



Facultad de Matemática,
Astronomía, Física y
Computación



Universidad
Nacional
de Córdoba

Diseño y Síntesis de Materiales para Baterías de Litio-Azufre y de Ion Litio

por

Francisco Javier García Soriano

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

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Diciembre 2022

Director: Dr. German Lener

Codirector: Dr. Daniel E. Barraco

Tribunal Especial

Titulares:

Dra. Julia Amici (Politecnico di Torino)

Dr. Manuel Otero (FAMAFA - UNC)

Dr. Jorge C. Trincavelli (FACENA - UNNE)

Suplentes:

Dra. Melina V. Cozzarin (FCE - UNLP)

Dr. Fabián Vaca Chavez (FAMAFA - UNC)



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

Resumen

Las baterías de litio-azufre han adquirido en los últimos años una gran atención debido a que el azufre al ser utilizado como cátodo en baterías de litio puede presentar una capacidad teórica de 1672 mA h g^{-1} y una densidad energética de 2552 W h kg^{-1} (considerando $2,1 \text{ V}$ el potencial de trabajo de la batería). Además, el azufre es un material abundante en la naturaleza, amigable con el medio ambiente y barato. Estas características lo convierten en un material muy atractivo para ser aplicado en baterías de nueva generación, especialmente para vehículos eléctricos.

En la primera parte de esta tesis se estudia la modificación del separador y del cátodo de azufre por medio de nanofibras de carbono (NFC). Las mismas fueron sintetizadas haciendo uso de una arcilla como molde y sacarosa como fuente de carbono. Las mismas fueron caracterizadas por varias técnicas fisicoquímicas (RAMAN, XPS, TEM, TGA). Este material fue utilizado para la modificación del separador y del cátodo de azufre en celdas de litio-azufre y comparadas con el mismo sistema sin ningún tipo de modificación. La caracterización electroquímica consistió en el ciclado galvanostático, *Rate Capability*, voltametrías cíclicas y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los cátodos modificados con las NFC obtuvieron una capacidad específica de 1010 mA h g^{-1} luego de 250 ciclos a una velocidad de $0,2 \text{ C}$, y un desempeño electroquímico superior comparado con el mismo sistema sin NFC. En la segunda parte se realizó un estudio sistemático de la formación de especies S-O en cátodos de azufre, haciendo uso de técnicas espectroscópicas (XPS y XANES). Además, se hizo uso de un aditivo con gran cantidad de grupos funcionales oxigenados para reducir el efecto *shuttle* a través de interacción atractiva entre estos grupos y los polisulfuros. Las celdas modificadas con este aditivo mostraron una eficiencia coulombica muy superior comparada con la que no poseía este material, y una mejora en el desempeño electroquímico general. Además, se realizaron estudios de primeros principios para entender la interacción entre el aditivo y los polisulfuros.

Las baterías de ion litio han atraído considerable atención en los últimos años como baterías secundarias debido a su gran densidad de energía. Una batería de ion litio está compuesta por un material carbonoso utilizado como ánodo (comercialmente grafito) y un óxido de metal de transición de litio (LiFePO_4). El desarrollo de nuevos materiales ya

sean anódicos o catódicos para mejorar este tipo de celdas sigue siendo de gran interés pues la aplicabilidad de cada batería dependerá de su capacidad, costos, que tan amigable para el medio ambiente es, etcétera.

En la tercera parte, se estudia la síntesis de biocarbones procedentes de un residuo del árbol de nogal y su utilización como ánodo en baterías de ion litio. En primer lugar se hizo una caracterización fisicoquímica del material sintetizado (DRX, RAMAN, SEM, EDS, XPS) y luego el testeó electroquímico. Finalmente, a través de una colaboración con Daniela Alburquenque y Paulina Marquez de la USACH se estudiaron dos óxidos para ser usados como cátodos en celdas de ion litio. Los materiales testeados fueron dos óxidos de litio, $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ y $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$.

Abstract

Lithium-sulfur batteries have gained a great deal of attention in recent years because sulfur, when used as a cathode in lithium batteries, can have a theoretical capacity of 1672 mA h g^{-1} and an energy density of 2552 W h kg^{-1} (considering 2.1 V as the battery's working potential). In addition, sulfur is a naturally abundant, environmentally friendly and inexpensive material. These characteristics make it a very attractive material to be applied in new generation batteries, especially for electric vehicles.

In the first part of this thesis, the modification of the sulfur separator and cathode by means of carbon nanofibers (CFN) is studied. They were synthesized using a clay as a template and sucrose as a carbon source. They were characterized by several physicochemical techniques (RAMAN, XPS, TEM, TGA). This material was used for the modification of the separator and sulfur cathode in lithium-sulfur cells and compared with the same system without any modification. Electrochemical characterization consisted of galvanostatic cycling, *Rate Capability*, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The NFC-modified cathodes obtained a specific capacitance of 1010 mA h g^{-1} after 250 cycles at a rate of 0.2 C , and a superior electrochemical performance compared to the same system without NFC. In the second part, a systematic study of the formation of S-O species on sulfur cathodes was carried out using spectroscopic techniques (XPS and XANES). In addition, an additive with a large amount of oxygenated functional groups was used to reduce the effect of S-O through attractive interaction between these groups and the polysulfides. The cells modified with this additive showed a much higher coulombic efficiency compared to the one without this material, and an improvement in the overall electrochemical performance. In addition, first-principles studies were performed to understand the interaction between the additive and the polysulfides.

Lithium ion batteries have attracted considerable attention in recent years as secondary batteries due to their high energy density. A lithium ion battery is composed of a carbonaceous material used as an anode (commercially graphite) and a lithium transition metal oxide (e.g. LiFePO_4). The development of new anode or cathode materials to improve this type of cells continues to be of great interest as the applicability of each battery will depend on its capacity, cost, how environmentally friendly it is, and so on.

In the third part, the synthesis of biochars from a waste of the walnut tree and their use as an anode in lithium ion batteries is studied. First, a physicochemical characterization of the synthesized material was performed (XRD, RAMAN, SEM, EDS, XPS) followed by electrochemical testing. Finally, through a collaboration with Daniela Alburquenque and Paulina Marquez from USACH, two oxides were studied to be used as cathodes in lithium ion cells. The materials tested were two lithium oxides, $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\text{delta}}$ and $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\text{delta}}$.

“From my mind to yours” - Richie Hawtin

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Sistema energético global: pasado, presente y futuro	1
1.1.1. Cambio climático y energía	2
1.1.2. Transición energética y/o colapso civilizatorio	3
1.1.3. Crisis energética	4
1.1.4. Minerales críticos	6
1.1.5. La situación de Argentina	8
1.2. Baterías	9
1.2.1. Definiciones y funcionamiento	9
1.2.2. Baterías basadas en litio	12
1.3. Motivaciones, objetivos y estructura de la tesis	13
2. Métodos	17
2.1. Métodos electroquímicos	17
2.1.1. Técnicas electroquímicas	18
2.1.1.1. Ciclado galvanostático y <i>Rate Capability</i>	19
2.1.1.2. Voltametría Cíclica	20
2.1.1.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	21
2.2. Otras técnicas fisicoquímicas	23
2.2.1. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	23
2.2.1.1. Preparación de muestras	24
2.2.2. Determinación de la profundidad del decapado	25
2.2.3. Espectroscopía de absorción de Rayos X	26
2.2.4. Espectroscopía Raman	27
2.2.5. Difracción de rayos X	28
2.2.6. Microscopía electrónica	29
2.2.7. Termogravimetría	30
2.2.8. Sortometría	31
2.3. Métodos computacionales	33

3. Modificación de cátodos de azufre	41
3.1. Las baterías de litio-azufre	41
3.1.1. Voltaje característico de una celda Li-S	43
3.1.2. Efecto <i>shuttle</i>	44
3.2. Síntesis y caracterización de nanofibras de carbono	45
3.3. Caracterización electroquímica	48
3.3.1. Fabricación de cátodos y separadores	49
3.3.2. Desempeño y comportamiento cíclico	50
3.3.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	53
3.4. Conclusiones y comentarios finales	57
4. El rol de las especies S-O en baterías de Li-S	65
4.1. Aditivos en cátodos de azufre	65
4.2. Desempeño electroquímico	67
4.3. Análisis de la interfaz catódica	68
4.3.1. XPS C 1s	69
4.3.2. XPS S 2p	70
4.3.3. Espectro S de borde-K	72
4.4. Análisis de profundidad XPS en cátodos de azufre	74
4.4.1. Análisis espacial	75
4.5. Cálculos DFT de la interacción Sepiolita/Li ₂ S ₆	78
4.6. Conclusiones y comentarios finales	79
5. Biocarbones	85
5.1. Baterías de ion-litio	86
5.1.1. Biocarbones como ánodos	86
5.1.2. Materiales basados en silicio como ánodos	87
5.1.3. Materiales híbridos de Si/C como ánodos	88
5.2. Síntesis de biocarbones	89
5.3. Caracterización fisicoquímica	90
5.4. Resultados electroquímicos	96
5.4.1. Ánodos de PN	96
5.4.2. Ánodos de PNT	98
5.4.3. Planteo experimental y análisis de reproducibilidad	99
5.5. Conclusiones, comentarios y perspectivas futuras	102
6. Espinelas basadas en manganeso	109
6.1. Cátodos de alto potencial	109

6.1.1. Espinelas sintetizadas	110
6.2. Resultados Electroquímicos	111
6.2.1. Ventana de potencial	112
6.2.2. LCMO	113
6.2.3. LFMO	116
6.3. Conclusiones, comentarios y perspectivas futuras	117

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se desarrollará el marco de esta tesis doctoral. Se hará un análisis actual, se plantearán los motivos de la urgente necesidad de la transición energética y se discutirán las posibles estrategias de acuerdo a los escenarios planteados. Se examinará el rol de los minerales críticos, entre ellos el litio, y las capacidades de producción instalada versus la capacidad necesaria. Se discutirán las razones por las que Argentina tiene los atributos y oportunidades para ser un actor clave en la transición. Además, se hará un análisis del objeto de estudio de este trabajo, que son las baterías basadas en litio y se definirán los conceptos necesarios y transversales a toda la tesis. Finalmente, se plantearán los objetivos con los cuales fue realizado este doctorado.

1.1. Sistema energético global: pasado, presente y futuro

La transición energética es indispensable para la continuidad de los sistemas sociales y ecológicos. La crisis climática es, en esencia, una crisis energética; los posibles rumbos que la humanidad tome para resolverla marcarán el futuro del mundo. La pandemia por COVID-19 y el conflicto bélico Rusia-Ucrania han repercutido fuertemente en la crisis energética. Para la transición energética ciertos minerales toman un rol crucial, la capacidad instalada de producción y los requerimientos toman cada vez mayor relevancia. Argentina cuenta con la capacidad para ser un actor principal en la transición.

Las fuentes principales de esta sección son los múltiples informes, artículos y otras publicaciones (de acceso público) desarrollados por la Agencia Internacional de Energía (de la cual Argentina es socia) y por el Panel Intergubernamental del Cambio Climático; los libros *Litio en Sudamérica, Geopolítica, Energía y Territorios* y *Colapso del capitalismo global y transiciones hacia sociedades ecocomunitarias mirando más allá del empleo*.

1.1.1. Cambio climático y energía

Las actividades humanas han causado un calentamiento global de aproximadamente 1,0 °C con respecto a niveles preindustriales, entre 0,8 °C y 1,2 °C dependiendo de la región. Toda actividad humana tiene un impacto en el medio que la rodea; es impensable imaginar un sistema social o biológico por siempre estático. Las causas del cambio climático son varias pero las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG por sus siglas en inglés) lideran este cambio. Si todas las emisiones antropogénicas se redujesen inmediatamente a cero, el calentamiento adicional a los 1,0 °C ya experimentados sería probablemente inferior a 0,5 °C en las próximas dos o tres décadas [1.1]. Por lo tanto, un calentamiento superior a 1,5 °C no es inevitable desde el punto de vista geofísico; que se produzca o no, depende de las futuras tasas de reducción en las emisiones y, por lo tanto, del conjunto de decisiones que tome la humanidad. Es necesario hacer foco en que los acontecimientos del futuro ya fueron informados, las crisis están previstas y la humanidad en su conjunto es, hoy, la responsable del escenario de mañana. En este sentido, el principio constitucional del Derecho Argentino *nemo auditur propriam turpitudinem allegans* (nadie puede alegar en su favor su propia torpeza) es indiscutible.

Las consecuencias de las emisiones desde el período preindustrial, que persistirán en los próximos años, durarán de siglos a milenios; ocasionando nuevos cambios en el sistema climático como, por ejemplo, el aumento en el nivel del mar [1.1]. Los riesgos para los sistemas naturales y humanos relacionados con el clima son mayores con un calentamiento global de 1,5 °C, en comparación con los riesgos actuales generados por el aumento de 1,0 °C. Actualmente, dos tercios de los sistemas ecosistémicos planetarios están deteriorándose. La extinción de especies centrales a los ecosistemas es determinante para la subsistencia (o no) del resto de los componentes de ese ecosistema, como por ejemplo, insectos polinizadores. La pérdida de biodiversidad actual es comparable a la de otras extinciones que han sacudido la historia de la vida [1.2]. Si las políticas actuales no cambian, en 2030 la temperatura global promedio excedería los 1,5 °C. Esto significaría para 2050 aumentos de 100 % en la frecuencia de eventos de calor extremo (y de mayor intensidad), 40 % en sequías ecológicas (que serían 100 % más intensas). Para 2100, la temperatura podría aumentar en 3,5 °C, provocando aumentos de 80-130 % en la frecuencia de sequías y de dos a tres veces más intensas; se producirían hasta el doble de precipitaciones extremas que en la actualidad [1.1]. Estos fenómenos (su probabilidad y su intensidad) dependerán de la magnitud y ritmo del calentamiento y ubicación geográfica; los daños que podrán ocasionar dependerán de los niveles de desarrollo y vulnerabilidad de los sistemas humanos; pero podrían ser desastrosos e irreversibles para los sistemas ecológicos. Las decisiones que se tomen y la implementación de las mismas para la adaptación, mitigación y transición se tornan cruciales para el futuro de la vida.

La Agencia Internacional de Energía estudia y modela el futuro en tres escenarios posibles de acuerdo con las políticas que serán implementadas. El escenario de Cero Emisiones Netas en 2050 (NZE, por sus siglas en inglés) el cual establece un camino estrecho, pero todavía alcanzable, para que el sector energético deje de emitir en 2050. El escenario de Compromisos Anunciados (APS) que asume que todos los compromisos y objetivos climáticos realizados por los gobiernos del mundo se cumplirán en su totalidad y a tiempo. El escenario de políticas declaradas (STEPS), que refleja la configuración actual de las políticas evaluadas sectorialmente. De acuerdo a los modelos realizados, para el año 2100 en los escenarios STEPS y APS habría un aumento en la temperatura superior a 2 °C, con respecto al valor medio de la temperatura global de la época preindustrial, mientras que en el NZE se prevé estar por debajo de los 1,5 °C [1.3].

Se estima que tres cuartas partes de las emisiones globales de GHG se deben a la producción de energía. En 2019, las emisiones globales relacionadas al sistema energético fueron de 37 GtCO₂eq (giga toneladas del equivalente a CO₂). En 2020 hubo una sin precedentes del 6 % debido a la pandemia originada por COVID-19, pero tras la recuperación de la economía repuntaron rápidamente en el 2021 (36 GtCO₂eq) [1.3]. Las fuentes fósiles presentaron en 2019 el 80 % del suministro de energía total global: petróleo en un 31 %, gas natural 27 % y carbón 23 %. En términos de emisiones de GHG el carbón domina con un 42 %, petróleo en un 34 % y gas natural 22 %. China y Estados Unidos juntos son los responsables de más de un 40 % de las emisiones globales, seguidos por India, Rusia y Japón. [1.4] Las emisiones procedentes de la combustión de combustibles se ven afectadas por varios factores, entre ellos: la población global, la riqueza per cápita y la cantidad de carbono en la matriz energética. De esta forma, las responsabilidades de las emisiones no son uniformes en la población mundial, y tampoco deberían serlo las medidas que se tomen para reducirlas. Finalmente, si se pretende revertir (o disminuir) las tendencias del calentamiento global, y por lo tanto reducir las emisiones de CO₂eq, es imperativo cambiar los hábitos de consumo y generación de energía a nivel mundial.

1.1.2. Transición energética y/o colapso civilizatorio

Entendiendo que el cambio climático es, en esencia, un problema energético, no hay posibilidad alguna de abordarlo sin un aumento en las inversiones en energía e infraestructura limpias que reduzcan significativamente la emisión de GHG. El ritmo e índole de los mecanismos utilizados para impulsar la transición energética tendrán repercusiones económicas en los distintos países y regiones, tanto positivas como negativas. La transición no se basa simplemente en sustituir las fuentes de energía actuales por otras, sino en una reconfiguración de un orden social y económico que se creó gracias y debido a la existencia de combustibles fósiles. Combustibles que, día a día, se hacen más inaccesibles. El

petróleo, gas y carbones no convencionales se encuentran en alza, en Argentina la producción del *shale oil* pasó del 0% en 2009 a un 30% en 2021 de su producción total de petróleo [1.5] (manteniendo valores constantes en la producción neta de petróleo). Este tipo de fuentes requieren más energía para su extracción, es decir emiten más CO₂eq que las convencionales. Entonces, incluso en un escenario donde el consumo energético es decreciente, las emisiones aumentan.

Es necesario comprender que la sustitución de las fuentes de energía, requiere energía. En este sentido, aquí toma relevancia particular la merma en las fuentes fósiles, ya que para una transición efectiva no solo es necesario realizar inversiones de capitales sino también energéticas. Inversiones que se deben dar en un contexto de escasez, crisis y reducción en la emisión de GHG. Reyes [1.2] explica la profundidad del problema con este ejemplo: sustituir un 2% de la potencia instalada fósil por energías renovables (con parámetros actuales de eficiencia y retorno para las tecnologías disponibles) requiere una inversión energética cuatro veces la potencia que se quiere instalar. Sumado a esto, los tiempos necesarios para la construcción de granjas eólicas, parques solares y centrales hidroeléctricas son prolongados. El espacio también juega un rol decisivo, las energías renovables implican un uso más extensivo del territorio. Jacobson et al. [1.6] calcularon que sería necesaria la ocupación del 0,74% de la superficie terrestre para abastecer de energía al mundo (considerando que toda la energía sería producida por fuente solar y eólica); para ilustrar, el conjunto entero de ciudades ocupa alrededor del 1%.

La transición energética debe estar orientada hacia un modelo donde la construcción y producción de energía sea a partir de materiales y energías renovables. Las sociedades dependerán fuertemente de las variaciones naturales de las regiones, cambiando el modo y estilo de vida, y el consumo energético será menor. Las personas, al igual que la masa en la física, sufren de inercia, para cambiar su rumbo es necesario aplicar una fuerza. El módulo y la dirección de dicho vector multidimensional estarán dados a través de decisiones (difíciles) estudiadas y programadas, como lo son las del escenario NZE; o, por las continuas inclemencias naturales que azotarán a la humanidad. La degradación social producida por la crisis ambiental sumada a la desigualdad estructural serán los instrumentos del colapso civilizatorio. La transición podría ser entonces la herramienta para la construcción de un nuevo esquema del orden social, más justo, más inclusivo, más digno.

1.1.3. Crisis energética

En 2021, los mercados energéticos comenzaron a ajustarse debido a varios factores, entre ellos el repunte económico (extremadamente rápido) tras la pandemia. Pero la situación escaló dramáticamente a una crisis global de energía tras el inicio del conflicto

bélico Rusia-Ucrania en febrero de 2022. El precio del gas natural llegó a picos récord y como resultado inmediato, el precio de la electricidad también alcanzó récords en algunos mercados. Los precios del petróleo son los más altos desde 2008 [1.7].

El aumento en los precios de energía ha contribuido a la inflación mundial, el aumento de pobreza y al cierre de empresas e industrias; impactando en el crecimiento de la economía y llegando incluso a provocar recesión [1.7]. El centro de la crisis en términos geográficos se coloca en Europa y Asia; siendo Europa el foco de la crisis energética debido a que su suministro de gas se vio altamente comprometido. Ahora bien, hoy en día la economía mundial está altamente interrelacionada, de esta manera la crisis y la guerra repercutieron e impactaron en todo el mundo. Particularmente, en Argentina agravó la situación inflacionaria que atravesaba (y atraviesa); y la implementación de la segmentación de tarifas en luz y gas [1.8, 1.9]. Si bien se aplaude esta iniciativa, el contexto de aplicabilidad fue la crisis energética y no un diseño programado para abordar los problemas energéticos. Este tipo de respuesta se repite en la mayoría de los países, los gobiernos se encuentran reaccionando a la crisis (refinanciando deudas). Sumado a esto, el aumento de la inflación ha provocado la subida de los tipos de interés a corto plazo en muchos países, incluyendo Argentina [1.10], lo que frena las inversiones y, en última instancia, el crecimiento económico.

Cabe mencionar también, que las políticas climáticas han sido señaladas como las responsables del alza de los precios, pero no hay evidencias de que esto haya sido así [1.7]. Es más, un suministro más alto de energías limpias habría protegido las economías locales y mitigado el aumento de precios. La crisis actual puede ser un motor del despliegue hacia energías limpias, sustentables y renovables como la solar y la eólica; de la misma forma que la crisis petrolera en la década de 1970 impulsó avances en eficiencia energética y energía nuclear [1.11].

En China, en septiembre de 2020 el presidente anunció que las emisiones de carbono de ese país tendrían su pico antes de 2030 y que lograrían la neutralidad en carbono antes de 2060. De esta forma, generó una puesta en marcha de esfuerzos a mediano y largo plazo para la descarbonización y para identificar tecnologías energéticas limpias. China, hoy en día, lidera las inversiones en generación de energía solar, eólica, hidráulicas y nucleares. Esta decisión está atravesada por el deseo de reducir sus necesidades de importación de combustibles, entendiendo que las fuentes de energías renovables garantizan en cierta medida su soberanía energética. Cabe mencionar también, que el 85 % de la energía china proviene de fuentes fósiles, siendo el carbón su fuente principal; China es responsable de más de la mitad del consumo de carbón del mundo.

En 2021, muchos minerales y metales que son esenciales para tecnologías de energía limpias incrementaron sus precios. Este aumento se debió al alza en la demanda y a las

cadena de suministros cortadas [1.12], situación que se agravó en 2022 por la preocupación e incertidumbre general originada por la guerra. Los precios para el litio y el silicio policristalino se triplicaron en 2021 y para cobre, aluminio y níquel aumentaron entre un 25 y un 40 %. El aumento del precio de litio fue desmesurado, de enero de 2021 a agosto de 2022 se quintuplicó [1.7]. Existen varios proyectos que se esperan finalizados entre 2022 y 2023 que podrían suplir al mercado y ayudar a moderar los precios de estos metales. Los niveles de inversión están aumentando significativamente, sin embargo, teniendo en cuenta la gran necesidad de estos metales para una transición energética, estas inversiones no llegan a cubrir las demandas dadas por los posibles escenarios planteados anteriormente (APS y NZE).

1.1.4. Minerales críticos

Las plantas fotovoltaicas, las granjas de vientos y los vehículos eléctricos requieren mayor cantidad de minerales críticos que su contraparte basada en fuentes fósiles. El cobre, litio, níquel, cobalto, manganeso y elementos de las tierras raras son los componentes esenciales de las tecnologías actuales en energías verdes, desde las turbinas eólicas hasta los vehículos eléctricos. La demanda de estos minerales va a crecer cada vez más a medida que la transición a energías limpias gane velocidad y con ello la actividad minera. A modo de ejemplos, un auto eléctrico necesita seis veces más minerales que un auto convencional; una planta eólica requiere treinta veces más minerales que una planta de gas natural análoga. Los tipos de recursos minerales varían de acuerdo a las tecnologías. El litio, cobalto, níquel, manganeso y grafito son cruciales para las baterías. Los elementos de tierras raras son necesarios para los imanes permanentes que son usados en turbinas eólicas y motores eléctricos. Las redes eléctricas necesitan inmensas cantidades de cobre y aluminio. [1.12]

A medida que los países aceleran sus esfuerzos para reducir las emisiones, también necesitan que sus sistemas energéticos permanezcan seguros y resilientes. Hoy en día hay mecanismos internacionales de seguridad energética diseñados para asegurarse en contra de la falta de suministro o subidas de precios, en particular del petróleo. Sin embargo, estas políticas no ofrecen ningún tipo de garantías, como se evidenció en el conflicto Rusia-Europa discutido anteriormente. Los minerales plantean un conjunto de desafíos muy diferentes al de los hidrocarburos. Para la descarbonización del sistema energético los minerales críticos se han tornado cruciales y las políticas energéticas (presentes y futuras) deben prever posibles vulnerabilidades en el acceso y distribución de estos elementos. Si bien las energías verdes pueden brindar cierta soberanía energética, la volatilidad de los precios y la seguridad de los suministros (ahora de estos minerales) no desaparecen. [1.7, 1.12]

El cambio hacia un sistema energético limpio va a impulsar un enorme aumento en las necesidades de estos minerales, lo que significa que el sector energético se está convirtiendo en el líder de los mercados de minerales. Si solo consideramos la transición energética (basada en políticas actuales o anunciadas) se duplicarían la cantidad de minerales requeridas para el 2040. Suponiendo un escenario que cumpla con los objetivos del Acuerdo de París (Escenario de Desarrollo Sostenible para mantener el aumento de la temperatura global por debajo de los 2 °C) la demanda total de estos minerales se cuadruplicaría. Lo que significa que el 90 % de la producción de litio sería para el sector energético, asumiendo un nivel de consumo que sigue creciendo.

La infraestructura, inversiones y políticas actuales asociadas a los minerales críticos están orientadas a un mundo donde las acciones sobre el cambio climático son más graduales. De esta manera, la transición presenta algunas vulnerabilidades. La producción (de minerales críticos) está altamente concentrada geográficamente, incluso más que la del petróleo o gas natural. En el caso del litio, el cobalto y elementos de las tierras raras, tres países controlan las tres cuartas partes de la producción mundial. En particular, China no solo lidera la producción sino también las operaciones de procesamiento de estos materiales. Los altos niveles de concentración aumentan los riesgos de interrupciones, restricciones y conflictos bélicos. Por otro lado, persiste una disminución en la pureza de los recursos, ya que la cantidad prima por sobre la calidad. La extracción de metales de grado de pureza alto requiere más energía, lo que aumenta costos de producción, emisiones de gases de efecto invernadero y volúmenes de residuos. Finalmente, los activos mineros están expuestos a crecientes riesgos climáticos. El litio es especialmente vulnerable a la escasez de agua debido su necesidad, y más del 50 % de su producción se encuentra en zonas con altos niveles de estrés hídrico. Las regiones en donde se produce están sujetas a calores extremos e inundaciones, imposibilitando la garantía de un suministro fiable y sostenible. Teniendo en cuenta que el litio se encuentra en zonas de estrés hídrico, la industria extractivista consume niveles siderales de agua, provocando daños irreversibles en los ecosistemas de los salares, yendo en detrimento del objetivo de evitar colapsos debido al cambio climático. Cabe destacar en este sentido, la necesidad de implementar y desarrollar prácticas de reciclaje bien establecidas para los metales de transición energética; como así también la búsqueda de formas de extracción de minerales menos nocivas.

Considerando los escenarios basados en el cambio climático, la demanda de minerales para autos eléctricos y baterías crecería en al menos treinta veces para el 2040. Los vehículos eléctricos y el almacenamiento de baterías ya han desplazado a la electrónica portátil para convertirse en los mayores consumidores de litio. En este sentido, la transición energética ofrece oportunidades y retos para las empresas que producen minerales. Hoy en día el margen de ganancias más alto se lo lleva la producción de carbón, pero

el panorama cambiará rápidamente debido a la acelerada necesidad de minerales críticos. La perspectiva futura plantea fuertes interrogantes sobre la disponibilidad y la fiabilidad del suministro. En el pasado, las tensiones entre la oferta y la demanda de diferentes minerales han provocado inversiones adicionales o medidas para moderar o sustituir la demanda. Respuestas que llegaron con retraso y han ido acompañadas de aumentos de precios. Episodios similares podrían retrasar la transición energética y dada la urgencia de reducir emisiones, es una posibilidad que el mundo no puede permitirse. [1.3, 1.12, 1.13]

1.1.5. La situación de Argentina

La producción de energía primaria en Argentina (energía que se usa directamente, incluyendo transporte y vivienda) está dominada fuertemente por fuentes fósiles, el gas natural con un 55 % y petróleo un 33 %. La energía nuclear, hidroeléctrica y bioenergía cubren un 8 %. En términos de generación de electricidad, depende en un 65 % del gas natural, hidroeléctrica 18 %, nuclear 8 %; tan solo un 7 % de la eólica y 1 % solar. [1.14]

Argentina se encuentra en una situación privilegiada en términos energéticos, posee la segunda reserva de gas no convencional y la cuarta de petróleo no convencional. Aunque parezca contradictorio, estos recursos son indispensables para la transición energética. A pesar de producir grandes cantidades de petróleo (en 2019 produjo 500 kbpd de petróleo de los cuales 20 % fue exportado), sigue siendo un importador de productos derivados de petróleo. Argentina también cuenta con grandes extensiones de tierra, con altos recursos tanto solares como eólicos. Sumado a esto es el cuarto productor mundial de litio, fundamental para el almacenamiento de energía. En términos sociales, ha logrado el acceso universal a la electricidad (a pesar que 6 % de hogares se encuentran en pobreza energética), la conectividad en red es indispensable para la transición. Además, ha implementado y anunciado diversas políticas “verdes”; como por ejemplo, el proyecto de ley para la movilidad sustentable (en tratamiento en el Congreso de la Nación) y el Programa Nacional de etiquetado de vivienda. [1.14]

Argentina pertenece al llamado triángulo de litio con otros dos países de la región (Bolivia y Chile) concentrando la mayoría de las reservas mundiales de este elemento. Pero el contexto político-económico en el que se encuentra Argentina, no obstante la disponibilidad de materia prima, fuerza a importar baterías de litio. Uno de los problemas políticos más graves que tiene Argentina consiste en que los Recursos Mineros, de acuerdo a la Constitución Nacional, pertenecen a las provincias. Tanto Catamarca, Jujuy como Salta poseen salares con presencia de litio; y su política económica con respecto a este mineral ha sido exclusivamente extractivista. Cabe destacar, que son empresas internacionales las responsables de la extracción minera, y que las ganancias obtenidas por las provincias son ínfimas comparadas con el valor real del litio. El (escaso) margen de ganancias de las

provincias se origina en la competencia, las empresas tienen la posibilidad de tres socios comerciales (las tres provincias); la falta de regulación de la minería en general; y en la asimetría entre los dos actores. Chile y Bolivia cuentan con una situación muy diferente ya que en ambos países el litio fue decretado recurso estratégico reservado para el Estado. Esto no implica la imposibilidad de que las empresas internacionales exploten litio en sus territorios, sino que le brinda a los estados nacionales la capacidad de controlar y regular el recurso. Tampoco implica que la extracción de litio no sea exacerbada, ni los territorios violentados, ni las comunidades desplazadas. [1.13]

1.2. Baterías

Habiendo establecido que la humanidad se encuentra en una situación de transición energética, entendiendo la necesidad de contar con vectores energéticos con mayor densidad energética específica y volumétrica, que en lo posible sean lo más sustentables, y considerando la situación privilegiada en que se encuentra Argentina en torno a recursos energéticos y minerales críticos; se escogió como objeto de estudio en esta tesis doctoral las baterías, en particular, baterías de litio. Cabe comentar que las baterías no son el único vector energético, el hidrógeno, los capacitores, el aire comprimido son algunos de los otros vectores verdes que existen, y todos ellos serán necesarios para la transición. Las baterías se destacan por su densidad de energía, su seguridad y variabilidad en su tamaño. En esta sección, se desarrollarán las definiciones necesarias y conceptos claves en relación a las baterías.

Las baterías son vectores energéticos que almacenan energía de manera electroquímica. Su funcionamiento y propiedades están dadas por las reacciones de óxido reducción (reacciones redox) que ocurren en ella, las cuales dependen de los materiales con las que están fabricadas. Las especificidades del comportamiento, problemáticas y materiales de cada sistema electroquímico estudiado serán descriptos en las Secciones 3.1, 5.1.1 y 6.1. De acuerdo a su durabilidad, se clasifican en primarias y secundarias, las primarias duran un solo ciclo de descarga, mientras que las secundarias pueden ser recargadas y reutilizadas durante varios ciclos; siendo estas últimas las de interés en este trabajo.

1.2.1. Definiciones y funcionamiento

Como ya se mencionó, una batería es un sistema que almacena energía electroquímica y es capaz de convertirla en electricidad. Está compuesta por dos electrodos, uno positivo y otro negativo, cátodo y ánodo respectivamente, y un electrolito que es una solución (solvente y sales) con alta concentración de iones, por donde los mismos pueden moverse. Entre el cátodo y el ánodo se encuentra un separador que es un material aislante y poroso,

es decir, permite la movilidad de los iones pero no la de los electrones. De acuerdo a los materiales que se utilicen como ánodo y cátodo se escoge el ion de intercambio, los posibles electrolitos y separadores a utilizar. Cabe aclarar que se denomina baterías de *ion* litio a aquellas en donde el ion de intercambio es Li^+ , pero específicamente se denomina *baterías de litio* a las que utilizan litio metálico como ánodo [1.15].

Las baterías son un conjunto de celdas electroquímicas que son la unidad fundamental de almacenamiento de energía. Dependiendo de las propiedades particulares de las celdas utilizadas y cómo estas están unidas (en serie o en paralelo), se obtendrá un potencial y una capacidad particular para la batería. Una celda electroquímica es un dispositivo capaz de obtener energía eléctrica a partir de las reacciones redox, en las cuales uno de los componentes pierde electrones (se oxida) mientras que el otro componente gana electrones (se reduce). En la descarga de la batería este proceso es espontáneo y los electrones que fluyen por el circuito externo son aprovechados en forma de electricidad. Dentro de la batería, para conservar la carga, debe haber una corriente igual y opuesta en ambos casos; los iones en el electrolito son los responsables de esta corriente. En las baterías secundarias, es posible forzar las reacciones redox a la inversa al conectar a una fuente externa de corriente.

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:

$$U = U^+ - U^- \quad (1.1)$$

donde U^+ y U^- hacen referencia a los potenciales del cátodo y ánodo, respectivamente, es el responsable de que la reacción sea espontánea y produciendo la corriente que fluye por el circuito externo. El potencial de celda (U) determina cuáles son los solventes del electrolito que se pueden utilizar, ya que de acuerdo a la ventana del potencial de operación pueden descomponerse; así como también el tipo de colector de corriente utilizado en el ánodo o cátodo. Esta cantidad puede ser calculada teóricamente, sin embargo su valor experimental es siempre menor en la descarga debido a la resistencia interna de la celda, lo opuesto ocurre en la carga donde el potencial aplicado debe ser mayor. También puede variar de acuerdo a la corriente aplicada.

La capacidad de la batería es la cantidad de carga almacenada, es decir, los electrones que forman parte de los procesos redox reversibles. La cantidad de carga estará dada por la capacidad de los electrodos; es importante destacar que el ánodo y el cátodo tienen una capacidad (anódica y catódica) que pueden ser diferentes entre ellas. De esta forma,

se define la capacidad específica como la capacidad por unidad de masa:

$$C = \frac{n \cdot F}{M} \quad (1.2)$$

donde n es la cantidad de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday y M la masa molar del material anódico/catódico. Sin embargo, en una batería la capacidad experimental es usualmente menor a la capacidad teórica de sus materiales. Esto se debe a que los procesos pueden verse afectados por la cinética y termodinámica de las reacciones deseadas, de esta forma la temperatura y la corriente adquieren un rol crucial en la capacidad.

Habiendo definido el potencial (U), es posible calcular la densidad de energía (gravimétrica) de la siguiente manera:

$$E = \frac{Q \cdot U}{m} \quad (1.3)$$

donde Q es la carga ($n \cdot F$) y m la masa de toda la batería. De la misma manera se puede calcular la densidad de energía volumétrica, reemplazando la masa por el volumen en la Ecuación 1.3. Estas cantidades son las que permiten comparar a las baterías entre sí, y con otros vectores energéticos. Para que una batería funcione correctamente es importante que los procesos se den a potenciales estables, no varíen durante la ciclabilidad, y la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo sea lo más grande posible; ya que esto significaría que la celda provee más energía y de manera constante. Puede suceder que en la batería los procesos ocurran de manera espontánea y la energía liberada no se pueda utilizar, a este fenómeno se lo llama autodescarga; se espera que este proceso no suceda, y si lo hace, que sea lo menor posible.

Las baterías son sistemas de estudio altamente complejos debido a dos aspectos fundamentales. El primero, la cantidad de partes (con distintos parámetros variables) involucradas: material anódico, catódico, solventes, sales, aditivos, etc. Cada una de ellas con distintos procesos de elaboración, que luego se deben ensamblar (más variables) para dar origen a una celda electroquímica. El funcionamiento de la misma es afectado por todos los procesos y partes mencionadas anteriormente, como así también por las posibles combinaciones no-lineales. El segundo, teniendo en cuenta que se busca contribuir a la transición energética, es la necesidad de que los materiales sean abundantes, no tóxicos, amigables con el medio ambiente y de bajo costo; que al mismo tiempo operen de forma estable, segura y eficiente. El entendimiento acabado, incluso a nivel atómico, del rol que juega cada uno de los componentes en una batería es fundamental para el desarrollo y mejora de estos sistemas. En este sentido, las técnicas de caracterización de materiales adquiere vital importancia para poder comprender las propiedades de los mismos, su

potencial aplicación y los mecanismos por los cuales operan.

1.2.2. Baterías basadas en litio

El desarrollo de las baterías de litio comerciales comienza en 1970 en forma de baterías primarias en donde se utiliza litio metálico como ánodo. Este tipo de baterías presentaba una densidad energética mucho mayor a las ya existentes. Esto se debe a que el litio metálico es el más liviano de todos los metales y posee el potencial más alto de todos los potenciales de reducción. Estas dos características trasladadas a una batería le confieren una alta densidad energética (Ecuación 1.3). Desde un punto de vista termodinámico, este tipo de baterías podrían ser secundarias, pero en la práctica se observaban problemas de seguridad que hacen imposible su comercialización. Esto se explica debido a que luego de varios ciclos electroquímicos de carga y descarga, en electrolitos no acuosos, se forman pequeñas ramificaciones puntiagudas llamadas dendritas en la superficie del electrodo de litio metálico. Las dendritas, pueden ocasionar un cortocircuito que puede derivar en descargas espontáneas, causando un calentamiento rápido e incluso fuego y, en última instancia, explosiones. En la actualidad, la rama de estudio que investiga la aplicación del litio metálico como ánodo para baterías de litio secundarias se llama *protección de litio*. El objetivo es disminuir o eliminar completamente la formación de dendritas; algunas de las estrategias consideradas son la utilización de electrolitos sólidos o poliméricos [1.16], el agregado de aditivos al electrolito convencional [1.17], la colocación de membranas en la superficie del litio [1.18], entre otras.

En 1991 se produjo otro avance tecnológico en relación a las baterías que generó grandes repercusiones sociales centradas en la aparición masiva de tecnologías portátiles. Este avance consistió en la introducción en el mercado de las primeras baterías secundarias de ion litio, llevado a cabo por Sony. Estas baterías consistían en celdas con un ánodo de grafito y un cátodo de LiCoO_2 ; como electrolito, una solución de propilen-carbonato y dimetil-carbonato con una alta concentración de LiPF_6 disuelto [1.19]. Las ecuaciones 1.4 y 1.5 describen los procesos electroquímicos que ocurren en el ánodo y en cátodo, respectivamente, asumiendo reacciones completas. A diferencia del ánodo de litio metálico, el grafito al litiarse es seguro y le brinda a la batería alta vida útil; y sigue siendo el ánodo utilizado en las baterías de ion litio comerciales. Además presenta una alta estabilidad térmica, pequeña variación volumétrica durante la carga/descarga (10%), alta conductividad, buena eficiencia y es un material abundante, barato y no tóxico [1.20]. Considerando las Ecuaciones 1.2 y 1.4, el grafito tiene una capacidad específica de 372 mA h g^{-1} . Por otro lado el material catódico (LiCoO_2) no es tan estable térmicamente, el cobalto es un material poco abundante y tóxico; y su capacidad específica es de tan solo 137 mA h g^{-1} . Otros materiales ya han sido desarrollados y comercializados como cáto-

dos como el LiFePO_4 y el $\text{LiNi}_{0,84}\text{Co}_{0,12}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$ pero no han desplazado completamente al LiCoO_2 [1.21].



Ya se estableció que la transición energética contiene múltiples ejes con múltiples aspectos; los vectores energéticos, las baterías y sus materiales son algunos de ellos. No solo serán necesarios nuevos sistemas electroquímicos sino también la optimización de los existentes. Si bien el sistema electroquímico actual que más se comercializa (grafito - LiCoO_2) se encuentra en el límite teórico y desde un punto de vista electroquímico, imposible de aumentar; es posible mejorar los procesos de síntesis de los materiales haciendo foco en el ahorro energético, en el uso de materiales renovables, más abundantes y/o con menores costos de producción. Un ejemplo podría ser el reemplazo del grafito, que es un derivado del petróleo, por un biocarbón. Para una transición efectiva es imprescindible reemplazar los vehículos que utilizan combustibles fósiles por eléctricos. El problema central radica en la necesidad de contar con una batería que posea la energía suficiente como para permitir la movilidad de un vehículo. Esto obliga a pensar en nuevos sistemas electroquímicos que satisfagan la demanda energética requerida para la automovilidad eléctrica. Se denomina baterías de nueva generación a aquellos sistemas electroquímicos que todavía no son comercializados. Dentro de estas, las baterías de litio-azufre ($\text{Li}_{\text{metal}}\text{-S}$) y litio-aire (Li-O_2) son las más prometedoras debido a sus densidades de energía teórica mucho mayores que la de las actuales [1.22]. También, las baterías que utilizan ánodos de silicio o estaño como material para sustituir al grafito.

1.3. Motivaciones, objetivos y estructura de la tesis

El contexto de crisis a nivel mundial es comparable con el de los grandes eventos históricos, mencionar la Historia no es casual porque solo entendiendo el pasado se puede controlar el futuro. Toda crisis ha resultado en cambios significativos, los cambios que genere esta crisis dependerán de la capacidad de la humanidad en ponerse de acuerdo. Esta tesis doctoral intenta, desde el lugar que ocupa la ciencia, hacer un aporte para mejorar el mañana.

Los objetivos generales de este trabajo son el desarrollo de materiales para baterías de litio-azufre con alta densidad energética, alto rendimiento y durabilidad; y para baterías de ion litio con materiales innovadores que reproduzcan o mejoren los sistemas

actuales. Las problemáticas fueron abordadas haciendo uso, en su extensa mayoría, de técnicas experimentales; y computacionales. Particularmente, las técnicas de caracterización electroquímica tienen un rol crucial en este trabajo, como así también otras técnicas de caracterización de materiales; todas serán detalladas en el Capítulo 2. En los Capítulos 3 y 4 se desarrollarán estudios de baterías en litio-azufre [1.22]. En el primero de ellos, el objetivo central es la optimización del sistema Li-S; en el segundo, hacer una descripción más acabada de los procesos involucrados en la batería. En el Capítulo 5 se estudiará la síntesis de biocarbones y su aplicación como materiales para ánodos en baterías de ion litio. El Capítulo 6 consiste en estudios electroquímicos de distintos óxidos como cátodos de baterías de ion litio. En todos los capítulos se hará una descripción profunda de los sistemas electroquímicos abordados en cada uno de ellos, sus problemáticas y posibles soluciones; también contarán con el desarrollo, interpretación y discusión de los resultados obtenidos; finalmente, se postularán las conclusiones parciales obtenidas.

Bibliografía

- [1.1] IPCC. *Impacts of 1.5°C Global Warming on Natural and Human Systems*, page 175–312. Cambridge University Press, 2022.
- [1.2] Luis GONZÁLEZ REYES. *Colapso del capitalismo global y transiciones hacia sociedades ecomunitarias. mirando más allá del empleo*, 2020.
- [1.3] IEA. *World energy outlook*, 2021.
- [1.4] IEA. *Greenhouse gas emissions from energy data explorer*, 2021.
- [1.5] <https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/planeamiento-energetico/panel-de-indicadores/superset-produccion-petroleo-conv-y-no-conv>, Accedido el 25/10/2022.
- [1.6] Mark Z. Jacobson and Mark A. Delucchi. Providing all global energy with wind, water, and solar power, part i: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials. *Energy Policy*, 39(3):1154–1169, 2011.
- [1.7] IEA. *World energy outlook*, 2022.
- [1.8] ámbito. Desde hoy rige la segmentación de tarifas en luz y gas: cuánto pasarán a pagar los usuarios. *ámbito*, 2022.
- [1.9] Expansión. El ipc aumenta hasta el 83 *Datosmacro.com Expansin*, 2022.
- [1.10] Giuliana Iglesias. Mercado espera nueva suba de tasas del banco central: cuánto pasará a rendir el plazo fijo. *ámbito*, 2022.
- [1.11] Alicia María Baragatti. ... el concepto de eficiencia energética surgió por la crisis mundial del petróleo? *Argentina.gob.ar*, 2019.
- [1.12] IEA. *The role of critical minerals in clean energy transitions*, 2021.
- [1.13] *Visión integral del triángulo del litio*, chapter 2, pages 83–211. El colectivo, 2019.
- [1.14] IEA. <https://www.iea.org/countries/argentina>, Accedido el 25/10/2022.

- [1.15] Zeliha Bacakoğlu. The new chemicals policy of the eu and its environmental implications on eu and turkey. Master's thesis, Middle East Technical University, 2016.
- [1.16] Satu Kristiina Heiskanen, Jongjung Kim, and Brett L Lucht. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries. *Joule*, 3(10):2322–2333, 2019.
- [1.17] Wei Wang, Jiaolong Zhang, Qin Yang, Shuwei Wang, Wenhui Wang, and Baohua Li. Stable cycling of high-voltage lithium-metal batteries enabled by high-concentration fec-based electrolyte. *ACS applied materials & interfaces*, 12(20):22901–22909, 2020.
- [1.18] Jinzhi Sheng, Qi Zhang, Minsu Liu, Zhiyuan Han, Chuang Li, Chongbo Sun, Biao Chen, Xiongwei Zhong, Ling Qiu, and Guangmin Zhou. Stabilized solid electrolyte interphase induced by ultrathin boron nitride membranes for safe lithium metal batteries. *Nano Letters*, 21(19):8447–8454, 2021.
- [1.19] Yingchun Lyu, Xia Wu, Kai Wang, Zhijie Feng, Tao Cheng, Yang Liu, Meng Wang, Riming Chen, Leimin Xu, Jingjing Zhou, et al. An overview on the advances of licoo2 cathodes for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(2):2000982, 2021.
- [1.20] MN Obrovac and VL Chevrier. Alloy negative electrodes for li-ion batteries. *Chemical reviews*, 114(23):11444–11502, 2014.
- [1.21] Jingyuan Zhao, Yinhan Gao, Jianhua Guo, Liang Chu, and Andrew F Burke. Cycle life testing of lithium batteries: The effect of load-leveling. *Int. J. Electrochem. Sci*, 13(2):1773–1786, 2018.
- [1.22] Francisco J. García-Soriano, M. Laura Para, Guillermina L. Luque, Daniel Barra-co, Ezequiel P. M. Leiva, and German Lener. Improving the polysulfide barrier by efficient carbon nanofibers coating on separator/cathode for li-s batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(10):2341–2351, 2020.

Capítulo 2

Métodos

Este trabajo de tesis consistió en el diseño, síntesis y caracterización de materiales para baterías de litio-azufre y de ion litio. Para comprender las propiedades, explicar procesos y determinar su rol como materiales activos en baterías, se implementaron varias técnicas tanto teóricas como experimentales. A continuación se hará una descripción de los métodos utilizados a lo largo de la tesis: electroquímicos, físico-químicos y computacionales. Si bien las técnicas electroquímicas y físico-químicas podrían estar enmarcadas en una misma sección (experimentales) esta división tiene como objetivo distinguir los métodos electroquímicos como el conjunto de técnicas fundamentales de este trabajo.

2.1. Métodos electroquímicos

Para estudiar los diferentes materiales sintetizados y entender su desempeño electroquímico como materiales para baterías de litio, fue necesario ensamblar celdas electroquímicas. La reactividad de los componentes utilizados en baterías hace necesario que el ensamblado se realice en un ambiente controlado. Para ello se hizo uso de una caja seca con atmósfera de argón, herméticamente cerrada y con cantidades de O_2 y H_2O menores a 10 ppm (Figura 2.1). Cabe destacar que para la preparación de muestras *ex-situ* (electrodos que ya fueron testeados en una batería) también se hizo uso de la caja seca.

En este trabajo todas las celdas utilizadas fueron de tipo *coin cell* 2032. El esquema de esta celda se presenta en la Figura 2.2; este tipo de celda electroquímica contiene dos electrodos. El electrodo de trabajo, en el cual está presente el material activo que se desea estudiar, y un contra-electrodo, el cual funciona como fuente de iones de litio. En todas las celdas armadas el contra-electrodo utilizado fue un disco de litio metálico (99.9% Sigma-Aldrich). Al medio de los electrodos se coloca un separador el cual funciona como aislante eléctrico pero permite el paso de iones Li^+ . Los separadores utilizados fueron de Celgard (membranas de monocapa microporosas poliméricas) o lana de vidrio. Los separadores se

encuentran embebidos en un electrolito, en el cual sucede el transporte de los iones de litio y está compuesto por un solvente y una sal de litio. El tipo de separador y electrolito utilizado para cada sistema electroquímico estudiado será especificado en cada capítulo. El resto de los componentes de la celda (Figura 2.2) como el resorte y los espaciadores de acero, funcionan para dar presión y rellenar la celda, respectivamente. A continuación se detallará la preparación de cada electrodo de trabajo y las técnicas electroquímicas utilizadas para su caracterización.

Para realizar los experimentos electroquímicos y poder testear los materiales anódicos o catódicos sintetizados en este trabajo fue necesario fabricar los electrodos correspondientes. Cabe mencionar que el comportamiento electroquímico también dependerá de la forma de preparación de los mismos. Todos los electrodos poseen tres componentes fundamentales: 1) el material activo, que es el responsable de los procesos electroquímicos; 2) el aglutinante, que tiene el objetivo de mantener unido el electrodo; y 3) un conductor electrónico que garantiza la movilidad electrónica. Estos tres componentes son mezclados en un solvente que disuelve el aglutinante para así obtener una dispersión homogénea, la cual es depositada en un colector de corriente. La fabricación de los electrodos utilizados será detallada en cada capítulo.



Figura 2.1: Fotografías de las cajas secas del Laboratorio de Energías Sustentables. A la izquierda la caja marca M-Braun, modelo MB10 compact; a la derecha, la caja marca Vacuum Technology Inc. Modelo Super 1220/750/900

2.1.1. Técnicas electroquímicas

Las reacciones óxido-reducción o redox son aquellas en las que ocurre una transferencia de electrones entre los átomos o moléculas involucradas. Este intercambio se refleja también en el cambio del estado de oxidación de los reactivos utilizados. Las diferentes técnicas electroquímicas que se describen a continuación permiten estudiar las propiedades de estas reacciones y así dilucidar la capacidad para almacenar y liberar iones

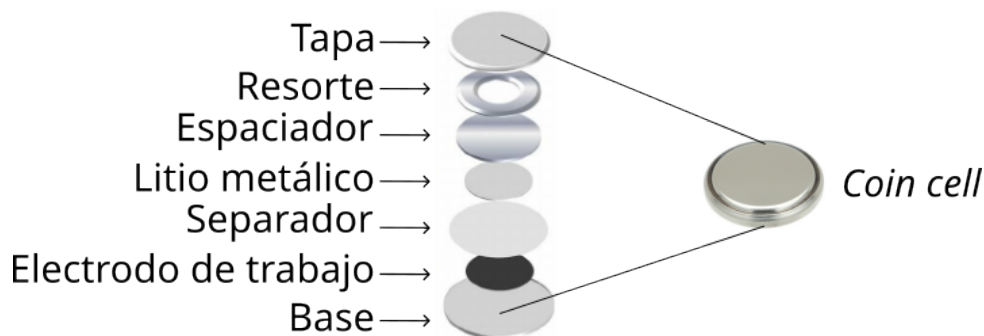


Figura 2.2: Esquema del interior de una celda electroquímica de dos electrodos (*coin cell*). Se señalan cada una de sus partes principales.

de litio de los materiales. Todos los experimentos realizados se hicieron en el Laboratorio de Energías Sustentables (LAES), se utilizaron los equipos Arbin BT2043, Autolab MAC80131, Gambry Instruments Modelo Interface 1000 y BioLogic BCS-810.

2.1.1.1. Ciclado galvanostático y *Rate Capability*

El ciclado galvanostático consiste en realizar sucesivas cargas y descargas de una celda electroquímica a una velocidad constante en una ventana de potencial fija. En estos experimentos se mide la variación del potencial en función del tiempo, en la Figura 2.3 se muestra un esquema de la señal enviada (corriente) y la respuesta obtenida (perfiles de carga/descarga) para un ciclo. A medida que se aplica corriente (+/−) el potencial aumenta o disminuye de acuerdo al signo de la corriente; una vez que se alcanza el potencial en donde sucede alguna reacción electroquímica, este potencial no varía y se mantiene constante (análogo a una transición de fase en una reacción termodinámica). Esta región donde el potencial se mantiene constante es denominada *plateau*. Los distintos *plateaus* observados dan cuenta de cada reacción redox que ocurre en el electrodo. Se espera que los potenciales en los que suceden no varíen con el número de ciclo, ya que esto significaría una variación en la densidad de energía (ver Ecuación 1.3) para distintos momentos en la vida útil de la celda.

También es posible determinar experimentalmente la capacidad específica de acuerdo a:

$$C = \frac{i \cdot t}{m} \quad (2.1)$$

donde i es el módulo de la corriente que circula por la celda, t es el tiempo que demora en realizar una carga o descarga y m la masa del material activo en el electrodo de trabajo. La capacidad específica experimental puede ser comparada la Ecuación 1.2 y de esta manera es posible determinar qué tan cerca del comportamiento ideal funciona el electrodo fabricado.

Además es posible evaluar la ciclabilidad, es decir la capacidad específica en función del número de ciclos. Para las baterías secundarias, como son las estudiadas en este trabajo, se espera que la capacidad varíe lo menos posible a medida que avanza el ciclado. También, que la cantidad de ciclos sea la más alta posible pues esto significaría una vida útil más prolongada. Por otro lado, es posible determinar la eficiencia coulombica (EC) que es el cociente entre las capacidades de descarga y carga de un ciclo completo. Esta cantidad permite evaluar la reversibilidad de los procesos involucrados. Si bien hay otras formas de evaluar la EC, en este trabajo se utilizará siempre la definida anteriormente.

Una variante de esta técnica consiste en cambiar el módulo de la corriente cada cierta cantidad de ciclos y se la conoce como *Rate Capability* o *C-Rate*. Se define a C/n como la corriente necesaria para descargar la capacidad teórica en n horas. Esta cantidad será la utilizada para determinar las variaciones en la corriente al llevar a cabo esta técnica. Al aumentar la corriente algunos procesos electroquímicos quedan impedidos cinéticamente y empiezan a ser controlados por difusión, resultando en una reducción de la capacidad.

La técnica *Rate Capability* toma relevancia ya que la velocidad con la cual se extrae energía, es decir la potencia de la batería, está determinada por la corriente y, por lo tanto, delimita los posibles usos que puede tener. También permite cuantificar la pérdida en la capacidad de acuerdo a las variaciones de corriente y establecer si existe o no efecto memoria, lo que significa una pérdida irreversible de la capacidad.

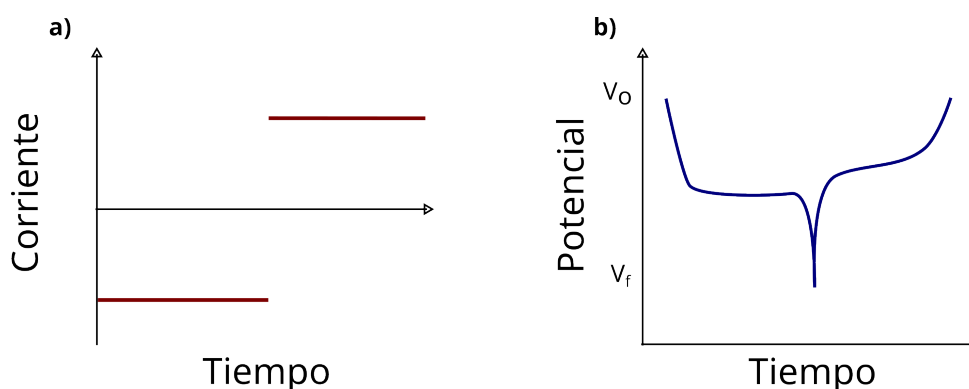


Figura 2.3: Esquema del proceso de medición de un ciclo galvanostático, en a) gráfico de la señal enviada, la cual consiste en pulsos de corriente constante de signo intercalado. En b) se encuentra la respuesta obtenida en el intervalo de potencial fijado.

2.1.1.2. Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica se basa en realizar un barrido lineal de potencial (V) en función del tiempo; la velocidad con la que el potencial cambia en el tiempo se denomina velocidad de barrido (ν) ($V s^{-1}$). Este barrido se realiza en un rango de potencial fijo $[V_0, V_f]$ y la respuesta de dicha señal es una variación en la corriente (i). El análisis de la volta-

metría consiste en graficar la corriente vs. el potencial, en la Figura 2.4a y b se muestra esquemáticamente la señal enviada y el grafico de i vs V , respectivamente. En el esquema se muestra una sola voltametría; sin embargo, al igual que en el ciclado galvanostático, usualmente se realizan sucesivas voltametrías (con la misma y distintas velocidades de barrido).

Como se puede observar en la Figura 2.4 b, en los perfiles de la voltametría se generan picos anódicos y catódicos los cuales dan cuenta de las reacciones redox que suceden en la celda electroquímica. Esta técnica entonces permite determinar las reacciones que ocurren y a qué potenciales suceden. También es posible medir la diferencia de potencial entre los picos anódico y catódico (ΔE) en función de la velocidad de barrido ν , que en el estudio de baterías permite analizar como varían los potenciales de las reacciones de acuerdo al control cinético.

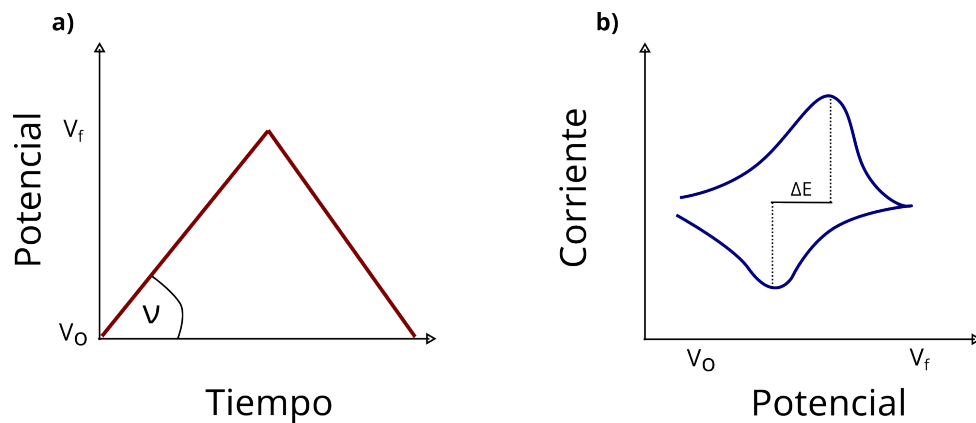


Figura 2.4: Esquema del proceso de medición de una voltametría cíclica. En a) se muestra la señal enviada en función del tiempo; en b) gráfico típico de la respuesta obtenida (corriente) en función del potencial.

2.1.1.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) consiste en la aplicación de un potencial periódico y la obtención de la respuesta en corriente (a cada frecuencia utilizada) en un estado de equilibrio. Las aplicaciones de esta técnica son variadas, en primer lugar, sirven para caracterizar las propiedades eléctricas de la celda, tanto en las interfases de los electrodos como en el electrolito. En segundo lugar, para estudiar la dinámica de cargas para cualquier tipo de material, incluso materiales iónicos, sólidos y líquidos. El método consiste en aplicar una señal senoidal (perturbación al potencial de equilibrio), con una pequeña amplitud V_m y de frecuencia angular ω :

$$V(t) = V_m \text{sen}(\omega t) \quad (2.2)$$

La respuesta de dicha señal también será periódica con frecuencia ω , pero su máximo estará desfasado, en un ángulo φ , con el máximo del potencial:

$$I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (2.3)$$

El cociente entre las Ecuaciones 2.2 y 2.3 se define como la impedancia de transferencia electroquímica ($Z(\omega)$), esta cantidad se puede expresar como un número complejo, cuyo módulo es la resistencia equivalente y su ángulo polar es el desfase entre el voltaje y la corriente. Es decir, la impedancia contiene toda la información de la respuesta a la perturbación.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{-iV_m e^{wt}}{-iI_m e^{wt+\varphi}} = |Z|e^{-i\varphi} = Z_{re} + iZ_{im} \quad (2.4)$$

Una de las formas de presentar los resultados de una medición EIE es mediante el diagrama de Nyquist en el cual se grafica la parte imaginaria en función a la parte real de la impedancia $Z(w)$, para cada frecuencia medida. Esta representación tiene la ventaja de determinar rápidamente la resistencia en reposo de la celda (R_1). En la Figura 2.5 se ilustra en un diagrama de Nyquist un ejemplo típico de una EIE. Cabe mencionar que los resultados de esta técnica se modelan con elementos de un circuito eléctrico, denominado circuito equivalente, en donde cada elemento es seleccionado y asociado a algún proceso electroquímico que ocurre en la celda. En el análisis y modelado de los resultados de las EIE que se hicieron en este trabajo, será explicado cada elemento del circuito equivalente y su respectivo sentido físico en el sistema a estudiar.

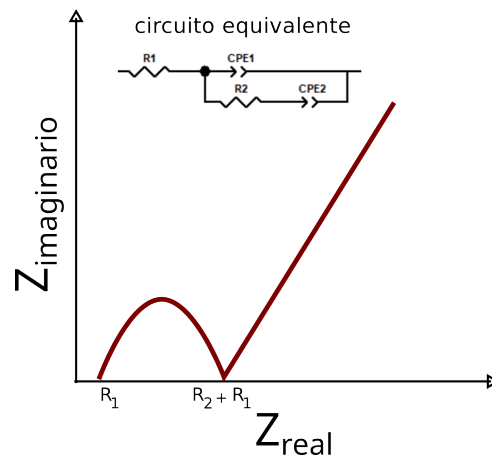


Figura 2.5: Diagrama de Nyquist representativo de la respuesta de una celda electroquímica con su correspondiente circuito equivalente.

2.2. Otras técnicas fisicoquímicas

Para la caracterización de la estructura cristalina, morfológica y electrónica de los materiales sintetizados y/o utilizados fue necesario realizar diversos experimentos. En esta sección se describirán los fundamentos físicos de las diferentes técnicas complementarias desarrolladas en el transcurso de esta tesis de doctorado. También se detallará sobre la preparación de las muestras en aquellos casos donde hubo un tratamiento particular, las condiciones de medición, los equipos utilizados y el análisis de datos en caso que sea relevante.

2.2.1. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica inducida por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es una técnica cuantitativa superficial que se basa en el efecto fotoeléctrico [2.2]. Puede identificar los elementos presentes en un material y por lo tanto permite en una primera instancia estudiar la composición elemental. Esta técnica tiene la capacidad de detectar todos los elementos salvo hidrógeno y helio. Más aún, permite distinguir el estado químico de los elementos, es decir provee información sobre los distintos enlaces que forman los elementos.

Al hacer incidir un haz de rayos X (con una energía particular) sobre una muestra, este interactúa con los electrones de los átomos presentes en ella, transfiriéndole al electrón toda su energía produciendo la emisión de un “fotoelectrón”. La energía del electrón estará dada por la ecuación de Einstein mediante

$$E_B = h\nu - KE \quad (2.5)$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, $h\nu$ es la energía del fotón incidente y KE es la energía cinética del fotoelectrón liberado. La energía de enlace del electrón (o energía de ligadura) varía según el orbital, el tipo átomo y depende de los átomos que estén unidos a él (por este motivo es posible estudiar el estado químico de los elementos). La técnica consiste en hacer incidir de rayos X sobre la muestra de estudio, la cual se encuentra en ultra alto vacío (presión menor a 10^{-7} Pa), y medir la energía cinética y la cantidad de fotoelectrones eyectados. La condición de ultra alto vacío es necesaria ya que los rayos X incidentes, y muy particularmente los fotoelectrones pueden interactuar con las moléculas/átomos presentes en el aire [2.3].

Si se grafica cierta región de energías de ligadura en función del número de cuentas se obtiene el espectro XPS para ese rango de energías. En estos casos se expresa, por ejemplo, al espectro XPS en la región C 1s y quiere decir que se está observando la región

de energías cercanas a los fotoelectrones emitidos del orbital 1s del átomo de carbono. Puede suceder que la región de energía del orbital de un átomo se solape con la energía de otro orbital de otro átomo, en estos caso se hará la aclaración correspondiente en esta tesis. Se denomina *espectro completo* al espectro de todas las energías posibles y es el que permite determinar rápidamente los elementos presentes en la muestra.

Mediante el análisis de los espectros XPS medidos es posible cuantificar el porcentaje elemental que hay en la muestra, es decir la cantidad de cada elemento que hay en ella. También, permite determinar la cantidad de un mismo elemento en distintos estados químicos. Esto se debe a que el área debajo de cada pico es proporcional a la cantidad de elementos en ese estado. Para la cuantificación, es necesario hacer un análisis riguroso del espectro, remover el fondo y ajustar los datos con las funciones correspondientes. Para realizar estos análisis fue empleado el programa de código abierto fityk [2.4], utilizando las funciones voigt para la deconvolución de los espectros. Para el caso del azufre se utilizaron dos funciones voight para representar el doblete S $2_{p_{1/2}}$ - S $2_{p_{3/2}}$, la componente asociada a S $2_{p_{1/2}}$ fue colocada a 1,18 eV del pico S $2_{p_{3/2}}$ y con la mitad de su intensidad [2.5].

Esta técnica solo detecta electrones que hayan podido “escapar” de la muestra hacia el vacío del instrumento. Para realizar este escape, el electrón debe viajar libremente por la muestra. Sin embargo los fotoelectrones emitidos podrían colisionar inelásticamente, recombinarse, excitar la muestra, entre otras interacciones posibles; lo que reduce drásticamente la cantidad de electrones liberados. Esto se traduce a una atenuación exponencial a medida que aumenta la profundidad, y la señal detectada se origina principalmente en los primeros 10 nm, por esto se dice que esta técnica es superficial [2.3]. Este limitante se puede salvar si el equipo cuenta con un haz de iones para realizar un decapado. El decapado consiste en bombardear la muestra, en el caso del equipo utilizado, con iones de Ar^+ e ir removiendo las capas superficiales de la muestra hasta llegar a la profundidad deseada, y allí volver a medir el espectro XPS. De esta forma es posible estudiar variaciones en la composición y química elemental en regiones espaciales distintas. Esta estrategia será ampliamente utilizada en el Capítulo 4.

Todas las mediciones XPS realizadas en esta tesis (Capítulos 3, 4 y 5) se hicieron en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba (FAMAF-UNC), el cual cuenta con un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo ScientificTM K-Alpha^{TM+}.

2.2.1.1. Preparación de muestras

La técnica XPS fue ampliamente utilizada en el transcurso de esta tesis para medir distintos tipos de muestras. En el caso de polvos no reactivos como las nanofibras de carbono

sintetizadas (Capítulo 3), biocarbones (Capítulo 5) e incluso electrodos sin ciclar Capítulo (3), las muestras son colocadas en un portamuestras del equipo y luego introducidas al mismo.

En el caso de las mediciones XPS *ex-situ* de los electrodos ciclados que serán estudiados en el Capítulo 4 se debe realizar un procedimiento más cuidadoso. Como los electrodos de azufre están ciclados, el azufre se encuentra litiado y, por lo tanto, podría reaccionar en contacto con el aire. Por este motivo se utilizó el siguiente protocolo: se desarmaron las celdas en la caja seca; los cátodos y separadores fueron colocados en un recipiente y secados en vacío dinámico hasta que el solvente del electrolito se evaporó completamente; luego se colocaron en el módulo de transferencia (accesorio del modelo Thermo Fisher Scientific K-Alpha^{TM+}). De esta forma se garantizó que los cátodos no estuvieran en contacto con el aire de la atmósfera en ningún momento.

2.2.2. Determinación de la profundidad del decapado

Como se mencionó anteriormente, es posible remover parte de la superficie de la muestra con el objetivo de medir el espectro XPS en su interior. Aquí se hará un análisis para determinar en qué región de los electrodos se llevó a cabo las mediciones XPS luego de realizar los decapados.

En una muestra pura, la profundidad removida z [m] al aplicar una densidad de corriente j [A/m²] durante un tiempo t [s] puede ser estimada de acuerdo a:

$$z = \frac{M}{1000n\rho N_A e} S \cdot j \cdot t \quad (2.6)$$

donde M es el peso molecular de la muestra, ρ es la densidad atómica de la muestra, N_A el número de Avogadro, e es la carga electrónica, n es el número de átomos en la molécula de la muestra y S es el rendimiento del decapado. S depende de la muestra, del ion utilizado y de su energía. En el caso de una muestra con distintos compuestos en diferentes concentraciones (C_i), la profundidad del decapado puede ser aproximada como:

$$z = \sum C_i \cdot z_i \quad (2.7)$$

donde z_i es la profundidad removida calculada para cada componente i de acuerdo a la Ecuación 2.6 [2.6].

En este trabajo, se consideró que los electrodos estaban compuestos solo por azufre y carbono. Las fracciones molares C_i estimadas de acuerdo a la preparación de los cátodos fueron 73 % C y 27 % S. Para evaluar cada z_i se siguió el procedimiento publicado por Seah et al. [2.7]. La energía del ion de Ar⁺ se fijó en 1000 eV y la densidad de corriente fue estimada en 5,5 A m⁻². Este último valor fue calculado usando la referencia dada por

el equipo para una muestra de Ta_2O_5 [2.8].

De acuerdo a estos resultados y consideraciones, el z_i/t para el carbono es de 11 nm min^{-1} y para el azufre de 311 nm min^{-1} . Haciendo uso de la Ecuación 2.7 las muestras tienen un z/t de 93 nm min^{-1} . Como se bombardeó la muestra con el haz de iones de argón durante 10 minutos para cada decapado, la profundidad aproximada es de $1 \mu\text{m}$ para cada medición.

2.2.3. Espectroscopía de absorción de Rayos X

La Espectroscopía de absorción de Rayos X cerca de la estructura de borde K (XANES por sus siglas en inglés) es una técnica analítica utilizada para dilucidar la estructura electrónica local de un átomo, es implementada para observar los distintos estados de oxidación de algún elemento. En el estudio de baterías se utiliza para seguir los mecanismos electroquímicos que ocurren en la celda.

Al igual que en el XPS, en la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) el fenómeno principal es la absorción de un fotón. En este proceso, el electrón interactúa con el haz de rayos X incidente y absorbe parte de su energía. El electrón puede ser promovido de un orbital interno a un orbital desocupado (excitación) o a un estado continuo (ionización). Al variar la energía del haz monocromático de los fotones incidentes, se puede generar un espectro y analizarlo para determinar la densidad de estados desocupados sondaada. La probabilidad de una excitación aumenta considerablemente cuando la energía del fotón alcanza la energía de enlace de un electrón interno, lo que en XAS se denomina *de borde*. El estado final puede describirse como un hueco en el nivel cercano al núcleo y un fotoelectrón excitado, este estado tiene un tiempo de vida muy corto. El hueco en el orbital es ocupado ya sea por un proceso Auger, o capturando otro electrón de otra capa seguido de la emisión de un fotón característico. XANES es una técnica que forma parte de las espectroscopías de absorción de rayos x, en que la estructura electrónica local se caracteriza investigando la sección eficaz de absorción dentro de los $50 \text{ eV} - 100 \text{ eV}$ de la energía de borde. [2.9]

La diferencia entre XANES y los experimentos tradicionales de fotoemisión es que en la fotoemisión se estudia el propio fotoelectrón inicial, mientras que en XANES se puede estudiar el fotón fluorescente, el electrón Auger o un fotoelectrón inelásticamente dispersado. Los espectros de absorción suelen medirse en **modo fluorescencia** en el que se monitorizan los fotones emitidos; o **modo total de electrones** (TEY, por sus siglas en inglés) en donde se monitoriza la corriente de neutralización a través de una conexión a tierra; o **modo transmisión** en el cual se miden los rayos X transmitidos a través de la muestra. En el caso que se realicen mediciones TEY, como se mide una corriente, es necesario que la muestra sea conductora. A diferencia del XPS, XANES provee información del *bulk* de la muestra y no meramente superficial. Las mediciones

XANES requieren una fuente intensa y regulable de rayos X blandos, por este motivo se realizan en sincrotrones. Además, los rayos X pueden ser absorbidos por el aire con lo cual la radiación del sincrotrón debe viajar desde el anillo por una línea en vacío hasta la estación final donde se monta la muestra, que también debe estar en vacío. [2.9]

Esta técnica fue implementada para medir el espectro S de borde K para cátodos de azufre modificados con/sin sepiolita en distintos estados de litiación/delitiación y en los separadores utilizados en esas celdas, Capítulo 4. Las muestras se prepararon de la misma manera que se desarrolló en la Sección 2.2.1.1. Como los cátodos de azufre son conductores se midieron en modo TEY; mientras que los separadores, en modo fluorescencia. Los experimentos realizados en este trabajo de tesis se hicieron a través de la propuesta SXS-20170785: “*K-Edge X-Ray absorption spectroscopy for the study of lithium polysulfides in Li-S modified separators*” en el Laboratorio Nacional de Luz Sinctrotron (LNLS) ubicado en Campinas, Brasil, Figura 2.6. Se utilizó un cristal de InSb(111) de una resolución relativa de 6×10^{-4} como monocromador. La superficie de muestreo es de $1,2 \times 0,6 \text{ mm}^2$, en condiciones de temperatura ambiente y presión de 10^{-6} mbar. La energía fue calibrada de acuerdo al borde L3 de Mo en 2520 eV. Se hicieron diez escaneos rápidos para cada medida y no se observaron cambios apreciables en los espectros obtenidos. El espectro XANES final fue obtenido sumando todas las mediciones, sustrayendo el fondo y normalizando hasta la intensidad post-borde.

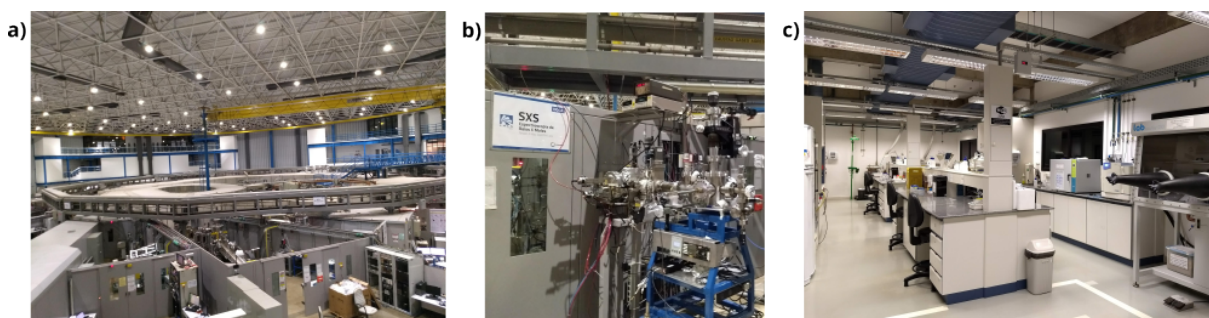


Figura 2.6: Fotografías del Laboratorio Nacional de Luz Sinctrotron (LNLS) ubicado en Campinas, Brasil. En a) imagen del sincrotrón, b) la línea XAS y c) el laboratorio de química en el cual se prepararon las muestras.

2.2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares, permitiendo observar modos de baja frecuencia de un sistema. Brinda información química y estructural de una gran cantidad de materiales ya sean orgánicos o inorgánicos y hace posible la identificación de los mismos. Posee la ventaja de ser una técnica no destructiva, se realiza directamente

sobre el material y no es necesaria ninguna preparación especial para su realización.

La técnica consiste en irradiar la muestra de estudio con luz monocromática de longitud de onda λ_0 dentro del espectro visible y examinar la luz dispersada por dicha muestra. Si la luz dispersada tiene la misma energía (i.e. la misma longitud de onda λ_0) la interacción es elástica, fenómeno conocido como dispersión Rayleigh. En cambio, si la frecuencia es distinta, la interacción es inelástica y existe una transferencia de energía entre el fotón incidente y la molécula de estudio. Esto se debe a que el fotón lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, rápidamente pasa a uno de los niveles permitidos emitiendo otro fotón, que tendrá una energía (y longitud de onda) característica de la estructura poliatómica del material y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman [2.10, 2.11].

El corrimiento Raman ($\Delta\omega$) es la diferencia entre las inversas de las longitudes de onda de la luz incidente (λ_0) y dispersada (λ_1), como se muestra en la Ecuación 2.8. Esta cantidad es directamente proporcional a la diferencia de energía inicial y final de la muestra [2.12].

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (2.8)$$

Esta técnica fue utilizada en los Capítulos 3 y 5 para la caracterización de carbones. En los materiales grafiticos la diferencia de energía causada por la excitación de la luz genera dos picos principales en el espectro Raman. La banda **G** (1580 cm^{-1}) es un modo de vibración en el plano primario y da cuenta de la estructura gráfica del carbón. Mientras que la banda **D** (1350 cm^{-1}) proviene de una vibración de segundo orden en el plano [2.12] y está asociada a defectos y desórdenes en la muestra. La relación entre las intensidades I_D/I_G es un parámetro usual para determinar el grado de desorden del carbón estudiado. Los espectros Raman fueron medidos empleando el equipo Horiba Jobin-Yvon-LabRam HR en la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC (FCQ-UNC). El láser utilizado fue de HeNe ($\lambda_0=633 \text{ nm}$) en una potencia del 25 %.

2.2.5. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se basa en el análisis de las ondas dispersadas por una estructura cristalina, y provee información sobre las propiedades electrónicas y elásticas del material, parámetros de la red del cristal, y también permite la cuantificación de fases y componentes. A diferencia de las técnicas XANES y XPS (donde ocurre una transferencia de energía), este fenómeno se origina en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la muestra y en la interferencia constructiva de las ondas dispersadas.

Los rayos X son ondas de radiación electromagnética con una longitud de onda que varía entre los 10^{-3} y 10^{-1} nm, los cuales al interactuar con un arreglo regular de átomos producen un patrón de interferencia. Esta dispersión está dada principalmente por los electrones. Al hacer incidir un haz sobre un electrón se producen ondas esféricas secundarias que son emitidas en todas las direcciones (dispersión elástica). La dirección del haz incidente queda determinada por el ángulo que forma el mismo con la superficie de la muestra, las ondas dispersadas interfieren constructivamente en solo algunas direcciones de incidencia de acuerdo a la ley de Bragg [2.13]:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.9)$$

donde d es la separación entre los planos de difracción, θ el ángulo de incidencia, λ la longitud de onda de la haz y n un número natural. Los rayos X dispersados son detectados, y al graficar su intensidad en función de 2θ se obtiene el patrón de difracción.

Si bien esta técnica permite la identificación de fases y estructuras cristalinas, también permite estudiar sustancias amorfas. Los sólidos amorfos están caracterizados por una ausencia de periodicidad en el arreglo atómico y solo presentan orden en un corto alcance (periodicidad en arreglos o estructuras de orden superior). Su patrón DRX resulta en una curva de dispersión con uno o dos picos máximos con un ancho que puede llegar hasta los $2\theta = 10^\circ$. En este trabajo en los Capítulos 3 y 5 se utilizará esta técnica para estudiar la posible cristalinidad de carbones sintetizados que presentan un pico característico en $2\theta = 24^\circ$. Los patrones DRX fueron medidos en un difractor Pan-Analytical con radiación Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) perteneciente a la FCQ-UNC.

2.2.6. Microscopía electrónica

La resolución máxima alcanzable en un microscopio óptico es directamente proporcional a la longitud de onda de los fotones, al utilizar electrones acelerados como fuente de iluminación los microscopios electrónicos poseen un mayor poder de resolución y pueden revelar la estructura de objetos mucho más pequeños. Esta técnica permite estudiar y caracterizar la morfología superficial de los materiales.

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra; las interacciones entre los electrones y la materia generan distintas señales que aportan información sobre la naturaleza de la misma (Figura 2.7). Esta interacción puede generar calor, emisiones de electrones secundarios de baja energía, emisión de luz o rayos X; estas señales pueden aportar información de las propiedades del material como su topografía y composición. Existen dos tipos de señales principales. La primera proviene de los electrones secundarios que son generados por la

interacción inelástica entre el haz de electrones incidente y Los electrones secundarios provienen de las capas menos ligadas, son de baja energía (menor a 50 meV) y se originan en los primeros nanómetros de la superficie. La adquisición y amplificación de esta señal será la que produce la imagen de la muestra, obteniendo de esta manera una imagen SEM. [2.14] Por otro lado, los electrones incidentes pueden excitar un electrón de las capas internas, el hueco generado será ocupado por otro electrón de un orbital exterior. Este decaimiento genera otra señal al producir un fotón característico cuya energía es igual a la diferencia de energía entre orbitales, la cual provee una huella elemental. De esta manera, al analizar los rayos X emitidos es posible determinar la composición elemental de una muestra (EDS, por sus siglas en inglés). [2.15] Al igual que en la técnicas XPS y XANES, tanto el haz incidente como las señales adquiridas pueden interactuar con el aire con lo cual es necesario realizar estas mediciones en vacío.

En este trabajo se utilizó estas técnicas para estudiar la morfología y composición de los biocarbones sintetizados en el Capítulo 5. Los experimentos se llevaron a cabo en un microscopio Carl Zeiss modelo Sigma perteneciente al LAMARX, FAMAFA-UNC. El mapeo elemental se realizó en un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía acoplado al FE-SEM.

Otra posibilidad consiste en detectar los electrones que se transmiten a través de la muestra, técnica conocida como microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). En este caso la muestra debe ser en parte transparente a electrones y en parte poder deflectarlos; de esta manera cuando emergen luego de atravesar la muestra llevan información de la estructura de la misma. Al magnificar el haz transmitido los espacios vacíos son las que construyen la imagen TEM. La resolución de esta técnica es muy superior comparada con SEM y permite incluso distinguir átomos (en algunos casos). La desventaja principal es la delgadez requerida para las muestras, que típicamente debe rondar los 100 nm. Por este motivo, para estudiar los polvos (sepiolita y NFC), como se explica en el Capítulo 3, se realizó una suspensión en etanol y luego se colocó una gota en el portamuestras del equipo. El equipo utilizado fue el microscopio electrónico de transmisión FEI TALOS del laboratorio de Y-TEC ubicado en La Plata.

2.2.7. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra al ser sometida a un aumento de temperatura. Provee información tanto de procesos físicos (transiciones de fase, absorción o desorción) como químicos (quimisorción, descomposición térmica, reacciones redox). Puede ser utilizada para evaluar estabilidad térmica, reacciones de combustión y catálisis de pirólisis. Se puede llevar a cabo en atmósfera oxidante o reductora y usualmente la muestra se consume en la medición

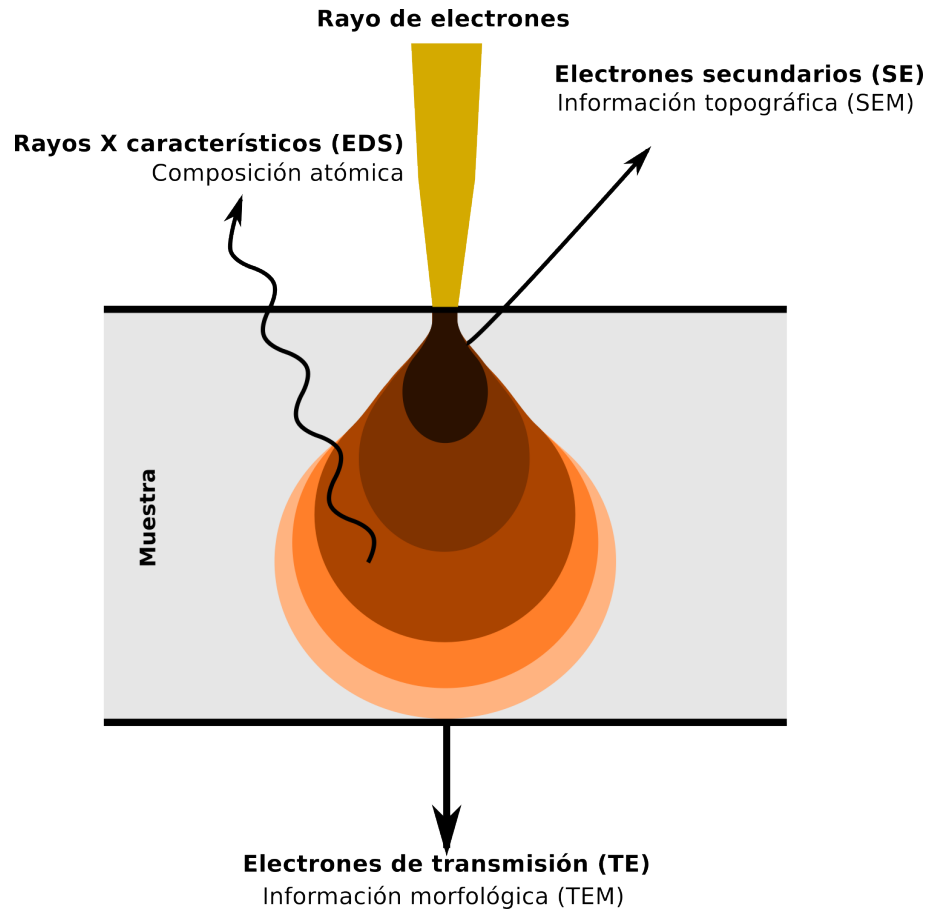


Figura 2.7: Esquema del proceso de mediciones en microscopía electrónica. Un haz de electrones se hace incidir sobre la muestra a estudiar, de las interacciones posibles se emiten electrones secundarios y su adquisición forma la imagen SEM, rayos X característicos (EDS); la adquisición de los electrones transmitidos generan la imagen TEM.

y no puede ser recuperada.

En este trabajo esta técnica fue utilizada con dos objetivos. El primero, llevado a cabo en el Capítulo 3, para determinar la cantidad de azufre en los compósitos de S/C. El segundo, para complementar la caracterización físico química de los carbones sintetizados de los Capítulos 3 y 5. Los experimentos se llevaron a cabo en aire con una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta llegar a los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ u $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los experimentos se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico (TGA, Q500, TA Instrument Corporation) perteneciente a la FCQ-UNC.

2.2.8. Sortometría

La adsorción de gases en una herramienta muy útil para la caracterización de sólidos porosos y polvos, permite caracterizar la textura, evaluar el área superficial y provee información sobre el volumen, tamaño y distribución de los poros que presenta un material. Se define adsorción (gas/sólido) a la adhesión de átomos o moléculas (gas) en la super-

ficie interna o externa de un material (sólido). La fisorción es un fenómeno general y ocurre siempre que un gas (adsortivo) se coloca en contacto con la superficie de un sólido (adsorbente) y está gobernada por fuerzas de tipo Van der Waals.

En términos generales, el método consiste en colocar una muestra, previamente desgasada y pesada, en el equipo de sortimetría y se van introduciendo cantidades sucesivas de un gas (N_2 , CO_2 o Ar). Todo el sistema se encuentra a una temperatura fija y constante. En la Figura 2.8 se muestra un esquema del proceso de medición. Cada vez que se introduce una cantidad de gas, se espera un cierto tiempo hasta que se establezca el equilibrio y se mide la presión final, en esta instancia las moléculas del gas se adhieren a la superficie del material. La diferencia de presión entre el momento en que entra el gas y el momento en que llega al equilibrio es directamente proporcional al volumen adsorbido por la muestra. El experimento finaliza cuando la presión de equilibrio es igual a la presión de saturación (p_0) del gas a esa temperatura. Para hacer una curva de histéresis, se continúa el experimento haciendo vacío, esperando a que la presión se equilibre y se vuelve a medir. De esta manera las cantidades medidas son el volumen adsorbido (V) en función de la presión relativa (p/p_0). El gráfico de V vs. p/p_0 se denomina isoterma de adsorción (Figura 2.9) y la forma de la curva de histéresis provee información cualitativa inmediata sobre el tipo de porosidad que presenta el material de estudio. [2.16]

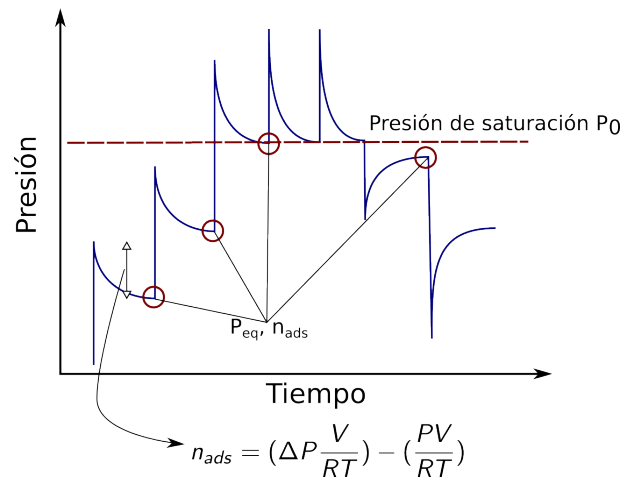


Figura 2.8: Esquema del proceso de mediciones en sortimetría. En círculos rojos está marcado el tiempo en que la presión llegó a equilibrio, cada punto será un dato de la curva de histéresis.

Para poder determinar cuantitativamente el área superficial del material Bruanauer, Emmet y Teller desarrollaron un modelo (BET) [2.17] que permite interpretar los resultados de las isotermas. Si bien existen otros modelos, para materiales micro y mesoporosos es el más utilizado. La ecuación BET toma la forma de

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.10)$$

en donde p es la presión del gas, p_0 es la presión de vapor de saturación, C es un parámetro a determinar, V es la cantidad adsorbida en unidades de volumen y V_m es la capacidad de monocapa en condiciones normales a determinar. Los criterios de validación de esta ecuación están dados por Rouquerol et al. [2.16] 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 (usualmente la región comprendida entre (a) y (b) de la Figura 2.9). El área superficial específica del material de acuerdo al análisis BET es:

$$S = \frac{V_m \cdot N_a \cdot A_m}{V_{mol}} \quad (2.11)$$

en donde N_a es el número de Avogadro, A_m es el área que ocupa una molécula del adsorbato y V_{mol} su volumen molar.

Las isothermas de adsorción que se muestran en el Capítulo 5 se realizaron con gas N_2 a 77 K utilizando un sortómetro NOVA 1000e (Quantachrome, Boynton Beach, FL, USA) del LAMARX, FAMAF-UNC. Para estas condiciones los parámetros de la Ecuación 2.11 toma los valores de $A_m = 0,162 \text{ nm}^2$ y $V_{mol} = 13,54 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [2.16].

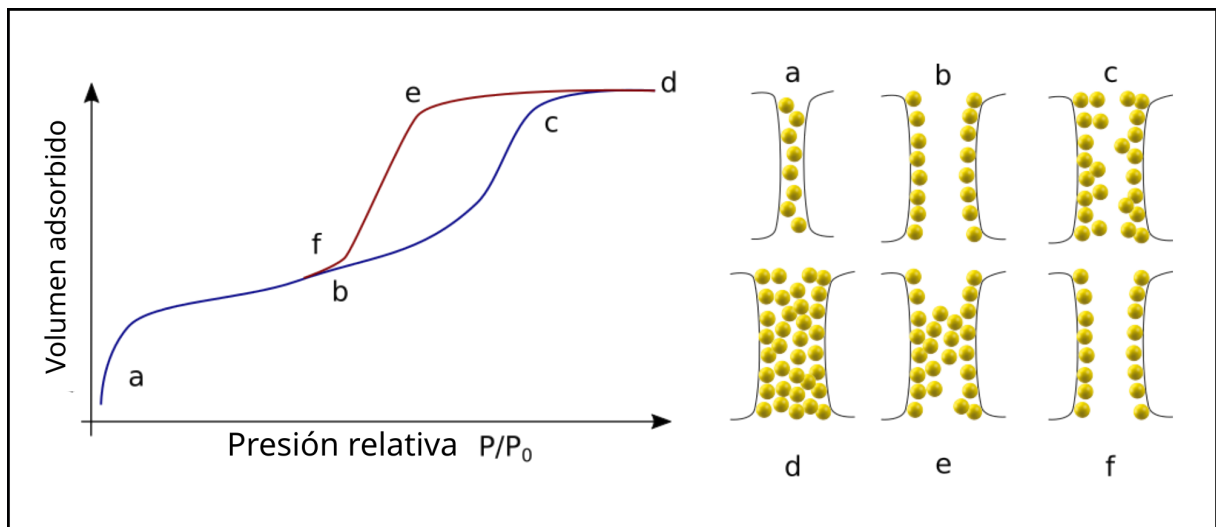


Figura 2.9: A la izquierda un ejemplo de una isoterma de adsorción, en cada punto correspondiente se muestra a la derecha un esquema del proceso de adsorción y posterior ocupación de todo el volumen del poro. Para realizar el ajuste BET se suele tomar la región comprendida entre (a) y (b)

2.3. Métodos computacionales

Las técnicas computacionales han tomado cada vez más relevancia en la ciencia de materiales, ya que no solo permiten realizar una descripción más acabada de los procesos/fenómenos sino también pueden ser utilizada como una guía para la elaboración de

nuevos materiales. La teoría del funcional de densidad electrónica (DFT por sus siglas en inglés) es un modelo mecanocuántico computacional utilizado para investigar las estructuras electrónicas (su estado fundamental) de sistemas de muchas partículas. Permite la predicción del comportamiento de materiales y el estudio de sus propiedades a través de un procedimiento variacional de la ecuación de Schrödinger. Pertenece a la familia de métodos de primeros principios (*ab initio*) pues puede realizar predicciones sin ninguna entrada experimental.

El desarrollo de la mecánica cuántica en el siglo XX [2.18] respondió una gran cantidad de preguntas sobre la naturaleza atómica, pero su aplicación directa a sistemas más complejos como moléculas o materiales de estado sólido es prácticamente imposible. Para comprender la magnitud del problema, ni siquiera en la mecánica clásica existe solución general a un sistema de tres partículas, la descripción de una molécula de CO_2 necesita tres núcleos y veintidós electrones. El éxito y aplicabilidad del DFT yace en una idea muy ingeniosa dada por Kohn, Hohenberg y Sham, la cual consiste en repensar a los electrones como una densidad electrónica [2.19]. Esta densidad es la variable fundamental a resolver y permite la reformulación de un problema de muchos cuerpos a un problema equivalente de un solo cuerpo. A través de la contribución de la comunidad científica y el aumento en la capacidad de cómputo, DFT se convirtió en una herramienta indispensable para la ciencia de materiales, la química y otros campos. La adición relativamente sencilla del grado de libertad del espín han permitido la descripción de sistemas magnéticos, y además, se pueden tratar los efectos relativistas e incluso estudiar superconductividad.

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. En esta trabajo se utilizó el código libre SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [2.20], un método original de implementación de software para efectuar cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular *ab initio* para moléculas y sólidos.

Los cálculos DFT fueron realizados con el código SIESTA dentro del gradiente de aproximación generalizado en la versión Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [2.21]. Se utilizaron pseudopotenciales de Troullier–Martins que conservan la norma para representar los núcleos atómicos y los electrones interiores [2.22]. Se eligió un desplazamiento de energía de 50 meV como compromiso entre precisión y eficiencia computacional. Se tomó un corte de energía en 200 Ry, y un conjunto de bases de orbitales de polarización doble-z. La zona

de Brillouin fue muestreada con una grilla irreducible de puntos k de $3 \times 3 \times 3$ para el *bulk* de la muestra y $1 \times 1 \times 3$ para el poro unidimensional. La optimización de la geometría de todas las geometrías se ejecutó utilizando el método de gradiente conjugado hasta que la fuerza sobre cada átomo fue inferior a $0,03 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$. Los cálculos incluyeron un algoritmo de dopaje simulado para compensar la carga de fondo y hacer que los sistemas sean neutros, evitando la fluctuación de carga debida a los átomos en la superficie.

En este trabajo los cálculos DFT se utilizaron para describir la interacción entre una arcilla natural (sepiolita) y una molécula de Li_2S_6 , y su desarrollo se hará en el Capítulo 4. La representación de la sepiolita se construyó a partir de la base de datos *Crystallography Open Database* [2.23,2.24] de acuerdo a esta la sepiolita presenta un grupo espacial Pncn con parámetros de red $a= 13,27$, $b= 27,07$, $c= 5,27$. Este modelo se utilizó como archivo de entrada para las relajaciones de la geometría. Después de la optimización, la superficie se generó mediante el alargamiento del eje x (perpendicular al poro de la sepiolita), los átomos de oxígeno de la superficie fueron saturados por H generando grupos Si-OH. Las moléculas de agua se eliminaron debido a los tratamientos térmicos de los experimentos. La estructura de la sepiolita (posición atómica y parámetros de la red) se optimizó mediante el algoritmo de gradiente conjugado. Por otro lado, el Li_2S_6 cíclico se optimizó utilizando una geometría de entrada basada en trabajos anteriores realizados en el grupo [2.25].

Bibliografía

- [2.1] D. Alburquenque, P. Márquez, L. Troncoso, A. Pereira, F. Celis, M. Sánchez-Arenillas, J.F. Marco, J.L. Gautier, and J. Escrig. $\text{Li}_{m,5}\text{M}_{n,5}\text{O}_4 - \delta$ (m = co or fe) spinels with a high oxidation state obtained by ultrasound-assisted thermal decomposition of nitrates. characterization and physicochemical properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 284:121175, 2020.
- [2.2] P. D. Innes. On the velocity of the cathode particles emitted by various metals under the influence of röntgen rays, and its bearing on the theory of atomic disintegration. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 79(532):442–462, 1907.
- [2.3] John F Watts and John Wolstenholme. Electron spectroscopy: some basic concepts, 2005.
- [2.4] Marcin Wojdyr. *Fityk*: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, 43(5 Part 1):1126–1128, Oct 2010.
- [2.5] X. Feng, M. Song, W. C. Stolte, D. Gardenghi, D. Zhang, X. Sun, J. Zhu, E. J. Cairns, and J. Guo. Understanding the degradation mechanism of rechargeable lithium/sulfur cells: a comprehensive study of the sulfur–graphene oxide cathode after discharge–charge cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:16931–16940, 2014.
- [2.6] D. Briggs and M. P. Seah. Practical surface analysis: By auger and x-ray photoelectron spectroscopy. 1983.
- [2.7] M. P. Seah, C. A. Clifford, F. M. Green, and I. S. Gilmore. An accurate semi-empirical equation for sputtering yields i: for argon ions. *Surface and Interface Analysis*, 37(5):444–458, 2005.
- [2.8] M.P. Seah and T.S. Nunnery. Sputtering yields of compounds using argon ions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(25), 2010. cited By 77.
- [2.9] Diek C Koningsberger and Roelof Prins. X-ray absorption: principles, applications, techniques of exafs, sexafs and xanes. 1987.

- [2.10] *Raman Spectroscopy: From Graphite to sp² Nanocarbons*, chapter 4, pages 73–101. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [2.11] *The G-band and Time-Independent Perturbations*, chapter 7, pages 159–177. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [2.12] *The sp² Nanocarbons: Prototypes for Nanoscience and Nanotechnology*, chapter 1, pages 1–15. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [2.13] William Henry Bragg and William Lawrence Bragg. The reflection of x-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 88(605):428–438, 1913.
- [2.14] Debbie Stokes. *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. John Wiley & Sons, 2008.
- [2.15] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [2.16] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander Neimark, James Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, 01 2015.
- [2.17] 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.
- [2.18] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049–1070, Dec 1926.
- [2.19] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [2.20] 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.
- [2.21] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.

- [2.22] N Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization. *Physical Review B*, 43(11):8861, 1991.
- [2.23] Davide Levy, Gabriele Ricciardi, and Jenny G Vitillo. Crystal structure refinement of a sepiolite/indigo maya blue pigment using molecular modelling and... *Eur. J. Mineral*, 629:640, 2006.
- [2.24] www.crystallography.net/cod/cif/9/01/59/9015988.cif. Accedido: Julio 2022.
- [2.25] Martin E Zoloff Michoff, Flavia E Lobo Maza, Guillermina L Luque, and Ezequiel PM Leiva. Surface reactivity of lithium (poly) sulfides in a polarizable environment from first principles. *Topics in Catalysis*, pages 1–13, 2022.

Capítulo 3

Modificación de cátodos de azufre

Las baterías de litio-azufre (Li-S) han adquirido en los últimos años una gran atención debido a que el azufre, al ser utilizado como cátodo en baterías de litio, puede presentar una capacidad teórica de 1672 mAh g^{-1} y una densidad energética de 2552 Wh kg^{-1} (considerando $2,1 \text{ V}$ el potencial de trabajo de la batería de Li-S) [3.1]. Además, el azufre es un material abundante en la naturaleza, amigable con el medio ambiente y barato. Estas características lo convierten en un material muy atractivo para ser aplicado en las baterías de nueva generación, especialmente para vehículos eléctricos. A pesar de los abundantes esfuerzos de la comunidad científica mundial en desarrollar un cátodo de azufre, no se ha podido realizar una transferencia a la industria a gran escala. Esto se debe a las diversas problemáticas que presenta este material [3.1, 3.2].

En el presente capítulo se desarrollarán los fundamentos básicos de las baterías de litio-azufre: los procesos electroquímicos que ocurren en la misma, su modo de operación, así como también los problemas intrínsecos del sistema y las diversas estrategias que se han utilizado hasta el momento para mitigar/solucionar estos problemas. También, se detallará la síntesis de nanofibras de carbono (NFC), su caracterización fisicoquímica y su implementación en celdas de Li-S. Los cátodos modificados con las NFC obtuvieron una capacidad específica de 1010 mA h g^{-1} luego de 250 ciclos a una densidad de corriente de $0,2 \text{ C}$, y un desempeño electroquímico superior comparado con el mismo sistema sin NFC [3.3].

3.1. Las baterías de litio-azufre

Las baterías de Li-S operan de acuerdo a las reacciones electroquímicas que ocurren en el ánodo de litio metálico y en el cátodo basado en azufre. En la naturaleza, la forma más común del azufre es la del octaazufre cíclico S_8 (anillo cerrado conformado por ocho átomos de azufre), el cual es el componente fundamental de los cátodos en estas baterías.

Durante la descarga de la batería (litiación del cátodo) se espera que el azufre se reduzca de acuerdo a la siguiente reacción:



de esta forma, cada átomo de azufre puede aceptar dos electrones y así poseer, de acuerdo a la Ecuación 1.2, una capacidad específica teórica de 1672 mA h g^{-1} . Por otro lado, en el ánodo de litio metálico el litio se oxida como:



lo que le da una capacidad específica de 3860 mAh g^{-1} . La combinación de ambos electrodos en el caso de funcionar de acuerdo a estas reacciones en su totalidad, permitirían alcanzar una densidad energética teórica de 2552 W h kg^{-1} , aproximadamente 7 veces la de las baterías de litio convencionales y comercializadas en la actualidad (sistema LiCoO_2 y grafito) [3.4].

El proceso de reducción del azufre al sulfuro de litio no es tal como se muestra en la Ecuación 3.1, sino que sucede en una serie de reacciones en cascada produciendo que el anillo original de S_8 se reduzca en primer lugar a polisulfuros (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$) para luego convertirse en Li_2S_2 y, finalmente, en Li_2S . Este proceso será detallado más adelante. La formación de polisulfuros supone una de las problemáticas más importantes que presentan estas baterías y sus consecuencias tienen varias aristas. En primer lugar, estas especies reaccionan irreversiblemente con los electrolitos basados en carbonatos orgánicos imposibilitando su utilización en estos sistemas, por este motivo se deben utilizar electrolitos basados en éteres. Estos últimos electrolitos tienen una temperatura de ebullición baja, lo cual genera un riesgo para la seguridad. Además, comparado con los electrolitos basados en carbonatos orgánicos, son más caros, presentan menor conductividad iónica y menor potencial de oxidación [3.5, 3.6]. Por otro lado, los polisulfuros son solubles en este tipo de electrolitos (basados en éteres) ocasionando el llamado efecto *shuttle*, que consiste en la difusión y migración de este tipo de especies hacia el ánodo de litio. Este efecto genera una pérdida irreversible en la capacidad de la batería debido a una merma en el material activo en el cátodo y una rápida auto-descarga. Sumado a esto, una vez que los polisulfuros se depositan en la superficie del litio metálico allí se reducen químicamente a Li_2S generando una superficie aislante en el ánodo (pasivación anódica).

Otro inconveniente se debe a que la reducción del azufre elemental a Li_2S conduce a una expansión volumétrica del 80%. Además, tanto el azufre como los productos finales son aislantes, con lo cual es necesaria una matriz conductora (generalmente carbones) que garantice tanto la conductividad eléctrica como así también acomode el aumento

de volumen. [3.7] Es posible además adaptar adecuadamente esta matriz para retener las especies solubles y mitigar el efecto *shuttle*. En la literatura hay extensos trabajos donde utilizan diversos carbones estructurados con gran porosidad que han mejorado significativamente el desempeño electroquímico del sistema. Sin embargo, se debe tener en cuenta que si bien la utilización de estos carbones aumenta la capacidad específica y la retención de capacidad del azufre, reduce la densidad de energía de la celda completa [3.1].

3.1.1. Voltaje característico de una celda Li-S

En la Figura 3.1 se muestra el perfil característico de carga y descarga de una celda de litio-azufre. De acuerdo a los cambios de estado que sufren las especies de azufre, el proceso de descarga se puede dividir en cuatro regiones.

En la primera región hay una reducción de fase sólida a líquida donde el azufre elemental (S_8) pasa a Li_2S_8 , que se traduce en el primer *plateau* entre 2,4 V y 2,3 V. En esta etapa, las especies Li_2S_8 se disuelven en el electrolito. En la segunda región la reducción continúa y se comienzan a formar polisulfuros de cadena corta (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 6$), este proceso sucede en fase líquida. La tercera región, destacada por el largo *plateau* entre 1,9 V y 2,1 V, los polisulfuros disueltos se reducen a las especies insolubles Li_2S_2 y Li_2S ; es decir, es una reducción de fase líquida a sólida. Finalmente, en la cuarta región el Li_2S_2 finaliza su reducción a Li_2S . Este último proceso es cinéticamente lento y sufre de gran polarización debido a la naturaleza no conductora de ambas especies. De las cuatro regiones mencionadas, el efecto *shuttle* ocurre en su mayoría en las regiones I y II; mientras que la región III es la que mayormente contribuye a la capacidad total de la celda Li-S.

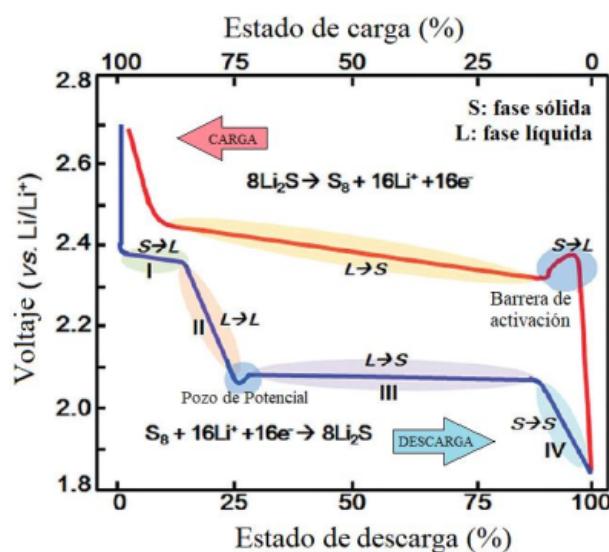
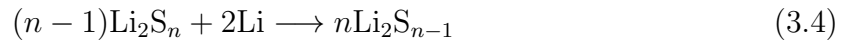
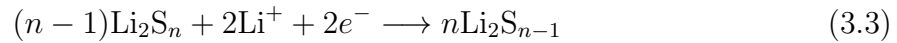


Figura 3.1: Perfil típico de descarga (litiación) y carga (delitiación) de una celda de Li-S, con los respectivos procesos electroquímicos que ocurren a diferentes potenciales.

3.1.2. Efecto *shuttle*

La disolución y migración de polisulfuros causa el denominado efecto *shuttle* entre el cátodo de azufre y el ánodo de litio, resultando en una baja eficiencia coulombica y una disminución de la capacidad a medida que avanza el ciclado. En el ánodo de litio, los polisulfuros pueden disolverse tanto electroquímicamente como químicamente de acuerdo a lo descrito por las Ecuaciones 3.3 y 3.4, respectivamente. Estas reacciones parasitarias causan problemas tales como el consumo de especies de azufre, corroen el ánodo de litio, y polarizan la superficie del ánodo una vez que las especies insolubles (Li_2S y Li_2S_2) son formadas y depositadas en la misma [3.8].



Muchas estrategias se han ideado para mitigar el efecto *shuttle*, pero cabe aclarar que ninguna ha sido capaz de evitarlo completamente, consecuencia directa de la termodinámica del proceso en cuestión. Estas estrategias consisten en: 1) la utilización de aditivos en el cátodo para anclar polisulfuros (materiales con grupos funcionales polares, óxidos, compuestos metales, entre otros) [3.9]. 2) El uso de materiales catalíticos que aceleren la velocidad de la reacción entre polisulfuros de cadena larga a cadena corta [3.9,3.10]. 3) La implementación de electrolitos sólidos o poliméricos [3.11]. 4) El agregado de una capa protectora al separador o al cátodo que funcione como un “filtro” de polisulfuros [3.11–3.15]. Es importante tener en cuenta que el agregado de cualquier material a la celda disminuye su capacidad específica total; también, que la conducción iónica de los electrolitos sólidos o poliméricos es mucho menor a la de los electrolitos líquidos (lo que restringe la velocidad de carga y descarga de la batería) [3.11].

En este capítulo se hizo foco en el uso de la estrategia 4. De acuerdo a la literatura, muchos tipos de materiales han sido utilizados para la modificación del separador (óxidos, carbones funcionalizados, polímeros, etc) [3.11]. Los carbones son prometedores para este propósito debido a la abundancia de este material en la corteza terrestre, la facilidad para ser obtenido, además de ser ligero y conductor. Estas propiedades son importantes para evitar un aumento significativo en el peso de la batería así como también aumentar la conductividad eléctrica. Sumado a esto, se puede modificar la superficie con diversos grupos funcionales que puedan anclar polisulfuros. Debido a estas propiedades, se sintetizaron nanofibras de carbono, que fueron utilizadas para recubrir tanto el cátodo como el separador y comparar el desempeño electroquímico de los distintos sistemas.

3.2. Síntesis y caracterización de nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono fueron sintetizadas utilizando el método dado por Sandi et al. [3.16] En el cual se utiliza sepiolita como molde inorgánico. La sepiolita es una arcilla natural, está formada principalmente por silicatos de magnesio hidratados y su composición química es $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$. Posee una forma particular dada por una estructura de fibras con túneles de alrededor de 1,5 nm de radio (Figura 3.2) , como se puede observar en la Figura 3.3a. Estos túneles son los sitios que se impregnarán para dar forma a las nanofibras. Para ello se mezcló durante 2 h la sepiolita con una solución de sacarosa 1 M en agua Milli-Q. Luego, se le agregó ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich) de concentración 0,1 M y mezclado durante 1 h. El preparado resultante fue secado a 80 °C por 72 h. En este proceso, el ácido sulfúrico deshidrata a la sacarosa dejando solamente carbón en los poros de la sepiolita. El producto sólido fue molido en mortero de ágata y calentado a 700 °C por 5 h en atmósfera de argón. Todo el procedimiento fue repetido una vez más para maximizar la cantidad de carbón depositado en la estructura porosa de la sepiolita.

Para remover la sepiolita se siguió el siguiente procedimiento. Primero, se mezcló la muestra con HCl 1 M por 48 h a 60 °C ; se filtró y se lavó con agua Milli-Q. En segunda instancia, la muestra resultante se mezcló en solución de NaOH 1 M por 48 h; se filtró y se lavó con agua Milli-Q hasta obtener un pH neutro. Finalmente, el producto fue calentado a 900 °C por 7 h en atmósfera de argón para grafitizar el carbón resultante y así obtener las NFC.

Para estudiar la estructura de las NFC sintetizadas se realizaron diversas caracterizaciones. La espectroscopía Raman es muy sensible a las variaciones estructurales de una matriz carbonosa. Tres señales son observadas en el espectro Raman de las NFC, a 1350, 1582 y a 2895 cm^{-1} ; las cuales coinciden, respectivamente, con las bandas D, G y D + G de un carbón sp^2 [3.17], Figura 3.4a. El cociente entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) es un indicador para evaluar el grado de orden de un material carbonoso . Para las NFC este cociente es de 1,0 lo que implica un alto grado de defectos en el carbón sintetizado [3.18].

Para estudiar la composición química superficial y el tipo de enlaces de carbono, los cuales pueden estar involucrados en procesos de adsorción, se midió el espectro XPS en el rango de C1s el cual se muestra en la Figura 3.4b. El espectro fue deconvolucionado en cuatro contribuciones. El primer pico en 284,1 eV está asociado a las señales de sp^2 y sp^3 de enlaces de C–C y C=C. Las otras tres contribuciones en 285,7; 287,5 y 289,9 corresponden a grupos tipo C–OH, C=O y COOH, respectivamente [3.19]. Es importante destacar la

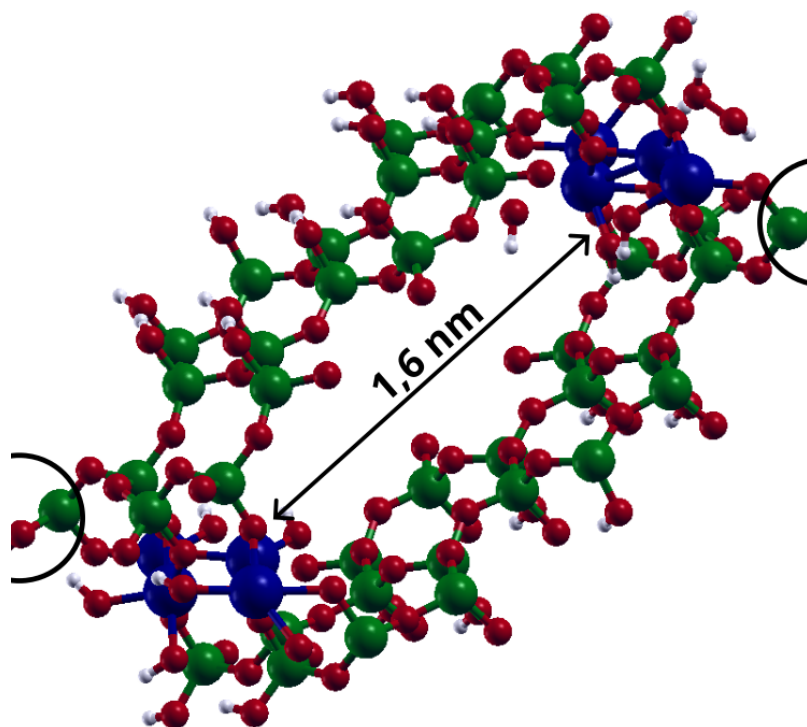


Figura 3.2: Representación esquemática de una celda unidad de la sepiolita. Los colores corresponden a, verde: silicio; azul: magnesio; rojo: oxígeno y blanco: hidrógeno.

presencia de estas especies, ya que los grupos oxigenados anclados a superficies gráficas han sido muy efectivos en atrapar polisulfuros que difunden hacia el electrolito [3.20,3.21]. Esto se debe a que el oxígeno, presente en estos grupos, es uno de los elementos más electronegativos, e impediría el paso de especies negativamente cargadas (S_n^{2-}), mientras que sí permitiría el paso de iones Li^+ . De esta forma, las NFC al utilizarse como una capa entre el cátodo y el ánodo impediría la difusión de los polisulfuros al electrodo de litio por interacción electrostática, resultando así en una reducción del efecto *shuttle*.

Como se explicó anteriormente, las NFC fueron preparadas utilizando sepiolita como *template*, para que de esta manera el carbón tomara la forma porosa de esta arcilla. Para investigar la morfología los productos, se tomaron imágenes HAADF-STEM para la sepiolita y las NFC. La Figura 3.3 muestra que la sepiolita consiste en una red de fibras

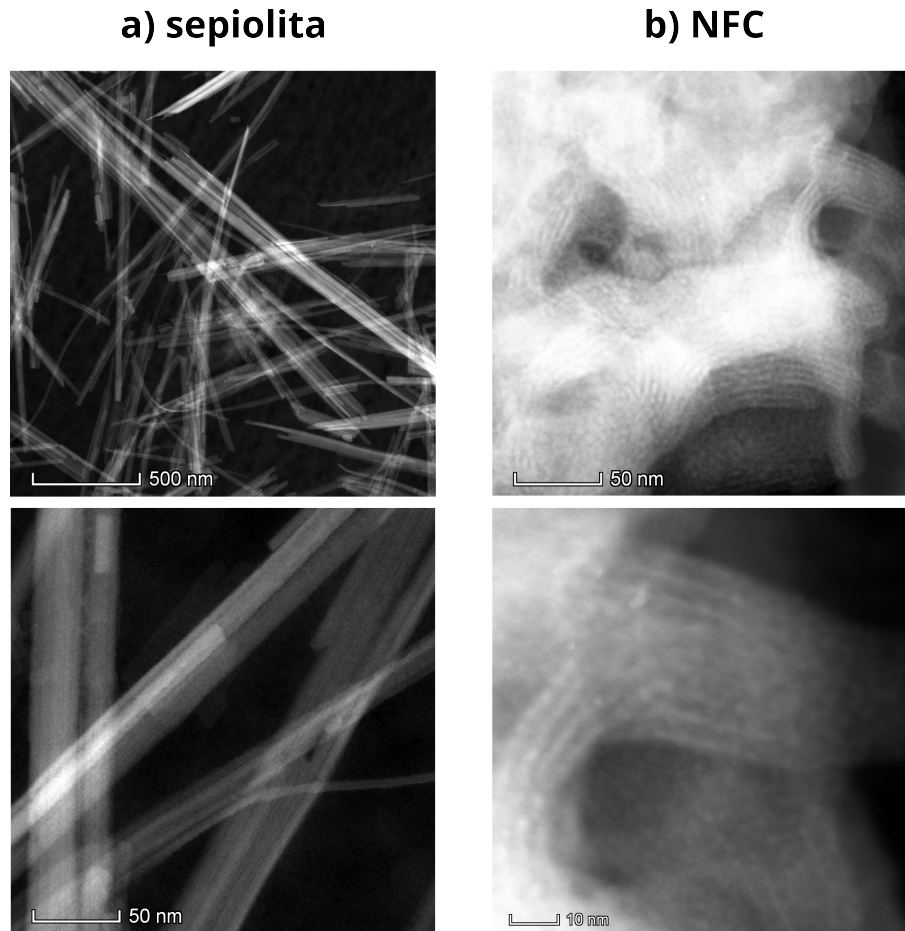


Figura 3.3: Imágenes HAADF-STEM en baja (arriba) y alta (abajo) magnificación de a) sepiolita y b) NFC.

entrelazadas con una longitud promedio de 1 a 3 μm y un ancho de 10 a 50 nm. Más aún, es posible distinguir (Figura 3.3b) el espaciado interplanar de estas fibras, estos sitios serán en los cuales se llenarán durante la impregnación de sacarosa. Las NFC resultantes se exhiben en la Figura 3.3b donde presentan una estructura fibrosa de 1 nm de ancho. La distribución desordenada de las fibras de carbono puede ser consecuencia de la nucleación aleatoria y crecimiento luego de la remoción de la arcilla.

Luego de ser sintetizadas, las NFC fueron utilizadas para modificar tanto la superficie del cátodo de azufre (NFC-CM) como el separador (NFC-SM), la descripción de cómo se modificaron se detalla más adelante. Una vez realizado el recubrimiento, se midió XPS en la región del azufre tanto en el cátodo de azufre sin modificar como en el modificado con las NFC, las cuales se presentan en la Figura 3.5 a y b. En ambos espectros se puede observar la contribución de dos especies de azufre en cada muestra, la primera en 164,0 eV (de acuerdo al pico $2p_{3/2}$) la cual se asocia a azufre elemental (representada en amarillo); y la segunda en 167,5 eV corresponde a $\text{COSO}_2^-/\text{SO}_4^{2-}$ (representada en negro) [3.22,3.23]. De acuerdo al cociente entre las alturas de los picos, se puede deducir las cantidades porcentuales de cada especie. El cátodo modificado con NFC presenta un 15 %

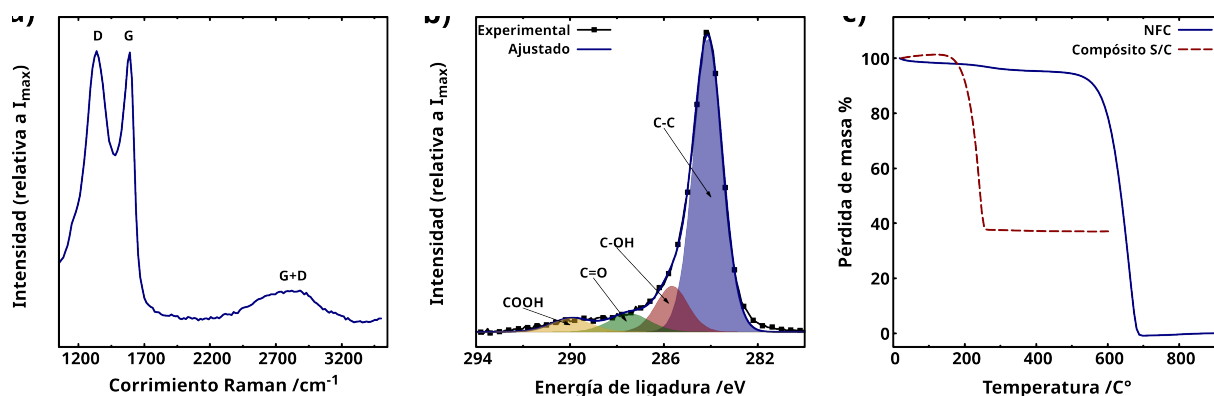


Figura 3.4: a) Espectro Raman de las NFC; b) espectro XPS de las NFC en el rango del C 1s; c) Análisis termogravimétrico (TGA) en aire de las NFC y el compósito S/C.

de $\text{COSO}_2^-/\text{SO}_4^{2-}$, mientras que el cátodo sin modificar tan solo el 5%. Esto significa que el azufre en el cátodo interactúa con las NFC y promueve la formación de estas especies. Para corroborar que esta interacción ocurre entre las NFC y el azufre del cátodo, se midió el espectro en las NFC y se observó solo los picos correspondientes al azufre elemental como se puede ver en la Figura 3.5c. Es decir, las especies $\text{COSO}_2^-/\text{SO}_4^{2-}$ se forman una vez modificado el cátodo, y no provienen de las NFC. La formación de estas especies en la superficie del cátodo resulta de gran relevancia ya que las mismas interactúan con polisulfuros y pueden retenerlos en el cátodo [3.24,3.25].

La presencia de azufre en la muestra de NFC observada en el espectro XPS, podría corresponder a trazas remanentes del tratamiento con H_2SO_4 y/o contaminación de las mismas con azufre elemental. Pero solo se observa azufre elemental (única señal en 164,0 eV), es decir que las especies $\text{COSO}_2^-/\text{SO}_4^{2-}$ observadas en la superficie del cátodo modificado con NFC, son producto de la interacción de estas con el azufre del cátodo y no provienen de las NFC. Así mismo, se realizó una medida TGA de las NFC para corroborar la pureza de la muestra. En la misma, que se muestra en la figura Figura 3.4c, no se observa otra pérdida de masa salvo la que ocurre a 650 °C que corresponde a la combustión del carbón. El 100 % de la masa de la muestra se pierde a esta temperatura, de tal manera que el azufre presente en las NFC se encuentra como trazas.

3.3. Caracterización electroquímica

En esta sección se desarrollarán los resultados y análisis de los experimentos electroquímicos realizados en celdas de litio-azufre. Todos los cátodos fueron fabricados de igual manera como se describe a continuación, se utilizaron las NFC sintetizadas para recubrir el separador de celgard (NFC-SM) o el cátodo de Li-S (NFC-CM). También se midió una celda sin ningún tipo de modificación (celda sin modificar) como celda control.

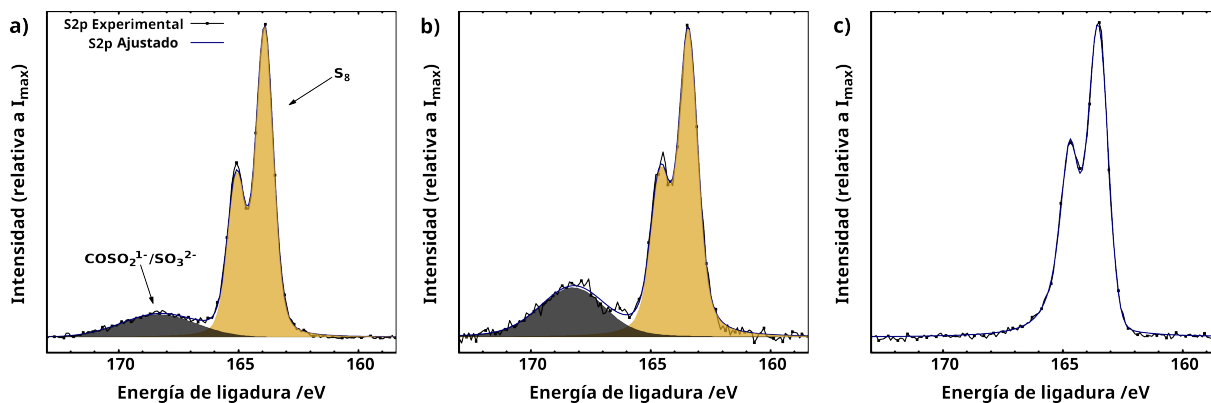


Figura 3.5: Espectros XPS en la región del azufre y su deconvolución de a) cátodo sin modificar; b) NFC-CM; y c) NFC

El electrolito utilizado fue 1 M $\text{LiC}_2\text{NO}_4\text{F}_6\text{S}_2$ (LiTSFI) como sal y 0,5 M LiNO_3 como aditivo en *1,3-dioxolane (DOL):1,2-dimethoxyethane (DME)* 1:1 en volumen. La relación electrolito/azufre fue fijada en $40 \mu\text{l mg}^{-1}$.

Todas las mediciones electroquímicas fueron desarrolladas en una ventana de potencial de 1,8 a 2,6 V (vs. Li/Li^+), y los valores de capacidad están informados de acuerdo a la cantidad relativa de azufre presente en cada cátodo. Las corrientes están informadas de acuerdo a $1\text{C} = 1672 \text{ mA g}^{-1}$.

3.3.1. Fabricación de cátodos y separadores

Para fabricar los electrodos, se mezcló en mortero de ágata 75 % azufre elemental (Sigma-Aldrich) y 25 % de carbón activado comercial (Tetrahedro); (S/C). Luego se agregó al compuesto de S/C Carbón Súper P (Timical) (CSP) y polyvinylidene fluoride (Sigma-Aldrich) (PVDF) en una relación en peso de 80:10:10 respectivamente, utilizando N-methyl-2-pyrrolidinone (Sigma-Aldrich) (NMP) como solvente. Los materiales fueron mezclados en un *ball mill* con una velocidad de 600 rpm durante 20 minutos. La muestra obtenida fue esparcida por método de *Dr. Blade* sobre el colector de corriente (papel de aluminio), finalmente fue secada a 80°C durante 8 h.

Estos cátodos también fueron utilizados para ser recubiertos por nanofibras de carbono. Para ello se preparó una mezcla de 90 % de NFC con 10 % de PVDF en NMP, mezclada en *ball mill* a 400 rpm por 20 minutos. Este compuesto fue luego depositado y distribuido arriba del cátodo de azufre fabricado anteriormente. El cátodo modificado con NFC fue secado durante 1 h a 80°C . Los cátodos modificados contenían aproximadamente $0,2 \text{ mg cm}^{-2}$ de NFC. Los cátodos (modificado y sin modificar) fueron cortados en discos circulares de 12 mm con un contenido final de azufre de $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$.

El mismo procedimiento para recubrir los cátodos con NFC fue utilizado para recubrir el separador de Celgard. Manteniendo las mismas cantidades y contenido final de NFC

en el separador que en el cátodo.

3.3.2. Desempeño y comportamiento cíclico

En primer lugar se realizó un ciclado galvanostático de los distintos sistemas, la Figura 3.6a, b y c muestra los perfiles de carga y descarga de la celda sin modificar, NFC-SM y NFC-CM, respectivamente. Es posible distinguir la formación de dos *plateaus* en 2,35 V y 2,10 V en todos los perfiles de descarga. Como se comentó en la Sección 3.1.1, el primero de ellos corresponde a la reducción de azufre a cadenas largas de polisulfuros y a la disolución de los mismos en el electrolito. El segundo *plateau* se debe a la reducción de polisulfuros de cadena larga a de cadena corta y finalmente a especies insolubles (Li_2S y Li_2S_2). Estos valores de potencial no difieren de los potenciales teóricos de una reducción completa de azufre [3.26], indicando que los tres sistemas no presentan polarización de potencial [3.27]. En la carga se puede observar un solo *plateau* en 2,3 V. No hay diferencias cualitativas entre el primer perfil y el perfil 200, salvo una disminución en la capacidad específica. Para las celdas NFC-SM y NFC-CM también se observa para el primer ciclo un tercer *plateau* en 1,85 V, posiblemente debido descomposición irreversible de LiNO_3 [3.28]. En la Figura 3.6a se observa una baja capacidad específica para la celda sin modificar y un decaimiento de la misma en el ciclo 200, sugiriendo una pérdida de material activo durante el ciclado. Si bien la capacidad específica también se reduce en los sistemas NFC-SM y NFC-CM, ambos cátodos poseen una capacidad específica en el ciclo 200 superior a la capacidad inicial de la celda sin modificar.

Como se muestra en los gráficos de ciclabilidad de todos los sistemas (Figura 3.7a-c), los dos sistemas modificados con NFC tienen un aumento significativo de la capacidad específica en el ciclado con respecto a la celda control. La celda sin modificar presenta una capacidad específica inicial de 720 mA h g^{-1} la cual es solo un 43 % de la capacidad teórica del azufre, lo que indica que menos de la mitad del azufre presente en el cátodo puede litiarse. Además, la capacidad continúa decayendo hasta 366 mA h g^{-1} luego de 250 ciclos, posiblemente debido a la pérdida irreversible de la capacidad por efecto *shuttle* y a la pasivación del cátodo. Por otro lado, el sistema con el separador modificado con NFC obtuvo una capacidad inicial de 1404 mA h g^{-1} , es decir 83 % de la capacidad teórica del azufre, y 195 % de la capacidad de la celda sin modificar. La capacidad para la celda NFC-SM decae durante el ciclado y al ciclo 250 tiene una capacidad de 610 mA h g^{-1} , lo que significa una retención de la capacidad del 60 % y una pérdida de la capacidad de 0,02 % por ciclo. Teniendo en cuenta la capacidad inicial y la pérdida de capacidad durante el ciclado, estos resultados indicarían que las nanofibras de carbono mejoran el desempeño de la celda en dos aspectos. El primero, que al retener polisulfuros debido a la presencia de grupos funcionales que podrían atraparlos. El segundo, por un incremento

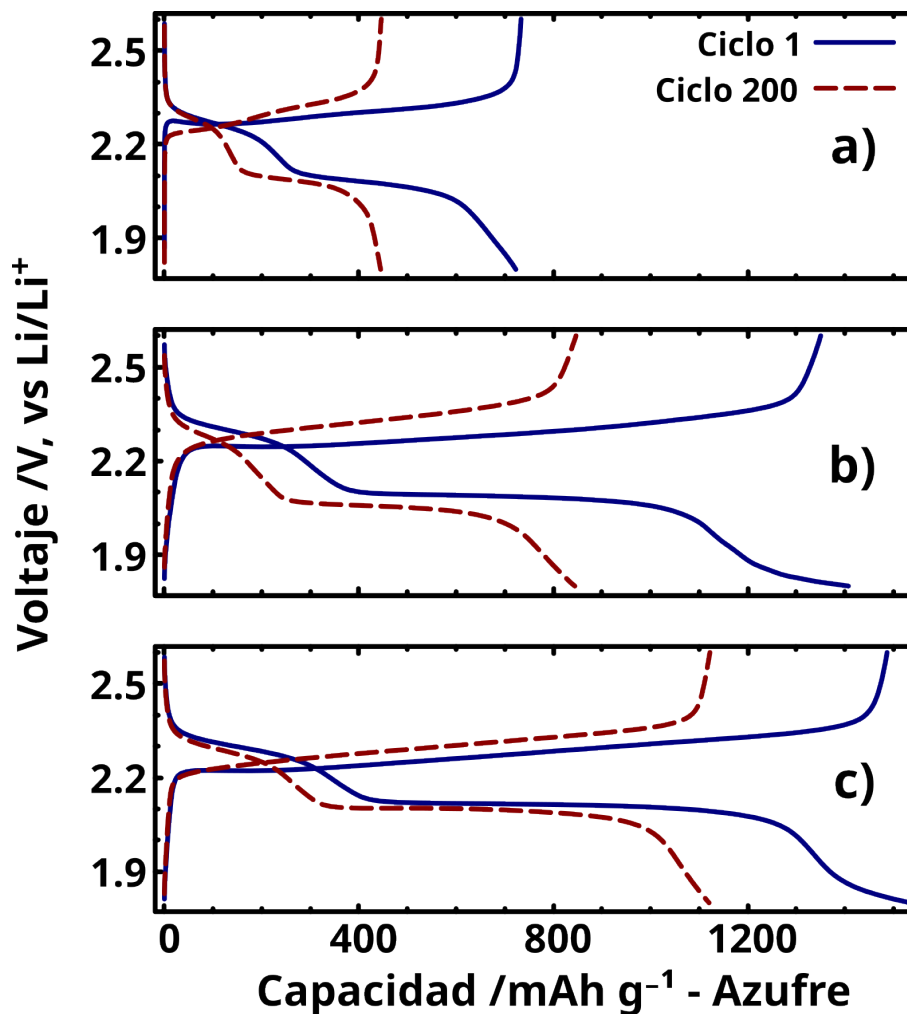


Figura 3.6: Curvas de carga/descarga de las celdas de Li-S a 0,2 C de a) celda sin modificar; b) NFC-SM; y c) NFC-CM.

en la conductividad eléctrica ya que las NFC pueden ayudar a la movilidad electrónica debido a la creación de caminos que pueden posibilitar la formación de especies sulfuro. Para el cátodo directamente recubierto con NFC, la ciclabilidad (Figura 3.7c) fue significativamente superior a los otros sistemas; la capacidad inicial fue de 1533 mA h g^{-1} y se reduce a 1010 mA h g^{-1} al ciclo 250. Esto significa una pérdida de la capacidad por ciclo de 0.01% la cual es dos veces menor que la del sistema NFC-SM. La mejora en la ciclabilidad y estabilidad exhibida por este sistema (CNF-CM) es consecuencia inmediata de recubrir el cátodo directamente, el cual prevendría más eficientemente la migración de polisulfuros. Como se explicó en la Sección 3.2, los resultados XPS indicaron un aumento significativo de los grupos funcionales COSO_2^- y SO_4^{2-} en la superficie del cátodo recubierto con NFC. Los resultados de la ciclabilidad evidenciarían que estos grupos funcionales pueden interactuar más efectivamente con los polisulfuros, como ya fue propuesto anteriormente por Feng et al. y Liang et al. [3.23, 3.29]

La eficiencia coulombica (EC) de los tres sistemas también fue analizada, la celda sin

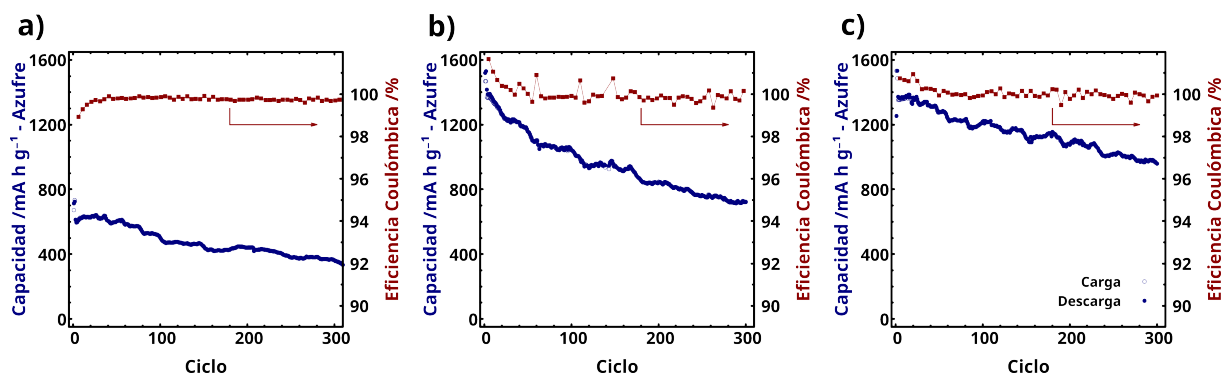


Figura 3.7: Estabilidad cíclica de a) celda sin modificar; b) NFC-SM; y c) NFC-CM.

modificar comenzó con una EC de 98,5 % y luego se estabiliza a 99,8 % para el resto del ciclado. La NFC-SM mostró una eficiencia inicial de 102 % la cual rápidamente decrece a 99,7 % en el ciclo 30. En este caso, la EC mostró algunas variaciones no superiores al 2 % durante el ciclado. Para el caso del NFC-CM la EC se estabilizó en 99,9 % luego del ciclo 50. Las EC mayores que 100 % son consecuencia de dos fenómenos: el efecto *shuttle* (los polisulfuros son formados durante la descarga pero no son capaces de oxidarse durante la carga por el proceso de difusión/migración) y también por una irreversible descomposición de LiNO_3 [3.28]. Este último proceso y sus consecuencias serán estudiadas y explicadas en profundidad en el capítulo siguiente. Por otro lado, las eficiencias menores que 100 % son en su mayoría debido a una pérdida de material activo por pasivación del cátodo [3.1]. Teniendo en cuenta esto, los resultados sugieren que la celda sin modificar en los primeros ciclos muestra un desempeño muy bajo, el cual predomina por encima del efecto *shuttle*, lo cual es consistente con las capacidades que exhibe este sistema. En cambio, los sistemas NFC-CM/SM evidencian efecto *shuttle* y/o descomposición de LiNO_3 al comienzo del ciclado. Para estos casos, las EC mayores que 100 % y la presencia del *plateau* en 1,85 V sugieren que el proceso predominante sería la descomposición de LiNO_3 en vez de efecto *shuttle*.

Los resultados de los experimentos de voltametría cíclica que se presentan en la Figura 3.8a muestran un solo pico anódico en 2,5 V y dos picos catódicos en 1,95 y 2,25 V; estos valores dependen de cada sistema. Estos resultados son consistentes con los presentados en las curvas de carga/descarga, y no se observan otros procesos electroquímicos que no sean los ya descritos. Sin embargo, los potenciales de los picos se encuentran algo desplazados comparados con los potenciales de las curvas de carga/descarga. También puede observarse que los potenciales cambian de acuerdo a la velocidad de barrido v aplicado en la voltametría. La diferencia de potencial (ΔE) entre el pico catódico y el pico anódico menor para las diferentes v_s se muestran en la Figura 3.8b. La celda sin modificar exhibe los mayores valores para ΔE , 0,59 V en 1 mV s^{-1} y valores mayores que 1 V para 10 mV

s^{-1} . Los sistemas modificados con NFC no solo tienen valores más pequeños para ΔE , sino también una pendiente menor para ΔE vs. v . El incremento en la diferencia de potencial a medida que aumenta la velocidad de barrido se explica de acuerdo a que un aumento en v supone una corriente más alta y, por lo tanto, una conversión de azufre en sulfuro de litio acelerada (y viceversa) [3.30]. La reducción de ΔE en la presencia de NFC (ya sea en el cátodo o separador) se debe a un aumento en la conductividad iónica y eléctrica. Este incremento puede ser generado por rutas que se introducen en la presencia de las NFC, permitiendo así la movilidad de los iones litio en el cátodo. Lo mismo ocurriría en términos electrónicos.

Estas propiedades en la conductividad de los sistemas también fueron sugeridas por los resultados de los experimentos de *Rate Capability* los cuales se presentan en la Figura 3.8c. Los tres sistemas fueron previamente estabilizados a una densidad de corriente de 0,1 C durante 25 ciclos. Las *C-rates* de descarga variaron de 0,1 C a 1 C. La celda sin modificar mostró una capacidad inicial de 679 mA h g^{-1} en 0,1 C y 339 mA h g^{-1} para 1 C, lo que significa una pérdida en la capacidad de 51 %. Este es un indicador del pobre desempeño electroquímico de este cátodo. Sin embargo, cuando se modifica el separador con NFC, el desempeño mejora significativamente logrando capacidades de 780 mA h g^{-1} a 1 C para este sistema. Más aún, el cátodo modificado con NFC puede brindar una capacidad reversible de 946 mA h g^{-1} a 1 C, la cual es 3 veces mayor que la del cátodo sin modificar a la misma velocidad. Como se puede observar en la Figura 3.8c, hay un decaimiento en la capacidad cuando se aumenta la densidad de corriente para todos los sistemas. Esto se debe a que a medida que la corriente aumenta, la reducción completa de azufre a sulfuro de litio queda impedida cinéticamente. A pesar de esto, cuando la densidad de corriente se baja nuevamente a 0,1 C, se recupera 90 % de la capacidad para la celda sin modificar y el separador modificado con NFC. El cátodo modificado con NFC se destaca, ya que recupera el 100 % de la capacidad. La retención superior en la capacidad observada incluso a densidades de corriente altas para los sistemas modificados con NFC sugiere que las mismas no impiden el transporte de iones litio y electrones, haciendo posible el suministro de Li^+ incluso a densidades más altas de corriente.

3.3.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica es un técnica muy utilizada para comprender mejor los procesos electroquímicos que ocurren en las baterías de Li-S durante el ciclado [3.31–3.33]. La capa adicional que es generada cuando el separador o el cátodo son recubiertos con las NFC provoca cambios significativos en el comportamiento general de la celda. Por esta razón se utilizó la EIE para testear los cambios en el circuito equivalente que representa el sistema, el cual se muestra en la Figura 3.9. Los espectros EIE fueron

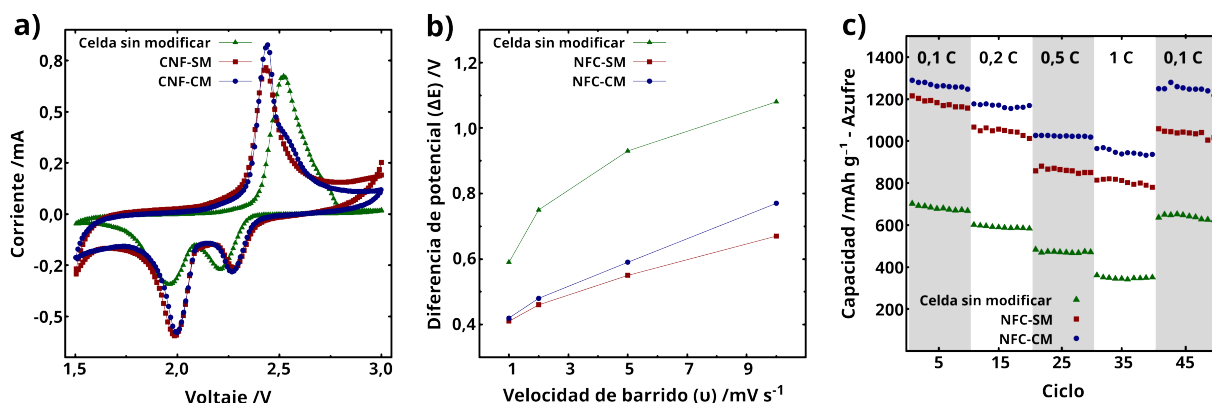


Figura 3.8: a) Voltametría cíclica con velocidad de barrido $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$; b) diferencia de potencial (ΔE) entre el pico catódico y el menor pico anódico (que corresponde a la formación de Li_2S) en función de la velocidad de barrido de las voltametrías cíclicas; y c) *Rate capability* de las celdas de Li-S

obtenidos antes de que comience el ciclado, y cuando las celdas estuvieron completamente cargadas y descargadas, en los ciclos 1, 5 y 10. Las medidas se realizaron en todos estos puntos debido a que ya se ha reportado diferencias entre los estados completamente litiado y delitiado, como también durante el progreso del ciclado [3.27]. Los gráficos de Nyquist en el ciclo 5 para los tres sistemas estudiados se muestran en la Figura 3.10. Tres regiones pueden distinguirse de acuerdo al rango de frecuencias. La primera región, la cual corresponde a altas frecuencias (100 kHz – 50 kHz), se observa un comportamiento exclusivamente resistivo. Este comportamiento se relaciona con la resistencia del electrolito, el colector de corriente y la cubierta de la *coin cell*, [3.34,3.35] y puede ser modelado por una resistencia pura (R_1). La segunda región, en frecuencias medias (50 kHz – 50 Hz) aparece un semicírculo, el cual es observado en todas las mediciones de EIE. Esta respuesta es causada por el proceso de transferencia de carga en el ánodo de litio, y puede ser modelada por un elemento de tipo $R_2//CPE1$. Se eligió un elemento $CPE1$ en vez de un capacitor ideal debido a la respuesta no-ideal del sistema, la cual se manifiesta en la depresión del semicírculo [3.33]. Este semicírculo puede estar acompañado por una curva larga, como es en el caso de la celda sin modificar en el estado completamente cargado. Este solapamiento es consecuencia del proceso que ocurre en el rango de frecuencias más bajas (50 Hz – 1 mHz). Como se puede ver en los gráficos de Nyquist, hay una dependencia lineal entre Z' y Z'' para los estados delitiados Figura 3.10a; mientras que para los estados litiados depende del sistema Figura 3.10b. Para la celda sin modificar se observa el comienzo de otro semicírculo con un radio mucho mayor; mientras que los sistemas modificados con NFC presentan el mismo comportamiento lineal que en el estado delitiado. Estas respuestas se deben al proceso de transferencia de carga en los cátodos de azufre (semicírculo) y la difusión semi-infinita de un electrodo poroso (dependencia lineal). Como estas respuestas

ocurren en el mismo rango de frecuencias, ocurren simultáneamente y fueron modeladas como un elemento de fase constante ($CPE2$) en paralelo con un elemento de Warburg ($W1$), i.e. $R3 - W1 // CPE2$ [3.36]. Un elemento de fase constante es un capacitor no ideal cuya impedancia toma la forma dada por la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q\omega^n} e^{-\pi/2ni} \quad (3.5)$$

donde Q es la carga del capacitor y n toma valores de 0 a 1. Si $n = 1$ la ecuación 3.5 describe un capacitor ideal, $n = 0$ describe una resistencia pura y si $n = 1/2$ se denomina elemento de Warburg. El capacitor no ideal $CPE2$ modela el proceso de transferencia de carga, mientras que el elemento $W1$ modela la difusión semi-infinita.

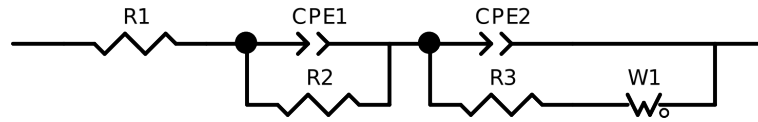


Figura 3.9: Circuito equivalente utilizado para ajustar los resultados de los experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica.

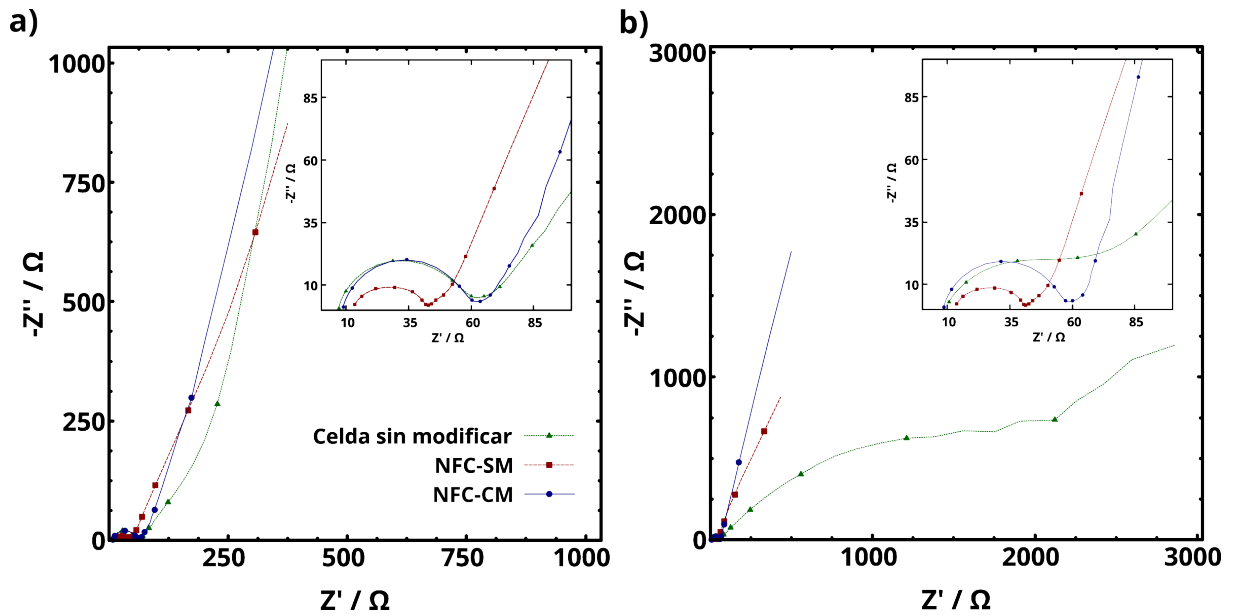


Figura 3.10: Gráficos de Nyquist de las celdas de Li-S en el ciclo 5 de a) estado completamente delitiado y b) completamente litiado

Los espectros fueron ajustados satisfactoriamente de acuerdo al modelo descrito anteriormente, cuyo circuito equivalente se muestra en la Figura 3.9. Las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3 muestran los valores obtenidos para las resistencias de las diferentes mediciones. La resistencia asociada al electrolito (R_1) fue alrededor de 10Ω para todos los casos, lo cual permite inferir que no hay grandes cambios en la conductividad del electrolito. La resistencia (R_2) también tomó valores similares para todos los casos, excepto para el sistema

NFC-SM donde hubo una reducción de 15Ω , lo cual sugiere que las NFC estarían protegiendo el ánodo de litio, traduciéndose en un mejor desempeño electroquímico del mismo. En otras palabras, si los polisulfuros son reducidos en la superficie metálica del ánodo de litio se esperaría un incremento en la resistencia R_2 debido a la naturaleza aislante de Li_2S y Li_2S_2 . Sin embargo se debería hacer un estudio (XPS y SEM) en la superficie del ánodo para confirmar efectivamente esta hipótesis, lo cual abre un área a explorar en futuros trabajos. Dos tendencias muy diferentes son observadas en la resistencia de transferencia de carga del cátodo de azufre (R_3). En los estados totalmente delitiados, aunque hay algunas variaciones, la resistencia medida fue de 25Ω , y se mantuvo en este orden para los estados litiados de los sistemas modificados con NFC. Para la celda sin modificar esta resistencia tomó valores de 5300Ω . Esta resistencia tan alta para este sistema es causada por la aparición de una capa aislante de productos insolubles Li_2S y Li_2S_2 . En cambio, para los sistemas modificados con NFC la baja R_3 se debe probablemente a la mejora en la conductividad del cátodo y a la creación de caminos para los iones Li^+ , así muestran una mejora tanto en la transferencia de carga como en la conductividad iónica. Estas son las razones por las cuales los sistemas de NFC muestran un comportamiento predominantemente difusivo a frecuencias bajas, mientras que el sistema sin modificar esta controlado por la transferencia de carga.

Tabla 3.1: Valores de las resistencias obtenidas al ajustar los espectros de EIE para la celda sin modificar.

Estado	$R_1 (\Omega)$	$R_2 (\Omega)$	$R_3 (\Omega)$
Delitiado 0	$7,1 \pm 0,1$	51 ± 1	13 ± 1
Delitiado 5	$6,6 \pm 0,2$	55 ± 1	46 ± 2
Delitiado 10	$7,1 \pm 0,2$	53 ± 1	24 ± 2
Litiado 1	$7,7 \pm 0,3$	105 ± 5	3100 ± 130
Litiado 5	$8,6 \pm 0,1$	54 ± 1	2600 ± 120
Litiado 10	$9,0 \pm 0,1$	47 ± 1	1800 ± 270

Tabla 3.2: Valores de las resistencias obtenidas al ajustar los espectros de EIE para NFC-SM.

Estado	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	R ₃ (Ω)
Delitiado 0	12 \pm 0,1	20 \pm 1	16,5 \pm 0,3
Delitiado 5	11,9 \pm 0,1	31 \pm 1	14,0 \pm 0,4
Delitiado 10	11,6 \pm 0,1	34 \pm 1	23 \pm 1
Litiado 1	12,2 \pm 0,3	30 \pm 1	16,8 \pm 0,4
Litiado 5	12,2 \pm 0,1	30 \pm 1	20,0 \pm 0,5
Litiado 10	12,0 \pm 0,1	31 \pm 1	20,5 \pm 0,5

Tabla 3.3: Valores de las resistencias obtenidas al ajustar los espectros de EIE para NFC-CM.

Estado	R ₁ (Ω)	R ₂ (Ω)	R ₃ (Ω)
Delitiado 0	10,5 \pm 0,1	54 \pm 1	15,2 \pm 0,6
Delitiado 5	8,3 \pm 0,1	53 \pm 1	25 \pm 1
Delitiado 10	7,7 \pm 0,2	53 \pm 1	18 \pm 1
Litiado 1	9,6 \pm 0,1	53 \pm 1	18 \pm 1
Litiado 5	8,3 \pm 0,1	48 \pm 1	11,4 \pm 0,4
Litiado 10	7,4 \pm 0,1	47 \pm 1	13,7 \pm 0,6

3.4. Conclusiones y comentarios finales

Los resultados obtenidos en este capítulo fueron comparados con otros hallados en la literatura (Tabla 3.4). Estos autores también utilizaron nanofibras de carbono para modificar el separador o como una capa independiente entre el separador y la superficie del cátodo. Como estos resultados fueron obtenidos en distintas condiciones experimentales, se utilizarán tres figuras de mérito: desempeño inicial (DI), pérdida normalizada de la capacidad (PNC) y S/NFC (Ecuaciones 3.6, 3.7 y 3.8, respectivamente).

$$DI = \text{capacidad específica primer ciclo} * \text{densidad de corriente} \quad (3.6)$$

$$PNC = \frac{\% \text{ pérdida de capacidad por ciclo}}{\text{densidad de corriente}} \quad (3.7)$$

$$S/NFC = \frac{\text{cantidad de azufre}}{\text{cantidad de NFC}} \quad (3.8)$$

En la Tabla 3.4 se muestran las tres figuras de mérito calculadas y la EC de los distintos trabajos hallados en la literatura y de este capítulo. Los trabajos de Manoj, Zhang, Singhal y Wang reportan mejores valores para la pérdida normalizada de capacidad, es decir una mejor estabilidad en sus sistemas. Sin embargo, en la mayoría de estos trabajos también se observan valores menores para S/NFC, lo que significa una menor densidad de energía para la celda completa. En cuanto a esta medida, el resultado obtenido en este capítulo solo es superado por Chang y Wang. Teniendo en cuenta este análisis se puede afirmar que el cátodo modificado con NFC muestra un comportamiento electroquímico excelente comparado con otros sistemas que también involucran nanofibras de carbono.

Se logró mejorar significativamente el desempeño electroquímico del sistema sin modificación al utilizarse nanofibras de carbono, los materiales utilizados son baratos y abundantes (arcilla natural, sacarosa, azufre y carbón). Teniendo en cuenta la cantidad de azufre utilizado (60 %) y el método simple de preparación de este cátodo, los resultados fueron excelentes. La alta retención en la capacidad evidencia una eficiente mitigación del efecto *shuttle*. Mas aún, al utilizarse sobre el cátodo en vez del separador, hubo una mejora sustancial tanto en la estabilidad cíclica, eficiencia coulombica y *Rate Capability*. Los resultados de la *C-rate*, voltametría cíclica y EIE indican que la presencia de las NFC mejoran no solo la conductividad de la celda sino también el transporte de iones litio.

Tabla 3.4: Desempeño electroquímico del NFC-CM del presente capítulo, comparado con otras investigaciones que utilizaron compósitos basados en NFC encontrados en la literatura.

Referencia	DI	PNC	S/NFC	EC
Singhal [3.37]	309	0,009	0,27	98
Chung [3.12]	254	0,118	6,29	97
Huang [3.14]	233	0,229	1,08	95
Zhang [3.38]	263	0,037	1,17	97
Liang [3.15]	220	0,735	1,45	NR
Manoj [3.13]	227	0,013	0,20	98
Wang [3.39]	250	0,06	3,80	99
Este capítulo [3.3]	307	0,105	2,50	99

Bibliografía

- [3.1] Sheng S. Zhang. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *Journal of Power Sources*, 231:153–162, 2013.
- [3.2] Arumugam Manthiram, Yongzhu Fu, Sheng-Heng Chung, Chenxi Zu, and Yu-Sheng Su. Rechargeable lithium–sulfur batteries. *Chemical Reviews*, 114(23):11751–11787, Dec 2014.
- [3.3] Francisco J. García-Soriano, M. Laura Para, Guillermina L. Luque, Daniel Barraco, Ezequiel P. M. Leiva, and German Lener. Improving the polysulfide barrier by efficient carbon nanofibers coating on separator/cathode for li-s batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(10):2341–2351, 2020.
- [3.4] Yuan Yang, Guangyuan Zheng, and Yi Cui. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 42:3018–3032, 2013.
- [3.5] Xiaona Li, Jianwen Liang, Weihan Li, Jing Luo, Xia Li, Xiaofei Yang, Yongfeng Hu, Qunfeng Xiao, Wanqun Zhang, Ruying Li, Tsun-Kong Sham, and Xueliang Sun. Stabilizing sulfur cathode in carbonate and ether electrolytes: Excluding long-chain lithium polysulfide formation and switching lithiation/delithiation route. *Chemistry of Materials*, 31(6):2002–2009, 2019.
- [3.6] Longyan Li, Lifan Wang, and Ruiqi Liu. Effect of ether-based and carbonate-based electrolytes on the electrochemical performance of li–s batteries. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(7):6361–6371, Jul 2019.
- [3.7] Zhenhua Sun, Jingqi Zhang, Lichang Yin, Guangjian Hu, Ruopian Fang, Hui-Ming Cheng, and Feng Li. Conductive porous vanadium nitride/graphene composite as chemical anchor of polysulfides for lithium-sulfur batteries. *Nature Communications*, 8(1):14627, Mar 2017.
- [3.8] Liang Zhang, Min Ling, Jun Feng, Liqiang Mai, Gao Liu, and Jinghua Guo. The synergetic interaction between LiNO_3 and lithium polysulfides for suppressing shuttle

- effect of lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 11(August 2017):24–29, 2018.
- [3.9] Hualin Ye and Jim Yang Lee. Solid additives for improving the performance of sulfur cathodes in lithium–sulfur batteries—adsorbents, mediators, and catalysts. *Small Methods*, 4(6):1900864, 2020.
- [3.10] 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 International Edition*, 58(52):18746–18757, 2019.
- [3.11] Shulian Li, Weifeng Zhang, Jiafen Zheng, Mengyuan Lv, Huiyu Song, and Li Du. Inhibition of polysulfide shuttles in li–s batteries: Modified separators and solid-state electrolytes. *Advanced Energy Materials*, 11(2):2000779, 2021.
- [3.12] Sheng-Heng Chung, Pauline Han, Richa Singhal, Vibha Kalra, and Arumugam Manthiram. Electrochemically stable rechargeable lithium–sulfur batteries with a microporous carbon nanofiber filter for polysulfide. *Advanced Energy Materials*, 5(18):1500738.
- [3.13] M. Manoj, M. Jasna, K.M. Anilkumar, A. Abhilash, B. Jinisha, V.S. Pradeep, and S. Jayalekshmi. Sulfur-polyaniline coated mesoporous carbon composite in combination with carbon nanotubes interlayer as a superior cathode assembly for high capacity lithium-sulfur cells. *Applied Surface Science*, 458:751–761, 2018.
- [3.14] Jian-Qiu Huang, Biao Zhang, Zheng-Long Xu, Sara Abouali, Mohammad Akbari Garakani, Jiaqiang Huang, and Jang-Kyo Kim. Novel interlayer made from fe₃c/carbon nanofiber webs for high performance lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 285:43–50, 2015.
- [3.15] Gemeng Liang, Junxiong Wu, Xianying Qin, Ming Liu, Qing Li, Yan-Bing He, Jang-Kyo Kim, Baohua Li, and Feiyu Kang. Ultrafine tio₂ decorated carbon nanofibers as multifunctional interlayer for high-performance lithium–sulfur battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(35):23105–23113, 2016. PMID: 27508357.
- [3.16] G. Sandí, K. A. Carrado, R. E. Winans, C. S. Johnson, and R. Csencsits. Carbons for lithium battery applications prepared using sepiolite as inorganic template. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(10):3644–3648, oct 1999.
- [3.17] *Raman Spectroscopy: From Graphite to sp² Nanocarbons*, chapter 4, pages 73–101. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

- [3.18] Lifeng Wang, Sijia Li, Jianlin Li, Su Yan, Xinyu Zhang, Denghu Wei, Zheng Xing, Quanchao Zhuang, and Zhicheng Ju. Nitrogen/sulphur co-doped porous carbon derived from wasted wet wipes as promising anode material for high performance capacitive potassium-ion storage. *Materials Today Energy*, 13:195–204, 2019.
- [3.19] Xiangnan Chen, Xiaohui Wang, and De Fang. A review on c1s xps-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12):1048–1058, 2020.
- [3.20] Shaohong Liu, Jia Li, Xue Yan, Quanfei Su, Yuheng Lu, Jieshan Qiu, Zhiyu Wang, Xidong Lin, Junlong Huang, Ruliang Liu, Bingna Zheng, Luyi Chen, Ruowen Fu, and Dingcai Wu. Superhierarchical cobalt-embedded nitrogen-doped porous carbon nanosheets as two-in-one hosts for high-performance lithium–sulfur batteries. *Advanced Materials*, 30(12):1706895, 2018.
- [3.21] 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. PMID: 22017295.
- [3.22] M. Fantauzzi, B. Elsener, D. Atzei, A. Rigoldi, and A. Rossi. Exploiting xps for the identification of sulfides and polysulfides. *RSC Advances*, 5(93):75953–75963, 2015.
- [3.23] X. Feng, M. Song, W. C. Stolte, D. Gardenghi, D. Zhang, X. Sun, J. Zhu, E. J. Cairns, and J. Guo. Understanding the degradation mechanism of rechargeable lithium/sulfur cells: a comprehensive study of the sulfur–graphene oxide cathode after discharge–charge cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:16931–16940, 2014.
- [3.24] Jiangxuan Song, Terrence Xu, Mikhail L. Gordin, Pengyu Zhu, Dongping Lv, Ying-Bing Jiang, Yongsheng Chen, Yuhua Duan, and Donghai Wang. Nitrogen-doped mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-areal-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(9):1243–1250, 2014.
- [3.25] Zhan Lin, Zengcai Liu, Wujun Fu, Nancy J. Dudney, and Chengdu Liang. Lithium polysulfidophosphates: A family of lithium-conducting sulfur-rich compounds for lithium–sulfur batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(29):7460–7463, 2013.
- [3.26] Rui Xu, Jun Lu, and Khalil Amine. Progress in mechanistic understanding and characterization techniques of li-s batteries. *Advanced Energy Materials*, 5(16):1500408, 2015.

- [3.27] 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.
- [3.28] Ariel Rosenman, Ran Elazari, Gregory Salitra, Elena Markevich, Doron Aurbach, and Arnd Garsuch. The effect of interactions and reduction products of LiNO₃, the anti-shuttle agent, in li-s battery systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(3):A470–A473, 2015.
- [3.29] 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*, 6:5682, 2015.
- [3.30] Linlin Zhang, Fang Wan, Xinyu Wang, Hongmei Cao, Xi Dai, Zhiqiang Niu, Yijing Wang, and Jun Chen. Dual-functional graphene carbon as polysulfide trapper for high-performance lithium sulfur batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(6):5594–5602, 2018. PMID: 29357218.
- [3.31] Zhaofeng Deng, Zhian Zhang, Yanqing Lai, Jin Liu, Jie Li, and Yexiang Liu. Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium/sulfur battery: Modeling and analysis of capacity fading. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4):A553–A558, 2013.
- [3.32] Aswathi Ganesan, Alberto Varzi, Stefano Passerini, and Manikoth M. Shaijumon. Graphene derived carbon confined sulfur cathodes for lithium-sulfur batteries: Electrochemical impedance studies. *Electrochimica Acta*, 214:129–138, 2016.
- [3.33] Natalia A. Cañas, Kei Hirose, Brigitta Pascucci, Norbert Wagner, K. Andreas Friedrich, and Renate Hiesgen. Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 97:42–51, 2013.
- [3.34] Nina Schweikert, Horst Hahn, and Sylvio Indris. Cycling behaviour of li/li₄ti₅o₁₂ cells studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:6234–6240, 2011.
- [3.35] J. Y. Song, H. H. Lee, Y. Y. Wang, and C. C. Wan. Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 111(2):255–267, January 2002.
- [3.36] V.S. Kolosnitsyn, E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva, and S.E. Mochalov. A study of the electrochemical processes in lithium–sulphur cells by impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 196(3):1478–1482, 2011.

- [3.37] Richa Singhal, Sheng-Heng Chung, Arumugam Manthiram, and Vibha Kalra. A free-standing carbon nanofiber interlayer for high-performance lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3:4530–4538, 2015.
- [3.38] Zhian Zhang, Guanchao Wang, Yanqing Lai, and Jie L. A freestanding hollow carbon nanofiber/reduced graphene oxide interlayer for high-performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 663, 11 2015.
- [3.39] Xin Wang, Xiaosen Zhao, Chenhui Ma, Zhenzhen Yang, Gang Chen, Lei Wang, Huijuan Yue, Dong Zhang, and Zhenhua Sun. Electrospun carbon nanofibers with mns sulfiphilic sites as efficient polysulfide barriers for high-performance wide-temperature-range li–s batteries. *J. Mater. Chem. A*, 8:1212–1220, 2020.

Capítulo 4

El rol de las especies S-O en baterías de Li-S

En el capítulo anterior se mencionó que la existencia de grupos funcionales oxigenados presentes en el carbón de los cátodos de azufre representa una ventaja ya que estos grupos forman enlaces débiles con el azufre y polisulfuros, permitiendo su inmovilización y de esta manera reducir el efecto *shuttle*. Sin embargo, estos grupos pueden reaccionar química y/o electroquímicamente con los polisulfuros y las sales del electrolito formando especies indeseadas tanto en el cátodo como en el ánodo. Estas reacciones indeseadas pueden generar pérdida de material activo, la pasivación de los electrodos, entre otros problemas. Los mecanismos de crecimiento y formación de estas especies han sido ampliamente desarrollados sobre la superficie del ánodo de litio, sin embargo escasos estudios se han realizado sobre los cátodos de azufre.

En el presente capítulo se presenta un estudio sistemático sobre la formación de estas especies en cátodos de azufre, para ello se le agregó un aditivo con alta funcionalización al cátodo. Con el objetivo de dilucidar las interacciones entre los polisulfuros y grupos oxigenados, y comprender su rol en el desempeño general de las baterías de litio-azufre, se realizaron estudios espectroscópicos sobre los cátodos de manera *ex-situ* en distintos estados de carga y descarga. La interpretación de los resultados se realizó de forma combinada con estudios de primeros principios.

4.1. Aditivos en cátodos de azufre

En la Sección 3.1 se detalló el funcionamiento general de las baterías de litio-azufre, las ventajas que presenta y sus distintas problemáticas; siendo el efecto *shuttle* la dificultad a superar más importante de este sistema. También fueron detalladas posibles estrategias para mitigar la disolución de polisulfuros en el electrolito o la migración hacia el ánodo

de litio metálico. En el capítulo anterior se optó por la utilización de una capa protectora conformada por nanofibras de carbono, en el presente capítulo la estrategia empleada fue la de incluir un aditivo en el cátodo de azufre. El objetivo de esta táctica es que los polisulfuros interactúen química y/o físicamente con el aditivo para reducir su movilidad dentro de la celda. Muchos materiales han sido diseñados, caracterizados e implementados como aditivos mejorando la ciclabilidad de las baterías de Li-S al regular el efecto *shuttle*, entre ellos se destacan numerosos carbones dopados con heteroátomos [4.1], el óxido de grafeno [4.2], óxidos metálicos [4.3], etc. En particular, los óxidos metálicos son usualmente polares y presentan propiedades de quimisorción que posibilitan la retención de polisulfuros y mejoran la estabilidad de la celda.

Otro tipo de aditivo importante utilizado son las arcillas naturales. En la literatura es posible encontrar varios estudios donde se utiliza $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [4.4, 4.5], vermiculitas [4.6], lepidolita [4.7, 4.8], montmorillonita [4.8, 4.9], entre varias. Las arcillas naturales presentan algunas ventajas en su aplicación en cátodo de azufre como la de proveer suficiente espacio para acomodar cambios volumétricos dados por la expansión del azufre. También pueden confinar polisulfuros en el cátodo impidiendo la disolución y migración de los mismos al proveer sitios de adsorción para ellos. Finalmente permiten la movilidad de los iones litio, lo que resulta en una difusión iónica eficiente y directa. Sumado a esto, las arcillas tienen una excepcional estabilidad mecánica y térmica, son baratas, amigables con el medioambiente y abundantes en la naturaleza. Estos motivos han generado gran interés en las arcillas y, particularmente, en su implementación en las baterías de litio-azufre.

Como se mencionó en la Sección 3.2 la sepiolita es una arcilla natural formada por silicatos de magnesio hidratados (entre otros) y su composición química es $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Esta arcilla presenta una forma particular dada por bloques y túneles lo que le provee una gran área superficial y una rica micro-porosidad. Analizando la estructura de la sepiolita, es posible ver que las esquinas poseen átomos de silicio enlazados a un grupo hidróxido (Si-OH) [4.10] (Figura 3.2). Estos grupos Si-OH y su gran área superficial, hacen de la sepiolita un buen material para ser usado como adsorbtivo. De hecho, ya se ha utilizado para la remoción de contaminantes orgánicos y metales pesados en agua [4.11–4.13].

Teniendo en cuenta las propiedades de la sepiolita mencionadas y considerando la habilidad de los grupos funcionales oxigenados como los hidroxilos para enlazar azufre o cadenas de azufre [4.14, 4.15], se propuso incorporar esta arcilla como aditivo en los cátodos. La interacción entre los polisulfuros y los compuestos oxigenados fueron estudiadas y analizadas con las técnicas de espectroscopía XANES y XPS, las cuales fueron explicadas en las Secciones 2.2.1 y 2.2.3. La elección de estas técnicas se debe a que son complemen-

tarias entre ellas, ya que XPS permite determinar la presencia de diferentes especies de azufre en la superficie de un material (≈ 10 nm). Por otro lado, la espectroscopía XANES es una técnica muy precisa para determinar los diferentes estados de oxidación del azufre e incluso es posible identificar distintos polisulfuros (Li_2S_x , $x = 4, 6, 8$) formados durante los procesos de litación/delitación del cátodo; además en esta técnica se analiza una profundidad de alrededor de 50 nm. [4.16]

4.2. Desempeño electroquímico

Los electrodos utilizados para realizar las mediciones electroquímicas se fabricaron de la siguiente manera. Primero, se preparó el compuesto S/C con CSP y azufre elemental en una relación en peso 3:7, utilizando *ball mill* en atmósfera de argón. Luego, el polvo fue colocado en el contenedor de acero endurecido con bolas de mismo material en una relación en peso (polvo:bolas) de 1:35, se mezcló durante 48 h con una velocidad de rotación de 600 rpm. La composición de los electrodos fue de 70 % del compuesto de S/C, 20 % de CSP y 10 % de PVDF. También fueron testeados estos mismos electrodos con un 2 % de sepiolita, en este caso se redujo la cantidad de Carbón Súper P a 18 % (para mantener la cantidad de azufre constante). Para ambas preparaciones, el solvente utilizado fue NMP y los materiales fueron mezclados en *ball mill* durante 30 minutos a 400 rpm. El compuesto final fue depositado mediante *Dr. Blade* en papel de aluminio, luego secado a 80 °C durante 12 h. Los cátodos fueron cortados en discos circulares de 12 mm con un contenido final de azufre del 49 %.

Para realizar el testeo electroquímico se armaron celdas tipo *coin-cell*. El electrolito utilizado fue LiPF_6 1 M en éter dimetílico de tetraetilenglicol con 0,25 M LiNO_3 ; este tipo de electrolito no es el más usual en baterías de Li-S pero fue escogido debido a la ausencia de azufre tanto en la sal como en el solvente. De esta manera se garantiza que no haya contribuciones por parte del electrolito en las mediciones espectroscópicas. La relación electrolito/azufre se fijó en $40 \mu\text{l mg}^{-1}$. Los experimentos galvanostáticos fueron realizados en un rango de potencial de 1,8 a 2,6 V vs Li/Li⁺ con una densidad de corriente de 0,1 C (1 C=1672 mA g⁻¹). La capacidad específica y densidad de corriente se refirieron a la masa de azufre en el cátodo. Se realizaron tres mediciones electroquímicas para cada uno de los cátodos estudiados y se informa el promedio de estas. La nomenclatura utilizada para los cátodos modificados con sepiolita es S/C/Sep, y S/C para el cátodo sin aditivos.

La Figura 4.1a muestra los perfiles de carga y descarga en los ciclos 3, 20 y 100 de los cátodos S/C y S/C/Sep. Para ambos cátodos durante el barrido catódico aparecen dos *plateaus* en 2,45 V y 2,00 V que corresponden a la reducción de S_8 a polisulfuros de cadena larga, luego a Li_2S . En el barrido anódico también se distinguen dos *plateaus* en

2,25 V y 2,50 V, los cuales pueden ser asignados a la oxidación de Li_2S a polisulfuros y a S_8 , respectivamente [4.17]. No se observan cambios significativos en los potenciales de los *plateaus* a medida que el ciclado avanza. Sin embargo, las diferencias más notables entre las dos celdas pueden ser observadas analizando la capacidad específica y la eficiencia coulombica durante el ciclado, Figura 4.1 b y c. La celda preparada con el cátodo S/C exhibe una capacidad específica inicial de $1010 \pm 100 \text{ mA h g}^{-1}$ y decrece continuamente hasta $320 \pm 80 \text{ mA h g}^{-1}$ luego de 100 ciclos, lo que corresponde a un 32% de la capacidad de descarga original. Comparativamente, la celda preparada con el cátodo S/C/Sep, presenta una capacidad de descarga inicial de $1280 \pm 50 \text{ mA h g}^{-1}$ la cual decrece luego de 100 ciclos a $540 \pm 30 \text{ mA h g}^{-1}$. Esta caída representa una retención de la capacidad de 42%, mayor que en ausencia de sepiolita. Además del aumento en la capacidad específica y en la retención de la capacidad, el cátodo de S/C/Sep mostró una mejora notable en la eficiencia coulombica. El cátodo de S/C obtuvo una EC inicial de 112% la cual se estabiliza rápidamente en 92%, y permanece en este valor hasta finalizar el ciclado. El cátodo con sepiolita tiene una EC inicial de 110%, al segundo ciclo se estabiliza en 99,5% y continúa en este valor hasta finalizar el ciclado galvanostático. Una eficiencia coulombica mayor da cuenta de un muy buen desempeño electroquímico, el cual puede ser asociado a la interacción atractiva entre la sepiolita y los polisulfuros. A continuación se hará una descripción detallada de los resultados espectroscópicos y cálculos DFT que permiten dilucidar este comportamiento.

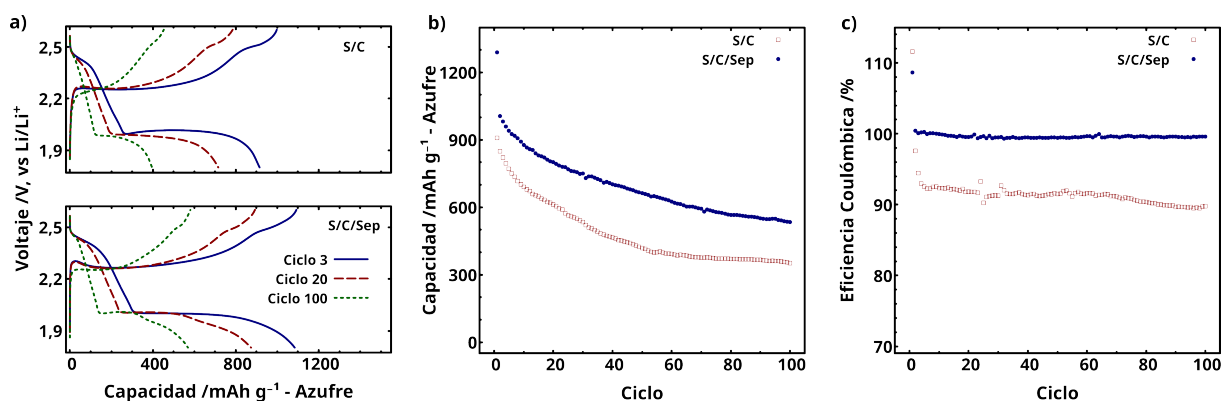


Figura 4.1: a) Curvas de carga/descarga de las celdas de Li-S a 0,1 C para la celda S/C (arriba) y S/C/Sep (abajo); desempeño electroquímico para ambos sistemas estudiados b) capacidad específica y c) eficiencia coulombica

4.3. Análisis de la interfaz catódica

Los cátodos de azufre fueron estudiados *ex-situ* luego del ciclado galvanostático. Los distintos espectros XPS y XANES fueron medidos en los ciclos 3 y 20, tanto en los esta-

dos completamente litiados como delitiados. También fue medido en modo FRX el borde K del azufre de los separadores utilizados. Para preservar las muestras de la exposición al aire se siguió un procedimiento cuidadoso como se detalla en la Sección 2.2.3 y Sección 2.2.1.1. Una vez que las celdas llegaron al ciclo deseado fueron desarmadas en la caja de guantes, los cátodos y/o separadores fueron secados y finalmente puestos en el módulo de transferencia.

La espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos-X es una técnica poderosa que permite caracterizar la superficie de un material proveyendo información cualitativa y cuantitativa de la naturaleza química de la muestra. Para estudiar los cambios producidos por la adición de la sepiolita en el electrodo, se analizó el espectro en la banda del carbono (C 1s) y del azufre (S 2p). XANES también es una técnica superficial similar al XPS que brinda información de la estructura de bandas de un material. Sin embargo, su profundidad de análisis es mayor llegando hasta 50 nm, mientras que la técnica XPS solo llega unos 10 nm, lo que significa que se estudia una región más amplia del cátodo y no solo la interfaz catódica.

4.3.1. XPS C 1s

La Figura 4.2a y b muestra el espectro XPS C 1s obtenido para los electrodos S/C y S/C/Sep sin ciclar, respectivamente. Tres picos pueden ser observados en ambos espectros, el primero en 284,3 eV corresponde a la hibridización sp^2 del enlace C-C. El segundo, en 285,9 eV es asignado al enlace covalente C-O [4.18]; y el último en 291,2 eV que se asocia al enlace C-F que proviene del aglutinante utilizado PVDF [4.19]. Luego del ciclado, otra señal es observada en 288,5 eV que se origina por los remanentes del solvente utilizado en el electrolito (TEGDME) [4.20], Figura 4.3. También se observa un corrimiento del enlace C-O de alrededor de +0,3 eV, este corrimiento se debe probablemente a la transición de enlaces C-O a especies COSO_2^- [4.19].

No se observan grandes cambios para los picos asociados al electrolito, el aglutinante o los enlaces C-C de ambos electrodos para todas las mediciones realizadas. La única diferencia notable corresponde a la señal asignada a COSO_2^- . En el estado completamente litiado del electrodo de S/C, una mayor cantidad de estas especies es observada, cuando la celda se carga vuelve nuevamente a los valores iniciales. Este resultado sugiere que al ser litiado se forma LiCOSO_2 ; y cuando es delitiado estas especies o se disuelven en el electrolito o reaccionan con otras especies. Se debe notar que para el electrodo de S/C/Sep esto no ocurre así y la cantidad de COSO_2^- se mantiene casi constante para todos los experimentos realizados.

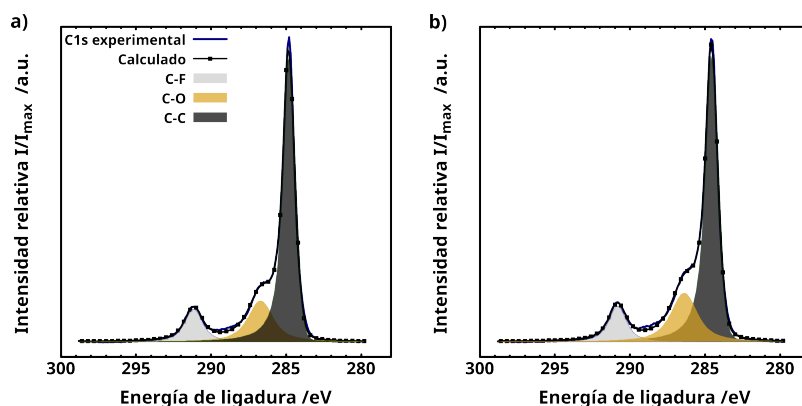


Figura 4.2: Espectros XPS C 1s y su deconvolución de la superficie catódica para los electrodos sin ciclar de a) S/C y b) S/C/Sep.

4.3.2. XPS S 2p

Los espectros S 2p de todas las muestras descriptas anteriormente son mostrados en la Figura 4.4. De estos resultados, cuatro picos fueron detectados. El primero en 160,7 eV asociado a las especies sulfuro (S^{-2}) las cuales se relacionan a la formación de Li_2S . El segundo a 162,2 eV se asocia a las terminales de azufre en la cadena de polisulfuros, con lo cual esta señal da cuenta de la cantidad de polisulfuros en la muestra. El tercer pico en 164,0 eV proviene de la señal de S^0 , tanto del azufre en estado elemental, como de los átomos centrales en la cadena de polisulfuros. Finalmente, los picos en 167,5 eV y 169,5 eV son asignados a la formación de $Li_2SO_3/LiCOSO_2$ y Li_2SO_4 , respectivamente [4.21, 4.22].

En los electrodos S/C totalmente litados (Figura 4.4 a y c), puede observarse las contribuciones de S, Li_2S y Li_2S_x en la superficie, con una mayor preponderancia de sulfuro de litio y polisulfuros. Una pequeña contribución de las especies $Li_2SO_3/LiCOSO_2$ también se observa (menor que 5%). Para los electrodos modificados con sepiolita estas últimas especies toman mayor relevancia llegando hasta 37% y 10% para los ciclos 3 y 20, respectivamente (Figura 4.4 e y g). En estos electrodos (con sepiolita) las señales asociadas a los polisulfuros tienen las intensidades más altas, mientras que el sulfuro de litio es insignificante. Estos resultados sugieren que la sepiolita promueve la formación de $Li_2SO_3/LiCOSO_2$ en la superficie del cátodo y que los polisulfuros disueltos en el electrolito se anclan allí también.

En el caso de los electrodos delitados, se observa una diferencia clara entre los ciclos 3 y 20 del cátodo de S/C, Figura 4.4b y d. En el ciclo 3 se distinguen las contribuciones de todas las especies mencionadas anteriormente, los picos del azufre y los polisulfuros poseen las intensidades más altas y también es significativo el pico de Li_2S ($\approx 20\%$). En el ciclo 20, este último pico no es observado y la señal en 164,0 eV del azufre es más relevante. Para los electrodos con sepiolita, Figura 4.4f y h, el pico de Li_2S no se observa en ninguno de los ciclos, lo que indicaría una oxidación completa de Li_2S a azufre durante

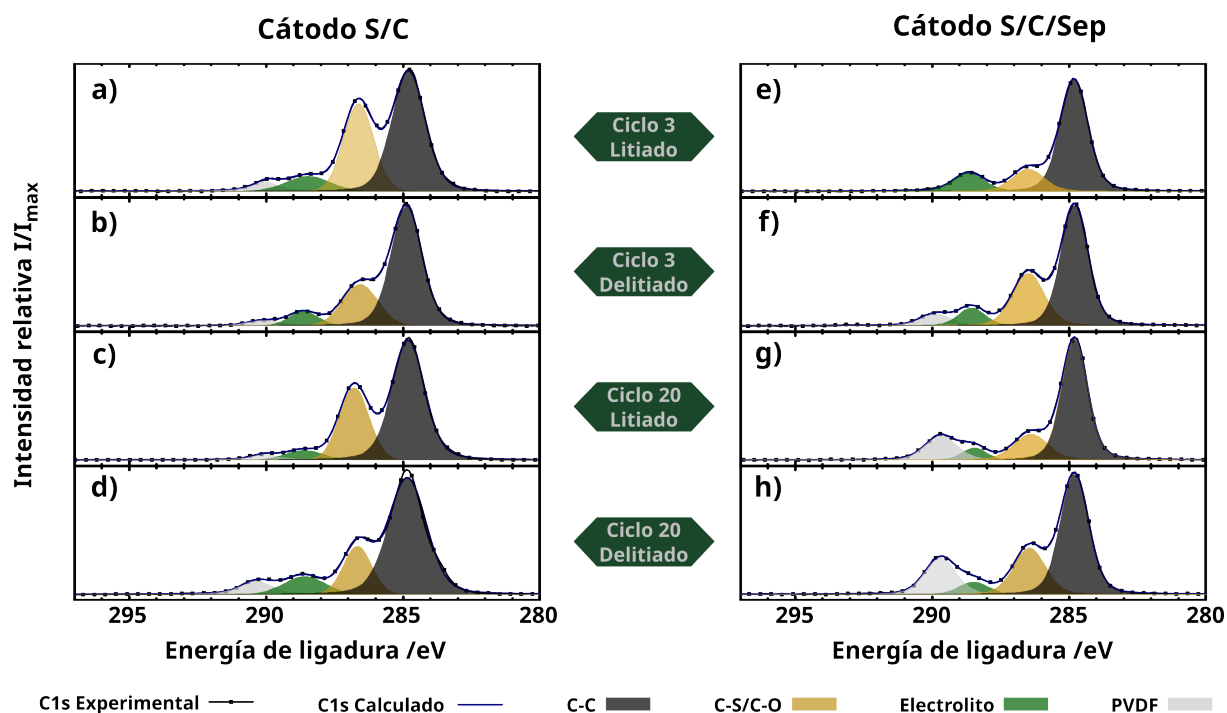


Figura 4.3: Espectros XPS C 1s de la superficie catódica y su deconvolución para los electrodos S/C (izquierda) y S/C/Sep (derecha) en los distintos estados de carga: completamente litiados a) y e) ciclo 3; c) y g) ciclo 20. Completamente delitiados b) y f) ciclo 3; d) y h) ciclo 20

el cargado de la celda en el ciclado.

Si se considera ahora la señal en 167,5 eV, que indica la presencia de especies S-O en la superficie catódica, hay tres aspectos en los resultados que deben tenerse en cuenta: 1) En el caso de los electrodos con sepiolita, este pico siempre está presente y con alta intensidad en todas las mediciones. 2) En estos cátodos no hay una correlación entre la cantidad de estas especies y el estado de litiado/delitiado en el ciclado. 3) Para el electrodo sin sepiolita se observa un aumento en el porcentaje de estas especies en la superficie del electrodo a medida que el ciclado progresa, lo que resultaría en la formación de una capa que va creciendo en el electrodo a medida que avanza el ciclado. Feng et al. [4.22] estudiaron este mecanismo de crecimiento en un cátodo de azufre/óxido de grafeno (GO) y estipularon que los grupos funcionales oxigenados del GO eran los responsables de la formación y acumulación de Li_2SO_3 , LiCOSO_2 y Li_2SO_4 . Teniendo en cuenta que estos grupos funcionales también son los responsables de anclar a los polisulfuros en el cátodo, concluyeron que es necesario optimizar la funcionalización del GO; entendiendo que hay una situación de compromiso entre la retención de polisulfuros y la formación de especies S-O. Más aún, Zhang et al. [4.23] ya propusieron un mecanismo similar de crecimiento en la superficie del ánodo de litio, el cual ayuda a evitar la pasivación del electrodo, siendo el LiNO_3 y los polisulfuros disueltos en el electrolito los involucrados en esta reacción. Aunque el crecimiento de esta capa es esperado en la superficie del

ánodo porque previene el crecimiento de dendritas, estas especies son aislantes y pueden bloquear el libre intercambio de iones litio entre el electrodo y el electrolito. Considerando estas evidencias, se infirió que las grandes cantidades de especies S-O observadas en el cátodo con sepiolita se deben a la interacción de grupos hidroxilos de la sepiolita y los polisulfuros. Sumado a esto, en ambos cátodos los polisulfuros interactúan con el LiNO_3 para formar estas especies. Sin embargo, no se observa un crecimiento de estas especies a medida que transcurre el ciclado, sino una alta presencia en todos los estados.

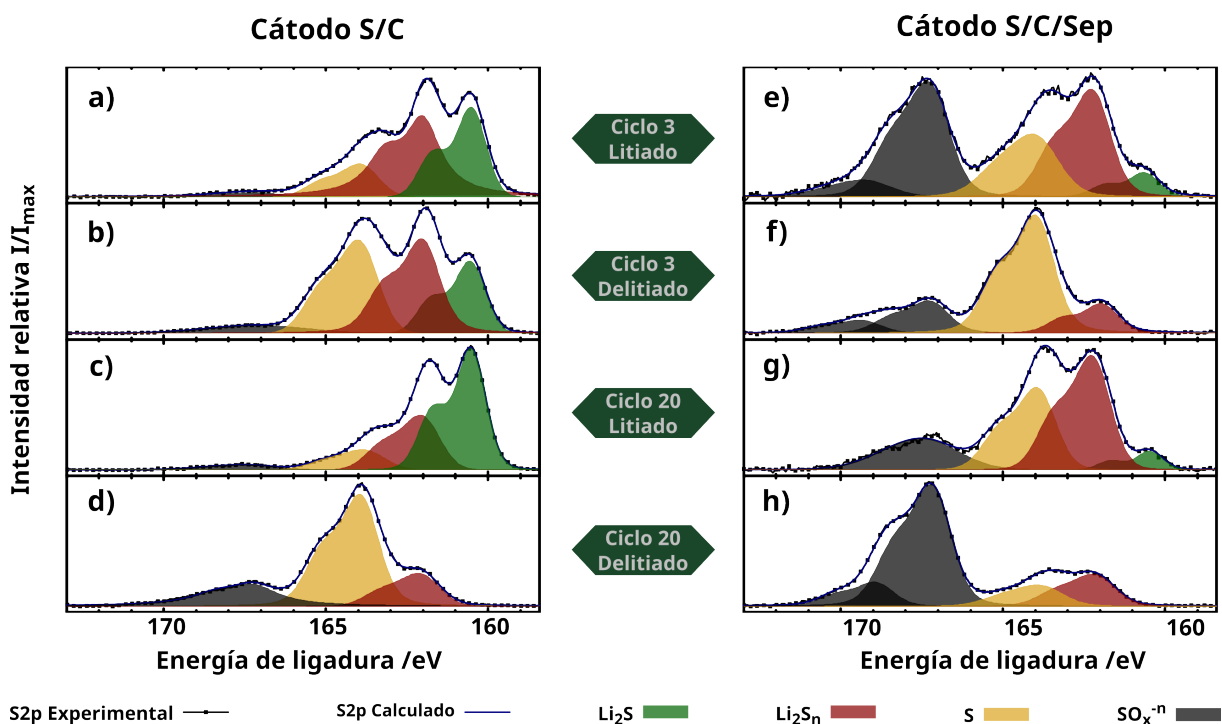


Figura 4.4: Espectros XPS S 2p de la superficie catódica para los electrodos S/C (izquierda) y S/C/Sep (derecha) en los distintos estados de carga: completamente litiados a) y e) ciclo 3; c) y g) ciclo 20. Completamente delitiados b) y f) ciclo 3; d) y h) ciclo 20

4.3.3. Espectro S de borde-K

La espectroscopía de borde-K del azufre permite distinguir entre las distintas especies S-O presentes en los cátodos estudiados y arroja información no meramente superficial. En la Figura 4.5 se muestra el espectro XANES del azufre en el modo TEY medido para ambos cátodos estudiados. Se distinguen seis señales, las cuales representan distintos compuestos de azufre que se forman durante el ciclado. Cada señal puede ser asociada a una transición de los electrones internos 1s a orbitales desocupados por arriba del nivel de Fermi. El pico ubicado en 2472,2 eV es asociado al azufre en su estado elemental (S_8) y a los polisulfuros, ya que los átomos de azufre centrales de la cadena también contribuyen a esta señal [4.24]. Los polisulfuros de litio arrojan una señal adicional en

2470,5 eV proveniente de los átomos de azufre en la terminal de las cadenas. Los picos en 2476,2 eV, 2478,0 eV, 2480,5 eV y 2482,3 eV son asignados a Li_2S , SO_3^{2-} , COSO_2^- y SO_4^{2-} ; respectivamente [4.16, 4.24, 4.25].

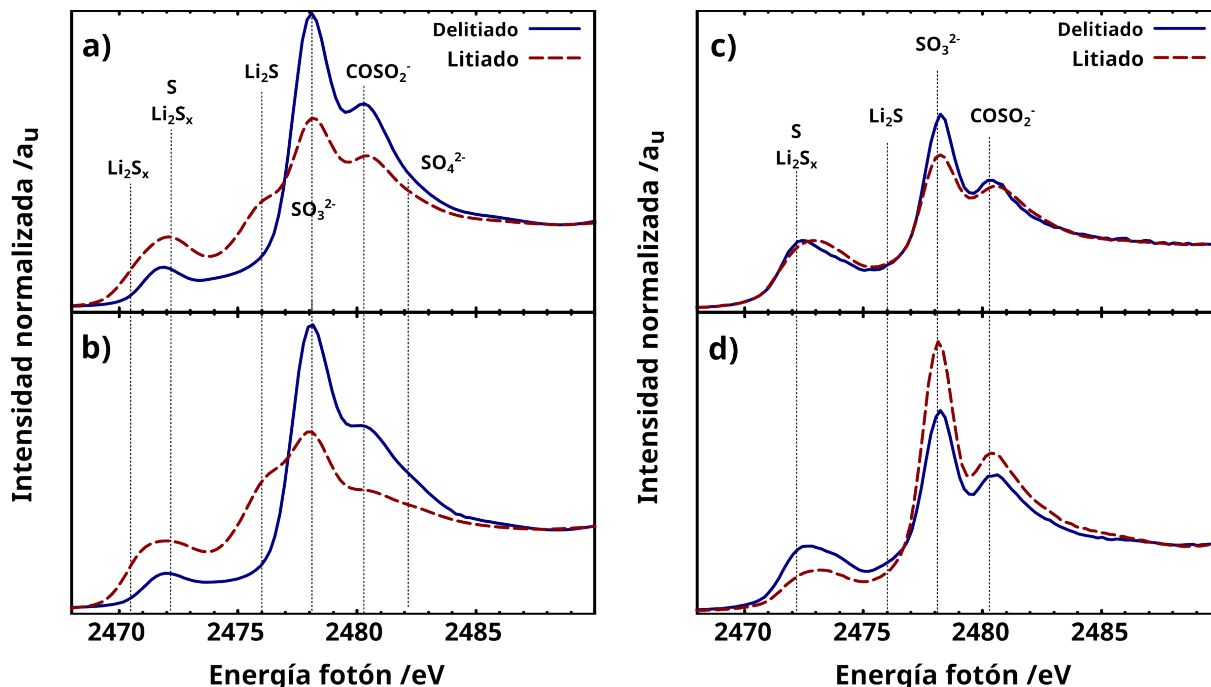


Figura 4.5: (Izquierda) espectro XANES del azufre en el modo TEY en el ciclo 20 para los distintos estados de litación/delitiación de los cátodos a) S/C y b) S/C/Sep. (Derecha) espectro S de borde K en el modo FRX de los separadores de celgard utilizados en las celdas de c) S/C y d) S/C/Sep.

Los espectros S de borde K medidos para los electrodos (S/C y S/C/Sep) totalmente delitiados muestran la contribución de tres señales, la de azufre elemental en 2472,2 eV, SO_3^{2-} en 2478,0 eV y COSO_2^- 2480,5 eV. Es notable que para el cátodo S/C el pico asociado a COSO_2^- tiene una intensidad mayor que para el electrodo modificado con sepiolita. En el cátodo S/C/Sep, en el rango de energías mayores a 2480 eV, se observa un decaimiento menos pronunciado de la señal (comparada con las otras mediciones), sugiriendo una contribución en 2482,3 eV correspondiente a SO_4^{2-} . Por otro lado, para los cátodos completamente litados, las señales asociadas a Li_2S_x (2470,5 eV y 2472,2 eV) y Li_2S (2476,2 eV) también pueden ser distinguidas además de las otras ya observadas en el estado delitiado. El pico experimental observado por la señal en 2470,5 eV asignada a los polisulfuros presenta un área mayor para el cátodo de S/C/Sep que para el electrodo sin sepiolita, lo que indica mayores cantidades de estas especies en el cátodo modificado con esta la arcilla; evidenciando así su capacidad para la retención de polisulfuros. Algo similar ocurre para el pico de Li_2S , el cátodo de S/C/Sep muestra una contribución significativa de esta especie, indicando una mayor utilización del material activo durante la litación. Al mismo tiempo, la señales asociadas a COSO_2^- y SO_4^{2-} son despreciables para el cátodo

de S/C/Sep.

Lin et al. [4.24] estudiaron los mecanismos de pérdida de la capacidad en cátodos de NanoLi₂S usando el espectro XANES; observaron que a medida que el ciclado progresa, las especies SO₃²⁻ y SO₄²⁻ decaen y se convierten en COSO₂⁻. Los experimentos realizados que se presentan en este capítulo muestran resultados contrarios a lo observado por Lin et al, ya que para el cátodo de S/C/Sep la cantidad de COSO₂⁻ decae entre los estados litiados y delitiados. Es posible que esta reacción quede inhibida debido a la fuerte interacción entre los polisulfuros y la sepiolita (resultados que se mostrarán a continuación). Cabe recordar que la formación de estas especies (COSO₂⁻) suele generar una pérdida irreversible del material activo, y que mitigar su aparición mejora el rendimiento electroquímico de la celda.

También se realizaron mediciones del espectro S de borde K en el modo FRX a los separadores de celgard utilizados en las celdas de Li-S, como se puede observar en la Figura 4.5 c y d. Para el separador utilizado en la celda de S/C/Sep (Figura 4.5d) las mediciones muestran una menor cantidad de polisulfuros, mientras que para el caso del separador S/C (Figura 4.5 c) la señal de los polisulfuros es mucho mas alta y se mantiene constante durante los estados litiados y delitiados. Estos resultados son una evidencia concluyente sobre la habilidad de la sepiolita de retener polisulfuros en el cátodo, también muestran la mejor utilización del material activo que se puede observar en el decrecimiento de las especies de polisulfuros en el separador de S/C/Sep durante la delitiación.

4.4. Análisis de profundidad XPS en cátodos de azufre

Los resultados descriptos hasta el momento brindaron información de las especies que se forman durante el ciclado y en diferentes estados de carga de los sistemas Li-S estudiados en este capítulo. Si bien el espectro XANES brinda información sobre una parte más grande del electrodo y no solo la superficie del mismo, no permite distinguir entre las especies superficiales y las del *bulk*. Con el objetivo de obtener información sobre la química general de todo el electrodo y sobre cómo varía espacialmente, se realizó un análisis de profundidad. Para determinar la región espacial en donde se midió luego del decapado, se llevó a cabo el análisis realizado en la Sección 2.2.2 con el cual se obtuvo que la velocidad de decapado de 93 nm min⁻¹.

4.4.1. Análisis espacial

En la Sección 2.2.1.1 se encuentran los detalles de la técnica utilizada y el análisis que se llevó a cabo para determinar la profundidad en se está midiendo. De esta manera se podrá estudiar las diferentes especies (de azufre) que se forman en la superficie del electrodo y en el resto del cátodo. A modo de ejemplo, en la Figura 4.6a se muestran los espectros obtenidos en la superficie y en la Figura 4.6b las cantidades asociadas con cada especie dada por la deconvolución de los espectros.

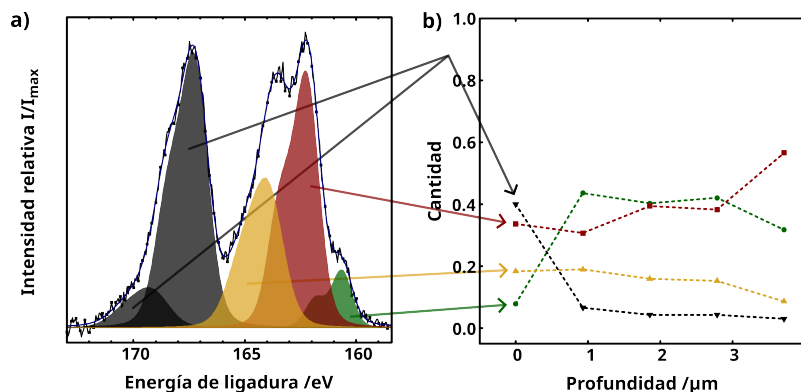


Figura 4.6: Esquema representativo del análisis de resultados. En a) espectro XPS en el rango S 2p para una muestra sin decapar y en b) cantidades asociadas a cada especie en distintas profundidades.

Los electrodos completamente litiados presentan las mismas especies químicas que las observadas en la superficie del mismo, Figura 4.7. En términos generales, a medida que aumenta el decapado la cantidad de Li_2S incrementa; mientras que la intensidad de los picos asociados a S, Li_2S_x y SO_x^- decrece o se mantiene constante. Estos resultados son esperados ya que en los cátodos al ser litiados el azufre se reduce a sulfuro de litio, también indicarían que esta reducción aumenta en las cercanías del colector de corriente mientras que disminuye en la superficie catódica. Para el cátodo de S/C, se observan grandes cantidades de azufre tanto en los ciclos 3 y 20, sin importar la profundidad y excediendo 20 % en muchos casos. Este resultado sugiere que en estos electrodos hay elevadas cantidades de azufre inaccesibles a los electrones imposibilitando su reducción, probablemente debido a la pasivación del cátodo. Para el S/C/Sep también se observa azufre elemental pero en menores cantidades. Finalmente, la señal asociada con polisulfuros indica que esta especie está presente y de manera bastante homogénea en todos los electrodos. Sin embargo, para los electrodos modificados con sepiolita se observa una mayor cantidad de esta especie; sugiriendo así la habilidad de la arcilla para retener polisulfuros no solo en la superficie catódica sino en todo el electrodo.

En la Figura 4.8 se encuentran los cantidades relativas de las especies de azufre para los electrodos completamente delitiados. La cantidad de azufre en estos sistemas va aumentando a medida que avanza el decapado hasta llegar a un valor máximo y se mantiene

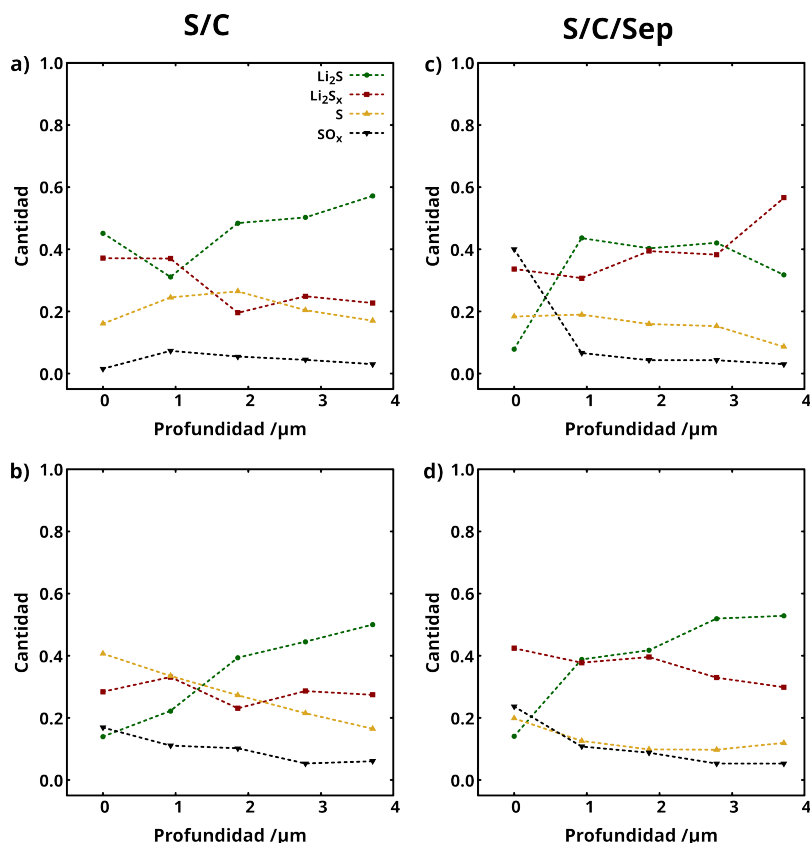


Figura 4.7: Cantidades de las distintas especies de azufre medidas a través de la deconvolución de los espectros XPS en el rango S 2p de acuerdo a la profundidad del decaído para los electrodos completamente litados S/C (izquierda) y S/C/Sep (derecha) en el a) y c) ciclo 3 y b) y d) ciclo 20. Las incertidumbres asociadas a esta mediciones coinciden con el tamaño del punto.

constante. Este no es el caso para el cátodo de S/C ciclo 20, en el cual hubo una reducción en el primer decaído pero inmediatamente tomó un valor constante. En el ciclo 3 este valor es de alrededor del 80 % mientras que para el ciclo 20 alrededor del 50 %, tanto para el S/C como para el S/C/Sep. Estos resultados muestran una pérdida del material activo que es consistente con la pérdida de la capacidad específica a medida que avanza el ciclado. Mientras tanto, el sulfuro de litio se encuentra en cantidades no significativas o directamente no está presente en el análisis de profundidad. Este resultado indicaría que el Li_2S se oxida totalmente durante el ciclado y su presencia está limitada a la superficie del electrodo o en porcentajes menores al 5 % dentro del electrodo. Esto llevaría a concluir que la pérdida de material activo no se debe a sulfuro de litio que queda inaccesible dentro del cátodo durante la delitiación. Finalmente, se puede observar polisulfuros en todas las regiones de los cátodos con cantidades entre un 15 % y 40 %; y, en general, se mantienen con valores constantes en el decaído. Esto es esperado ya que los polisulfuros están disueltos en el electrolito y por lo tanto su presencia debería ser homogénea en todo el electrodo. Al igual que en los electrodos litados, se observa una mayor cantidad de polisulfuros en

los cátodos modificados con sepiolita. El hecho de que en los estados delitiados también haya grandes cantidades de polisulfuros indica una oxidación incompleta de estas especies durante el proceso de carga, lo que explica también la baja capacidad de estos electrodos (comparada con la capacidad teórica del azufre). Sin embargo, al estar retenidos en el cátodo, los polisulfuros pueden seguir siendo parte del proceso de carga/descarga en los ciclos subsiguientes.

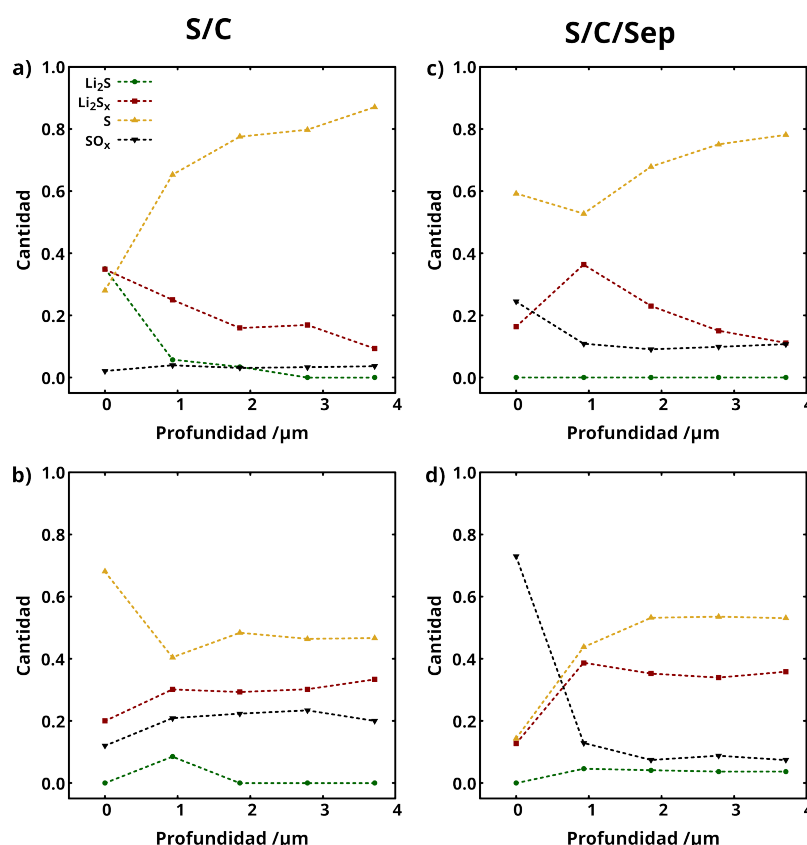


Figura 4.8: Cantidades de las distintas especies de azufre medidas a través de la deconvolución de los espectros XPS en el rango S 2p de acuerdo a la profundidad del decapado para los electrodos completamente delitiados S/C (izquierda) y S/C/Sep (derecha) en el a) y c) ciclo 3 y b) y d) ciclo 20. Las incertidumbres asociadas a esta mediciones coinciden con el tamaño del punto.

El análisis de las especies SO_x^{n-} merece una discusión por separado. En primer lugar, para el el S/C/Sep, se observa una clara diferencia entre la cantidad de estas especies entre la superficie de los cátodos y en el resto del *bulk*; siendo más alta en la superficie y más baja y constante en el *bulk*. En segundo lugar, se advierte un aumento de estas especies en la superficie a medida que avanza el ciclado, resultando en la formación de una capa sobre el electrodo que crece a medida que el ciclado avanza (mencionado también en la Sección 4.3.2). Finalmente, debe notarse que para los cátodos S/C la cantidad de especies SO_x^{n-} en el *bulk* son considerables, llegando a ser de 20% para el ciclo 20. Como estas especies no son reversibles, representan una considerable pérdida de mate-

rial activo; además, consumen LiNO_3 cuyo propósito es proteger el ánodo de litio. Estas reacciones irreversibles y no deseadas explicarían la baja eficiencia coulombica de estos cátodos (alrededor de 90%). Este no el caso para el electrodo S/C/Sep donde una considerable cantidad de estas especies se encuentra en la superficie del material pero dentro del *bulk* del cátodo las cantidades de alrededor del 10%. Esto es una ventaja doble ya que ni el LiNO_3 ni el material activo se consumen innecesariamente.

4.5. Cálculos DFT de la interacción Sepiolita/ Li_2S_6

Con el objetivo de dilucidar los resultados obtenidos por medio de las técnicas espectroscópicas y electroquímicas, y abordar la interacción entre la sepiolita y los polisulfuros, se realizaron cálculos de primeros principios. Los detalles computacionales se encuentran en la Sección 2.3. Los polisulfuros fueron descritos como Li_2S_6 cíclico por ser la estequiometría promedio en la distribución de polisulfuros. Una vez que la estructura de la sepiolita y el Li_2S_6 fueron relajados por separado, se posicionó al polisulfuro dentro del poro y arriba del poro. De esta manera se optimizaron esas dos geometrías y se obtuvieron las energías y estructuras electrónicas de esas interfaces de adsorción.

Las geometrías finales dadas por la optimización de gradiente conjugado son mostradas en la Figura 4.1b y c. Para ambos casos es notable la alta energía exotérmica de adsorción, siendo de -3,51 eV y -2,59 eV para dentro y arriba del poro, respectivamente. Esto indica un fuerte adsorción química que puede anclar al Li_2S_6 y así mitigar el efecto *shuttle*. En cuanto al diferencial de pseudodensidad electrónica en la interfaz, para ambos casos se observa una acumulación de densidad electrónica sobre los átomos de oxígeno en la superficie de la sepiolita. Además, en la Figura 4.1a, b y c se muestran las variaciones de carga de Voronoi de los átomos de litio y de azufre del polisulfuro aislado y adsorbido dentro y arriba del poro, respectivamente. Las cargas de Varonoi también indican una transferencia de carga del polisulfuro a la superficie.

Otro aspecto importante para analizar son los cambios de las distancias interatómicas entre los átomos Li-S del Li_2S_6 una vez que es adsorbido en la superficie, Tabla 4.1. En la molécula aislada la distancia Li-S es de 2,5 Å, la cual aumenta en promedio a 2,6 Å luego de la adsorción arriba del poro. Para la interacción dentro del poro esta distancia se incrementa a 3,1 Å. Sumado a esto, la distancia entre los dos átomos de litio del Li_2S_6 aislado es de 2,9 Å la cual se incrementa a 3,2 Å y 4,9Å para la adsorción por arriba y dentro del poro, respectivamente. La energía de adsorción y la distorsión del Li_2S_6 es significativamente mayor para la adsorción dentro del poro. La geometría final y las distancias interatómicas de Li-S y Li-Li sugieren que los átomos de litio pueden separarse de la cadena de polisulfuros y quedar adsorbidos en la superficie interna del

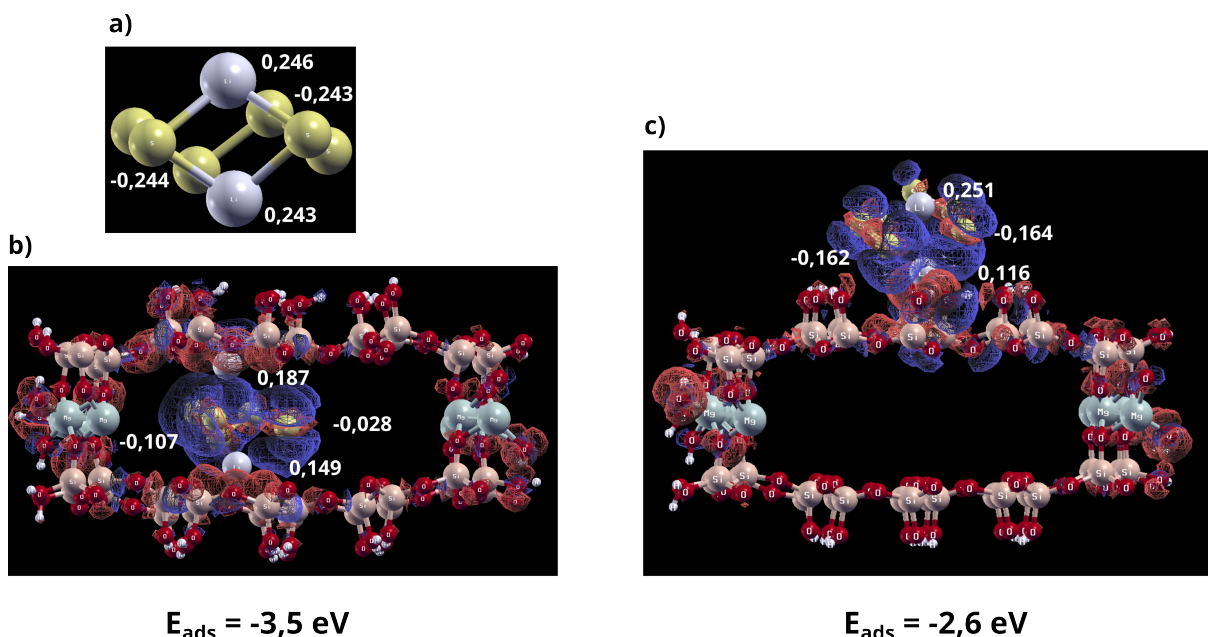


Figura 4.9: Representación esquemática de las estructuras relajadas de a) Li_2S_6 ; b) Li_2S_6 adsorbido en dentro del poro de la sepiolita; c) Li_2S_6 adsorbido en arriba del poro de la sepiolita. En b) y c) también se observa el diferencial de densidad electrónica de los sistemas obtenidos para valores de iso-superficie $0,005 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. El color rojo indica acumulación de electrones mientras que el azul una disminución.

poro, funcionando como un catalizador en la formación de azufre.

Tabla 4.1: Valores de las distancias interatómicas entre los átomos de Li_2S_6 para las distintas geometrías calculadas .

Posición de Li_2S_6	Li-S \AA	Li-Li \AA
Aislado	$\approx 2,5$	2,9
Dentro del poro	$\approx 3,1$	4,9
Arriba del poro	$\approx 2,6$	3,2

4.6. Conclusiones y comentarios finales

En este capítulo se estudió de manera sistemática la formación de especies azufre en cátodos de azufre por medio de XPS y XANES. Se hizo uso de sepiolita como aditivo en los cátodos de las celdas Li-S lo que permitió mejorar el desempeño electroquímico, particularmente se evidenció un aumento significativo en la eficiencia coulombica de este sistema. Por medio de las técnicas espectroscópicas seleccionadas se observó un aumento en la retención de polisulfuros en los cátodos modificados con sepiolita. Este resultado se comprobó también al estudiar los separadores, donde se encontró una mayor cantidad de

polisulfuros disueltos en el separador de la celda sin modificación. La interacción atractiva entre la sepiolita y la arcilla fue descrita a través de cálculos de primeros principios. Las especies S-O se forman en los cátodos de azufre sin necesidad de que la matriz carbonosa sea funcionalizada. La distribución espacial en los electrodos de las distintas especies de azufre también fue estudiada; estos resultados mostraron evidenciando que la química superficial en los cátodos varía drásticamente con respecto Se logró inhibir el efecto *shuttle* de este sistema con la utilización de materiales económicos, naturales y de manera sencilla.

Bibliografía

- [4.1] Jianli Wang and Wei-Qiang Han. A review of heteroatom doped materials for advanced lithium–sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 32(2):2107166, 2022.
- [4.2] 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. PMID: 22017295.
- [4.3] 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.
- [4.4] Yixian Pei, Yuxin Wang, Yusuf Darraf, An-Yi Chang, Hao Zhao, Xuan Liu, Jianguo Liu, Yuri Lvov, and Shengnian Wang. Confining sulfur particles in clay nanotubes with improved cathode performance of lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 450:227698, 2020.
- [4.5] Yunyan Wang, Xinbao Wang, Hongqi Ye, and Kai Han. Carbon coated halloysite nanotubes as efficient sulfur host materials for lithium sulfur batteries. *Applied Clay Science*, 179:105172, 2019.
- [4.6] Feixiang Wu, Haifeng Lv, Shuangqiang Chen, Simon Lorget, Vesna Srot, Martin Oschatz, Peter A. van Aken, Xiaojun Wu, Joachim Maier, and Yan Yu. Natural vermiculite enables high-performance in lithium–sulfur batteries via electrical double layer effects. *Advanced Functional Materials*, 29(27):1902820, 2019.
- [4.7] Guangfeng Zeng, Yuanpeng Liu, Dongjiang Chen, Cheng Zhen, Yupei Han, and Weidong He. Natural lepidolite enables fast polysulfide redox for high-rate lithium sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(44):2102058, 2021.
- [4.8] Lian Wu, Yongqiang Dai, Wei Zeng, Jintao Huang, Bing Liao, and Hao Pang. Effective ion pathways and 3d conductive carbon networks in bentonite host enable stable and high-rate lithium–sulfur batteries. *Nanotechnology Reviews*, 10(1):20–33, 2021.

- [4.9] Lian Wu, Yue Yu, Yongqiang Dai, Yifang Zhao, Wei Zeng, Bing Liao, and Hao Pang. Multisize $\text{cos}2$ particles intercalated/coated-montmorillonite as efficient sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries. *ChemSusChem*, 15(1):e202101991, 2022.
- [4.10] R. Fernández-Saavedra, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky. Templated synthesis of carbon nanofibers from polyacrylonitrile using sepiolite. *Advanced Functional Materials*, 14(1):77–82, 2004.
- [4.11] Jiayan Wu, Yanhua Wang, Zixuan Wu, Ya Gao, and Xiaoping Li. Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions. *Science of The Total Environment*, 708:134409, 2020.
- [4.12] Yuebing Sun, Guohong Sun, Yingming Xu, Lin Wang, Xuefeng Liang, and Dasong Lin. Assessment of sepiolite for immobilization of cadmium-contaminated soils. *Geoderma*, 193-194:149–155, 2013.
- [4.13] M Kara, H Yuzer, E Sabah, and M.S Celik. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, 37(1):224–232, 2003.
- [4.14] Jiangxuan Song, Terrence Xu, Mikhail L. Gordin, Pengyu Zhu, Dongping Lv, Ying-Bing Jiang, Yongsheng Chen, Yuhua Duan, and Donghai Wang. Nitrogen-doped mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-area-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 24(9):1243–1250, 2014.
- [4.15] Zhan Lin, Zengcai Liu, Wujun Fu, Nancy J. Dudney, and Chengdu Liang. Lithium polysulfidophosphates: A family of lithium-conducting sulfur-rich compounds for lithium-sulfur batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(29):7460–7463, 2013.
- [4.16] Manu U. M. Patel, Iztok Arčon, 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*, 15(5):894–904, 2014.
- [4.17] Rui Xu, Jun Lu, and Khalil Amine. Progress in mechanistic understanding and characterization techniques of li-s batteries. *Advanced Energy Materials*, 5(16):1500408, 2015.

- [4.18] Zhaohui Wu, Seong-Min Bak, Zulipiya Shadike, Sicen Yu, Enyuan Hu, Xing Xing, Yonghua Du, Xiao-Qing Yang, Haodong Liu, and Ping Liu. Understanding the roles of the electrode/electrolyte interface for enabling stable disulfurized polyacrylonitrile batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(27):31733–31740, 2021. PMID: 34213902.
- [4.19] 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.
- [4.20] Marco Carboni, Andrea Giacomo Marrani, Riccardo Spezia, and Sergio Brutti. Degradation of LiTfO/TEGME and LiTfO/DME electrolytes in li-o₂batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(2):A118–A125, 2018.
- [4.21] M. Fantauzzi, B. Elsener, D. Atzei, A. Rigoldi, and A. Rossi. Exploiting xps for the identification of sulfides and polysulfides. *RSC Advances*, 5(93):75953–75963, 2015.
- [4.22] X. Feng, M. Song, W. C. Stolte, D. Gardenghi, D. Zhang, X. Sun, J. Zhu, E. J. Cairns, and J. Guo. Understanding the degradation mechanism of rechargeable lithium/sulfur cells: a comprehensive study of the sulfur–graphene oxide cathode after discharge–charge cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:16931–16940, 2014.
- [4.23] Liang Zhang, Min Ling, Jun Feng, Liqiang Mai, Gao Liu, and Jinghua Guo. The synergetic interaction between LiNO₃ and lithium polysulfides for suppressing shuttle effect of lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 11(August 2017):24–29, 2018.
- [4.24] Zhan Lin, Caiyun Nan, Yifan Ye, Jinghua Guo, Junfa Zhu, and Elton J. Cairns. High-performance lithium/sulfur cells with a bi-functionally immobilized sulfur cathode. *Nano Energy*, 9:408–416, 2014.
- [4.25] M. Vijayakumar, Niranjana Govind, Eric Walter, Sarah D. Burton, Anil Shukla, Arun Devaraj, Jie Xiao, Jun Liu, Chongmin Wang, Ayman Karim, and S. Thevuthasan. Molecular structure and stability of dissolved lithium polysulfide species. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:10923–10932, 2014.

Capítulo 5

Biocarbones

En este capítulo, a diferencia de los anteriores, se desarrollarán los estudios realizados de materiales para ánodos de baterías de ion-litio. Si bien el litio metálico es el material anódico más prometedor para la nueva generación de baterías, es necesario contar con otras alternativas que puedan sustituir al grafito (ánodo comercial en baterías de ion-litio actuales). Esto se debe a que, de acuerdo a la aplicabilidad deseada, los requerimientos para los materiales de una batería son distintos y, por lo tanto, es necesario contar un abanico de posibilidades que puedan abarcar diversas necesidades. Al mismo tiempo, basar toda la industria y producción de baterías en un único material podría tener consecuencias, tanto económicas como ambientales, perjudiciales para la humanidad. Los materiales derivados de la biomasa son amigables con el medio ambiente, abundantes naturalmente y presentan propiedades estructurales ventajosas (flexibilidad y resistencia mecánica) para su aplicación en baterías.

El objetivo central de este capítulo es la síntesis rápida y sencilla de biocarbones procedentes de un residuo del árbol de nogal y su utilización como ánodo en baterías de ion litio. En este capítulo se desarrollarán los conceptos generales sobre baterías de ion litio y se detallará sobre los distintos materiales anódicos de las mismas, haciendo foco en biocarbones, materiales basados en silicio y materiales híbridos. Se sintetizaron dos biocarbones con el mismo precursor a través de un simple proceso de pirólisis y posteriormente modificados con distintos agentes ácidos/básicos para remover impurezas y mejorar el desempeño del electrodo. Se hará una descripción de las propiedades físico químicas y electroquímicas de los biocarbones sintetizados. Se obtuvieron capacidades específicas superiores a las de los ánodos de grafito. Este trabajo se hizo en colaboración con la Lic. Sofía Raviolo que también está realizando su tesis doctoral en el Laboratorio de Energías Sustentables.

5.1. Baterías de ion-litio

Las baterías de ion litio han atraído considerable atención en los últimos años como baterías secundarias debido a su gran densidad de energía. Una batería de ion litio está compuesta por un material carbonoso utilizado como ánodo (comercialmente grafito) y un óxido de litio (hierro fosfato litio LiFePO_4). La capacidad específica del grafito utilizado como ánodo es de 372 mA h g^{-1} . El desarrollo de materiales que puedan incrementar la acumulación de litio es importante, pues la capacidad global de la batería depende fuertemente de la cantidad de carga de ion litio en la estructura carbonosa. El litio metálico al ser utilizado como ánodo presenta una capacidad específica 10 veces mayor (3800 mA h g^{-1}) [5.1]; por otro lado, este material tiene una vida útil corta, pues en los sucesivos procesos de litiación se generan dendritas en su superficie que pueden ocasionar un cortocircuito en la batería. Estos problemas hacen esencial el desarrollo de nuevos materiales que sean baratos, amigables con el medio ambiente y puedan ser utilizados como ánodos de gran capacidad específica.

5.1.1. Biocarbonos como ánodos

Los biocarbonos son un producto sólido de descomposición de biomasa a través de un tratamiento térmico [5.2]. Estructuralmente, los biocarbonos son de la familia de carbones amorfos, a diferencia del grafito que consiste en láminas de grafeno ordenadas. Pueden formar de manera natural una matriz porosa que resulta en una gran área superficial expuesta. Los biocarbonos son producidos por fuentes renovables y su superficie puede estar modificada con diferentes grupos funcionales dependiendo de la biomasa utilizada, distinto a los carbones activados comerciales y al *carbon black*, los cuales son sintetizados a partir de fuentes fósiles. Sin embargo, es posible producir carbones activados a partir de la descomposición de biomasa, y por lo tanto, a estos se los debe considerar como biocarbonos activados [5.3].

La síntesis convencional de algunos carbones activados, el *carbon black* y el grafito involucra la utilización de coque de petróleo y fuentes fósiles; y por este motivo, su producción contribuye significativamente a las emisiones de CO_2 . Por otro lado, los biocarbonos son producidos por fuentes verdes y renovables (biomasa), de esta forma su producción es más “neutra en carbono” comparada con la de carbones comerciales actuales. Así, los biocarbonos están siendo considerados como algunos de los candidatos para contribuir a un sistema de energía renovable [5.4]. Más importante aún, los procesos de producción de biocarbón hacen que el CO_2 se una a la matriz de carbono del biocarbón y, por lo tanto, induce una estrategia de fijación de carbono para la eliminación eficiente del CO_2 del ciclo del carbono. En última instancia puede incluso ayudar a aliviar el calentamiento global a

través de captura de carbono [5.5].

La pirólisis es una reacción térmica de descomposición de materiales. Para la síntesis de biocarbones, el material que se descompone es orgánico, el rango de temperaturas puede variar entre los 350 °C y los 950°C y se realiza en atmósfera libre de oxígeno. En este proceso se producen gases, aceites y productos sólidos. Las propiedades y características de los productos finales dependen tanto de la biomasa utilizada como de las condiciones bajo las cuales se realiza la pirólisis (rango de temperatura, la velocidad de calentamiento y tiempo). El uso de los biocarbones se ha enfatizado recientemente debido a su rápida producción y a la gran cantidad de biomasa disponible. La mejora en las propiedades de los biocarbones se ha convertido en un área de investigación importante y varios tipos de tecnologías de activación (química o física) han sido desarrollados y aplicados en su producción.

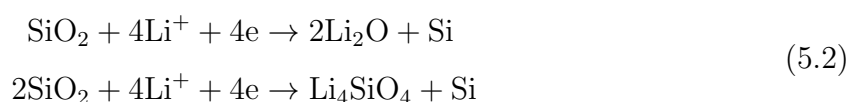
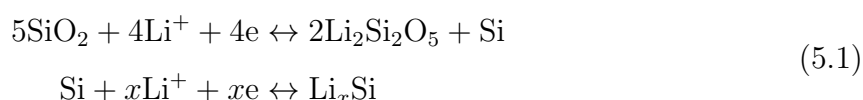
La característica más destacada de los biocarbones es la capacidad relativamente sencilla de modificar su porosidad y su química superficial. Debido a su gran versatilidad, se han estudiado en un amplio rango de aplicaciones: como absorbentes de bajo costo, para la modificación y recuperación de los suelos y su efecto en la nutrición de las plantas, como catalizadores ambientales, etc. Más aún, pueden activarse y funcionalizarse de acuerdo a las necesidades requeridas, estrategias que permiten controlar las reacciones químicas interfaciales, convirtiéndolos en materiales atractivos para el almacenamiento de energía. En particular, los grupos funcionales pueden alterar la termodinámica de los procesos superficiales, mientras que la porosidad puede influir en la cinética de los mismos. Por lo tanto, los biocarbones son materiales prometedores para la conversión de energía y su almacenamiento.

5.1.2. Materiales basados en silicio como ánodos

El silicio se encuentra dentro de los materiales anódicos para baterías de litio de nueva generación más prometedores. Cada átomo de silicio puede unirse con hasta cuatro iones de litio, lo que le brinda una capacidad diez veces mayor a la del grafito (3579 mA h g⁻¹ para Li₁₅Si₄). Además el silicio es atractivo por su abundancia natural, amigable para el medio ambiente y de bajo potencial electroquímico. Desafortunadamente, el silicio (semejante al azufre) al ser litiado tiene un aumento de volumen de alrededor de 300 %, lo cual genera la pulverización de partículas, una interfase electroquímica (SEI) inestable y pérdida del contacto eléctrico en el electrodo; resultando así en una pérdida de la capacidad a medida que avanza el ciclado, baja eficiencia coulombica y una vida útil limitada [5.6]. Algunos nanomateriales novedosos basados en silicio han sido sintetizados y sorteando algunos de los problemas mencionados, mejorando su comportamiento electroquímico. Ejemplos de estos materiales son nanopartículas huecas [5.7], nanotubos [5.8], compuestos

híbridos de Si-C [5.9], etc. Sin embargo, la síntesis de estos materiales es costosa tanto logística como económicamente.

Una alternativa posible como material anódico basado en silicio es la sílice (SiO_2) que presenta ventajas similares al silicio como una elevada capacidad teórica (1965 mA h g^{-1}). Sin embargo, además del aumento volumétrico, se pueden generar de manera irreversible partículas de silicatos de litio durante el ciclado, lo que ocasiona la pérdida de material activo en el ánodo. Existen dos mecanismos por los cuales el SiO_2 puede litiarse. El primero está dado por la Ecuación 5.1, en donde ambas reacciones de la ecuación son reversibles; estas reacciones son las esperadas en una celda electroquímica [5.10]. El segundo mecanismo propuesto en la litiación del óxido de silicio está descrito por las Ecuaciones 5.2 y 5.3. Las reacciones que ocurren en la Ecuación 5.2 son irreversibles y en simultáneo, mientras que la reacción dada por la Ecuación 5.3 es la responsable de la capacidad reversible. Comparando los dos mecanismos se puede deducir que hay tres reacciones posibles entre el óxido de silicio y iones litio, las cuales pueden convivir durante todo el ciclado de la celdas [5.11]. Hay varios trabajos donde se estudia la probabilidad de que ocurra cada mecanismo; en estos, el tamaño de las partículas de óxido de silicio es uno de los parámetros más determinantes [5.12].



5.1.3. Materiales híbridos de Si/C como ánodos

Entre las varias soluciones posibles para optimizar y perfeccionar los ánodos basados en silicio, la combinación con carbones es una de las alternativas más prometedoras y eficaces que atrae cada vez más atención. De la misma manera que ocurre con los cátodos de azufre, la matriz carbonosa mejora la conductividad del electrodo y al mismo tiempo alivia el estrés mecánico dado por la expansión volumétrica del silicio. En estos ánodos el material activo que provee la mayoría de la capacidad en la celda es el silicio, aunque el carbón utilizado también puede contribuir a la misma. Es por este motivo que a este tipo

de materiales se los denomina híbridos. Muchas estrategias han sido implementadas para combinar silicio con materiales carbonosos. En términos generales se puede dividir en dos tipos de estructuras: 1) encapsuladas (estructuras *core-shell*, *yolk-shell* y porosas); y 2) integradas (las partículas de Si/SiO₂ son incorporadas a una matriz carbonosa continua como grafito, grafeno, NFC, etc.)

Otra forma de obtener materiales híbridos de Si/C es a través de la síntesis de biocarbones. Esto se debe a que distintos tipos de biomasa pueden contener naturalmente silicatos u óxido de silicio. De esta manera es posible sintetizar compuestos Si/C con la misma facilidad, ventajas y rapidez mencionadas en Sección 5.1.1. Se han reportado biocarbones híbridos provenientes de diversas biomásas con distintas concentraciones de silicio, como la cáscara de arroz [5.13,5.14], de cebada [5.15], madera, café, entre otros [5.16].

5.2. Síntesis de biocarbones

La biomasa seleccionada para producir el biocarbón es un residuo del árbol de nogal. El fruto del nogal se compone dos partes: 1) del pericarpio que rodea el 2) carozo (en cuyo interior se aloja la nuez). El pericarpio no tiene uso conocido y, para obtener la nuez, se espera que se seque con el sol. Hasta el momento no se ha encontrado reportes sobre posibles usos de esta biomasa. El residuo utilizado para la síntesis provino de un árbol de la ciudad de Córdoba.

El método de síntesis consistió en primer lugar, en lavar la biomasa con agua corriente para eliminar posibles restos de tierra u otros componentes biológicos u orgánicos adheridos a la misma. Luego, se dejó secar a 80 °C hasta que toda el agua se hubiera evaporado. Se hizo una molienda con una trituradora para producir un polvo, lo que mejoró su manipulación. La pirólisis consistió en llevar la muestra a 600 °C durante 2 horas con una rampa de 5 °C min⁻¹ en atmósfera de Ar. Esta muestra fue lavada con agua Milli-Q y secada a 80 °C. El biocarbón resultante fue nombrado “PN” y fue caracterizado y utilizado para testearlo como material anódico.

Al biocarbón obtenido de la pirólisis también se le realizaron dos tratamientos para eliminar impurezas y posibles materiales de naturaleza inorgánica que pudiese tener y no hubieran sido removidos durante los lavados con agua. En primer lugar, se realizó un tratamiento básico en una solución de KOH 1 M durante 24 horas, luego se lavó (Milli-Q) la muestra hasta obtener pH neutro. Seguidamente, se colocó la muestra en solución de HCl 1 M durante 2 horas a 80 °C, y se lavó de la misma manera. Finalmente se secó a 80 °C, este biocarbón fue nombrado “PNT” y fue caracterizado y testeado al igual que PN. Cabe destacar que el procedimiento de limpieza se eligió para que fuese lo más fácil y menos nocivo posible. Otro tratamiento, podría haber sido con HF (en vez de KOH), pero

este compuesto es muy reactivo y peligroso [5.17]. También se podrían haber realizado tratamientos térmicos luego de los lavados para remover grupos funcionales.

5.3. Caracterización fisicoquímica

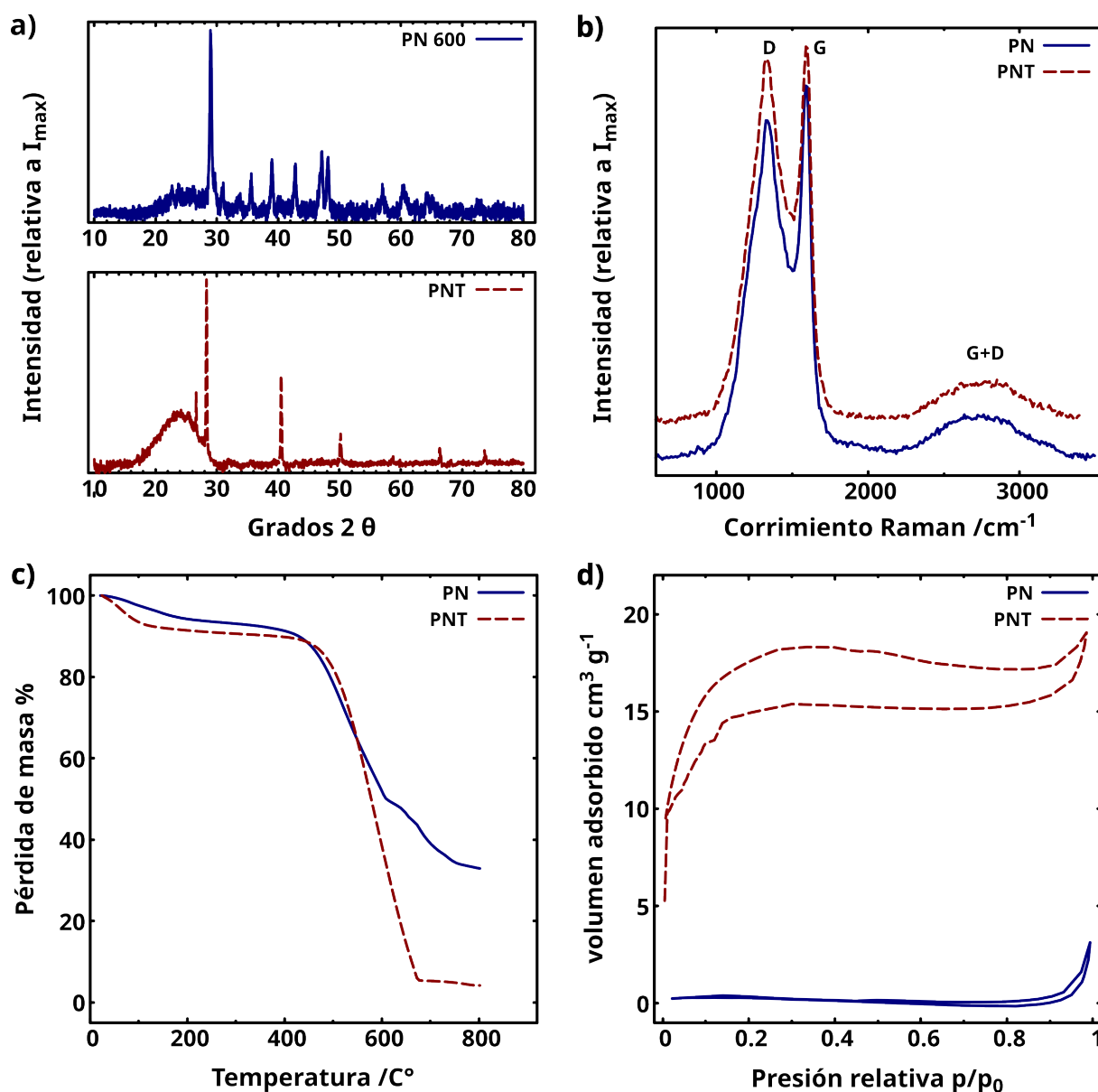


Figura 5.1: a) Patrón de difracción de los biocarbones sintetizados PN (arriba) y PNT (abajo). b) Espectro RAMAN realizado con láser de $\lambda_0=633$ nm. c) Análisis termogravimétrico (TGA) en aire de las muestras de PN (azul) y PNT (rojo). d) Curvas de adsorción-desorción de N₂ a 72 K de las muestras de PN (azul) y PNT (rojo)

Para estudiar y comprender las propiedades de los biocarbones sintetizados se realizaron varias caracterizaciones. Como se mencionó anteriormente, las propiedades de los biocarbones dependen fuertemente de la biomasa utilizada, la pirólisis y los tratamientos

de activación o limpieza; de esta manera se torna crucial estudiar en profundidad sus características. Se realizaron estudios DRX, RAMAN, XPS, SEM, BET, TGA y mapeo EDS de las dos muestras.

La estructura cristalina de la muestra fue estudiada por medio de DRX. En la Figura 5.1 a se presenta el patrón de difracción de la PN; en la misma se puede observar un pico ancho en $2\theta = 24$, el cual es asignado a la reflexión 002 de un carbón amorfo [5.18]. Se observan otros picos que probablemente sean originados por impurezas de naturaleza inorgánica y quedan en la muestra que no son removidas en la síntesis (la cual solo fue lavada con agua). En el caso de la PNT, una gran cantidad de picos desaparecen del patrón de difracción, sugiriendo que la mayoría de las impurezas de la muestra fueron exitosamente removidas con los tratamientos ácido/básicos. Además, el pico ancho en $2\theta = 24$ asociado al carbón amorfo tiene una intensidad mayor y es más dominante en el patrón.

Para continuar analizando la estructura de las muestras sintetizadas, también se les realizó espectroscopía Raman, lo cual se muestra en la Figura 5.1 b. Como se mencionó en la Sección 2.2.4 dos factores afectan esta señal en materiales carbonosos: el grado de amorfización del material y el enlace híbrido sp^2 del carbón. Tres señales son observadas en el espectro, la primera en 1340 cm^{-1} (banda D) está relacionada con los bordes, defectos y desórdenes de la muestra en la estructura del carbón. La segunda, en 1590 cm^{-1} (banda G) se atribuye a la vibración de los átomos de carbono en una red 2D hexagonal y da cuenta del nivel de grafitización del carbón. La última, en 2800 cm^{-1} (banda G+D) es una señal común en carbones con alto nivel de desorden y no provee información adicional [5.19]. El cociente entre las intensidades de estas dos señales (I_D/I_G) es un parámetro comúnmente usado para medir el nivel de desorden dentro de una muestra carbonosa; para la PN y PNT este cociente es 0,90 y 1,01, respectivamente. Este resultado da cuenta de que ambos biocarbones presentan un alto nivel de desorden, lo cual es esperado, ya que la calcinación realizada fue a una temperatura relativamente baja ($600\text{ }^\circ\text{C}$) y por un tiempo corto (2 h). El aumento en el desorden de la muestra de PNT se debe probablemente a la creación de nuevos defectos en la estructura carbonosa por los lavados con ácido clorhídrico e hidróxido de potasio.

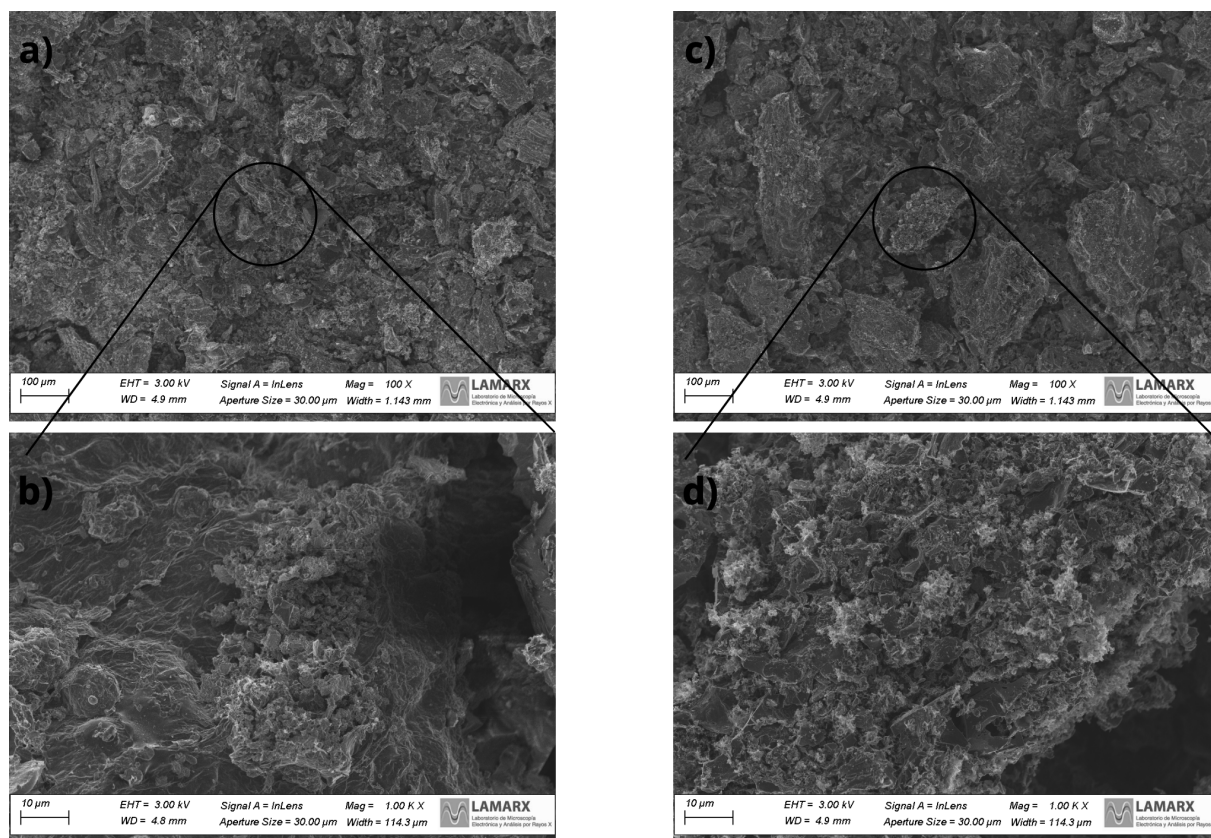


Figura 5.2: Imágenes SEM de a) y b) PN; c) y d) PNT, en baja magnificación (arriba) y alta magnificación (abajo).

La cantidad de carbono en las muestras fue analizada a través de TGA en aire. En la Figura 5.1 c se muestran las curvas de pérdida masa en función de la temperatura. En el primer rango de temperaturas (25 - 200 °C) hay una pequeña disminución en la masa de ambas muestras que se debe a la desorción de gases (O_2 , N_2 , etc), evaporación de agua y eliminación de otros grupos funcionales que puedan contener [5.20, 5.21]. En la región comprendida entre 450 °C y 650 °C se observa una caída abrupta en la masa, debido a la pirólisis de carbón en presencia de aire. Para el caso de la PN un 33 % de la muestra queda sin pirolizar, es decir que un tercio de este biocarbón se compone de impurezas de tipo inorgánicas. Por otro lado, la PNT tuvo una pérdida de masa del 95 %, esto se debe a la remoción exitosa de las impurezas a través de los lavados ácidos y básicos.

El tamaño y la morfología de las muestras fueron evaluadas con microscopía electrónica de barrido (SEM). Los biocarbones sintetizados presentan partículas de formas y tamaños irregulares, en la Figura 5.2 a y c se pueden observar estructuras de hasta 200 μm , que se forman a partir de la acumulación y aglomeración de granos más pequeños del orden de 5 μm Figura 5.2 b y d. No se observaron diferencias morfológicas significativas entre los dos biocarbones. Tampoco fue posible distinguir con esta técnica la presencia de meso ni microporos. Esta ausencia de porosidad fue confirmada a través de sortometría. Las curvas de adsorción-desorción de la isoterma de N_2 de las muestras de PN y PNT pueden verse

en la Figura 5.1 d. Las curvas de histéresis tienen dos comportamientos muy disímiles, para el caso de la PN la forma de la curva de adsorción corresponde a la de un material no poroso. Por otro lado para la muestra de PNT es posible distinguir la histéresis asociada a un material mesoporoso [5.22]. Sin embargo, las áreas superficiales calculadas de acuerdo a la teoría BET (ver Sección 2.2.8) son $S_{BET} = 0,47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $S_{BET} = 2,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la PN y PNT, respectivamente. Con lo cual, si bien la curva de histéresis de la muestra de PNT corresponde a la de un material mesoporoso, no existe una diferencia significativa en la cantidad de superficie expuesta entre los dos biocarbones. Cabe aclarar también que las medidas (i.e. el volumen adsorbido de N_2) se encuentran dentro del rango de apreciación del equipo, con lo que los valores para las S_{BET} informadas cuentan con una incertidumbre asociada del 100 %. Entonces, se puede concluir en que los biocarbones no presentan poros y la superficie externa de sus partículas es la única área disponible; siendo ésta además no significativa.

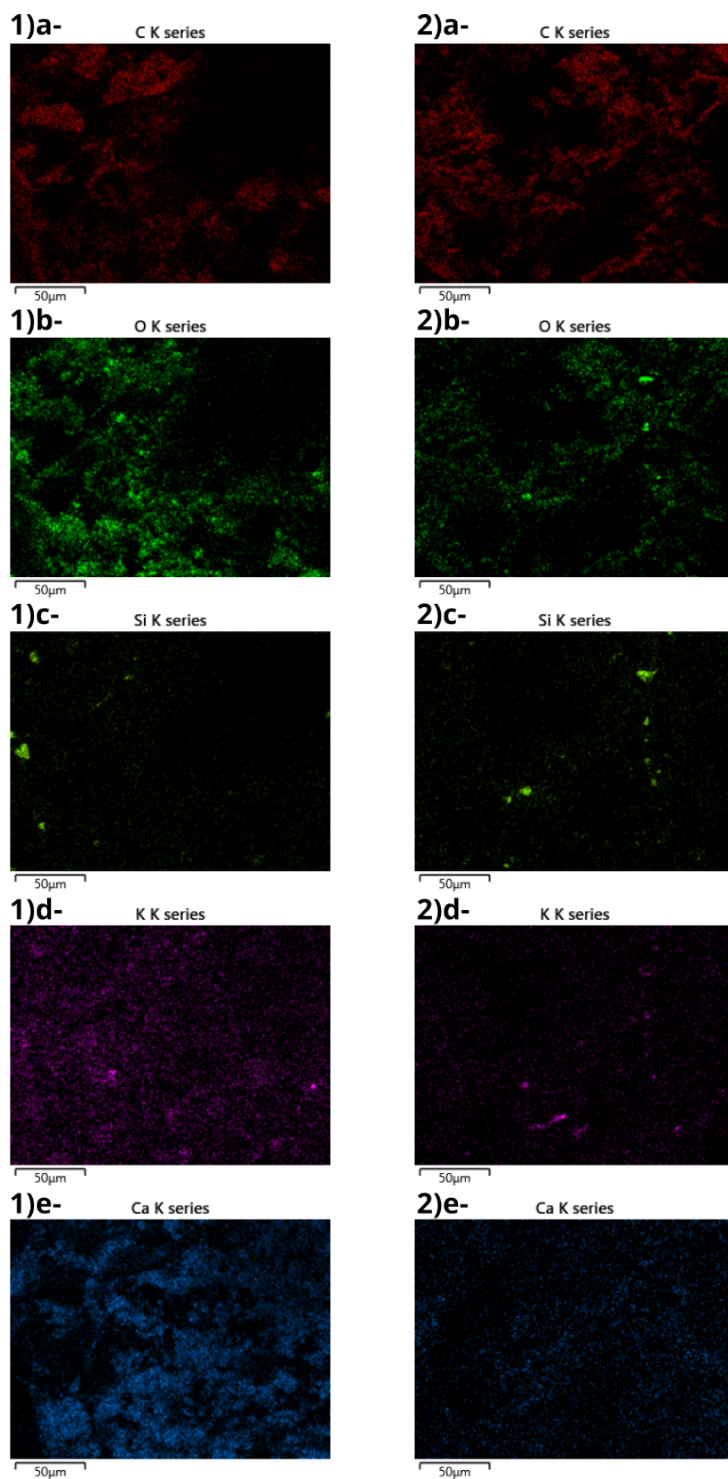


Figura 5.3: Mapeo elemental cualitativo de microáreas mediante EPMA en las columnas: 1a) - e) PN y 2a - e) PNT. En las filas, de 1a), 2a) carbono; 1b), 2)b oxígeno; 1c), 2c) silicio; 1)d, 2d) potasio y 1e), 2e) calcio.

El análisis elemental de los biocarbones se realizó por medio de EPMA y XPS. El mapeo de rayos X de las muestras de PN y PNT se muestran en la Figura 5.3 1)a-e y 2)a-e, respectivamente. En ambos casos se observa en su gran mayoría carbono (C) y oxígeno (O) con cantidades de potasio (K), calcio (Ca) y silicio (Si); también aparecen

en el mapeo fósforo (P) y magnesio (Mg) (no informados). Particularmente, se pueden observar nanopartículas de silicio de $10\ \mu\text{m}$ Figura 5.3 1)c y 2)c. Para la muestra de PN, la presencia de silicio y de el resto de los elementos también fue confirmada por medio de XPS (Figura 5.4 a). Además, en el espectro XPS en la región del Si 2p (Figura 5.4 b) se puede observar un único pico en 103,5 eV, el cual es asociado a silicio en estado de oxidación Si^{4+} . De esta manera, se puede concluir que el silicio se encuentra como SiO_2 . Es de interés que haya óxido de silicio en la muestra, debido a que es otro material anódico y puede aumentar la capacidad de litación del biocarbón. Para el caso de la PNT, en los espectros XPS en las regiones de Mg 1s, Ca 1s, K 1s y P 2p no presentaron picos (Figura 5.4 a). Esto se debe a los tratamientos de limpieza de la muestra, en los cuales estos elementos fueron eliminados. De igual manera que para el caso de la PN, en la región Si 2p se observa un pico en 103,5 eV (Figura 5.4 c), es decir los distintos lavados no eliminaron el óxido de silicio del biocarbón. El silicio en la PNT también fue observado por medio de EPMA (Figura 5.3 2c). Cabe aclarar que se observó Cl tanto en los espectros EDS como XPS en la PNT, probablemente sea un remanente del lavado con HCl (en la muestra de PN, el cloro no se evidenció ni en el espectro XPS ni en el EDS). La estimación de SiO_2 para la PN y PNT de acuerdo a los espectros XPS y EDS son 2 % y 4 % en peso, respectivamente.

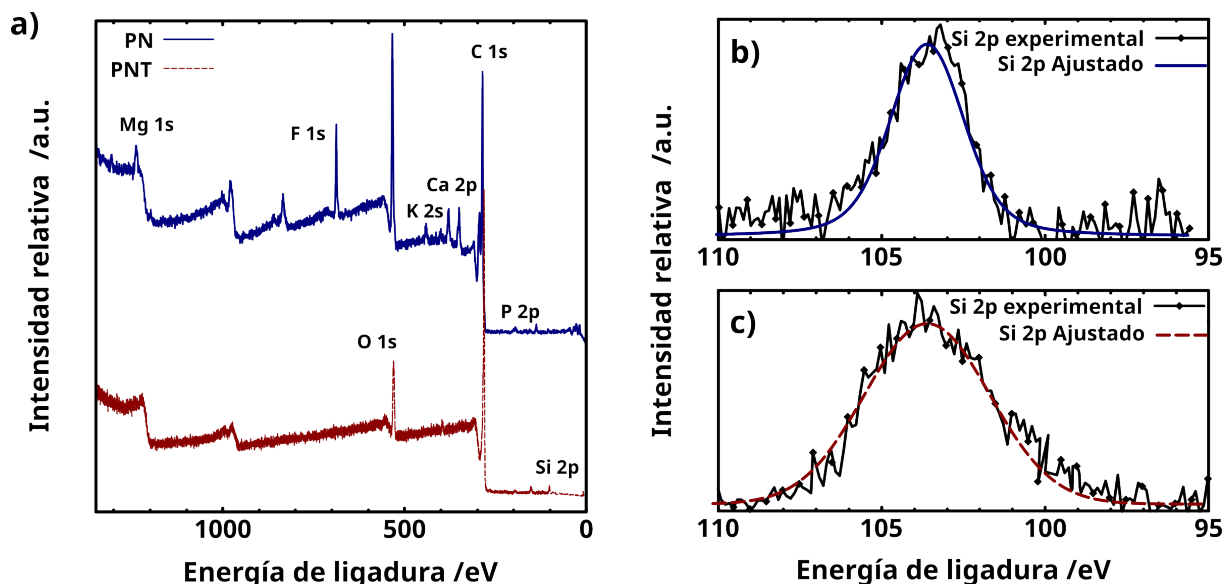


Figura 5.4: Espectros XPS a) *survey* para PN (azul) y PNT (rojo), donde se identifican los elementos asociados a cada pico; b) y c) en el rango de energías Si 2p (y su deconvolución) para PN y PNT, respectivamente

5.4. Resultados electroquímicos

En esta sección se hará un análisis del desempeño de los biocarbones aplicados como ánodos en baterías de ion litio. Los experimentos electroquímicos se hicieron con celdas tipo *coin cell*. Los electrodos fueron fabricados utilizando 80 % del biocarbón sintetizado, 10 % de carboximetilcelulosa (Aldrich) como agente aglutinante y 10 % de Carbón Súper P. A los sólidos se les agregó un solución de agua Milli-Q con H_3PO_4 en una concentración 0,1 M como solvente y fueron mezclados en molino de bolas durante 20 minutos a 600 rpm. Este producto depositado sobre el colector de corriente de papel de cobre y secado a 80 °C por 2 horas. Los electrodos fueron cortados en discos de 12 mm de diámetro y secados en vacío a 80 °C durante 12 horas. Se utilizó litio metálico como contraelectrodo, lana de vidrio como separador y una mezcla de LiPF_6 1 M en carbonato de etileno + carbonato de dimetilo en una relación 1:1 (v/v) como electrolito. Las celdas fueron cicladas en un rango de potencial de 0,001 V – 1,5 V vs. Li/Li^+ . La corriente de las celdas fue referida a la masa del material activo (PN o PNT) en el ánodo con una densidad de corriente de $C = 372 \text{ mA g}^{-1}$, considerando que toda la masa era carbón. Las celdas se ciclaron a distintas densidades de corriente entre 0,1 C y 0,5 C. También se realizaron voltametrías cíclicas con una velocidad de escaneo de $0,06 \text{ mV s}^{-1}$ en el mismo rango de potencial. Esta sección se dividirá en tres partes, en la primera se analizarán los ánodos de PN, luego los de PNT y en última instancia se hará un estudio de la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

5.4.1. Ánodos de PN

El ciclado galvanostático y la eficiencia coulombica de la celda PN se presenta en la Figura 5.5 a. La celda se cicló a 0,1 C durante los dos primeros ciclos, para asegurar una buena formación de la SEI (superficie de interfase electroquímica). En estos dos ciclos la capacidad específica fue de 3050 mA h g^{-1} y 2030 mA h g^{-1} y sus eficiencias coulombicas de alrededor del 60 %. Estos resultados se deben a que durante el proceso de formación de la SEI se consumen grandes cantidades de litio de manera irreversible. En los ciclos subsiguientes, se cicló con una densidad de corriente de 0,5 C y la capacidad específica fue de aproximadamente 600 mA h g^{-1} . Sin embargo, hay una disminución continua en la capacidad y después de 100 ciclos es de 320 mA h g^{-1} . La retención de la capacidad de este ánodo, considerando la capacidad inicial del ciclo 5 ($\approx 750 \text{ mA h g}^{-1}$) es de tan solo el 42 %. La EC se mantiene durante todo el ciclado en 98 %.

Los perfiles de carga/descarga se encuentran en la Figura 5.5 b. Como ya se mencionó, durante el primer ciclo (litiación del ánodo) ocurre la formación de la SEI, además de reacciones en la superficie del material (de acuerdo a las mediciones BET, este fenómeno

no aportaría significativamente al consumo de litio) y a la captura de iones de litio en sitios activos [5.23]. Todos estos procesos ocurren entre los 0,8 V y 0,3 V del primer ciclo y son los responsables de la alta capacidad en este ciclo. Se pueden observar otros dos *plateau* en el perfil de litiación del primer ciclo en 0,12 V y 0,03 V, los cuales se relacionan con las reacciones electroquímicas entre litio y partículas de SiO_2 dadas por las ecuaciones 5.1-5.3. Cabe recordar que no todos estos procesos son reversibles. Estos dos *plateaus* son los responsables de la mayoría de la capacidad de los primeros ciclos, y son los que más disminuyen en los ciclos subsiguientes, de tal manera que en el ciclo 100 desaparece completamente. De esta manera, el SiO_2 es el responsable de la caída de la capacidad durante el ciclado; esto se debe a que puede formar partículas de silicatos de litio, las cuales son irreversibles [5.10]. Sin embargo, la cantidad de silicio estimada por medio de EPMA no es suficiente para que este material sea el responsable de toda esta capacidad. Esto sugiere que puede haber otros procesos electroquímicos involucrando los otros elementos en el biocarbón e incluso deposición de litio.

Las curvas de voltametría cíclica se muestran en la Figura 5.5 c. Durante el escaneo catódico se observan un pico ancho a 0,45 V y un pico agudo de reducción debajo de 0,2 V, los cuales corresponden a la inserción de litio en la matriz de carbono y a la formación de compuestos Li-Si, respectivamente. En el escaneo anódico se observan tres picos de oxidación entre 0,25 V y 0,46 V, los cuales se deben a la extracción de litio del carbón. Los dos picos anódicos en 0,52 V y 0,58 V pueden ser atribuidos a la descomposición parcial de Li_xSi y a la extracción de iones Li del silicio, respectivamente. El último pico catódico en 0,75 V se debe a la delitiación de defectos de la estructura carbonosa [5.23].

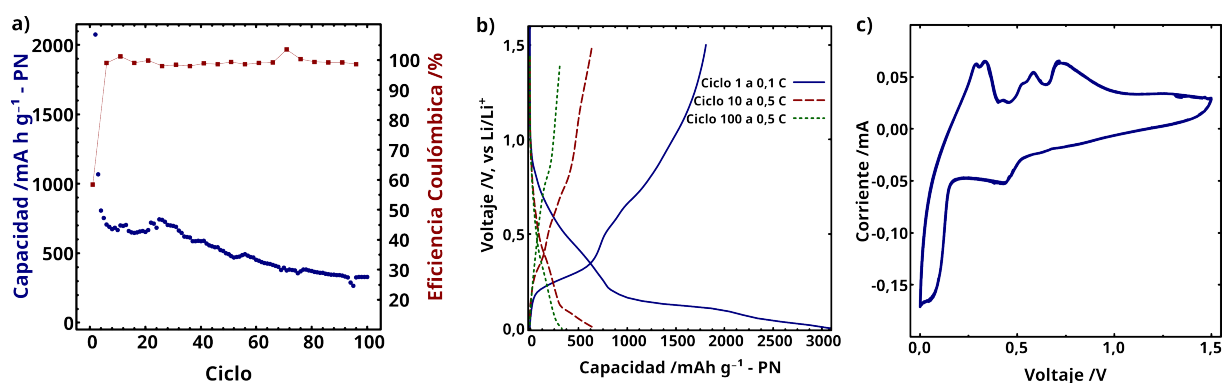


Figura 5.5: a) Estabilidad cíclica de ánodos de PN a 0,5 C, b) perfiles de carga y descarga para distintos ciclos de celdas PN, c) curva del primer ciclo de la voltametría cíclica realizada en una celda de PN a una velocidad de $0,06 \text{ mV s}^{-1}$.

5.4.2. Ánodos de PNT

En la Figura 5.6 se muestra el ciclado galvanostático y la EC de los ánodos de PNT testeados. Las condiciones de medida fueron iguales que para los ánodos de PN. Los electrodos obtuvieron una capacidad inicial de 1750 mA h g^{-1} y una EC de 40 %. En el ciclo 2, en el cual la densidad de corriente sigue siendo de 0,1 C, la capacidad se redujo a 1000 mA h g^{-1} y la EC aumentó a 95 %. Al incrementar la corriente de ciclado a 0,5 C la celda sufrió otra disminución de capacidad, pero se estabilizó en el ciclo 4 en 425 mA h g^{-1} y mantuvo esta capacidad hasta finalizar el experimento, mostrando una excelente ciclabilidad. La cual también se evidencia en la EC que fue de 98 %. La retención de la capacidad (desde el ciclo 5 en adelante) fue del 85 % es decir, el doble que para los ánodos de PN.

En el perfil de carga/descarga de la celda del primer ciclo (Figura 5.6 b) se puede observar, al igual que para el ánodo de PN, entre 0,8 V y 0,3 V, el proceso de formación de la SEI, que involucra aproximadamente 1000 mA h g^{-1} . Inmediatamente comienza otro *plateau*, el cual tiene un comportamiento más lineal, en este proceso ocurre la litación del óxido de silicio, el cual es responsable de 750 mA h g^{-1} del primer ciclo. En los ciclos posteriores, este último *plateau* se reduce drásticamente y aporta muy poco en la capacidad del ciclado. Las curvas de carga/descarga de los ciclos 10 y 100 no muestran diferencias, exhibiendo, una vez más, la excelente ciclabilidad de este ánodo. Si se compara con el perfil del primer ciclo del ánodo de PN (Figura 5.5 b) se puede observar que en términos de formación de SEI ambos electrodos consumen la misma cantidad de litio, pero la diferencia más significativa la muestran los *plateaus* relacionados a la litación del SiO_2 . Este proceso en la celda de PN involucra 2225 mA h g^{-1} casi tres veces más que para la PNT. Esta reducción en la capacidad se debe probablemente a que, en el ánodo de PNT, los únicos procesos electroquímicos involucrados en estos valores de potencial es la litación de SiO_2 .

En la Figura 5.6 c se muestra la voltametría cíclica del primer ciclo. Los picos catódicos observados se relacionan con los *plateaus* recién descritos, aunque es posible distinguir otros. Hay un pequeño pico en 0,9 V, el cual también se asocia a la formación de SEI; luego, en 0,45 V, que corresponde a la inserción de iones litio en la estructura carbonosa; y finalmente, debajo de 0,2 V que da cuenta de la formación de especies Si-Li. En el escaneo anódico, se pueden ver un pico “bifurcado” en 0,3 V el cual corresponde a la delitación de la estructura carbonosa. Los picos que siguen están asociados a la extracción de iones Li de las estructuras formadas. Finalmente, en 0,6 V, a la delitación de defectos. No se observaron en la VC procesos diferentes con respecto al ánodo de PN.

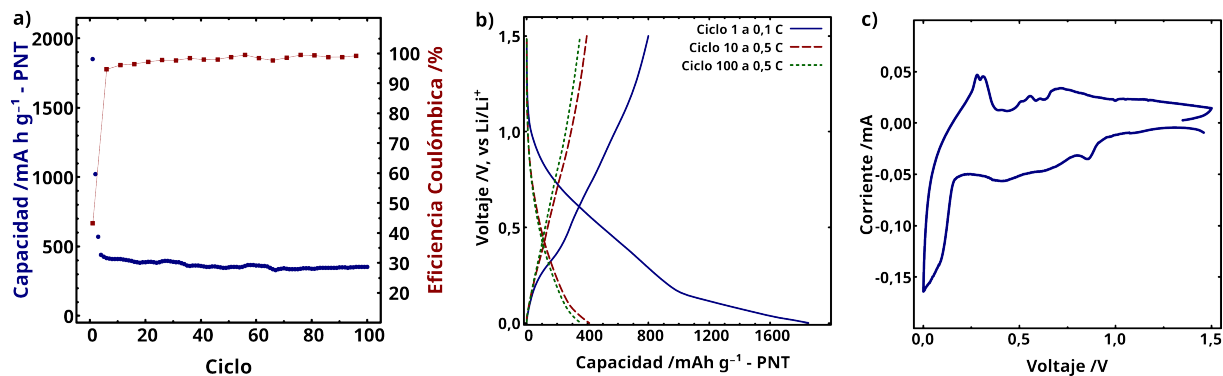


Figura 5.6: a) Estabilidad cíclica de ánodos de PNT a 0,5 C, b) perfiles de carga y descarga para distintos ciclos de celdas PNT, c) curva del primer ciclo de la voltametría cíclica realizada en una celda de PNT a una velocidad de $0,06 \text{ mV s}^{-1}$.

5.4.3. Planteo experimental y análisis de reproducibilidad

A diferencia de los otros sistemas de estudio que son abordados en este trabajo (litio-azufre en los Capítulos 3 y 4, y óxidos de litio en el Capítulo 6) aquí se trabaja con un material que tiene características intrínsecas desconocidas. Como se mencionó en la Sección 5.1.1, cada biocarbón tendrá propiedades diferentes de acuerdo a la biomasa utilizada y a los tratamientos que se le realicen (pirólisis, activaciones, lavados); y esas diferencias repercutirán directamente en su comportamiento electroquímico. En este sentido, tomó especial relevancia la caracterización físico química de las muestras de PN y PNT para poder comprender y explicar los resultados electroquímicos. Esta sección tiene como objetivo comunicar los resultados de manera cronológica para explicar el proceso de toma de decisiones en los experimentos realizados. Algunas de las mediciones que se presentan no están finalizadas sin embargo serán suficientes para llevar a cabo la discusión. Cabe volver a mencionar también el objetivo de este trabajo: producir un biocarbón cuya síntesis sea lo más simple y directa posible.

Teniendo en cuenta el objetivo planteado, una vez finalizada la síntesis de PN, esta celda fue testeada electroquímicamente. Inicialmente la celda se cicló a 0,1 C los dos primeros ciclos y luego a 0,2 C los ciclos restantes. Los resultados se muestran en la Figura 5.7 a (E1), la capacidad inicial de esta celda fue de 6380 mA h g^{-1} , casi 20 veces más que la capacidad teórica del grafito. Si bien parte de esta capacidad está asociada a la formación de la SEI, este resultado fue inesperado y prometedor. Inmediatamente, la capacidad se redujo y durante 20 ciclos se mantuvo en aproximadamente 2000 mA h g^{-1} . Luego, la capacidad específica sufrió otra reducción; este decaimiento fue asociado al agotamiento de litio metálico de la celda (el litio disponible en la celda es aquel que se encuentra en la superficie del litio metálico). Una forma de continuar con estos experimentos consiste en cambiar el litio metálico en el momento en que la capacidad comienza a bajar. Esto

significa: cortar con el ciclado galvanostático, desarmar la celda y armarla con el mismo electrodo utilizado pero cambiar el litio metálico, separador y agregar electrolito. Si bien esto sirve para la caracterización del material y aumentar su “ciclabilidad” en escala laboratorio, consume tiempo, recursos y el experimento se aleja del uso real de un electrodo en una batería. Cabe mencionar también que las capacidades obtenidas a esta densidad de corriente (0,2 C) nunca se lograron reproducir, en Figura 5.7 a se muestra otra medición (E2), la cual entre los ciclos 3 y 8 tiene tan solo el 20 % de la capacidad del electrodo E1, es decir presenta una diferencia del 400 %.

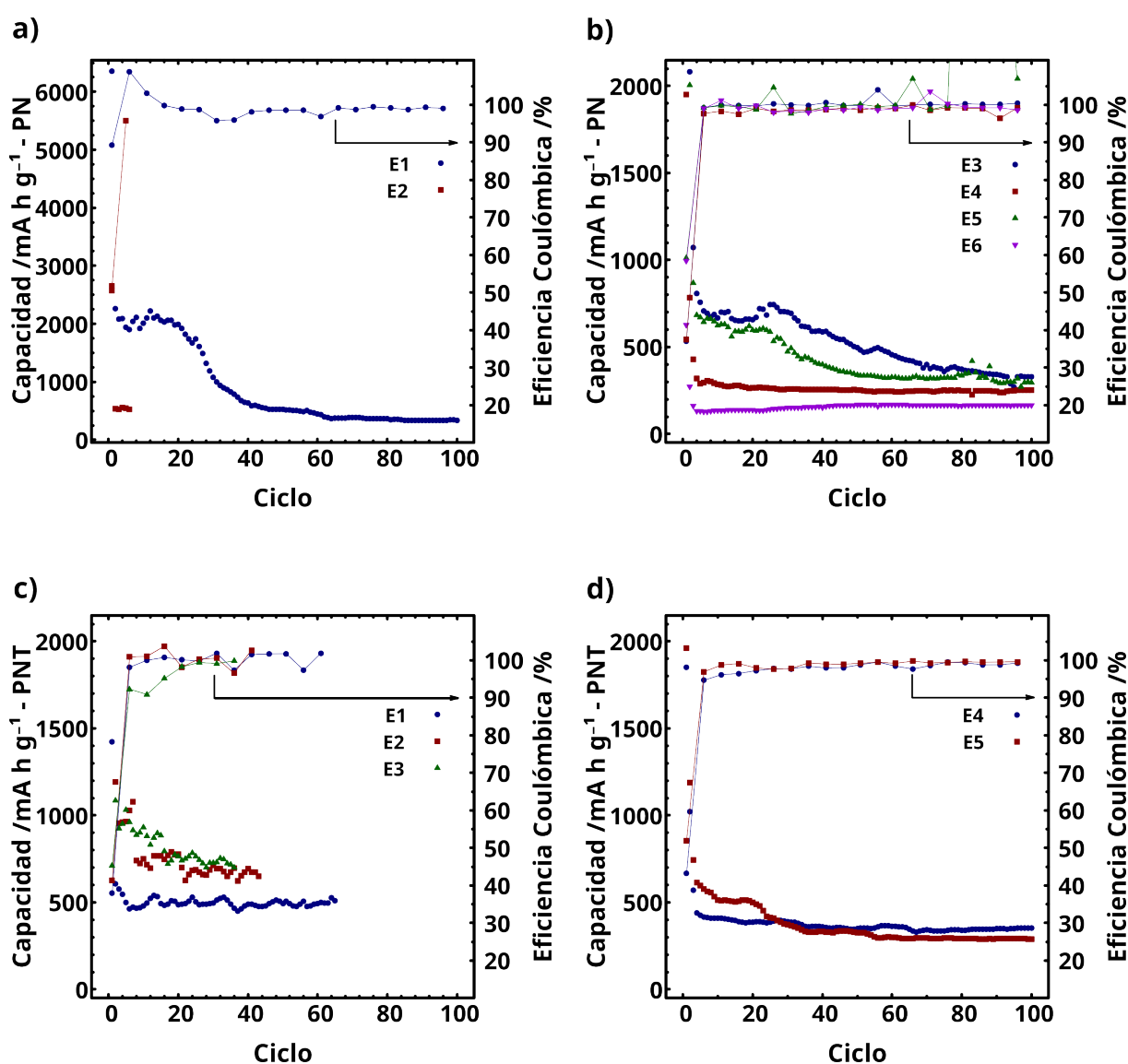


Figura 5.7: Análisis de reproducibilidad para las celdas de PN a) 0,2 C y b) 0,5 C; y celdas de PNT c) 0,1 C y d) 0,5 C

La referencia de corriente utilizada para realizar los experimentos fue de $C = 372 \text{ mA g}^{-1}$, es decir que cada ciclo duraba aproximadamente 50 horas. Considerando esto, se decidió estudiar la ciclabilidad con una densidad de corriente mayor (0,5 C) manteniendo los dos primeros ciclos a 0,1 C. En la Figura 5.7 b se muestran cuatro mediciones realizadas

para los ánodos de PN a 0,5 C, la medición en azul correspondiente a “E3” es la informada en la Sección 5.4.1. Lo primero que se puede observar es la abrupta pérdida de capacidad comparada con la medición a 0,2 C (E1), en el mejor de los casos la capacidad es de un 25 % de la capacidad obtenida a esa corriente. Esto implica una alta dependencia del sistema a la corriente con la que es ciclado. Los primeros ciclos (a 0,1 C) tuvieron capacidades de 3100 mA h g⁻¹, 1930 mA h g⁻¹, 4040 mA h g⁻¹ y 626 mA h g⁻¹ para los electrodos E1, E2, E3 y E4, respectivamente. Nunca se volvió a obtener una capacidad inicial de 6000 mA h g⁻¹. Los segundos ciclos (0,1 C) tampoco obtuvieron capacidades similares a las reportadas en la Figura 5.7 a. Por otro lado, y más importante, las mediciones difieren en sus primeros ciclos hasta en un 500 % entre ellas (electrodos E6 y E3 de la Figura 5.7 b), lo que significa que las mediciones son altamente irreproducibles. Se evaluaron, sin éxito, varias estrategias para lograr reproducibilidad. Estas estrategias asumían que la irreproducibilidad de los resultados se debía a un error, falencia o a parámetros que no se mantuvieron constantes en la fabricación de electrodos o ensamblado de la celda. Sin obtener los resultados esperados, y apelando a la lógica, *el absurdo viene de suponer* que era el diseño experimental la fuente de la irreproducibilidad y no el material en sí. De acuerdo a las curvas de TGA, la PN tiene aproximadamente un 30 % de material que no es carbón. Una parte fue confirmada como óxido de silicio a través de XPS y los experimentos electroquímicos. Sin embargo, hay gran cantidad de otros elementos que podrían estar formando distintos compuestos. El comportamiento que cada uno de ellos puede tener en la litación del ánodo es desconocido, y si bien dilucidar estos fenómenos puede ser de gran interés, la reproducibilidad prima.

De esta forma se optó por realizar lavados al biocarbón para remover las distintas impurezas que pudiese tener, al mismo tiempo y sin olvidar el objetivo planteado, se intentó que fuesen lo más simples posibles. Entendiendo que el objetivo es garantizar mediciones reproducibles, se ciclaron varias celdas a densidad de corriente de 0,1 C (Figura 5.7 c) y 0,5 C (Figura 5.7 d). Se utilizaron estas dos densidades para determinar si la corriente del ciclado influye (o no) en su reproducibilidad. A corrientes bajas, las celdas comenzaron con capacidades de 1430 mA h g⁻¹, 2240 mA h g⁻¹ y 2470 mA h g⁻¹ para los electrodos E1, E2 y E3 respectivamente. La celda E1 es la que menor capacidad presentó también durante el ciclado, pero es estable en aproximadamente 500 mA h g⁻¹, mientras que las otras (E2 y E3) presentan capacidades de alrededor 700 mA h g⁻¹. Si bien las capacidades difieren un poco, las celdas tienen un comportamiento similar y su diferencia máxima es del 50 % (a densidad de corriente de 0,2 C la PN tuvo una diferencia del 400 %). A 0,5 C, los electrodos medidos presentan casi el mismo comportamiento (el electrodo en azul “E4” de la Figura 5.7 d es el reportado en la Sección 5.4.2). Si bien para tener una mejor estadística se deberían medir más electrodos, los resultados obtenidos hasta el momento

para los ánodos de PNT se encuentran dentro de los esperados en el análisis de celdas electroquímicas. Ninguna de las mediones realizadas tuvo un comportamiento que discrepe de las informadas.

5.5. Conclusiones, comentarios y perspectivas futuras

El grafito, derivado de petróleo, es un componente principal de los vectores energéticos comerciales aplicado a tecnologías portátiles. El litio metálico es el candidato indiscutible para ser el material anódico en las baterías de nueva generación. Sin embargo, su aplicación todavía no es segura y es un material no renovable. Incluso si en un futuro cercano es posible comercializar baterías de litio metálico, es necesario diversificar los materiales usados en los vectores energéticos. En este sentido, las ventajas de la producción de un biocarbón que pueda reemplazar al grafito son evidentes. No solo por sustituir un derivado del petróleo y ayudar a la transición energética, sino también porque la biomasa es abundante, barata y está distribuida uniformemente en la corteza terrestre.

En este trabajo, utilizando un residuo (de fácil acceso) del árbol de nogal, se sintetizaron exitosamente dos biocarbones a través de un simple y rápido proceso de pirólisis; y tratamientos ácido-básicos. De acuerdo a la caracterización físico química, el biocarbón sintetizado (PNT) se compone de un 95 % de un carbón amorfo, desordenado, con escasa área superficial. El 5 % de la masa remanente puede contener trazas de impurezas de origen inorgánico que no fueron eliminados en los procesos de lavado. De acuerdo a los espectros XPS y EDS, contiene partículas de óxido de silicio. Al ser testeado como ánodo para baterías de ion litio, presentó una excelente ciclabilidad con una capacidad específica de aproximadamente 400 mA h g^{-1} durante el ciclado a corrientes altas (0,5 C). La capacidad obtenida se debe a la contribución de la estructura de carbono amorfo y al óxido de silicio. Teniendo en cuenta la simpleza de la síntesis los resultados obtenidos son muy prometedores.

Se realizó un estudio sistemático de la reproducibilidad de los resultados electroquímicos, este tipo de análisis no es el más común dentro del área de materiales para baterías. Los estudios de reproducibilidad, en caso de ser hechos, no se informan. El análisis realizado toma relevancia ya que justifica la necesidad de realizar los lavados de HCl y KOH al biocarbón.

El residuo utilizado es de fácil acceso, no necesita tratamientos previos (salvo un lavado con agua corriente) y su obtención es sencilla. En el futuro, se podría utilizar la pulpa de nuez de árboles de localidades diferentes para estudiar si poseen las mismas propiedades, ya que los suelos y climas influyen en los frutos de los árboles. Además, se podría aplicar

a baterías de litio-azufre, ya que se ha observado que si la pirólisis se realiza a 800 °C se generan poros en el biocarbón, y este resultado lo convierte en un buen candidato para alojar azufre. Los biocarbones en general, y la pulpa de nuez en particular, son materiales fácilmente maleables cuyas aplicaciones son muy diversas. Con este material se trabajó tan solo durante un año y los resultados obtenidos fueron muy prometedores, este no será el final de la pulpa de nuez.

Bibliografía

- [5.1] Satu Kristiina Heiskanen, Jongjung Kim, and Brett L Lucht. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries. *Joule*, 3(10):2322–2333, 2019.
- [5.2] Owen Embury, Christopher J Merchant, and Mark J Filipiak. A reprocessing for climate of sea surface temperature from the along-track scanning radiometers: Basis in radiative transfer. *Remote Sensing of Environment*, 116:32–46, 2012.
- [5.3] 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.
- [5.4] SD Joseph, A Downie, P Munroe, A Crosky, and J Lehmann. Biochar for carbon sequestration, reduction of greenhouse gas emissions and enhancement of soil fertility; a review of the materials science. In *Proceedings of the Australian combustion symposium*, pages 130–133, 2007.
- [5.5] Mohammad Z. Rahman, Tomas Edvinsson, and Philip Kwong. Biochar for electrochemical applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 23:25–30, 2020.
- [5.6] Yan Jin, Bin Zhu, Zhenda Lu, Nian Liu, and Jia Zhu. Challenges and recent progress in the development of si anodes for lithium-ion battery. *Advanced Energy Materials*, 7(23):1700715, 2017.
- [5.7] Dongyun Chen, Xiao Mei, Ge Ji, Meihua Lu, Jianping Xie, Jianmei Lu, and Jim Yang Lee. Reversible lithium-ion storage in silver-treated nanoscale hollow porous silicon particles. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(10):2409–2413, 2012.
- [5.8] Hui Wu, Gerentt Chan, Jang Wook Choi, Ill Ryu, Yan Yao, Matthew T. McDowell, Seok Woo Lee, Ariel Jackson, Yuan Yang, Liangbing Hu, and Yi Cui. Stable cycling

of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control. *Nature Nanotechnology*, 7(5):310–315, May 2012.

- [5.9] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, and G. Yushin. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nature Materials*, 9(4):353–358, Apr 2010.
- [5.10] Bingkun Guo, Jie Shu, Zhaoxiang Wang, Hong Yang, Lihong Shi, Yinong Liu, and Liquan Chen. Electrochemical reduction of nano-sio₂ in hard carbon as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 10(12):1876–1878, 2008.
- [5.11] Nan Yan, Fang Wang, Hao Zhong, Yan Li, Yu Wang, Lin Hu, and Qianwang Chen. Hollow porous sio₂ nanocubes towards high-performance anodes for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 3(1):1568, Mar 2013.
- [5.12] Keitaro Kitada, Oliver Pecher, Pieter C. M. M. Magusin, Matthias F. Groh, Robert S. Weatherup, and Clare P. Grey. Unraveling the reaction mechanisms of sio anodes for li-ion batteries by combining in situ ⁷li and ex situ ⁷li/²⁹si solid-state nmr spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 141(17):7014–7027, May 2019.
- [5.13] Shinichi Koyama and Hisayoshi Hayashi. Rice yield and soil carbon dynamics over three years of applying rice husk charcoal to an andosol paddy field. *Plant Production Science*, 20(2):176–182, 2017.
- [5.14] Yutong Guo, Xiaodong Chen, Weiping Liu, Xiaofeng Wang, Yi Feng, Yixin Li, Lijie Ma, Bing Di, and Yumei Tian. Preparation of rice husk-based c/sio₂ composites and their performance as anode materials in lithium ion batteries. *Journal of Electronic Materials*, 49(2):1081–1089, Feb 2020.
- [5.15] Nathiya Kalidas, Joakim Riikonen, Wujun Xu, Katja Lahtinen, Tanja Kallio, and Vesa Pekka Lehto. Cascading use of barley husk ash to produce silicon for composite anodes of li-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 245:122736, 2020.
- [5.16] Muhammad Irfan Sohail, Muhammad Zia ur Rehman, Ghulam Murtaza, and Muhammad Ashfaq Wahid. Chemical investigations of si-rich organic and inorganic amendments and correlation analysis between different chemical composition and si contents in amendments. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(2):47, Jan 2019.
- [5.17] Supriyono, E A Amalia, D N Solikhah, and N F Y Salsabila. Porous biochar purification method from coconut shell by alkali roasting followed by leaching and

- its application as a lithium primary battery. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 749(1):012036, may 2021.
- [5.18] 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.
- [5.19] *The sp² Nanocarbons: Prototypes for Nanoscience and Nanotechnology*, chapter 1, pages 1–15. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [5.20] Peng Pan, Yi Hu, Keshi Wu, Zhongling Cheng, Zhen Shen, Liyuan Jiang, Jieting Mao, Changke Ni, Yeqian Ge, and Zixi Wang. Growth of znco₂o₄ nanocubes on flexible biochar substrate derived from natural silk waste fabric for lithium-ion battery anode. *Journal of Alloys and Compounds*, 814:152306, 2020.
- [5.21] Therese Krahnstöver, Julia Plattner, and Thomas Wintgens. Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (tga). *Water Research*, 101:510–518, 2016.
- [5.22] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander Neimark, James Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, 01 2015.
- [5.23] Yang Wang, Hanyu Chang, Teng Ma, Hui Deng, and Zhihua Zha. Effect of cotton stalk particle size on the structure of biochar and the performance of anode for lithium-ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 169:110845, 2022.

Capítulo 6

Espinelas basadas en manganeso

En este capítulo se describirán los resultados electroquímicos obtenidos utilizando las espinelas $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ y $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ como material catódico en baterías de ion litio. Este trabajo se hizo en colaboración con Daniela Alburquenque y Paulina Márquez de la Universidad de Santiago de Chile. Este proyecto comenzó en el año 2019 y fue interrumpido por las disposiciones de aislamiento social aplicadas por la pandemia COVID-19 durante los años 2020 y 2021 tanto en Chile como en Argentina; los resultados de este capítulo son tan solo la primera parte este trabajo de colaboración.

Se hará una descripción de los distintos materiales catódicos propuestos para baterías de ion litio, haciendo foco en los materiales cristalinos oxidados basados en manganeso. Se describirán las principales problemáticas que presentan este tipo de materiales como algunas de las posibilidades para solucionarlas. También se hará una descripción de las propiedades de las espinelas utilizadas como cátodos en este capítulo y, finalmente, un análisis de la caracterización electroquímica de estos materiales.

6.1. Cátodos de alto potencial

Como ya se comentó en la Sección 1.2.2 una batería de ion litio consiste típicamente en ánodos de grafito y en un óxido de litio-metal como cátodo. Durante la carga, se produce la delitiación del cátodo y los iones litio se intercalan en el grafito; mientras que en la descarga ocurre el proceso contrario. La capacidad y potencial de estas reacciones determinarán la densidad de energía de la batería (ver Ecuación 1.3). A diferencia del desarrollo de materiales catódicos basados en azufre, donde la capacidad es la variable que se pretende maximizar; en el estudio de materiales cristalinos oxidados, se desea aumentar el potencial en el cual se produce litiación/delitiación. Aunque también, debido a que la capacidad específica de los materiales catódicos comerciales es la mitad que la del grafito, la capacidad sigue siendo un factor relevante. Además, el salto cualitativo en

la densidad de energía de las baterías estará limitado hasta que se desarrollen materiales catódicos novedosos que puedan combinarse con los ánodos.

Las propiedades intrínsecas de los materiales cristalinos dependen siempre del ordenamiento de los átomos en la celda unitaria de los cristales. Los óxidos de metales de transición con estructuras laminares como el LiMO_2 (con $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$), la espinela LiMnO_4 y el olivino LiFePO_4 son los materiales catódicos más atractivos y ampliamente utilizados en baterías de ion litio [6.1,6.2]. Sin embargo, estos materiales sufren de ciertas desventajas y problemas para ser utilizados en sistemas de alta demanda energética como pueden ser los autos eléctricos. Los materiales que contienen manganeso sufren de la disolución de esos iones en el electrolito (problema similar al de los polisulfuros); el LiCoO_2 es muy costoso y térmicamente inestable, lo que implica en un problema de seguridad; el LiFePO_4 tiene un voltaje de operación muy bajo [6.3].

Los materiales basados en manganeso son atractivos debido a la abundancia de este material que es barato, de baja toxicidad y estable termodinámicamente. Pero la difusión de los iones mencionada anteriormente implica la pérdida de material activo, algunas estrategias han sido utilizadas para evitar su difusión, como el diseño de electrolitos, CEIs artificiales y aditivos [6.4]. También para aumentar la densidad de energía de estos materiales, se ha planteado la producción de materiales con exceso de litio, tales como los materiales laminares del tipo $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ o $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{Ni}_x]\text{O}_2$, pero la síntesis de estos materiales es altamente compleja, con lo que su implementación se ve afectada [6.5]. Otra alternativa más sencilla es la síntesis de espinelas del tipo $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ con $M = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$. Tanto los materiales laminares como las espinelas, presentan potenciales de litación en alrededor 5 V y, por este motivo, se denominan *cátodos de alto potencial*. La desventaja que representan estos potenciales es la necesidad de agregar aditivos al electrolito para evitar su descomposición, o la implementación de nuevos electrolitos [6.6,6.7].

6.1.1. Espinelas sintetizadas

Los óxidos de manganeso litio, $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ y $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ fueron sintetizados utilizando un método de descomposición termal asistida por ultrasonido por primera vez por Alburquenque et al. [6.8]. La caracterización de estos materiales fue llevada a cabo por el grupo de la Dra. Alburquenque. De acuerdo al refinamiento Rietveld de los patrones de difracción obtenidos, las muestras cristalizaron en un grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, característico de una espinela cúbica. El parámetro a de las celdas fue de 0,8117 nm para $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ y 0,8254 nm para $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$. Los espectros EDS confirmaron que los metales se presentaban en la muestra con la estequiometría esperada. Las imágenes SEM y TEM mostraron que los óxidos formaban partículas poliédricas irregulares de 600

nm y 750 nm para los materiales basados en Co y Fe, respectivamente. Cabe destacar que la morfología, en especial el tamaño de este tipo de materiales, toma un rol sumamente importante en el desempeño electroquímico [6.9]. En la Figura 6.1 se muestran las imágenes SEM y espectros EDS de ambos óxidos. Los espectros XPS evidenciaron que los estados de oxidación para los metales fueron de Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} [6.8].

Las espinelas $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ y $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ han sido sintetizadas anteriormente usando diferentes métodos como sol-gel [6.10], cerámicos [6.11], estado sólido [6.12] y films delgados [6.13]. Estos métodos tienen la particularidad de ser costosos debido a las altas temperaturas de calcinación que requieren, tiempos de síntesis muy prolongados y procedimientos complejos. El método de asistencia por ultrasonido para la obtención de materiales nanoestructurados tiene menores costos de preparación y es más aceptable en términos ambientales [6.14]. En este método es posible aplicar temperaturas y presiones muy altas de manera local (entre 5000 K y 20 Mpa), de esta manera es posible obtener materiales con alta pureza sin necesidad de aplicar tiempos de calcinación muy prolongados [6.15]. De acuerdo a la Ecuación 1.2 estos óxidos tienen un capacidad teórica de 148 mA h g^{-1} y 147 mA h g^{-1} para $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ y $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$, respectivamente.

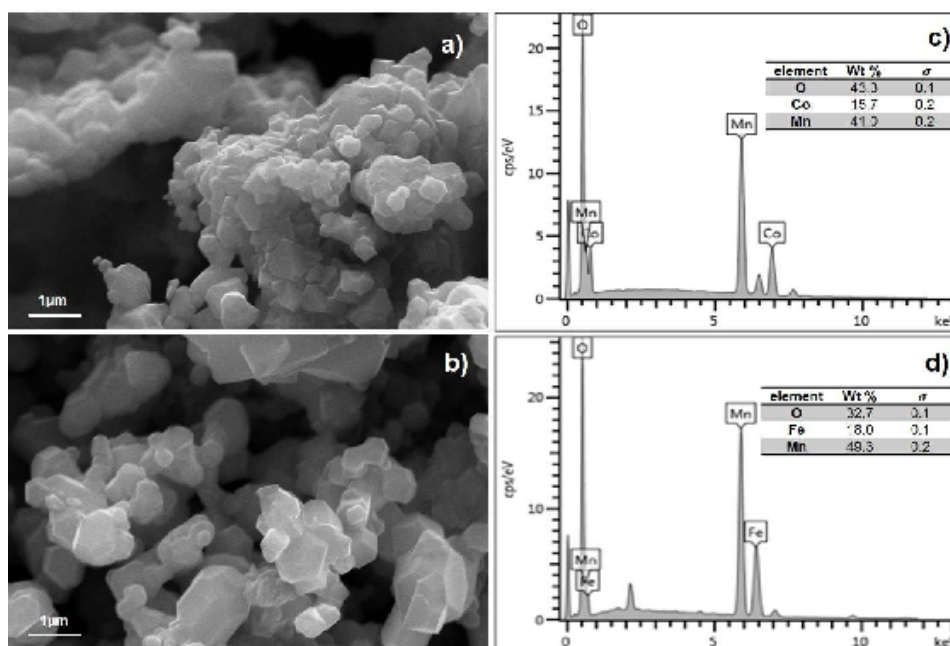


Figura 6.1: Imágenes SEM y espectros EDS de a,c) $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$; b,d) $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ [6.8]

6.2. Resultados Electroquímicos

En esta sección se desarrollarán los resultados electroquímicos de los experimentos de ciclabilidad, *Rate Capability* y VC de las celdas con los cátodos fabricados con

$\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ (LCMO) y $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ (LFMO). Para fabricar los electrodos y realizar su caracterización fisicoquímica de los óxidos, a cada uno de ellos se le agregó Carbón Super P y PVDF en una relación en peso 80:10:10 utilizando NMP como solvente. Luego, fueron mezclados en agitación magnética durante 48 h. La mezcla resultante fue depositada en papel de aluminio y secada durante 8 h a 80 °C. Los electrodos fueron cortados en discos de 12 mm de diámetro. Las celdas para los testeos fueron ensambladas utilizando litio metálico como contraelectrodo y una solución de 1M LiPF_6 disuelto en EC:DMC, 1:1 en volumen como electrolito. Se utilizaron 150 μl de electrolito en cada celda y lana de vidrio como separador. Los valores de capacidad están informados de acuerdo a la cantidad relativa de de LCMO/LFMO presente en los cátodos. La corriente utilizada está informada de acuerdo a 1 C = 147 mA g^{-1} y 1 C = 148 mA g^{-1} para LCMO y LFMO, respectivamente.

6.2.1. Ventana de potencial

La ventana de potencial usual para este tipo de materiales es de 3 V a alrededor de 5 V [6.16,6.17]. Sin embargo, primero se realizó un análisis a través de voltametrías cíclicas a potenciales extendidos (2 V a 5,2 V) para poder observar todos los procesos redox que ocurren en la celda. En la Figura 6.2 a y b se muestran las curvas de VC realizadas a una velocidad de 0,1 mV s^{-1} para los cátodos de LCMO y LFMO, respectivamente. Para el caso del LCMO, en el escaneo catódico, se observan cinco picos. En 2,8 V el pico asociado a la oxidación de Mn^{2+} a Mn^{3+} [6.18], los dos picos siguientes en 3,7 V y 3,9 V se asocian a la oxidación de Mn^{3+} a Mn^{4+} [6.18]. El pico de 4,9 V corresponde a la oxidación de Co^{3+} a Co^{4+} [6.19]; y el último pico en 5,2 V, a la degradación de electrolito y evolución de oxígeno dentro de la espinela [6.6,6.7]. En el testeo anódico, es posible ver la opuesta de las reacciones de oxidación con los potenciales corridos a la izquierda: en 4,8 V, 3,8 V y 2,6 V que corresponden a la reducción de Co^{4+} a Co^{3+} , Mn^{4+} a Mn^{3+} y Mn^{3+} a Mn^{2+} , respectivamente. Para la voltametría cíclica de LFMO (Figura 6.2 b), se distinguen los mismos picos algo desplazados, lo que significa que tienen las mismas reacciones para el manganeso; con la sutileza de que los picos anódico y catódico en alrededor de 5 V corresponden a la cupla $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ [6.17].

Como se puede observar en los gráficos de VC, los procesos redox para $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ y $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ se superponen con la degradación del electrolito. Si se pretende hacer un estudio de ciclabilidad prolongada, tomando en consideración las reacciones redox que ocurren en estos potenciales, es necesaria la aplicación de aditivos al electrolito para evitar su descomposición, ya que en caso contrario habría un riesgo para la seguridad. Algunos de estos aditivos son el fluorfosfato de litio (LFP) [6.6] y Li_2CO_3 [6.7], entre otros.

Teniendo en cuenta los fenómenos de descomposición del electrolito; y, que con el grupo colaborador se pretendía realizar deposiciones de distintos óxidos (como TiO_2) a los cátodos (como aditivos) para evitar la difusión de los iones de manganeso; y, que en ese momento, en el laboratorio no contaba con los aditivos necesarios para agregar al electrolito, se decidió utilizar la ventana de potencial entre 2,0 V y 4,5 V. En este rango de potenciales solo se verán las reacciones redox correspondientes al manganeso. En este sentido, los experimentos que se mostrarán a continuación son solo la ciclabilidad y *Rate Capability* de ambas espinelas en este rango de potencial. De esta manera, estos experimentos son preliminares y podrían ser utilizados en el futuro para continuar con el estudio electroquímico de estos materiales. Cabe destacar, nuevamente, debido a la interrupción por la pandemia y al hecho de que el trabajo es una colaboración entre laboratorios de dos países, se dilataron los tiempos, ya significativamente largos, de los experimentos.

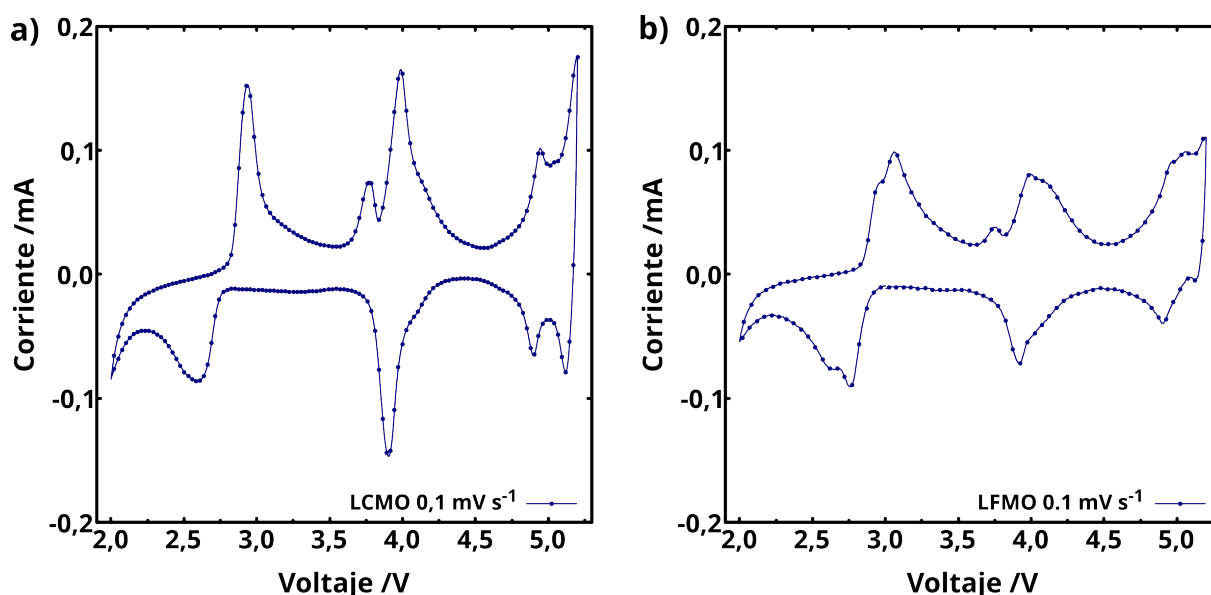


Figura 6.2: Curvas de voltametría cíclicas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ para a) LCMO y b) LFMO.

6.2.2. LCMO

El ciclado galvanostático se realizó a una densidad de corriente de $0,05 \text{ C}$ durante los dos primeros ciclos y luego a $0,1 \text{ C}$ los ciclos restantes. En la Figura 6.3 a se muestran los resultados de estabilidad cíclica para las celdas de LCMO. La capacidad inicial (de descarga) de esta celda es de 130 mA h g^{-1} lo que representa un 88 % de su capacidad teórica. La capacidad disminuyó progresivamente hasta estabilizarse en aproximadamente 50 mA h g^{-1} en el ciclo 100 y se mantuvo en ese valor hasta el ciclo 50; esto representa una pérdida de la capacidad de un 0,33 % de la capacidad inicial por ciclo. En el ciclado

es posible ver algunos saltos en las capacidades (entre los ciclos 80 y 120), que probablemente se deban a variaciones en la temperatura. En términos de eficiencia coulombica, durante los primeros 100 ciclos se mantiene en aproximadamente 95% y luego aumenta a aproximadamente 99%.

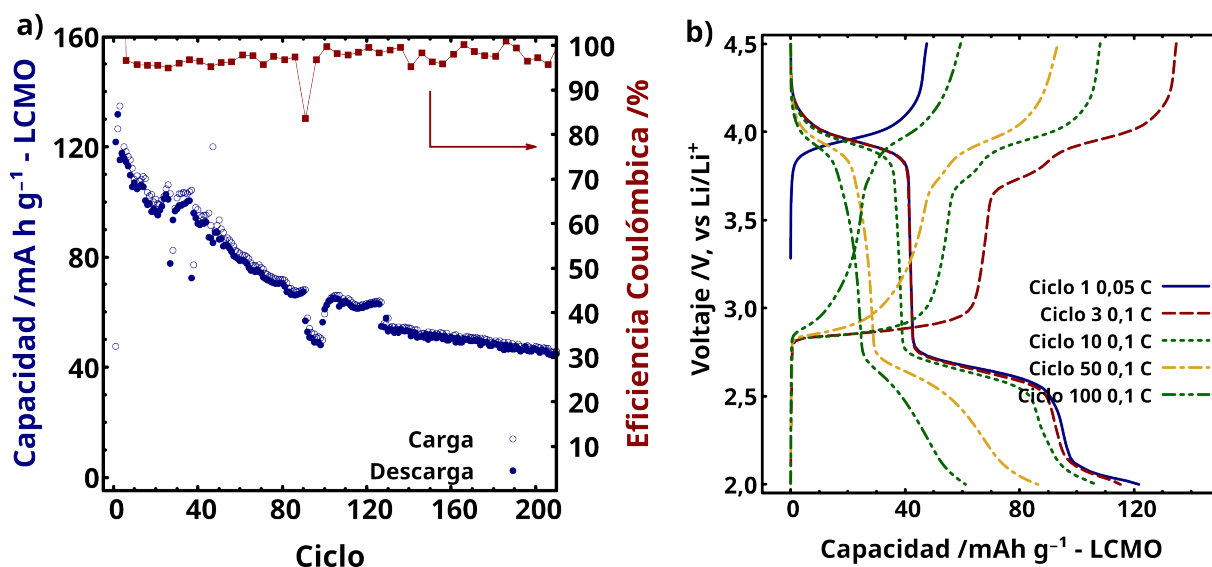


Figura 6.3: a) Estabilidad cíclica de LCMO, con densidad de corriente de carga y descarga a 0,05 C los dos primeros ciclos y a 0,1 C durante el resto del ciclado, b) Curvas de carga/descarga para distintos ciclos de LCMO.

Las curvas de carga y descarga para las celdas de LCMO se muestran en la Figura 6.3 b. En la misma se puede observar la formación de un único *plateau* durante la primera carga de la celda (delitaci3n del c3todo) en 4,0 V, el cual corresponde a la oxidaci3n de Mn³⁺ a Mn⁴⁺ [6.9] y presenta una capacidad de 50 mA h g⁻¹. En la primera descarga, se observa en el mismo potencial la reducci3n del ion Mn; pero aparece otro *plateau* en 2,6 V, que se debe a la reducci3n de iones Mn³⁺ a Mn²⁺, lo que puede estar originando un cambio de fase c3bica a tetragonal [6.18] o a la formaci3n de Li₂Mn₂O₄ [6.4]. Este proceso tiene su contraparte en la siguiente delitaci3n, donde se puede ver un nuevo *plateau* en las curvas de carga en 2,9 V. Este proceso tiene varias consecuencias. En primer lugar, implica un aumento en la capacidad reversible, pero la formaci3n de iones Mn²⁺ implica que estos pueden disolverse en el electrolito [6.20], este fen3meno explicar3a la reducci3n progresiva de la capacidad. En los ciclos siguientes se puede observar que los dos *plateaus* presentan una disminuci3n en la capacidad, lo que significar3a que solo el manganeso est3 formando parte de los procesos redox en la celda.

Los resultados de la *Rate Capability* se pueden observar en la Figura 6.4 a. Durante los primeros 20 ciclos a densidad de corriente de 0,1 C, las capacidades toman valores similares a las de la ciclabilidad, aproximadamente 100 mA h g⁻¹. Al aumentar la corriente se genera una disminuci3n en las capacidades, a 1 C las capacidades son de aproximadamente 50

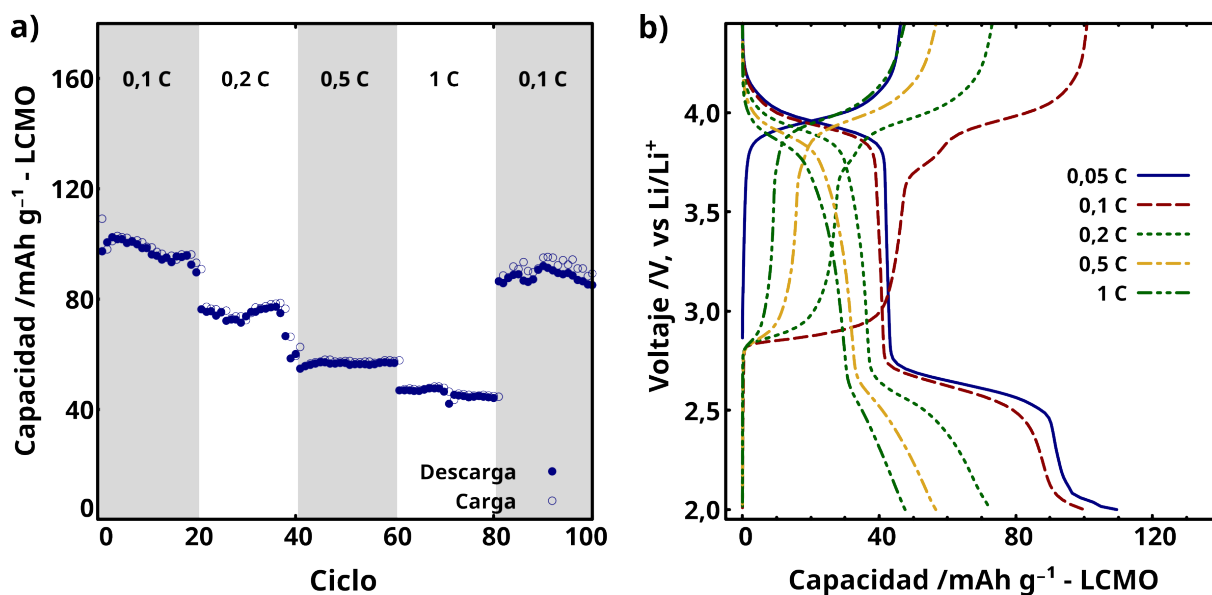


Figura 6.4: a) *Rate Capability* de cátodo de LCMO; b) curvas de carga/descarga para distintas densidades de corriente de LCMO.

mA h g⁻¹. Esta disminución se debe probablemente a que los procesos quedan impedidos cinéticamente, imposibilitando la movilidad de los iones litio por las partículas del óxido. El tamaño de las partículas podría afectar la movilidad de los iones, mientras más grandes, son más tiempo necesitan para entrar y salir de la estructura, reduciendo así la capacidad para corriente altas. Cabe destacar el comportamiento de este sistema a 0,5 C y 1 C, donde se puede apreciar una capacidad fija en 65 mA h g⁻¹ y 50 mA h g⁻¹, respectivamente; además de una excelente EC (comparando los valores de carga y descarga). Al disminuir nuevamente la corriente, ciclos 80 a 100, la capacidad casi recupera los mismos valores, pero la EC disminuye.

En la Figura 6.4 b) se muestran los perfiles de carga y descarga para las distintas densidades de corriente aplicadas. El primer ciclo a 0,05 C posee los mismos *plateaus* que los que se observan en la Figura 6.3 b). A medida que aumenta la corriente los potenciales de los *plateaus* varían ligeramente; los correspondientes a la reducción de manganeso se hacen más negativos, mientras que los que corresponden a la oxidación, más positivos. Esto implica que el sistema necesita una polarización mayor para producir las reacciones a medida que aumenta la corriente. Es notable, también, que la disminución en la capacidad de cada *plateau* no es igual. Siendo el que está ubicado en 2,6 V el que tiene una pérdida mayor de la capacidad, lo que equivale a decir que el proceso de reducción de Mn³⁺ a Mn²⁺ se ve más afectado por el aumento de corriente que el proceso Mn⁴⁺ a Mn³⁺.

6.2.3. LFMO

Al igual que para el cátodo de LCMO, este sistema fue ciclado durante dos ciclos a una densidad de 0,05 C y luego a 0,1 C durante los 198 ciclos restantes. Las capacidades y EC se muestran en la Figura 6.5 a. La capacidad inicial para este cátodo fue de 130 mA h g⁻¹, y en los primeros ciclos sufre una disminución abrupta. En el ciclo 60 su capacidad es el 50 % su capacidad inicial, el ciclado finaliza en alrededor de 35 mA h g⁻¹. La EC de este sistema oscila entre 85 % y 95 % los primeros ciclos y luego se estabiliza en 92 %. En Figura 6.5 b se pueden observar los perfiles de carga y descarga para distintos ciclos. En la descarga, se observa la formación de los mismos *plateaus* en 4,0 V y 2,6 V correspondientes a la reducción de Mn⁴⁺ a Mn³⁺ y Mn³⁺ a Mn²⁺, respectivamente. En la carga se puede observar que los *plateaus* de la reacciones opuestas son de 2,9 V y 4,1 V.

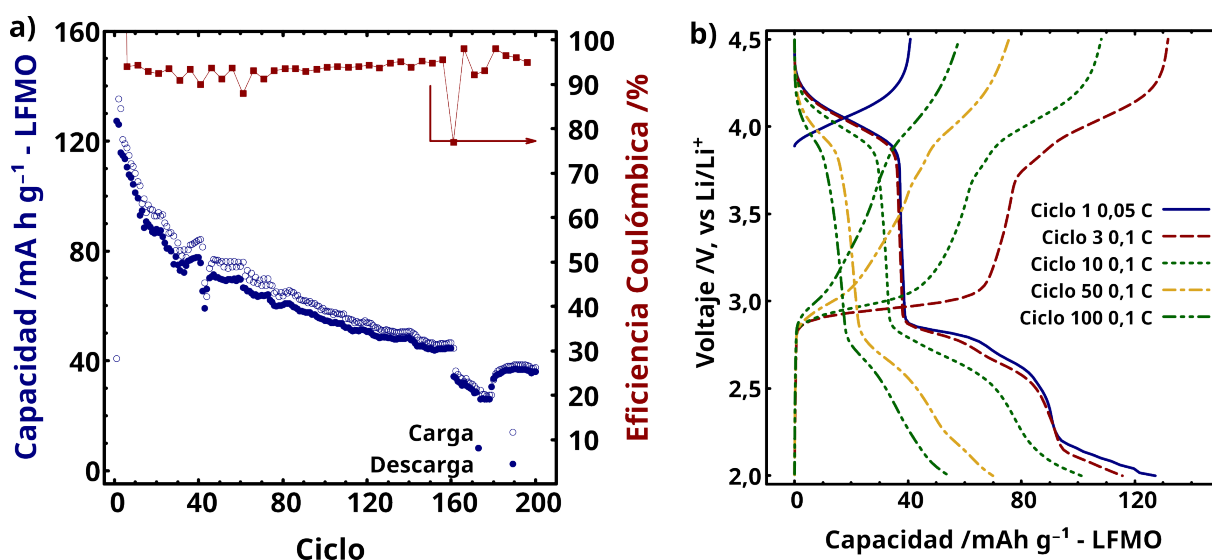


Figura 6.5: a) Estabilidad cíclica de LFMO, con densidad de corriente de carga y descarga a 0,05 C los dos primeros ciclos y a 0,1 C durante el resto del ciclado, b) Curvas de carga/descarga para distintos ciclos en LFMO.

Las capacidades para las distintas densidades de corriente se muestran en la Figura 6.6 a. A 0,1 C, las capacidades y EC toman valores similares a los registrados para la ciclabilidad Figura 6.5 a. Al igual que para el cátodo de LCMO, se observan disminuciones en la capacidad a medida que aumenta la corriente; a 1 C se registró una capacidad de 40 mA h g⁻¹. De acuerdo a la caracterización morfológica llevada a cabo por las colaboradoras, las partículas de LFMO tienen un tamaño mayor que las de LCMO. Sumado a que la movilidad iónica a medida que aumenta la corriente se ve comprometida, esto explicaría las capacidades inferiores y peor EC que se registran en este cátodo. Si bien hay una disminución en la capacidad, también se observa una mejora en la EC a medida que aumenta la corriente, ya que tanto la movilidad de los iones de litio como los de manganeso se ve afectada de igual manera en este proceso. Tanto la capacidad como la EC retoman a sus

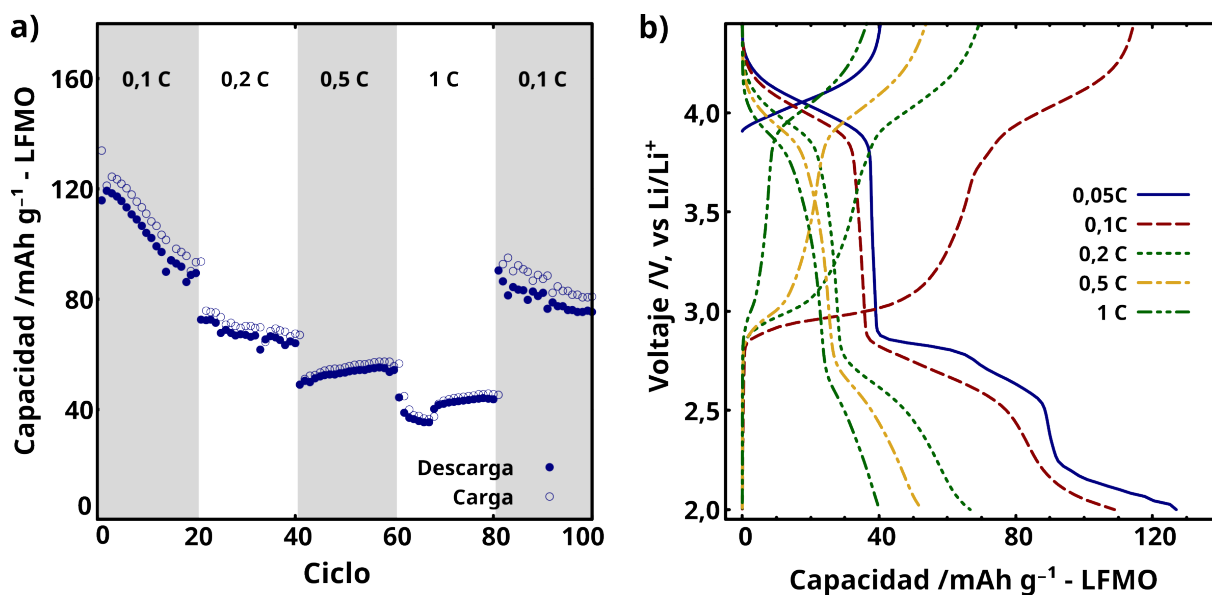


Figura 6.6: a) *Rate Capability* de cátodo de LFMO; b) curvas de carga/descarga para distintas densidades de corriente de LFMO.

valores iniciales al volver a disminuir la corriente.

En la Figura 6.6 b) se muestran los perfiles de carga y descarga para las distintas densidades de corriente aplicadas. La formación de los *plateaus* se ve afectada de igual manera que para la CR del cátodo de LCMO. Esto es, una mayor diferencia entre los potenciales catódicos y anódicos a medida que aumenta la corriente, aunque esta diferencia es más pronunciada que para el cátodo LCMO. También se observa la disminución asimétrica entre los *plateaus* correspondientes a las distintas reducciones de manganeso. Al verse comprometida la formación de Mn^{2+} y, considerando también la disminución en la movilidad de los iones, se explica la mejora en la EC a corrientes más altas para el cátodo de LFMO.

6.3. Conclusiones, comentarios y perspectivas futuras

En este capítulo se realizó el estudio electroquímico de dos espinelas como cátodos para baterías de ion litio. Los materiales sintetizados por el grupo colaborador son muy prometedores. Los resultados obtenidos mostraron una prolongada ciclabilidad y una EC aceptable, aunque también se evidenció una disminución en la capacidad ciclo a ciclo debido a la difusión de Mn^{2+} . El resultado más importante es la potencialidad de la técnica de descomposición térmica asistida por ultrasonido utilizada para la síntesis de $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ y $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ para ser aplicados como cátodos en baterías de ion litio.

Cabe destacar que en el rango de potenciales escogidos para realizar los experimentos (2,0 V - 4,5 V) solo se pueden observar las reacciones redox correspondientes al manganeso. Esto permitió apreciar la formación de los iones Mn^{+2} y posibles cambios en la estructura de la espinela. En este rango de potenciales, los dos sistemas son casi equivalentes, ya que no se registraron cambios en los estados de oxidación del Fe ni del Co. En este sentido, sería de interés realizar mediciones electroquímicas en otro rango de potenciales por ejemplo de 3,0 V a 5,0 V. De esta manera, la formación de Mn^{+2} quedaría imposibilitada y se podría evidenciar las cuplas $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ [6.9] y $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ [6.19]. El problema que conlleva estas mediciones es la descomposición del electrolito, lo que ocasiona una baja ciclabilidad y una EC incluso peor. Con lo cual se espera poder utilizar algún aditivo (LFP) para la estabilización del mismo y poder realizar los experimentos en esta ventana de potencial. Cabe destacar que en el estudio de celdas completas (cátodo de espinela y ánodo de grafito), el potencial inferior estará determinado por el potencial en donde sucede la intercalación de litio en grafito, y no por la necesidad de evitar la formación de Mn^{+2} . Por otro lado, para evitar la disolución de iones Mn, el grupo colaborador propuso la utilización de la técnica ALD (*atomic layer deposition*) para recubrir los cátodos con diversos materiales. En efecto, esta técnica fue utilizada para recubrir estos cátodos con TiO_2 , propuesta realizada para continuar con esta colaboración.

También sería de interés realizar mediciones *ex-situ* en particular DRX y XPS de los cátodos en distintos estados de carga y descarga para determinar los estados de oxidación de los distintos metales, como así también evidenciar la formación de distintas estructuras cristalinas.

Bibliografía

- [6.1] Christian M Julien, Alain Mauger, Karim Zaghib, and Henri Groult. Comparative issues of cathode materials for li-ion batteries. *Inorganics*, 2(1):132–154, 2014.
- [6.2] Debasish Mohanty, Ashfia Huq, E Andrew Payzant, Athena S Sefat, Jianlin Li, Daniel P Abraham, David L Wood III, and Claus Daniel. Neutron diffraction and magnetic susceptibility studies on a high-voltage li_{1.2}mn_{0.55}ni_{0.15}co_{0.10}o₂ lithium ion battery cathode: insight into the crystal structure. *Chemistry of Materials*, 25(20):4064–4070, 2013.
- [6.3] Debasish Mohanty, Jianlin Li, Shrikant C Nagpure, David L Wood, and Claus Daniel. Understanding the structure and structural degradation mechanisms in high-voltage, lithium-manganese-rich lithium-ion battery cathode oxides: A review of materials diagnostics. *MRS Energy & Sustainability*, 2, 2015.
- [6.4] Yimeng Huang, Yanhao Dong, Sa Li, Jinhyuk Lee, Chao Wang, Zhi Zhu, Weijiang Xue, Yao Li, and Ju Li. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(2):2000997, 2021.
- [6.5] Chih-Chieh Wang, Karalee A Jarvis, Paulo J Ferreira, and Arumugam Manthiram. Effect of synthesis conditions on the first charge and reversible capacities of lithium-rich layered oxide cathodes. *Chemistry of Materials*, 25(15):3267–3275, 2013.
- [6.6] Chengyun Wang, Le Yu, Weizhen Fan, Jiangwen Liu, Liuzhang Ouyang, Lichun Yang, and Min Zhu. Lithium difluorophosphate as a promising electrolyte lithium additive for high-voltage lithium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 1(6):2647–2656, Jun 2018.
- [6.7] Sven Klein, Patrick Harte, Jonas Henschel, Peer Bärmann, Kristina Borzutzki, Thomas Beuse, Stefan van Wickeren, Bastian Heidrich, Johannes Kasnatscheew, Sascha Nowak, Martin Winter, and Tobias Placke. On the beneficial impact of li₂co₃ as electrolyte additive in ncm₅₂₃ graphite lithium ion cells under high-voltage conditions. *Advanced Energy Materials*, 11(10):2003756, 2021.

- [6.8] D. Alburquenque, P. Márquez, L. Troncoso, A. Pereira, F. Celis, M. Sánchez-Arenillas, J.F. Marco, J.L. Gautier, and J. Escrig. $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 - \delta$ (m = co or fe) spinels with a high oxidation state obtained by ultrasound-assisted thermal decomposition of nitrates. characterization and physicochemical properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 284:121175, 2020.
- [6.9] M. P. Pico, I. Álvarez Serrano, M. L. López, and M. L. Veiga. Role of morphology in the performance of $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathodes for lithium-ion batteries. *Dalton Trans.*, 43:14787–14797, 2014.
- [6.10] Ewa Talik, Ludwika Lipinska, Adam Guzik, Pawel Zajdel, Monika Michalska, Magdalena Szubka, Mariola KadziolkaGawel, and Rick L Paul. Formation of fe and ni substituted $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ nanopowders and their crystal and electronic structure and magnetic properties. *Materials Science-Poland*, 35(1):159–172, 2017.
- [6.11] Yu G Mateyshina, U Lafont, NF Uvarov, and EM Kelder. Physical and electrochemical properties of $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel synthesized by different methods. *Russian Journal of Electrochemistry*, 45(5):602–605, 2009.
- [6.12] Ali Eftekhari. Fabrication of 5 v lithium rechargeable micro-battery. *Journal of power sources*, 132(1-2):240–243, 2004.
- [6.13] Ali Eftekhari. Electrochemical performance and cyclability of $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a 5 v cathode material for lithium batteries. *Journal of power sources*, 124(1):182–190, 2003.
- [6.14] Jin Ho Bang and Kenneth S Suslick. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials*, 22(10):1039–1059, 2010.
- [6.15] Ta Yeong Wu, Ningqun Guo, Chee Yang Teh, and Jacqueline Xiao Wen Hay. Theory and fundamentals of ultrasound. In *Advances in ultrasound technology for environmental remediation*, pages 5–12. Springer, 2013.
- [6.16] Matthias Kuenzel, Hyeongseon Choi, Fanglin Wu, Arefeh Kazzazi, Peter Axmann, Margret Wohlfahrt-Mehrens, Dominic Bresser, and Stefano Passerini. Co-crosslinked water-soluble biopolymers as a binder for high-voltage $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ —graphite lithium-ion full cells. *ChemSusChem*, 13(10):2650–2660, 2020.
- [6.17] M. Gracia, J. R. Gancedo, J. L. Gautier, J. de la Figuera, and J. F. Marco. Influence of the manganese substitution on the cation distribution and magnetic structure of the spinel-related $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75$) system. *Hyperfine Interactions*, 240(1):19, Feb 2019.

- [6.18] Dan Li, Hongzhou Zhang, Chiwei Wang, Dawei Song, Xixi Shi, and Lianqi Zhang. New structurally integrated layered-spinel lithium-cobalt-manganese-oxide composite cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 696:276–289, 2017.
- [6.19] Y.K. Yoon, C.W. Park, H.Y. Ahn, D.H. Kim, Y.S. Lee, and J. Kim. Synthesis and characterization of spinel type high-power cathode materials $\text{Li}_x\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (m=ni, co, cr). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(5):780–784, 2007. 7th International Conference of Solids State Chemistry 2006 (SSC 2006).
- [6.20] Chun Zhan, Tianpin Wu, Jun Lu, and Khalil Amine. Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in li-ion batteries exemplified by mn-based cathodes – a critical review. *Energy Environ. Sci.*, 11:243–257, 2018.

Comentarios finales

La situación es grave y compleja; la humanidad ha producido un aumento en la temperatura de 1,0 °C. El futuro apremia y la necesidad de contar con nuevas tecnologías que permitan la transición energética se torna cada vez más crucial. La sustitución de energías de fuentes fósiles a renovables es imperativa, más allá de los niveles de consumo. Este paso no es posible a menos que se implementen nuevos vectores energéticos con alta densidad energética que permitan almacenar la energía generada por este tipo de fuentes. Las baterías en general, y las basadas en litio en particular, son el vector más prometedor para llevar a cabo esta tarea. El estudio y desarrollo de nuevos materiales para este tipo de sistemas es, por lo tanto, sumamente importante.

En los Capítulos 3 y 4 se estudiaron baterías de litio-azufre. En el primero, se sintetizaron nanofibras de carbono a partir de una arcilla natural para la modificación de los cátodos o separadores y así evitar el efecto *shuttle*. Fue posible mejorar significativamente el comportamiento electroquímico del sistema y explicar los fenómenos por los cuales esta mejora sucedía. En el segundo, se realizó un estudio de índole más descriptiva. Si bien se planteó la utilización de sepiolita para evitar efecto *shuttle* y, por medio de cálculos DFT, se comprobó la interacción atractiva entre esta arcilla y los polisulfuros, que se evidenció en una mejora del sistema electroquímico; el desarrollo central fue la observación y determinación de las especies S-O en los cátodos de azufre.

El sistema ion litio fue estudiado en los capítulos 5 y 6, en ánodos y cátodos, respectivamente. Se pudo sintetizar y caracterizar biocarbones a partir del fruto del árbol del nogal y utilizarlo como material activo para ánodos de baterías de ion litio. Los resultados electroquímicos fueron muy prometedores debido a la obtención de capacidades superiores a las del grafito comercial. Por otro lado, se realizó una caracterización electroquímica de las espinelas $\text{LiCo}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ y $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ utilizadas como cátodos de alto potencial.

De esta manera, se logró estudiar múltiples sistemas electroquímicos con la potencialidad de ser aplicados a almacenadores energéticos. Se sintetizaron diversos materiales, se implementaron técnicas computacionales y se realizaron caracterizaciones físico-químicas en distintos niveles de profundidad.

Finalmente me permito decir unas palabras. Somos la forma en que el universo se percibe a si mismo; la ciencia tiene el objetivo de realizar una descripción de este universo para poder realizar predicciones. Esos son los dos ejes fundamentales de la ciencia, su carácter descriptivo y predictivo. Las predicciones están hechas y está en nosotros, científicos, ser los motores de la transición energética. Entiendo que es una tarea sumamente difícil, no por el trabajo en el laboratorio, no por la investigación, no por la generación de nuevas ideas, no por el aporte a la comunidad científica; lo que es sumamente difícil es ser escuchados y comprendidos por el resto de nuestra comunidad. La palabra “catástrofe” fue eliminada las 17 veces que era nombrada en reporte del IPCC en su resumen para *policymakers*. La destrucción de obras de arte por parte de ambientalistas tiene más repercusión en los medios y redes que nuestras propias voces. No puedo dejar de preguntarme: ¿Qué estamos haciendo mal? Suficientemente movilizado hice esta tesis, me reencontré con la causa que me impulsó a trabajar en este tema al escribirla. En ese sentido, esta tesis consiste en un intento de aportar algo, una contribución a lo que entiendo que la ciencia es: una construcción colectiva, tan solo espero haberlo logrado. Concluyo, ahora sí, finalmente, en que la necesidad y urgencia en el cambio de nuestra matriz energética no radica en si estamos o no en el pico de combustibles fósiles, sino en el deseo de construir un mundo en el cual celebremos la vida, toda la vida.