPd - av2 - Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>*, se puede observar que la molécula de *DOL* interactúa con el átomo de *Li* más cercano, esto puede deberse a la proximidad del polisulfuro con la molécula. Esta interacción no se ve reflejada en un cambio en la energía de adsorción para esta configuración (Tabla 6.1).

### 6.3. Estudios mecanísticos de reacción de *TCEP* con *Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>*

La mayor parte de los trabajos hallados en bibliografía que investigan los mecanismos de reacción consisten en estudios biológicos, donde la molécula de tris(2-carboxietil) fosfina (*TCEP*) es ampliamente utilizada para la reducción del enlace disulfuro en una variedad de péptidos, proteínas y sistemas celulares.

Burns et al. [2] plantean un mecanismo de reducción de disulfuros por fosfinas en agua mediante el cual las trialkilfosfinas (*R<sub>3</sub>P*) reducen disulfuros orgánicos a tioles, como se muestra en la Fórmula 6.4:

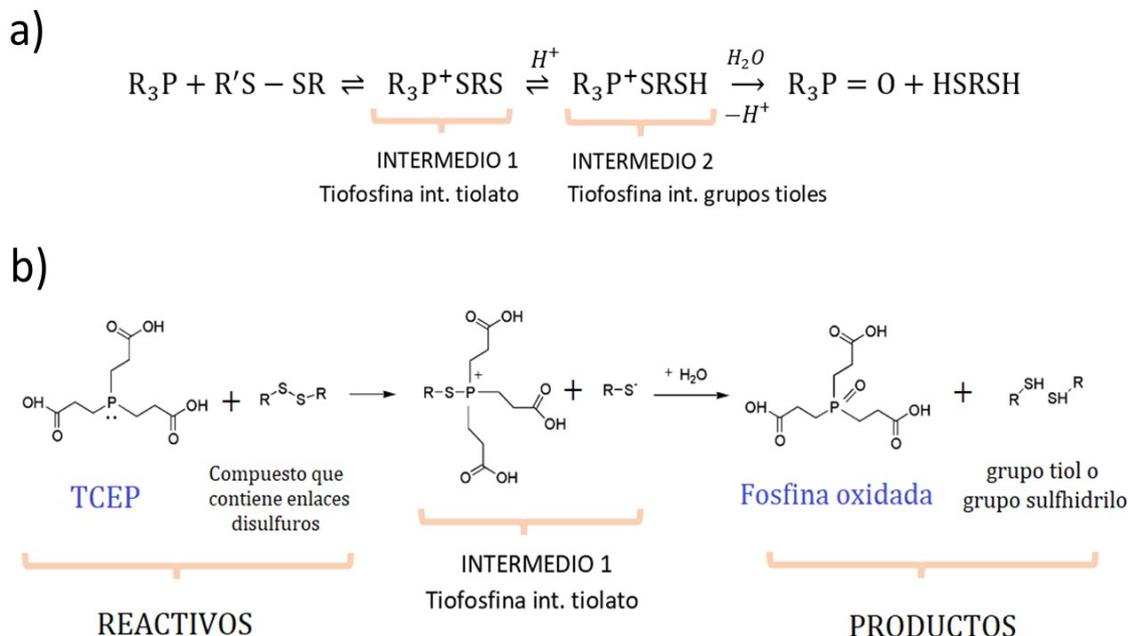


donde representa un alkil u otro sustituyente orgánico, en el caso del *TCEP* son cadenas de *C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>COOH*, y la reacción es mediada por la presencia de moléculas de *H<sub>2</sub>O*.

En la Figura 6.5 a), de la fórmula general de la reacción 6.4, se plantean dos posibles intermedios de reacción mediados por la presencia de protones (*H<sup>+</sup>*). Donde se plantea que el enlace *S - S* se rompe parcialmente en el estado de transición, como ocurre en el estado de transición para el intercambio tiolato-disulfuro (Intermedio 1 e Intermedio 2). En ambos, la molécula de tris(2-carboxietil) fosfina actúa como una base de Brønsted, que puede sustraer un protón de los grupos *-SRS* o *-SRSH* dando lugar a pares de iones tiolato-fosfonio: *R<sub>3</sub>P<sup>+</sup>SRS* - fracción de tiolato (intermedio 1) o *R<sub>3</sub>P<sup>+</sup>SRSH* - fracción grupo tiol (intermedio 2) (Figura 6.5 a)). El fósforo tiene una polarizabilidad relativamente grande y, por tanto, puede estabilizar los intermediarios cargados [25]. Luego mediante la interacción con moléculas de *H<sub>2</sub>O*, el paso determinante de la reacción es la sustitución de un átomo de *S* en el puente *S - S* por el átomo *P* y donde a continuación se produce la hidrólisis<sup>1</sup> del producto intermediario (1 o 2), obteniendo así la molécula de *TCEP* con el *P* oxidado y un grupo tiol o grupo sulfhidrilo [4] (ver esquema Figura 6.5 b)). El mecanismo postulado de la reacción sugiere que se trata de un mecanismo *S<sub>N</sub>2* con el ataque del nucleófilo de la fosfina sobre el enlace *S - S*. La *S<sub>N</sub>2* (sustitución nucleófila bimolecular) es una reacción concertada, es decir, transcurre en una única etapa. El mecanismo consiste en el ataque del nucleófilo al enlace *S - S*. Este enlace *S - S* presenta una polaridad positiva importante, debida a la electronegatividad

<sup>1</sup>Hidrólisis es una reacción química entre una molécula de agua y otra macromolécula, en la cual la molécula de agua se divide y rompe uno o más enlaces químicos y sus átomos pasan a formar unión de otra especie química.

del *S*. Al mismo tiempo que ataca el nucleófilo se produce la ruptura del enlace  $S\sim S$ , obteniéndose el producto final [2][5].



**Figura 6.5:** Mecanismo de reducción de enlaces disulfuro por *TCEP* donde a) fórmula completa de reacción de reducción incluyendo posibles pasos intermedios (INTERMEDIO 1 y 2) y b) esquema de reacción teniendo en cuenta un tipo de paso INTERMEDIO 1, señalando reactivos y productos luego de la reacción [2][4].

Con el fin de encontrar un mecanismo que pudiera describir la reacción de *TCEP* con los polisulfuros, y establecer estructuras óptimas para las vías de reacción, propusimos tres configuraciones iniciales diferentes; en las que el *TCEP* reduce los polisulfuros de cadena larga en polisulfuros de cadena de orden inferior.

Para los siguientes cálculos nos centramos únicamente en la configuración de *TCEPr* (Figura 6.2 b)), puesto que presentaba una estructura donde el átomo de *P* está más cercano a la molécula de  $Li_2S_6$ . Se plantearon tres estados iniciales como reactivos y sus respectivos productos teniendo en cuenta la presencia de una molécula de agua. Puesto que mediante la molécula de  $H_2O$  se produce la hidrólisis del producto intermedio, obteniendo así la molécula de *TCEP* con el *P* oxidado y un grupo tiol o grupo sulfhidrilo [22][23]. Para estas configuraciones calculamos la vía termodinámica más probable, considerando la energía interna del sistema ( $\Delta U$ ) al ocurrir la reacción.

En la primera aproximación al problema, propusimos tres configuraciones iniciales diferentes en las que el *TCEP* en conjunto con una molécula de  $H_2O$  reacciona con la molécula de polisulfuro  $Li_2S_6$  oxidándose y reduciendo los enlaces disulfuro del  $Li_2S_6$  a polisulfuros de cadena más corta. Se plantearon dos configuraciones iniciales en las que se podría encontrar el polisulfuro al reaccionar con el *TCEP*, en la Figura 6.6 1) la configuración *TCEPr - av1* y en la Figura 6.6 2) la configuración *TCEPr - av2*. Luego de la reacción del *TCEPr* con el polisulfuro  $Li_2S_6$ , es probable obtener: cadenas de  $LiS_3H$ , cadenas de:  $LiS_2H$ ,  $LiS_4H$  y cadenas de  $LiSH$ ,  $LiS_5H$ .

Las configuraciones optimizadas de los productos y los reactivos de estas estructuras se muestran en las Figuras 6.6 y 6.7.

En la Figura 6.6 1) y 2) se muestran las configuraciones optimizadas de los reactivos y las configuraciones optimizadas de los productos se pueden observar en las Figura 6.6 1a) – 1b) y Figura 6.6 2a) – 2b), Figura 6.6 1c) – 1d) y Figura 6.6 2c) – 2d), Figura 6.6 1e) – 1f) y Figura 6.6 2e) – 2f) respectivamente.

Otra posible estructura que se tuvo en cuenta es la presencia de iones  $Li$  en la caja de simulación, por lo tanto, a la configuración inicial  $TCEPr - av2$ , mostrada en la Figura 6.6 2), se agregaron dos átomos de  $Li$  obteniendo así la estructura optimizada del reactivo  $TCEP - Li_2S_6 - av2 + H_2O + 2Li$  mostrada en la Figura 6.7 3). La adición de litio se realizó teniendo en cuenta que proviene de la sal de litio presente en el electrolito.

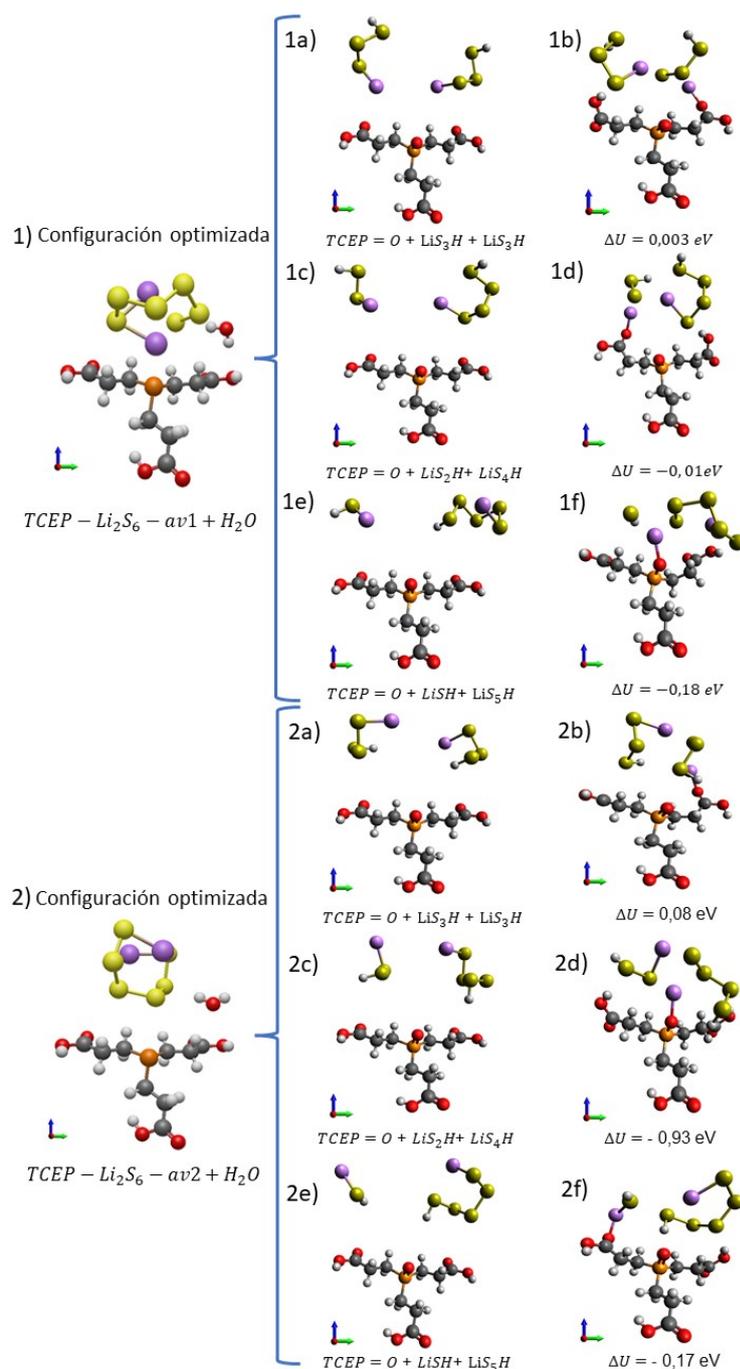
Luego de la reacción del  $TCEP$  con el polisulfuro  $Li_2S_6$  en presencia de la molécula de  $H_2O$  y los átomos de  $Li$ , es probable obtener: cadenas de  $Li_2S_3H$ , cadenas de:  $Li_2S_2H$ ,  $Li_2S_4H$  y cadenas de  $Li_2SH, Li_2S_5H$ . Las configuraciones optimizadas de los productos se pueden observar en las Figura 6.7 3a) – 3b), Figura 6.7 3c) – 3d), Figura 6.7 3e) – 3f) respectivamente. Las estructuras iniciales para el reactivo y los productos se optimizaron mediante el procedimiento de gradientes conjugados (CG) [20], minimizando la energía del sistema a partir de diferentes configuraciones iniciales con respecto a las coordenadas atómicas con el objetivo de encontrar la estructura optimizada de los diferentes sistemas  $TCEP - polisulfuros$  y calcular la vía termodinámica más probable  $\Delta U$  por medio de la Ecuación 6.5:

$$\Delta U = (U_{totalproducto}) - (U_{totalreactivo}) \quad (6.5)$$

Según los valores obtenidos de  $\Delta U$ , se puede hablar de un proceso o reacción química que ocurre de forma espontánea en la dirección dada de la reacción cuando  $\Delta U < 0$ , y de un proceso o reacción química que ocurre en la dirección inversa cuando  $\Delta U > 0$ . Es decir, se puede considerar que un proceso es más probable si su energía es  $\Delta U < 0$ .

En la Tabla 6.2 se presentan las energías correspondientes a cada uno de los posibles productos de la reacción. Los valores de energía con están dados en las configuraciones:  $TCEP = O + LiS_2H + LiS_4H$  con  $\Delta U = -0,01eV$  (Figura 6.6 1c)),  $TCEP = O + LiSH + LiS_5H$  con  $\Delta U = -0,18eV$  (Figura 6.6 1e)),  $TCEP = O + LiS_2H + LiS_4H$  (Figura 6.6 2c)) con  $\Delta U = -0,93eV$  y  $TCEP = O + LiSH + LiS_5H$  con  $\Delta U = -0,17eV$  (Figura 6.6 2e)). Podemos deducir de estos resultados que los procesos en donde el  $TCEP$  luego de oxidarse ( $R_3P = 0$ ) reduce a la molécula de  $Li_2S_6$  en cadenas del tipo:  $LiS_4^-$ ,  $LiS_2^-$  y cadenas del tipo  $LiS^-$ ,  $LiS_5^-$ , son procesos más probables puesto que su energía  $\Delta U < 0$ .

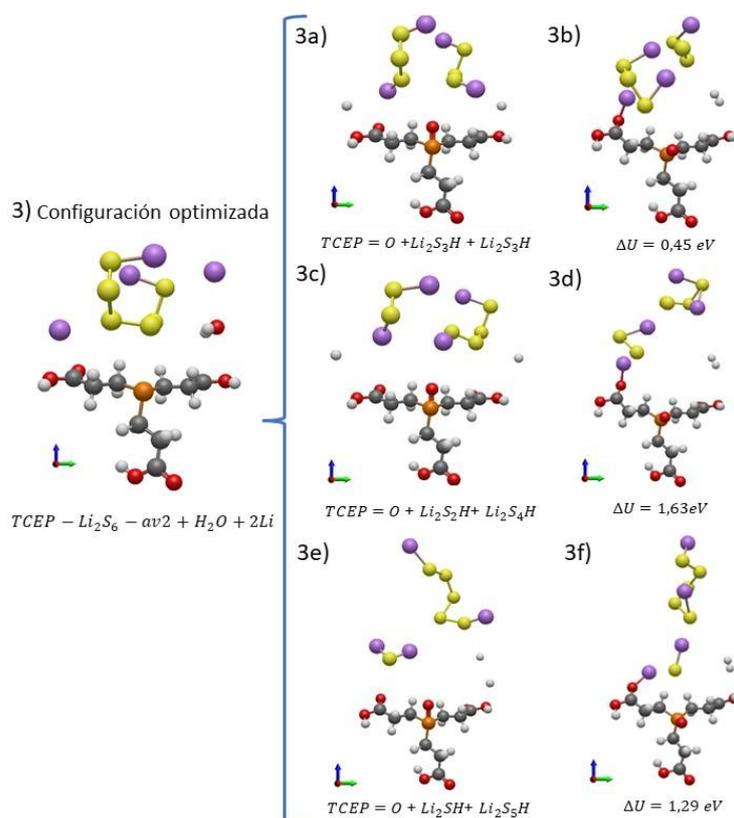
Luego de los resultados obtenidos hasta aquí para las estructuras optimizadas de los posibles reactivos y los productos, se realizó una segunda aproximación al problema de modelar el mecanismo de reacción. A partir de las reacciones entre el  $TCEP$ , el polisulfuro  $Li_2S_6$ , la molécula de  $H_2O$  y los átomos de  $Li$ ; se plantean los posibles estados de transición entre los reactivos y los productos con el objetivo que simulen el mecanismo intermedio que plantea Burns et. al [2] para la reacción de reducción del  $TCEP$  en los enlaces disulfuro del polisulfuro  $Li_2S_6$ . En la Figura 6.5 a) de la fórmula general de la reacción 6.4, se plantean dos posibles intermedios de reacción mediados por la presencia de protones ( $H^+$ ) donde se propone que el enlace  $S - S$  se rompe parcialmente en el estado de transición, como ocurre en el



**Figura 6.6:** Configuraciones optimizadas de reactivos para el *TCEP* con  $Li_2S_6$  en presencia de una molécula de agua, 1)  $TCEPr^{\sim}av1$  y 2)  $TCEPr^{\sim}av2$ , donde los productos: a–b) configuración inicial con cadenas de  $LiS_3H$  y optimizada, c–d) configuración inicial con cadenas de:  $LiS_2H$ ,  $LiS_4H$  y optimizada, e–f) configuración inicial con cadenas de  $LiSH$ ,  $LiS_5H$  y optimizada, respectivamente.

estado de transición para el intercambio tiolato-disulfuro (Intermedio 1 e Intermedio 2).

Las configuraciones iniciales y optimizadas de los estados de transición se muestran en la Figura 6.8. En estas configuraciones se agregó un átomo de *Li* enlazado a los átomos de *O* extremos de la cadena del *TCEP* (Figura 6.8 1c) y 2a)) y se tuvo en cuenta que en las estructuras optimizadas de los distintos productos planteados



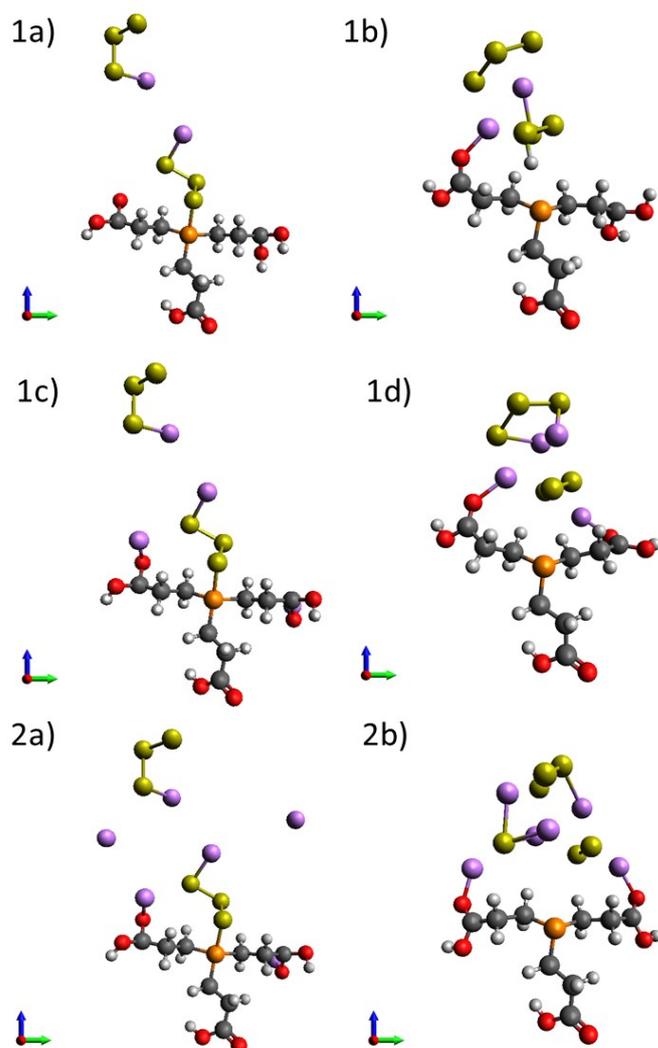
**Figura 6.7:** Configuraciones optimizadas de reactivos para el  $TCEP$  con  $Li_2S_6$  en presencia de una molécula de agua y dos átomos de  $Li$  3)  $TCEP - Li_2S_6 - av2 + H_2O + 2Li$  donde los productos: a–b) configuración inicial con cadenas de  $Li_2S_3H$  y optimizada, c–d) configuración inicial con cadenas de:  $Li_2S_2H$ ,  $Li_2S_4H$  y optimizada; y e–f) configuración inicial cadenas de  $Li_2SH$ ,  $Li_2S_5H$  y optimizada, respectivamente.

Reactivo	Productos	$\Delta U$ [eV]
1) $TCEP - Li_2S_6 - av1 + H_2O$	1a) $TCEP = 0 + LiS_3H + LiS_3H$	0,003
	1c) $TCEP = 0 + LiS_2H + LiS_4H$	-0,01
	1e) $TCEP = 0 + LiSH + LiS_5H$	-0,18
2) $TCEP - Li_2S_6 - av2 + H_2O$	2a) $TCEP = 0 + LiS_3H + LiS_3H$	0,08
	2c) $TCEP = 0 + LiS_2H + LiS_4H$	-0,93
	2e) $TCEP = 0 + LiSH + LiS_5H$	-0,17
3) $TCEP - Li_2S_6 - av2 + H_2O + 2Li$	3a) $TCEP = 0 + Li_2S_3H + Li_2S_3H$	0,45
	3c) $TCEP = 0 + Li_2S_2H + Li_2S_4H$	1,63
	3e) $TCEP = 0 + Li_2SH + Li_2S_5H$	1,29

**Tabla 6.2:** Valores de energía libre para las posibles reacciones de interacción de  $TCEP$  con según lo planteado en las Figuras 6.6 y 6.7

para las configuraciones anteriores, los átomos de  $Li$  aislados se enlazaban con los átomos de  $O$  extremos de la cadena de  $TCEP$  (ver Figura 6.6 1b), 1d), 1f), 2b), 2d), 2f) y Figura 6.7 3b), 3d) y 3f)).

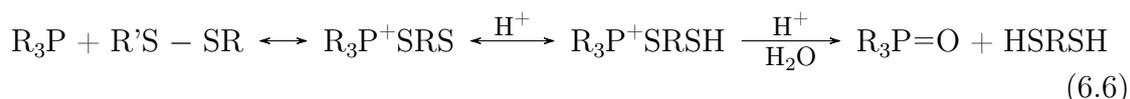
Si se analizan las estructuras optimizadas de los estados de transición planteados en la Figura 6.8 (1b), 1d) y 2b)), encontraremos que en la interacción del polisulfuro con el átomo de  $P$  del  $TCEP$ , el  $S$  del  $PS$  se desorbe del  $TCEP$  y reacciona con



**Figura 6.8:** Configuraciones de distintos estados de transición para la interacción entre *TCEP* y  $Li_2S_6$  : 1a), 1c) y 2a) son las configuraciones iniciales y 1b), 1d) y 2b) sus respectivas configuraciones optimizadas. En la configuración 1c) se agregan 2 moléculas de *Li* al *TCEP* comparado con la 1a). En la configuración inicial 2 a) además del *Li* agregado al *TCEP* se suman otros dos átomos de *Li* libres en el sistema.

el átomo de *Li* presente en la caja de simulación o con el polisulfuro  $LiS_3$ . En este caso, la aplicación de la Ecuación 6.1 no proporciona una energía de enlace sino una energía de reacción.

Podemos concluir del planteo de estas estructuras iniciales y su optimización, que el mecanismo intermedio planteado en la Fórmula 6.6 (Figura 6.5 a)):



a partir de fórmula general de la reacción 6.4, no puede considerarse según las condiciones aquí planteadas, como un estado de transición. El objetivo era simular el posible estado intermedio de reacción para luego utilizarlos como estado de transición, donde se planteaba que el enlace  $S - S$  del  $Li_2S_6$  se rompe parcialmente en dos cadenas de  $LiS_3$  y se esperaba obtener estructuras optimizadas donde el  $LiS_3$  se mantuviera en el átomo de *P*. Sin embargo, estas configuraciones demuestran no

ser estables, puesto que el  $LiS_3$  tiende a desorberse y reaccionar con el átomo de  $Li$  presente en la caja de simulación, o con el polisulfuro  $LiS_3$ .

## 6.4. Resultados experimentales y caracterización fisicoquímica

En esta sección se presentan las medidas experimentales realizadas a partir de modificar la preparación de cátodos con matriz de carbono comercial KJB (carbono Ketjen Black) utilizando al  $TCEP \cdot HCl$  como aditivo en distintas concentraciones. Se realizaron caracterizaciones electroquímicas y fisicoquímicas de los cátodos ciclados, con el objetivo de estudiar los efectos del agregado inicial de  $TCEP \cdot HCl$  en la pintura de los cátodos y cómo influye esto en el ciclado de las celdas.

### 6.4.1. Preparación del cátodo a distintas concentraciones de aditivo TCEP

El material activo utilizado es carbón activado comercial (Ketjen Black, Merck<sup>®</sup>) impregnado con azufre como se detalla en la sección 2.2.1. Para la preparación de la pintura primero se disuelve  $TCEP \cdot HCl$  (Sigma-Aldrich) en agua purificada (Milli-Q<sup>®</sup>) en concentración  $50 \text{ mg/mL}$ , a partir de la cual se generan diluciones:  $10 \text{ mg/mL}$  y  $25 \text{ mg/mL}$  con agua purificada (Milli-Q<sup>®</sup>).

Inicialmente para la preparación de la pintura de 2 %  $TCEP$  se mezcla un 90 % de material activo, 10 % de ácido poliacrílico como aglutinante ( $PAA$  por sus siglas en inglés, Sigma-Aldrich) y 2 % de  $TCEP \cdot HCl$  preparado en agua purificada (Milli-Q<sup>®</sup>). Para las pinturas de 5 % o 15 %  $TCEP \cdot HCl$  se utiliza un 90 % de material activo, 10 % de ácido poliacrílico ( $PAA$ ) como aglutinante y un 5 % o 15 % de  $TCEP \cdot HCl$  preparado en agua purificada (Milli-Q<sup>®</sup>) respectivamente. De esta forma, para el cátodo de  $TCEP$  2 % -  $PAA$  10 % se cuenta con un 12 % de material aislante (112 % de material total para la pintura), 15 % para  $TCEP$  5 % -  $PAA$  10 % (115 % P/P de material total para la pintura) y del 25 % para  $TCEP$  15 % -  $PAA$  10 % (125 % P/P de material total para la pintura). El contenido de material aislante varía respecto de la pintura, por esa razón se optó por utilizar la metodología de un porcentaje total de material aislante del 10 % P/P por celda, variando los porcentajes de  $TCEP \cdot HCl$  y  $PAA$ .

Con el objetivo de mantener constante la cantidad de material aislante, los porcentajes de  $TCEP \cdot HCl$  y de  $PAA$  se regularon de manera de tener siempre un total de 10 % P/P entre ambos. En cada caso, el porcentaje de aglutinante depende del porcentaje de  $TCEP \cdot HCl$  agregado en la pintura. Por ende, para el caso de la pintura de 2 %  $TCEP \cdot HCl$  el porcentaje de aglutinante es del 8 % y para la pintura de 5 %  $TCEP \cdot HCl$  el porcentaje de aglutinante es del 5 %. El blanco o cátodo de referencia, se prepara mezclando 90 % de material activo y 10 % de ácido poliacrílico sin agregado de  $TCEP \cdot HCl$ . La fabricación de los electrodos y el ensamblado de las celdas se detalla en las secciones 2.2.1 y 2.2.2 respectivamente.

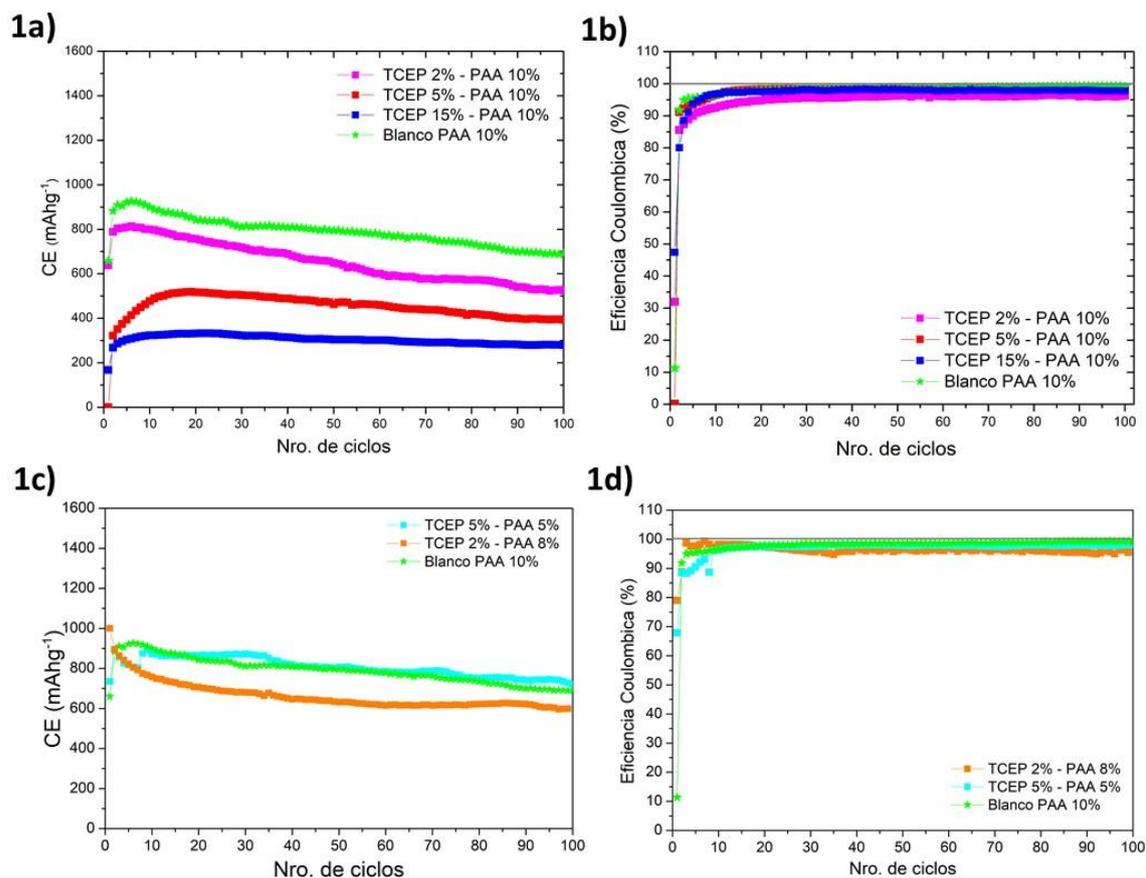
## 6.5. Estudios de cronopotenciometría, capacidad específica y EC

Para estudiar el efecto que presentan las distintas concentraciones de  $TCEP \cdot HCl$  en el comportamiento electroquímico de los cátodos, se realizaron estudios de carga/descarga galvanostática (ver sección 2.3.1). Los ciclos de carga/descarga se realizaron a una densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1} \text{ (C/10)}$  en el rango de potencial de 1,8 a 2,6 V durante 100 ciclos. Lo que nos interesa estudiar con estas medidas es la capacidad de carga que puede almacenar la celda en función de los ciclos de carga/descarga y la forma que presentan los perfiles de carga/descarga para ciclos iniciales (ciclos 5 y 10), intermedios (ciclo 50) y final (ciclo 100). En la Figura 6.9 1a) y 1b) se puede observar la capacidad específica y la eficiencia coulombica en función de los ciclos para los cátodos con porcentajes de  $TCEP \cdot HCl$  de 2 % (línea magenta, Figura 6.9 1a)), 5 % (línea roja, Figura 6.9 1a)), 15 % (línea azul, Figura 6.9 1a)) y 10 % de aglutinante  $PAA$  (sin agregado de  $TCEP$ , línea verde, Figura 6.9 1a)) en las pinturas.

Los cuatro cátodos presentan una eficiencia coulombica en función de los ciclos entre el 95 % y el 100 %. La celda con  $TCEP$  2 % -  $PAA$  10 % presenta una capacidad específica inicial de  $800 \text{ mAhg}^{-1}$  que decae a  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  luego de los 100 ciclos de carga/descarga. Mientras que las celdas de  $TCEP$  5 % y 15 % presentan capacidades específicas de  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  respectivamente, que se mantienen constantes durante los 100 ciclos. En este caso el mayor valor de capacidad específica lo presenta el blanco de  $PAA$  sin  $TCEP \cdot HCl$  (línea verde, Figura 6.9 1a) y 1c)) inicialmente de  $900 \text{ mAhg}^{-1}$  hasta  $700 \text{ mAhg}^{-1}$  luego de 100 ciclos. Se observa en estas celdas que la capacidad específica en función de los ciclos va descendiendo a medida que se aumenta el porcentaje de  $TCEP \cdot HCl$  en la celda, puesto que el porcentaje de aglutinante  $PAA$  es 10 %. De esta forma, para el cátodo de  $TCEP$  2 % -  $PAA$  10 % se cuenta con un 12 % de material aislante, 15 % para  $TCEP$  5 % -  $PAA$  10 % y del 25 % para  $TCEP$  15 % -  $PAA$  10 %. Por esa razón se optó por utilizar la metodología de un porcentaje total de material aislante del 10 % P/P por celda, variando los porcentajes de  $TCEP \cdot HCl$  y  $PAA$ .

Para las celdas que presentan un contenido de material aislante del 10 % P/P entre  $TCEP \cdot HCl$  y  $PAA$ , se realizaron estudios mediante carga/descarga galvanostática en las mismas condiciones que la proporción anterior con el objetivo de compararlas entre sí. Se utilizó densidad de corriente ( $0,167 \text{ Ag}^{-1} \text{ (C/10)}$ ), rango de potencial (1,8 a 2,6 V) durante 100 ciclos de carga/descarga. Los resultados se presentan en la Figura 6.9 1c) y 1d) con porcentajes de:  $TCEP$  2 % -  $PAA$  8 % (línea naranja, Figura 6.9 1c) – 1d)) y  $TCEP$  5 % -  $PAA$  5 % (línea cian, Figura 6.9 1c) – 1d)). La capacidad específica para la proporción de  $TCEP$  5 % -  $PAA$  5 % (línea cian, Figura 6.9 1c)) inicialmente de  $900 \text{ mAhg}^{-1}$  disminuye hasta  $750 \text{ mAhg}^{-1}$  luego de 100 ciclos. Esto representa una mejora significativa en comparación con la capacidad específica para la proporción  $TCEP$  5 % -  $PAA$  10 % (línea roja, Figura 6.9 1a)) inicialmente de  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  disminuyendo hasta  $400 \text{ mAhg}^{-1}$  luego de 100 ciclos. Para la proporción  $TCEP$  2 % -  $PAA$  8 % (línea naranja, Figura 6.9 1c)) la capacidad específica no difiere significativamente a la obtenida con mayor cantidad de aglutinante en la muestra  $TCEP$  2 % -  $PAA$  10 % (línea magenta, Figura 6.9 1a)) para los primeros ciclos en  $800 \text{ mAhg}^{-1}$  descendiendo hasta  $550 \text{ mAhg}^{-1}$  luego

de 100 ciclos. Si observamos la eficiencia coulombica de estas celdas en las Figuras 6.9 1b) y 1d) en función de los ciclos, esta se mantiene en general entre el 95 % y el 100 % a partir del ciclo 20. Para los primeros ciclos (1 - 20), se observa una mejor eficiencia en las celdas con contenido de material aislante del 10 % P/P entre  $TCEP \cdot HCl$  y  $PAA$  (Figura 6.9 1d)) en comparación con las que presentan mayor contenido de material aislante (Figura 6.9 1b)).



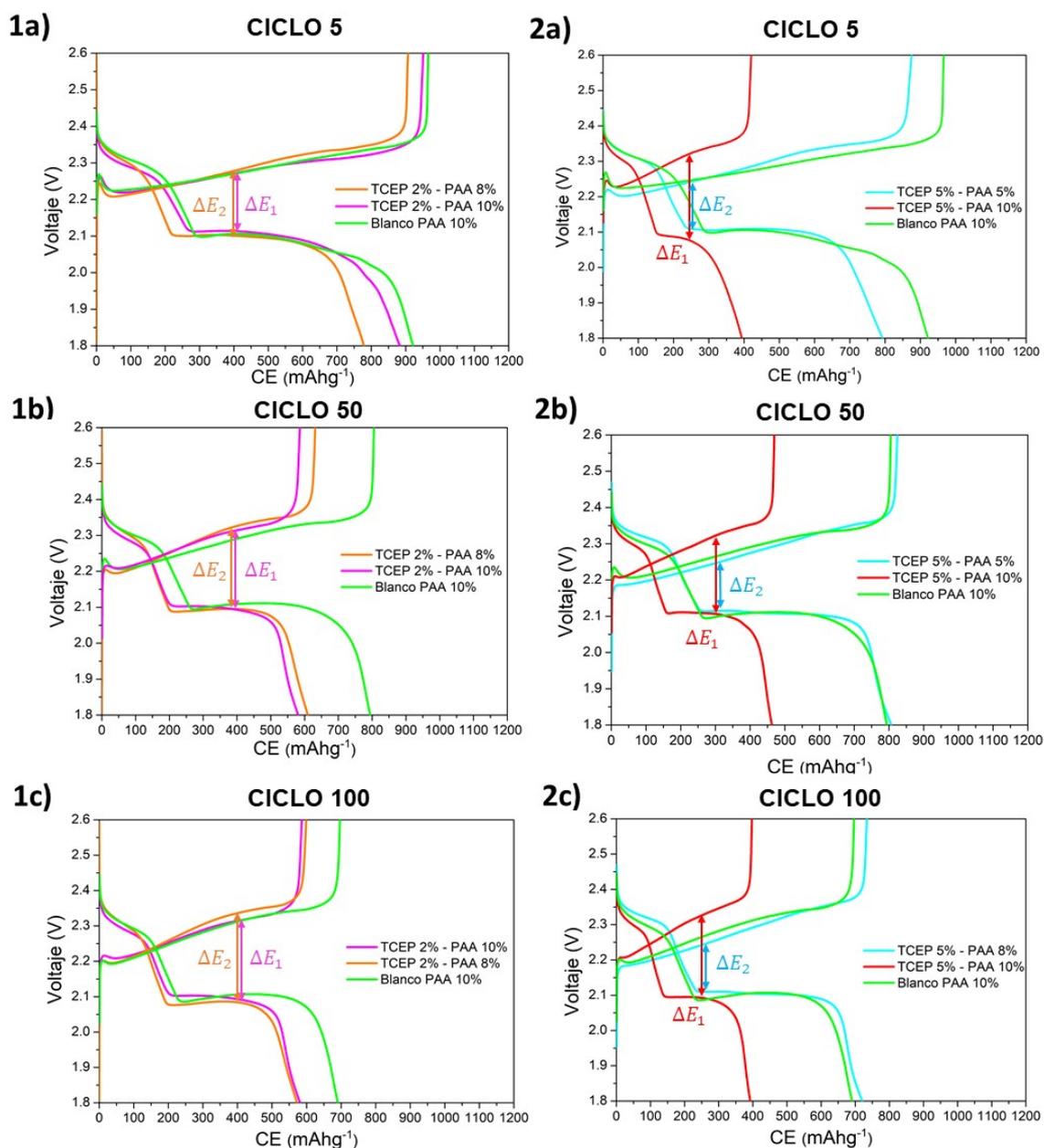
**Figura 6.9:** Perfiles comparativos de capacidad específica y eficiencia coulombica en función de los ciclos para densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,8 a 2,6 V durante 100 ciclos para celdas con distintos porcentajes de  $TCEP$  y porcentaje de aglutinante  $PAA$ : 1a) y 1b) capacidad específica y eficiencia coulombica para distintos porcentajes de  $TCEP$  manteniendo en 10 % el  $PAA$ ; 1c) y 1d) capacidad específica y eficiencia coulombica manteniendo el porcentaje de  $PAA + TCEP$  en 10 % P/P.

Si se realiza una comparación general en relación al contenido de  $TCEP \cdot HCl$  y aglutinante en los electrodos, se puede observar que entre las proporciones  $TCEP$  5% -  $PAA$  5% y  $TCEP$  5% -  $PAA$  10% existe un aumento de la capacidad específica de aproximadamente  $400 \text{ mAhg}^{-1}$  (que presenta la celda con  $TCEP$  5% -  $PAA$  5%), dada por la disminución del material aislante en el cátodo. Es decir, de pasar de un 15 % de material aislante para las celdas con proporción  $TCEP$  5% -  $PAA$  10% a un 10 % P/P de material aislante para las celdas con proporción  $TCEP$  5% -  $PAA$  5% manteniendo constante la cantidad de aditivo (5%  $TCEP$ ). Esto no se observa para la proporción de  $TCEP$  2% ( $PAA$  8% y  $PAA$  10%), puesto que su capacidad específica se mantiene aproximadamente constante pese a la disminución

de material aislante en el sistema.

Estas afirmaciones las podemos cotejar realizando un análisis de los cambios en la diferencia de potencial (o potencial de polarización) que existe entre los plateaus (mesetas) de potencial constante de carga y descarga para los perfiles mostrados en la Figura 6.10. Donde el aumento o disminución en esta diferencia de potencial nos informa acerca de cambios en los valores de voltaje para los cuales están ocurriendo las reacciones de reducción y oxidación electroquímicas. Esto sucede porque el sistema necesita más energía (aumento de diferencia de potencial) o menos energía (disminución de diferencia de potencial) para realizar la reducción/oxidación de las respectivas especies de polisulfuros.

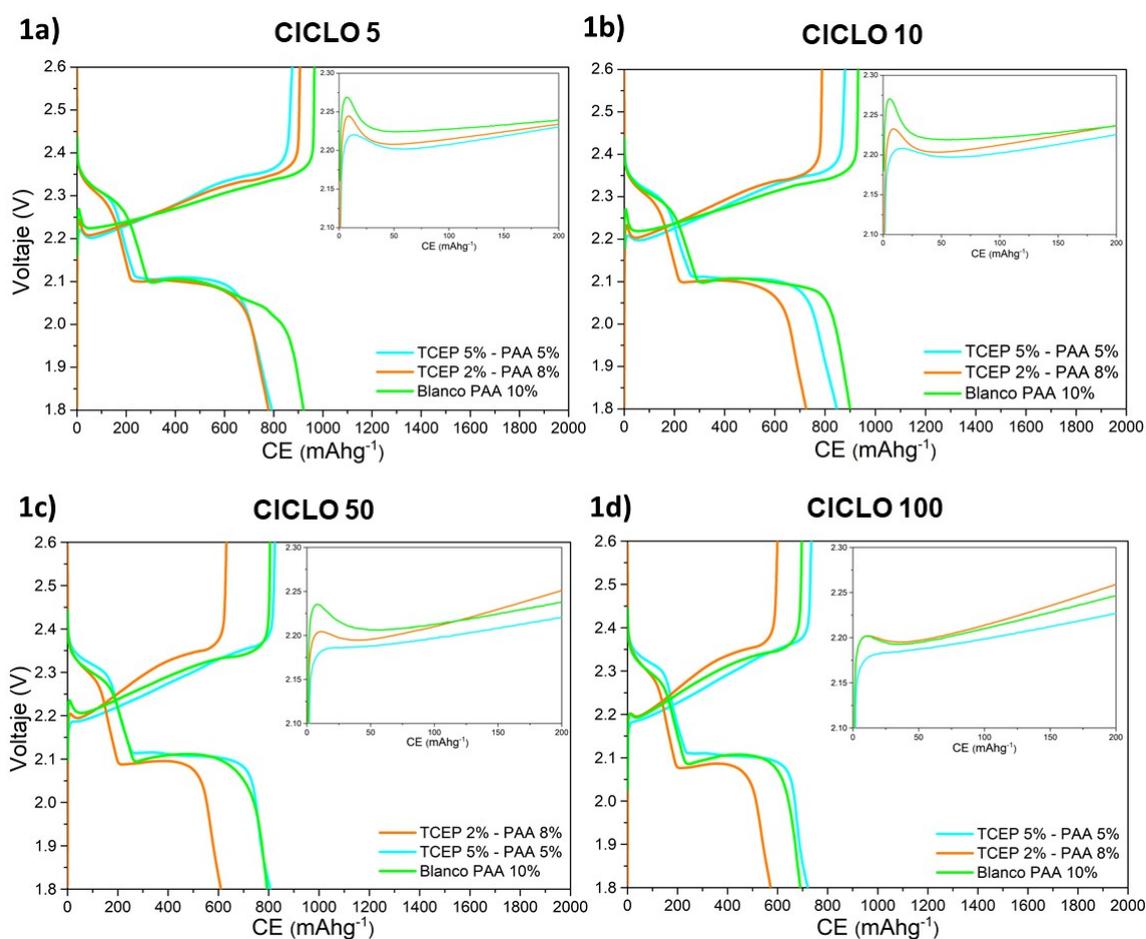
Para realizar este análisis nos centramos en los plateaus de carga (aprox. 2,3 V) y descarga (2do plateau, aprox. 2,2 V – 2,1 V) en los ciclos 5, 50 y 100. En los cátodos con proporción de *TCEP* 2% - *PAA* 10% ( $\Delta E_1$ ) y *PAA* 8% ( $\Delta E_2$ ) se observa una diferencia de potencial de  $\Delta E_1 = 0,16$  V y  $\Delta E_2 = 0,18$  V para el ciclo 5 (Figura 6.10 1a)), de  $\Delta E_1 = 0,22$  V y  $\Delta E_2 = 0,23$  V para el ciclo 50 (Figura 6.10 1b)) y de  $\Delta E_1 = 0,22$  V y  $\Delta E_2 = 0,25$  V para el ciclo 100 (Figura 6.10 1c)) respectivamente. Se puede observar entonces que la diferencia de potencial que existe entre los plateaus de carga/descarga para la celda con proporción *TCEP* 2% - *PAA* 8% presenta un aumento de 0,02 V (ciclo 5 y 100) y 0,01 V (ciclo 50) para el cual se realizan las reducciones y oxidaciones de los polisulfuros al disminuir el porcentaje de material aislante en la celda. Mientras que para los cátodos con proporción de *TCEP* 5% - *PAA* 10% ( $\Delta E_1$ ) y *PAA* 5% ( $\Delta E_2$ ) se observa una diferencia de potencial de  $\Delta E_1 = 0,25$  V y  $\Delta E_2 = 0,14$  V para el ciclo 5 (Figura 6.10 2a)), de  $\Delta E_1 = 0,22$  V y  $\Delta E_2 = 0,13$  V para el ciclo 50 (Figura 6.10 2b)) y de  $\Delta E_1 = 0,23$  V y  $\Delta E_2 = 0,13$  V para el ciclo 100 (Figura 6.10 2c)) respectivamente. La diferencia de potencial que existe entre los plateaus de carga/descarga para la celda con proporción *TCEP* 5% - *PAA* 5% ( $\Delta E_2$ ) en comparación a la de *PAA* 10% ( $\Delta E_1$ ) presenta una disminución de 0,1 V (ciclo 5 y 100) y 0,09 V (ciclo 50), para el cual se realizan las reducciones y oxidaciones de los polisulfuros. Este resultado confirma que el hecho de agregar más material aislante produce un cambio en la ciclabilidad de las celdas, en el caso del cátodo con proporción *TCEP* 5% - *PAA* 10% se observa un mayor delta de potencial entre la carga y descarga probablemente debido a este aumento en la cantidad de aislante total en la pintura. Los perfiles de carga/descarga presentados en las Figuras 6.11 1a) – 1d) corresponden a una comparación entre las celdas que presentan contenido de material aislante del 10% P/P entre *TCEP* · *HCl* y *PAA*. Se observan dos plateaus (mesetas) de potencial de reducción (2,3 V y 2,1 V respectivamente) y un plateau correspondiente a la oxidación con valores similares para todas las celdas. Tal como fue explicado en la sección 1.3.1, la forma de los perfiles de carga/descarga nos presta cierta información acerca de la cinética de reacción de reducción/oxidación que presentan las celdas. En este caso, con el paso de los ciclos, en la curva de carga se observa un pico de potencial originado por la nucleación de  $Li_2S$  y  $Li_2S_2$  (ver inset en Figuras 6.11 1a) – 1d)). Esta barrera de potencial está relacionada fuertemente con factores cinéticos, por lo que un valor alto indica una oxidación lenta de las especies  $Li_2S$  -  $Li_2S_2$  e ineficiente utilización del azufre. En las Figuras 6.11 1a) – 1d), si se observa la barrera de potencial para el blanco (referencia) *PAA* 10% (línea verde) comparada con los cátodos que contienen *TCEP*, esta aumenta de 0,05 V para el ciclo 5 a 0,07 V para el ciclo 10 (ver inset, línea verde, Figura 6.11 1a) y 1b) respectivamente),



**Figura 6.10:** Perfiles comparativos de carga/descarga galvanostática en función de la capacidad específica para densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,8 a 2,6 V durante 100 ciclos para celdas con distintos porcentajes de *TCEP* y de *PAA*. Contraste entre perfiles de carga/descarga de celdas con *TCEP* 2%: 1a) ciclo 5, 1b) ciclo 50, 1c) ciclo 100 y entre celdas con *TCEP* 5%: 2a) ciclo 5; 2b) ciclo 50 P; 2c) ciclo 100.

disminuyendo luego a 0,04 V para el ciclo 50 (ver inset, línea verde, Figura 6.11 1c)) y 0,01 V para el ciclo 100 (ver inset, línea verde, Figura 6.11 1d)). Realizando un contraste entre la barrera de potencial de oxidación que presenta el blanco de referencia y los perfiles de carga/descarga galvanostática de celdas con *TCEP* 2% y *TCEP* 5%; podemos observar que para el cátodo con proporción *TCEP* 2% - *PAA* 8% la barrera de potencial se mantiene en 0,03 V para el ciclo 5 y para el ciclo 10 (ver inset, línea naranja, Figura 6.11 1a) y 1b) respectivamente), disminuyendo luego para mantenerse constante a 0,01 V para el ciclo 50 y el ciclo 100 (ver inset,

línea naranja, Figura 6.11 1c) y 1d) respectivamente). En cambio, para el cátodo con proporción *TCEP* 5% - *PAA* 5%, la barrera de potencial de 0,02 V para el ciclo 5 (ver inset, línea cian, Figura 6.11 1a)) pasa a 0,01 V para el ciclo 10 (ver inset, línea cian, Figura 6.11 1b)) disminuyendo hasta 0 V para los últimos 50 ciclos (ver inset, línea cian, Figura 6.11 1c) y 1d) respectivamente). Estos resultados estarían indicando que ante la presencia de aditivo *TCEP* en el cátodo, se aumenta la cinética de reacción de oxidación en el cátodo permitiendo que en el transcurso de los ciclos se observe una disminución en la barrera de potencial y una mejora en la ciclabilidad de estas celdas, en el caso del cátodo con proporción *TCEP* 5% - *PAA* 5%, en las cuales anteriormente se observó que presentan una mejora en la capacidad específica en función de los ciclos.



**Figura 6.11:** Perfiles de carga/descarga galvanostática: 1a) ciclo 5; 1b) ciclo 10; 1c) ciclo 50; 1d) ciclo 100 para *TCEP* 2% - *PAA* 8% (cian), *TCEP* 5% - *PAA* 5% (naranja) y Blanco sin *TCEP* con *PAA* 10% (verde).

### 6.5.1. Caracterización de cátodos *TCEP* 5% - *PAA* 5% por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Con el objetivo de analizar qué tipo de especies de polisulfuro se forman durante la descarga de cátodos sin *TCEP* y con *TCEP* 5% - *PAA* 5%, y así cotejar si efectivamente hay una distinción entre las pinturas con el agregado del aditivo,

se realizaron medidas de espectroscopía de fotoelectrones para celdas descargadas hasta el ciclo 5, a las cuales se les realizó un decapado con el objetivo de explorar que especies de polisulfuros están contenidas más allá de la superficie. Estas medidas ayudan a comprender los resultados electroquímicos encontrados para estas celdas.

En la Figura 6.12 y Figura 6.13 se pueden observar los espectros S2p para cátodos sin contenido de *TCEP* (Blanco) y con contenido de *TCEP* en porcentaje *TCEP* 5% - *PAA* 5% sin ciclar y ciclados, respectivamente. Estos cátodos fueron ciclados con densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,8 a 2,6 V durante 4 ciclos y cortados durante la descarga del 5to ciclo. A estas muestras se realizaron dos tipos de decapado: 30 s y 60 s (con acumulado total 90 s) con haz de iones de Ar con energía de 2000 eV a corriente media. Según la calibración dada por el equipo, para la energía utilizada se decapa 2,02 nm/s (ver sección 2.1.2), por lo tanto, la profundidad de la medida será de 60,6 nm para 30 s y 182 nm ( $\approx 0,182 \mu\text{m}$ ) para el acumulado total de 90 s de decapado.

Si se comparan los espectros de los cátodos sin ciclar, con y sin contenido de *TCEP* (Figura 6.12 2a) y Figura 6.12 1a) respectivamente), se observa que a nivel superficial ambos presentan picos S2p en (165 – 164) eV que son característicos de los enlaces S – S del azufre elemental  $S_8$  que se encuentra impregnando el material activo del cátodo. Además, se puede observar que el cátodo con contenido de *TCEP* presenta desde el inicio mayor presencia de sulfuros (163 – 162 eV) y de sulfatos (166 – 165 eV). La intensidad de los picos relacionados con las especies de sulfuros se va incrementando a medida que se decapa la superficie. La presencia inicial de estas especies de sulfuros y sulfatos en la pintura con *TCEP* sin ciclar (Figura 6.12 2a)) da cuenta de que la presencia del aditivo *TCEP · HCl* en la pintura está realizando el efecto de reducción de especies disulfuro antes de ser utilizada.

Luego de la 5ta descarga, las medidas de XPS en la superficie del cátodo sin *TCEP* (blanco) (Figura 6.13 1a)) denotan la aparición de 3 pares de picos relacionados con los productos de la reducción. Además del doblete principal de azufre elemental  $S_8$ , en la región de menores energías de ligadura emergen picos en (163 – 162) eV relacionados con la conversión de  $S_8$  a polisulfuros  $Li_2S_x$  para  $8 \leq x \leq 4$  a través de la reducción mediada por la descarga de la celda. A menores energías de ligadura se observan picos en (162 – 161) eV relacionados con especies de sulfuros  $Li_2S_2$  y  $Li_2S$  que se depositan a nivel superficial en el cátodo. Además, se observa la presencia de tiosulfatos (167 – 168) eV que es considerado un mediador en la transformación química de polisulfuros  $Li_2S_x$  ( $8 \leq x \leq 4$ ) a especies  $Li_2S_2/Li_2S$  [13][29], y a menores energías de ligadura (161 – 160 eV) se observan espectros de especies de sulfuros  $Li_2S_2/Li_2S$  [27][7]. A mayores energías de ligadura se observan picos de azufre adicionales relacionados con los electrolitos base fluorados en el rango de energía de enlace más alto (168, 169 y 171 eV). Estos picos surgen de la formación de especies  $Li_xSO_y$  debido a la reacción del *LiFTSI* con el material activo [1][21][10]. Para el cátodo con *TCEP* 5% - *PAA* 5% ciclado se observa una mayor intensidad de los picos relacionados con la descomposición del electrolito (contenido de especies  $Li_xSO_y$  debido a la reacción del *LiFTSI*) a nivel superficial (Figura 6.13 2a)) en comparación con el cátodo sin *TCEP* (blanco) (Figura 6.13 1a)). Como es de esperarse, la intensidad de los picos relacionados con la descomposición del electrolito disminuye a medida que se ingresa dentro del material catódico.

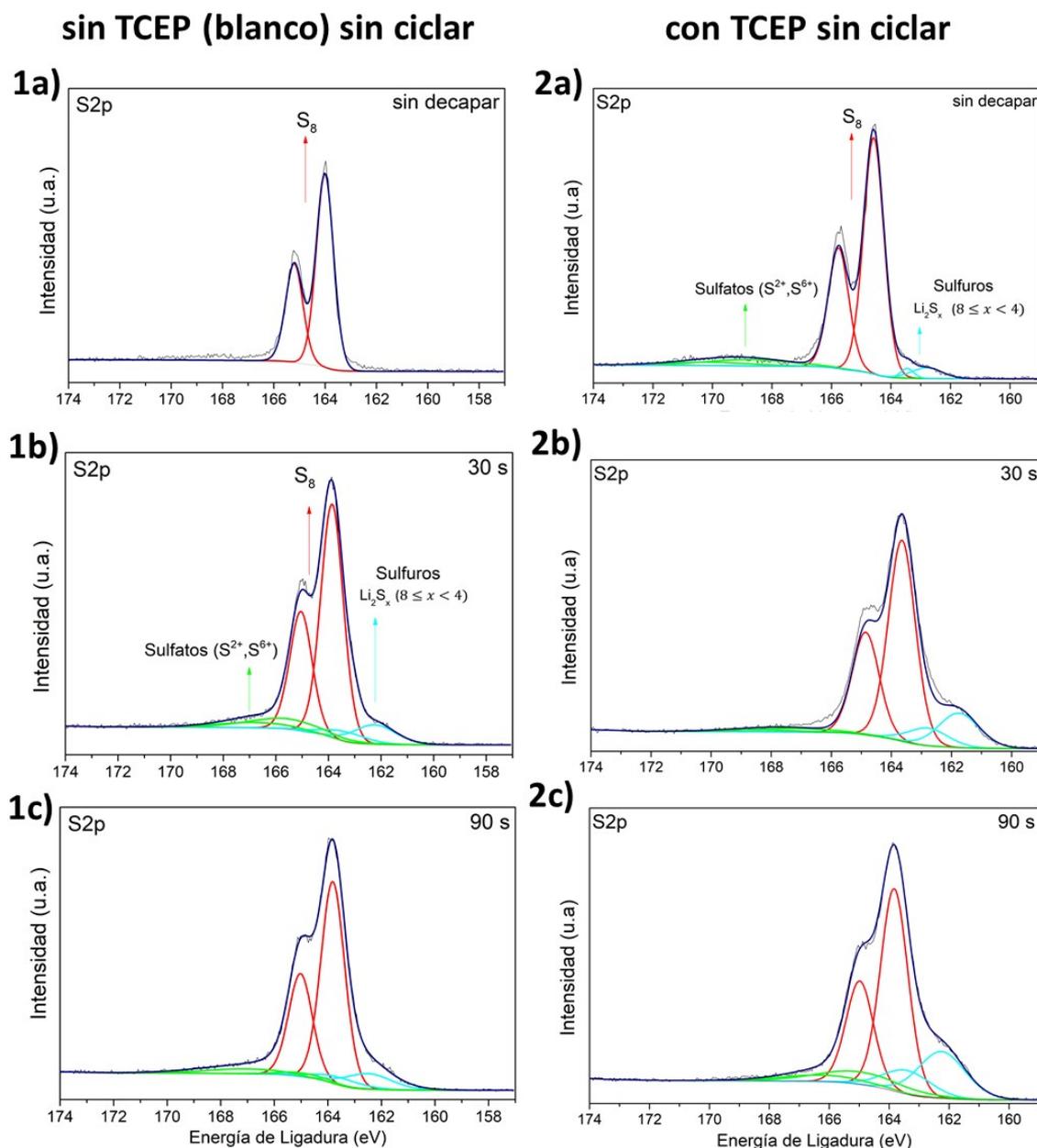
A medida que se va decapando e ingresando dentro de la pintura del cátodo con *TCEP* 5% - *PAA* 5% ciclado (Figura 6.13 2b) – 2c)) observamos un aumento en

los espectros relacionados con las especies de polisulfuros  $Li_2S_x$  ( $8 \leq x \leq 4$ ), de sulfuros de litio  $Li_2S_2/Li_2S$  y de los sulfatos. Estos espectros no se observan en el caso del cátodo sin *TCEP* ciclado (Figura 6.13 1b) – 1c)) donde al decapar se observa una disminución abrupta y casi desaparición de que los dobletes  $S2p$  asociados con especies de polisulfuros  $Li_2S_x$  ( $8 \leq x \leq 4$ ) y sulfuros de litio  $Li_2S_2/Li_2S$ .

Las diferencias entre las especies de sulfuros y sulfatos medidas a nivel superficial y decapando en la superficie de los cátodos ciclados con y sin contenido de *TCEP*, indica que el *TCEP* contenido en la pintura continúa efectuando la reducción de los enlaces disulfuro a medida que transcurren los ciclos de carga descarga. Esta afirmación puede cotejarse observando los espectros P2p de la Figura 6.14 donde se presenta la comparación entre cátodos con *TCEP* 5% - *PAA* 5% sin ciclar y ciclados. Para el cátodo sin ciclar (Figura 6.14 1a) – 1c)) presenta picos P2p en (133,7 – 132,7) eV relacionados con  $P-O$ , es decir moléculas de *TCEP* sin romperse con el átomo de  $P$  oxidado. A medida que se va decapando la pintura, se observa que este pico se mantiene disminuyendo en intensidad. Para el cátodo con *TCEP* 5% - *PAA* 5% ciclado (Figura 6.14 2a) – 2c)) a nivel superficial se observa la presencia de dobletes P2p en (134 – 133) eV relacionados con  $P^{\sim}O$  de menor intensidad que para el cátodo sin ciclar. Pero, a medida que se va decapando la pintura el espectro de  $P^{\sim}O$  aumenta y aparecen dobletes a menores energías de ligadura (131 – 130) eV, que pueden deberse a alguna descomposición del *TCEP* en interacción con iones  $Li$  formando fosfuro de litio ( $Li_3P$ ) [26][18]. La presencia de estas especies oxidadas de  $P$  tanto a nivel superficial como en el bulk de la pintura del cátodo, nos indica que efectivamente se produjo la reducción de enlaces disulfuro dentro de la pintura antes del ciclado y luego del ciclado. El aumento en la intensidad del espectro de  $P^{\sim}O$  al decapar la pintura en el caso del cátodo de *TCEP* 5% - *PAA* 5%, (Figura 6.14 2b) – 2c)) podría indicar que a nivel de bulk el *TCEP*·*HCl* continúa actuando pero utilizando un mecanismo de reducción diferente al planteado por Burns et al. [2] y David et al. [4] entre otros, puesto que se encuentra sin presencia de moléculas de  $H_2O$  y aparecen interacciones del  $P$  con otra especie muy reactiva como lo es el  $Li^+$ .

### 6.5.2. Caracterización de cátodos *TCEP* 5% - *PAA* 5% mediante espectroscopía dispersiva de energías (EDS)

Se realizaron mapeos elementales a nivel superficial de cátodos *TCEP* 5% - *PAA* 5% y *TCEP* (0%) sin ciclar mediante EDS con el objetivo de observar que tipos de elementos aparecen en la superficie del cátodo. En la Figura 6.15 se pueden observar los mapeos elementales de  $S$  (Figura 6.15 c) y g)),  $C$  (Figura 6.15 b) y f)),  $P$  (Figura 6.15 d) y h)). En el mapeo correspondiente al  $S$  para el cátodo con *TCEP* (0%) (Figura 6.15 c)), se observa una distribución mucho más homogénea de este elemento en toda la superficie que en el caso del cátodo con *TCEP* 5%. Para este último, su distribución es homogénea salvo en las zonas oscuras que están relacionadas con rotura en la pintura (Figura 6.15 e) y g)). Esta misma distribución homogénea se observa en el mapeo correspondiente al  $C$  en el cátodo con *TCEP* (0%) (Figura 6.15 b)), mientras que para el cátodo con *TCEP* 5% (Figura 6.15 f)) el elemento se encuentra distribuido en zonas asociadas con presencia de fósforo y de azufre. Luego, observando el cátodo conteniendo *TCEP* 5%, la distribución de  $P$  en el mapeo (Figura 6.15 h)) presenta una distribución homogénea en la superficie

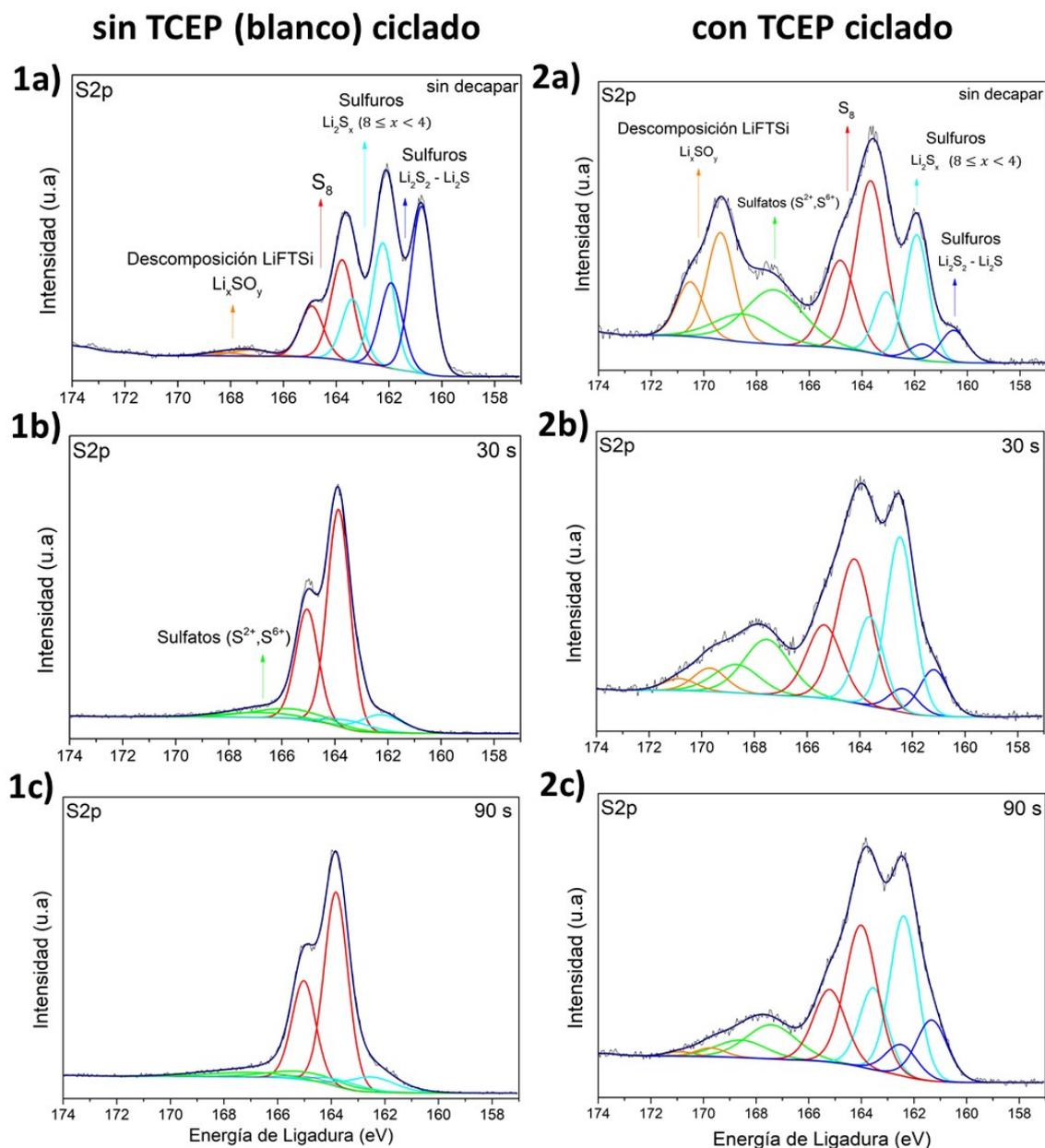


**Figura 6.12:** Espectros XPS de alta resolución S2p para cátodos sin ciclar con distintos decapados. Blanco sin *TCEP*: 1a) sin decapado, 1b) decapado 30 s, 1c) decapado 90 s; y para cátodo con *TCEP* sin ciclar: 2a) sin decapado, 2b) decapado 30 s, 2c) decapado 90s.

del cátodo en comparación con el el cátodo con *TCEP* (0%) (Figura 6.15 d)).

## 6.6. Conclusiones parciales

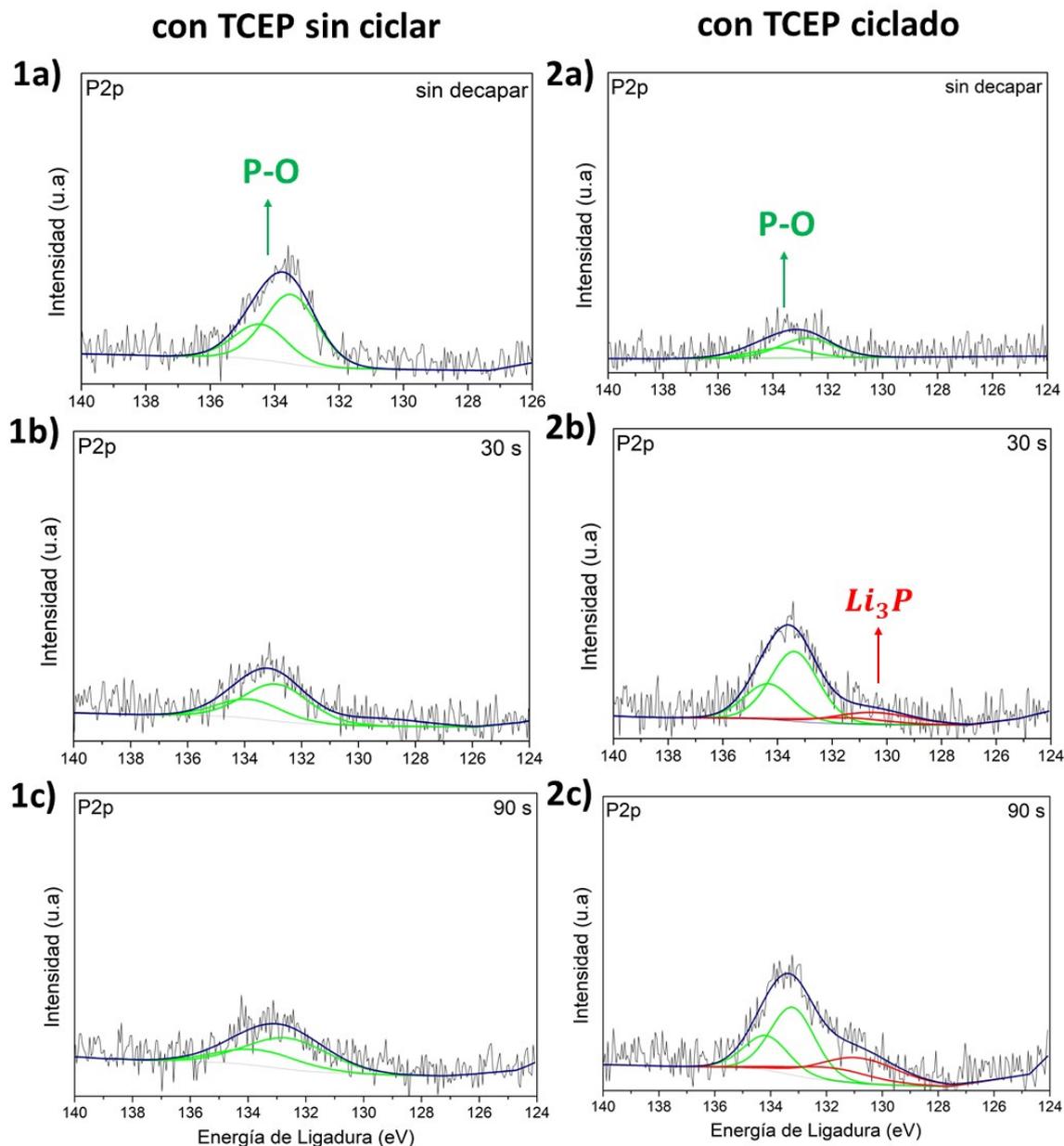
El objetivo inicial de trabajar con el clorhidrato de tris(2-carboxietil) fosfina (*TCEP*·*HCl*) como aditivo fue que actúe como catalizador acelerando la cinética de las reacciones que ocurren dentro del cátodo, disminuyendo la energía de activación necesaria tanto para la oxidación de especies insolubles como  $Li_2S_2/Li_2S$  a  $S_8$  en la carga, como para la reducción de polisulfuros solubles de cadena larga a polisulfuros



**Figura 6.13:** Espectros XPS de alta resolución S2p para cátodos ciclados hasta el ciclo 5 cortado en descarga con distintos decapados. Blanco sin *TCEP* ciclado: 1a) sin decapado, 1b) decapado 30 s, 1c) decapado 90 s; y para cátodo con *TCEP* 5% - *PAA* 5%: 2a) sin decapado, 2b) decapado 30 s, 2c) decapado 90s.

de cadena corta  $Li_2S_x$  ( $6 \leq x \leq 4$ ) y especies  $Li_2S_2/Li_2S$  durante la descarga.

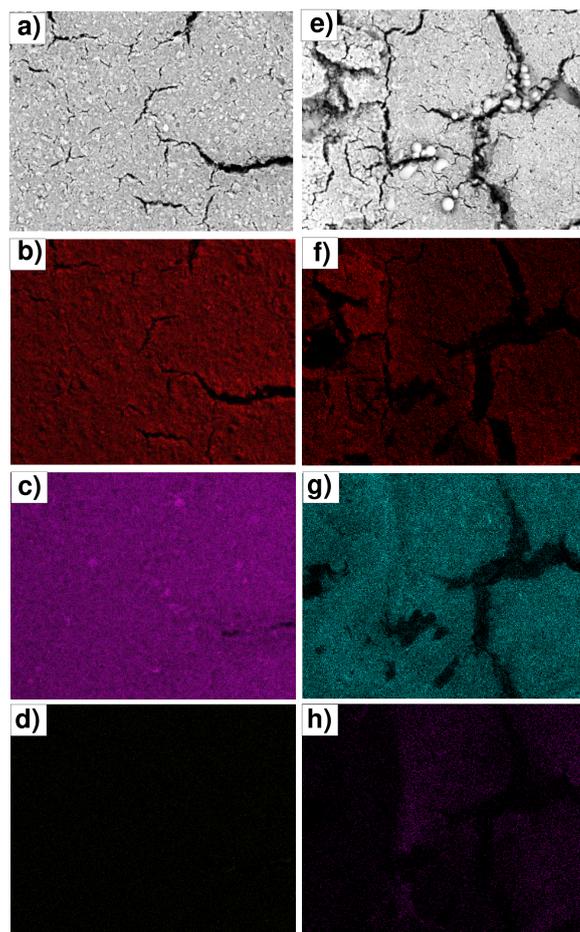
Se planteó el problema por medio de cálculos computacionales y experimentales en forma conjunta. Por un lado, las simulaciones planteadas mediante la utilización del software SIESTA permitieron calcular las energías de adsorción del  $Li_2S_6$  con el *TCEP* en diferentes configuraciones. Por otra parte, partiendo de referencias bibliográficas se estudiaron diferentes mecanismos de reacción, para poder entenderlos y plantear nuevos mecanismos que estén asociados con nuestro sistema particular. Experimentalmente, partimos de la base de que era necesaria la presencia de moléculas de agua en la reacción de reducción de los enlaces disulfuros mediante la utilización del *TCEP*, por ende, fue utilizado el ácido poliacrílico (*PAA*) como aglutinante



**Figura 6.14:** Espectros XPS de alta resolución P2p para cátodo *TCEP* 5% - *PAA* 5% sin ciclar para distintos decapados: 1a) sin decapado, 1b) decapado 30 s, 1c) decapado 90 s y para cátodo *TCEP* 5% - *PAA* 5% ciclado hasta ciclo 5 cortado en descarga: 2a) sin decapado, 2b) decapado 30 s, 2c) decapado 90s.

puesto que se puede usar con solventes del tipo acuoso para armar los cátodos.

Los datos presentados hasta aquí siguen siendo investigados, hoy en día se ha encontrado que también en cátodos con contenido de *PVdF* y *NMP* (Figura A.1) se obtienen celdas que presentan una mejora en la cinética de reacción. En los ciclos de carga/descarga presentados en este capítulo, donde se observó una disminución de la barrera de potencial para que ocurra la reacción de oxidación de especies  $Li_2S$  a  $S_8$ , se puede afirmar que también se observa una mejora en la cinética de reacción. Con lo encontrado hasta este punto, podemos decir que el mecanismo de reducción de enlaces disulfuro del *TCEP* se cumple efectivamente, porque lo observamos en los cátodos utilizados hasta ahora. Pero que este mecanismo no necesita necesaria-



**Figura 6.15:** Mapeo elemental cualitativo por EDS de cátodos no ciclados donde la columna de la izquierda son electrodos sin contenido de *TCEP* 0 %) y la columna de la derecha con *TCEP* 5 %: a) - e) micrografías de cátodos, b) - f) mapeo de contenido de *C*, c) - g) mapeo de contenido de *S* y d) - h) mapeo de contenido de *P*, respectivamente.

mente al agua como reactivo intermediario. El *TCEP*, genera la ruptura de enlaces disulfuros tal como se observan en los espectros XPS del S2p, incluso antes de ciclar la celda (Figura 6.12 1a)-1c) y Figura 6.13 1a)-1c)), pero luego de los ciclados el mecanismo de reducción sigue produciéndose.

Una hipótesis planteada para el mecanismo es que este involucre los iones  $Li^+$  y los *O* de los solventes. Es decir, los  $Li^+$  que se encuentran en el electrolito actúan como intermediarios en la reacción de oxidación del *P* y la sucesiva ruptura de los enlaces disulfuro. Los espectros XPS para el cátodo con *TCEP* 5 % - *PAA* 5 % ciclado decapando a 60,6 nm y 182 nm de la superficie (Figura 6.14 2b) – 2c) respectivamente) muestran la presencia de dobletes P2p a energías de ligadura (131 – 130) eV que pueden deberse a alguna descomposición del *TCEP* en interacción con iones *Li* formando fosfuro de litio ( $Li_3P$ ). Es decir que se manifiesta alguna interacción entre el  $Li^+$  y el *P* presente en el cátodo. Pero los cálculos teóricos realizados nos demuestran que en las estructuras optimizadas hay una tendencia del  $Li^+$  a reaccionar con el *TCEP*, pero no con el *P* sino con los *O* de las cadenas.

Luego al litar la molécula de *TCEP*, estos  $Li^+$  pasan a reaccionar y reducir a los polisulfuros presentes sin interactuar con el *TCEP*.

El mecanismo planteado por Burns et al. [2], David et al. [4], Liu et al. [15], entre otros, donde se necesita la presencia de  $H_2O$  como aceptor para que se oxide el *P* del *TCEP* y obtener los  $H^+$  necesarios para la ruptura de los enlaces disulfuro no necesariamente se cumple para el sistema con el que estamos trabajando. En la batería de *Li-S*, se puede considerar a los  $Li^+$  como aceptores. Deducimos entonces que el litio no reacciona directamente con el *P* del *TCEP*, según los resultados obtenidos de los cálculos computacionales, pero si ayuda en la ruptura de los enlaces disulfuros. Otra teoría es que la oxidación de *P* se produce mediante la interacción de un átomo de *O* de los carboxílicos presentes en el electrolito (moléculas de *DOL*, *DME*) que al oxidarse genera un  $H^+$  que en conjunto con un  $Li^+$ , es decir en lugar de tener dos  $H^+$  (como sucedería en presencia de  $H_2O$ ) se podría tener un  $H^+$  y un  $Li^+$ , van a generar la ruptura del enlace disulfuro.

El mecanismo que podría plantearse según los resultados obtenidos de las medidas XPS para los cátodos con *TCEP* ciclados y sin ciclar, es el de una reacción en cadena. En el sentido de que, desde el principio antes de ciclar, los espectros XPS obtenidos para el cátodo sin *TCEP* son distintos de los que contienen *TCEP*, puesto que para este último observamos una mayor presencia de sulfuros y sulfatos. Si antes de ciclar el cátodo ya se produjo reducción de enlaces disulfuro, luego al ciclarlo se genera una reacción en cadena distinta que la que se podría tener para un cátodo que no presenta este estado inicial. Por los resultados obtenidos de los ciclados galvanostáticos observamos una mejora en el transcurso de los ciclos en la cinética de reacción de oxidación de especies sólidas  $Li_2S_2/Li_2S$  a  $S_8$ .

Lo que sabemos hasta ahora con seguridad es que se produce una reacción en cadena que hace que la cantidad de disulfuros presentes en el cátodo en presencia del *TCEP* sea menor dadas las condiciones iniciales. En los espectros XPS sin ciclar para la pintura con *TCEP* se observa que no solo tenemos  $S_8$  sino que comienzan a romperse algunos enlaces disulfuros obteniendo sulfuros de litio  $Li_2S_x$  ( $8 \leq x \leq 4$ ). Podemos plantear que se cumple el mecanismo encontrado en bibliografía de referencia [29]–[8], [4], [6], teniendo en cuenta por ejemplo que pueden haber trazas de  $H_2O$  en el electrolito de las baterías, pero también se puede tener en cuenta que sea otro el mecanismo que ayude a la oxidación del *P* (un *O* del carboxílico del solvente) y que permita que el *TCEP* actúe como un catalizador mejorando la cinética de oxidación y reducción de polisulfuros desde el inicio hasta el final del ciclado.

## Bibliografia

- [1] Nasim Azimi, Zheng Xue, Ira Bloom, Mikhail L Gordin, Donghai Wang, Tad Daniel, Christos Takoudis, and Zhengcheng Zhang. Understanding the effect of a fluorinated ether on the performance of lithium–sulfur batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 7(17):9169–9177, 2015. doi:10.1021/acsami.5b01412.
- [2] John A Burns, James C Butler, John Moran, and George M Whitesides. Selective reduction of disulfides by tris (2-carboxyethyl) phosphine. *The Journal of Organic Chemistry*, 56(8):2648–2650, 1991. doi:10.1021/jo00008a014.
- [3] Hyunwon Chu, Hyungjun Noh, Yun-Jung Kim, Seongmin Yuk, Ju-Hyuk Lee, Jinhong Lee, Hobeom Kwack, YunKyoung Kim, Doo-Kyung Yang, and Hee-Tak Kim. Achieving three-dimensional lithium sulfide growth in lithium-sulfur batteries using high-donor-number anions. *Nature communications*, 10(1):1–12, 2019. doi:10.1038/s41467-018-07975-4.
- [4] Catalina David and Mironel Enescu. Free energy calculations on disulfide bridges reduction in proteins by combining ab initio and molecular mechanics methods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(8):3020–3027, 2010. doi:10.1021/jp910340t.
- [5] Olga Dmitrenko, Colin Thorpe, and Robert D Bach. Mechanism of sn2 disulfide bond cleavage by phosphorus nucleophiles. implications for biochemical disulfide reducing agents. *The Journal of organic chemistry*, 72(22):8298–8307, 2007. doi:10.1021/jo071271w.
- [6] Esteban M Euti, Patricio Vélez-Romero, Ezequiel PM Leiva, Vicente A Macagno, Patricia A Paredes-Olivera, E Martín Patrino, and Fernando P Cometto. The role of tris (2-carboxyethyl) phosphine reducing agent in the controlled formation of  $\alpha$ ,  $\omega$ -alkanedithiols monolayers on au (111) with monocoordinated and bicoordinated configurations. *Langmuir*, 32(37):9428–9436, 2016. doi:10.1021/acs.langmuir.6b02079.
- [7] Shaozhuan Huang, Ye Wang, Junping Hu, Yew Von Lim, Dezhi Kong, Yun Zheng, Meng Ding, Mei Er Pam, and Hui Ying Yang. Mechanism investigation of high-performance li–polysulfide batteries enabled by tungsten disulfide nanopetals. *ACS nano*, 12(9):9504–9512, 2018. doi:10.1021/acsnano.8b04857.
- [8] Yapan Huang, Xiaogang Sun, Rui Li, Guodong Liang, Chengcheng Wei, and Hao Hu. Promoting redox reduction of lithium-sulfur battery by tris (2-carboxyl) phosphine shearing ss bond. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(15):A3869, 2019. doi:10.1149/2.0611914jes.
- [9] Leonard Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982. doi:10.1103/PhysRevLett.48.1425.
- [10] Matthew J Lacey, Anurag Yalamanchili, Julia Maibach, Carl Tengstedt, Kristina Edström, and Daniel Brandell. The li–s battery: an investigation of redox shuttle and self-discharge behaviour with lino 3-containing electrolytes. *Rsc Advances*, 6(5):3632–3641, 2016. doi:10.1039/c5ra23635e.

- [11] Shuang-Yan Lang, Rui-Juan Xiao, Lin Gu, Yu-Guo Guo, Rui Wen, and Li-Jun Wan. Interfacial mechanism in lithium–sulfur batteries: How salts mediate the structure evolution and dynamics. *Journal of the American Chemical Society*, 140(26):8147–8155, 2018. doi:10.1021/jacs.8b02057.
- [12] Rui Li, Xiaogang Sun, Yapan Huang, Chengcheng Wei, Guodong Liang, Hao Hu, Jingyi Zou, and Qiang He. Checking the shuttle effect of lithium-sulfur batteries with tcep shear agent. *Journal of Nanoparticle Research*, 21(11):1–8, 2019. doi:10.1007/s11051-019-4675-2.
- [13] Xiao Liang, Connor Hart, Quan Pang, Arnd Garsuch, Thomas Weiss, and Linda F Nazar. A highly efficient polysulfide mediator for lithium–sulfur batteries. *Nature communications*, 6(1):1–8, 2015. doi:10.1038/ncomms6682.
- [14] Won-Gwang Lim, Seoa Kim, Changshin Jo, and Jinwoo Lee. A comprehensive review of materials with catalytic effects in li–s batteries: enhanced redox kinetics. *Angewandte Chemie*, 131(52):18920–18931, 2019. doi:https://doi.org/10.1002/anie.201902413.
- [15] Peiran Liu, Brian W O’mara, Bethanne M Warrack, Wei Wu, Yunping Huang, Yihong Zhang, Rulin Zhao, Mei Lin, Michael S Ackerman, Peter K Hocknell, et al. A tris (2-carboxyethyl) phosphine (tcep) related cleavage on cysteine-containing proteins. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(5):837–844, 2010. doi:10.1016/j.jasms.2010.01.016.
- [16] Pablo Ordejón, Emilio Artacho, and José M Soler. Self-consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(16):R10441, 1996. doi:10.1103/PhysRevB.53.R10441.
- [17] Huilin Pan, Junzheng Chen, Ruiguo Cao, Vijay Murugesan, Nav Nidhi Rajput, Kee Sung Han, Kristin Persson, Luis Estevez, Mark H Engelhard, Ji-Guang Zhang, et al. Non-encapsulation approach for high-performance li–s batteries through controlled nucleation and growth. *Nature Energy*, 2(10):813–820, 2017.
- [18] Bo Peng, Yaolin Xu, Kai Liu, Xiaoqun Wang, and Fokko M Mulder. High-performance and low-cost sodium-ion anode based on a facile black phosphorus-carbon nanocomposite. *ChemElectroChem*, 4(9):2140–2144, 2017. doi:10.1002/ce1c.201700345.
- [19] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [20] William H Press, Saul A Teukolsky, William T Vetterling, and Brian P Flannery. *Numerical recipes in Fortran 90 the art of parallel scientific computing*. Cambridge university press, 1996.
- [21] Amir Abdul Razzaq, Yuanzhou Yao, Rahim Shah, Pengwei Qi, Lixiao Miao, Muzi Chen, Xiaohui Zhao, Yang Peng, and Zhao Deng. High-performance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes. *Energy Storage Materials*, 16:194–202, 2019. doi:10.1016/j.ensm.2018.05.006.

- [22] Steven S Rhee and Donald H Burke. Tris (2-carboxyethyl) phosphine stabilization of rna: comparison with dithiothreitol for use with nucleic acid and thiophosphoryl chemistry. *Analytical biochemistry*, 325(1):137–143, 2004. doi:10.1016/j.ab.2003.10.019.
- [23] Xuerong Shi, Gregory E Garcia, Roger J Neill, and Richard K Gordon. Tcep treatment reduces proteolytic activity of bont/b in human neuronal shsy-5y cells. *Journal of cellular biochemistry*, 107(5):1021–1030, 2009. doi:10.1002/jcb.22205.
- [24] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002. doi:10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [25] Andrew Streitwieser, Arlene E McKeown, Faraj Hasanayn, and Nicole R Davis. Basicity of some phosphines in thf. *Organic Letters*, 7(7):1259–1262, 2005. doi:10.1021/o1047315u.
- [26] Maru Dessie Walle, Zhifeng Zhang, Mengyuan Zhang, Xiaolong You, Yajuan Li, and You-Nian Liu. Hierarchical 3d nitrogen and phosphorous codoped graphene/carbon nanotubes–sulfur composite with synergistic effect for high performance of lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Science*, 53(4):2685–2696, 2018. doi:10.1007/s10853-017-1678-1.
- [27] Sizhe Wang, Jiaxuan Liao, Xiaofei Yang, Jianneng Liang, Qian Sun, Jianwen Liang, Feipeng Zhao, Alicia Koo, Fanpeng Kong, Yao Yao, et al. Designing a highly efficient polysulfide conversion catalyst with paramontroseite for high-performance and long-life lithium-sulfur batteries. *Nano Energy*, 57:230–240, 2019. doi:10.1016/j.nanoen.2018.12.020.
- [28] Chao Wu, Chunxian Guo, JingGao Wu, Wei Ai, Ting Yu, and Chang Ming Li. Construction of a stable lithium sulfide membrane to greatly confine polysulfides for high performance lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(18):8655–8661, 2018. doi:10.1039/c8ta00098k.
- [29] Ting Yang, Kunlin Liu, Ruize Ren, Jizong Zhang, Xuewen Zheng, Chengyang Wang, and Mingming Chen. Uniform growth of li<sub>2</sub>s promoted by an organophosphorus-based mediator for high rate li-s batteries. *Chemical Engineering Journal*, 381:122685, 2020. doi:10.1016/j.cej.2019.122685.
- [30] Mingliang Yu, Si Zhou, Zhiyu Wang, Yuwei Wang, Nan Zhang, Song Wang, Jijun Zhao, and Jieshan Qiu. Accelerating polysulfide redox conversion on bifunctional electrocatalytic electrode for stable li-s batteries. *Energy Storage Materials*, 20:98–107, 2019.
- [31] Hong Yuan, Hong-Jie Peng, Bo-Quan Li, Jin Xie, Long Kong, Meng Zhao, Xiao Chen, Jia-Qi Huang, and Qiang Zhang. Conductive and catalytic triple-phase interfaces enabling uniform nucleation in high-rate lithium–sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 9(1):1802768, 2019. doi:10.1002/aenm.201802768.

- [32] Fang-Lei Zeng, Ning Li, Yan-Qiu Shen, Xin-Yu Zhou, Zhao-Qing Jin, Ning-Yi Yuan, Jian-Ning Ding, An-Bang Wang, Wei-Kun Wang, and Yu-Sheng Yang. Improve the electrodeposition of sulfur and lithium sulfide in lithium-sulfur batteries with a comb-like ion-conductive organo-polysulfide polymer binder. *Energy Storage Materials*, 18:190–198, 2019. doi:10.1016/j.ensm.2018.09.018.
- [33] Tianhong Zhou, Wei Lv, Jia Li, Guangmin Zhou, Yan Zhao, Shaoxun Fan, Bilu Liu, Baohua Li, Feiyu Kang, and Quan-Hong Yang. Twinborn tio 2–tin heterostructures enabling smooth trapping–diffusion–conversion of polysulfides towards ultralong life lithium–sulfur batteries. *Energy & Environmental Science*, 10(7):1694–1703, 2017. doi:10.1039/C7EE01430A.

## Conclusiones finales

Las baterías de Li-S son de inmenso interés por su mayor capacidad específica y por su menor costo en comparación con las baterías de ion *Li*. Sin embargo, las mismas presentan varios problemas que limitan su funcionamiento y dificultan su escalado industrial, los cuales son necesarios resolver para que sean ampliamente utilizadas y comercializadas. En la presente tesis, se mostraron los inconvenientes que tienen estas baterías y se plantearon tres distintos enfoques de como atacarlos. Uno de estos problemas es la expansión volumétrica del azufre debida a cambios estructurales y morfológicos por conversión electroquímica de azufre a sulfuro de litio ( $Li_2S$ ), otro la baja conductividad del azufre y, el más importante, el efecto *shuttle* de los polisulfuros. Combinados, tal como se analizó en la sección 1.3.2, generan pérdida de material activo, aumento de la viscosidad en el electrolito, deposición no uniforme de polisulfuros insolubles  $Li_2S_2/Li_2S$  en la superficie del electrodo negativo, entre otros.

Con el fin de utilizar materiales que no estén ligados a energías fósiles y que permitan optimizar el rendimiento y la durabilidad de las baterías de litio-azufre, aumentando la conductividad del electrodo y buscando mejorar las propiedades estructurales y morfológicas frente al efecto de expansión volumétrica del azufre; en el Capítulo 3 se realizaron estudios sobre la utilización de biocarbones de bajo coste derivados de la biomasa residual del proceso de obtención de biocombustibles. Estos materiales se plantearon como matriz carbonosa para impregnación de azufre y como una forma de revalorizar los abundantes residuos generados por la industria agrícola. Se estudiaron los efectos de diferentes tratamientos químicos en las características físicas de los materiales carbonosos y su rendimiento como cátodos en baterías de litio-azufre. Concluimos que los tratamientos químicos de las cáscaras antes y después de la pirólisis, influyen en la porosidad de los materiales finales y en la funcionalización de los biocarbones, por tanto, en su rendimiento electroquímico disminuyendo el efecto *shuttle*. El mejor biocarbón para electrodos se obtuvo a partir de cáscaras de maní tratadas con ácido y lavadas después de la pirólisis obteniendo una capacidad específica inicial de  $778 \text{ mAh/g}$  con una alta estabilidad a lo largo de los ciclos y una eficiencia coulombica superior al 95 % con características electroquímicas superiores al C Super P derivado del petróleo. Por lo tanto, los materiales de biocarbón producidos a partir de residuos de recursos agrícolas como las cáscaras de maní pueden convertirse en valiosos materiales para ser utilizados en electrodos compositos de azufre, reduciendo así la utilización de materiales derivados de la petroquímica en la búsqueda de mejores materiales para baterías de *Li - S*.

Este enfoque puede extenderse también a otros cultivos de cáscara, lo que permitiría aumentar significativamente los valores potenciales de un material de desecho.

Una de las metodologías planteadas para evitar o al menos disminuir el efecto *shuttle*, fue mediante la modificación superficial de separadores, cátodos y aditivo dentro del cátodo de materiales carbonosos oxidados, con el fin de frenar la migración de las especies de polisulfuros solubles y poder mejorar la ciclabilidad de las celdas. En el Capítulo 4 se realizó un análisis sistemático del comportamiento y el rendimiento de las celdas a partir de estas modificaciones. Los resultados experimentales demuestran que no se observa un incremento en la capacidad específica de la batería en presencia de las modificaciones propuestas, independientemente de donde estas se encuentren (en el separador, sobre el cátodo o dentro del cátodo como aditivos). En parte, esto puede deberse al hecho de que a medida que los polisulfuros se generan reaccionan con los grupos oxidados de la superficie de carbono, produciendo su reducción superficial en concordancia con lo observado en el Capítulo 5. En este capítulo, mediante cálculos computacionales de superficies oxidadas, se encontró que los polisulfuros producen la reducción del material oxidado por lo que las funcionalizaciones no son estables, llegando probablemente durante el ciclado al mismo tipo de material carbonoso sin grupos oxidados. Además, el hecho de que las modificaciones planteadas no ofrezcan una mejora respecto de la ciclabilidad de las celdas, también puede deberse al aumento de la resistencia de la celda que presentan las modificaciones en comparación con las celdas que no tienen modificación alguna. Teniendo en cuenta lo observado experimentalmente en el Capítulo 4 y los resultados presentados en el Capítulo 5 de análisis termodinámico y cinético del fenómeno de adsorción, realizado para los casos en los que las superficies de grafeno oxidadas interactúan con los polisulfuros de litio, se concluye que estas superficies no son lo suficientemente buenas para evitar el mecanismo *shuttle*. Esto se evidencia en la reacción química espontánea que tiene lugar donde los polisulfuros de litio reducen la superficie oxigenada, sin tener en cuenta después de la reacción, que ya no tenemos una molécula de  $Li_2S_6$  sino una molécula de  $Li_2S_6$  oxigenada y modificada. En aquellas superficies en las que no se produce ninguna reacción química, el tiempo de residencia de la molécula no es lo suficientemente largo como para retenerlas. Además, otro factor a tener en cuenta es que la viscosidad del electrolito disminuye los procesos de migración iónicos dentro del electrolito (tal como se mencionó en 1.3.2.2). Por ende, en el caso de que los electrodos adsorbentes del tipo carbonos oxidados que solo capturan los PS Li en su superficie sin mejorar la cinética de reacción redox, la conversión lenta de los PS Li genera a largo plazo una saturación en el electrodo, un paulatino aumento de los PS Li y un incremento en la viscosidad del electrolito, ocasionando una baja ciclabilidad de la celda además de pérdida de material activo.

Por último, con el fin de abordar la problemática derivada del efecto *shuttle* por medio de la utilización de un catalizador, en el Capítulo 6 se realizaron modificaciones del cátodo con el clorhidrato de tris(2-carboxietil) fosfina ( $TCEP \cdot HCl$ ) como aditivo, con el objetivo de aumentar la cinética de reacción de reducción y oxidación de polisulfuros durante el funcionamiento de la celda. En este caso se planteó el problema por medio de cálculos computacionales y experimentales en forma conjunta. Por un lado, se estudiaron diferentes posibles caminos de reacción para poder entender el mecanismo asociado con el sistema en particular. Partimos de la obtención de las energías de adsorción del  $Li_2S_6$  con el  $TCEP$  en diferentes configuraciones,

---

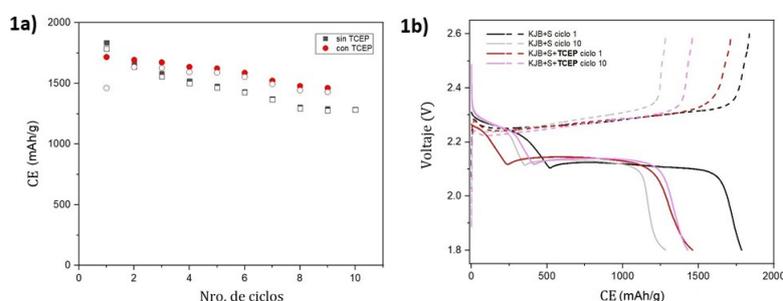
luego el planteo de estados finales de la reacción (reactivos y productos) y finalmente el planteo de posibles estados de transición basados en el mecanismo intermedio de reacción encontrado en bibliografía. Por otro lado, experimentalmente, se utilizó como aglutinante el ácido poliacrílico (*PAA*) en solución acuosa y el *TCEP* · *HCl* en distintos porcentajes. Por los resultados obtenidos de los ciclados galvanostáticos, observamos una mejora en el transcurso de los ciclos en la cinética de reacción de oxidación de especies sólidas  $Li_2S_2/Li_2S$  a  $S_8$ . Además, por lo observado en la caracterización mediante XPS de los cátodos ciclados y sin ciclar, concluimos que el mecanismo de reducción de enlaces disulfuro del *TCEP* se cumple efectivamente. Pero, no necesita necesariamente al agua como reactivo intermediario, como han afirmado otros autores, puesto que también en cátodos con contenido de *PVdF* y *NMP* se obtienen celdas que presentan una mejora en la cinética de reacción (ver Apéndice A, A.1). A partir de lo encontrado en forma experimental y computacional una hipótesis que planteamos es que el mecanismo de oxidación de *P* involucre los iones  $Li^+$  y los *O* de los solventes. La oxidación se produce mediante la interacción de un átomo de *O* de los carboxílicos presentes en el electrolito (moléculas de *DOL*, *DME*), que en conjunto con un  $Li^+$  van a generar la ruptura del enlace disulfuro. Los cálculos teóricos realizados nos demuestran que en las estructuras optimizadas hay una tendencia del  $Li^+$  a reaccionar con el *TCEP*, pero no con el *P* sino con los *O* de las cadenas. Luego al litar la molécula de *TCEP*, estos  $Li^+$  pasan a reaccionar y reducir a los polisulfuros presentes sin interactuar con el *TCEP*. El mecanismo planteado por otros autores utilizando *TCEP*, donde se necesita la presencia de  $H_2O$  como aceptor para que se oxide el *P* del *TCEP* y obtener los  $H^+$  necesarios para la ruptura de los enlaces disulfuro, no necesariamente se cumple para el sistema con el que estamos trabajando. En la batería de *Li-S*, se puede considerar a los  $Li^+$  como aceptores. Concluimos entonces, según los resultados obtenidos de los cálculos computacionales, que el litio no reacciona directamente con el *P* del *TCEP*, pero si ayuda en la ruptura de los enlaces disulfuros.

## A.1. Detalle experimental

Los siguientes cátodos fueron realizados utilizando carbón activado comercial (Ketjen Black, Merck) impregnado con azufre (sección 2.2.1) 80 % como material activo, carbón activado comercial 10 % (Ketjen Black, Merck®), 5 % P/P de *TCEP*·*HCl* (Sigma-Aldrich), 5 % floruro de polivinilo (*PVDF*,  $(C_2H_3F)_n$  Sigma Aldrich) como aglutinante y 600  $\mu L$  de N-metil-2-pirrolidona (NMP, Sigma-Aldrich) como solvente. El blanco o cátodo de referencia (sin TCEP), se prepara mezclando 90 % de material activo y 10 % de floruro de polivinilo sin agregado de *TCEP*·*HCl*. La fabricación de los electrodos y el ensamblado de las celdas se detalla en las secciones 2.2.1 y 2.2.2 respectivamente.

## A.2. Detalle electroquímico

Para estudiar el comportamiento electroquímico de los cátodos, se realizaron estudios de carga/descarga galvanostática (ver sección 2.3.1). Los ciclos de carga/descarga se realizaron a una densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  (C/10) en el rango de potencial de 1,8 a 2,6 V durante 10 ciclos. En la Figura A1 se puede observar la capacidad específica en función de los ciclos y perfiles de carga/descarga para los cátodos con y sin *TCEP* con *PVDF* utilizado como aglutinante.



**Figura A.1:** Perfiles comparativos de 1a) capacidad específica en función de los ciclos 1b) carga/descarga galvanostática para ciclo 1 y ciclo 10 para densidad de corriente constante de  $0,167 \text{ Ag}^{-1}$  en el rango de potencial de 1,8 a 2,6 V durante 10 ciclos para celdas con *TCEP* y *PVDF*.