



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

***DISEÑO Y SÍNTESIS DE UNA MATRIZ 3D BASADA EN NANOMATERIALES DE
CARBONO COMO ELECTRODO PARA BATERÍAS ELECTROQUÍMICAS***

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
QUIM. ANDREA FERNANDA HERNÁNDEZ PASCACIO

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, IER

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
Dra. MARINA ELIZABETH RINCÓN GONZÁLEZ
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, IER
Dra. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, IIM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, ABRIL DE 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia: papá, mamá, Mariana y Mercedes por siempre estar de mi lado, apoyando mis decisiones.

A Abrilita, que siempre pone energía en animarme y hacerme sonreír.

A Daniel, porque has estado conmigo durante todo el proceso, aun cuando fue muy difícil seguir para mí.

A Karla y Ramsés, porque animaron mis días y por formar parte ya de mis recuerdos más especiales.

Al Dr. Oscar, por tenerme paciencia y guiarme en la tarea, que para mí ha sido difícil, de experimentar, entender, aprender y escribir.

A la Dra. Elizabeth y la Dra. Marina por tener siempre la disposición de ayudarme y darme consejos en el desarrollo de mi trabajo.

Gracias a todos.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
ÍNDICE	3
NOMENCLATURA.....	6
RESUMEN.....	7
ABSTRACT	8
1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 Justificación	9
1.2 Antecedentes.....	10
1.3 Objetivos	12
1.3.1 Objetivo general	12
1.3.2 Objetivos específicos	12
Referencias bibliográficas	13
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	15
2.1 Principios básicos en baterías electroquímicas.....	15
2.1.1 Tipos de baterías.....	16
2.1.2 Electrodo estándar o de referencia	16
2.1.3 Parámetros característicos de las baterías.....	19
2.1.4 Teoría electroquímica.....	24
2.2 Baterías de litio-azufre (LSB)	27
2.2.1 Elementos de las LSB	29
2.3 Modificaciones en los cátodos de LSB	35
2.3.1 Estructuras 3D de carbono	35
2.3.2 Materiales dopados.....	38
Referencias bibliográficas	40
3. METODOLOGÍA	44
3.1 Síntesis.....	44
3.1.1 Deposición química de vapor (CVD)	44

3.1.2	Lixiviación	45
3.1.3	Exfoliación de MWCNT para obtener GO	46
3.1.4	Reducción de GO para obtener rGO.....	46
3.1.5	Dopado de rGO.....	47
3.2	Carga de azufre a la estructura 3D de carbono.....	47
3.3	Preparación del electrolito	48
3.3.1	Cálculos estequiométricos	48
3.4	Elaboración del cátodo.....	49
3.5	Armado de la batería.....	50
3.6	Caracterización estructural y morfológica.....	50
3.6.1	Difracción por rayos X (XRD).....	50
3.6.2	Espectroscopía Raman	51
3.6.3	Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR).....	51
3.6.4	Análisis termogravimétrico (TGA).....	51
3.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	51
3.7	Caracterización electroquímica	51
3.7.1	Voltamperometría cíclica (CV).....	52
3.7.2	Curvas de carga y descarga y ciclabilidad	52
4.	RESULTADOS.....	53
4.1	Nanotubos de carbono multipared (MWCNT).....	53
4.1.1	Caracterización morfológica	53
4.1.2	Caracterización estructural	53
4.1.3	Raman	54
4.2	Óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO).....	55
4.2.1	Caracterización morfológica	55
4.2.2	Caracterización estructural.....	57
4.2.3	Raman	58
4.3	Mezcla MWCNT y rGO dopados con nitrógeno.....	60
4.3.1	XRD.....	60
4.3.2	Raman	61
4.3.3	FTIR-ATR	62
4.4	Material cargado con azufre.....	63

4.4.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	63
4.5	Caracterización electroquímica	64
4.5.1	Voltametría Cíclica (VC).....	65
4.5.2	Curvas de carga y descarga.....	66
4.5.3	Curvas de ciclabilidad	67
4.6	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	69
	Referencias bibliográficas	72
5.	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.....	74

NOMENCLATURA

- LSB – Siglas en inglés para baterías de litio-azufre (lithium-sulphur batteries).
- LIB – Siglas en inglés para baterías de ión litio (lithium ion batteries).
- EEH – Electrodo estándar de hidrógeno.
- FEM – Fuerza electro motriz.
- MWCNT – Siglas en inglés para nanotubos de carbono multipared (multi walled carbon nanotubes).
- CNT – Siglas en inglés para nanotubos de carbono (carbon nanotubes)
- CVD – Siglas en inglés para deposición química de vapor (chemical vapor deposition).
- GO – Siglas en inglés para óxido de grafeno (graphene oxide).
- rGO – Siglas en inglés para óxido de grafeno reducido (reduced graphene oxide).
- PVDF – Fluoruro de polivinilideno
- E° – Potencial estándar de la celda
- E_{pos} – Potencial estándar del electrodo positivo
- E_{neg} – Potencial estándar del electrodo negativo
- PS – Polisulfuros

RESUMEN

En este trabajo de tesis se explora el diseño de una matriz tridimensional (3D) basada en la combinación de nanoestructuras de carbono unidimensionales, nanotubos de carbono multipared (MWCNT), y nanoestructuras bidimensionales, nanosábanas de óxido de grafeno reducido (rGO). Los MWCNT se sintetizaron por medio de la técnica de deposición química de vapor (CVD) con su respectiva lixiviación, mientras que el rGO se obtuvo mediante la apertura de los MWCNT por oxidación química seguida de la reducción por la ruta hidrotermal. La matriz 3D (MWCNT/rGO) fue elaborada por la mezcla física de las dos nanoestructuras y como mejora de estas se optó por el dopado con nitrógeno utilizando como fuente precursora a la melamina (MWCNT/rGO-dopado). Una vez obtenidas las matrices se procedió a la elaboración de cátodos y la fabricación de baterías de litio-azufre (LSB) utilizando un ánodo de litio metálico, un separador y un electrolito. El desempeño electroquímico de los cátodos en las LSB se llevó a cabo por medio de las técnicas de voltametría cíclica (VC), determinación de las curvas de carga y descarga, ciclabilidad y espectroscopía de impedancia electroquímicas (EIS). Estas caracterizaciones arrojaron que aunque las LSB fabricadas con MWCNT/rGO obtuvieron una mayor capacidad específica inicial como producto de una mayor carga de azufre debido a su química superficial, las LSB basadas en MWCNT/rGO-dopado demostraron una mejor ciclabilidad y una mejor transferencia de carga durante los ciclos posteriores. Aunque las capacidades obtenidas durante ésta tesis no son muy altas, las principales estrategias abordadas brinda posibles tácticas para la mejoría de la ciclabilidad de los cátodos para LSB.

ABSTRACT

In this thesis, it is explored the design of a tridimensional (3D) matrix based on the combination of one-dimensional carbon nanostructures, multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), and two-dimensional nanostructures, reduced graphene oxide nanoribbons (rGO). The MWCNT were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) technique followed by lixiviation, while rGO were obtained through the exfoliation of the MWCNT by chemical oxidation and its subsequently reduction via hydrothermal route. The 3D matrix (MWCNT/rGO) was elaborated with the physical mixture of the two nanostructures, and as an improvement it was doped with nitrogen using melamine as the precursor source (MWCNT/rGO-doped). Once the matrices were obtained, it was proceeded to the fabrication of lithium-sulfur batteries (LSB) using metallic lithium, a separator and an electrolyte. The electrochemical performance of the LSB cathodes was carried out by cyclic voltammetry (CV), charge and discharge curves determination, cyclability and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. These characterizations showed that even though the LSB fabricated with MWCNT/rGO has a better initial specific capacity as a consequence of a higher sulfur load due to its surface chemistry, the LSB based on MWCNT/rGO-doped revealed a better cyclability and better charge transfer during subsequent cycles. Although the capacities obtained during this thesis were not very high compared to those reported in the literature, the principal strategies approached bring possible tactics to improve the cathodes cyclability in LSB.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

Durante los últimos años, los principales dispositivos utilizados para el almacenamiento de energía han sido las baterías de ion litio (LIB), dado que poseen una densidad energética considerable para que funcionen dispositivos electrónicos que se usan diariamente, tales como celulares, dispositivos biomédicos, cámaras y aparatos de audio. Sin embargo, para usos que requieren una mayor densidad energética como vehículos eléctricos, las LIB están todavía debajo de los requerimientos del mercado a pesar del reciente avance exhaustivo.

Las LIB pueden llegar a tener una densidad energética de hasta $240 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. La capacidad teórica del litio es de $3.86 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$ mientras que la del azufre es de $1.672 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$.¹ Con base en estos números, las capacidades teóricas volumétrica y gravimétrica de las baterías de litio-azufre (LSB) son de $2800 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ y $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente.² Dado que tales valores son mucho más grandes que la densidad energética teórica de las LIB, se tienen grandes expectativas en las LSB para que puedan coadyuvar en aquellas aplicaciones donde las LIB no pueden aportar mucho.

A pesar de todos los argumentos anteriormente mencionados sobre las LSB, aún existen muchos problemas que deben ser resueltos para que las LSB tengan una aplicación real. Por ejemplo, durante las reacciones de descarga se generan polisulfuros que pueden transportarse a través del separador hacia el ánodo (litio metálico), que corroe el Litio y disminuye tanto el tiempo de vida útil como la capacidad de la batería. También, el cambio de volumen sufrido por el electrodo del cátodo, que generalmente está compuesto por azufre y carbono, afecta directamente en el desempeño de carga y descarga de las LSB.

Se ha encontrado que el cátodo no puede ser hecho simplemente de azufre porque: (i) el azufre es técnicamente un aislante, (ii) no posee una estructura cristalina robusta para diseñar un electrodo sólido y (iii) no posee una estructura idónea para el acomodo de los iones de Li. Sin embargo, las LSB necesitan usualmente la presencia de altas cantidades de azufre en el cátodo para obtener rendimientos electroquímicos buenos, proceso conocido como carga de azufre. Por este motivo, se requiere que el cátodo esté compuesto por estructuras robustas con un área superficial grande, para lograr la mayor carga de azufre posible que contribuya a un mayor almacenamiento de energía y una mejor ciclabilidad. Dentro de los principales materiales investigados en la literatura, las diferentes nanoestructuras de carbono son consideradas como los materiales más promisorios dentro del campo del almacenamiento de energía dado a que pueden ser obtenidos mediante rutas verdes,³ permiten obtener áreas superficiales

específicas mediante el control de su morfología, así como la posibilidad de dopado y funcionalización con distintas moléculas por su reactividad alta.

Mediante la implementación de un cátodo basado en una matriz tridimensional (3D) de carbono, compuesta nanoestructuras unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D), tales como nanotubos de carbono (CNT) y nanosábanas de óxido de grafeno (GO), respectivamente, se busca combinar las principales características ofrecidas por las dos morfologías. Así, los nanotubos de carbono contribuirán con el aumento en la colección de corriente y prevención del apilamiento de las nanoestructuras 2D dentro del electrodo, mientras que las nanoestructuras 2D proveerán de una alta reactividad y reducirán el esfuerzo provocado por la expansión/reducción de la red cristalina debido a inserción/extracción de los iones de Li.⁴ A pesar de los grandes avances alcanzados con el uso de matrices 3D de carbono, aún es necesario solucionar algunos problemas relacionados con la migración de los polisulfuros desde el cátodo hacia el litio metálico y el consumo excesivo de la cantidad del electrolito que contribuyen a la disminución de la densidad energética y la ciclabilidad de la batería. Una de las estrategias que más está llamando la atención de los investigadores es el dopaje de la estructura de 3D con heteroátomos (N, S) que contengan pares de electrones libres, los cuales además de evitar la migración de los polisulfuros, también contribuyen a una mejor conducción electrónica dentro del cátodo.

1.2 Antecedentes

Desde la comercialización de las baterías de LIB por Sony en 1991, la tecnología de las baterías recargables se ha extendido a una gran cantidad de aplicaciones entre las que se encuentran dispositivos electrónicos móviles, electrónicos de potencia, satélites, vehículos eléctricos, entre otras.^{5,6} En el caso de las LSB, estas fueron propusieron por primera vez en 1960,⁷ y actualmente son comercializadas por las empresas Sion Power y Oxis Energy. Se espera que con los avances logrados hasta el momento en materia de investigación, en un futuro las LSB tengan una densidad volumétrica energética comparable a las LIB actuales, con más del doble de densidad gravimétrica energética.

Por ejemplo, para alcanzar una alta densidad energética en las LSB, es necesario cargar una gran cantidad de azufre en la estructura conductora de carbono, con alrededor del $3.58 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ en masa.⁸ Así, varias investigaciones han utilizado estructuras 3D de carbono, dado que poseen un área superficial muy grande. Pu y col.⁹ usaron “esponjas” 3D de CNT como sustrato reservorio para contener un catolito líquido (Li_2S_6) como fuente de azufre. Dado que las esponjas demostraron ser flexibles y porosas con un área superficial alta, permitió el acomodo de cambios de volumen ($\sim 80\%$) durante los ciclos de carga y descarga, así como una retención de la capacidad del 81.4% después de 800 ciclos con $\sim 56\%$ p de azufre en el cátodo. Peng y col.¹⁰ examinaron colectores de corriente 3D basados en CNT con una porosidad macroscópica, dando mejores resultados que los colectores fabricados con estructuras 2D de aluminio y películas de grafeno. Ellos encontraron que esta mejora se debió a que los cátodos 3D de CNT

demonstraron poseer buena estabilidad química y la pasivación de toda la superficie del electrodo, debido a su misma naturaleza macroporosa de la matriz 3D. El cátodo alcanzó 60% en peso de contenido de azufre ($3.7\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) correspondiente a capacidad de área de $3.4\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ con retención de $2.6\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ después de 500 ciclos a 0.5 C.

Además de los CNT, las nanosábanas de grafeno también presentan valores altos de área superficial y al ser también redes de carbono con hibridación sp^2 , son capaces de conducir electricidad, haciéndolos materiales atractivos para ser utilizarlos en cátodos para LSB. Zang y col.¹¹ sintetizaron “nanojaulas” basadas en carbono tipo grafito con hibridación sp^2 , que funcionaron como sitios para encapsular azufre. Estas nanojaulas actuaron como pequeños reactores electroquímicos y como reservorios para polisulfuros, logrando una carga de azufre del 77 % p, lo que equivale a $3\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$. Los cátodos demostraron una capacidad de área inicial de $2.71\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ y de $2.10\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ después de 1000 ciclos a 1 C.

De igual manera, el GO también ha llamado mucho la atención ya al poseer diferentes tipos de grupos funcionales en su superficie, tales como grupos oxigenados o nitrogenados, inhibe la migración de polisulfuros hacia el ánodo durante la descarga. Sin embargo, la presencia de demasiados grupos oxigenados compromete seriamente la conductividad de la red de carbono, entorpeciendo su propósito principal el cual es el de transportar los electrones del cátodo hacia el exterior de la LSB.¹² Liu y col.¹³ estudiaron la uso de nanosábanas de GO con dendrímeros de poli(amidoamina) funcionalizados con naftalimida. Los dendrímeros probaron ser buenos estabilizadores de las baterías con una carga de hasta 93 % de azufre y $2\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Otra de las estrategias involucra el dopado de las anteriores estructuras de nanocarbono con heteroátomos como el nitrógeno, azufre y oxígeno. Este dopado permite reducir el transporte de polisulfuros a través del separador hacia el Li metálico, gracias a que poseen pares de electrones libres con los cuales pueden interactuar con estos polisulfuros, logrando su retención en la superficie. Además, el dopado aporta más electrones a la red de carbono, mejorando la conductividad eléctrica sin aumentar la masa de las baterías de manera considerable. Song y col.¹⁴ trabajaron con un material de grafeno dopado con nitrógeno y alcanzaron un alto carga de azufre ($5\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) en su red tridimensional. El dopado permitió una fuerte adsorción de los polisulfuros, que se reflejó en una capacidad de área inicial de $6.25\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ con una retención de $4.55\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ después de 100 ciclos a 0.1C. Por su parte, Qiu y col.¹⁵ sintetizaron una matriz usando nanosábanas de grafeno dopado con nitrógeno, obteniendo una larga ciclabilidad de las LSB basadas en estos cátodos. La carga de nanopartículas de azufre en el cátodo fue de 62 % en masa ($0.8\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), la cual mostró una estabilidad alrededor de 2000 ciclos a 2C. Sin embargo, la capacidad de área fue de solo $0.27\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$, un número pequeño si se desease competir comercialmente.

Con base en las investigaciones anteriormente mencionadas, es posible apreciar que los cátodos que utilizan matrices 3D han demostrado buenos avances en la capacidad de almacenamiento de las LSB. Por otro lado, mediante el dopado de diferentes estructuras de carbono con heteroátomos se han aumentado la ciclabilidad de las LSB. Aunque ambas estrategias han involucrado un avance positivo por separado dentro de este tipo de baterías, hasta el momento existen pocas investigaciones que incluyan ambas estrategias en conjunto, electrodos compuestos por estructuras 3D dopadas con heteroátomos, haciendo de este un tema interesante de abordar en esta tesis.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Diseñar y sintetizar una matriz 3D de nanocarbono para ser utilizada como electrodo en baterías de almacenamiento electroquímico de tipo litio-azufre.

1.3.2 Objetivos específicos

- ❁ Caracterizar de manera morfológica y estructural las diferentes nanoestructuras de carbono sintetizadas.
- ❁ Evaluar la capacidad y ciclabilidad de los electrodos basados en la matriz 3D por medio del ensamble de semiceldas de tipo litio-azufre.
- ❁ Estudiar la influencia del dopado con nitrógeno de las matrices 3D en el desempeño del almacenamiento electroquímico.

Referencias bibliográficas

- (1) Manthiram, A.; Fu, Y.; Chung, S. H.; Zu, C.; Su, Y. S. Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Reviews*. American Chemical Society December 10, 2014, pp 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>.
- (2) Rana, M.; Ahad, S. A.; Li, M.; Luo, B.; Wang, L.; Gentle, I.; Knibbe, R. Review on Areal Capacities and Long-Term Cycling Performances of Lithium Sulfur Battery at High Sulfur Loading. *Energy Storage Mater.* **2019**, *18* (September 2018), 289–310. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.024>.
- (3) Lee, J.; Lee, K.; Park, S. S. Environmentally Friendly Preparation of Nanoparticle-Decorated Carbon Nanotube or Graphene Hybrid Structures and Their Potential Applications. *Journal of Materials Science*. Springer New York LLC March 1, 2016, pp 2761–2770. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9581-0>.
- (4) Fang, R.; Chen, K.; Yin, L.; Sun, Z.; Li, F.; Cheng, H. M. The Regulating Role of Carbon Nanotubes and Graphene in Lithium-Ion and Lithium–Sulfur Batteries. *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag March 1, 2019. <https://doi.org/10.1002/adma.201800863>.
- (5) Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Van Schalkwijk, W. Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. *Nature Materials*. Nature Publishing Group May 2005, pp 366–377. <https://doi.org/10.1038/nmat1368>.
- (6) Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*. November 15, 2001, pp 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (7) Herbert, D.; Ulam, J. *United States Patent Office* *l 3,043,896 ELECTRIC DRY CELLS AND STORAGE BATTERES*; 1962.
- (8) Rana, M.; Ahad, S. A.; Li, M.; Luo, B.; Wang, L.; Gentle, I.; Knibbe, R. Review on Areal Capacities and Long-Term Cycling Performances of Lithium Sulfur Battery at High Sulfur Loading. *Energy Storage Materials*. Elsevier B.V. March 1, 2019, pp 289–310. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.024>.
- (9) Pu, X.; Yang, G.; Yu, C. Liquid-Type Cathode Enabled by 3D Sponge-like Carbon Nanotubes for High Energy Density and Long Cycling Life of Li-S Batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (44), 7456–7461. <https://doi.org/10.1002/adma.201403337>.
- (10) Peng, H. J.; Xu, W. T.; Zhu, L.; Wang, D. W.; Huang, J. Q.; Cheng, X. B.; Yuan, Z.; Wei, F.; Zhang, Q. 3D Carbonaceous Current Collectors: The Origin of Enhanced Cycling Stability for High-Sulfur-Loading Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (35), 6351–6358. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602071>.
- (11) Zhang, J.; Yang, C. P.; Yin, Y. X.; Wan, L. J.; Guo, Y. G. Sulfur Encapsulated in Graphitic Carbon Nanocages for High-Rate and Long-Cycle Lithium–Sulfur

- Batteries. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (43), 9539–9544. <https://doi.org/10.1002/adma.201602913>.
- (12) Ray, S. C. *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*; Elsevier Inc., 2015. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02615-9>.
- (13) Liu, W.; Jiang, J.; Yang, K. R.; Mi, Y.; Kumaravadivel, P.; Zhong, Y.; Fan, Q.; Weng, Z.; Wu, Z.; Cha, J. J.; Zhou, H.; Batista, V. S.; Brudvig, G. W.; Wang, H. Ultrathin Dendrimer-Graphene Oxide Composite Film for Stable Cycling Lithium-Sulfur Batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114* (14), 3578–3583. <https://doi.org/10.1073/pnas.1620809114>.
- (14) Song, J.; Yu, Z.; Gordin, M. L.; Wang, D. Advanced Sulfur Cathode Enabled by Highly Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Sheets for High-Energy-Density Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Lett.* **2016**, *16* (2), 864–870. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03217>.
- (15) Qiu, Y.; Li, W.; Zhao, W.; Li, G.; Hou, Y.; Liu, M.; Zhou, L.; Ye, F.; Li, H.; Wei, Z.; Yang, S.; Duan, W.; Ye, Y.; Guo, J.; Zhang, Y. High-Rate, Ultralong Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries Enabled by Nitrogen-Doped Graphene. *Nano Lett.* **2014**, *14* (8), 4821–4827. <https://doi.org/10.1021/nl5020475>.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Principios básicos en baterías electroquímicas

Una batería electroquímica está formada por dos semiceldas que juntas forman una celda completa. Una semicelda contiene un electrodo en el que se lleva a cabo una reacción de oxidación, el electrodo es llamado electrodo positivo o ánodo. La otra semicelda tiene al electrodo en el que ocurre la reacción de reducción, y es llamado electrodo negativo o cátodo. Ambas semiceldas contienen una disolución electrolítica de baja concentración. En electroquímica básica, un electrodo es un metal, el cuál es sumergido en una disolución con iones del mismo metal. Dentro de las posibles configuraciones de baterías electroquímicas, está aquella en la que las semiceldas se encuentran en dos recipientes por separado conectadas con un puente salino como se ve en la Figura 2.1 (a). Otra configuración tiene a las dos semiceldas en un mismo contenedor, separadas por una pared porosa Figura 2.1 (b). Independiente de la configuración, el propósito es mantener los iones del electrolito en la semicelda que le corresponde.

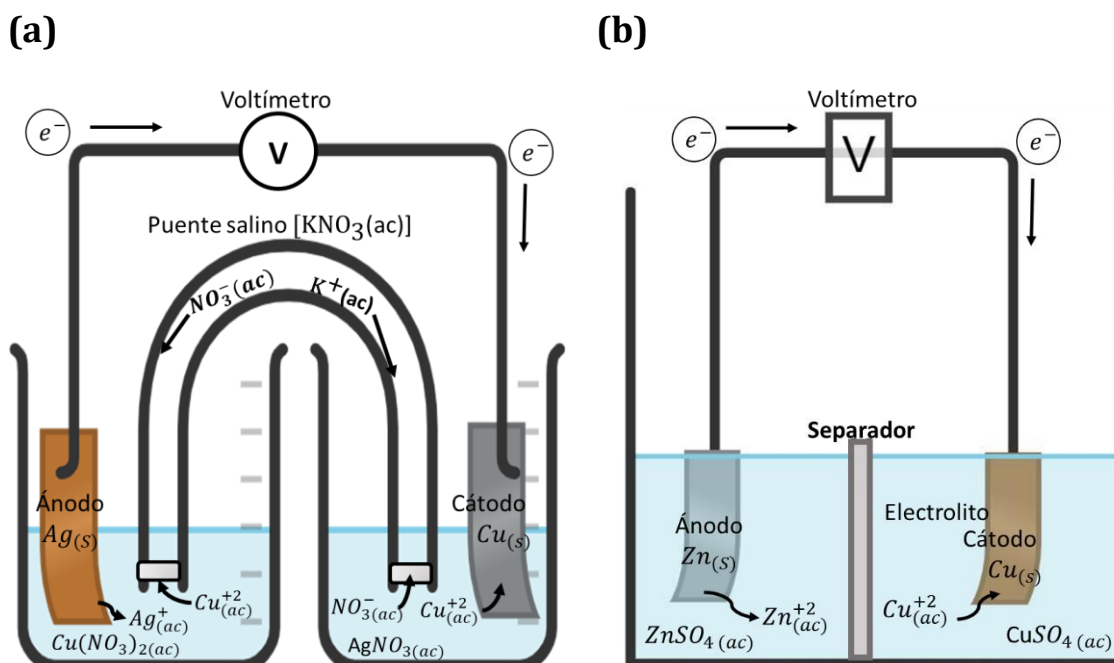


Figura 2.1 Configuraciones en baterías electroquímicas: (a) Las dos semiceldas están en recipientes separados, y las une un puente salino. (b) Semiceldas en un mismo contenedor, divididas por un separador que es algún tipo de material poroso.

Las reacciones de oxidación y reducción suceden en la superficie del electrodo y están definidas como:

- ⦿ Oxidación: Un átomo metálico M en disolución, interactúa con la superficie del electrodo y le cede n electrones a éste, convirtiéndose en un ión metálico M^{n+} en la disolución.
- ⦿ Reducción: El ion metálico M^{n+} llega hasta la superficie del electrodo y toma de éste n electrones, convirtiéndose en un átomo metálico.

Estos dos procesos pueden ser representados mediante la ecuación:



Donde la reacción de oxidación ocurre de izquierda a derecha, y de derecha a izquierda la reducción.

2.1.1 Tipos de baterías

Generalmente, la diferencia de potencial que poseen los compuestos químicos que constituyen los electrodos de una batería permite almacenar energía. Durante la descarga, en el ánodo ocurre un proceso químico que genera energía y que es extraída hacia el exterior de la batería en forma de corriente eléctrica a un cierto voltaje. Existe un cierto tipo de baterías en el cuál este proceso puede ser reversible y la batería es recargada, es decir, pueden tomar energía eléctrica desde una fuente externa y reestablecer la diferencia de potencial inicial de los electrodos. Por esto, las baterías se pueden clasificar en dos grandes tipos:

- ⦿ **Baterías primarias.** Son aquellas diseñadas para convertir su energía química en energía eléctrica una sola vez.
- ⦿ **Baterías secundarias.** Son baterías que pueden convertir la energía de manera reversible durante varios ciclos de carga y descarga. Son consideradas sistemas de almacenamiento electroquímico genuinos.

2.1.2 Electrodo estándar o de referencia

Un electrodo estándar o de referencia sirve para medir potenciales estándar de celda. Los electrodos de referencia deben tener una composición invariable y conocida, para mantener un potencial constante. Cuando se mide el potencial de una celda, se hace al determinar la diferencia entre el potencial constante del electrodo de referencia y el potencial variable que refleja cambios en la actividad del analito ¹.

El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) que se muestra en el diagrama de la Figura 2.2 es considerado como aquel que posee potencial de 0 V dentro de la escala electroquímica. El EEH conlleva el equilibrio entre iones hidronio (H_3O^+) en una disolución con actividad (a) igual a uno ($a_{H_3O^+} = 1$) e hidrógeno molecular (H_2) gaseoso a 10^5 Pa de presión; dicho equilibrio sucede sobre la superficie de un metal

inerte, usualmente platino. La reacción en equilibrio produce un determinado potencial sobre la superficie del metal, pero se le asigna un valor de cero arbitrariamente ².

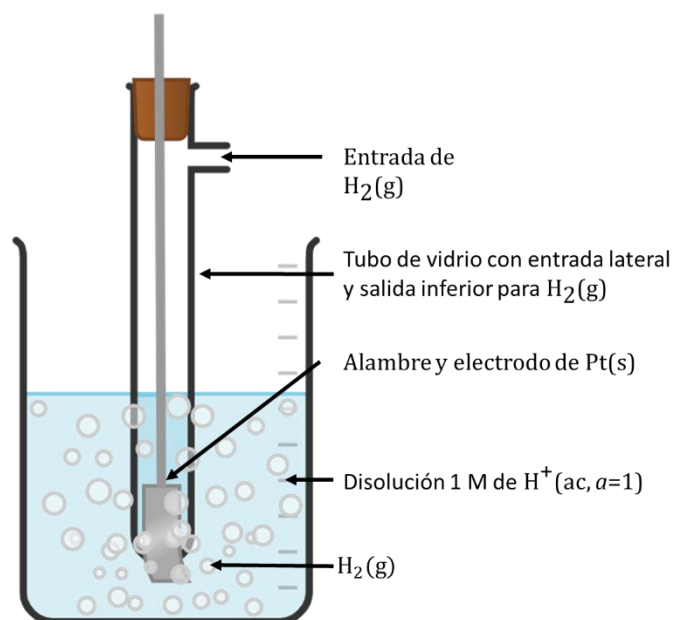


Figura 2.2 El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) está formado por una pieza de platino inmersa en una disolución 1 M en $\text{H}^+(\text{ac})$ y una corriente de $\text{H}_2(\text{g})$ que pasa sobre la superficie del platino. Este no reacciona pero proporciona una superficie para la reducción de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$ a $\text{H}_2(\text{g})$ y la semirreacción de oxidación.²

Sin embargo, en la práctica el EEH tiene unas condiciones de operación especialmente difíciles, ya que requiere de la preparación específica de la superficie y el control de las actividades de sus reactivos. Por lo tanto, en medidas rutinarias se emplean otros electrodos como referencia, los cuales son más robustos y fáciles de utilizar comparados con el EEH. Entre estos se encuentran el electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y el de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés).

Un esquema del electrodo de Ag/AgCl es mostrado en la Figura 2.3. Brevemente, un alambre de plata es sumergido en una disolución de baja concentración de ácido clorhídrico, y al aplicar un potencial de oxidación se forma una capa de cloruro de plata sobre la superficie del alambre. El alambre cubierto se sumerge en una disolución saturada de cloruro de potasio, formando así una semicelda. Para usar el electrodo, se conecta mediante un puente salino o membrana al sistema del electrodo que se

requiera estudiar. El potencial de este electrodo es de +0.22 V respecto EEH. La semirreacción de electrodo es:

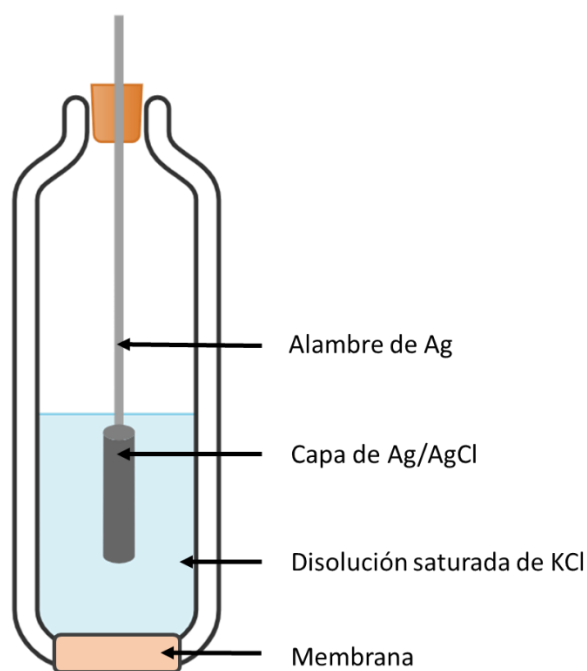
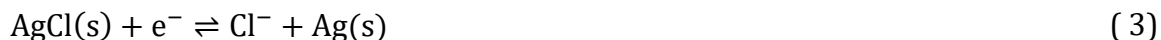


Figura 2.3 Electrodo de plata-cloruro de plata.

El electrodo de calomel saturado (ECS) es el otro electrodo más utilizado en mediciones electroquímicas y se observa simplificado en la Figura 2.4. Consiste en un tubo con mercurio donde se sumerge un alambre de platino para proporcionar contacto eléctrico con otro conductor. El tubo es inmerso en una disolución saturada de cloruro de mercurio (I) (también llamado calomel) y cloruro de potasio. De nuevo, se utiliza un puente salino para conectar al electrodo ECS con el sistema que se desea analizar, o mediante una membrana. El potencial de esta referencia es de alrededor de +0.24 V.³ La reacción del electrodo es:



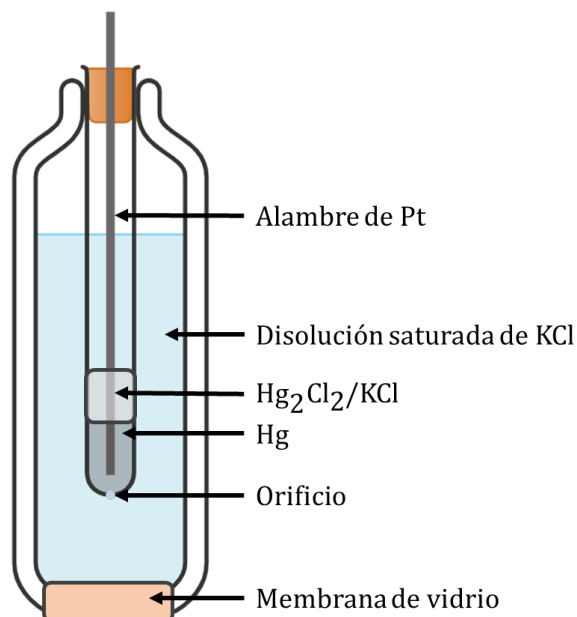


Figura 2.4 Electrodo de calomel saturado (ECS).

2.1.3 Parámetros característicos de las baterías

⚡ Potenciales de oxidación-reducción.

Conceptualmente en química, la oxidación es la remoción de electrones de una especie, mientras que la reducción es la adición de electrones hacia una especie. El efecto neto de este proceso es una reacción de oxidación-reducción (rédox) en la cual hay transferencia de electrones de una especie (donadora de electrones o reductor) hacia otra (aceptora de electrones u oxidante). Los procesos de oxidación y reducción de una reacción electroquímica suceden de manera separada dentro de una celda, con la oxidación ocurriendo en el electrodo llamado ánodo y la reducción en el cátodo. Conforme la reacción rédox ocurre, los electrones liberados del electrodo ánodo viajan a través de un circuito externo hacia el cátodo, lo que genera que el cátodo tenga un potencial mayor que el ánodo.). El potencial de oxidación-reducción o potencial de celda se representa como E_{cel} , y es la diferencia de potencial entre las dos semiceldas. El voltaje tiene como unidad el voltio (V). Un voltio está definido como un joule (J) por cada coulomb (C) de carga que pasa por el circuito eléctrico ($V = \frac{J}{C}$).

Los voltajes de las semiceldas se encuentran al medir la diferencia de potencial entre los electrodos, es decir, entre el ánodo y el cátodo. Sin embargo, para establecer el potencial de un solo electrodo es necesario fijar un potencial de electrodo cero que servirá como referencia para poder comparar las demás semiceldas con respecto a este. Como se mencionó anteriormente, la referencia aceptada universalmente es el EEH.

Potencial estándar

Por convención, el potencial estándar de electrodo (E°) se define como la medida de la tendencia que tiene un electrodo a reducirse. Para determinar el valor de E° de un electrodo estándar de otro tipo se le compara con respecto al EEH. En esta comparación, el EEH siempre es el ánodo y el electrodo contra el que se compara es el cátodo.

El potencial estándar de la celda, E_{cel}° , es la diferencia de potencial de una celda formada por dos electrodos bajo condiciones estándar termodinámicas, es decir, concentraciones 1 M para los solutos en disolución, 101325 Pa para los gases y una temperatura de 298 K. La diferencia se toma como sigue:

$$E_{cel}^\circ = E^\circ(\text{cátodo}) - E^\circ(\text{ánodo}) \quad (5)$$

Aquellos electrodos en los que la semirreacción de reducción muestra una mayor tendencia a ocurrir que la reducción de H^+ (1 M) a H_2 (g, 101325 Pa) tienen un potencial de electrodo estándar, E° , con valor positivo. Por el contrario, los electrodos en los que la semirreacción de reducción muestra una menor tendencia a ocurrir que la reducción de H^+ (1 M) a H_2 (g, 101325 Pa) tienen un E° , con valor negativo.

Voltaje de circuito abierto

Voltaje de circuito abierto (V_{oc}) o voltaje reversible de una celda, es el máximo voltaje entre el electrodo positivo y negativo cuando no hay carga sobre la batería. Se calcula como sigue:

$$V_{oc} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \text{ (V)} \quad (6)$$

Si los electrodos de la ecuación anterior son estándar, el potencial de la celda también es estándar (E_{cel}°). El V_{oc} es una buena manera de predecir a primera instancia el voltaje de una celda, con ciertos electrodos dados. Se acerca mucho al valor del voltaje teórico. Sin embargo, el voltaje también depende de otras variables como la temperatura y concentración de los materiales activos.⁴

Voltaje nominal

Es el voltaje que se toma como el valor típico de voltaje de operación de una batería.

Capacidad (C)

Expresa la cantidad de carga involucrada en la reacción electroquímica que sucede en la batería. La capacidad de una batería se define por convención internacional como la carga eléctrica en unidades de amperios-hora (Ah) que puede extraerse de una batería. La capacidad está dada por la siguiente ecuación:

$$C_{Ah} = \frac{\int_0^t I(t) \cdot dt}{Ah} \quad (7)$$

Cuando la batería se descarga a corriente constante, puede ser expresada como:

$$C_{Ah} = \frac{I \cdot \Delta t}{Ah} \quad (8)$$

Los parámetros de descarga, además del diseño de la batería, que tienen influencia en la capacidad son la corriente de descarga, el límite de voltaje i.e. el voltaje final o de corte y la temperatura. Otros parámetros que también tienen influencia en la capacidad son el estado de carga y la historia de la batería, por ejemplo, el periodo de tiempo en que estuvo almacenada la batería.⁵

Capacidad específica teórica (gravimétrica y volumétrica)

La capacidad específica puede calcularse a partir del peso equivalente para cada material de los electrodos. El peso equivalente de un material está definido como la razón entre su peso molecular o atómico y el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica. Entonces para una reacción sencilla como:



Donde el peso atómico del metal M coincide con el peso equivalente. Un peso equivalente produce, durante la reacción, un faradio (F) de electricidad, lo que es igual a 96490 coulombios (C) o 26.8 Ah. Es decir:

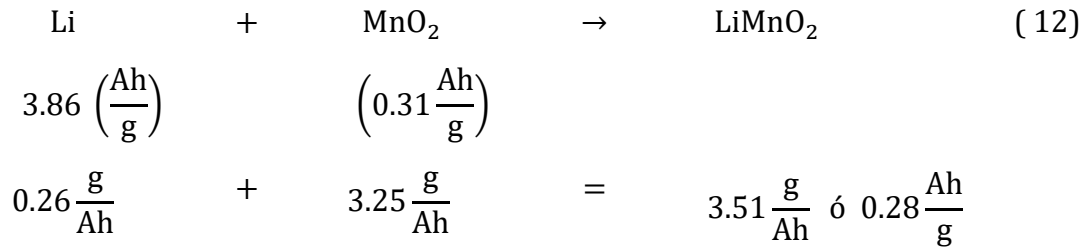
$$26.8 \text{ Ah} = \frac{96490 \text{ C}}{3600 \text{ s}} \quad (10)$$

Aquí, 3600 s es la cantidad de segundos en una hora. Los Ah producidos por un gramo de material (su equivalente electroquímico en $\text{Ah} \cdot \text{g}^{-1}$) se obtiene al dividir 26.8 entre su peso atómico o molecular.⁶ De esta manera se origina la ecuación siguiente:

$$C_t = \frac{n \cdot F}{3.6 \cdot M} \quad (11)$$

Siendo C_t la capacidad teórica, n el número de moles y M la masa atómica o molecular.

La capacidad teórica de una celda electroquímica, basándose solamente en los materiales activos de la reacción electroquímica, se calcula de la masa equivalente de los reactantes. Por ejemplo, en el caso de un cátodo típico utilizada en baterías de ion litio:



Cabe resaltar que estos son valores meramente teóricos, ya que solo se toman a consideración la masa del ánodo y del cátodo. Pero en la mayoría de las aplicaciones reales, como en el caso de los equipos portátiles, una batería tiene que ocupar un volumen delimitado. Es decir, es más importante saber la capacidad que la batería puede aportar por unidad de volumen ($\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-3}$). Este valor se puede obtener a partir de la densidad de los materiales activos. Por ejemplo, la capacidad específica del Li es $3.86 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$, que equivale a $2.08 \text{ Ah}\cdot\text{cm}^{-3}$, ya que la densidad del Li es $0.54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.⁶

Capacidad específica

Está definida como la capacidad gravimétrica de una batería, expresada en $\text{Ah}\cdot\text{g}^{-1}$:

$$C_{\text{esp}} = \frac{i \cdot \Delta t}{3.6 \cdot M} \quad (13)$$

Esta capacidad también depende de las condiciones de descarga, que son la corriente de descarga, la temperatura y el historial de operación de carga/descarga.

Eficiencia coulombica

La eficiencia carga/descarga puede expresarse como eficiencia coulombica (Ef_C), siendo el cociente entre la capacidad específica (C_{esp}) en descarga y la capacidad específica en carga.

$$Ef_C = \frac{C_{\text{esp}}(\text{en descarga})}{C_{\text{esp}}(\text{en carga})} \quad (14)$$

Eficiencia energética

La eficiencia de carga/descarga también se puede expresar como eficiencia energética:

$$Ef_E = \frac{Wh_{\text{esp}}(\text{en descarga})}{Wh_{\text{esp}}(\text{en carga})} = \frac{V_{\text{Carga}} \cdot C_{\text{esp. Carga}}}{V_{\text{descarga}} \cdot C_{\text{esp. descarga}}} \quad (15)$$

Energía específica

Energía total almacenada o descargada por una batería. Para poder comparar sistemas electroquímicos, es una práctica común el relacionar el contenido energético de una batería con su masa o su volumen. La energía relacionada con la masa se expresa en $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ y es la energía específica. Algunas veces se puede encontrar en textos el

término de densidad energética o densidad gravimétrica, aunque una densidad debe siempre referirse a un volumen.

La densidad energética que sí se relaciona con el volumen se da en unidades de Wh·L⁻¹ o Wh·cm⁻³. La densidad energética es de especial interés para baterías que se diseñan para equipo portable. En este tipo de aplicación, el tamaño de la batería es en general de mayor importancia que su masa.⁵

Al multiplicar la capacidad gravimétrica o volumétrica de una batería por el voltaje teórico de la misma, se obtiene la energía específica teórica en Wh·kg⁻¹ o la densidad energética en Wh·L⁻¹.⁶

Potencia específica (power density)

Es la que determina la velocidad con la que puede ser extraída la energía acumulada en la batería. Sus unidades son W·kg⁻¹.

$$P = \frac{I \cdot V}{m} \quad (16)$$

Corriente

La corriente es igual al cambio de la carga en el tiempo, o sea:

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (17)$$

Donde i (A) es la corriente faradaica, t (s) es el tiempo y Q (C) es la carga dada por la ley de Faraday. La ley de Faraday correlaciona la carga total Q (C), que pasa a través de la celda, con la cantidad de producto en moles N (mol).

$$Q = N \cdot F \cdot n \quad (18)$$

Donde F es la constante de Faraday ($F=96485.3 \text{ mol}^{-1}$), n es el número de electrones transferidos por mol de producto.⁷

Capacidad nominal

Las baterías tienen la especificación de capacidad nominal que es dada por la empresa que las manufactura. Usualmente las pruebas para obtener la capacidad nominal se hacen con tasas de corriente de descarga constantes a 20° C o a temperatura ambiente.⁵ La capacidad nominal de una batería depende de la naturaleza de los materiales activos de los electrodos así como de la cantidad de dichos materiales. La capacidad nominal (C) también está dada en Ah.

Por ejemplo, si una batería tiene una capacidad nominal de 1 Ah y se descarga completamente con una demanda de corriente de 0.2 A durante 5 horas. La relación entre una corriente dada de carga o descarga y la capacidad nominal de la batería puede ser:

$$C_d \text{ ó } C_c = \frac{\text{Corriente demandada}}{\text{Capacidad nominal}} \quad (19)$$

Siendo C_c la relación en la carga, y C_d la relación en la descarga. A números mayores en C_c y C_d , la capacidad nominal es menor.⁶

2.1.4 Teoría electroquímica

La habilidad de predecir cómo se comportará un sistema bajo ciertas condiciones es muy importante en electroquímica y como se verá más adelante, las ecuaciones fundamentales son útiles para conocer gran parte de la fenomenología. Un proceso rédox simple se puede describir por la reacción:



2.1.4.1 Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst resuelve el potencial de una celda electroquímica que contiene un sistema reversible con cinética rápida y es válida solo en el equilibrio y sobre la superficie del electrodo:

$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (21)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (22)$$

Donde, $E^{o'}$ (V) es el potencial formal, E° (V) es el potencial estándar, C_O^* y C_R^* ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) son las concentraciones del bulbo para las especies oxidadas y reducidas respectivamente; a_O y a_R ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) son las actividades de las especies oxidadas y reducidas. Es común ignorar los coeficientes de actividad, resultando en $E^{o'}=E^{\circ}$. El potencial formal cuenta los coeficientes de actividad para las especies O (oxidadas) y R (reducidas). Los valores del potencial formal son dependientes de la naturaleza del disolvente y el electrolito soporte. Si consideramos una reacción de reducción para una disolución de platino (Pt^{2+}) con una concentración de 1 mM en el electrodo de platino sólido:



La ecuación de Nernst permite calcular la caída de voltaje a través del sistema; ya que la forma reducida es un sólido, tiene actividad igual a uno; la actividad para disoluciones muy diluídas (1 mM) es la misma que la concentración, por lo que:

$$E = 1.188 \text{ V} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{0.001}{1} = 1.099 \text{ V} \quad (24)$$

El potencial estándar de electrodo para el platino es 1.188 V y la temperatura es de 25°C. El voltaje para esta media reacción es de 1.1 V.

2.1.4.2 Constante de equilibrio

El cambio de energía libre puede relacionarse con la constante de equilibrio (K), asumiendo actividad unidad para los electrones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (25)$$

Esta ecuación es un ejemplo del uso de la electroquímica para encontrar relaciones entre variables y constantes de interés. Una simple medida experimental, como lo es E° , se puede usar directamente para calcular K . Por ejemplo, una celda que consiste en un electrodo de plata y un electrodo de plata cubierto con yoduro de plata sólido puede utilizarse para determinar el producto de solubilidad (K_{sp}) del yoduro de plata. Para la reacción química de la celda:



Como AgI es sólido, K se convierte en K_{sp} . Dado esto el potencial de celda es -0.951 V, eso es una reacción con un solo electrón, y de la ecuación de energía libre:

$$\Delta G^\circ = -(1)F(-0.951 \text{ V}) = (0.951 \text{ V})F \quad (27)$$

El valor obtenido para el cambio de energía libre se puede sustituir, y despejando K (K_{sp}) se obtiene el valor:

$$K_{sp} = e^{-(0.951 \text{ V})F/RT} = 8.3 \times 10^{-17} \quad (28)$$

La expresión para la corriente de transferencia de masa limitada i_l (A) está dada por:

$$i_l = nFAC \quad (29)$$

Donde C ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) representa la concentración de las especies electroquímicamente activas y se convierten en el electrodo; si el analito completo se convierte, entonces C es igual a la concentración inicial del bulto del analito, C^* . Si en la ecuación conocemos que el analito ($C^*=20 \text{ mM}$) reacciona completamente en el electrodo que tiene de área $A=0.1 \text{ cm}^2$ en un proceso que involucra la transferencia de $n=2$ electrones, y que la disolución es mezclada en forma tal que el coeficiente de transferencia de masa $m=0.01 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, podemos calcular el valor de la corriente de transferencia de masa limitada $i_l = 4 \text{ mA}$.

2.1.4.3 Ecuación de Cottrell

La ecuación de Cottrell se deriva de la segunda ley de Fick de la difusión, y predice la variación de la corriente con el tiempo. Cuando un paso de potencial es aplicado bajo condiciones de un gran sobrepotencial. Para que esta ecuación sea válida la corriente debe ser limitada por la difusión del analito a la superficie del electrodo, y la disolución no debe estar en agitación. El sobrepotencial al cual se conduce la reacción debe ser lo suficientemente grande para asegurar el agotamiento de las especies electroactivas (O) sobre la superficie del electrodo, de manera que el proceso pueda ser controlado por la difusión al electrodo. Esta ecuación es aplicada más frecuentemente a los métodos de potencial escalonados (cronoamperometría).

$$i(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (30)$$

Donde D_o ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión de las especies O, y A (cm^2) es el área del electrodo.

En una disolución sin perturbar, cuando un paso de potencial se aplica y causa que ocurra una reacción, la corriente decae de acuerdo con la ecuación de Cottrell. Una aplicación es la determinación del coeficiente de difusión para especies electroquímicamente activas O, con concentración inicial de 0.1M, que experimenta una reducción de un solo electron a 1 mm de diámetro del electrodo. La corriente decae a una corriente de difusión limitada de 68 μA después de 2 s. Cuando se aplica la ecuación de Cottrell es importante notar que la concentración tiene que ser convertida a $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ (en nuestro caso sería 0.1 M correspondiendo a $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$). El área del electrodo es $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, y el valor para el coeficiente de difusión puede calcularse como $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.1.4.4 La ley de Faraday

La ley de Faraday correlaciona la carga total, Q (C), pasando a través de una celda con la cantidad de producto, N (mol) (ecuación 18).

La ley de Faraday puede tener muchas aplicaciones, como electrogravimetría (para encontrar la cantidad de substancia depositada en un electrodo) y coulometría (para encontrar la cantidad de electricidad requerida para completar la electrolisis de un compuesto); también puede usarse para encontrar el número de electrones implicados en procesos electrolíticos. En orden de reducir un mol de reactantes ($n=1$) de acuerdo con la ecuación $O + ne^- \rightleftharpoons R$, se necesita pasar a través de una celda una carga total igual a $9.65 \times 10^4 \text{ C}$.

Cuando se pasa una corriente de 2 A por 3 h a través de una disolución que contiene iones de cobre, somos capaces de coleccionar 7.11 g de cobre metálico puro. Ahora podemos encontrar cuál era el estado de oxidación de los iones de cobre en la disolución inicial. La carga total que pasó a través de la disolución es 21600 C. Al convertir la masa del cobre en moles (0.11 moles), podemos usar la ecuación de la ley de Faraday para encontrar $n=2$. Así la disolución inicial contenía iones de Cu^{2+} .⁷

2.1.4.5 Reversibilidad

Las reacciones químicas que suceden dentro de una batería secundaria deben ser electroquímicamente reversibles. Una celda electroquímica es considerada químicamente reversible si al invertir la corriente, se obtienen los reactivos iniciales en la celda y no hay reacciones colaterales.

Con esto se puede deducir que una celda electroquímica es químicamente irreversible si al revertir la corriente nos encontramos con reacciones químicas diferentes y nuevos productos de reacción. Esto puede suceder cuando uno de los productos de la reacción química es un sólido o un gas, por lo tanto, no está disponible para volver a participar en la reacción al revertir la corriente.

El concepto de reversibilidad termodinámica implica sistemas en equilibrio y cambios adiabáticos, con lo que un cambio infinitesimal cambia una respuesta infinitesimal, llevando al sistema a moverse en una dirección particular. Si este concepto se quiere aplicar en electroquímica, se dice que hay un cambio infinitesimal en el potencial que resulta en una reacción química moviéndose en cierta dirección.⁷

2.2 Baterías de litio-azufre (LSB)

Las baterías de litio-azufre (Li-S), también abreviadas como LSB por sus siglas en inglés, presentan en la descarga al Li metálico como ánodo y al azufre como material activo en el cátodo. Usualmente el azufre está soportado dentro de una matriz conductora que transporta de la carga dentro del electrodo. Los iones de litio (Li^+) pasan del ánodo al cátodo (en el proceso de descarga) a través de un separador, que es una membrana que idealmente solo permite el paso de los iones de un electrodo a otro. La Figura 2.5 muestra un esquema de la batería de litio-azufre durante el proceso de descarga.

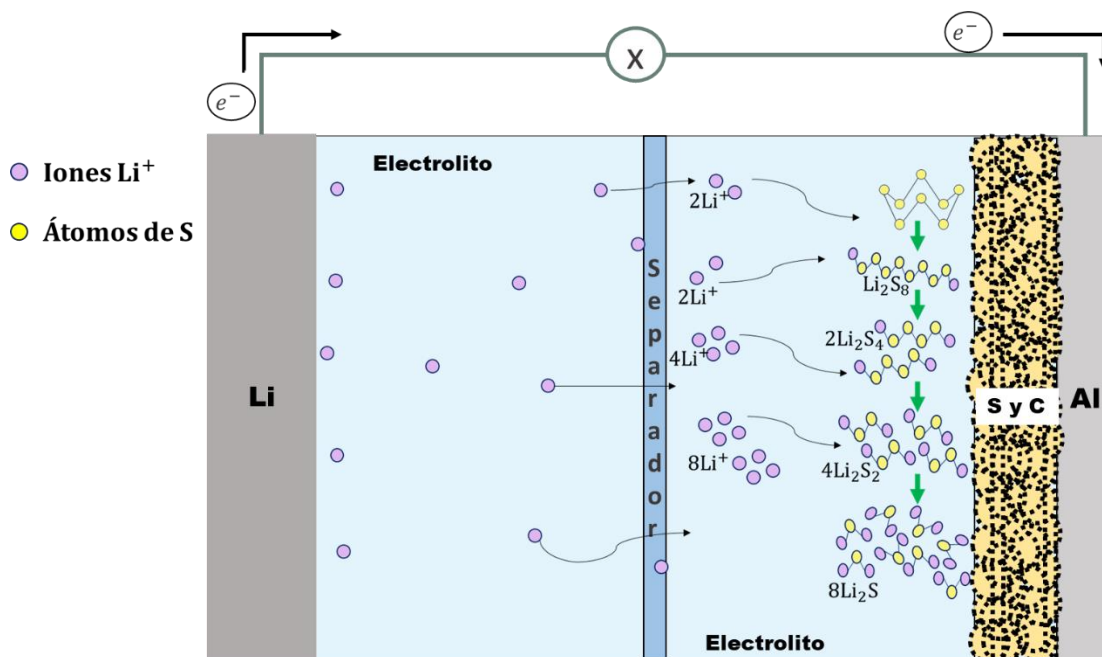


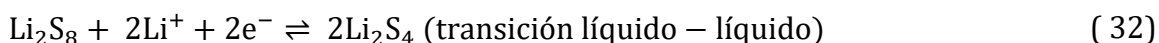
Figura 2.5. Configuración y elementos en una batería de Li-S durante el proceso de descarga.

Al pasar el Li^+ hacia el cátodo y alcanzar la superficie de éste, se inicia una serie de reacciones, en las que el Li^+ se reduce. La reacción no es sencilla, sino que es una serie de 4 fases que llevan al azufre a su máxima litiación. Las reacciones son:

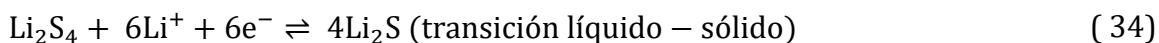
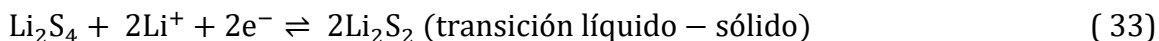
🌀 Fase 1: Formación del Li_2S_8 soluble.



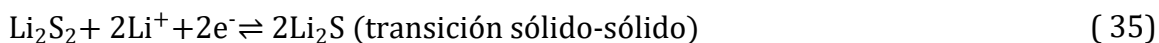
🌀 Fase 2: Li_2S_8 se litia más y se obtiene Li_2S_4 .



🌀 Fase 3: Li_2S_4 vuelve a litiarse por tercera vez para producir Li_2S_2 (sólido soluble) o Li_2S (insoluble).



🌀 Fase 4: El Li_2S_2 que se produjo en la fase anterior, eventualmente forma Li_2S , un sólido insoluble y no conductor.



2.2.1 Elementos de las LSB

2.2.1.1 Ánodo

El ánodo en las baterías de Li-S es el litio metálico, dado que posee una capacidad teórica específica grande de 3860 mAh g^{-1} y el potencial electroquímico más electropositivo (-3.04 V vs. EEH). Sin embargo, el litio puede corroerse con facilidad por su reacción con los PS que se transportan desde el cátodo y los disolventes orgánicos usados para el electrolito líquido de la batería. Estas dos interacciones con los PS y con los disolventes terminan por formar una capa sobre el ánodo, evitando que los iones de litio puedan volver a convertirse en litio metálico, impidiendo el proceso de recarga de la batería y finalmente la capacidad de la celda electroquímica decae con rapidez.⁸⁻¹⁰

2.2.1.2 Cátodo

En las baterías Li-S, el azufre es el material activo dentro del cátodo. Sin embargo, debido a que el azufre es considerado un aislante eléctrico, es necesario soportarlo sobre un material extra que asegure la conducción eléctrica dentro del electrodo. Por ende, el cátodo está fabricado de un compuesto de azufre sobre una matriz de carbono. Para alcanzar una alta capacidad de $6 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, teóricamente se necesita de una cantidad de carga de azufre de unos $3.58 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sin embargo la capacidad teórica no se alcanza en la práctica, y por eso se necesita sobrepasar la cantidad mencionada al fabricar los cátodos. Mientras más material activo más carga puede ser almacenada.¹¹

2.2.1.2.1 Aglutinante

Como se mencionó anteriormente, la reacción electroquímica responsable del almacenamiento de energía dentro de la batería se lleva a cabo en una serie de etapas. En la fase 1 del primer ciclo de descarga, el Li_2S_8 que resulta de la litación se difunde fuera del cátodo hacia el electrolito debido a su alta solubilidad, dejando espacios vacíos en el cátodo. En las fases 3 y 4, los polisulfuros (PS) se difunden desde la disolución de vuelta al cátodo y se reducen a Li_2S_2 y Li_2S . En conjunto, estas fases provocan cambios de volumen que a su vez conlleva a estrés mecánico que puede dañar severamente la estructura del compuesto de carbono en el cátodo. El aglutinante es un compuesto polimérico que asegura la integridad física del cátodo, por eso debe ser capaz de retener la estructura de alta porosidad del compuesto de carbono durante el proceso de ciclado.

El aglutinante en la batería de Li-S debe asegurar la integridad mecánica de todo el cátodo de azufre y carbono, por lo que su estabilidad física y química en un ambiente de litio y azufre debe tomarse en cuenta ya que debe resistir variaciones en la estructura y composición del cátodo y el electrolito. El aglutinante ideal debe soportar los cambios

estructurales del electrodo y además facilitar el transporte de iones en los ciclos de carga y descarga.¹²

2.2.1.2.2 Aditivos de carbono

El negro de carbono (también llamado carbon black en inglés) es un aditivo de carbono que se usa como conductor catódico de corriente en LSB y también en otras baterías de litio. Es un material que se obtiene de manera comercial en forma de polvo o gránulos. Durante décadas se han desarrollado varios tipos de compósitos de carbono y azufre, con el propósito de reducir la difusión de PS fuera del cátodo y también aumentar la conductividad del electrodo. Trabajos iniciales en el tema hechos por Shim y col.¹³ reportaron que más del 10% de negro de carbono es necesario para lograr conductividad en el cátodo. Sin embargo, un alto contenido de este material de carbono generalmente resultó en una alta capacidad inicial pero rápido decaimiento de la capacidad con los ciclos siguientes de carga y descarga.

2.2.1.3 Electrolito

Un electrolito está formado normalmente de un disolvente y una sal disuelta en él. Para que un electrolito se pueda utilizar en las baterías de Li-S, se debe garantizar:

- Alta conductividad iónica
- Solubilidad moderada de los PS
- Baja viscosidad
- Ventana electroquímica amplia
- Estabilidad química con respecto a PS y Li.

Con respecto a las sales, las que han demostrado un mejor rendimiento hasta el momento son $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (Bistrifluorometanosulfonimidato de litio) o LiSO_3CF_3 (trifluorometanosulfonato de litio) porque son estables químicamente en contacto con los PS, asimismo forman una capa protectora en la superficie del litio llamada interfase sólida de electrolito (SEI por sus siglas en inglés) que disminuye la corrosión de éste. Las sales que normalmente se usan en las baterías de ión litio no son aptas para las LSB porque reaccionan con los PS presentes en la disolución. Barchasz y col.¹⁴ reportaron que los disolventes de carbonato reaccionan severamente con los PS, y por tanto no pueden ser utilizados en el electrolito de las LSB. Un electrolito ideal para la LSB debería ser capaz de solvatar y estabilizar PS, y formar una SEI en la superficie del Li para proteger al ánodo de Li de las reacciones con los PS.

Las sales de litios tienen mucho que ver con el desempeño de las LSB. La concentración de sales de litio afecta la conductividad iónica del electrolito mediante la disociación de la sal, número de portador de carga y movilidad iónica, lo que generalmente resulta en una conductividad máxima en cierta región de concentración salina.¹²

En cuanto al disolvente, no hay ninguno que cumpla todos los requerimientos, por eso en la práctica se opta por hacer mezclas de disolventes orgánicos, además de agregar aditivos que mejoren las propiedades del electrolito. Los disolventes de carbonato no son ideales en las LSB porque **tienden** a reaccionar con los polisulfuros, además los voltajes en estas baterías no suelen sobrepasar los 3 V, por eso se ha optado por los éteres lineales y cíclicos. Muchos estudios se han enfocado en el 1,2-Dimetoxietano (DME), 1,3-dioxolano (DOL), tetra(etilen glicol)dimetileter (TEGDME), y mezclas de éstos. Entre los éteres comunes, el DME tiene buena capacidad para disolver al azufre elemental y a los PS así como para estabilizar éstos últimos; esto es porque el largo de su cadena afecta su capacidad de solvatación. Por otro lado, el DOL es mejor que el DME para formar una SEI estable que se encargue de proteger al ánodo de la corrosión.^{15,16} Así, el combinar DME y DOL es una práctica popular para usarse en el electrolito de este tipo de baterías, asimismo los electrolitos basados en esa mezcla se emplean frecuentemente como referencia para la evaluación de nuevos electrolitos.

La viscosidad del disolvente es importante porque tiene influencia en el grado de penetración del líquido electrolítico dentro del cátodo de azufre y la difusión de los PS disueltos. Ya que el electrolito afecta la desprotonación de PS, la utilización del azufre en el cátodo y la retención de capacidad de la batería, la viscosidad es importante.

Como se ha mencionado antes, durante la carga y descarga en las LSB suceden una serie de reducciones y oxidaciones del azufre y los PS, por lo que los equilibrios químicos dependen de la concentración de PS en el electrolito. Así, ciertos fenómenos que suceden en el ciclado de la batería dependen de la proporción electrolito y azufre (E/S).¹⁷ Una alta concentración de PS disminuye la desproporción (o dismutación) de los mismos PS que incrementa el uso del material activo de azufre. Sin embargo, aumenta la viscosidad del electrolito y como consecuencia disminuye la conductividad iónica de éste último. La interacción de estos efectos opuestos lleva a la optimización de la proporción E/S. Choi y col.¹⁸ obtuvo resultados similares cuando explicó que una alta cantidad de electrolito (baja concentración de PS) incrementa el uso del azufre mediante la disolución de PS y también aumenta la pérdida de azufre activo en la forma de Li_2S y Li_2S_2 insolubles.

2.2.1.3.1 Aditivos en el electrolito.

A los electrolitos se les agregan ciertos compuestos químicos para dar solución a los obstáculos que presentan las LSB. Los aditivos se usan para distintos propósitos:

- 1) Proteger al ánodo de Li.
- 2) Mejorar de la solubilidad y estabilidad de los PS.
- 3) Reducir de la viscosidad del electrolito líquido.

En la búsqueda de mejores aditivos para los electrolitos, se encontró que el LiNO_3 puede inhibir en gran medida el transporte de PS.¹⁹ Se piensa que el LiNO_3 propicia la

formación de una capa de pasivación compuesta por Li_xNO_y y Li_xSO_y , y de esta manera se previene la reducción electroquímica de los PS en la interfaz del ánodo. Ya que el uso del Li en las siguiente descarga destruye la capa de pasivación existente, se tiene que formar una capa de pasivación nueva en la próxima carga, entonces el LiNO_3 será consumido lentamente en ciclos repetidos de la batería de Li-S.²⁰

2.2.1.4 Separador

La separación de los dos electrodos requiere que se prevenga estrictamente el contacto electrónico directo entre el electrodo positivo y el negativo, para evitar un corto circuito que descargue la batería. Por otro lado, la corriente iónica a través del electrolito debe ser mantenido al mínimo tanto como sea posible. En los primeros tiempos de las baterías, los sistemas de plomo-ácido, níquel/hierro o níquel/cadmio usaron electrodos con mucho espacio entre ellos y estaban separados por varillas de vidrio o caucho. Hoy, las baterías tienen pequeñas sábanas de plástico poroso de tamaño micrométrico, también se usan capas de plástico muy fino o fibra de vidrio.⁵

Los separadores porosos son componentes indispensables en las LSB porque funcionan como aislante electrónico en el sistema para prevenir cortos circuitos. El problema es el tamaño de poro de los separadores comerciales, mucho mayor que el tamaño de las moléculas de PS. Es así que los polisulfuros solubles pueden difundirse libremente a través del separador y resultar en un “efecto de transporte” (o shuttle effect como se encuentra en la literatura en inglés).

La mayoría de las baterías disponibles comercialmente que usan electrolitos con disolventes orgánicos líquidos emplean también membranas porque son convenientes en costo, seguridad y desempeño. Las membranas están hechas de polímeros microporosos, los cuales son poliolefinas como el polietileno (PE), polipropileno (PP) o una mezcla de PE y PP. Presentan estabilidad química y propiedades mecánicas favorables. Algunos tipos de membrana comerciales de éstos tipos son Celgard® 2730 (una sola capa de PE), Celgard® 2400 (una sola capa de PP) y Celgard® 2320 y 2325 que son tricapas combinadas de PP y PE.²¹ Las membranas comerciales Celgard® también son utilizadas en las LSB.

2.2.1.5 Polisulfuros

La energía en las LSB es generada por medio de una serie de reacciones electroquímicas entre el azufre elemental y el Li^+ que generan varios polisulfuros (PS) intermediarios hasta llegar al Li_2S (las reacciones químicas se especifican al inicio de la sección 2.2). La existencia de los PS intermediarios marca una diferencia significativa entre éste tipo de baterías de litio y otras que también usan al litio como ánodo, porque la electroquímica del azufre es compleja.

Los PS son compuestos químicos formados por cadenas o anillos de átomos de S unidos de forma covalente. La energía de enlace S-S es de $265 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que siendo un valor alto explica su facilidad de formación y el hecho de que se encuentren comúnmente en la naturaleza. Los PS existen en dos formas principales: como polisulfuros orgánicos y como aniones de polisulfuro inorgánicos. Éstos últimos son los que se encuentran en las LSB.

Los aniones de PS mayormente existen en dos formas, i.e., los radicales monocargados S_n^- y los dianiones S_n^{2-} . Estas dos formas de PS son generalmente simbióticos en disolución y se fusiona a alta temperatura en el equilibrio químico:



Por otro lado, los aniones PS coexisten unos con otros en equilibrio de desproporción (también llamado dismutación) o comproporción (también conmutación) debido a sus valores cercanos de energía libre de Gibbs:



Los PS tienen una alta sensibilidad al aire y a la humedad; su alta reactividad química se debe a que el átomo de azufre que forma a los PS tiene en la última capa electrones una actividad alta cuando es de valencia intermedia.²² Ya que existen varios PS que se diferencian en la extensión de la cadena de azufres, nos encontramos con una variedad de polaridades moleculares que vienen a afectar el cómo interaccionan con el disolvente, de donde parte también la dificultad de encontrar un disolvente capaz de solubilizar todos los aniones de PS. Por ejemplo, se sabe que las especies de PS estables que se encuentran en mayor número en disoluciones acuosas son S_4^{2-} y S_5^{2-} . En cambio para disolventes polares no acuosos como lo son el tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano (DME) y dimetil sulfóxido (DMSO), los aniones de PS S_6^{2-} y S_8^{2-} que son de cadena más larga muestran una estabilidad mucho mayor.^{23,24} En cuanto a la solubilidad de PS, los electrolitos con base en éter como el THF mantiene la solubilidad del azufre encima de $\approx 10 \text{ M}$, mientras que los electrolitos de carbonato como el etilen carbonato (EC), carbonato de propileno (PC), y dietil carbonato (DEC) pueden apenas disolver los aniones de PS e incluso reaccionan por vías nucleofílicas irreversibles que consumen a los PS.

Cuando se busca un buen desempeño en las LSB, es muy importante tomar en cuenta el comportamiento de los PS de litio intermediarios en la reacción electroquímica de la batería, ya que el estado de dichos compuestos, junto con su evolución impactan directamente en la operación de la batería. La evolución de los PS en la carga y descarga de la LSB se puede observar en la Figura 2.8. Así, en las LSB la elección correcta de un

electrolito orgánico se basa en su capacidad para soportar la electroquímica del azufre. La fuerte dependencia de los PS en las propiedades del disolvente dicta el estatus de los PS en diferentes electrolitos. Un disolvente donante de pares electrónicos como el DMSO, dimetilacetamida (DMA), y dimetilformamida (DMF) facilitan la estabilización del radical S_3^- , mientras que S_3^- es apenas detectable en electrolitos con solventes de glicol éteres, como el DME/dioxolano (DOL).²⁵

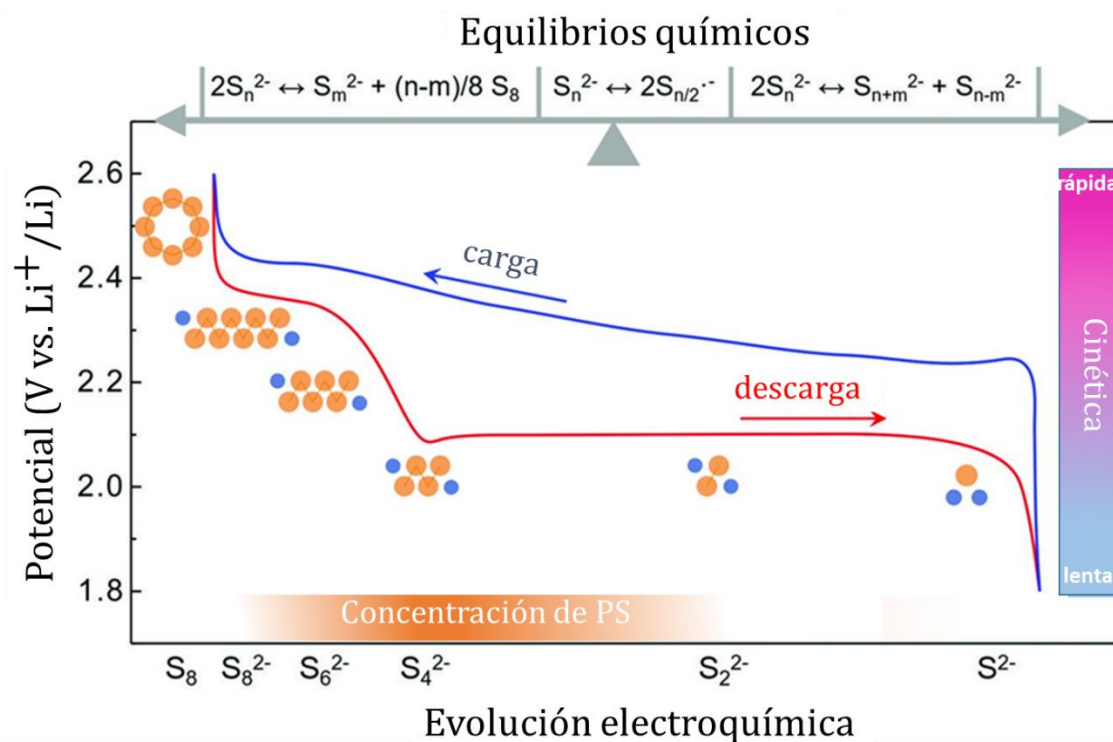


Figura 2.6 Compendio de la composición de los PS y su evolución en las LSB. Gráfico tomado de.²⁶

El equilibrio químico en el sistema Li-S también ha sido descubiertos mediante la operación de la batería. Por ejemplo, la detección de S_6^{2-} en el principio de la descarga es atribuido a la desproporción de:



Mientras que la emergencia de Li_2S en el medio de la segunda plataforma de voltaje de descarga puede ser referida a la desproporción de S_4^{2-} y S_2^{2-} .^{27,28}

Se encontró que, ya que los PS dependen fuertemente de las propiedades del electrolito, el mecanismo de la reacción electroquímica se guía del equilibrio químico de los PS hacia un estado termodinámico más estable, resultando en una variedad de distribuciones de los aniones de PS en diferentes electrolitos durante el proceso de carga y descarga.²⁹

2.3 Modificaciones en los cátodos de LSB

En la búsqueda del mejoramiento en el desempeño de las LSB, muchos esfuerzos se han enfocado en modificar la composición y las propiedades del cátodo. Varios grupos de investigación alrededor del mundo se han tomado el tiempo de buscar materiales compuestos de carbono para intentar mejorar la capacidad de las baterías y mejorar su ciclabilidad.

2.3.1 Estructuras 3D de carbono

Existen diferentes formas de clasificar a los nanomateriales (1 a 100 nm), dentro de las cuales se encuentran clasificaciones según su fuente u origen, sus materiales constitutivos, su nivel de toxicidad o de acuerdo con sus dimensiones. Ésta última clasificación comprende las dimensiones que debe poseer el nanomaterial, como se muestra en la Figura 2.7 y es una de las más utilizadas en los diferentes nanomateriales de carbono. Si un material muestra todas sus dimensiones dentro de la escala nanométrica, será clasificado como una estructura cero dimensional (0D). A esta categoría pertenecen los puntos cuánticos, nanopartículas o nanoesferas de carbono. En el caso de solo presentar una de sus dimensiones por fuera de la nanoescala, será clasificado como un material unidimensional (1D). Acá se pueden observar nanofibras y nanotubos de carbono (CNT). Las nanoestructuras bidimensionales (2D) son aquellas en las que dos de sus dimensiones tienen más de 100 nm. Las nanosábanas de grafeno son los materiales más representativos. Finalmente, los materiales tridimensionales (3D) presentan características de nanoescala internas, pero no dimensiones externas que se encuentren dentro de la nanoescala; se incluyen acá nanocompósitos y materiales nanoestructurados. Los nanocompósitos son materiales sólidos multifase con al menos una de las fases presentando como mínimo una dimensión externa dentro de la escala nanométrica³⁰. De manera que, si tenemos un material compuesto por CNT (1D) y nanosábanas de grafeno (2D) se trata de un material 3D.

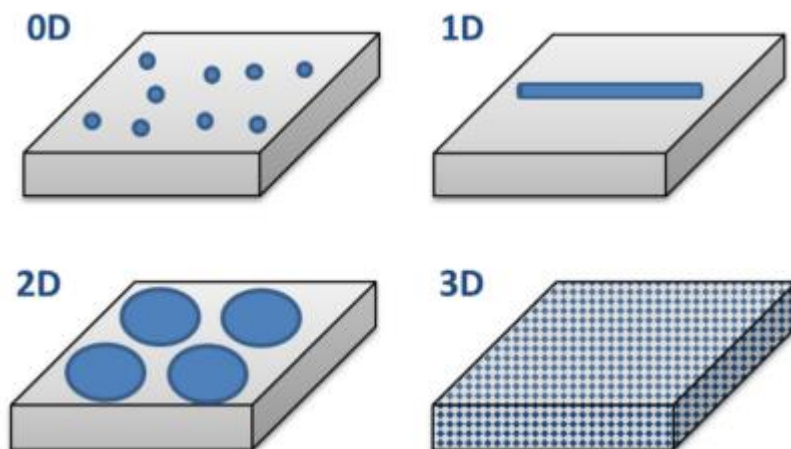


Figura 2.7. Clasificación de los nanomateriales según su dimensiones³⁰.

Existe una amplia variedad de nanomateriales de carbono, con diferencias en dimensiones, porosidades, grado de grafitización y químicas superficiales. Es por esto que los materiales de nanocarbono se han empleado ampliamente en las LSB, utilizando estratégicamente las características que poseen. Los CNT y el grafeno son precisamente materiales que presentan muchas propiedades atractivas para usarlas como matriz en los cátodos de las LSB; éstas son su buena estabilidad estructural, superficie que puede funcionalizarse y excelentes propiedades mecánicas. Con esto, es muy aceptado que los CNT y el grafeno pueden mejorar el desempeño de las LSB.

Hay que aclarar que los CNT y el grafeno no funcionan como material activo en las LSB, ni en otro tipo de baterías de Li, porque son malos en el proceso de delitiación. Aunque durante la primera litiación pueden mostrar capacidades específicas altas, en la delitiación una gran cantidad de los iones Li^+ se absorben de manera irreversible, en vez de ser almacenados de manera reversible como sucede con el grafito. El uso de los CNT y el grafeno es más bien como reguladores; ellos no reaccionan con el Li^+ o los electrones durante el proceso electroquímico de la batería, sino que modifican la forma de almacenamiento del material electroactivo.

Ya que los CNT y el grafeno presentan alta conductividad electrónica y son efectivos al construir circuitos a nanoescala en toda la estructura del electrodo^{31,32}, han sido investigados como aditivos conductores. Los CNT tienen un modo de conducción tipo “línea-a-punto”, y las nanosábanas de grafeno lo hacen con modo “plano-a-punto”, lo que provee un amplio rango de conductividad para la transferencia electrónica con respecto a materiales 0D que muestran conductividad punto-a-punto. Así, se piensa que la alta eficiencia de conducción de estos materiales hace posible el construir redes de conducción efectivas con muy poco peso adicional, equivalente al incremento relativo del material activo, en este caso el azufre, y consecuentemente el aumento de la capacidad del electrodo. Por demás, los CNT y el grafeno también poseen buena

conductividad térmica y disipan efectivamente el calor en el electrodo, mejorando potencialmente la seguridad concerniente a los problemas de fuga térmica.

Cuando se mencionan nanomateriales de carbono en las baterías, es natural pensar en carbono con al menos una dimensión. Los CNT siendo materiales 1D se han usado en las LSB porque presentan conductividades eléctricas de 10^2 a $10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, junto con buena estabilidad mecánica y química³³. Además, los CNT ofrecen una gran oportunidad en el diseño de los compositos de azufre y carbono porque pueden atrapar polisulfuros y sirven como reservorio para las reacciones redox de los PS. Asimismo, se encontró que los CNT son efectivos como facilitadores del transporte iónico y electrónico³⁴, ya que sirven como medios de conducción para el transporte rápido de Li^+ y, junto con su estructura porosa y tubular proveen una distancia corta de difusión para este mismo ion.

Los CNT pueden ser sintetizados por deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés). CVD es un proceso que modifica la superficie atómica donde un recubrimiento sólido delgado se deposita sobre un sustrato caliente mediante una reacción química desde una fase gaseosa. La ocurrencia de esta reacción química es una característica esencial del método de CVD.

Explicado de manera sencilla, CVD involucra el flujo de un gas precursor en una cámara que contiene uno o más sustratos calientes a ser recubiertos. Las reacciones químicas ocurren sobre y cerca de las superficies calientes, formando núcleos y resultando en la deposición de nanoestructuras o películas delgadas en la superficie. Una gran variedad de materiales que pueden ser depositados a una muy alta pureza. Presenta relativamente altos rendimientos de deposición, y el hecho de que CVD muchas veces no requiere un alto vacío como otros procesos de deposición física. Los precursores organometálicos son excelentes para ésta técnica porque es necesario el uso de precursores volátiles cerca de la temperatura ambiente. Ya que las películas son usualmente depositadas a elevadas temperaturas, supone ciertas restricciones en el tipo de sustratos que se pueden utilizar, los cuales deben resistir las condiciones de reacción. Existen muchas variantes CVD dependiendo de las aplicaciones. Una de las variantes incluye precisamente el uso de precursores organometálicos, y temperaturas de reacción moderadas entre 500 y 850°C; es llamada MTCVD (deposición química de vapor a temperaturas moderadas por sus siglas en inglés) o MOCVD (deposición química de vapor con organometálicos por sus siglas en inglés). Para la mayoría de los recubrimientos utilizados con aplicaciones estructurales, los gases precursores suelen incluir gases inertes como Ar y N_2 , gases reductores como H_2 , y una variedad de gases reactivos como CH_4 , CO_2 , vapor de agua, NH_3 entre otros³⁵.

El grafeno es un material 2D conductor con área superficial de $2630 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, un valor que lo hace atractivo para su uso en LSB ^{36,37}. Existen varios métodos para sintetizar grafeno, y dos de ellos son producir GO a partir de la apertura o exfoliación química de nanotubos de carbono o desde el grafito con el método de Hummers ³⁸ donde el ácido

sulfúrico y permanganato de potasio se usan como oxidantes. El método de Hummers trae a la superficie del GO grupos funcionales como alcoholes (-OH) y ácidos carboxílicos (-COOH), que propician interacciones tipo polar-polar entre las sábanas de GO y los PS. Si el GO se reduce por métodos químicos, electroquímicos o térmicos, los grupos ácidos pueden ser retirados para producir óxido de grafeno reducido (rGO). La elección método para reducir al GO es importante porque determina la calidad del rGO que se produce y determina qué tan cerca estará en términos de estructura del grafeno prístino³⁹.

Existe un tipo de reducción llamada reducción solvotermal. Es un método reducción química⁴⁰⁻⁴² que se lleva a cabo en un contenedor cerrado, para que el disolvente pueda llevarse a temperaturas arriba de su temperatura de evaporación gracias al incremento en la presión dentro del contenedor al aumentar la temperatura de éste⁴³. En un proceso hidrotérmico, el agua es el disolvente y es sobrecalentada a valores supercríticos de manera que juega el rol de agente reductor y ofrece una alternativa verde a los disolventes orgánicos. Además, sus propiedades fisicoquímicas pueden ser cambiadas ampliamente con cambios en la presión y temperatura, para así catalizar la ruptura heterolítica de varios tipos de enlaces en agua⁴⁴.

Por su parte, las nanoestructuras 3D presentan las siguientes ventajas:

- 1) La gran área superficial acomoda una alta cantidad de azufre en su estructura y puede amortiguar la expansión de volumen.
- 2) Las estructuras 3D son compactas y por tanto facilitan la buena distribución de electrones e iones para asegurar que las reacciones electroquímicas sucedan de manera uniforme en la superficie del electrodo.
- 3) La capa de pasivación no se forma sobre este tipo de cátodos. Se han realizado análisis por SEM y XRD que mostraron cristales de Li_2S en los interespacios del electrodo 3D después de la primera descarga, de manera que se impide la formación de una capa de pasivación densa en la superficie del cátodo.

Las matrices 3D funcionan como soporte para depositar en ellas el azufre siendo éste el material activo de las LSB. Gracias a las características enumeradas arriba, el uso de este tipo de nanoestructuras es muy llamativa para almacenar grandes cargas de azufre y por tanto mayores capacidades en las LSB, además de la posibilidad de lograr una mayor cantidad de ciclos de carga y descarga.

2.3.2 Materiales dopados

Si bien los materiales de carbono que son utilizados en los cátodos de las LSB proveen un valor alto de área superficial y buena conductividad electrónica, no son polares en su superficie lo que limita la interacción química con los PS que son ricos en electrones. Con lo anterior, se piensa en el dopado con electrones más electronegativos que el carbono y a su vez ricos en electrones para aumentar la afinidad química, además, en teoría, no se compromete la conductividad electrónica o la densidad energética de la batería. Muchas veces se opta por utilizar al O, N o S como dopantes sustitucionales

porque presentan un par de electrones libres. El dopaje puede proporcionar sitios de anclaje para los PS y de entre los elementos mencionados antes, el N muestra una fuerte afinidad a los PS. De cualquier forma, el mayor porcentaje de dopaje que se puede lograr es del 14.5% aproximadamente, lo que podría limitar las mejoras en un futuro.

Los N dopantes en el grafeno pueden atraer fuertemente a los PS porque tienen energías de enlace para anclar a los PS diluídos en el electrolito debido a la alta electronegatividad del N de 3.07 en comparación a la del litio de 0.98⁴⁵. Existen tres formas en que el N puede dopar en los CNT y en el grafeno, como se puede ver en la Figura 2.8. Al dopar, el N puede estar como N grafitico, piridinico y pirrólico; sus diferencias están en la forma en que sus electrones están o no disponibles para actuar como base de Lewis. El grafeno piridinico tiene un par de electrones extra haciéndolo un donador de electrones con orbitales p llenos. Por tanto, atrae de manera natural actuando como base de Lewis para interactuar con el ácido de Lewis terminal que es el Li en los PS. El N pirrólico y grafitico también pueden mejorar el anclaje de los PS pero lo harán por medio de interacciones Keesom ya que no poseen pares de electrones libres.⁴⁶



Figura 2.8 Formas en las que el N puede dopar en los CNT y el grafeno: (a) N pirrólico, (b) N piridinico y (c) N grafitico.

En conclusión, gracias a las características electrónicas del N y su forma de agregarse a la red de carbono en el dopado, una matriz de carbono modificada de esta manera podría ser capaz de alargar la vida útil de las LSB al atrapar o retener a los PS en la semicelda catódica en la descarga y evitar la migración a la semicelda anódica y la consecuente contaminación del ánodo.

Referencias bibliográficas

- (1) Harris, D. *ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO*, 3a ed.; Grupo Editorial Iberoamerica, 1992.
- (2) Petrucci, R. H.; Herring, F. G.; Madura, J. D.; Bissonnette, C. *Química General. Décima Edición*; 2011.
- (3) Skoog, D. A. (Stanford U.; Hooler, F. J. (University of K.; Crouch, S. R. (Michigan state university. *Principios de Análisis Instrumental*, 6ta ed.; Cengage learning, 2008.
- (4) Linden, D.; Reddy, T. B. *Handbook of Batteries*; 1995; Vol. 33. <https://doi.org/10.5860/choice.33-2144>.
- (5) Kiehne, H. A. *BATTERY TECHNOLOGY HANDBOOK Second Edition Edited By*; 2003.
- (6) Pistoia, G. *Batteries for Portable Devices*; Elsevier, 2005. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51672-5.X5000-5>.
- (7) Zoski, C. G. *Handbook of Electrochemistry*; Elsevier, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>.
- (8) Chung, K. Il; Kim, W. S.; Choi, Y. K. Lithium Phosphorous Oxynitride as a Passive Layer for Anodes in Lithium Secondary Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 566 (2), 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.11.035>.
- (9) Lee, Y. M.; Choi, N. S.; Park, J. H.; Park, J. K. Electrochemical Performance of Lithium/Sulfur Batteries with Protected Li Anodes. In *Journal of Power Sources*; Elsevier, 2003; Vol. 119–121, pp 964–972. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00300-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00300-8).
- (10) Mikhaylik, Y. V.; Kovalev, I.; Schock, R.; Kumaresan, K.; Xu, J.; Affinito, J. High Energy Rechargeable Li-S Cells for EV Application: Status, Remaining Problems and Solutions. *ECS Trans.* **2019**, 25 (35), 23–34. <https://doi.org/10.1149/1.3414001>.
- (11) Rana, M.; Ahad, S. A.; Li, M.; Luo, B.; Wang, L.; Gentle, I.; Knibbe, R. Review on Areal Capacities and Long-Term Cycling Performances of Lithium Sulfur Battery at High Sulfur Loading. *Energy Storage Materials*. Elsevier B.V. March 1, 2019, pp 289–310. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.024>.
- (12) *Rechargeable Lithium Batteries*, 1st ed.; Franco, A. A., Ed.; Elsevier, 2015.
- (13) Shim, J.; Striebel, K. A.; Cairns, E. J. The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149 (10), A1321. <https://doi.org/10.1149/1.1503076>.
- (14) Barchasz, C.; Leprêtre, J. C.; Patoux, S.; Alloin, F. Electrochemical Properties of

- Ether-Based Electrolytes for Lithium/Sulfur Rechargeable Batteries. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 737–743. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.001>.
- (15) Bockris, J. O.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry 1*; Kluwer Academic Publishers, 2002. <https://doi.org/10.1007/b114546>.
- (16) Aurbach, D.; Pollak, E.; Elazari, R.; Salitra, G.; Kelley, C. S.; Affinito, J. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156* (8), A694. <https://doi.org/10.1149/1.3148721>.
- (17) Zhang, S. Improved Cyclability of Liquid Electrolyte Lithium/Sulfur Batteries by Optimizing Electrolyte/Sulfur Ratio. *Energies* **2012**, *5* (12), 5190–5197. <https://doi.org/10.3390/en5125190>.
- (18) Choi, J. W.; Kim, J. K.; Cheruvally, G.; Ahn, J. H.; Ahn, H. J.; Kim, K. W. Rechargeable Lithium/Sulfur Battery with Suitable Mixed Liquid Electrolytes. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (5), 2075–2082. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.08.016>.
- (19) YV Mikhaylik - US Patent 7, 354,680; 2008, undefined. Electrolytes for Lithium Sulfur Cells. *Google Patents*.
- (20) Liang, X.; Wen, Z.; Liu, Y.; Wu, M.; Jin, J.; Zhang, H.; Wu, X. Improved Cycling Performances of Lithium Sulfur Batteries with LiNO₃-Modified Electrolyte. *J. Power Sources* **2011**, *196* (22), 9839–9843. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.027>.
- (21) Baldwin, R. S. A Review of State-of-the-Art Separator Materials for Advanced Lithium-Based Batteries for Future Aerospace Missions. *Program* **2009**, No. March, 1–16.
- (22) Steudel, R.; Holdt, G.; Göbel, T. Ion-Pair Chromatographic Separation of Inorganic Sulphur Anions Including Polysulphide. *J. Chromatogr. A* **1989**, *475* (2), 442–446. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)89701-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)89701-6).
- (23) Cloke, P. L. The Geologic Role of Polysulfides-Part II. The Solubility of Acanthite and Covellite in Sodium Polysulfide Solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1963**, *27* (12), 1299–1319. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90051-6).
- (24) Assary, R. S.; Curtiss, L. A.; Moore, J. S. Toward a Molecular Understanding of Energetics in Li-S Batteries Using Nonaqueous Electrolytes: A High-Level Quantum Chemical Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (22), 11545–11558. <https://doi.org/10.1021/jp5015466>.
- (25) Cuisinier, M.; Hart, C.; Balasubramanian, M.; Garsuch, A.; Nazar, L. F. Radical or Not Radical: Revisiting Lithium-Sulfur Electrochemistry in Nonaqueous Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (16). <https://doi.org/10.1002/aenm.201401801>.
- (26) Li, G.; Wang, S.; Zhang, Y.; Li, M.; Chen, Z.; Lu, J. Revisiting the Role of Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (22), 1–19. <https://doi.org/10.1002/adma.201705590>.

- (27) Barchasz, C.; Molton, F.; Duboc, C.; Leprêtre, J. C.; Patoux, S.; Alloin, F. Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (9), 3973–3980. <https://doi.org/10.1021/ac2032244>.
- (28) Wang, Q.; Zheng, J.; Walter, E.; Pan, H.; Lv, D.; Zuo, P.; Chen, H.; Deng, Z. D.; Liaw, B. Y.; Yu, X.; Yang, X.; Zhang, J.-G.; Liu, J.; Xiao, J. Direct Observation of Sulfur Radicals as Reaction Media in Lithium Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (3), A474–A478. <https://doi.org/10.1149/2.0851503jes>.
- (29) Zou, Q.; Lu, Y. C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-Vis Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (8), 1518–1525. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00228>.
- (30) Dolez, P. I. *Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues*; Elsevier, 2015. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-09095-6>.
- (31) Su, F. Y.; You, C.; He, Y. B.; Lv, W.; Cui, W.; Jin, F.; Li, B.; Yang, Q. H.; Kang, F. Flexible and Planar Graphene Conductive Additives for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (43), 9644–9650. <https://doi.org/10.1039/c0jm01633k>.
- (32) Landi, B. J.; Ganter, M. J.; Cress, C. D.; DiLeo, R. A.; Raffaele, R. P. Carbon Nanotubes for Lithium Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (6), 638–654. <https://doi.org/10.1039/b904116h>.
- (33) Ma, P. C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J. K. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Elsevier Ltd October 1, 2010, pp 1345–1367. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>.
- (34) Chen, Y. M.; Yu, X. Y.; Li, Z.; Paik, U.; Lou, X. W. Hierarchical MoS₂ Tubular Structures Internally Wired by Carbon Nanotubes as a Highly Stable Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Sci. Adv.* **2016**, *2* (7), e1600021. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600021>.
- (35) *Surface Engineering Series Volume 2: Chemical Vapor Deposition - Edited by Jong-Hee Park and T.S. Sudarshan - Google Libros*; Park, J.-H., Sudarshan, T. S., Eds.; ASM International.
- (36) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.
- (37) Li, Y.; Li, Z.; Shen, P. K. Simultaneous Formation of Ultrahigh Surface Area and Three-Dimensional Hierarchical Porous Graphene-like Networks for Fast and Highly Stable Supercapacitors. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (17), 2474–2480. <https://doi.org/10.1002/adma.201205332>.
- (38) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.

- (39) Ray, S. C. *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*; Elsevier Inc., 2015. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02615-9>.
- (40) Dubin, S.; Gilje, S.; Wang, K.; Tung, V. C.; Cha, K.; Hall, A. S.; Farrar, J.; Varshneya, R.; Yang, Y.; Kaner, R. B. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3845–3852. <https://doi.org/10.1021/nn100511a>.
- (41) Wang, H.; Robinson, J. T.; Li, X.; Dai, H. Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (29), 9910–9911. <https://doi.org/10.1021/ja904251p>.
- (42) Zhou, Y.; Bao, Q.; Tang, L. A. L.; Zhong, Y.; Loh, K. P. Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (13), 2950–2956. <https://doi.org/10.1021/cm9006603>.
- (43) Demazeau, G. Solvothermal Processes: A Route to the Stabilization of New Material. In *Journal of Materials Chemistry*; The Royal Society of Chemistry, 1999; Vol. 9, pp 15–18. <https://doi.org/10.1039/a805536j>.
- (44) Pei, S.; Cheng, H. M. The Reduction of Graphene Oxide. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (9), 3210–3228. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.
- (45) Hou, T. Z.; Xu, W. T.; Chen, X.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Zhang, Q. Lithium Bond Chemistry in Lithium–Sulfur Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56* (28), 8178–8182. <https://doi.org/10.1002/anie.201704324>.
- (46) Hou, T. Z.; Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Li, B. The Formation of Strong-Couple Interactions between Nitrogen-Doped Graphene and Sulfur/Lithium (Poly)Sulfides in Lithium-Sulfur Batteries. *2D Mater.* **2015**, *2* (1), 014011. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/1/014011>.

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis

El proceso de síntesis se puede observar en el diagrama de la figura 3.1. La síntesis se inició con la obtención de los nanotubos de carbono multipared (MWCNT por sus siglas en inglés) mediante el proceso de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), seguida de una lixiviación para eliminar el Fe que proviene del precursor en la síntesis, el ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$).

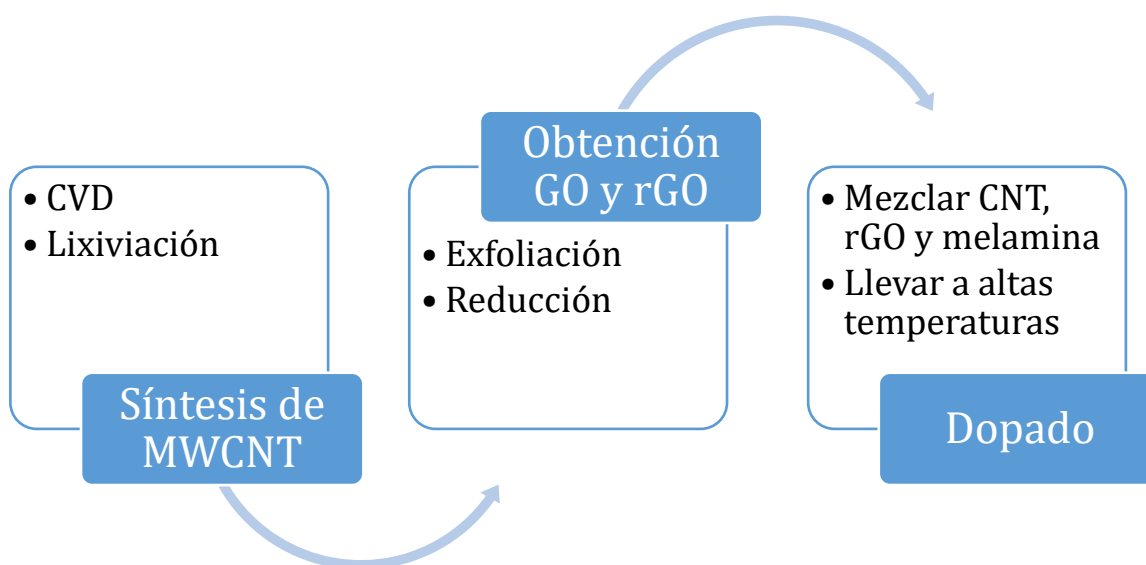


Figura 0.1 Diagrama del proceso de síntesis.

3.1.1 Deposición química de vapor (CVD)

Se colocaron 1.92 g de ferroceno en 50 mL de benceno (C_6H_6) con agitación por 20 minutos. Después se usó un nebulizador para obtener gotas pequeñas de la disolución. Las gotas fueron arrastradas gracias a un flujo de N_2 gaseoso que se hizo pasar por un tubo de cuarzo, el cual se encontraba a altas temperaturas (900 a 950 °C) dentro de un horno tubular. El proceso se aprecia gráficamente en la Figura 3.2. Durante la síntesis, el tubo de cuarzo sirve como sustrato semilla para la deposición y formación de los MWCNT, los cuales posteriormente son raspados para obtener los polvos de color negro. Naturalmente, el producto tenía grandes cantidades de Fe, ya que el precursor

en la reacción es el ferroceno; se procedió a la lixiviación para eliminar el Fe del producto de síntesis.

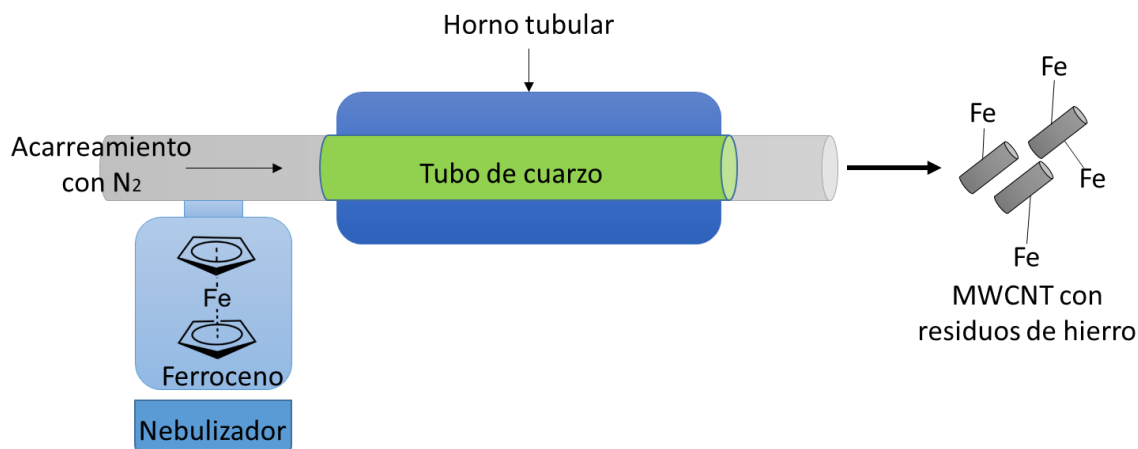


Figura 0.2 Síntesis de MWCNT por CVD.

3.1.2 Lixiviación

En un matraz bola se colocaron 150 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 70% que ya contenía 500 mg de MWCNT. Se puso en agitación magnética y baño de aceite mineral para asegurar un calentamiento uniforme a 70 °C, por un tiempo de 18 horas. La configuración de la lixiviación se resume en la Figura 3.3.

- 150 mL de ácido nítrico 70% vol.
- 500 mg de MWCNT
- Baño de aceite mineral
- Calentamiento a 70°C con agitación magnética por 18 horas.

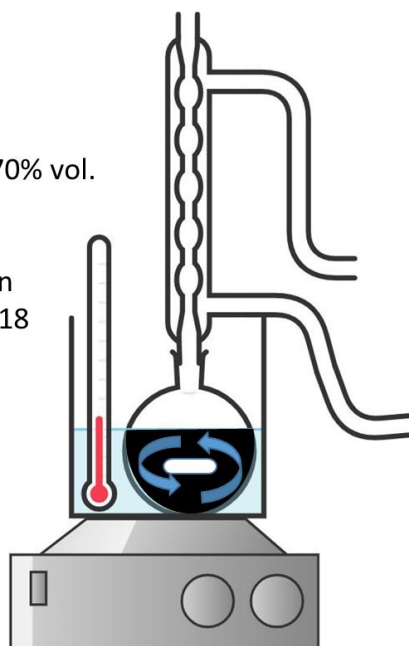


Figura 0.3 Lixiviación del producto obtenido por CVD.

Después de este paso, la disolución se filtró al vacío usando un filtro de polifluoruro de vinilideno (PVDF) con un tamaño de poro 0.22 μm . Se lavó con etanol y agua desionizada. Finalmente, para completar la lixiviación, los polvos obtenidos se llevaron al horno de vacío con temperatura de 80°C y 0.045 kPa por 24 horas.

3.1.3 Exfoliación de MWCNT para obtener GO

A 100 mg de MWCNT, se le agregó 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 98% vol. y se puso en baño ultrasónico por 2 h. Después, se adicionaron 2 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) y la mezcla se mantuvo con agitación magnética por 1 h. Pasado el tiempo, se agregaron cinco porciones de 120 mg de permanganato de potasio (KMnO_4); con una duración de 45 min en total. Después de agregada la última porción, se dejó por 9 min en agitación y se procedió a poner la mezcla ácida en baño maría con aceite mineral a 50 °C por 2.5 h.

Una vez enfriada la mezcla, se adicionó a un vaso de precipitados que contenía 50 mL de agua desionizada y 50 mL de agua destilada con 1 mL de peróxido de hidrógeno al 30% vol. Posteriormente se filtró al vacío con una membrana PVDF con tamaño de poro 0.22 μm , y los polvos obtenidos se secaron al vacío a 80°C por toda la noche. Tras el secado se obtuvo una oblea de GO que se separa fácilmente del filtro.

La oblea de GO se rompió en varios pedazos con ayuda de una espátula, y se mezcló con agua desionizada. Para lograr una mezcla lo más homogénea posible, se llevó al baño ultrasónico por 30 min. En seguida, se agregaron 30 mL de ácido clorhídrico (HCl) al 37.2% vol. y se sonicó durante otros 30 min. De nuevo se llevó al horno vacío a 80°C por 1 h.

Finalmente, la oblea se adiciona a 20 mL de éter anhidro dejándola reposar por diez minutos. La oblea se sacó del éter y se llevó a secar en el horno de vacío toda la noche.

3.1.4 Reducción de GO para obtener rGO

Para la reducción del GO, se agregó 1 mL de agua desionizada por cada 3 mg de producto. Se puso en sonicación por 2 h. Se colocó en autoclave por 10 h a 200 °C. Después se filtró al vacío, se llevó a secar a un horno de vacío a 80°C por 1 h, y se obtuvo así óxido de grafeno reducido (rGO).

3.1.5 Dopado de rGO

Se disolvió en agua desionizada 255 mg de melamina ($C_3H_6N_6$) mediante sonicación por 30 min. Se pesaron 25 mg de rGO y 25 mg de MWCNT, éstos se dispersaron se disolvieron junto con la melamina, sonicando otros 30 min. Pasado el tiempo se colocó la mezcla en agitación magnética por 4 h. Se filtró al vacío con membrana de PVDF con tamaño de poro 0.22 μm . La muestra obtenida se llevó a un desecador durante tres días. La masa de la mezcla obtenida después del procedimiento fue de 40.4 mg.

La mezcla de MWCNT, rGO y melamina se llevó a un horno tubular con flujo de Ar y se registraron los datos siguientes:

HORA	TEMPERATURA APROXIMADA (°C)
12:13	200
12:20	250
12:23	300
12:32	350
12:43	400
12:50	450
12:52	500
12:54	550
12:58	600
13:04	700
13:07	750
13:14	800
13:16	850
14:05	950
14:16	Se apaga el horno

Una vez concluido el proceso de dopado, se esperó 2 horas a que la muestra y el horno se enfriaran a aprox. 150 °C para sacarla.

3.2 Carga de azufre a la estructura 3D de carbono

Para añadir azufre a la estructura 3D de carbono sin dopar se mezcló MWCNT y rGO en proporción 1:1 en masa, y se agregó 53 mL de agua desionizada por cada 50 mg de muestra total. Se llevó a sonicar por 120 min y se filtró con los mismos filtros de antes. Después se reservó el filtro con la muestra en él, dentro de un desecador. Una vez seco, se separó la muestra (ahora estructura 3D de carbono) del filtro y en un mortero de ágata se colocó junto con azufre elemental, siendo la cantidad de éste último de 2.3 g

por cada g de material 3D de carbono. Se procedió a mezclar de manera manual por media hora.

Este procedimiento se hizo tanto con el carbono dopado como con el no dopado, pero con la diferencia de que el material dopado ya contiene MWCNT y rGO como se indica en la sección 3.1.5, por lo que solamente se mezcla en el mortero con el azufre.

Después de mezclar en el mortero, la muestra se calentó a 150 °C dentro de un horno tubular con flujo de Ar durante 6 h.

3.3 Preparación del electrolito

Para el electrolito de las baterías Li-S se usan:

- 1,3-dioxolano (DOL) y 1,2-dimetoxietano (DME) como disolventes, en proporción 1:1 en volumen.
- Sal LiTFSI 1 M.
- LiNO_3 al 25% en peso.

3.3.1 Cálculos estequiométricos

Sal LiTFSI 1 M:

La fórmula para la molaridad es:

$$M = \frac{n}{V} \quad (40)$$

Siendo M la molaridad, n el número de moles y V el volumen en litros, despejamos n y tenemos que:

$$n = M \cdot V \quad (41)$$

Si tenemos el valor de la molaridad igual a 1 y el volumen es de 10 mL (0.01L), sustituimos en la ecuación (2):

$$n = (1 M)(0.01 L) = 0.01 \text{ moles} \quad (42)$$

Para encontrar los gramos que tiene el número de moles, usamos la siguiente fórmula:

$$\frac{m}{n} = m.m. \quad (43)$$

m Es la masa en g y pm es el peso molecular. Despejamos m para obtener la ecuación (5):

$$m=(n)(pm) \quad (44)$$

La sal de litio *LiTFSI* tiene una masa molecular de $287.09 \frac{g}{mol}$, y como se encontró en la ecuación (3) el número de moles, toca sustituir en (5):

$$m = (0.01 \text{ mol}) \left(287.09 \frac{g}{mol} \right) = 2.8909 \text{ g} \quad (45)$$

De la fórmula para la densidad, ρ , despejamos el volumen y obtenemos:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (46)$$

Ya que la densidad de la sal de litio es de $1.33 \frac{g}{cm^3}$, y se obtuvo m de la ecuación (6), sustituimos en la ecuación anterior:

$$V = \frac{2.8909 \text{ g}}{1.33 \frac{g}{cm^3}} = 2.1736 \text{ cm}^3 \quad (47)$$

3.4 Elaboración del cátodo

La elaboración del cátodo incluye obtener una mezcla líquida que se depositará a modo de tinta sobre una superficie metálica que será el electrodo. Se prepararon dos tintas: una con un compósito que pasó por un proceso de dopado y otra con un compósito sin dopar.

Se pesaron sólidos con la proporción 80% en masa del compósito de carbono azufre, 10% en masa de negro de carbono y 10% en masa de PVDF. Las mezclas de los compuestos sólidos se pusieron cada una en un vial, con masas totales de entre 20 a 30 mg en cada uno.

Para obtener una tinta se agregaron inicialmente 4 gotas de 1-metil-2-pirrolidona a los dos viales, y se pusieron en sonicación por 60 min. Resultó que al vial con la muestra dopada necesitó más gotas del disolvente porque se disolvió con mayor dificultad que la muestra sin el tratamiento de dopado. El tiempo total de sonicación fue de 6 h.

Se cortaron rectángulos de láminas de Al, y sobre ellos se pintaron cuadrados de 1 cm^2 con la tinta obtenida. Se metieron a un horno con temperatura de alrededor de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min. Para eliminar espacios sin recubrir con el material, el procedimiento se repitió dos o tres veces.

Finalmente los cuadrados se recortaron con una perforadora circular para obtener cátodos circulares de 0.9 cm de diámetro.

3.5 Armado de la batería

Se armaron baterías tipo Swagelok como se muestra en la **Figura 3.4**. El armado se hizo dentro de una cámara con atmósfera de Ar. El ánodo es Li metálico con diámetro de 0.9 cm. En cada batería se utilizaron 2 separadores poliméricos Celgard ® con el mismo diámetro.

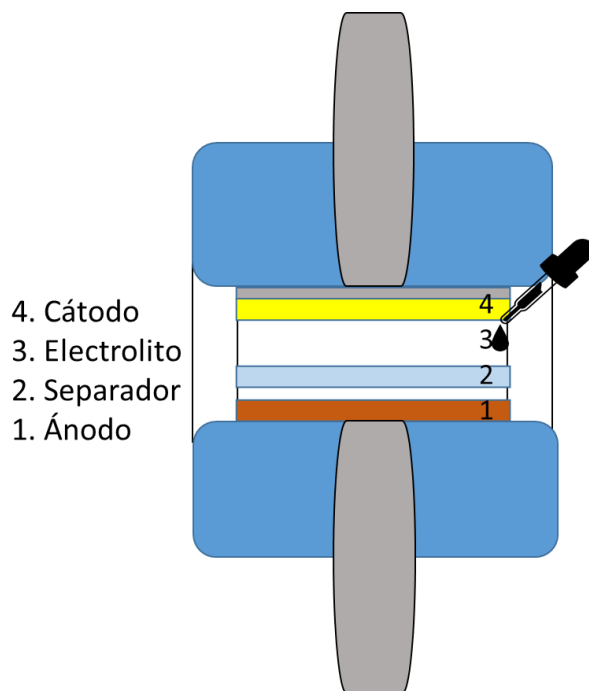


Figura 3.4 Celda tipo swagelok.

3.6 Caracterización estructural y morfológica

3.6.1 Difracción por rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los diferentes materiales obtenidos fueron determinados mediante XRD por la técnica de Bragg Brentano usando un difractor Rigaku,

modelo D/MAX 2200 con una radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154$ nm entre un intervalo de 5 a 80°. Cabe resaltar que todas las muestras estaban compuestas de polvos.

3.6.2 Espectroscopía Raman

Los espectros de Raman fueron obtenidos por medio de un microscopio Raman confocal de la marca WITec modelo Alpha 300, el cual posee un láser de excitación de 532 nm. Todos los espectros reportados fueron el promedio de hacer un barrido de un área de $20 \times 20 \mu\text{m}$.

3.6.3 Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

La espectroscopía IR se realizó mediante el modo ATR desde un equipo marca Shimadzu modelo IR-Tracer 100. Las muestras se analizaron en polvo con una resolución de 2 cm^{-1} , de 500 a 4500 cm^{-1} .

3.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en el equipo Netzsch modelo STA 449 Jupiter con una rampa de calentamiento $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de aire extra seco con un flujo de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Los estudios se realizaron desde temperatura ambiente hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las diferentes estructuras de carbono fueron caracterizadas mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) de la marca Hitachi modelo S5500.

3.7 Caracterización electroquímica

Toda la caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato multicanal de la marca Bio-Logic modelo VMP-3 a temperatura ambiente.

3.7.1 Voltamperometría cíclica (CV)

Los voltamperogramas de las diferentes celdas ensambladas se obtuvieron en un intervalo de potencial de entre 1.5 y 2.8 V (vs. Li/Li⁺) por cuatro ciclos con una velocidad de barrido de 0.1 mV/s.

3.7.2 Curvas de carga y descarga y ciclabilidad

Para la obtención de las curvas de carga y descarga y ciclabilidad, las celdas fueron descargadas y cargadas dentro de un intervalo de potencial de 1.5 a 2.8 V (vs Li/Li⁺) durante 25 ciclos con una corriente constante de 50 mA/g.

4. RESULTADOS

4.1 Nanotubos de carbono multipared (MWCNT)

4.1.1 Caracterización morfológica

En la Figura 4.1 se muestra una micrografía tomada a los polvos por medio de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés de field emission scanning electron microscopy) donde se puede observar nanotubos de carbono, los cuales resultan ser multipared (MWCNT) de acuerdo con caracterizaciones previas realizadas por el grupo.¹ De la micrografía tomada a un potencial de 5 kV y 50000 aumentos, se aprecia la forma cilíndrica unidimensional (1D) de los nanotubos compuestos por un diámetro promedio de 82 nm, con intervalos que van desde 36 nm hasta 180 nm, demostrando una polidispersidad de diámetros. En el caso de la longitud, se observa que los nanotubos tienen un largo mayor de 1 μm .

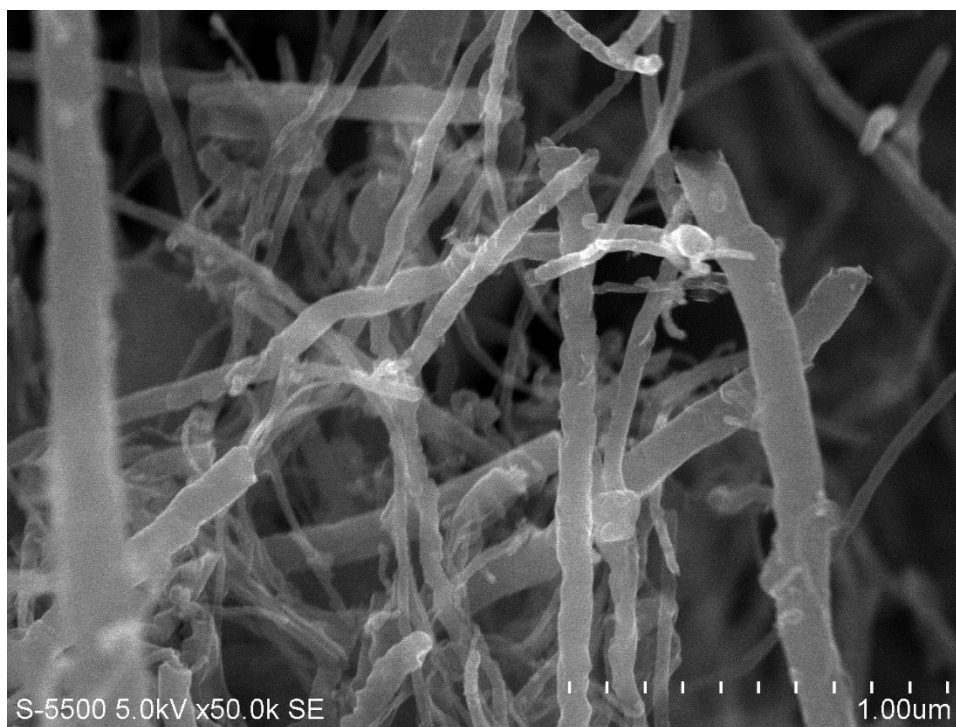


Figura 4.1 Micrografía obtenida por FESEM de los MWCNT.

4.1.2 Caracterización estructural

El difractograma de rayos X mostrado en la Figura 4.2 fue obtenido a partir de los polvos de MWCNT por la técnica de difracción de rayos X (XRD) usando la configuración de Bragg-Brentano desde 5 a 80°. Del difractograma, se aprecian picos característicos del grafito (carbono) en los ángulos 2θ de 25°, 42°, 44°, 50° y 52°, los cuales se pueden indexar los planos (002), (100), (101), (102) y (004), respectivamente. Al igual que en el patrón de difracción de referencia (PDF#41-1487), el plano (002) es el de mayor

intensidad, indicando una orientación preferencial sobre el plano (002). Cabe resaltar la ausencia de cualquier otro pico relacionado con una impureza o compuesto que se haya formado en alguno de los procesos para la síntesis de los MWCNT.

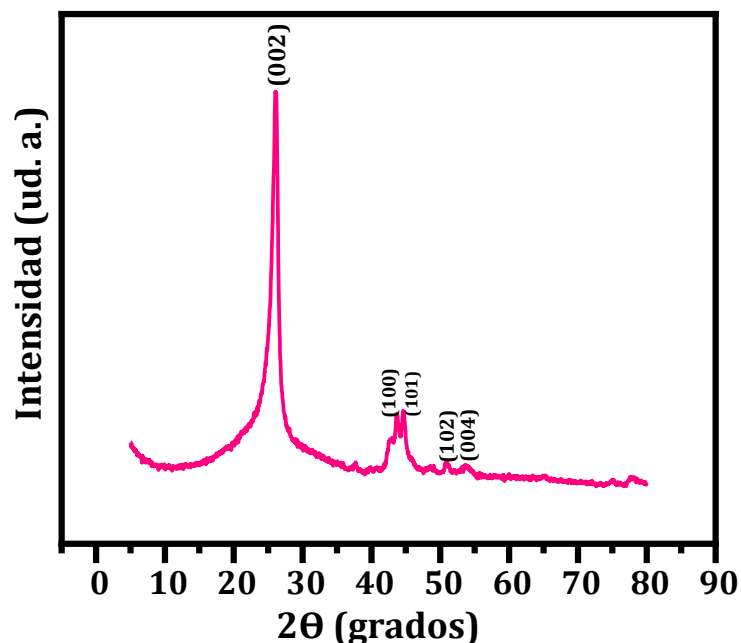


Figura 4.2 XRD obtenido a partir de los polvos de MWCNT.

4.1.3 Raman

En la Figura 4.3 se aprecia el espectro Raman de los polvos de los MWCNT. La Figura muestra dos picos principales, la banda D asignada al nivel de desorden de los materiales de carbono con desplazamientos Raman de 1354 cm^{-1} y la banda G asociada a los modos vibracionales simétricos correspondientes a las capas del grafito, también llamada grafitización (desplazamientos Raman de 1586 cm^{-1}).^{2,3} Para las muestras de carbono, se ha establecido que la razón de la intensidad relativa de la banda D (I_D) y la intensidad relativa de la banda G (I_G) permite comparar el grado de desorden de las diferentes estructuras de carbono. Así, si la razón es relativamente grande ($\frac{I_D}{I_G} > 1$) implica la presencia de muchos defectos en la estructura del carbono, originadas por algún tipo de dopado, funcionalización o esfuerzo mecánico.^{4,5} La razón de las intensidades relativas de los picos encontrada para el caso de los MWCNT es de $\frac{I_D}{I_G} = 0.371$. Este resultado es el esperado, ya que de acuerdo con la caracterización de XRD y FESEM se obtuvieron MWCNT que fueron debidamente lixiviados como se indica en la metodología experimental, y se esperaba que tuvieran la menor cantidad de defectos dentro de las capas múltiples que causen desorden en la estructura del carbono.

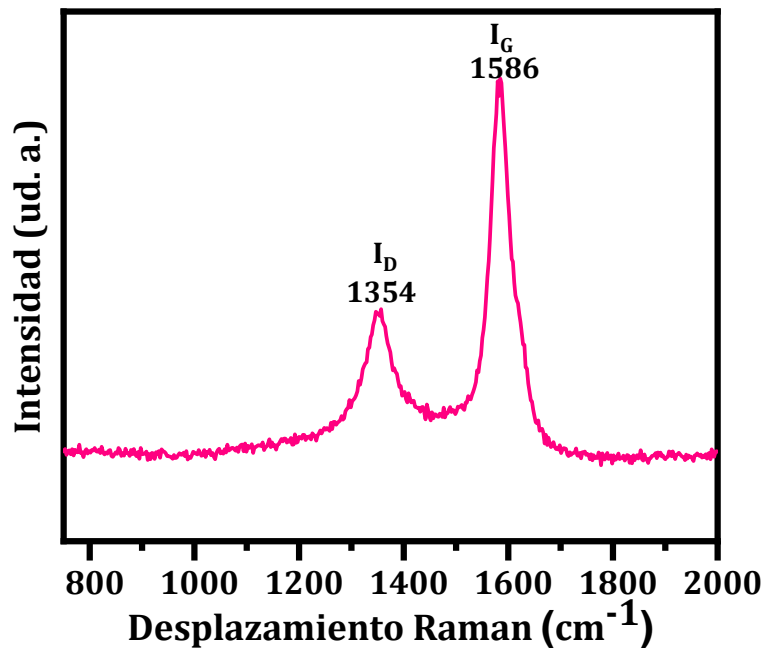


Figura 4.3 Espectro Raman de los polvos de MWCNT.

4.2 Óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO)

4.2.1 Caracterización morfológica

En la micrografía de FESEM se muestra la morfología de los polvos obtenidos después del proceso de oxidación química de los MWCNT anteriormente sintetizados (Figura 4.4). De esta es posible observar la ausencia de cualquier estructura 1D (MWCNT), que fueron las nanoestructuras de partida, y solo se encuentran nanosábanas bidimensionales (2D) después de la ruta de oxidación química. Además, el aspecto ondulado en las nanosábanas se debe a la presencia de grupos funcionales oxigenados adheridos a los átomos de carbono, que cambian la hibridación de éstos últimos de sp^2 a sp^3 y propician un grado de curvatura en las nanosábanas.

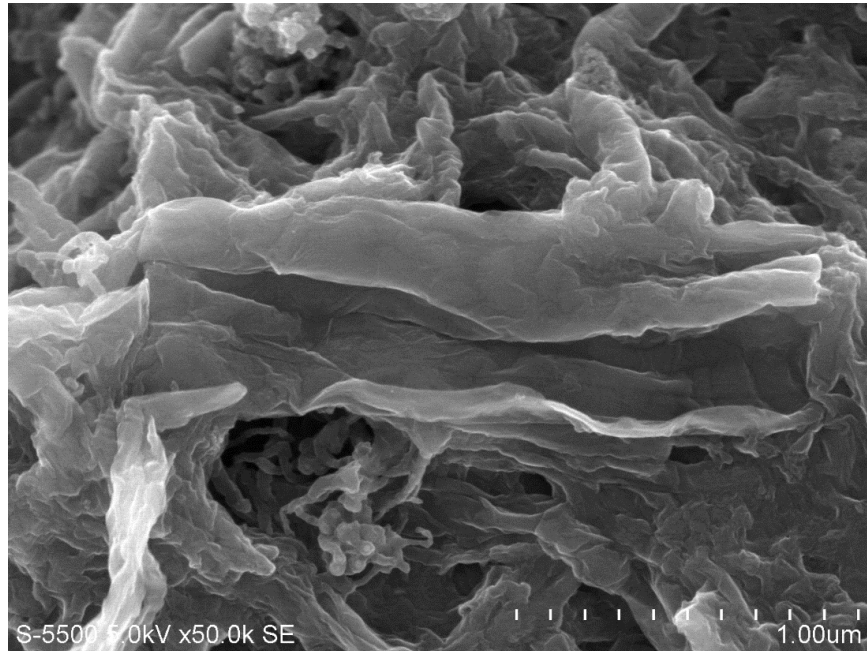


Figura 4.4 Microscopía obtenida por SEM de los polvos del GO

Por otro lado, la Figura 4.5 muestra la imagen FESEM de las nanosábanas después de ser sometidas al proceso de reducción por medio de la síntesis hidrotérmal. Ahora es notable apreciar menos ondulaciones que las que se aprecian en la micrografía de la Figura 4.4. Con base este resultado, se confirma que después de llevar a cabo el tratamiento reductivo a las nanosábanas 2D, se eliminó una buena cantidad grupos funcionales oxigenados que modificaban la hibridación de los carbonos. Esto permite que nanosábanas tengan ahora efectivamente una hibridación sp^2 que ayudan a tener una estructura más plana.

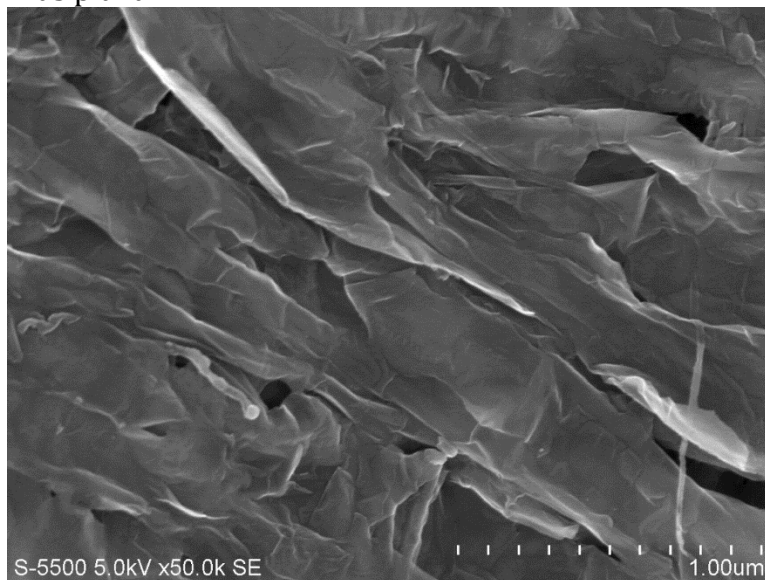


Figura 4.5 Microscopía FESEM de polvos de rGO.

4.2.2 Caracterización estructural

La Figura 4.6 exhibe el difractograma obtenido de los polvos después de la oxidación química. Este difractograma muestra que todos los picos pueden ser indexados con el patrón característico del óxido de grafeno (GO), PDF 75-2078. Con este resultado se comprueba que la síntesis de exfoliación de nanosábanas de óxido de grafeno se completó manera satisfactoria, ya que se aprecia la aparición de un pico de intensidad alta en $2\theta \sim 10^\circ$, el cuál es característico del GO y que no se encontraba anteriormente en el XRD de los MWCNT (Figura 4.2). Este pico aparece por la presencia de grupos funcionales oxigenados después del proceso oxidativo como se vio en la aparición de las ondulaciones dentro de las nanosábanas de GO.

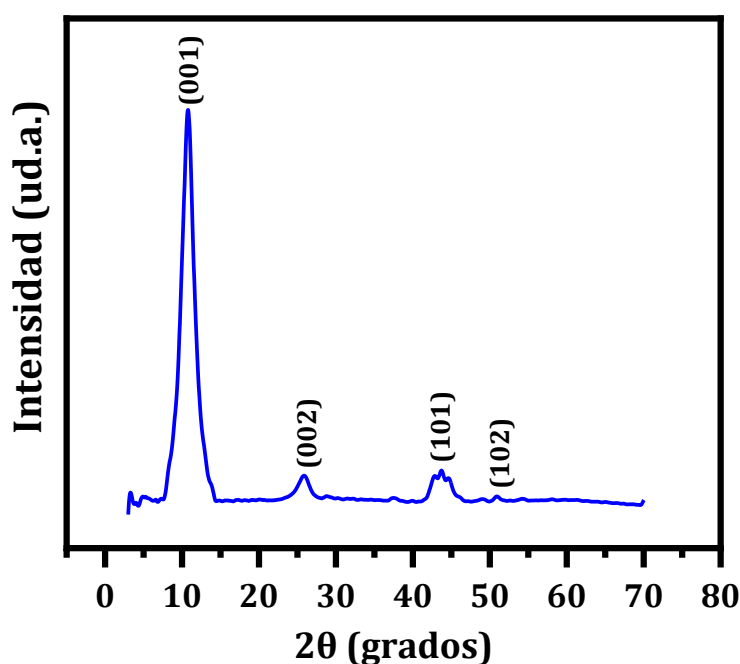


Figura 4.6 XRD de los polvos de GO.

En el caso de los polvos obtenidos después de la reducción, el patrón de XRD de la Figura 4.7 muestra de nuevo los picos característicos del carbono. Se indexaron los picos en los ángulos 2θ de 25° y 44° , que corresponden a los planos (002) y (101). Comparado con el difractograma de los MWCNT, el mayor ancho del plano (002) se debe al estrés mecánico sufrido por las estructuras después de los distintos procesos a los que fueron sometidos. Es importante destacar la ausencia del pico característico del GO ($\sim 10^\circ$) tal y como se observa en la Figura 4.6, lo que permite concluir que ocurrió la remoción efectiva de los grupos funcionales oxigenados después del método hidrotermal.

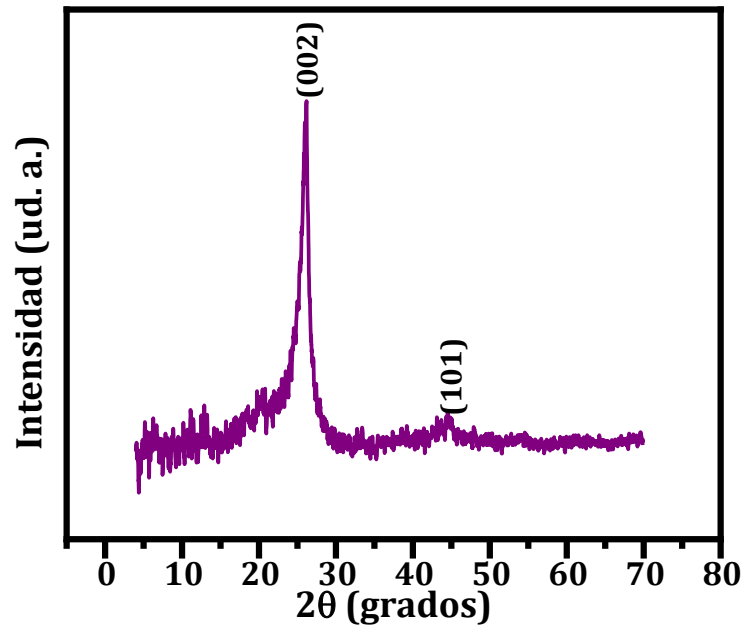


Figura 4.7 XRD de los polvos de rGO.

4.2.3 Raman

Del espectro Raman (Figura 4.8) de los polvos previamente identificados como GO por las caracterizaciones estructurales y morfológicas, se encontró que la razón: $\frac{I_D}{I_G}=0.984$.

Con este valor se puede asumir que el grado de desorden en el material ha aumentado significativamente con respecto a los MWCNT originales, confirmando tanto la exfoliación de nanoestructuras 1D a 2D como la presencia de grupos funcionales. Aquí es importante destacar que, aunque el GO es un material con la misma estructura hexagonal que el grafeno, los grupos funcionales oxigenados propician la introducción de defectos y la separación entre las nanosábanas de óxido de grafeno.

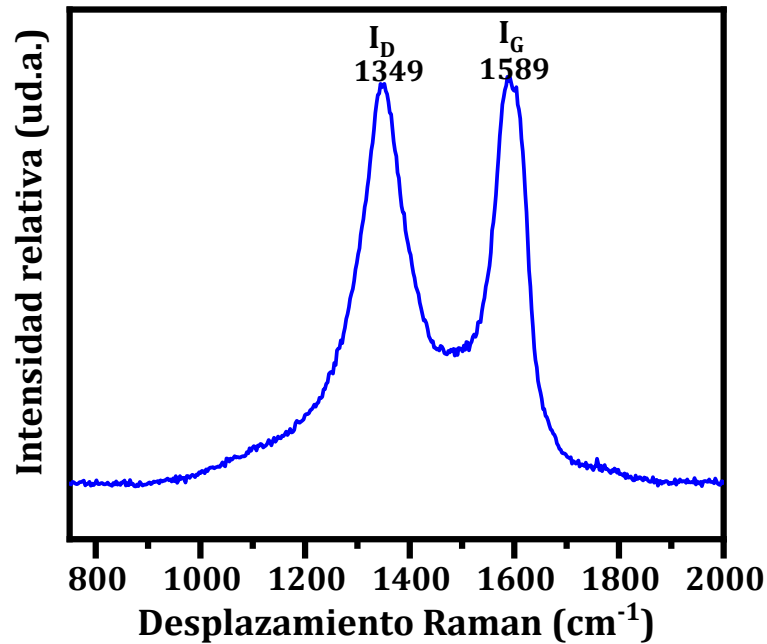


Figura 4.8 Espectro Raman obtenido de polvos de GO.

De la misma manera, de la Figura 4.9 se obtiene un valor para la razón entre las intensidades relativas de las bandas de: $\frac{I_D}{I_G} = 1.003$. Aunque se esperaría que, al remover los distintos grupos funcionales de las nanosábanas, el valor de $\frac{I_D}{I_G}$ fuese menor que el obtenido para el GO, el valor aumentó después del tratamiento hidrotérmal reductivo. Se ha encontrado que este comportamiento es debido al esfuerzo mecánico sufrido por la estructura del rGO durante el proceso de reducción posterior, que está de acuerdo con el resultado encontrado en el patrón de XRD de la Figura 4.7, y que al final origina que el grado de desorden aumente dentro de la estructura de rGO.

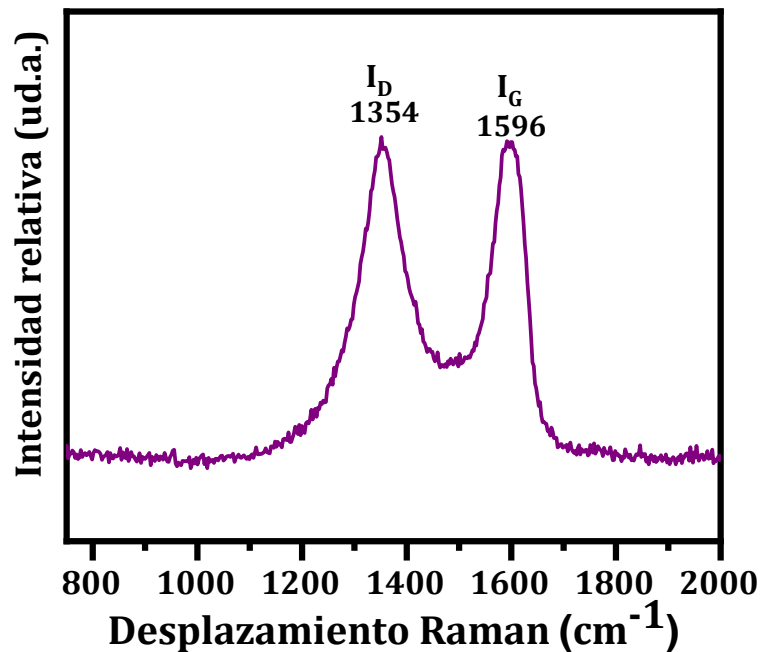


Figura 4.9 Espectro Raman obtenido a partir de polvos de rGO.

4.3 Mezcla MWCNT y rGO dopados con nitrógeno

4.3.1 XRD

Para la fabricación de la matriz 3D dopada (MWCNT/rGO-dopada), los polvos anteriormente obtenidos de MWCNT y rGO-dopado fueron mezclados por medio de ultrasonido en una solución de agua desionizada. Después del respectivo proceso de filtración y secado, los polvos de la mezcla fueron macerados juntos con una cantidad de melamina, utilizada como fuente precursora de nitrógeno, y llevados a un proceso de calentamiento en un horno tubular para finalizar el proceso de dopado de nitrógeno. Este proceso es debidamente reportado en el capítulo de la metodología experimental. La Figura 4.10 muestra el correspondiente difractograma de los polvos dopados, donde solo se observa un único pico correspondiente al plano (002) del carbono, demostrando que no hay ninguna impureza o compuesto extra formado después del proceso de dopado con nitrógeno. Tampoco se observó ningún corrimiento del ángulo 2θ originado por la inclusión de N en la matriz de carbono, lo cual era de esperarse porque el N tener un radio atómico parecido al del C.

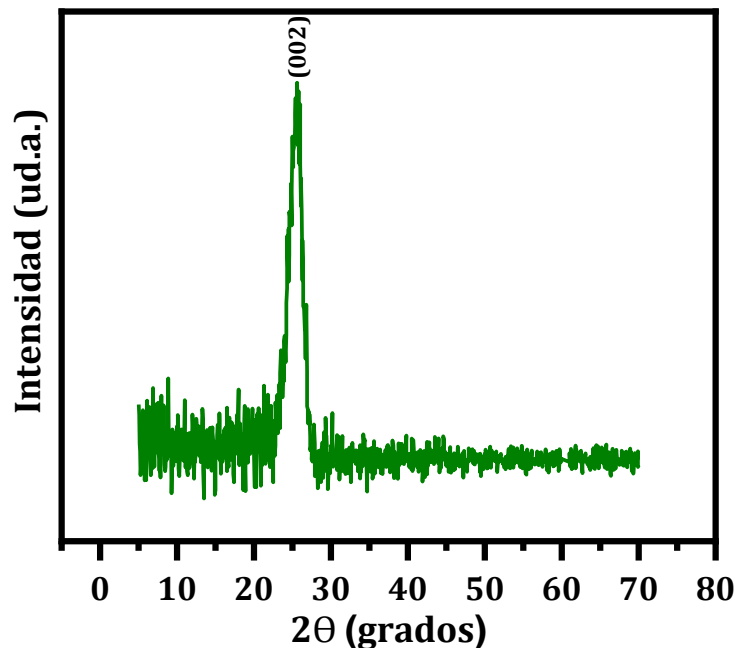


Figura 4.10 XRD de los polvos de MWCNT/rGO-dopados con nitrógeno.

4.3.2 Raman

La Figura 4.11 muestra el espectro de la Raman de la matriz MWCNT/rGO dopada con nitrógeno, de donde se extrae el valor de: $\frac{I_D}{I_G} = 1.084$. El valor mayor comparado con los valores obtenidos cuando solo se tenía MWCNT y rGO, indica que el grado de desorden ha aumentado dentro de la estructura de la matriz de carbono. Este fenómeno está en línea con lo reportado en la literatura utilizando el mismo método de dopado⁶ y es producido por la introducción de átomos de N a la estructura del MWCNT/rGO. Con base en todas las caracterizaciones tanto estructurales como morfológicas de los polvos, es posible concluir que ya se logró la síntesis de las matrices de carbono tridimensionales (3D) sin dopar y dopadas con nitrógeno, compuestas por una mezcla con relación en peso 1:1 de MWCNT:rGO. Ambas matrices serán probadas como cátodos para baterías de litio-azufre. Para ello, el siguiente paso es el cargado de azufre de dichas matrices.

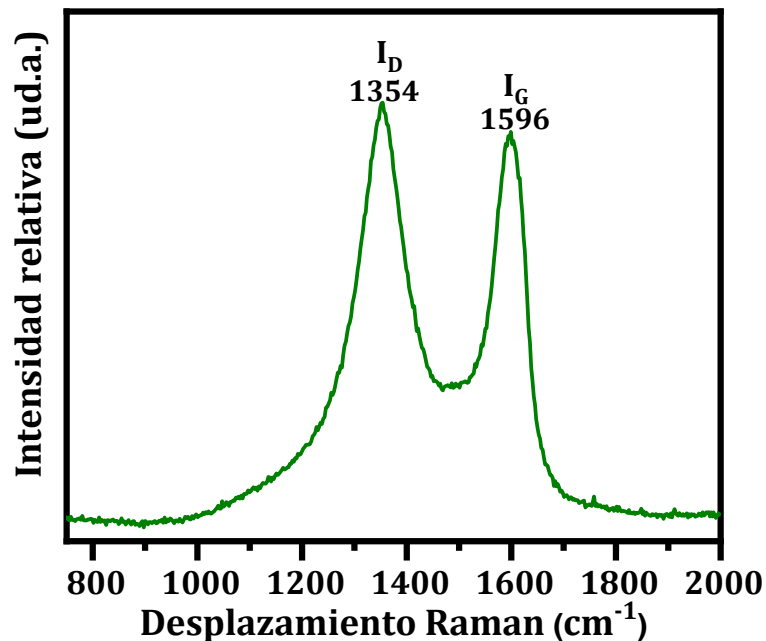


Figura 4.11 Espectro Raman obtenido de polvos de MWCNT/rGO-dopados con nitrógeno.

4.3.3 FTIR-ATR

La identificación de los grupos funcionales en ambas matrices se llevó a cabo por medio de la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) usando la técnica de reflexión total atenuada (ATR). Los espectros FTIR de la mezcla de MWCNT y rGO sin dopar y dopadas se muestran en la Figura 4.12. Las señales en 3700 y 3200 cm^{-1} corresponden a estiramientos O-H y a la humedad presente en la muestra, mientras que la señal en 2500 cm^{-1} es producida por los estiramientos O-H por puentes intermoleculares con grupos carbonilo. La presencia de estos grupos en ambos espectros sugiere que a pesar de haber realizado el proceso de reducción de las nanosábanas de GO, todavía se encuentran a grupos funcionales oxigenados dentro de las matrices de carbono. Para la matriz sin dopar, la señal correspondiente al estiramiento C-H (3000 cm^{-1}) podría estar solapada dentro de la señal de estiramiento O-H, que está mucho más definida en el espectro de la matriz dopada por la visible disminución de la señal O-H (Figura 14.12b). Esta observación podría ser un indicio de la remoción extra de grupos funcionales oxigenados con el proceso de dopado con nitrógeno. El pico agudo ubicado a 1600 cm^{-1} en la Figura 14.12a, corresponde al estiramiento C=O de ácido carboxílico, el cuál desaparece completamente en la matriz dopada. Finalmente, se puede ver la aparición de una señal en el espectro de la Figura 14.12b a 1200 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del enlace C-N de un carbono aromático¹⁴, indicando el dopado efectivo con nitrógeno de las nanoestructuras de carbono. Este resultado es consistente con aquellos obtenidos del espectro Raman de

la Figura 4.11, donde el aumento en la relación $\frac{I_D}{I_G}$ está relacionado con el desorden de la estructura de las matrices al sustituir carbonos por nitrógenos, aunado a la eliminación grupos oxigenados.

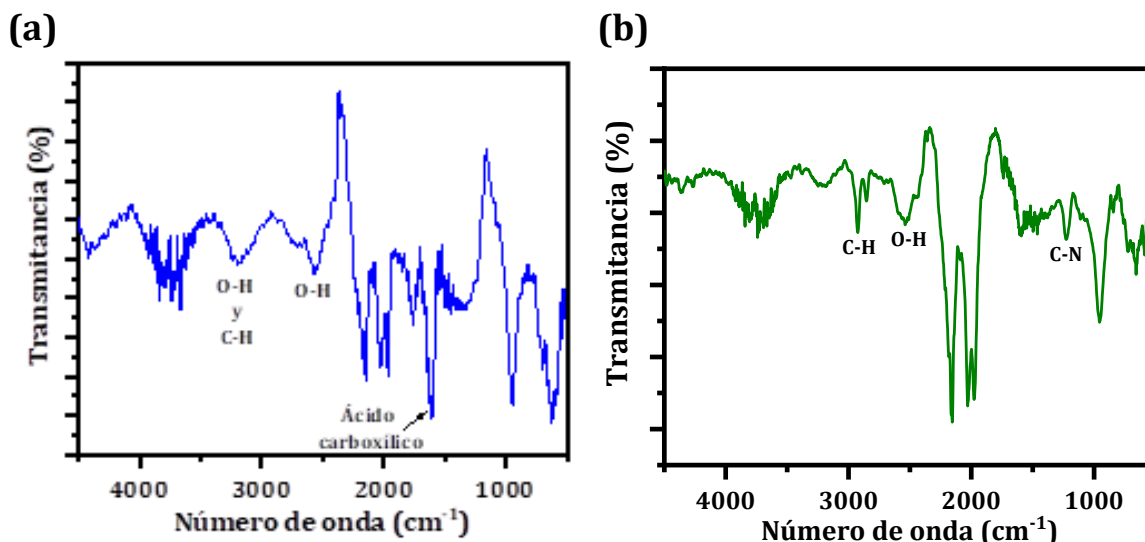


Figura 4.12. Espectro FTIR-ATR tomado de los polvos las matrices de: (a) MWCNT/rGO y (b) MWCNT/rGO-dopados con nitrógeno.

4.4 Material cargado con azufre

Una vez obtenidas las matrices de carbono, se procedió a la carga de azufre de los matrices tal y como se detalla de manera específica en el capítulo de metodología experimental para poder ser empleadas como cátodos en baterías de litio azufre. A continuación, se muestra la respectiva caracterización realizada.

4.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura 4.13 muestra los espectros de TGA dentro del rango de temperaturas de 40-800 °C, de las matrices dopadas y sin dopar después del proceso de carga de azufre. El primer cambio de masa a los 102 °C puede ser atribuido a la pérdida de agua adsorbida por la muestra. La pérdida de masa porcentual en la transición de ambos espectros entre 200 y 300 °C (Figura 4.13a y b) puede ser atribuida al azufre elemental, el cual tiene una temperatura de inflamabilidad de ~207 °C.⁷ Es importante aclarar que, aunque su evaporación sucede a los 444.6 °C,⁸ existen estudios que muestran que la transición en el gráfico del TGA es asignada a la pérdida de masa por azufre sucede entre 190 y 350 °C.⁹⁻¹¹ Por otro lado, la siguiente transición que inicia en 467 y 439 °C para las matrices sin dopar y dopado respectivamente, es considerada como el inicio de la descomposición de los MWCNT.¹² La última transición a ~550 °C, corresponde a la descomposición del rGO que es estable antes de los 500°C y se muestra completamente descompuesto cerca de los 700 °C.¹³

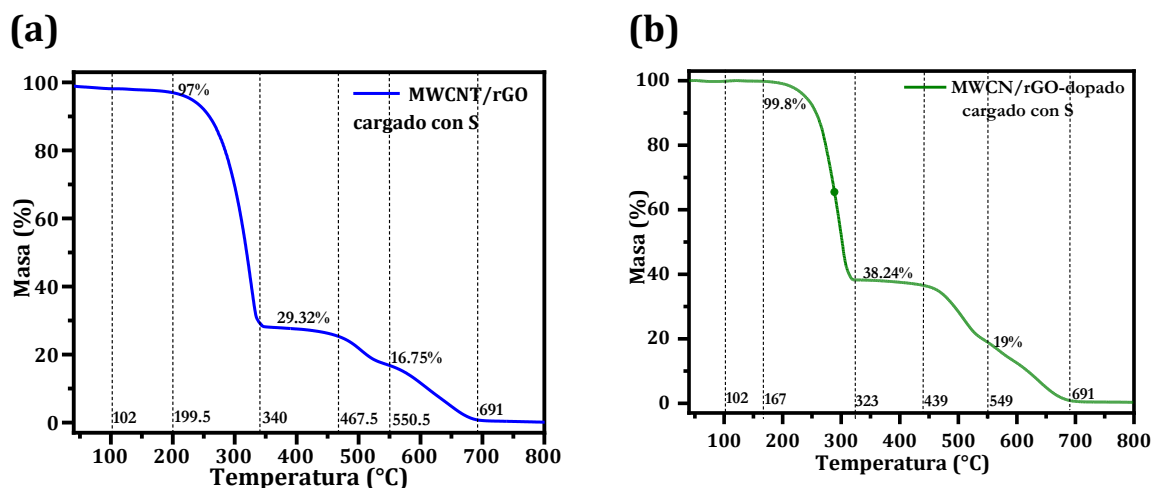


Figura 4.13 (a) TGA de la mezcla de MWCNT/rGO con carga de azufre elemental. Primera transición: $97\% - 29.32\% = 67.68\%$ en masa. (b) TGA de la mezcla MWCNT/rGO-dopados y con carga de azufre elemental. Primera transición: $99.8\% - 38.24\% = 61.56\%$ en masa.

Con respecto al cálculo de la pérdida de masa correspondiente al azufre elemental, se encontró que la matriz MWCNT/rGO sin dopar tuvo un contenido de 67.68 % en masa de azufre, mientras que el material dopado con nitrógeno tuvo 61.56 % en masa de azufre. La diferencia significativa en la cantidad de azufre depositado en las matrices de carbono dopada y sin dopar, podría deberse a los cambios en la superficie y estructura de los materiales de carbono producidos por las condiciones del proceso de dopado con nitrógeno, como las altas temperaturas de 850 °C, y que limitaron la entrada efectiva del azufre elemental en MWCNT/rGO-dopado. Esta menor carga de azufre en la matriz tendrá implicaciones en el desempeño electroquímico de las baterías fabricadas con los cátodos de matrices dopadas, como se verá más adelante.

4.5 Caracterización electroquímica

Para probar las matrices de carbono dopada y sin dopar como posibles cátodos para baterías de litio-azufre (LSB), se elaboraron tintas utilizando una mezcla de 80% en masa del composito formado por las matrices sin dopar y dopadas cargadas con azufre, 10% en masa de negro de carbono y 10% en masa de fluoruro de polivinilideno con 1-metil-2-pirrolidona. Luego de estar completamente homogénea la mezcla, se depositaron sobre láminas de aluminio que constituyen los cátodos, y se ensamblaron las LSB en celdas tipo Swagelok dentro de una cámara de guantes bajo atmósfera controlada de argón, utilizando litio metálico como ánodo y un separador con una membrana Celgard.

4.5.1 Voltametría Cíclica (VC)

La primera caracterización electroquímica realizada fue la voltametría cíclica (VC) usando dos puntas y una velocidad de barrido de 0.1 mV s^{-1} . La Figura 4.14 presenta los voltamogramas de los primeros 4 ciclos de las LSB fabricadas con los cátodos basados en la matriz de carbono sin dopar (Figura 4.14a) y dopada (Figura 4.14b), donde se observa la presencia de un pico en la corriente anódica y dos picos en la corriente catódica. Cabe destacar que estos son los picos característicos de una LSB reportados en la literatura.^{15,16} El pico en 2.4 V corresponde a la reacción de oxidación de los polisulfuros (PS) a azufre elemental, donde la transferencia de carga es precedida por una reacción química lenta.¹⁵ En el caso de la corriente catódica, el pico presente en aproximadamente 2.2 V muestra la reducción de S_8 a Li_2S_n ($3 \leq n \leq 8$), mientras el pico cercano a 1.9 V es el que indica la reacción de Li_2S_n a Li_2S_2 y Li_2S . La diferencia visible entre la posición de los picos en corrientes catódicas del primer ciclo y los ciclos siguientes está relacionada con la formación de la capa conocida como interfaz sólido-electrolito (SEI), mientras que en las curvas después del ciclo 2 casi se traslapan, indicando una estabilidad electroquímica después de la formación del SEI. Comparando ambos VC, llama significativamente la atención lo poco definido del pico en 1.9 V a corrientes catódicas (Figura 4.14b). Cabe resaltar que durante el barrido de potencial catódico, cada punto máximo de corriente es alcanzado por el transporte de las especies oxidadas hasta la superficie del electrodo, conocido como fenómeno de difusión, de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (48)$$

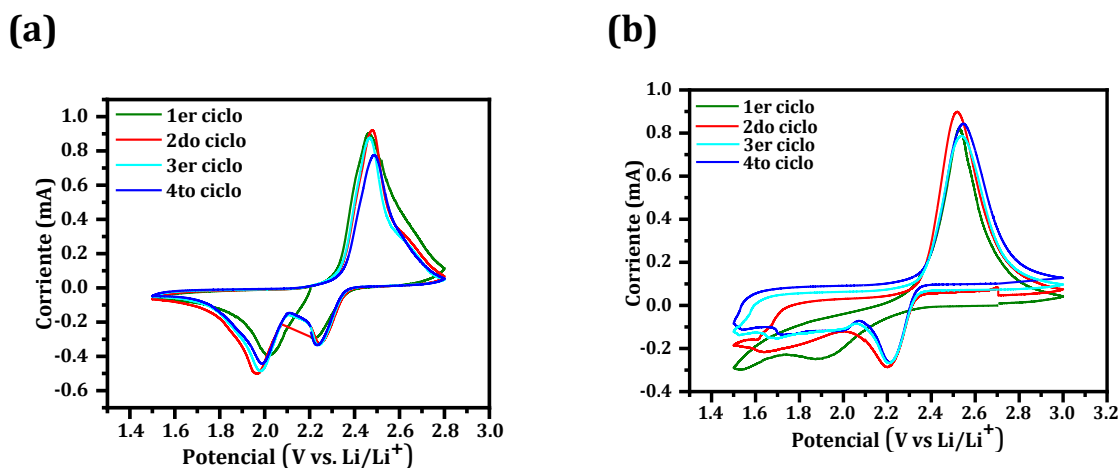


Figura 4.14 Voltamograma cíclico de la LS ensamblada con cátodo de compuesto: (a) MWCNT/rGO sin dopar y (b) MWCNT/rGO-dopado.

donde i_p es la corriente de pico, n es el número de electrones implicados en la reacción, A es el área superficial del electrodo, C concentración de la especie activa y D es el coeficiente de difusión y v es la velocidad de escaneo. Dado que la v , n y C son constantes

para ambos electrodos, la reducción en el pico de corriente en la matriz dopada a 1.9 V está principalmente impactado por el área superficial de los electrodos y la difusión de los iones de Li.

4.5.2 Curvas de carga y descarga

Con el fin de obtener más información sobre el desempeño electroquímico de los cátodos, se obtuvieron las curvas de carga y descarga dentro un intervalo de voltaje de 1.5 y 3 V vs Li/Li⁺ y bajo una densidad de corriente de 50 mA g⁻¹. En todas las curvas de carga y descarga de la Figura 4.15, se aprecia una meseta de voltaje en la carga y dos en la descarga durante los primeros 5 ciclos. Las mesetas están directamente relacionadas con las semirreacciones redox de las matrices de carbono reportadas en la sección anterior y los valores de voltaje coinciden con aquellos donde se presenta un pico en los VC de la Figura 4.14. Los valores de estas mesetas confirman que sí se están llevando a cabo los procesos de oxidación y reducción en los dos cátodos de LSB diseñadas, y que el pico catódico correspondiente a la formación de Li₂S que no se define muy bien bajo las condiciones experimentales en las que se corrió el VC de la matriz dopada (Figura 4.14b), si se lleva a cabo cuando se impone una densidad de corriente de 50 mA g⁻¹. También se puede observar que las capacidades específicas durante los primeros 5 ciclos de los cátodos basados en MWCNT/rGO son mayores con respecto a las correspondientes con MWCNT/rGO-dopadas. Por ejemplo, la LSB fabricada con MWCNT/rGO muestra una capacidad específica de 705.1 mAh g⁻¹ durante el primer ciclo, la cual se reduce hasta 496.4 y 295.1 mAh g⁻¹ para el segundo y quinto ciclo respectivamente, mientras que la LSB con MWCNT/rGO-dopada con nitrógeno tiene una capacidad específica de 311.7, 260.7 y 179.4 mAh g⁻¹ para el primer, segundo y quinto ciclo, respectivamente. Estas diferencias pueden ser atribuidas tanto a la menor carga de azufre presentada por la matriz bajo las condiciones elegidas de dopado, de acuerdo con TGA, como a las diferencias en la química superficial mostrada por las matrices (FTIR), que podrían proveer una mayor cantidad de sitios activos a las matrices no dopadas. Sin embargo, el cátodo con la matriz dopada mantuvo significativamente la capacidad específica en un 83.6% después de la formación del SEI, comparado con el 70% mostrado por la matriz sin dopar.

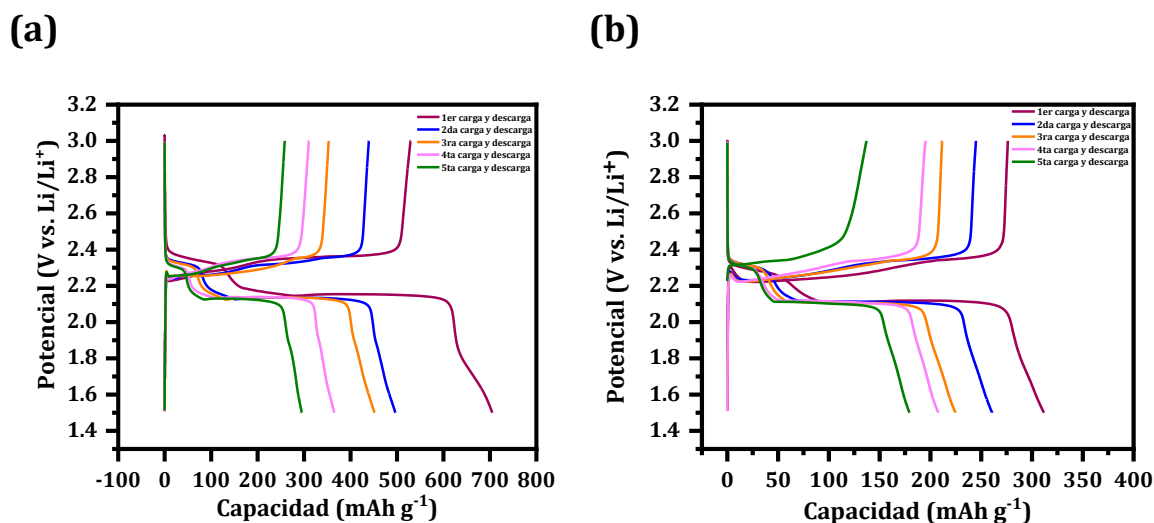


Figura 4.15 Curvas de carga y descarga con demanda de corriente $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ de la batería con compuesto 3D: (a) sin dopado y (b) dopado con nitrógeno.

4.5.3 Curvas de ciclabilidad

4.5.3.1 Demanda de corriente $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

La Figura 4.16 presenta las curvas de ciclabilidad de las LSB con ambas matrices durante 25 ciclos (carga y descarga completa) a una demanda de corriente constante de $50 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, así como también la respectiva eficiencia coulombica (definida como la razón entre la capacidad de descarga y carga). Tal y como se explicó anteriormente, durante los primeros ciclos se observaron diferencias marcadas en la capacidad específica de las LSB, que llegaron a ser de casi el doble inicialmente, pero que a partir del ciclo 17 se igualan sus capacidades e incluso en los ciclos posteriores, las LSB basadas en MWCNT/rGO-dopadas son mayores que las sin dopar. Al final, el número de ciclos alcanzados por la LSB con MWCNT/rGO fue de 56 ciclos, y para la matriz dopada fue de 80 ciclos. También es importante destacar que las LSB con MWCNT/rGO-dopadas presentaron una mayor eficiencia coulombica durante los ciclos de carga y descarga, alcanzado un $\sim 99.9\%$ después de 25 ciclos, comparado con el 93.7% obtenido con la matriz sin dopar.

4.5.3.2 Demanda de corriente 10, 20, 100, 250, 500 y 1000 mA g⁻¹

De igual manera, se estudió la ciclabilidad para cada LSB ensamblada a diferentes densidades de corriente con una duración de 5 ciclos, como se aprecia en la Figura 4.17. Como resultado de este estudio, se encontraron capacidades específicas promedio de 256.2, 144.4, 98.6, 95.8, 88.8 y 80.1 mAh g⁻¹ para MWCNT/rGO y de 233.2, 197.8, 110.4, 109.8, 99.54 y 99.3 mAh g⁻¹ para MWCNT/rGO-dopadas a densidades de corriente de 10, 20, 100, 250, 500 y 1000 mA g⁻¹, respectivamente. Estos valores de capacidad específica ligeramente a diferentes densidades de corriente más altos, aunado a la mayor ciclabilidad obtenida para una densidad de corriente de 50 mA g⁻¹, sugieren que el dopado de nitrógeno impacta principalmente en un desempeño electroquímico más

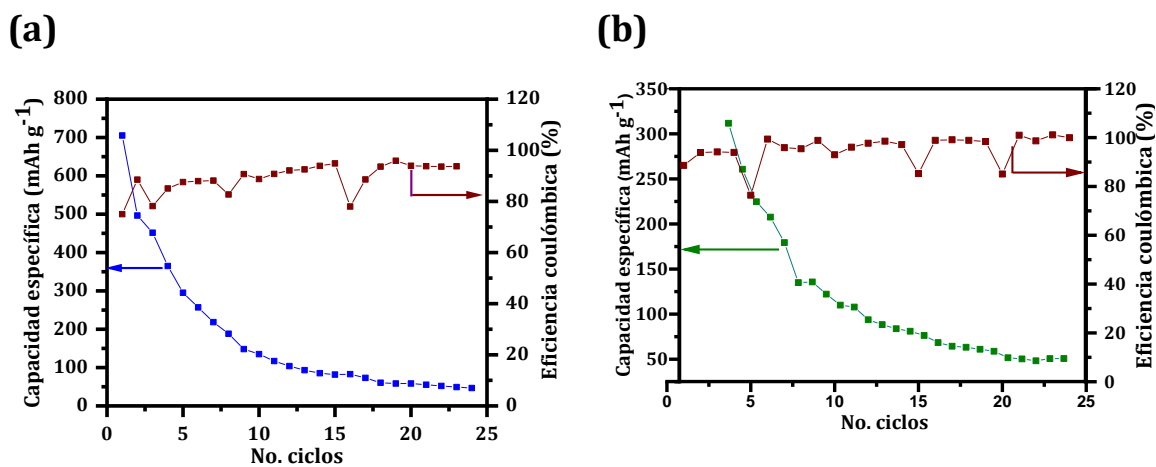


Figura 4.16 Curvas de ciclabilidad de la batería con cátodo: (a) sin dopar y (b) dopado con nitrógeno, donde se muestra la capacidad específica del dispositivo a lo largo de 25 ciclos de carga y descarga. La demanda de corriente es de 50 mA g⁻¹.

estable de las LSB, el cuál puede ser atribuido a una mejora en la transferencia y conducción de carga dentro de la matriz, que está en línea con cálculos teóricos y experimentales cuando se dopan diferentes estructuras de carbono con nitrógeno.¹⁷⁻¹⁹

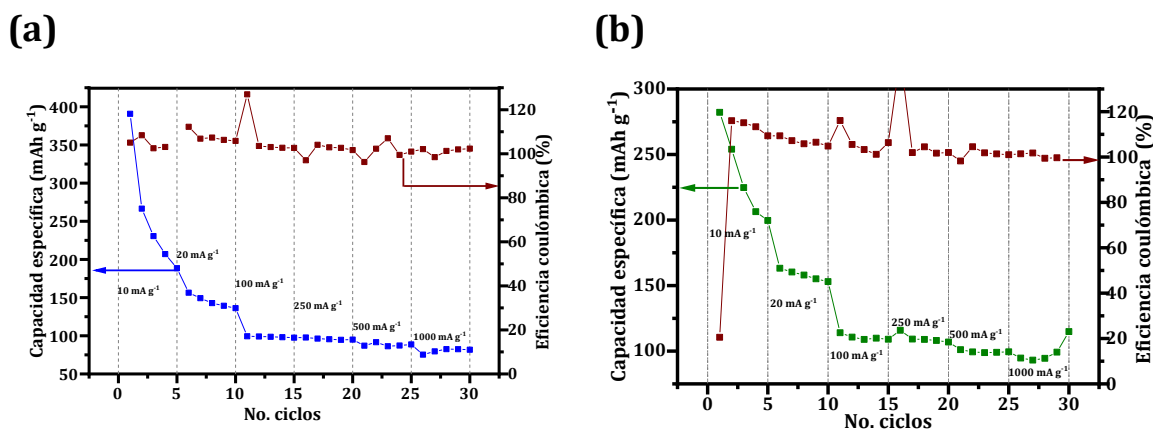


Figura 4.17 Curvas de ciclabilidad de la batería con cátodo: (a) sin dopar y (b) dopado con nitrógeno. Se muestran 30 ciclos divididos en distintas demandas de corriente, cinco para cada una de las siguientes: 10, 20, 100, 250, 500 y 1000 mA·g⁻¹.

4.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Con el fin de investigar los procesos de transferencia de carga y procesos resistivos dentro los cátodos durante los ciclos de carga y descarga, se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La Figura 4.18a y b muestra los diagramas de Nyquist para las LSB con MWCNT/rGO y MWCNT/rGO-dopadas durante los primeros y últimos ciclos, respectivamente. Para realizar los ajustes de los diagramas se empleó el circuito eléctrico mostrado la Figura 4.18c. Este circuito consta de una resistencia serie (R_s) a frecuencias altas que representa la resistencia de los cables conectores y la resistencia interna de los componentes de los dispositivos, seguidos por una resistencia (R_{SEI}) en paralelo con un elemento de fase constante (CPE_{SEI}) relacionados con los procesos de migración de los iones de litio en la capa SEI, una resistencia (R_{transf}) en paralelo con una CPE_{transf} que describe la transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito y por último, una impedancia Warburg (W) de la línea recta a bajas frecuencias adscritas a los procesos de difusión de los iones de litio dentro de los componentes de los dispositivos.²⁰ Las Tablas 4.1 y 4.2 enlistan los valores de los principales elementos después de los ajustes de cada uno de los espectros.

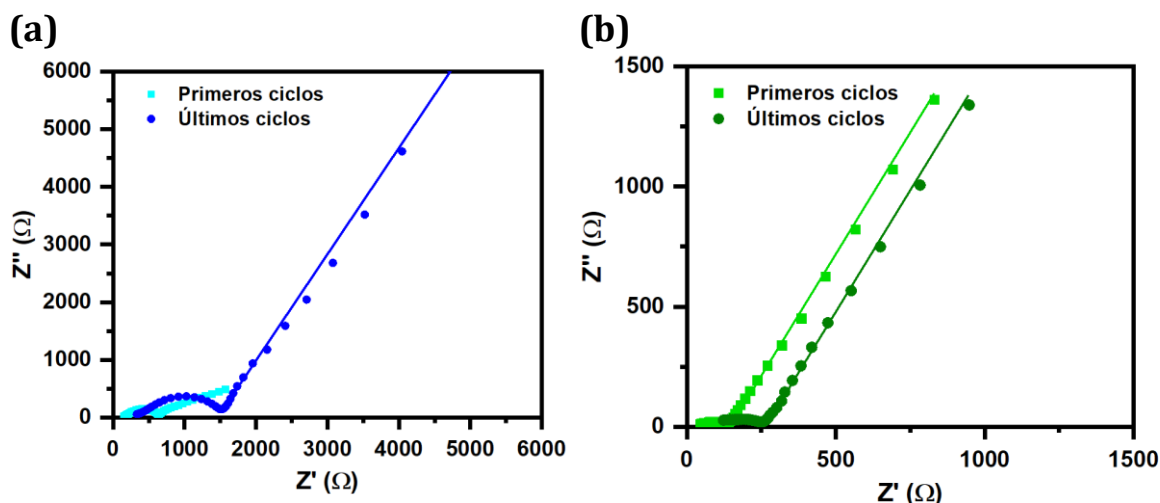


Figura 4.18 Diagrama de Nyquist para las LSB fabricadas con matrices de carbono sin dopar y dopadas con nitrógeno después de: (a) primeros ciclos y (b) últimos ciclos.

Tabla 4.1 Valores de los parámetros encontrados por el ajuste de los espectros de EIS para los primeros ciclos de carga y descarga.

LSB	R_s (Ω)	R_{SEI} (Ω)	C_{SEI} (μF)	R_{transf} (Ω)	C_{transf} (μF)
Sin dopar	142	456.6	1.44	49.34	0.305
Dopada	44.88	90.56	0.91	40	615.63

Tabla 4.2 Valores de los parámetros encontrados por el ajuste de los espectros de EIS para los últimos ciclos de carga y descarga.

LSB	R_s (Ω)	R_{SEI} (Ω)	C_{SEI} (μF)	R_{transf} (Ω)	C_{transf} (μF)
Sin dopar	286	1162	0.69	141.2	0.042
Dopada	119.9	69.66	5.71	78.95	0.218

Durante los primeros ciclos de carga y descarga, es posible apreciar que el valor de R_s para las LSB con matrices dopadas es mucho menor que el valor mostrado por las matrices sin dopar. Dado que, tanto los cables conectores como los otros componentes, ej. ánodo, separador y electrolito, fueron los mismos para ambas LSB, esto indica que la resistencia interna de la matriz de carbono dopada es menor y permitirá un mejor transporte de carga a través de ella. De la misma manera, la R_{transf} es menor para las LSB con MWCNT/rGO-dopada lo que demuestra una mejor transferencia de carga entre carga entre el electrolito y la matriz dopada. Por otro lado, todos los valores de los parámetros las matrices no dopadas sufren una mayor diferencia después de un mayor número de ciclos. Todas estas observaciones encontradas mediante la técnica de EIS,

corroboran el mejor comportamiento mostrado por las LSB con matrices dopadas con nitrógeno tras las pruebas de ciclabilidad.

Referencias bibliográficas

- (1) Ramírez-Vargas, M.; Calva, J. C.; de la Fuente, M. S.; Jaramillo-Quintero, O. A.; Herrera-Garza, J. R.; Acevedo-Peña, P.; Rincón, M. E. Effect of Titanium Content in MWCNT@Sn_{1-x}Ti_xO₂ Composites on the Lithium Ion Storage Process. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (23), 6850–6856. <https://doi.org/10.1002/slct.201701284>.
- (2) Ma, X.; Ning, G.; Sun, Y.; Pu, Y.; Gao, J. High Capacity Li Storage in Sulfur and Nitrogen Dual-Doped Graphene Networks. *Carbon N. Y.* **2014**, *79* (1), 310–320. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.072>.
- (3) Ma, Z.; Dou, S.; Shen, A.; Tao, L.; Dai, L.; Wang, S. Sulfur-Doped Graphene Derived from Cycled Lithium-Sulfur Batteries as a Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (6), 1888–1892. <https://doi.org/10.1002/anie.201410258>.
- (4) Jaramillo-Quintero, O. A.; Benítez-Cruz, M.; García-Ocampo, J. L.; Cano, A.; Rincón, M. E. Enhanced Performance of S-Doped Sb/Sb₂O₃/CNT/GNR Nanocomposite as Anode Material in Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2019**, *807*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151647>.
- (5) Tian, Z.; Li, J.; Zhu, G.; Lu, J.; Wang, Y.; Shi, Z.; Xu, C. Facile Synthesis of Highly Conductive Sulfur-Doped Reduced Graphene Oxide Sheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *18* (2), 1125–1130. <https://doi.org/10.1039/c5cp05475c>.
- (6) Hu, C.; Yu, C.; Li, M.; Wang, X.; Dong, Q.; Wang, G.; Qiu, J. Nitrogen-Doped Carbon Dots Decorated on Graphene: A Novel All-Carbon Hybrid Electrocatalyst for Enhanced Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (16), 3419–3422. <https://doi.org/10.1039/c4cc08735f>.
- (7) National Fire Protection Association. *Fire Protection Guide to Hazardous Materials*, 14th ed.; Quincy, MA, 2010.
- (8) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed.; Lide, D. R., Baysinger, G., Berger, L. I., Goldberg, R. N., Kehiaian, H. V., Kochitsu, K., Rosenblat, G., Roth, D. L., Zwillinger, D., Eds.; CRC press: Boca Raton, 2007.
- (9) Fang, R.; Zhao, S.; Hou, P.; Cheng, M.; Wang, S.; Cheng, H.-M.; Liu, C.; Li, F. 3D Interconnected Electrode Materials with Ultrahigh Areal Sulfur Loading for Li-S Batteries. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (17), 3374–3382. <https://doi.org/10.1002/adma.201506014>.
- (10) Ogoke, O.; Hwang, S.; Hultman, B.; Chen, M.; Karakalos, S.; He, Y.; Ramsey, A.; Su, D.; Alexandridis, P.; Wu, G. Large-Diameter and Heteroatom-Doped Graphene Nanotubes Decorated with Transition Metals as Carbon Hosts for Lithium-Sulfur Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (21), 13389–13399. <https://doi.org/10.1039/c9ta02889g>.
- (11) Feng, Y.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Qu, X. C-S Bonds in Sulfur-Embedded Graphene, Carbon Nanotubes, and Flake Graphite Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Omega* **2019**, *4* (15), 16352–16359. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01862>.
- (12) Misra, A.; Tyagi, P. K.; Rai, P.; Misra, D. S. FTIR Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes: A Simple Approach to Study the Nitrogen Doping. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7* (6), 1820–1823. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.723>.

- (13) Huang, L.; Zhu, P.; Li, G.; Lu, D.; Sun, R.; Wong, C. Core-Shell SiO₂@RGO Hybrids for Epoxy Composites with Low Percolation Threshold and Enhanced Thermo-Mechanical Properties. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (43), 18246–18255. <https://doi.org/10.1039/c4ta03702b>.
- (14) Misra, A.; Tyagi, P. K.; Singh, M. K.; Misra, D. S. FTIR Studies of Nitrogen Doped Carbon Nanotubes. *Diam. Relat. Mater.* **2006**, *15* (2–3), 385–388. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.013>.
- (15) Huang, X.; Wang, Z.; Knibbe, R.; Luo, B.; Ahad, S. A.; Sun, D.; Wang, L. Cyclic Voltammetry in Lithium – Sulfur Batteries — Challenges and Opportunities. **2019**, *1801001*, 1–13. <https://doi.org/10.1002/ente.201801001>.
- (16) Lu, Y. C.; He, Q.; Gasteiger, H. A. Probing the Lithium-Sulfur Redox Reactions: A Rotating-Ring Disk Electrode Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (11), 5733–5741. <https://doi.org/10.1021/jp500382s>.
- (17) Bhatt, M. D.; O'Dwyer, C. Recent Progress in Theoretical and Computational Investigations of Li-Ion Battery Materials and Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (7), 4799–4844. <https://doi.org/10.1039/c4cp05552g>.
- (18) Chong, W. G.; Xiao, F.; Yao, S.; Cui, J.; Sadighi, Z.; Wu, J.; Ihsan-Ul-Haq, M.; Shao, M.; Kim, J. K. Nitrogen-Doped Graphene Fiber Webs for Multi-Battery Energy Storage. *Nanoscale* **2019**, *11* (13), 6334–6342. <https://doi.org/10.1039/C8NR10025J>.
- (19) Sui, Z. Y.; Wang, C.; Yang, Q. S.; Shu, K.; Liu, Y. W.; Han, B. H.; Wallace, G. G. A Highly Nitrogen-Doped Porous Graphene - An Anode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (35), 18229–18237. <https://doi.org/10.1039/c5ta05759k>.
- (20) Pan, H.; Chen, J.; Cao, R.; Murugesan, V.; Rajput, N. N.; Han, K. S.; Persson, K.; Estevez, L.; Engelhard, M. H.; Zhang, J.-G.; Mueller, K. T.; Cui, Y.; Shao, Y.; Liu, J. Non-Encapsulation Approach for High-Performance Li-S Batteries through Controlled Nucleation and Growth. **2017**. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0005-z>.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Con base en el análisis de los resultados obtenidos a lo largo de esta tesis, es posible concluir lo siguiente:

- i. Se sintetizaron de manera exitosa diferentes nanoestructuras de carbono, como es el caso de nanoestructuras unidimensionales MWCNT obtenidos mediante la técnica CVD y nanoestructuras bidimensionales GO y rGO fabricadas a partir de MWCNT por medio de su exfoliación con un método oxidativo y la posterior reducción por la ruta hidrotermal. La respectiva caracterización morfológica y estructural de las nanoestructuras de carbono confirmaron la obtención de cada una de ellas sin presencia de impurezas u otros compuestos formados por las diferentes rutas de síntesis.
- ii. Se desarrolló una matriz tridimensional por medio de la mezcla física de MWCNT y rGO, la cual fue dopada efectivamente con nitrógeno. Para este proceso, se partió de melamina como fuente precursora de nitrógeno y se llevó a un proceso térmico para la incorporación de los átomos de nitrógeno en la red de carbonos de la matriz 3D. Las técnicas de caracterización Raman y FTIR corroboraron el dopado con nitrógeno, mostrando un mayor desorden de la estructura de carbono por la inserción de N así como la presencia de un nuevo pico en el espectro de FTIR relativo a las vibraciones C-N que no estaban presentes en la matriz original.
- iii. Se realizó el cargado de azufre para las matrices de carbono dopadas y sin dopar mediante el mezclado de los polvos de carbono y azufre elemental y posterior proceso térmico. Mediante la técnica de TGA se cuantificó la cantidad de carga de azufre en ambas estructuras dando como resultado que la matriz sin dopar tuvo una mayor carga (67.68 %) comparada con la matriz dopada (61.56 %). Esta diferencia podría ser causada por los cambios en la superficie y estructura de los materiales de carbono producidos por las condiciones usadas para llevar a cabo el proceso de dopado con nitrógeno.
- iv. Se fabricaron cátodos para LSB utilizando las dos matrices previamente obtenidas, para luego ser ensambladas en LSB con ánodo de Li metálico, separador y electrolito líquido. Para la elaboración del cátodo se prepararon tintas con ambos polvos de la matriz usando un aglutinante y un disolvente, para luego ser depositadas sobre láminas de aluminio.
- v. Se investigó el desempeño electroquímico de la matriz de carbono dopada y sin dopar con pruebas de ciclabilidad, VC, carga y descarga y EIS. Se encontraron diferencias notables en capacidades iniciales entre los dos tipos baterías armadas, sin embargo a lo largo de los ciclos de carga y descarga se vieron prácticamente iguales, con mejor ciclabilidad en la batería con cátodo de material dopado. Mediante CV se observaron diferencias en los picos de reducción que podrían estar indicando cambios en la química superficial de las matrices 3D. Por medio de la técnica de EIS se detectó que la resistencia interna

de la matriz 3D dopada es inferior comparada con la matriz sin dopar, hecho que permitió un mejor transporte de carga a través de ella. Las observaciones encontradas mediante la técnica de EIS corroboraron el mejor comportamiento mostrado por las LSB con matrices dopadas con nitrógeno después de varios ciclos de carga y descarga.

Como trabajos a futuro se recomienda:

1. La optimización del proceso de dopado con nitrógeno por medio del control de la cantidad de melamina y de la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso.
2. Variar la relación entre las nanosábanas de grafeno reducido y nanotubos de carbono dentro de la matriz del cátodo.
3. Probar diferentes aglutinantes al momento de realizar las tintas para elaborar los electrodos, especialmente en los nanocompositos dopados.
4. Investigar el desempeño electroquímico cambiando los diferentes componentes de las LSB, electrolito y separador.