

TRABAJO ESPECIAL DE LICENCIATURA EN FÍSICA

Desarrollo de electrodos para baterías de Litio-Azufre

Francisco Javier García Soriano

FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA,
FÍSICA Y COMPUTACIÓN
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Febrero de 2018

Director: Dr. German Lener



Desarrollo de electrodos para baterías de Litio-Azufre por Francisco Javier García Soriano y Germán Lener se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Resumen

Este trabajo de investigación se basó en el desarrollo de materiales activos para baterías litio-azufre. Se hizo principal énfasis en la modificación del separador para mejorar el desempeño electroquímico de la batería. Para ello, se sintetizaron nano fibras de carbono usando como precursor una arcilla natural denominada sepiolita. La caracterización fisicoquímica indicó un alto grado de grafitización del carbono, y se determinó que posee una estructura desordenada con dimensiones nanométricas. En cuanto a las propiedades electroquímicas se encontró un sustancial aumento en la capacidad y la ciclabilidad de la batería respecto del estado del arte que puede encontrarse en la bibliografía actual de sistemas similares. Así, se obtuvo una capacidad específica de alrededor de 1000 mAh g^{-1} y una excelente ciclabilidad de más de 150 ciclos con una elevada eficiencia coulombica.

Abstract

This research was based on the development of active materials for lithium-sulfur batteries. Emphasis was placed on coating the separator to improve de electrochemical performance of the battery. To this aim, carbon nano fibers were synthesized using as precursor a natural clay named sepiolite. The physical-chemical characterization showed a high degree of carbon graphitization, and a disordered structure with nanometric dimension was determined. As regards the electrochemical properties, a substantial improvment was found in the capacity and the cyclability of the battery compared with those found in the actual literature for similar systems. Thus, a specific capacity of 1000 mAh g^{-1} was obtained, an excellent cyclability of more than 150 cycles with a high coulombic efficiency.

Clasificación (PACS): 82.47.Aa

Palabras claves: baterías, azufre, litio, separador modificado, nano fibras de carbono.

Índice general

Introducción	1
1. Marco Teórico	3
1.1. Sistema de estudio	3
1.1.1. Baterías	3
1.1.2. Baterías de Litio-Azufre	4
1.1.3. Cátodos a base de azufre	6
1.2. Caracterización de materiales	7
1.2.1. Electroquímica	7
1.2.1.1. Ciclabilidad	7
1.2.1.2. <i>Rate Capability</i>	8
1.2.1.3. Voltamperometría Cíclica	8
1.2.1.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)	9
1.2.2. Microscopía Electrónica	11
1.2.2.1. SEM-EDS	11
1.2.2.2. TEM	11
1.2.3. Espectroscopía Raman	12
1.2.4. Difracción de Rayos X	12
1.2.5. Isotermas de adsorción	13
1.2.6. Espectroscopía RMN	14
2. Materiales y Métodos	17
2.1. Materiales	17
2.2. Armado de la celda Li-S	19
2.2.1. Elaboración de cátodos a base de azufre	19
2.2.2. Preparación de los separadores modificados	20
2.2.3. Ensamblado de la celda Li-S	21
2.3. Experimental	22
3. Síntesis y caracterización de NFC	25
3.1. Proceso de síntesis de NFC	25

3.2. Caracterización de materiales	27
3.2.1. Morfología y composición	27
3.2.2. Espectroscopía Raman	30
3.2.3. Difracción de Rayos X	32
3.2.4. Conclusiones parciales	33
4. Análisis de datos y discusión	35
4.1. Comportamiento electroquímico	35
4.1.1. Separador sin modificar	35
4.1.2. Separador modificado con carbón activado	39
4.1.3. Separador modificado con sepiolita	40
4.1.4. Separador modificado con sepiolita/C	42
4.1.5. Separador modificado con NFC	44
4.1.5.1. Simple separador modificado con NFC - hacia al cátodo	44
4.1.5.2. Simple separador modificado con NFC - hacia al ánodo	48
4.1.5.3. Doble separador modificado con NFC - hacia al cátodo	48
4.2. Espectroscopía RMN de las NFC	52
5. Conclusiones	57
Bibliografía	61

Introducción

El presente trabajo se enmarca en el contexto cada vez más relevante que tiene el desarrollo de nuevas tecnologías energéticas, el cual es un tema crítico para una sociedad que, año a año demanda más energía. La disminución de la contaminación de la atmósfera por la liberación de gases de efecto invernadero en la producción de energía convencional es uno de los desafíos científicos en la actualidad. En este sentido, explorar nuevas fuentes de energías y sistemas de almacenamiento confiables y amigables con el medio ambiente es uno de los objetivos que se han propuesto en los últimos años.

Para satisfacer la creciente necesidad de energía de la sociedad, se requieren más fuentes de energía renovables para complementar o reemplazar el uso de fuentes de energías fósiles [1]. Sin embargo, las fuentes de energía renovable en general son intermitentes en la naturaleza, y por lo tanto dependen de sistemas de almacenamiento de energía para asegurar su disponibilidad a demanda. Las baterías recargables son una de las opciones más atractivas tanto para dispositivos móviles o fijos [2, 3, 4].

La necesidad de sistemas de almacenamiento de energía alternativos para satisfacer estas nuevas necesidades es urgente. Una posibilidad es la batería de litio-azufre (Li-S) cuyo atractivo radica, principalmente, en su alta densidad de energía teórica (aproximadamente de 2567 Whk g^{-1}), que es más del doble de la energía teórica para las baterías de ion litio convencionales. Además, su bajo costo, abundancia natural y no toxicidad hace que sea una de las candidatas más prometedoras para satisfacer las necesidades de acumulación de energía para los vehículos eléctricos [5, 6].

La investigación sobre baterías Li-S comenzó a principios de 1960 [7]. Pero estuvo limitada durante las siguientes cinco décadas hasta que, a la luz de los recientes descubrimientos de materiales de carbonosos nanoporosos, el rendimiento de la batería se ha mejorado en gran medida por lo cual la pasión por la investigación sobre las baterías de Li-S se ha restablecido [8]. Sin embargo, el sistema Li-S sufre de varias problemáticas que hacen hoy en día, sea imposible su utilización para su comercialización.

Argentina pertenece al llamado triángulo de litio con otros dos países de la región (Bolivia y Chile) concentrando el 85 % de las reservas mundiales de este elemento. Pero el contexto socio-político en el que se encuentra Argentina, no obstante la disponibilidad de materia prima, fuerza a importar baterías de litio. De esta manera, toma vital importancia la introducción de grupos de investigación en el campo de electroquímica para desarrollar

y consolidar los conocimientos para la producción de baterías.

Las actividades de este trabajo se realizan en el Laboratorio de Energías Sustentables (LAES), creado en el marco del Programa de Investigaciones y Desarrollo de Energías Sustentables por las Facultades FAMAF, FCQ y FCEFyN de la Universidad Nacional de Córdoba, cuya experiencia en ciencias exactas (física, química, matemática, ingeniería y computación) es requerida para la exitosa concreción de un proyecto interdisciplinario como es éste. Dicho Laboratorio viene investigando desde hace tiempo los sistemas basados en litio. También, se realizaron mediciones experimentales en otros laboratorios del país, privilegio posible por la cooperación académica de las Universidades y otras dependencias nacionales.

El entendimiento acabado, incluso a nivel atómico, del rol que juega cada uno de los componentes en una batería es fundamental para el desarrollo y mejora de baterías de Li-S con alta ciclabilidad, alta eficiencia y alta utilización de azufre. En este sentido, las técnicas de caracterización de materiales toma vital importancia para poder comprender las propiedades de los mismos, su potencial aplicación y los mecanismos por los cuales operan en los sistemas Li-S.

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar una batería de litio-azufre con alta capacidad específica, estabilidad y buen rendimiento. Específicamente, se desea estudiar cómo el desempeño electroquímico del sistema litio-azufre es afectado al modificar el separador con nano fibras de carbono. Por lo tanto, se realizaron experimentos electroquímicos con varios separadores modificados para comprender el efecto de dicha modificación. Adicionalmente, se llevaron a cabo diversas caracterizaciones fisicoquímicas a las nano fibras sintetizadas. Por otra parte, se abordó la problemática de los productos indeseados que se forman durante el ciclado de la batería usando la técnica de RMN.

De esta manera, se realizó un trabajo interdisciplinario, utilizando técnicas de avanzada tanto físicas como químicas para abordar una problemática a nivel global que abarca el desarrollo de materiales para almacenamiento de energías sustentables.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Sistema de estudio

1.1.1. Baterías

Una batería es un sistema que almacena energía electroquímica y es capaz de convertirla en electricidad. Está compuesta por dos electrodos, uno positivo y otro negativo, cátodo y ánodo respectivamente, y un electrolito que es una solución con alta concentración de iones, por donde los mismos pueden moverse. Entre el cátodo y el ánodo se encuentra un separador que es un material no conductor y poroso, es decir, permite la movilidad de los iones pero no la de los electrones. En la Figura 1.1 se muestra un esquema simplificado de una batería. Se distinguen dos tipos de baterías; las primarias, mejor conocidas como pilas que tienen un solo uso, y las secundarias o recargables que son aquellas con la capacidad de reutilizarse. Este último tipo, permite almacenar energía y ser liberada posteriormente de forma controlada, funcionando de esta manera como un vector energético.

Cuando una batería está cargada, entre el cátodo y el ánodo de la misma hay una diferencia de potencial y el sistema se encuentra en un estado de mayor energía. Al cerrar el circuito y permitir el flujo de electrones, se producirá tanto en el cátodo como en el ánodo las reacciones de reducción y oxidación respectivamente. Los electrones involucrados en estos procesos viajan por el circuito externo, mientras que los iones migran y difunden de un electrodo a otro por el electrolito. La descarga ocurre hasta llegar a un estado de equilibrio, de menor energía, en el cual no hay flujo de electrones ni iones. Si los procesos redox son reversibles, el sistema puede cargarse nuevamente invirtiendo el sentido de la corriente y consumiendo energía.

Para que una batería funcione correctamente es importante que los procesos se den a potenciales estables, no varíen mucho, y la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo sea lo más grande posible; ya que esto significaría que la celda provee más energía y de manera constante. La cantidad de reactantes en una batería es finita, una vez que se oxidan y/o reducen, la fuente de electrones se agota, y es necesario recargarla. Puede

sucedier que en la batería los procesos ocurran de manera espontánea y la energía liberada no se pueda utilizar, a este fenómeno se lo llama autodescarga; se espera que este proceso no suceda, y si lo hace, que sea insignificante.

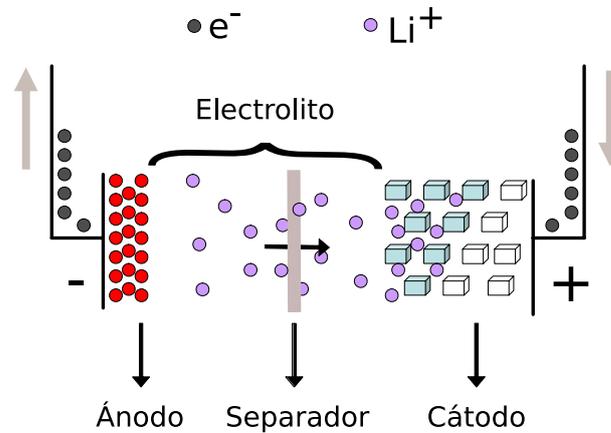


Figura 1.1: Esquema simplificado de una batería. En el ánodo se produce la oxidación liberando iones al electrolito y electrones al circuito externo. Los iones viajan por el electrolito hacia el cátodo donde se utilizan para reducir, junto a los electrones, al material activo presente allí.

1.1.2. Baterías de Litio-Azufre

Para entender el atractivo de las baterías de litio-azufre, es necesario definir en primer lugar la capacidad específica. La capacidad específica de una sustancia involucrada en una reacción electroquímica es la cantidad de carga eléctrica que puede tomar por unidad de masa y se define de la siguiente manera

$$C_t = \frac{n \cdot F}{M} \quad (1.1)$$

donde n es la cantidad de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday y M la masa molar de la sustancia.

En la actualidad, las baterías comerciales más utilizadas son las llamadas de ion-litio que utilizan óxido de cobalto litio y grafito como materiales catódico y anódico respectivamente. Éstas tienen una capacidad teórica de 274 mAh g^{-1} , aunque las comerciales presentan una capacidad típica de 145 mAh g^{-1} , además poseen una energía específica que varía entre 150 Wh kg^{-1} y 200 Wh kg^{-1} [9].

Las baterías de litio-azufre utilizan litio metálico como material activo para el ánodo y azufre para el cátodo. Son de interés en la actualidad debido a su alta capacidad específica teórica de 1672 mAh g^{-1} y alta densidad de energía de 2600 Wh kg^{-1} . Tanto para la capacidad específica como la densidad de energía se supone la reacción completa de azufre con litio para formar Li_2S [10] (así en la Ecuación 1.1 n toma el valor de 2 y M $32,06 \text{ g mol}^{-1}$). Estas son las cualidades que las hacen una potencial alternativa para una nueva generación de baterías, ya que tienen una capacidad específica 6 veces mayor y una

Tabla 1.1: Potenciales de reacciones electroquímicas Li-S [11]

	Reacción	Potencial
i	$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{S}_8 \Leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}_8$	2,39 V
ii	$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + 3\text{Li}_2\text{S}_8 \Leftrightarrow 4\text{Li}_2\text{S}_6$	2,37 V
iii	$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + 2\text{Li}_2\text{S}_6 \Leftrightarrow 3\text{Li}_2\text{S}_4$	2,24 V
iv	$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{Li}_2\text{S}_4 \Leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_2$	2,2 V
v	$2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{Li}_2\text{S}_2 \Leftrightarrow 2\text{Li}_2\text{S}$	2,15 V

densidad de energía 13 veces más alta que las comerciales actuales. El azufre, además, tiene las ventajas de ser económico, amigable con el medio ambiente y abundante en la naturaleza; cualidades necesarias para la producción en gran escala y ser competitivas en el mercado.

En los cátodos de las baterías Li-S ocurren una serie de complejas reacciones electroquímicas en cadena que se muestran en la Tabla 1.1. En las reacciones i a iii, las moléculas de S_8 son reducidas a polisulfuros de cadena larga, Li_2S_x (con $4 \leq x \leq 8$), que pueden disolverse en varios electrolitos. Luego, los polisulfuros de cadena larga son reducidos a productos insolubles y sólidos, reacciones iv y v.

Tanto los polisulfuros solubles como los productos sólidos traen aparejadas una serie de problemas que hace que las baterías de Li-S sean, hoy en día, inviables para comercializar. Uno de ellos, es el hecho que el Li_2S y el Li_2S_2 sean aislantes lo cual podría pasivar la superficie activa de las reacciones del cátodo, es decir, bloquear los procesos electroquímicos resultando en una reducción de la capacidad del electrodo. Esto ocurre porque los polisulfuros sólidos van formando capas que desconectan parte de la masa a medida que avanza la carga y la descarga de la batería. En consecuencia, el azufre se vuelve progresivamente inactivo electroquímicamente [12].

Otro de los problemas de las celdas Li-S es el efecto “*shuttle*” que consiste en el transporte de polisulfuros solubles al ánodo. Allí reaccionan con la superficie metálica del litio pasivándolo, lo que podría ocasionar, en última instancia, la ruptura total de la celda. También, significa una pérdida irreversible y sistemática de la capacidad debido a la merma de material activo (azufre) en el cátodo.

Por último, al ser litiado, el azufre sufre una expansión volumétrica del 80% que ocasiona daños estructurales y estrés mecánico a la celda [13]. Este fenómeno trae aparejado otros problemas que se desarrollan más adelante.

Por otro lado, en el ánodo de las baterías Li-S, el litio metálico también origina inconvenientes que hacen inviables la producción de estas baterías. Luego de varios ciclos electroquímicos de carga y descarga, en electrolitos no acuosos, se forman pequeñas ramificaciones “puntudas”, llamadas dendritas, en la superficie del electrodo de litio metálico. Las dendritas, pueden ocasionar un corto circuito que puede derivar en descargas espontáneas, causando un calentamiento rápido e incluso fuego y, en última instancia,

explosiones haciéndolas completamente inseguras para su comercialización [14].

1.1.3. Cátodos a base de azufre

Debido a la demanda cada vez mayor de energía y a la potencialidad de las baterías de azufre como vector energético, se ha estudiado intensamente, sobre todo en los últimos años, a este sistema. El objetivo de dichos estudios ha sido resolver las problemáticas asociadas al azufre mencionadas anteriormente. Las investigaciones realizadas se centran principalmente en el agregado de materiales a los cátodos de azufre para mejorar su rendimiento [15], pero que no intervienen en los procesos electroquímicos. Recientemente, se ha propuesto la utilización de separadores modificados, que consiste en añadir al separador una capa de algún material que funcione como un filtro molecular [16, 17, 18].

Debido a la poca conductividad del sulfuro de litio, es necesario incorporar en el cátodo un material conductor para facilitar los procesos de transferencia de carga y para proveer un sustrato para las reacciones de óxido-reducción [19]. Altos contenidos de estos materiales pueden mejorar la conductividad, pero a costa de reducir la densidad de energía. Con el objetivo de evitar esta reducción son de interés materiales de gran área superficial y volumen de poro. [20]

En particular, se ha planteado utilizar materiales carbonosos de gran área superficial, conductores y porosos, incluyendo carbones mesoporosos, carbón activado y nanotubos de carbono como sustratos para alojar al azufre en los sistemas Li-S. Esta propuesta sirve a los fines de encapsular el azufre en carbón, y así mejorar su utilidad como material activo al evitar la difusión de los polisulfuros de cadena larga al electrolito. De esta manera, se reduce el efecto *shuttle* que limita la capacidad de los cátodos de azufre [12] y, al mismo tiempo, genera una matriz conductora en todo el cátodo.

El aumento del volumen del azufre en el proceso de litiación es un problema crítico debido a que la expansión del mismo causa que el revestimiento protector, en general materiales carbonosos, se quiebre y fracture. La ruptura del sustrato causa una ineficiencia en la retención de polisulfuros durante los ciclos de carga y descarga [13] y provoca la pérdida de contacto eléctrico. Esto significa que las propuestas enfocadas en la utilización de sustratos no garantizan una buena vida de las baterías de azufre.

En los últimos años, se ha propuesto un cambio en la configuración de las celdas Li-S. Este nuevo enfoque involucra la inserción de una fina capa de algún material, como pueden ser carbones o arcillas, entre el separador y el cátodo de azufre [16, 18]. Esta capa se introduce recubriendo al separador con el material deseado obteniendo lo que denomina “separador modificado”. El propósito de este nuevo abordaje sirve a los fines tanto de atrapar a los polisulfuros que se disuelven en el electrolito, como así también, de reducir la resistencia interna de la celda. Se han reportado separadores de carbono y carbones mesoporosos que han mejorado la capacidad durante la ciclabilidad y al mismo

tiempo aumentado la densidad de energía específica[17]. En la Figura 1.2 se ilustra la nueva configuración de la batería.

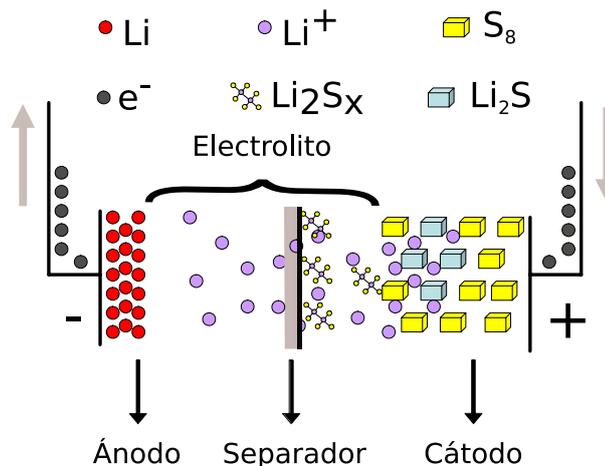


Figura 1.2: Esquema de una celda Li-S con separador modificado. El material en el separador actúa como una barrera para los polisulfuros atenuando el efecto *shuttle*.

1.2. Caracterización de materiales

El estudio de las propiedades físico-químicas de los materiales toma relevancia a la hora de establecer su naturaleza y determinar sus posibles aplicaciones. Existen diferentes formas de caracterización que involucran una gran variedad de técnicas analíticas, haciendo a ésta una de las áreas más interdisciplinarias actualmente.

1.2.1. Electroquímica

Las reacciones redox son aquellas en las que hay una transferencia de electrones entre un conjunto de elementos químicos. Estos procesos pueden ser espontáneos y liberar energía en forma de electricidad, o bien, se puede utilizar energía externa para inducir una reacción no espontánea. La electroquímica tiene como propósito estudiar las reacciones de óxido-reducción, particularmente aquellas que se dan en la interfase de un electrodo y un electrolito.

1.2.1.1. Ciclabilidad

El estudio de la ciclabilidad contempla realizar sucesivas cargas y descargas de una celda electroquímica a corriente constante en una ventana de potencial determinada. Midiendo el tiempo en que se descarga la celda se puede calcular, en primer lugar, la carga involucrada en las reacciones redox, y también la capacidad específica, que toma la forma:

$$C_e = \frac{i \cdot t}{m} \quad (1.2)$$

donde i es la corriente que circula, t el tiempo de descarga y m la masa del material activo en el electrodo. En los gráficos de potencial en función de la capacidad se esperan observar regiones en donde el voltaje no varía, implicando un aumento sostenido de la capacidad, estas regiones son denominadas *plateaus*. La formación de un *plateau* significa que la batería está tomando carga a un potencial constante, indicando el potencial al que ocurre la reacción electroquímica.

En segundo lugar, al medir la capacidad al finalizar cada ciclo, es posible evaluar, por un lado, la eficiencia coulombica (EC) que es el cociente entre la capacidad de descarga y carga:

$$EC = \frac{C_{descarga}}{C_{carga}} \cdot 100 \quad (1.3)$$

Por otro lado, determinar si la capacidad se mantiene constante en cada ciclo o si hay una reducción de la misma. Se dice que la celda tiene un buen desempeño, si a lo largo de muchos ciclos de carga y descarga, se mantiene la capacidad en valores cercanos a la inicial y si, durante todos sus ciclos, la eficiencia coulombica ronda al 100% .

En este trabajo, el estudio de la ciclabilidad toma especial importancia ya que se desea estudiar una batería recargable con buena capacidad y alta densidad de energía sostenida en muchos ciclos de carga y descarga.

1.2.1.2. *Rate Capability*

La velocidad a la cual se extrae energía de una celda está determinada por la corriente, se define a C como la corriente para descargar la capacidad nominal en 1 hora. Las velocidades de carga y descarga toman relevancia ya que delimitan los eventuales usos de una batería, además tienen una relación directa con la potencia entregada por la misma.

Al aumentar la corriente algunos procesos electroquímicos quedan impedidos cinéticamente debido a que no tienen tiempo suficiente para reaccionar resultando, en general, en una reducción de la capacidad. Es de interés cuantificar estas pérdidas en la capacidad para distintos valores de corriente, como así también observar si hay efecto memoria, lo cual significa que la pérdida en la capacidad es irreversible y no vuelve a sus valores iniciales al aumentar la corriente nuevamente.

La técnica de *rate capability* es significativa ya que sirve para determinar cuál es la corriente máxima que la batería tolera, es decir, la máxima potencia a la que funciona; además de evidenciar como los cambios en la velocidad afecta a la capacidad del misma.

1.2.1.3. Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica se basa en aplicar un barrido de potencial entre una ventana $[V_0, V_F]$ tanto en sentido directo como en el inverso; realizando lo que se denomina un barrido triangular de potencial. En la Figura 1.3 se muestra el perfil del pulso enviado,

la pendiente de la recta del potencial se denomina velocidad de barrido. La respuesta de dicha señal será una variación en la corriente, que formará picos correspondientes a una corriente máxima (anódica o catódica) en los potenciales en los que ocurren las reacciones redox.

Con el análisis voltamperométrico se puede estudiar distintas propiedades de las reacciones. En este trabajo, se utilizó particularmente para determinar de manera precisa todos los procesos electroquímicos que ocurren en la celda y a qué potenciales suceden. Esta descripción es de utilidad, no solo para dilucidar las reacciones redox que toman lugar, sino también para realizar la técnica de métodos periódicos que se detallará a continuación.

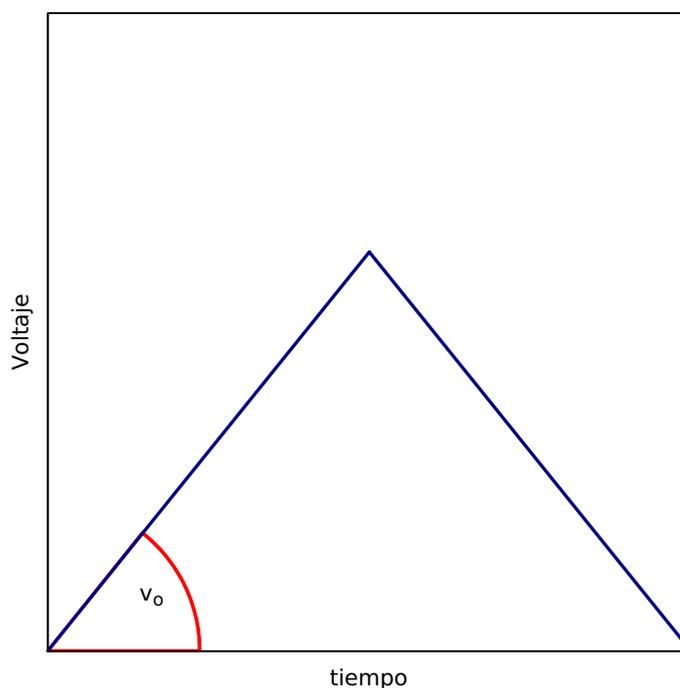


Figura 1.3: Pulso de potencial representativo utilizado en voltametría cíclica.

1.2.1.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

La espectroscopía de impedancia electroquímica consiste en la aplicación de un potencial periódico y la obtención de la respuesta en corriente (a cada frecuencia utilizada) en un estado de equilibrio. Las aplicaciones de esta técnica son variadas, en primer lugar, sirve para caracterizar las propiedades eléctricas de la celda, tanto en las interfases de los electrodos como en el electrolito. En segundo lugar, para estudiar la dinámica de cargas para cualquier tipo de material, incluso materiales iónicos, sólidos, líquidos.

El método consiste en aplicar una señal senoidal, con una pequeña amplitud V_m y de frecuencia angular ω :

$$V(t) = V_m \text{sen}(\omega t) \quad (1.4)$$

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

$$I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (1.5)$$

La relación entre las Ecuaciones 1.4 y 1.5 se define como la impedancia de transferencia electroquímica ($Z(\omega)$), esta cantidad se puede expresar como un número complejo, cuyo módulo es la resistencia equivalente y su ángulo polar es el desfase entre el voltaje y la corriente. Es decir, la impedancia contiene toda la información de la respuesta a la perturbación.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{-iV_m e^{i\omega t}}{-iI_m e^{i\omega t + \varphi}} = |Z|e^{i\varphi} = Z_{re} + iZ_{im} \quad (1.6)$$

Una de las formas de presentar los resultados de una medición EIE es mediante el diagrama de Nyquist en el cual se grafica Z_{im} en función de Z_{re} . Esta representación tiene la ventaja de indicar directamente las resistencias del sistema estudiado. De acuerdo a la Ecuación 1.6, si Z_{im} es cero la impedancia es puramente resistiva, es decir los cortes con el eje de las abscisas en un diagrama de Nyquist son las resistencias del sistema.

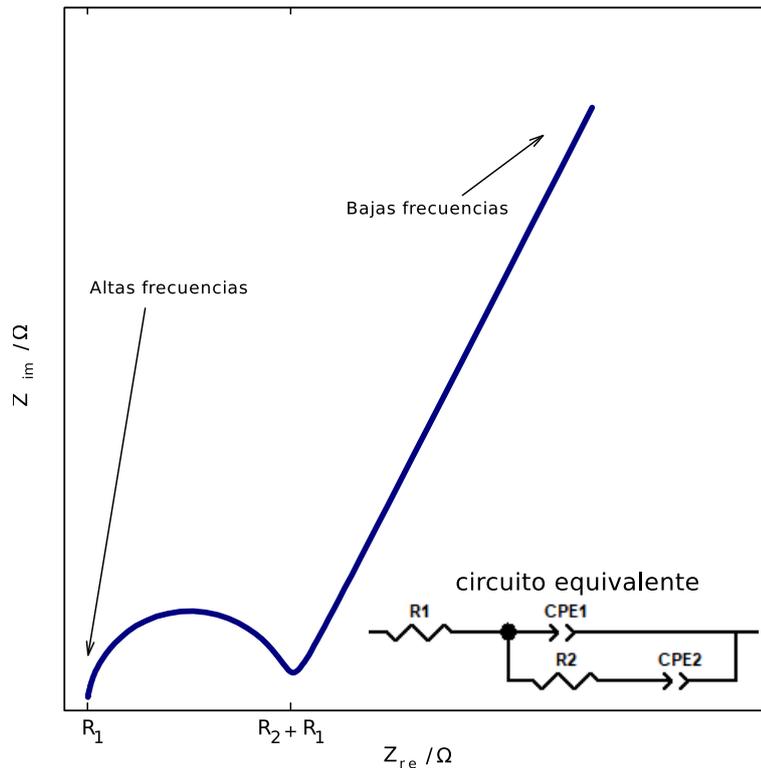


Figura 1.4: Diagrama de Nyquist representativo de la respuesta de una celda electroquímica con su correspondiente circuito equivalente.

Si el sistema de estudio es una celda electroquímica, la EIE permite establecer la resistencia en reposo (R_s) entre el cátodo y el ánodo de la misma. También, es posible determinar otras resistencias que se manifiestan cuando el sistema es perturbado, éstas

son en las cuales la celda opera al cargar y descargar.

En la Figura 1.4 se ilustra en un diagrama de Nyquist un ejemplo típico de una EIE. Cabe mencionar los resultados de esta técnica se modelan con elementos de circuitos eléctricos, denominado circuito equivalente, en donde cada elemento es seleccionado de acuerdo al rol que cumple en el sistema electroquímico. En la Figura 1.4 también se puede ver el circuito equivalente que se modelaría en este ejemplo, cabe destacar lo simple en determinar las dos resistencias que forman parte del circuito.

1.2.2. Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra; las interacciones entre los electrones y la materia generan distintas señales que aportan información sobre la naturaleza de la misma. De esta manera, es posible estudiar y caracterizar la morfología superficial de los materiales.

Al utilizar electrones, en vez de fotones, es posible alcanzar altas resoluciones y generar imágenes en la nano escala. Esto se debe a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones y la resolución máxima alcanzable en un microscopio óptico es directamente proporcional a la longitud de onda de los fotones.

1.2.2.1. SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido o SEM, produce imágenes de una muestra al barrer su superficie con un haz enfocado de electrones. Los electrones interactúan con los átomos del material de varias formas las cuales producen distintas señales. Por un lado, se encuentran las interacciones inelásticas que se dan en regiones muy cercanas a la superficie del material y producen la emisión de electrones secundarios. La detección de los últimos, permite generar imágenes con alta resolución de la superficie de la muestra, de hasta diez nanómetro de tamaño. Con estas imágenes se puede estudiar la topografía de la superficie y la estructura cristalina del material [21].

Por otro lado, el haz de electrones puede remover electrones de las capas internas de los átomos de la muestra; ese nivel se ocupa con un electrón de las capas externas, es decir con mayor energía, resultando en una emisión de energía en forma de rayos X. Los rayos X característicos, al ser adquiridos por un detector, son utilizados para identificar la composición y la abundancia de los elementos presentes en la muestra.

1.2.2.2. TEM

El microscopio electrónico de transmisión o TEM, se diferencia del de barrido porque la imagen se forma por medio de los electrones que son transmitidos. Se debe tener en cuenta que para que las imágenes tengan un buen contraste las muestras deben ser ultra

finas o encontrarse en suspensión. Esta técnica tiene mejor resolución y se puede capturar tanto detalle como una sola capa de electrones.

El TEM puede operar en un gran rango de magnificaciones. A bajas magnificaciones, los contrastes de las imágenes se deben a la absorción diferencial de electrones por el material debido a diferencias en la composición o el grosor. A mayores magnificaciones, las interacciones de ondas modulan la intensidad de la imagen, permitiendo observar la orientación del cristal, la estructura electrónica y el desplazamiento de fase del electrón inducido por la muestra.

1.2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica utilizada para observar modos de baja frecuencia de un sistema, como pueden ser los modos vibracionales y rotacionales. Es empleada frecuentemente para proveer una huella estructural por la cual las moléculas pueden ser identificadas. El efecto Raman se basa en la interacción entre la nube de electrones de la muestra y el campo electromagnético externo de luz monocromática, la cual crea un momento dipolar inducido de acuerdo a la polarizabilidad de la muestra; lo que la diferencia de otros métodos como infrarrojo y la emisión por excitación electrónica.

Esta técnica consiste en irradiar al sistema de estudio con un haz de luz monocromática en el espectro visible. La luz incidente interactúa con las vibraciones moleculares, fonones u otros estados energéticos del sistema, lo que resulta en un corrimiento en la energía de la luz, es decir, realiza una dispersión inelástica. La molécula es excitada y por un corto período de tiempo se encuentra en un estado de energía virtual hasta que emite un fotón. La energía del fotón emitido puede ser mayor o menor que la del incidente, y su diferencia coincide con la energía absorbida o entregada por las moléculas de la muestra. El cambio de energía se debe a que la muestra se encuentra en un estado rotacional o vibracional diferente.

El corrimiento Raman ($\Delta\omega$) es la diferencia entre las inversas de las longitudes de onda de la luz incidente (λ_0) y dispersada (λ_1), como se muestra en la Ecuación 3.6. Esta cantidad es directamente proporcional a la diferencia de energía inicial y final de la muestra. [22]

$$\Delta\omega = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_0} \quad (1.7)$$

1.2.4. Difracción de Rayos X

Los rayos X son ondas de radiación electromagnética que al interactuar con los cristales, que son arreglos regulares de átomos, producen un patrón de interferencia. Los átomos pueden dispersar las ondas de Rayos X, aunque es la interacción con los electrones la principal causa de la dispersión. Al hacer incidir un haz a un electrón se producen

ondas esféricas secundarias que son emitidas en todas las direcciones, este fenómeno se denomina dispersión elástica y el electrón es la fuente o el dispersor. La dirección del haz incidente queda determinada por el ángulo que forma el mismo con la superficie de la muestra. La dirección toma un rol importante ya que, de acuerdo a la ley de Bragg (Ecuación 1.8), las ondas producidas por los dispersores interfieren entre ellas de manera constructiva en solo algunas direcciones de incidencia. La ley de Bragg se expresa en la siguiente ecuación:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.8)$$

donde d es la separación entre los planos de difracción, θ es el ángulo incidente, λ es la longitud de onda del haz y n es un número natural.[23]

Los rayos X son utilizados para producir patrones de difracción porque su longitud de onda es del mismo orden de magnitud que la separación d entre los planos cristalográficos. Si bien toda onda electromagnética puede causar difracción, para producir una intensidad significativa, la longitud de onda y la distancia interplanar deben ser del mismo tamaño. De esta manera, la técnica de difracción de rayos X se utiliza para determinar la estructura atómica y molecular de un cristal.

Al medir los ángulos y la intensidades de los picos producidos en el patrón de interferencia debido a las difracciones, se puede reproducir una imagen tridimensional de la densidad de electrones en el cristal. De esta última, se puede determinar la posición de los átomos como así también los enlaces químicos, propiedades electrónicas y elásticas.

1.2.5. Isotermas de adsorción

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

La adsorción física de gases en un sólido es una técnica utilizada para el estudio de la textura porosa de los materiales. En particular se puede obtener información sobre el área superficial, volumen y distribución y tamaño de los poros. La adsorción física depende de la temperatura, presión e interacciones superficiales[24].

Para el estudio de materiales microporosos (poros de radio $< 0,7$ nm) el gas empleado para la caracterización es el CO_2 debido a que otros gases presentan problemas difusionales en poros estrechos. Se lleva a cabo en régimen isotérmico a temperaturas 273 K o 298 K. Las isotermas presentan múltiples formas de acuerdo al tipo de porosidad presente en el material [24].

El modelo BET (Bruanauer, Emmet y Teller) se basa en que las fuerzas de atracción

responsables del proceso de adsorción son solo de Van Der Waals y permite interpretar las isothermas de adsorción. La ecuación BET se utiliza en la caracterización de materiales porosos y toma la forma de[25]:

$$\frac{P}{V \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (1.9)$$

en donde P es la presión del gas, P^0 es la presión de vapor de saturación que se adsorbe, C es una constante, V es la cantidad adsorbida en unidades de volumen y V_m es la capacidad de monocapa a condiciones normales. Los criterios de validación de esta ecuación están dados por Rouquerol et. al [26] y son (1) el parámetro C debe ser siempre positivo y (2) el rango de presión debe ser aquel en que el término $(P^0 - P)$ es creciente con P/P^0 .

El área superficial específica del material de acuerdo al análisis BET es:

$$S = \frac{V_m \cdot N_a \cdot A_m}{V_{mol}} \quad (1.10)$$

en donde N_a es el número de Avogadro, A_m es el área que ocupa una molécula del adsorbato y V_m su volumen molar. Para el CO_2 los valores de estos últimos son $0,187 \text{ nm}^2$ y $0,0224 \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$.

1.2.6. Espectroscopía RMN

La espectroscopía RMN es una técnica que explota las propiedades magnéticas de ciertos núcleos atómicos y permite determinar propiedades físicas y químicas de los átomos o de las moléculas en los que están contenidos. Puede proveer información detallada de la estructura y ambiente químico de las moléculas. Los espectros RMN son únicos, poco ruidosos y tratables analíticamente; por estos motivos es que esta técnica es utilizada para confirmar la presencia de sustancias en una muestra.

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

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (1.11)$$

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

Si el sistema se encuentra en equilibrio con el campo aplicado externo, es decir alcanza el equilibrio térmico, y asumiendo la dirección del campo en \hat{z} , se tiene que los niveles de energía del sistema son [27]:

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad m = I, I - 1, \dots, -I \quad (1.12)$$

donde γ es la constante giromagnética del núcleo, m son los autovalores del operador I_z y \hbar es la constante de Planck reducida.

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

$$\omega_0 = -\gamma B_0 \quad (1.13)$$

donde ω_0 es la frecuencia de Larmor.

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

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

$$\delta = \frac{\omega_0 - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad (1.14)$$

donde ω_0 es la frecuencia medida de un núcleo en particular y ω_{ref} es la frecuencia del mismo isótopo en una muestra de referencia en el mismo campo. El corrimiento químico (δ) es adimensional pero se especifica sus unidades en ppm (parte por millón) [28].

Capítulo 2

Materiales y Métodos

De acuerdo a los objetivos de este trabajo, se desea desarrollar una batería de litio-azufre y estudiar cómo cambia el comportamiento de la misma al modificar el separador con nano fibras de carbono. En este capítulo se describen las propiedades de los materiales utilizados tanto en la batería de Li-S, como así también en la síntesis de las nano fibras. Además, se presenta detalladamente el mecanismo utilizado para armar la celda electroquímica y se plantean los distintos sistemas a estudiar.

2.1. Materiales

El litio es el elemento químico con número atómico 3 formando parte del grupo de elementos alcalinos, en su estado puro compone al litio metálico. El último, se caracteriza por su alta reactividad con agua y aire, con lo que es necesario manipularlo en una atmósfera controlada; además es el metal y elemento sólido más liviano, con una densidad de $0,534 \text{ g cm}^{-3}$. Al tener un solo electrón en su capa de valencia, forma fácilmente el catión Li^+ , que es el catión con mayor densidad volumétrica de carga después del protón.

El litio metálico posee la densidad de energía volumétrica y gravimétrica más alta de todos los electrodos negativos al ser utilizado como material para electrodos en baterías recargables de litio. Sin embargo, al ser utilizado como ánodo se pueden formar dendritas en el electrodo que hace que sean inseguras.

El ${}^7\text{Li}$ es el isótopo estable del litio más común en la naturaleza (92%). Su núcleo se compone de tres protones y cuatro neutrones, y posee espín $3/2$, este último hecho da lugar a la Resonancia Magnética Nuclear. En este trabajo, se estudia el entorno químico del litio haciendo uso de esta propiedad, particularmente distinguiendo entre sulfuro de litio y los distintos polisulfuros de litio.

Otro elemento que toma relevancia es el Carbono, su configuración electrónica consiste en seis electrones, dos de los cuales están en el estado $1s$ y los otros cuatro ocupan los estados $2s$ y $2p$, se denominan electrones internos y de valencia respectivamente. El orbital $1s$ es ocupado por dos electrones que están enlazados fuertemente al núcleo y no participan

en los enlaces moleculares. La segunda capa es más flexible, debido a que la diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p$ es menor a la energía de los enlaces químicos. Consecuentemente, el carbono reordena la configuración de los electrones de valencia; este proceso de reordenamiento se denomina hibridación, donde solo son afectados los electrones $2s$ y $2p$. En efecto, solo un electrón $2s$ va a ser promovido en un lugar vacío de orbital $2p$, formando así un estado excitado[22].

La hibridación da lugar a orbitales híbridos que toman la forma de sp^n con $n = 1, 2, 3$ y permite que los átomos de carbono formen hasta cuatro enlaces entre ellos. Un esquema de hibridación posible es la combinación de un orbital $2s$ y tres del $2p$ dando lugar a cuatro orbitales híbridos sp^3 (cada uno con un electrón). En función de minimizar energía, se crea una estructura tetraédrica rectangular donde se forman cuatro enlaces σ con cuatro carbonos vecinos[29].

Otra hibridación posible consiste en mezclar tres orbitales atómicos de los cuatro (uno del $2s$ y dos del $2p$), formando al orbital híbrido sp^2 . Los tres orbitales híbridos sp^2 van a realizar un arreglo lo más alejado posible uno de los otros ya que se repelen entre ellos, esto lleva a que formen un geometría trigonal plana con tres enlaces σ y tres primeros vecinos. El grafito esta hecho de capas que consisten en átomos de carbono de hibridación sp^2 [29].

La última hibridación posible corresponde a la mezcla de dos orbitales atómicos (uno del $2s$ y otro del $2p$), la geometría que resulta entre los orbitales híbridos sp es lineal[29].

Tanto las propiedades del átomo de carbono como la hibridación de los enlaces entre ellos hace que sea posible la formación de varios alótropos, generando estructuras carbonosas con diversas propiedades. Algunos ejemplos son el diamante, el grafito, el futboleno; incluso estructuras de mayor escala como los nanotubos. El carbono también puede adoptar la forma de carbono amorfo que carece de estructura cristalina a gran escala, aunque sí puede tener algún orden a corto alcance. [22]

El carbón activado es un tipo de carbón amorfo procesado para tener pequeños poros de bajo volumen que aumente la área superficial disponible para adsorción y reacciones químicas. Puede llegar a presentar áreas superficiales específicas desde los $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a los $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Al ser un material conductor es una buena opción para su utilización como sustrato para el azufre en baterías Li-S.

Por otro lado se encuentra la sepiolita que es una arcilla perteneciente al grupo de los filosilicatos cuya fórmula química es $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Contiene una capa continua tetraédrica bidimensional de silicato y difiere de otras arcillas por su falta de estructura octaédrica. En cambio, su estructura es tal que canales rectangulares se forman entre dos filosilicatos opuestos que resulta en una morfología fibrosa con canales paralelos a la longitud de la fibra [30]. En la Figura 2.1 se muestra una imagen de su estructura cristalina.

El poro presente en la estructura de la sepiolita tiene una sección transversal de

0,4 x 1 nm, proveyendo una área superficial específica de hasta $320 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [31]. Sus propiedades estructurales junto a su gran capacidad de sorción [30] permiten que sea utilizada como *template* (molde) inorgánico para la formación pirolítica de carbón. En este trabajo, se sintetizaron nano fibras de carbono (NFC) a partir de la sepiolita, que fueron utilizadas para la modificación de separadores para baterías Li-S.

Para el armado de las celdas electroquímicas se utilizan varios materiales además de los que son activos electroquímicamente. El PVDF, cuya fórmula química es $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, es un fluorpolímero que se utiliza usualmente como ligante (sustancia que mantiene a los materiales unidos) en la producción de compósitos para electrodos de baterías de ion litio. Este tiene las ventajas de ser químicamente inerte en los rangos de potencial usuales y no reacciona con el litio ni con los electrolitos. Por otro lado, el NMP ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$) es un solvente utilizado para disolver gran variedad de polímeros, particularmente el PVDF.

Los electrolitos son sustancias que contienen iones que pueden moverse libremente, haciendo que se comporten como un conductor. En este trabajo se utilizan tres electrolitos diferentes cuyo ion libre es el catión litio (Li^+). (a) DOL-DME se compone de una solución (1:1; v:v) de dimetoxietano y dioxolane (b) TEGDME (Tetraethylene glycol dimethyl ether) (c) TEGDME-DOL solución (1:1; v:v) de dioxolane y Tetraethylene glycol dimethyl ether. En los tres se encuentran disueltas las sales LIFTSI (*Bis-trifluoromethane sulfonimide lithium salt*) a 0,5M y LiNO_3 a 0,25M que proveen los cationes litios.

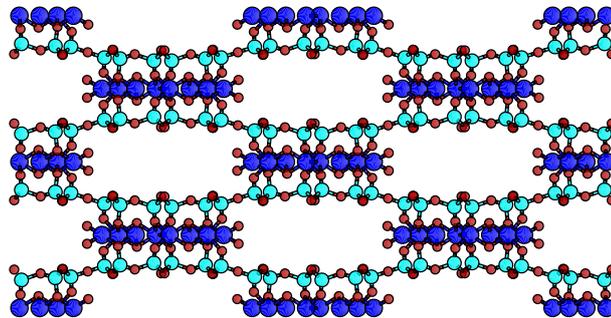


Figura 2.1: Estructura cristalina de la sepiolita, sección transversal de un conjunto de bloques estructurales que forman la fibra de sepiolita ideal.

2.2. Armado de la celda Li-S

2.2.1. Elaboración de cátodos a base de azufre

De acuerdo a los objetivos planteados, se desea elaborar una celda Li-S para explotar la alta capacidad teórica del azufre; sin embargo los sistemas Li-S cuentan con varios problemas que impiden la comercialización de estas baterías, como se explica en la Sección 1.1.2. Para superar los problemas que supone la poca conductividad del azufre y el aumento del volumen al ser litiado se ha propuesto la utilización de sustratos en el cátodo

de azufre [15]. El carbón activado es un material conductor que cuenta con una gran área superficial específica, por lo que es escogido como sustrato en este trabajo.

En primer lugar, se realiza una muestra al 50 % y 75 % de azufre con carbón activado (S 75 %/C y S 50 %/C) que es mezclada por mortero manual. Las masas fueron pesadas con una balanza ASWARD 220.R2 que tiene una apreciación de 0,1 mg. Posteriormente se lleva a las muestras a 150°C , que es la temperatura a la cual funde al azufre, de esta manera se optimiza la impregnación del mismo en los poros del carbón activado. El procedimiento utilizado es similar al encontrado en [10] y [32].

La descripción del armado de la celda y de la fabricación del cátodo puede encontrarse en G. Sandí et al [33]. Una vez obtenidas las muestras de S/C fundido y sin fundir, se procede a realizar la pintura para elaborar los cátodos a base de azufre. Se le agrega 10 % de carbono Super P, para asegurar buena conductividad en el cátodo, y 10 % de PVDF que funciona como ligante, es decir mantiene unido a los materiales del cátodo. En último lugar, se le añade una solución de NMP, la proporción utilizada es 720 ml por cada 120 mg de muestra. A este compuesto líquido se lo mezcla en un mortero de bolas durante 10 minutos a 600 rpm.

La muestra se coloca sobre papel aluminio, que cumple la función de ser el colector de electrones en el electrodo y proveer de una estructura firme para el material activo. El compuesto líquido es distribuido en el aluminio con una cuchilla de altura regulable micrométricamente (*Doctor Blade*), con la cual se puede fijar el espesor del electrodo en 0,90 mm. Finalmente, se lleva la pintura a 80°C con el objetivo de evaporar el solvente NMP y así concluye la pintura sobre el aluminio.

Los electrodos son cortados de la pintura con un sacabocados de 12 mm de diámetro, así se consiguen cátodos con dos proporciones distintas de azufre una de 64,7 % y otra de 40,0 %, ambos con un área superficial de 113 mm². Determinar la cantidad de azufre en los cátodos utilizados con una alta precisión es importante ya que esta cantidad es utilizada para medir la capacidad específica de las celdas de acuerdo a la Ecuación 1.2. Como la cantidad de azufre en los cátodos es del orden del miligramo es necesario pesar los cátodos en una balanza Mettler Toledo XP205 Delta Range que tiene una apreciación de 0,01 mg.

2.2.2. Preparación de los separadores modificados

Los separadores tienen la finalidad de evitar el flujo de electrones por el electrolito pero permitir el paso de iones, el separador que se utiliza es el Celgard 2325 (PP/PE/PP) que consiste en una membrana de 25 μm de espesor, con microporos al 39 %. Como se explica en la Sección 1.1.3 se ha propuesto modificar al separador, es decir, agregar una capa fina de algún material al Celgard, para evitar la migración de polisulfuros al ánodo en los sistemas Li-S [16, 17, 18].

El proceso utilizado para la modificación del separador es similar al llevado a cabo para hacer la pintura del cátodo. Primero, se le agrega un 10 % de PVDF al material escogido y 300 ml de NMP cada 120 mg de material. Cabe mencionar que para distintos materiales la última proporción varía de acuerdo al área superficial que posea el material, ya que mientras mayor es el área, más solvente absorbe. Luego, se lleva durante 10 minutos a 600 rpm en un molino de bolas, luego se pinta por medio de Doctor Blade sobre el celgard y, finalmente, es llevado a 80°C durante 1 hora para evaporar el solvente NMP. Los separadores son cortados del celgard con un sacabocado de 16 mm de diámetro.

Los materiales utilizados para modificar los separadores fueron carbón activado funcionalizado con hidróxido de amonio, sepiolita, sepiolita impregnada con carbono y nano fibras de carbono. En la Tabla 2.1 se encuentran las características de los separadores.

Tabla 2.1: Propiedades de los separadores.

Separador	Espesor [μm]	Peso [mg]
Celgard 2325	32 ± 2	$2,9 \pm 0,2$
Celgard - Carbón activado	82 ± 2	$6,8 \pm 0,2$
Celgard - Sepiolita	126 ± 1	$13,6 \pm 0,2$
Celgard - Sepiolita/C	143 ± 2	$11,1 \pm 0,2$
Celgard - Nano fibras de carbono	106 ± 2	$8,9 \pm 0,2$

2.2.3. Ensamblado de la celda Li-S

Una vez confeccionados los cátodos de azufre y los separadores se procede a realizar la celda, para ello se utiliza una caja con guantes MBRAUN LABstar, número de serie 13-010, con atmósfera controlada con Argón. El motivo por el cual se debe armar la celda en estas condiciones se origina en la alta reactividad que posee el litio metálico con el agua y el oxígeno. Las celdas utilizadas son las LIR2032, también llamadas celdas botón, que poseen un diámetro de 20,0 mm y un ancho de 3,2 mm.

Cabe mencionar que se desea estudiar los procesos que ocurren en el cátodo y particularmente la capacidad específica del azufre en los sistemas Li-S, por lo que la cantidad de material activo en el ánodo (litio) no debe ser un factor limitante en los procesos que ocurren en la celda. Es por este motivo que el electrodo consiste en un disco de 12 mm de diámetro y 10 mg de litio metálico con pureza al 99,9 %, un orden de magnitud más que la cantidad de material activo presente en el cátodo, es decir, el ánodo funciona como una fuente infinita de litio.

El procedimiento es el siguiente: se coloca el cátodo (electrodo de azufre) y se le aplica 20 μl del electrolito seleccionado, luego el separador (con la superficie modificada sobre el cátodo) y se le agrega 20 μl más de electrolito. En último lugar, se dispone del ánodo (litio

metálico). La celda se cierra herméticamente con una prensa. La cantidad de electrolito tuvo que ser optimizada y se observó que a mayores cantidades hay una disminución en la capacidad de las celdas; el hecho de aplicarlo en dos veces se debe a que se desea que tanto el cátodo como el ánodo estén bien embebidos.

El procedimiento anterior es el utilizado en la mayoría de las celdas, pero también se realizaron otras configuraciones. Una de ellas consiste en colocar el separador modificado con la superficie modificada sobre el ánodo; y otra en agregar un segundo separador Celgard entre el cátodo y el separador modificado.

Las celdas deben tener un potencial inicial mayor a 2,2 V ya que la litiación del azufre ocurre a potenciales por arriba de 2,0 V. También es importante que al manipular la celda no se cierre el circuito de manera accidental (superficies metálicas, tocar sin guantes, etc) porque esto podría ocasionar la descarga de la misma.

2.3. Experimental

Para realizar la caracterización electroquímica de las celdas se utilizaron dos galvanostatos/potenciostatos. Uno de ellos, Arbin N° de serie BT2043 para realizar los estudios de ciclabilidad y rate capability; y el otro, Autolab N° de serie MAC80131 para las voltametrías e impedancias.

Debido a que las distintas combinaciones posibles de las celdas son extensas, se realizó una selección de los sistemas a estudiar. En primer lugar, se descartaron los cátodos hechos con la menor proporción de azufre. Esto se debe a que se pretende mantener la densidad de energía lo más alta posible, ya que ésta sufrirá una reducción cuando se agregue material a la celda por medio de la modificación de los separadores.

En segundo lugar, se evaluó si el tratamiento térmico (fundido y sin fundir) mejoraba el rendimiento de las baterías. Al no observarse diferencias significativas entre éstos en el análisis electroquímico, se escogió a los cátodos de azufre sin fundir para estudiar las modificaciones en el separador. Cabe destacar que al evitar realizar el tratamiento térmico se economiza la producción de los cátodos.

Finalmente, el electrolito se seleccionó utilizando los cátodos de azufre con tratamiento térmico. Se realizó un estudio de la ciclabilidad para los electrolitos DOL-DME, TEGDME y TEGDME-DOL descritos en la Sección 2.1, en la Figura 2.2 se encuentran las mediciones realizadas. Como el desempeño en términos de la capacidad específica del DOL-DME fue superior a los otros se eligió a este electrolito para los experimentos realizados.

De esta manera, las celdas a evaluar poseen cátodos de azufre al 75 % sin fundir y electrolito DOL-DME; en la Tabla 2.2 se muestran las propiedades promedio de los electrodos utilizados. Los separadores usados son los correspondiente a la Tabla 2.1.

Tabla 2.2: Propiedades promedio de los electrodos utilizados.

Electrodo	Espesor [μm]	Peso [mg]	Azufre [mg]	Diámetro [mm]
S 75%/C activado	80 ± 5	$9,0 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,3$	$12,0 \pm 0,2$

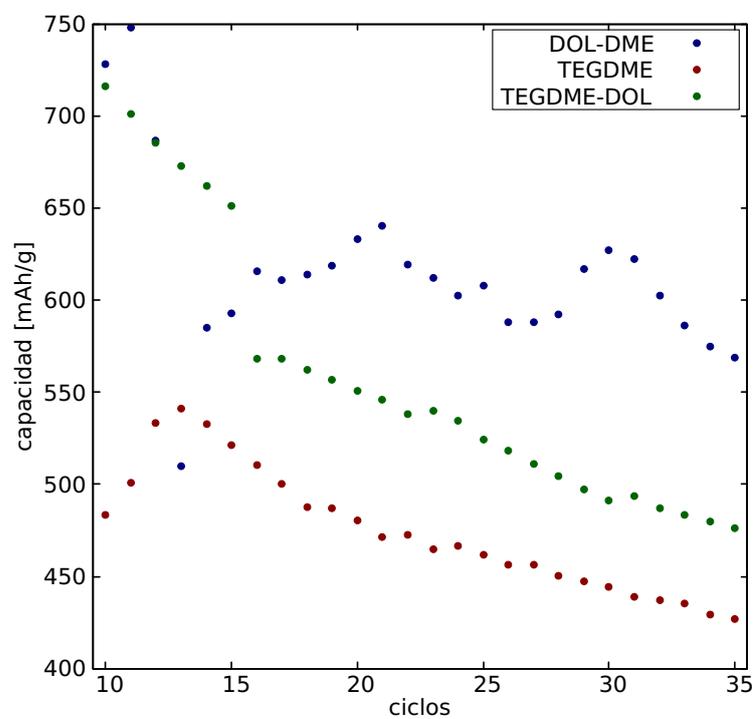


Figura 2.2: Capacidad específica en función de los ciclos para distintos electrolitos DOL-DME (●), TEGDME (●) y TEGDME-DOL (●) de una celda Li-S, con cátodo de azufre fundido en carbón activado. Velocidad de carga $0,1 \text{ A g}^{-1}$

Capítulo 3

Síntesis y caracterización de NFC

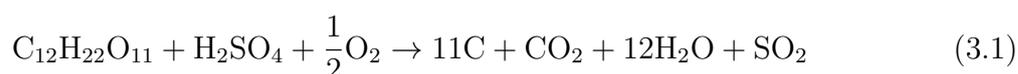
En este capítulo se describe detalladamente el proceso de síntesis utilizado para la obtención de nano fibras de carbono, las cuales serán utilizadas para modificar el separador de baterías de Li-S. También, a los fines de estudiar las propiedades físico-químicas del material sintetizado, se desarrollan los resultados obtenidos a partir de diversas técnicas de caracterización realizadas al mismo.

3.1. Proceso de síntesis de NFC

La síntesis de las nano fibras de carbono fue llevada a cabo en el Laboratorio de Energías Sustentables (LAES) de la Universidad Nacional de Córdoba, el procedimiento utilizado es similar a la realizada por G. Sandí. et. al [30].

1. Impregnación de sepiolita con carbono

Se realizó una mezcla de sepiolita $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ con sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$, en una proporción p:p 1:2; en solución acuosa. Se mezcló con agitador magnético durante 2 horas, de esta manera la sacarosa se disolvió en el agua. Luego, se agregó 1 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) por cada gramo de sacarosa; se dejó en agitador magnético durante 12 horas. El ácido sulfúrico cumple la función de deshidratar la sacarosa, realizando la reacción que se detalla a continuación:



Los productos gaseosos, dióxido de carbono y dióxido de azufre, se liberan en la reacción, dejando simplemente una mezcla de carbón disuelto en agua y sepiolita. Luego, se lleva a 80°C para evaporar el agua. Este proceso se repite dos veces para asegurar la máxima cantidad de carbono en los poros de la sepiolita.

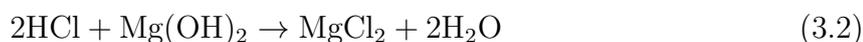
Este método para realizar la impregnación de la sepiolita con carbono fue diferente al utilizado por G. Sandí et al. [30] En donde el carbono fue agregado por medio de la reacción pirolítica de propileno.

2. Tratamiento térmico

El resultado del proceso anterior es una masa dura, seca y de color gris oscuro. Esta masa se lleva a 700°C durante 5 horas en atmósfera controlada de Argón. Esto es necesario debido a que si se eleva la temperatura del carbono en presencia de oxígeno se forma dióxido de carbono, generando una pérdida del material que se desea sintetizar. La temperatura cumple la función de estructurar el carbono dentro de los poros de la sepiolita en grafito.

3. Tratamiento ácido

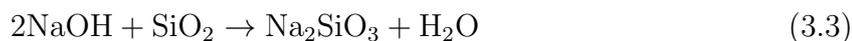
La estructura de la sepiolita fue removida con dos procedimientos. El primero de ellos consistió en colocar la sepiolita con carbón grafitizado en una solución de ácido clorhídrico 1M en agua durante 5 horas a 50°C, con la finalidad de remover el óxido de magnesio de la sepiolita. El proceso químico que ocurre es el siguiente



El cloruro de magnesio (MgCl_2) se retiró realizando un lavado con agua Milli-Q hasta llegar a pH 7 y de esta manera asegurarse que no quedan remanentes del ácido.

4. Tratamiento básico

El segundo procedimiento tiene el objetivo de remover el óxido de silicio, por este motivo se colocó al compuesto resultante en una solución de hidróxido de sodio 1M en agua, también durante 5 horas. En G. Sandí et al. [30] se utiliza ácido fluorhídrico en vez de hidróxido sodio, el primero tiene un mayor poder abrasivo pero es peligroso de manipular; es por este motivo que se optó por utilizar una base más débil. Esta manera de remover el óxido de silicio es utilizada en la literatura [34]. La reacción química es



el gas hidrógeno se libera en la reacción y el silicato de sodio (Na_2SiO_3) se retira por medio de un lavado con agua Milli-Q hasta llegar a pH 7. El carbón resultante fue secado en un horno a 80°C.

5. Tratamiento térmico

Al eliminar los óxidos de silicio y magnesio, y por lo tanto remover la estructura de la sepiolita, se obtuvo así un material a base de carbono con la forma del poro de la sepiolita. Cabe destacar que este carbón no es alterado ni con el ácido clorhídrico ni con hidróxido de sodio, sin embargo puede tener adherido a su superficie distintos grupos funcionales generados a partir de la síntesis. Es por esta razón, que en último lugar, se llevó el carbón obtenido a 900°C durante 7 horas. Este procesos térmico tiene la finalidad de retirar todos los grupos funcionales que podrían encontrarse y terminar de grafitizar completamente al carbón.

3.2. Caracterización de materiales

Luego de haber realizado la síntesis de las NFC se procedió a caracterizar las mismas, y de esta manera evidenciar sus propiedades físico-químicas. Particularmente, se estudió la difracción de Rayos X, la espectroscopía Raman y la morfología superficial. Al utilizar sepiolita como matriz inorgánica para la síntesis, algunas de las caracterizaciones también se realizaron a esta arcilla. Con esta última, además, se utilizó la técnica de isothermas de adsorción para estudiar la estructura porosa que tiene este material. Todas las descripciones de los métodos de caracterización se encuentran explicados en la Sección 1.2.

3.2.1. Morfología y composición

Se realizó una caracterización de la estructura de la sepiolita por medio de isothermas de adsorción, en el Instituto de Física Aplicada de San Luis. El estudio de la morfología de las NFC se llevó a cabo mediante el análisis de las imágenes realizadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Sigma Zeiss en el laboratorio LAMARX-UNC y con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) en Y-TEC (sede La Plata). La composición de las mismas se determina por medio del espectro de energía procedente de la emisión de Rayos X característicos (EDS), el detector se encuentra instalado en el mismo SEM. También se realizó una medición EDS a la sepiolita y al compuesto sepiolita-C para poder comparar los cambios en las composiciones y observar si quedan residuos procedentes de la síntesis en las NFC.

El gas utilizado para realizar la isoterma de la sepiolita fue el CO_2 ; esto se debe a que la sepiolita tiene una estructura microporosa de aproximadamente 1 nm de diámetro. La medición se realizó a 273 K.

En el Figura 3.1 se muestra la curva medida. Se pueden distinguir dos regiones en la isoterma. La primera, en el rango de presiones relativas menores a 0,02; ésta se caracteriza por un crecimiento abrupto. Este tipo de curva es propio de materiales con porosidad estrecha de acuerdo a la clasificación IUPAC [26]. La otra zona corresponde a presiones relativas mayores a 0,02, en la cual el ritmo de crecimiento disminuye hasta convertirse en lineal. Este crecimiento se debe a la adsorción del gas en la superficie externa de la sepiolita.

Para calcular el área superficial específica de la sepiolita se realizó un ajuste de las mediciones realizadas de acuerdo a la Ecuación 1.9. El ajuste se muestra en la Figura 3.2 en el apéndice y los parámetros de dicho ajuste en la Tabla 3.1. El valor calculado de V_m es igual a $(21,5 \pm 0,9) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ con lo que la superficie específica de acuerdo a la Ecuación 1.10 es $(108 \pm 5) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Además, de acuerdo a las mediciones realizadas el volumen de los microporos de la sepiolita es de $(0,10 \pm 0,01) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Si bien se han registrado áreas superficiales de la sepiolita mayores a la medida, los valores oscilan entre $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $320 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [30]. Por lo que área medida se encuentra

Tabla 3.1: Parámetro del ajuste lineal de la ecuación BET

Parámetros	Valor
Pendiente [g cm^{-3}]	$0,074 \pm 0,003$
Ordenada al origen [g cm^{-3}]	$(3,34 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
R^2	0,9997

dentro del rango esperado, contando con una gran área superficial. El hecho de que sea un valor bajo dentro del rango, puede deberse a contaminaciones en la muestra o a que los poros se encuentren impregnados por material orgánico, que impiden el paso del CO_2 a los mismos.

En las Figuras 3.3 se muestran dos imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido, que operó en 5 kV. En ambas se pueden observar estructuras compuestas por cilindros largos y con un diámetro de aproximadamente 10 nm. Estos cilindros están formados por las NFC que se nuclean en fibras de mayor tamaño que a su vez forman estructuras más grandes.

En la imagen TEM que se expone en la Figura 3.4 se puede observar una única nucleación en forma de cilindro de las NFC, y es posible medir el diámetro del mismo. Además, se pueden distinguir las NFC de manera directa y contarlas. La imagen se analizó con el programa de edición de vectores gráficos Inkscape. La cantidad de NFC medidas en el cilindro es (12 ± 1) ; y el diámetro medido es de (12 ± 1) nm, el error se estima de acuerdo al límite interior y exterior del diámetro.

Lo observado en las imágenes SEM y TEM es consistente, ya que con el TEM es posible ver las NFC y su unión en cilindros más grandes mientras que con el SEM se observan los cilindros agrupados en estructuras de mayor tamaño. El diámetro esperado de las NFC es de 1 nm, debido a que éste es el tamaño del poro de la sepiolita; en la imagen TEM se cuentan 12 NFC en una estructura cilíndrica con un diámetro de 12 nm.

En la Figura 3.5 se muestran los distintos elementos presentes en la sepiolita, la sepiolita con carbono y las NFC. Según las mediciones, se puede observar que la muestra de sepiolita se compone en su mayoría de oxígeno, silicio y magnesio que son los elementos de su composición química, como así también la presencia de otros metales pero en pequeñas proporciones. En la muestra de sepiolita con carbón se ve una disminución de la cantidad relativa de estos elementos y la aparición de azufre producto de la deshidratación de la sacarosa. En las NFC se ve una reducción significativa de todas las especies aunque todavía persisten como trazas.

La comparación en la cantidad de elementos en la composición de la sepiolita y las NFC sugiere que los metales que componen a la sepiolita efectivamente desaparecen en la síntesis.

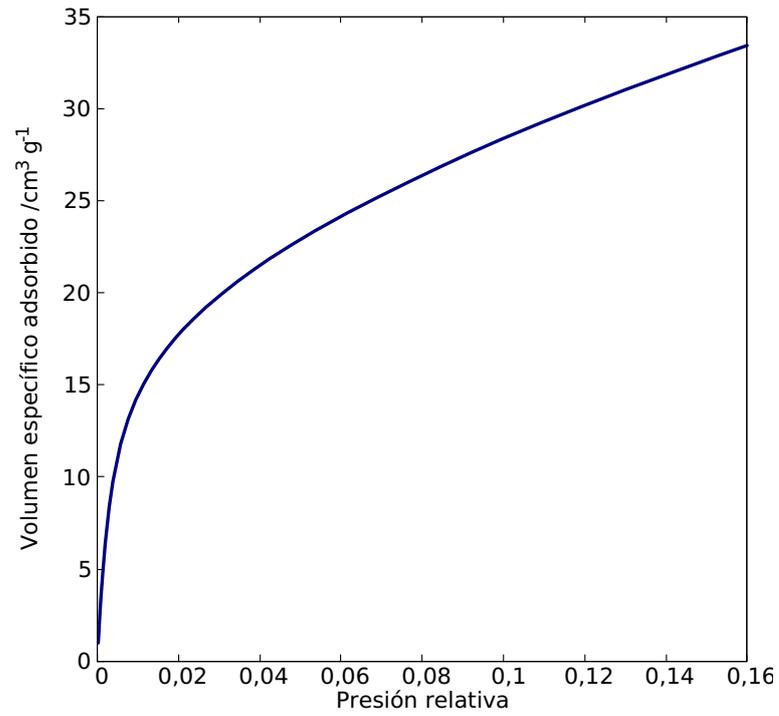
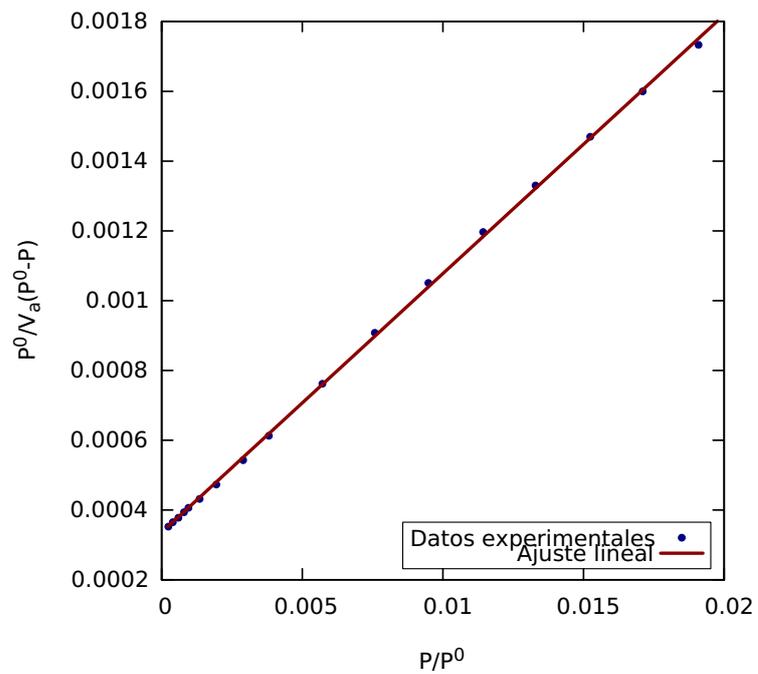
Figura 3.1: Isotherma de adsorción de CO₂ en la sepiolita a 273 K

Figura 3.2: Ajuste lineal de la medición de isotermas de adsorción de la sepiolita.

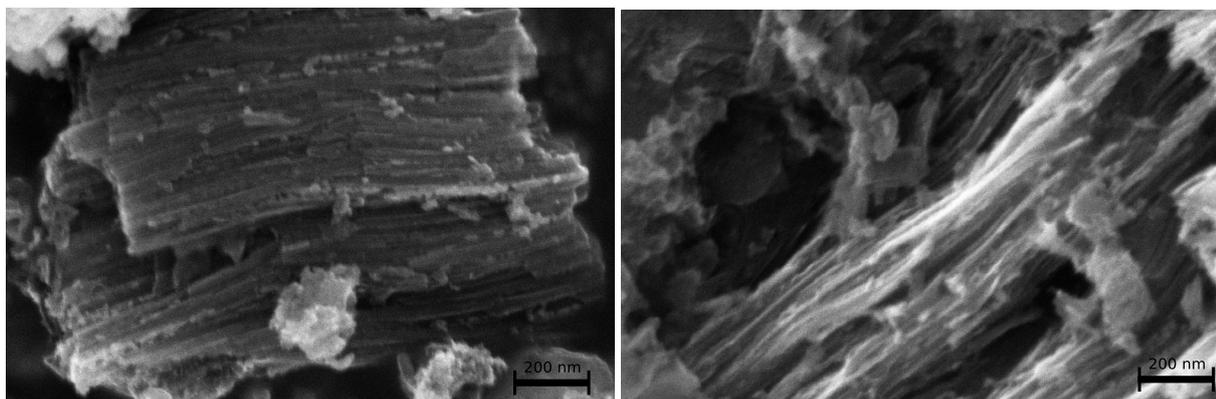


Figura 3.3: Imágenes SEM de las NFC.

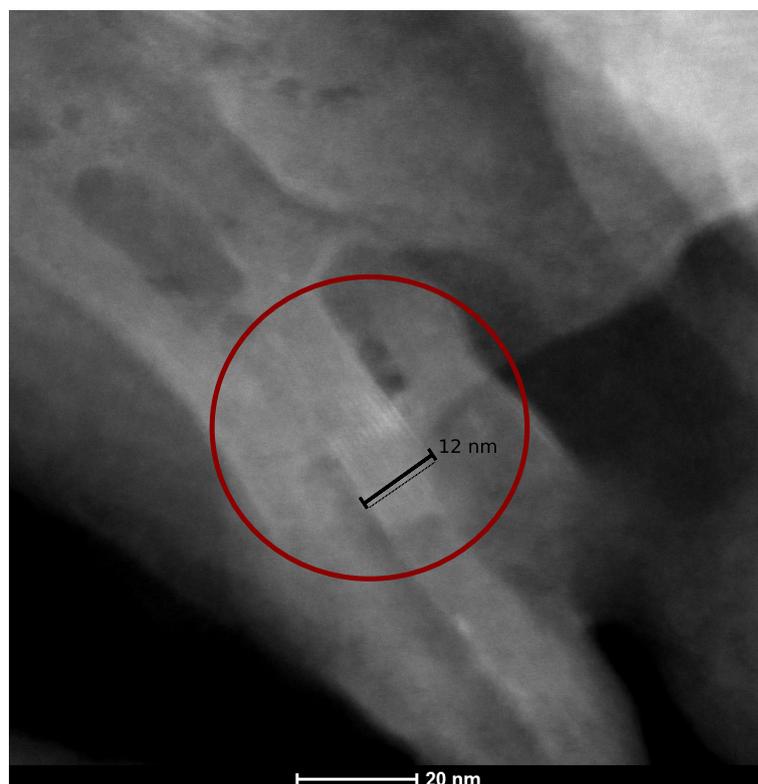


Figura 3.4: Imagen TEM de las NFC

3.2.2. Espectroscopía Raman

Como se explicó en Sección 2.1 el carbono puede formar diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la hibridación de sus enlaces. Para poder establecer el tipo de carbón que se genera en la síntesis de las NFC, se midió el espectro Raman de las mismas. Se utilizó un microscopio confocal Raman LABRAM-hr Horiba Jobin-Yvon en el Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQ-UNC), la longitud de onda del láser empleado fue de 514,5 nm.

En la Figura 3.6 se muestra el espectro medido. Se pueden observar 3 picos, deno-

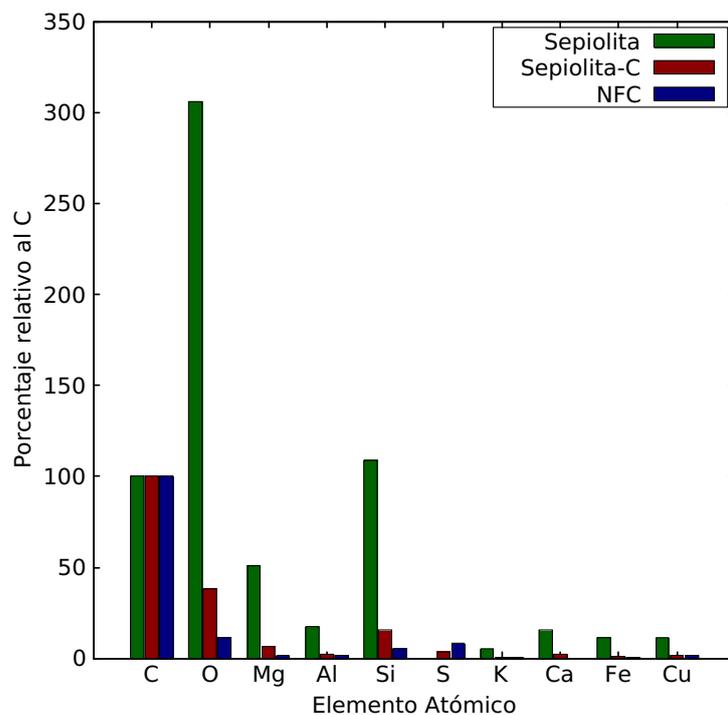


Figura 3.5: Resultados de la medición EDS, porcentajes relativos a la cantidad de carbono de las composiciones atómicas de las NFC, sepiolita y sepiolita con Carbono.

minados D, G y G+ D que se encuentran en $(1349 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$, $(1582 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ y $(2895 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Los centros de cada pico fueron determinados por medio de un ajuste de gaussianas en cada uno de ellos.

El espectro del grafito se caracteriza por tener dos picos fuertemente marcados centrados en 1580 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} , denominados G y G'. El primero de ellos corresponde a la interacción de primer orden permitido en los enlaces C-C, un solo fonón. Mientras que el segundo se debe a una interacción de segundo orden (dos fonones).

En los casos en que el tamaño de los cristales sea menor a $0,5 \mu\text{m}$, es decir, menor a la longitud de onda de la luz, se observa la presencia de otro pico centrado en 1350 cm^{-1} . Esta banda se denomina D y está asociada a defectos y desórdenes que no estarían en una estructura perfecta de grafito. La intensidad de esta banda es proporcional a la cantidad de bordes del cristal presentes en la muestra. Otra banda cercana a 1620 cm^{-1} se observa en el espectro Raman de materiales grafiticos, generalmente con menor intensidad y se la denomina D'. [22]

De acuerdo al espectro observado en la Figura 3.6, se encuentran los picos G y D característicos de grafito y cabe destacar que el pico D tiene una alta intensidad. Además, hay un pico extra, el G+D, que también está asociado a desórdenes en la muestra. Por medio de este análisis se deduce que la muestra es un carbón grafitizado altamente desordenado. Este desorden es consistente con lo observado en la técnica SEM y TEM, en cuyas imágenes se ve que el tamaño de las NFC es muy pequeño, sin estructuras grandes.

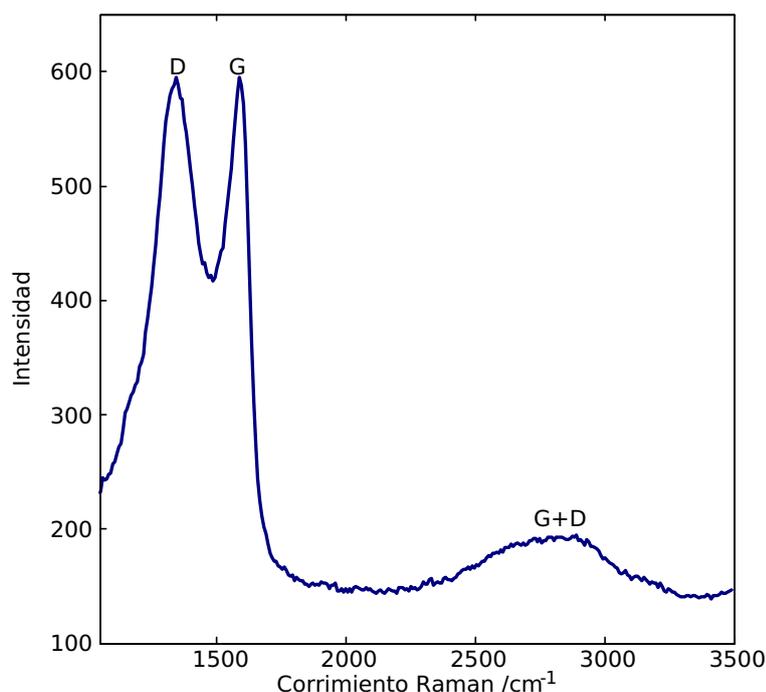


Figura 3.6: Espectro Raman de una muestra de NFC, longitud de onda del láser incidente 514 nm.

3.2.3. Difracción de Rayos X

La medición del patrón de difracción de rayos X fue llevada a cabo en el INFIQ-UNC con un Difractómetro de rayos X PANanalytical X-Pert Pro con radiación $\text{Cu K}\alpha$ cuya longitud de onda es de $1,541 \text{ \AA}$. La velocidad fue de $6^\circ 2\theta\text{min}^{-1}$, desde 6° hasta $90^\circ 2\theta$. Para analizar los datos de DRX se utilizó el programa Xpert High Score con la base de datos PDF-2 (*Powder Diffraction File*) del *International Centre for Diffraction Data*.

En la Figura 3.7 se ilustran las mediciones realizadas para la sepiolita, el compuesto sepiolita/C y el carbón sintetizado. En el primero de los gráficos, correspondiente a la sepiolita, se puede observar un alto grado de cristalinidad debido a la estructura de esta arcilla. A este patrón de difracción se le hizo un análisis haciendo uso del programa Xpert High Score, con el cual se determinaron las posiciones de los picos y su intensidad relativa. De esta manera, se pudo comparar con los máximos de difracción de la sepiolita según la base de datos PDF-2, cuyos picos característicos se marcan también en la Figura 3.7.

En el segundo de los gráficos se muestra el patrón perteneciente a la sepiolita impregnada con carbono y posteriormente llevada a 700°C . Allí se puede observar una clara pérdida de la cristalinidad con respecto a la sepiolita original; sin embargo varios picos de esta arcilla siguen presentes aunque algunos se encuentran corridos. Un nuevo pico ancho es aparente en $(24 \pm 1)^\circ 2\theta$ que sugiere la presencia de grafito en la muestra [35].

El último de los gráficos corresponde a las nano fibras de carbono. Tras la eliminación de la matriz inorgánica, se puede ver un pico en $(3,73 \pm 0,05) \text{ \AA}$ que corresponde al reflejo 002 de un grafito desordenado [35]. En una muestra de grafito puro, dicha reflexión aparece

en $3,35 \text{ \AA}$, de acuerdo a *Internarion Centre for Diffraction Data*, y el pico es muy agudo a diferencia de un carbón desordenado tal como es el obtenido es la síntesis. De esta manera, se obtiene otro indicador que señala que las NFC son un grafito desordenado.

Hay un pico agudo presente en los tres espectros medidos en $26,7^\circ 2\theta$, cuya intensidad ni centro varía en el proceso de síntesis. Este pico sugiere una contaminación sistemática en la muestra que no es posible de remover a través del tratamiento ácido ni básico llevado a cabo. De acuerdo al análisis realizado por EDS, las NFC no presentan grandes cantidades de otros elementos además del carbono. Teniendo esto en cuenta se puede asegurar que la pureza de la muestra es suficientemente alta para los objetivos propuestos.

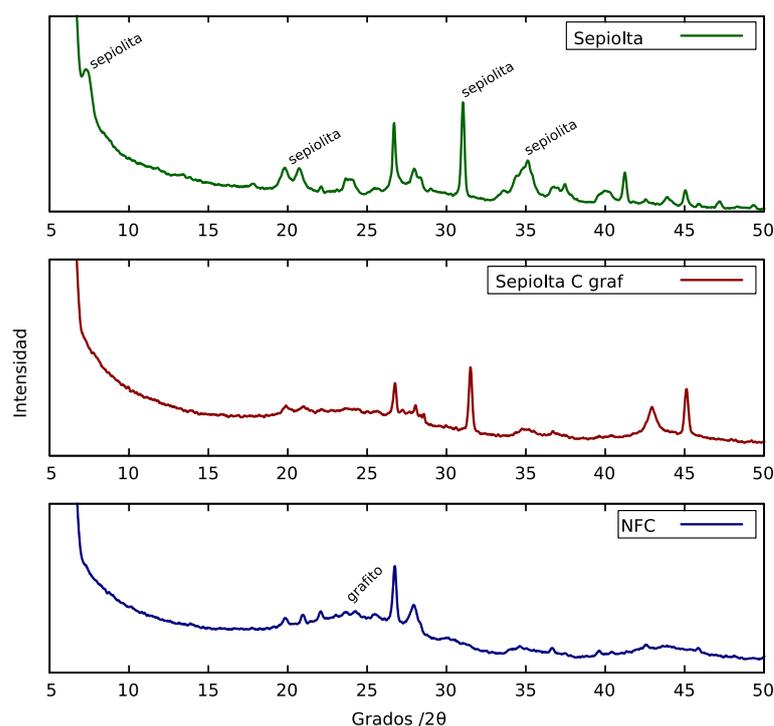


Figura 3.7: Patrón de difracción de rayos X de longitud de onda 1.541 nm.

3.2.4. Conclusiones parciales

De acuerdo al análisis de las isotermas de adsorción la sepiolita cuenta con una superficie específica de $(108 \pm 5) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen de poro de $(0,10 \pm 0,01) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, además el espectro DRX y el EDS confirma que la muestra utilizada se compone en su gran mayoría por sepiolita.

La síntesis de nano fibras de carbono utilizada genera, de acuerdo a los análisis de espectroscopía Raman y DRX, un carbón grafitizado altamente desordenado. La morfología de este carbón tiene una estructura de fibras nanométricas que se conglomeran en estructuras de mayor tamaño, las últimas también tienen forma de fibras de $(12 \pm 1) \text{ nm}$. La composición atómica muestra la presencia de otros elementos en forma de trazas.

Capítulo 4

Análisis de datos y discusión

En este capítulo se desarrollan los resultados obtenidos de los experimentos propuestos en la Sección 2.3. En primer lugar, se estudia cómo la modificación del separador Celgard con distintos materiales afecta al desempeño electroquímico de los sistemas Li-S. Luego, se utiliza la técnica de espectroscopía RMN para distinguir los polisulfuros que retienen los separadores.

4.1. Comportamiento electroquímico

Las celdas utilizadas tienen un cátodo de azufre con carbón activado sobre un colector de aluminio; su preparación se explica en la Sección 2.2, el electrolito elegido es el DOL-DME y como ánodo se utilizó litio metálico.

Se realizaron mediciones de ciclabilidad, *rate capability*, voltametrías y espectroscopía de impedancia electroquímica, técnicas explicadas en la Sección 1.2.1. Las modificaciones realizadas en el separador Celgard consistieron en agregarle una capa de carbón activado, sepiolita, sepiolita impregnada con carbón grafitizado o, por último, NFC. La última modificación se estudió para distintas configuraciones de orden en el armado de la celda.

4.1.1. Separador sin modificar

La celda utilizada como referencia está compuesta por un cátodo de azufre con carbón activado, un ánodo de litio metálico, un separador Celgard el cual no se modificó con ningún otro material y con electrolito DOL-DME. A esta configuración de celda se le realizaron todos los métodos de caracterización electroquímica detallados en la Sección 1.2.1.

En primer lugar, se realizaron 80 ciclos de carga y descarga a $0,1 \text{ A g}^{-1}$ en una ventana de potencial de $[2,6;1,8] \text{ V}$. Con estas mediciones se calculó la capacidad específica y la eficiencia coulombica por ciclo, y la variación del voltaje en función de la capacidad específica para varios ciclos. La capacidad específica inicial de la celda, de acuerdo a la Ecuación 1.2, fue de $(860 \pm 30) \text{ mAh g}^{-1}$. El error fue calculado por medio del método

de propagación de errores, las variables que mayor contribución tuvieron en el error fue la masa del material activo y la corriente.

En la Figura 4.1 se muestra cómo varía la capacidad específica de la celda en función de los ciclos, y la eficiencia coulombica de cada uno de ellos. Se puede observar que durante los primeros quince ciclos hay una disminución abrupta en la capacidad, y que luego se estabiliza en (580 ± 20) mAh g^{-1} . Además, las eficiencia coulombica se mantiene durante todos los ciclos en 99%.

Los perfiles de descarga para diferentes ciclos se muestran en la Figura 4.2. Se observa que, salvo por la disminución en la capacidad, los perfiles no varían significativamente a medida que aumenta el número de ciclos realizados. También, se puede distinguir la formación de dos *plateaus*, el primero en el potencial $(2,35 \pm 0,05)$ V y el segundo en $(2,08 \pm 0,03)$ V.

Los *plateaus* que se generan en el transcurso de la descarga se identifican con los diferentes procesos de litación que suceden en el cátodo. Según lo enunciado en la Tabla 1.1 la formación de polisulfuros de cadena larga ocurre en 2,39 V y 2,37 V, con lo cual se asocia el primer *plateau* a estos procesos. Mientras que los polisulfuros de cadena corta y el sulfuro de litio se forman en un rango de potencial que varía de 2,15 V a 2,24 V, procesos que se advierten en el segundo de los *plateaus*. La diferencia entre los voltajes medidos y los teóricos se debe a que la medición del potencial se realiza sobre toda la celda y no sólo en el cátodo, de esta manera toma relevancia la resistencia que posee la celda que se puede medir por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia.

Cabe destacar que esta celda opera en el 35 % de la capacidad teórica del azufre, sin embargo es el doble de la capacidad actual de baterías comerciales de ion litio. Además, presenta una alta estabilidad y eficiencia a partir del ciclo 15.

En segundo lugar, se realizó una *rate capability*, en la Figura 4.4 se muestra los resultados obtenidos por esta técnica. Durante los primeros 30 ciclos, la celda se cicló a 0,1 A g^{-1} para estabilizarla; luego, se aumentó la corriente en 0,1 A g^{-1} cada 5 ciclos, hasta llegar a los 0,7 A g^{-1} . Finalmente, se volvió a disminuir la corriente a 0,1 A g^{-1} .

Durante los primeros 30 ciclos la celda tuvo una capacidad específica similar a la celda original, mayor a 400 mAh g^{-1} . Como se puede observar en la Figura 4.4 cada vez que aumenta la corriente hay una disminución de la capacidad, y en 0,7 A g^{-1} disminuyó al 33 % de su valor original que representa el 11 % de la capacidad teórica del azufre. Cabe destacar que el efecto memoria es despreciable, ya que al aumentar la corriente nuevamente la capacidad vuelve a los valores originales.

Se realizó una voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido entre 1,8 V y 3,0 V, en la Figura 4.3(a) se muestra el gráfico de las mismas. Se observa que a mayores velocidades de barrido, se pierde detalle de los procesos de litación de delitación de azufre. La curva correspondiente a 0,1 Vs^{-1} se muestra en la Figura 4.3(b), allí se puede observar la formación de dos mínimos característicos de la litación del azufre en $(2,27 \pm 0,05)$ V

y $(1,95 \pm 0,05)$ V, cuyos valores de corriente se encuentran dentro del rango utilizado en el estudio de ciclabilidad. Estos valores son los elegidos para realizar la espectroscopía de impedancias que se detalla a continuación.

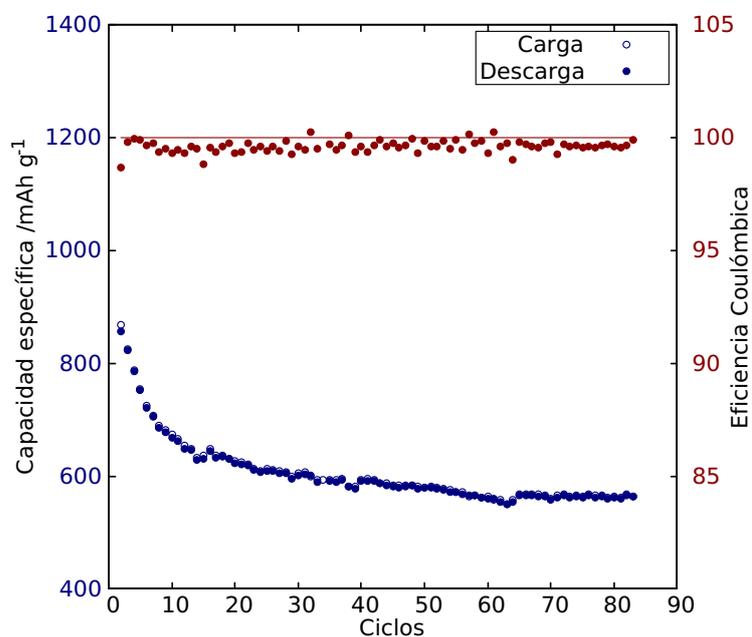


Figura 4.1: Capacidad de carga (●) y descarga (○) y su respectiva eficiencia coulombica (●) por ciclo, de una celda Li-S con separador Celgard sin modificar. La velocidad de carga es $0,1 \text{ A g}^{-1}$, en un intervalo de potencial de 2,6V a 1,8 V.

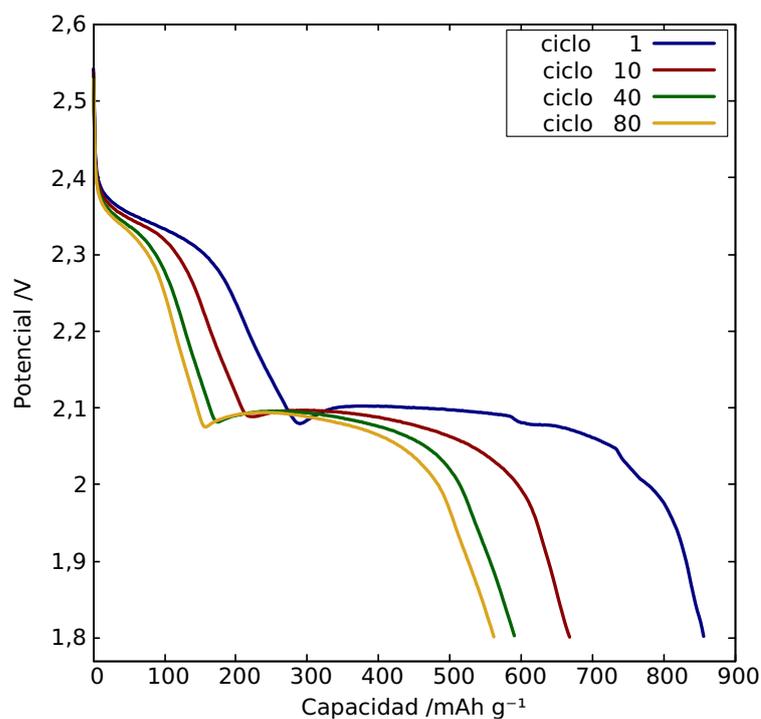
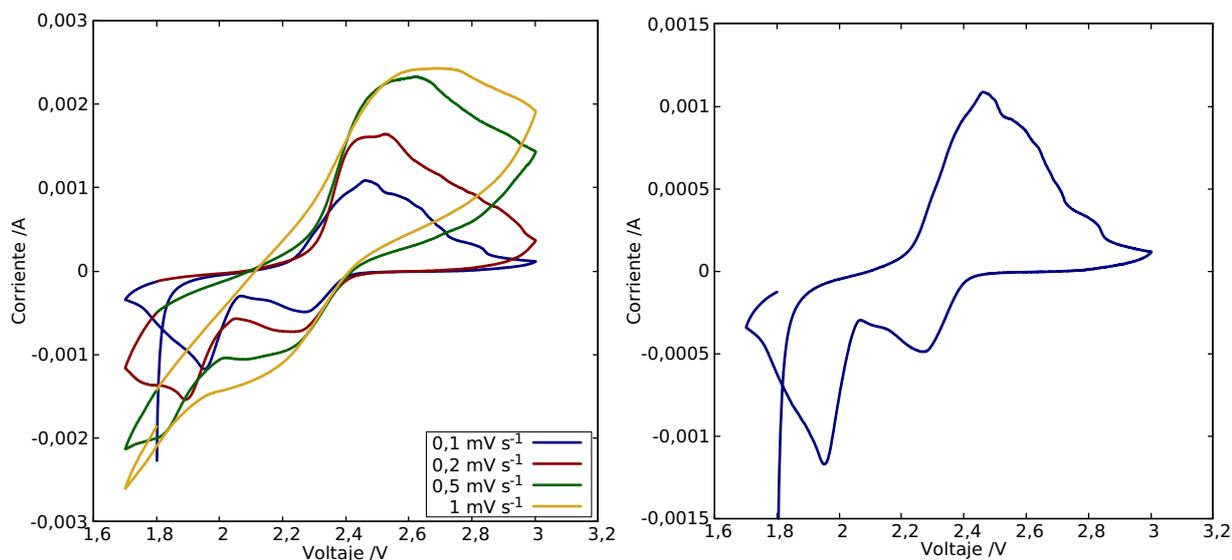


Figura 4.2: Perfiles de descargas de una celda Li-S con separador Celgard sin modificar. Velocidad de descarga $0,1 \text{ A g}^{-1}$



(a) Perfiles de la voltametría cíclica a distintas velocidades de barrido para una celda Li-S con separador Celgard sin modificar con electrolito DOL-DME.

(b) Perfil de la voltametría cíclica a velocidades de barrido de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para una celda Li-S con separador Celgard sin modificar con electrolito DOL-DME.

Figura 4.3

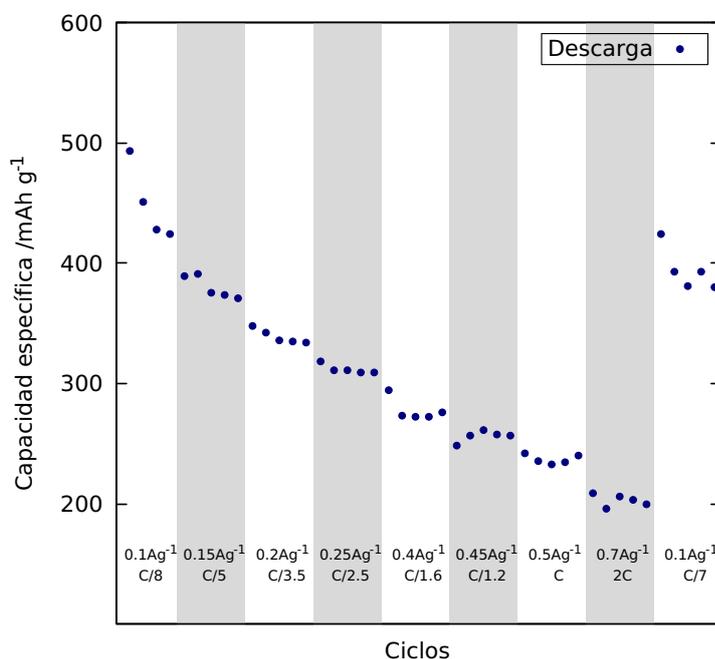


Figura 4.4: Capacidad de descarga en función de los ciclos de una celda Li-S con separador Celgard sin modificar para distintas velocidades de descarga en el rango de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ a $0,7 \text{ A g}^{-1}$.

En la Figura 4.5 se muestra el gráfico de las mediciones realizadas de la espectroscopía de impedancia electroquímica para la celda en distintos potenciales, seleccionados a partir de la voltametría cíclica. Todas las mediciones comienzan en $(11 \pm 1) \Omega$, que corresponde

a la resistencia en reposo de la celda. En los potenciales 1,95 V, 2,45 V y 2,80 V la resistencia de la celda fue de $(66 \pm 3) \Omega$ mientras que para 2,25 V fue de $(100 \pm 2) \Omega$.

El aumento de la resistencia de a 2,25 V puede deberse a que a ese potencial el azufre se encuentra en estado puro y, al ser no conductor, genera un aumento en la resistencia de la celda.

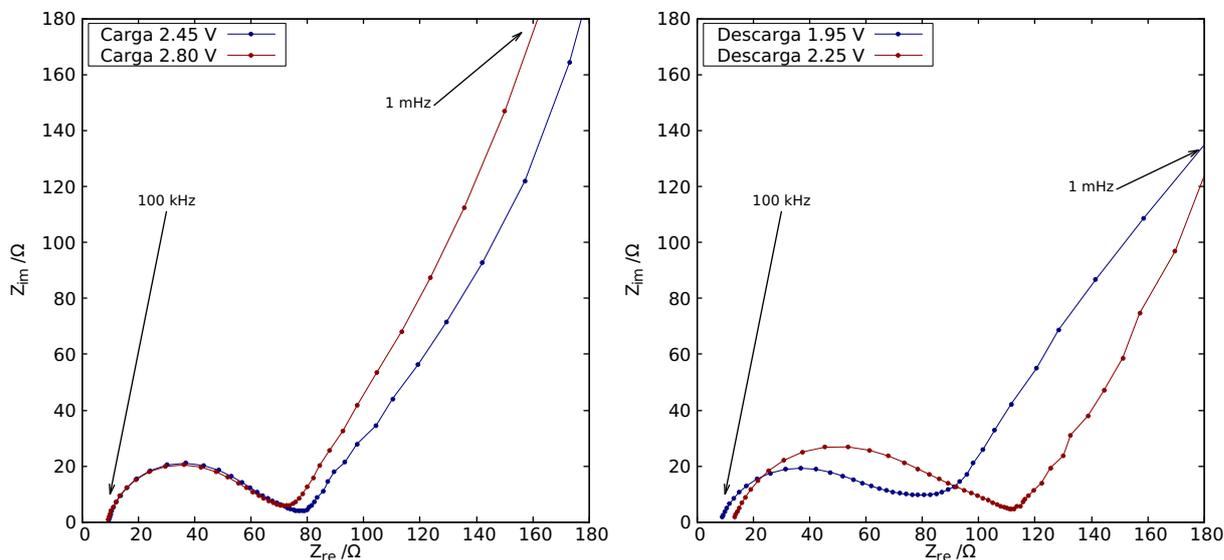


Figura 4.5: Diagramas de Nyquist de una celda Li-S con separador Celgard sin modificar y electrolito DOL-DME en distintos potenciales. En el primer gráfico para potenciales correspondientes al cargado de la batería y en el segundo para el descargado. El rango de frecuencias utilizadas es de 100 kHz a 1 mHz y el tipo de onda es un seno simple con amplitud 0,005 V.

4.1.2. Separador modificado con carbón activado

La primera modificación que se realizó en el separador consistió en agregarle una capa del mismo material que se utiliza como sustrato en el cátodo. De esta manera, se recubrió el separador con carbón activado previamente funcionalizado con hidróxido de amonio. Para esta celda se repitieron los experimentos de carga/descarga e impedancias realizadas con la celda de referencia, manteniendo las mismas condiciones experimentales.

En la Figura 4.6 se ilustra la variación de la capacidad y la eficiencia en función del número de ciclo. En términos de ciclabilidad, la celda comenzó con una capacidad específica de $(970 \pm 80) \text{ mAh g}^{-1}$ y va disminuyendo progresivamente sin cambios abruptos. La capacidad se mantiene por arriba de los 600 mAh g^{-1} durante el ciclado, es decir, un 36 % de la capacidad teórica del azufre. La eficiencia coulombica es del 100 % en todos los ciclos de carga y descarga.

De acuerdo a este análisis, se puede afirmar que hay una leve mejora en el desempeño de la celda con respecto a la celda de referencia, ya que no solo aumenta la capacidad

sino también la eficiencia. Sin embargo, se debe considerar que al agregar material en el separador, la masa total de la celda aumenta, lo que produce en última instancia una disminución de la densidad de energía específica que provee.

En la Figura A.4.7 del Apéndice se muestran los perfiles de descarga, y se puede observar la formación de *plateaus* en los potenciales $(2,35 \pm 0,05)$ V y en $(1,97 \pm 0,04)$ V. Es decir, también están ocurriendo todos los procesos de litación correspondientes a la formación de polisulfuros y sulfuro de litio.

Cabe mencionar que si bien los *plateaus* están bien definidos, el generado a 1,97 V cuenta con una pendiente pronunciada, como se aprecia en Figura 4.7, que afecta a la estabilidad en la que opera la celda. Además, hay una reducción de aproximadamente 0,1 V en el potencial característico de la formación de sulfuro de litio, esto puede deberse a que hay un aumento en la resistencia interna de la celda.

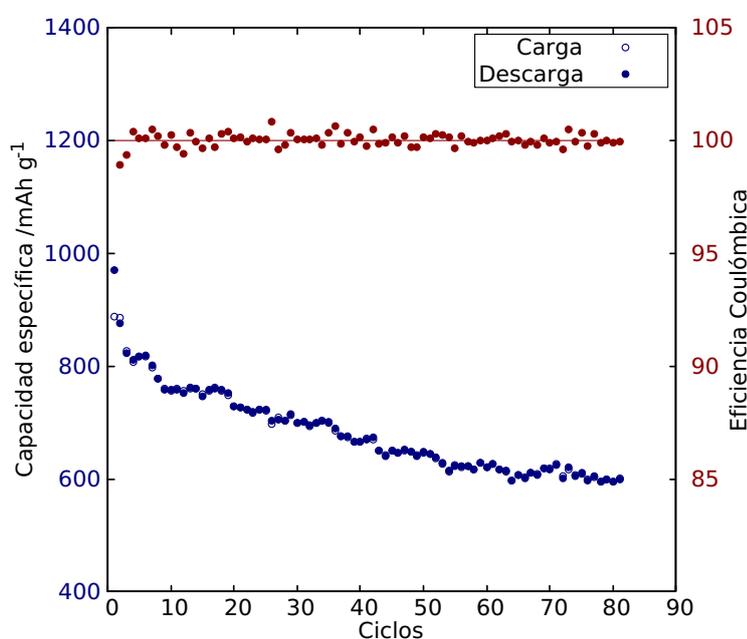


Figura 4.6: Capacidad específica de carga (●) y descarga (○) y eficiencia coulombica (●) en función de los ciclos de una celda Li-S con separador modificado con carbón activado. Velocidad de carga $0,1 \text{ A g}^{-1}$, en un intervalo de potencial de 2,6V a 1,8 V.

4.1.3. Separador modificado con sepiolita

Se desea estudiar el rendimiento de la celda Li-S con el cátodo propuesto y utilizando el separador modificado con las NFC. Estas últimas fueron sintetizadas a partir de un template de sepiolita, por lo que se procedió a evaluar el desempeño del separador modificado con esta arcilla. De esta manera, se puede analizar si la sepiolita es susceptible a impedir el paso de los polisulfuros hacia el ánodo.

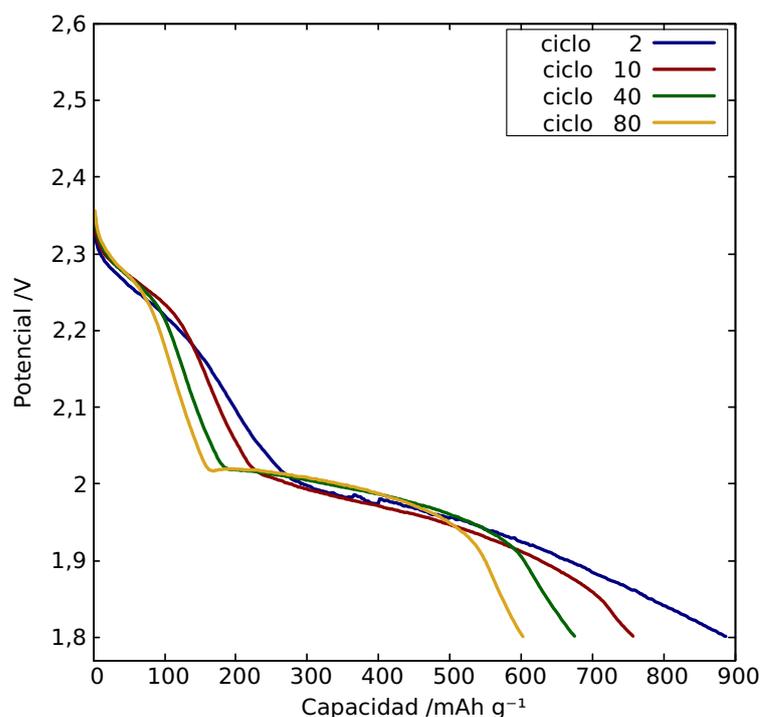


Figura 4.7: Perfiles de descargas de una celda Li-S con separador Celgard con carbón activado funcionalizado con hidróxido de amonio. Velocidad de descarga $0,1 \text{ A g}^{-1}$

Se realizaron 25 ciclos de carga y descarga, la capacidad específica inicial de la celda fue de $(610 \pm 30) \text{ mAh g}^{-1}$ e inmediatamente se redujo a $(450 \pm 20) \text{ mAh g}^{-1}$; la eficiencia coulombica fue del 97%. También, se observó la formación de *plateaus* en los potenciales $(2,31 \pm 0,02) \text{ V}$ y $(2,07 \pm 0,01) \text{ V}$.

De acuerdo a estos resultados, la celda propuesta tuvo una menor capacidad que la celda de referencia, apenas un 25% de la capacidad teórica del azufre y una baja eficiencia coulombica. Además, una reducción en los potenciales en los que ocurren los procesos, lo que es equivalente a una reducción de la potencia entregada por la celda.

Estos resultados se deben a que la sepiolita es un material no conductor, por lo tanto aumenta la resistencia de la celda. Además, como el separador está en contacto con el electrodo puede estar pasivando la superficie activa del cátodo. Esto no implica que la sepiolita no tenga la capacidad de retener polisulfuros, pero sí se puede afirmar que el separador propuesto no es una buena alternativa para ser utilizado en baterías Li-S.

4.1.4. Separador modificado con sepiolita/C

En la sección anterior se evaluó cómo la sepiolita, al ser utilizada para modificar al separador, afectaba al comportamiento electroquímico del sistema Li-S. Antes de abordar el análisis de la celda con celgard modificado con las NFC, se planteó estudiar el efecto de modificar al separador en un punto intermedio entre la sepiolita y las NFC. Es decir, se le agregó una capa con sepiolita previamente impregnada con carbón, correspondiente al paso 2 de la Sección 3.1.

Similarmente a los anteriores análisis, se realizaron en primer lugar 120 ciclos de carga y descarga. Los primeros 23 ciclos a una velocidad de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ y luego se aumentó la corriente a $0,15 \text{ A g}^{-1}$. Este incremento se realizó debido a que la velocidad era de $C/22$, es decir, el tiempo en que demoraba la celda en ciclarse era de 22 horas; con el aumento de la corriente este tiempo se disminuyó a 12 horas.

En la Figura 4.8 se muestran los resultados de la ciclabilidad. Como se puede observar, la capacidad específica inicial de la celda fue de $(1200 \pm 70) \text{ mAh g}^{-1}$ y durante los primeros 23 ciclos se mantuvo en $(1100 \pm 70) \text{ mAh g}^{-1}$; la eficiencia coulombica varió entre el 86 % y el 100 %. Al aumentarse la corriente hubo una disminución de la capacidad específica, sin embargo la celda operó por encima de los $(850 \pm 50) \text{ mAh g}^{-1}$ y la eficiencia se mantuvo en 99 %. En los últimos ciclos se observa una disminución de la eficiencia, cercana al 95 %.

En este sistema hubo un incremento de la capacidad específica sustancial con respecto a las celdas estudiadas anteriormente, alrededor de un 65 % de la capacidad teórica del azufre y 50 % mayor a la celda de referencia. Es decir, se registró un aumento en la capacidad con tan solo haber colocado una capa de sepiolita con carbón grafitizado en el separador. Cabe destacar que sin el carbón grafitizado la capacidad fue de la mitad, como se estudió en la Sección 4.1.3.

El aumento en la capacidad es una prueba irrefutable de que al modificar el separador se puede lograr mejorar el desempeño del sistema electroquímico. Sin embargo, en este caso, no se puede garantizar que dicho aumento sea consecuencia de la presencia de las NFC en los poros de la sepiolita o que esta arcilla, una vez impregnada con un material conductor, sea la causante de esta mejora.

En la Figura 4.9 se muestran los perfiles de descarga para distintos ciclos. Se pueden apreciar los dos potenciales asociados a la litación del azufre en $(2,35 \pm 0,02) \text{ V}$ y $(2,07 \pm 0,04) \text{ V}$. En los *plateaus* correspondientes al último potencial se distinguen también pequeñas oscilaciones que alteran la estabilidad del mismo. Estas perturbaciones no se observaron en los perfiles de la celda de referencia, tampoco en la celda con separador modificado con sepiolita.

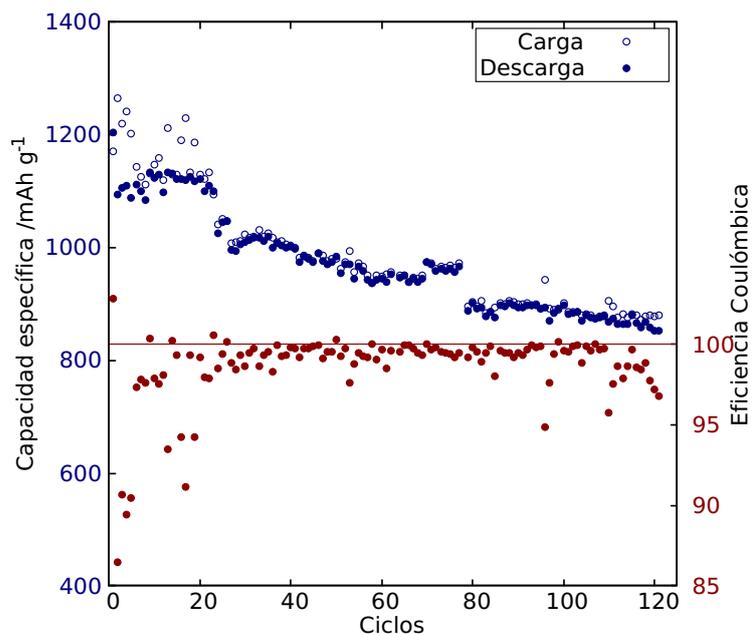


Figura 4.8: Capacidad de carga (\bullet) y descarga (\circ) y su respectiva eficiencia coulombica (\bullet) por ciclo, de una celda Li-S con separador Celgard modificado con sepiolita impregnada con carbono. La velocidad de carga es $0,1 \text{ A g}^{-1}$ durante los primeros 23 ciclos y $0,15 \text{ A g}^{-1}$ en los restantes, en un intervalo de potencial de 2,6 V a 1,8 V.

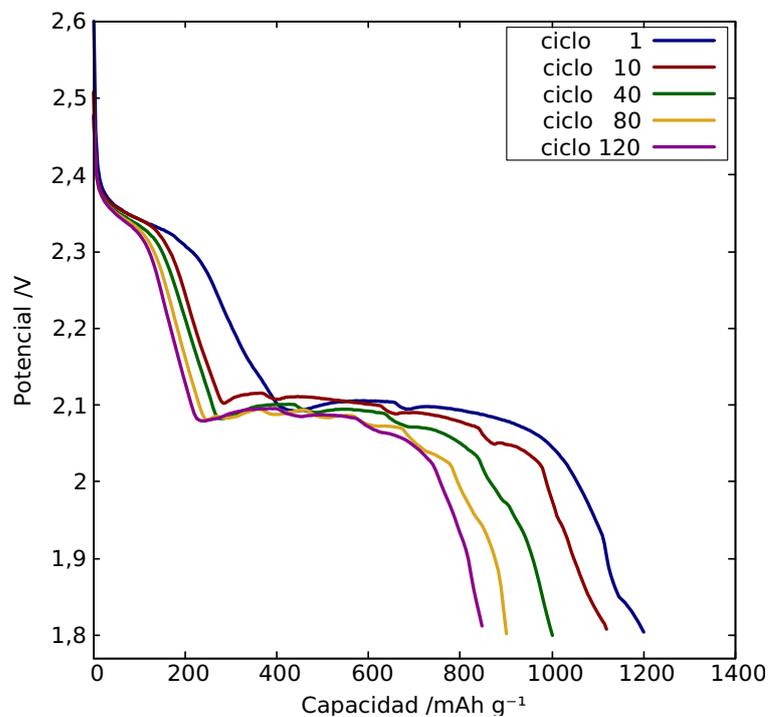


Figura 4.9: Perfiles de descarga de una celda Li-S con separador modificado con sepiolita impregnada con carbono. Velocidad de carga de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ en los ciclos 1 y 10, y de $0,15 \text{ A g}^{-1}$ en los ciclos 40, 80 y 120.

4.1.5. Separador modificado con NFC

4.1.5.1. Simple separador modificado con NFC - hacia al cátodo

Luego de realizar la síntesis de las NFC, se procedió a modificar el separador Celgard con las mismas para evaluar cómo éstas cambian el funcionamiento de la batería Li-S. De acuerdo a la caracterización realizada, las NFC están compuestas por un carbón grafitizado, altamente desordenado, el cual es un buen conductor.

En la Figura 4.10 se ilustra cómo varía la capacidad y la eficiencia por ciclo. Se realizaron, en primer lugar, 20 ciclos de carga y descarga a una velocidad de $0,1 \text{ A g}^{-1}$, la capacidad específica de primer ciclo fue de $(1390 \pm 80) \text{ mAh g}^{-1}$ y, al estabilizarse, en el ciclo 20 disminuye a $(1200 \pm 60) \text{ mAh g}^{-1}$. Luego, debido a que la velocidad por ciclo era de $C/24$, demoraba 24 horas en completar un ciclo, se aumentó la velocidad a $0,15 \text{ A g}^{-1}$. Este aumento provocó una reducción de la velocidad a $C/14$, y de esta manera se dejó ciclando durante 120 ciclos más. La capacidad se mantuvo por arriba de los $(850 \pm 40) \text{ mAh g}^{-1}$ durante todo el ciclado. Se observa que la eficiencia coulombica es del 99 % en todos los ciclos.

La celda funcionó con una capacidad específica superior al 50 % de la capacidad teórica del azufre y con una velocidad de descarga mayor. Cabe mencionar que al aumentar la densidad de corriente, aumenta la velocidad en que la batería entrega energía. Se destaca también que durante los primeros veinte ciclos tuvo un rendimiento superior al 71 % de la capacidad teórica del azufre. Además, cabe señalar que desde el ciclo 40 al 120 la capacidad disminuyó solo en un 15 %, lo que corresponde a una reducción del 0,19 % por ciclo. También, se resalta la alta estabilidad en la eficiencia que presenta la celda.

El incremento en la capacidad evidencia que las NFC están efectivamente reteniendo a los polisulfuros que se disuelven en el electrolito, impidiendo su paso hacia el ánodo. Además, al estar en contacto directo las NFC con la superficie activa del cátodo, los polisulfuros atrapados pueden retornar al cátodo y ser reducidos nuevamente en los sucesivos ciclos. De esta manera, se impide la pérdida sistemática de material activo en el cátodo y, por lo tanto, la disminución en la capacidad.

En la Figura 4.11 se muestran los perfiles de descarga para distintos ciclos. Se observa, de la misma manera que en las otras celdas, la formación de los dos *plateaus* característicos de la litiación del azufre. Se puede ver que el segundo potencial de descarga es de $(2,08 \pm 0,01) \text{ V}$ para los ciclos a corrientes más bajas, mientras que a más altas se reduce a $(2,04 \pm 0,02) \text{ V}$, lo que significa una leve disminución en la energía entregada. También, se evidencia que los ciclos 40, 80 y 120 no tienen diferencias significativas en sus perfiles, es decir la celda cuenta con una alta estabilidad durante el ciclado.

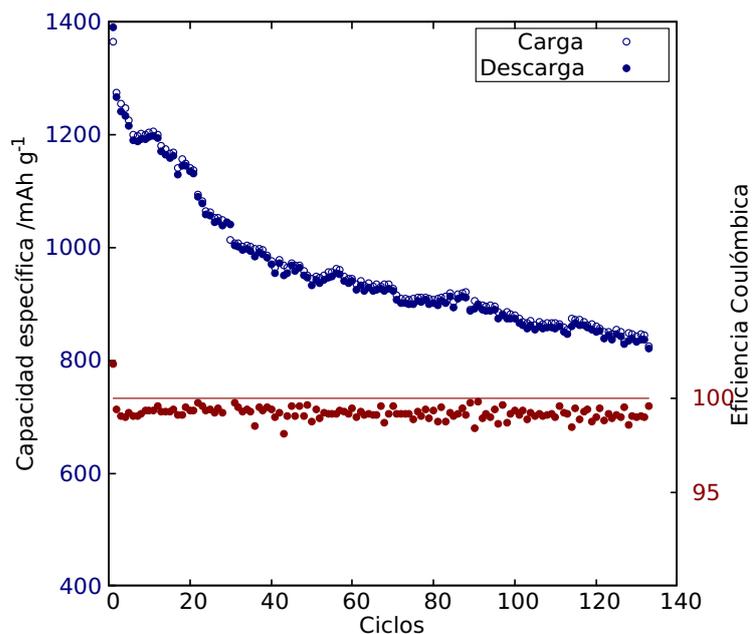


Figura 4.10: Capacidad de carga (●) y descarga (○) y eficiencia coulombica (●) en función de los ciclos de una celda Li-S con separador modificado con NFC. Velocidad de carga $0,1 \text{ A g}^{-1}$ durante los primeros 20 ciclos y a $0,15 \text{ A g}^{-1}$ en los siguientes, en un intervalo de potencial de 2,6 a 1,8 V.

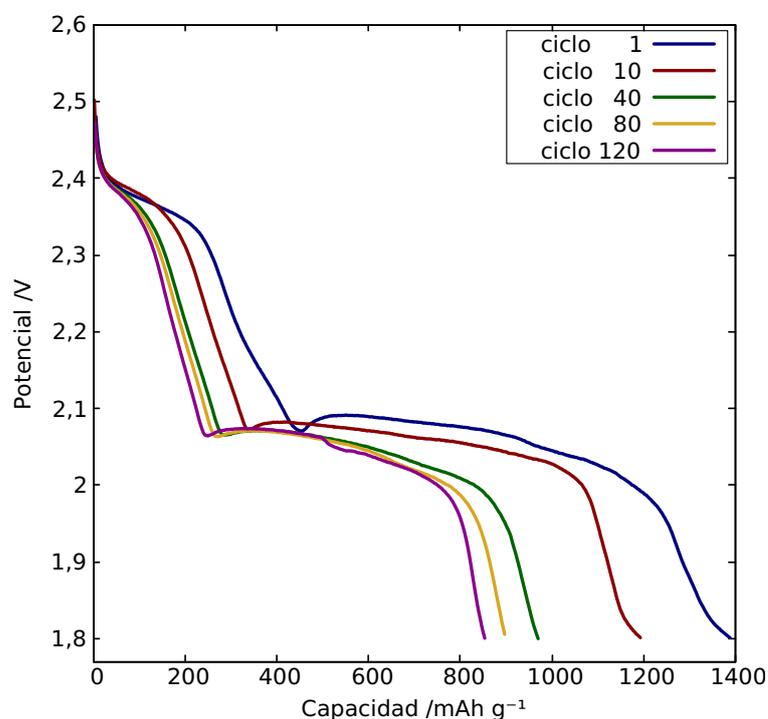


Figura 4.11: Perfiles de descarga de una celda Li-S con separador modificado con NFC. Velocidad de carga de $0,1 \text{ A g}^{-1}$ en los ciclos 1 y 10, y de $0,15 \text{ A g}^{-1}$ en los ciclos 40, 80 y 120.

No se observa en los perfiles de descarga una disminución en el potenciales correspondientes a las reacciones de reducción del azufre, en comparación con la celda de referencia.

Es decir, no hubo una reducción en la potencia en la que opera de la batería. Esto implicaría que al colocar una barrera de NFC entre el cátodo y el ánodo, no aumenta la resistencia de la celda; para verificar esto y profundizar el entendimiento de los fenómenos involucrados se realizó una EIE. Tampoco se observa en los *plateaus* las oscilaciones registradas en en la Sección 4.1.4 que se advierten en la Figura 4.9.

No se observa en los perfiles de descarga una disminución en el potenciales correspondientes a las reacciones de reducción del azufre, en comparación con la celda de referencia. Es decir, no hubo una reducción en la potencia en la que opera de la batería. Esto implicaría que al colocar una barrera de NFC entre el cátodo y el ánodo, no aumenta la resistencia de la celda; para verificar esto y profundizar el entendimiento de los fenómenos involucrados se realizó una EIE. Tampoco se observa en los *plateaus* las oscilaciones registradas en en la Sección 4.1.4 que se advierten en la Figura 4.9.

En el gráfico Figura 4.12 se ilustra las mediciones realizadas con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. De acuerdo a ésta la resistencia que produce el electrolito (R_s) es de $(5,5 \pm 0,5) \Omega$, la resistencia de la celda es de $(59 \pm 2) \Omega$ para los potenciales 2,3 V, 2,5 V de carga y 2,3 V de descarga; mientras que para 2,0 V de descarga la resistencia es de $(65 \pm 2) \Omega$.

Los resultados obtenidos mediante la EIE muestran que la resistencia en reposo de la celda disminuyó en 6Ω con respecto a la de referencia, mientras que la resistencia de la celda al ser ciclada disminuyó en 5Ω . Esto se debe principalmente a la alta conductividad de los materiales basados en grafito, principal componente de las NFC. De esta manera se explica que no haya una reducción en los voltajes de la litiación del azufre. Cabe destacar que la celda opera con resistencias similares en todos los potenciales.

En último lugar se realizó una *rate capability*. Se comenzó a ciclar la celda a $0,1 \text{ A g}^{-1}$ durante 10 ciclos para estabilizarla y luego se subió la corriente en $0,05 \text{ A g}^{-1}$ cada 5 ciclos hasta llegar a $0,55 \text{ A g}^{-1}$, por último se volvió a disminuir la corriente a $0,1 \text{ A g}^{-1}$. En la Figura 4.13 se muestra las mediciones realizadas. Como se puede observar cada vez que se aumentó la corriente hubo una disminución de la capacidad en aproximadamente 50 mAh g^{-1} que corresponde a un 5 % de la capacidad inicial.

La corriente máxima tolerada por la celda es de $0,45 \text{ A g}^{-1}$, ya que a mayor corriente la celda comienza a tener un comportamiento capacitivo y la carga acumulada se debe a este fenómeno y no a los procesos electroquímicos. Esta corriente es 4 veces mayor a la inicial, y permite cargar y descargar la celda en un lapso de 3 horas; este tiempo es 6 veces menor comparado con el necesario para ciclarla en $0,1 \text{ A g}^{-1}$. Si bien esta corriente permite un cargado rápido, también involucra una pérdida de la capacidad del 30 % ($(700 \pm 20) \text{ mAh g}^{-1}$). Cabe destacar que hay una mejora considerable en términos de la capacidad a corrientes altas comparado con la celda de referencia en la cual la capacidad a $0,45 \text{ A g}^{-1}$ fue tan solo de $(280 \pm 20) \text{ mAh g}^{-1}$

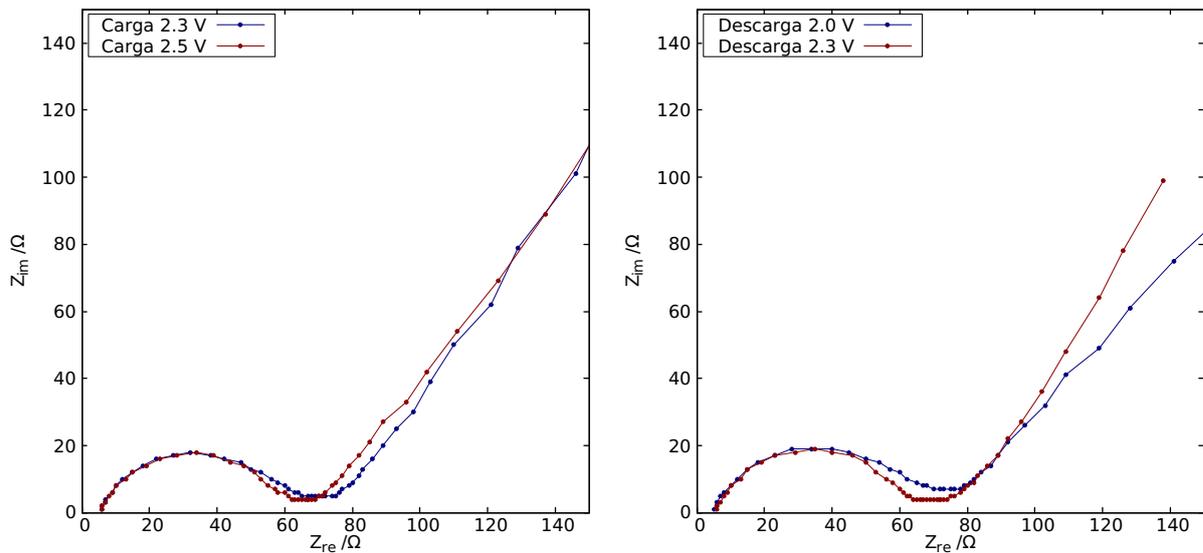
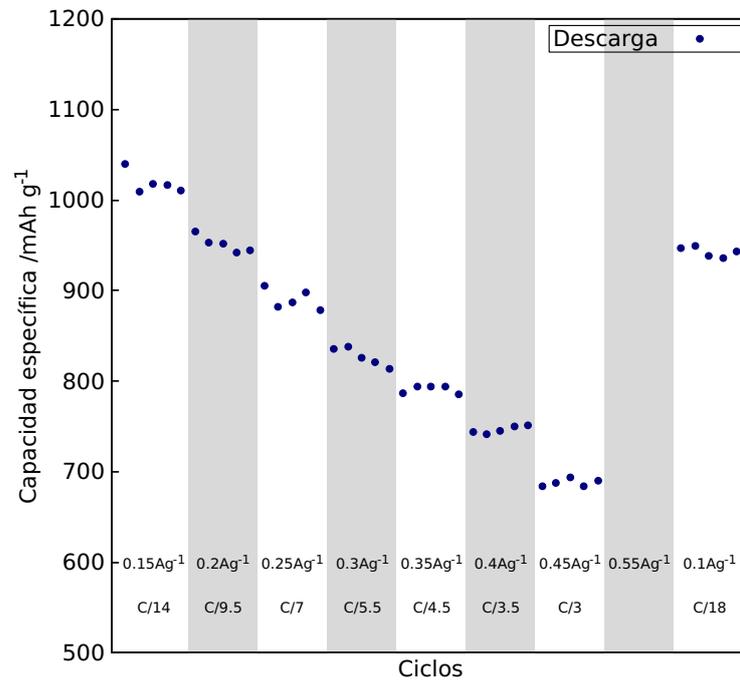


Figura 4.12: Diagramas de Nyquist de una celda Li-S con separador Celgard modificado con NFC y electrolito DOL-DME en distintos potenciales. En el primer gráfico para potenciales correspondientes al cargado de la batería y en el segundo para el descargado. El rango de frecuencias utilizadas es de 100 kHz a 1 mHz y el tipo de onda es un seno simple con amplitud 0,005 V.



4.1.5.2. Simple separador modificado con NFC - hacia al ánodo

Al haber alcanzado altas capacidades, una buena ciclabilidad y estabilidad utilizando las NFC, y con el objetivo de profundizar sobre las propiedades de las mimas al ser empleadas como modificador del separador, se propuso estudiar la celda con un reordenamiento de los componentes. De esta manera, en este sistema las NFC están en contacto con la superficie activa del ánodo, es decir, del litio metálico.

Se realizó el análisis de la ciclabilidad, se realizaron 25 ciclos con una velocidad de carga y descarga de $0,1 \text{ A g}^{-1}$. La capacidad específica en el primer ciclo fue de tan solo $(600 \pm 30) \text{ mAh g}^{-1}$ y se redujo a $(450 \pm 20) \text{ mAh g}^{-1}$ en los primeros 25 ciclos. La eficiencia coulombica se mantiene debajo del 65% en todos los ciclos. En la Figura 4.14 se muestra la capacidad y eficiencia en función de los ciclos.

En los resultados obtenidos se observa una reducción en la capacidad del 50% del sistema original (mirando hacia el cátodo) y, de acuerdo a la eficiencia coulombica, el 35% de la energía que es entregada a la celda en el cargado se pierde. Como en esta configuración se observa un deterioro de las propiedades electroquímicas, no se continuó con un análisis más detallado de los procesos involucrados.

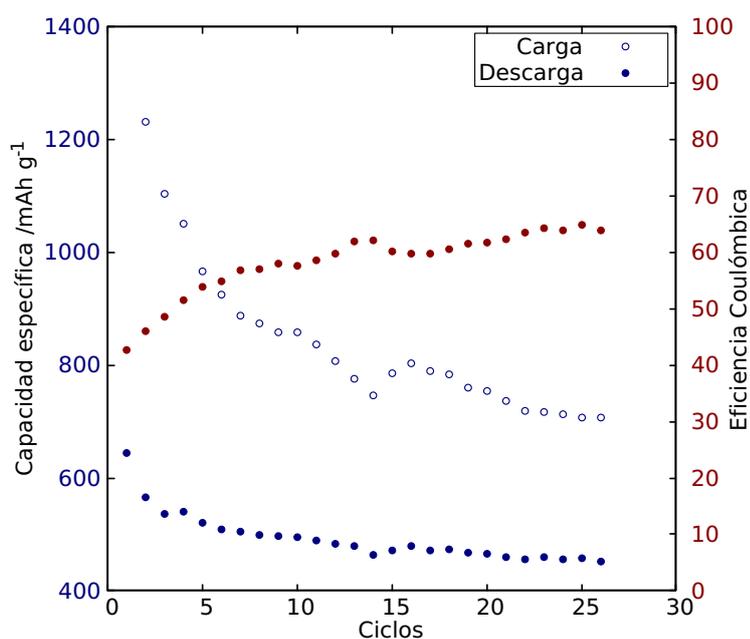


Figura 4.14: Capacidad específica de carga (●) y descarga (○) y eficiencia coulombica (●) en función de los ciclos en una celda Li-S con separador Celgard modificado con NFC mirando hacia el ánodo. Velocidad de carga/descarga $0,1 \text{ A g}^{-1}$

4.1.5.3. Doble separador modificado con NFC - hacia al cátodo

Se propuso también estudiar la configuración con un separador celgard adicional entre el cátodo y el separador, como se explica en la Sección 2.2.3, para así investigar si es

necesario el contacto directo de las NFC con la superficie del cátodo. Además, en esta configuración los materiales presentes en el cátodo no se mezclan con las NFC del separador; lo que permite estudiar al separador una vez finalizado el ciclado, tema desarrollado más adelante.

Como se ilustra en la Figura 4.15 y en la Figura 4.16, al ciclar la celda, se registró una capacidad de (540 ± 30) mAh g⁻¹ que se mantuvo constante durante los 80 ciclos, y una eficiencia coulombica del 97%. Los potenciales en los que se observa la formación de *plateaus* son $(2,28 \pm 0,02)$ V y $(1,97 \pm 0,04)$ V.

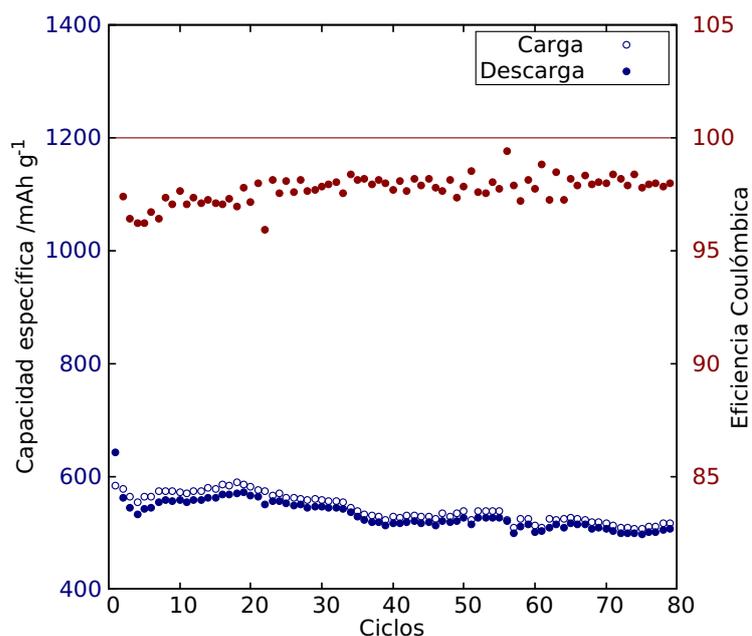


Figura 4.15: Capacidad específica de carga (●) y descarga (○) y eficiencia coulombica en función (●) de los ciclos en una celda Li-S con doble separador Celgard, uno de ellos modificado con NFC. Velocidad de carga/descarga 0,1 A g⁻¹

En esta celda hubo también una alta reducción de la capacidad, del 40%; pero con una eficiencia coulombica alta, es decir, no hay pérdida de energía significativa entre el cargado y descargado. Si bien la capacidad se encuentra en un 32% de la teórica, se destaca la alta estabilidad en la misma durante todo el ciclado. Los potenciales asociados a las reacciones de reducción del azufre tuvieron una disminución en 0,1 V cada una, lo que representa una disminución también en la potencia entregada.

Tanto la reducción en la capacidad como en el voltaje se explican de acuerdo al efecto que tiene haber colocado el segundo separador entre las NFC y el cátodo. En primer lugar, agregar un segundo separador significa introducir un material no conductor entre el cátodo y el ánodo, el cual genera un aumento en la resistencia, y así se reduce el potencial en el cual se observan los procesos electroquímicos. También, el hecho de que haya otra barrera física entre la superficie activa del cátodo y las NFC, impide que los

polisulfuros que retienen las NFC retornen al cátodo para ser reutilizados en los sucesivos procesos de carga y descarga; y así se genera una pérdida irreversible de la capacidad.

El aumento de la resistencia se observó con la técnica EIE. En la Figura 4.17 del apéndice se ilustran las mediciones realizadas de espectroscopía de impedancia electroquímica. Allí se puede observar que la resistencia en reposo de la celda es de $(10 \pm 1) \Omega$ al igual que en el resto de las celdas. Pero en los potenciales de descarga hay un aumento de la resistencia considerable $(100 \pm 5) \Omega$ en 2,3 V y $(150 \pm 10) \Omega$ en 1,9 V.

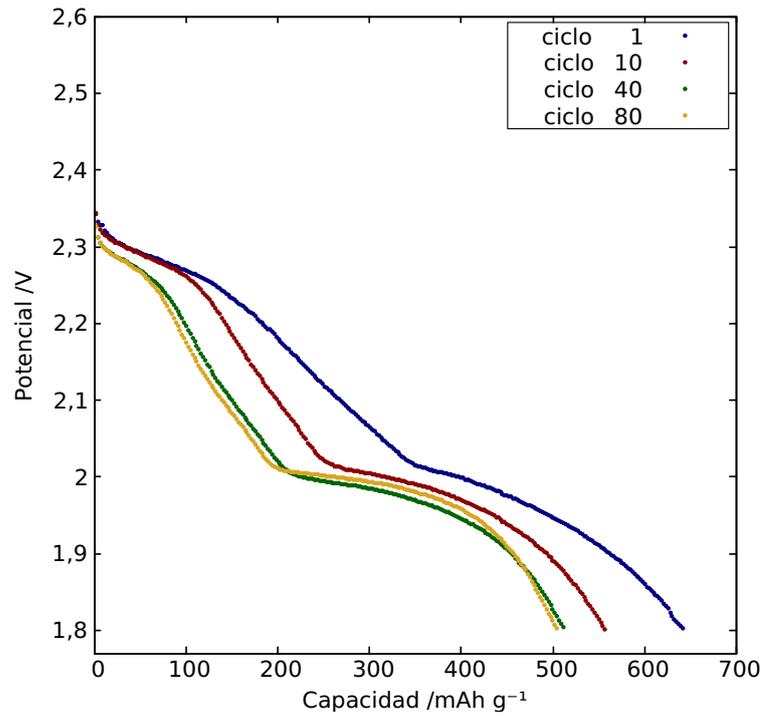


Figura 4.16: Perfiles de descargas de una celda Li-S con doble separador Celgard, uno modificado con NFC. Velocidad de descarga $0,1 \text{ A g}^{-1}$

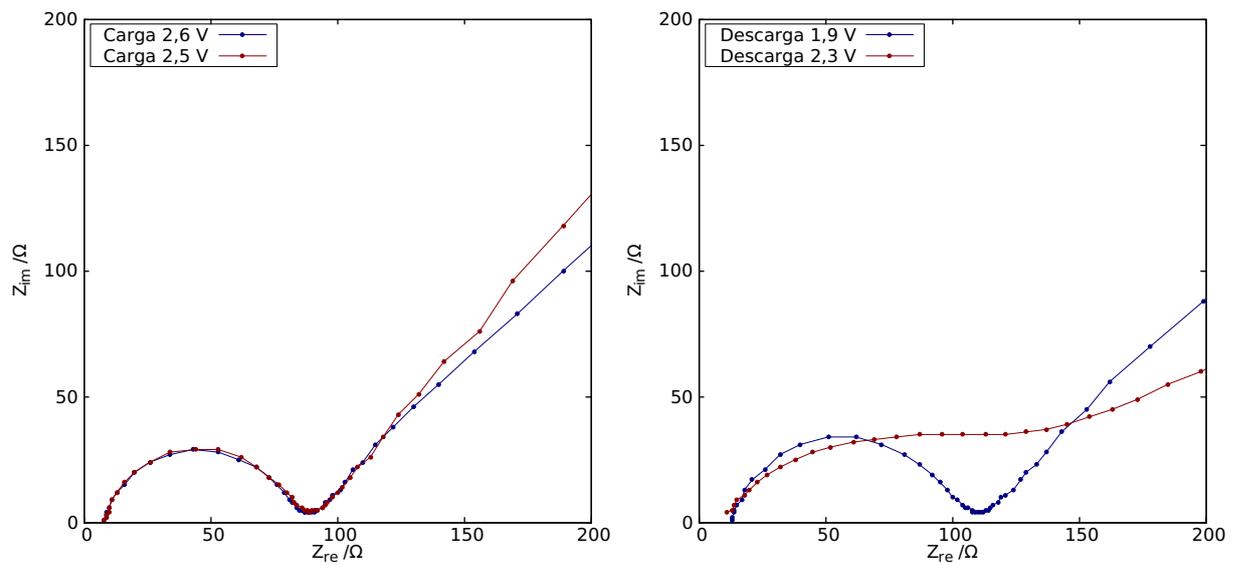


Figura 4.17: Diagramas de Nyquist de una celda Li-S con doble separador Celgard modificado con NFC y electrolito DOL-DME en distintos potenciales. En el primer gráfico para potenciales correspondientes al cargado de la batería y en el segundo para el descargado. El rango de frecuencias utilizadas es de 100 kHz a 1 mHz y el tipo de onda es un seno simple con amplitud $0,005 \text{ V}$.

4.2. Espectroscopía RMN de las NFC

De acuerdo a lo explicado en la Sección 2.1 el núcleo del ${}^7\text{Li}$ tiene espín $3/2$ y por lo tanto sufre el fenómeno de resonancia magnética nuclear. Con el espectro RMN del ${}^7\text{Li}$ es posible determinar si en el separador se encuentran los polisulfuros. Esto se debe a que la espectroscopía RMN distingue entre dos tipos de ambiente diferente del núcleo Li al reaccionar con azufre. El primero corresponde al litio en una red cristalina cúbica perteneciente al Li_2S , el otro a las terminaciones de las cadenas de polisulfuros LiS_8 [36][37]. Cabe destacar que el espectro de las cadenas de polisulfuros LiS_x ($x = 2, 4$ y 6) son una combinación lineal de ambas señales.

Como se menciona en la Sección 1.2.6, es necesario contar con una frecuencia de referencia (ω_{ref}) de acuerdo a la Ecuación 1.14. La utilizada corresponde a la del cloruro de litio (LiCl).

Las mediciones del espectro RMN se realizaron sobre las NFC del separador de las baterías Li-S ex situ. Para evitar contaminación perteneciente a los materiales que se encuentran presentes en el cátodo, se utilizó la configuración de doble separador para ciclar la celda. Cabe destacar que si las NFC son capaces de retener a los polisulfuros, agregar un separador no afectaría este mecanismo. Las mediciones se realizaron en el laboratorio de RMN LANAIS de FAMAF y se utilizó un equipo Bruker Avance II 300.

En primer lugar, se realizó la medición del espectro RMN de una muestra que consiste en las NFC y $40 \mu\text{l}$ del electrolito, sin haber sido utilizado en la celda Li-S. Esta medición tiene el objetivo de determinar si el litio disuelto en el electrolito en forma de sales (LiFTSI y LiNO_3) altera el espectro RMN. En la Figura 4.18 se puede observar el espectro medido y el ajuste realizado por una función tipo Voigt. Los parámetros del ajuste (centro, alto y ancho a mitad de altura) se muestran en la Tabla 4.1. El espectro presenta un pico angosto centrado en $(-0,67 \pm 0,05)$ ppm. Esta contribución se espera ver en todas las mediciones ya que siempre habrá electrolito presente en las muestras.

En segundo lugar, se midió el espectro RMN de las NFC utilizadas en el separador de una celda Li-S luego de tres ciclos completos de carga y descarga. En la Figura 4.19 se encuentra el espectro medido, dicho espectro fue ajustado por tres funciones Voigt cuyos parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 4.2.

De acuerdo a M. Patel et al [36] sólo el sulfuro de litio y el polisulfuro Li_2S_8 tienen señales distinguibles en el espectro RMN, particularmente en $(2,5 \pm 0,7)$ ppm y $(1,1 \pm 0,7)$ ppm, respectivamente. El resto de las cadenas de polisulfuros (Li_2S_6 , Li_2S_4 y Li_2S_3) son combinaciones lineales de estas dos señales, es decir, se esperaría observar la formación de dos picos al medir los espectros de estos compuestos.

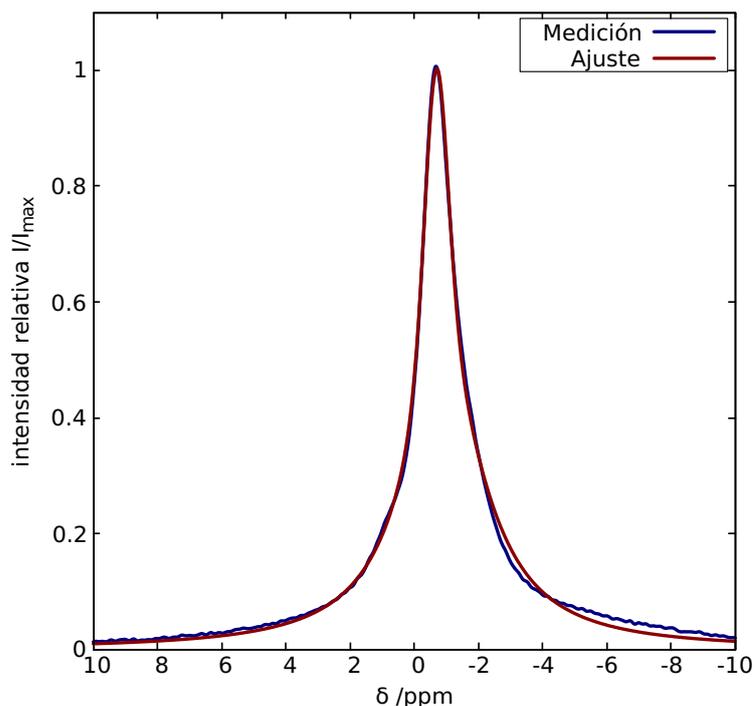


Figura 4.18: Medición y ajuste del espectro RMN del electrolito DOL-DME en las NFC.

Tabla 4.1: Parámetros del ajuste del espectro RMN del electrolito

Parámetros	Voigt 1
Centro	$(-0,67 \pm 0,05)$ ppm
Ancho	$(0,092 \pm 0,005)$ ppm
Alto	$1,00 \pm 0,01$

En la Figura 4.19 se puede observar que el perfil del espectro corresponde a la contribución de tres señales, una de ellas pertenece al electrolito (centrada en $(-0,49 \pm 0,05)$ ppm). La formación de dos nuevas señales en $(1,0 \pm 0,3)$ ppm y $(2,9 \pm 0,1)$ ppm implicarían la presencia de los polisulfuros Li_2S_8 y Li_2S_6 (polisulfuros solubles en el electrolito). El hecho de que la función centrada en 1,0 ppm sea ancha es un indicio de que no solo contribuye el Li_2S_8 sino también el Li_2S_6 a esta señal. El centro en 2,9 ppm correspondería a la resonancia de estequiometría Li_2S en el Li_2S_6 .

El espectro RMN también se midió luego de seis ciclos completos de carga y descarga. En la Figura 4.20 se ilustra el espectro medido con su respectivo ajuste, que corresponde a la suma de tres funciones voigt. En la Tabla 4.3 se muestran los parámetros de las tres funciones de ajuste.

En esta nueva medición se puede observar la contribución de tres señales en el espectro RMN, de la misma manera que para tres ciclos. Los centros de las señales no discrepan con las mediciones realizadas entre sí, de esta manera se puede afirmar que no hay apa-

rición de nuevas señales a medida que aumentan los ciclos. También, se observa que la señal correspondiente al electrolito tiene una menor contribución con respecto a la de los polisulfuros. Esto se debe a que a medida que aumentan los ciclos también aumenta la cantidad de polisulfuros disueltos en el electrolito.

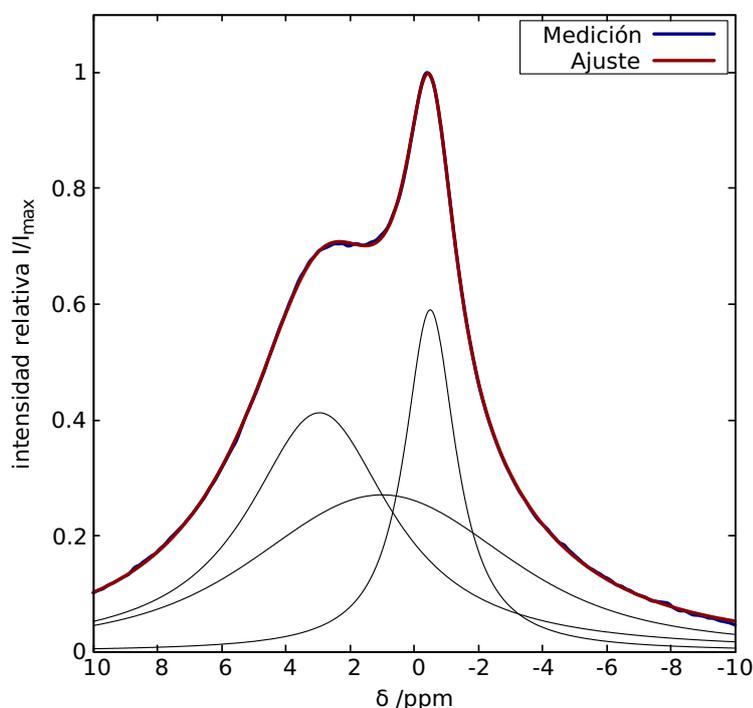


Figura 4.19: Medición y ajuste del espectro RMN de las NFC luego de 3 ciclos. En negro aparecen los contribuciones de cada una de las Voigt.

Tabla 4.2: Parámetros del ajuste del espectro RMN de las NFC-3ciclos

Parámetros	Voigt 1	Voigt 2	Voigt 3
Centro [ppm]	$-0,49 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,1$
Ancho [ppm]	$0,0057 \pm 0,0001$	$3,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
Alto	$0,59 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,05$

Las mediciones del espectro RMN de las NFC luego de terminar el proceso de carga para varios ciclos confirma la presencia de los polisulfuros Li_2S_8 y Li_2S_6 en el separador. Sumado al hecho del aumento en la capacidad específica observado en la caracterización electroquímica, se puede asegurar que las NFC están reteniendo polisulfuros en el separador, evitando la migración de los mismos al ánodo y posibilitando su regreso hacia el cátodo.

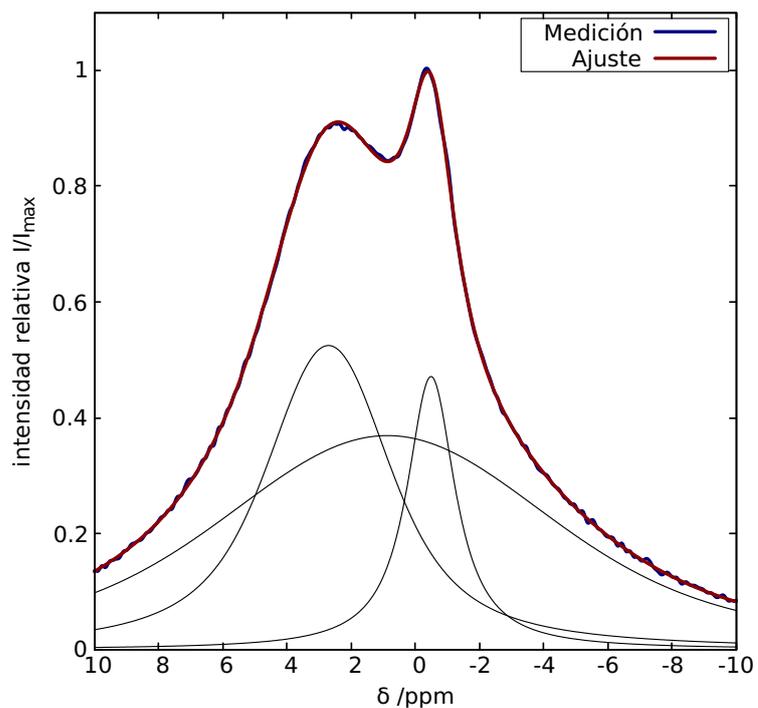


Figura 4.20: Medición y ajuste del espectro RMN de las NFC luego de 6 ciclos. En negro aparecen los contribuciones de cada una de las Voigt.

Tabla 4.3: Parámetros del ajuste del espectro RMN de las NFC-6ciclos

Parámetros	Voigt 1	Voigt 2	Voigt 3
Centro [ppm]	$-0,49 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,1$
Ancho [ppm]	$0,17 \pm 0,0001$	$4,9 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
Alto	$0,47 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,05$

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se logró sintetizar exitosamente nano fibras de carbono por el método de impregnación de sepiolita con carbono proveniente de la deshidratación de sacarosa con ácido sulfúrico. Esta síntesis fue similar a la que se encuentra en la literatura, aunque las modificaciones que se hicieron permitieron evitar la utilización de ácidos nocivos y, al mismo tiempo, simplificar el proceso de síntesis.

Se estudió la composición de la sepiolita, de acuerdo a su composición atómica y con el hecho de que al patrón de los picos DRX coinciden con los registrados en PDF-2, se caracterizó la arcilla que se usó como precursor de las nano fibras de carbono. El área superficial específica y el tamaño del poro se midieron mediante el análisis de las isotermas de adsorción, que fueron de $(108 \pm 5) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $(0,10 \pm 0,01) \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente.

Se estudió la morfología de las NFC con el análisis de imágenes SEM y TEM, y la composición con el espectro de emisión de Rayos X con un EDS. De esta manera se evidenció la estructura de fibras de carbono de tamaño nanométrico. Por otro lado, con la espectroscopía Raman y difracción de rayos X se determinó que el carbón presente en las NFC posee estructura gráfica desordenada.

De esta manera la caracterización fisicoquímica descrita anteriormente indica que las NFC son un carbón con estructura gráfica altamente desordenada de dimensiones de $(12 \pm 2) \text{ nm}$ de diámetro. Así, se puede concluir que la técnica empleada es la adecuada para realizar la síntesis de NFC contando con notables ventajas respecto de la encontrada en la literatura y sin observar cambios o alteraciones en el resultado final.

Además, se estudió el desempeño electroquímico del sistema litio azufre. El cátodo a base de azufre utilizado demostró tener un comportamiento electroquímico similar al encontrado en extensa literatura con una capacidad específica de $(580 \pm 20) \text{ mAh g}^{-1}$ que corresponde al 34 % de la capacidad específica teórica del azufre. Particularmente, se investigó sobre la modificación del separador con distintos materiales y se evaluó cómo alteraba electroquímicamente al sistema Li-S. De los separadores estudiados se destacan dos de ellos:

- El separador modificado con el compuesto sepiolita/C logró aumentar la capacidad específica del sistema estudiado en un 46 %, lo que significa que operó en $(850 \pm 50) \text{ mAh g}^{-1}$. Se observó ligeras inestabilidades en el sistema, sobre todo en la eficiencia coulombica y en los perfiles de descarga.
- El separador modificado con las NFC sintetizadas lograron una capacidad específica de $(1200 \pm 60) \text{ mAh g}^{-1}$, siendo un 72 % de la capacidad teórica del azufre. También, se destaca la alta estabilidad del sistema tanto por su eficiencia coulombica como por los perfiles de potencial en la carga y descarga de las mismas durante todos los ciclos. Además, se demostró una disminución en la resistencia en reposo de la celda como así también durante los procesos de descarga. Con la técnica *rate capability* se evidenció que la corriente máxima que tolera la celda es de $0,45 \text{ A g}^{-1}$, a esta velocidad la celda opera con una capacidad específica de $(700 \pm 20) \text{ mAh g}^{-1}$.

No se ha encontrado en la bibliografía sobre estos sistemas en particular. Sí se han reportado diversas modificaciones en el separador e incluso la utilización de varios cátodos (con separador sin modificar) que operan en el rango de capacidades medidas e incluso mayores. Sin embargo, en dichas investigaciones se utilizan materiales que en general son difíciles de sintetizar y costosos. Por lo que se resalta la simpleza de la síntesis utilizada para las NFC y la abundancia de los materiales necesarios para realizar tanto la síntesis como los cátodos.

Con la técnica RMN se estudió al separador de las NFC ex situ, en el espectro medido se pudo evidenciar la presencia de polisulfuros en el separador. De esta manera se verificó la hipótesis de que las NFC retienen a los polisulfuros en el separador. No se han encontrado reportes en donde se haya utilizado la espectroscopía RMN en los separadores, pero sí se ha utilizado esta técnica para dilucidar los procesos de litación que ocurren en el cátodo de azufre.

Perspectivas futuras

A futuro se desea continuar con las investigaciones que se detallan a continuación:

- Finalizar con la caracterización de química superficial de las NFC con experimentos de XPS, termogravimetría y espectrometría de masas, los cuales se están llevando a cabo actualmente en el Instituto de Física Aplicada de San Luis.
- Caracterizar al carbón activado utilizado en el cátodo de azufre. En especial realizar el estudio de isothermas de adsorción, para analizar su estructura porosa y evidenciar la capacidad de adsorción de azufre.
- Realizar simulaciones computacionales con el modelo basado en primeros principios DFT (*Density Functional theory*) para alcanzar un entendimiento acabado de los

procesos y mecanismos que ocurren en la batería y dilucidar la causa por la cual las NFC retienen polisulfuros.

Bibliografía

- [1] A. K. Shukla, T. Prem Kumar R. Article, *Electrochemical Energy Storage Devices*, Proc Indian Natn Sci Acad 81, 4, 891-902 (2015).
- [2] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rha, Y. Zeraouli. *Solar Energy Materials y Solar Cells Energy storage : Applications and challenges*, 120, 59–80 (2014).
- [3] D.B. Richardson. *Electric vehicles and the electric grid: A review of modeling approaches, Impacts, and renewable energy integration*, Renew. Sustain. Energy Rev. 19, 247–254 (2013).
- [4] A. Evans, V. Strezov, T.J. Evans. *Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration*, Renew. Sustain. Energy Rev. 16, 4141–4147 (2012).
- [5] J. Lim, J. Pyun, K. Char. *Recent Approaches for the Direct Use of Elemental Sulfur in the Synthesis and Processing of Advanced Materials*, 2–12 (2015).
- [6] L.F. Nazar, M. Cuisinier, Q. Pang. *Lithium-sulfur batteries*, Materials Research Society 39, 436-442 (2014).
- [7] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su. *Rechargeable Lithium Sulfur Batteries*. Chem. Rev. 114, 11751–87 (2014).
- [8] S. Lee, Y. J. Lee, Y. Sun. *Nanostructured lithium sulfide materials for lithium-sulfur batteries*. Journal of Power Sources 323, 174–188 (2016).
- [9] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee and G. Yushin. *Li-ion battery materials: present and future*. Materials Today 18, 5 (2015).
- [10] J. Balach, T. Jaumann, M. Klose, S. Oswald, J. Eckert, and L. Giebeler. *Functional Mesoporous Carbon-Coated Separator for Long-Life, High-Energy Lithium–Sulfur Batteries*. Adv. Funct. Mater. 25, 5285–5291 (2015).
- [11] Z. Liu, P. B. Balbuena, and P. P. Mukherjee. *Revealing Charge Transport Mechanisms in Li₂S₂ for Li-S Batteries*. J. Phys. Chem Lett 8, 1324-1330 (2017).

- [12] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko and D. Aurbach. Sulfur-Impregnated Activated Carbon Fiber Cloth as a Binder-Free Cathode for Rechargeable Li-S Batteries. *Adv. Mater.* 23, 5641–5644 (2011).
- [13] Z. W. Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P. Hsu, Y. Cui. Sulphur–TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium–sulphur batteries. *Nat. Commun.* 4, 1331 (2013).
- [14] R. Bhattacharyya¹, B. Key, H. Chen, A. S. Best, A. F. Hollenkamp and C. P. Grey. In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nature Materials* 9, 504–510 (2010).
- [15] Y.G. Guo, J.S. Hu, L.J. Wan. Nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage devices. *Adv. Mater.* 20, 2878–2887 (2008).
- [16] G. Zhou, L. Li, D. Wang, X. Shan, S. Pei, F. Li. A Flexible Sulfur-Graphene-Polypropylene Separator Integrated Electrode for Advanced Li–S Batteries. *Advanced Materials* 27, 4, 641–647 (2015).
- [17] H. Yao, K. Yan, W. Li, G. Zheng, D. Kong, Z. W. Seh, V. K. Narasimhan, Z. Lianga and Y. Cui. Improved lithium–sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode–separator interface. *Energy and Environmental Science* 10 (2014).
- [18] Y. Su, A. Manthiram. Lithium–sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nature Communications* 3, 1166 (2012).
- [19] F. Fan, W. C. Carter, Y. M. Chiang. Mechanism and Kinetics of Li₂S Precipitation in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* 27, 5203–5209 (2015).
- [20] X. Ji and L. F. Nazar. Advances in Li–S batteries. *J. Mater. Chem.* 20, 9821–9826 (2010).
- [21] M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen. *Zeitschrift für Physik* 109, 9–10, 553–572 (1938).
- [22] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. WILEY-VCH Verlag GmbH And Co. KGaA. Weinheim, Germany (2011).
- [23] W. H. Bragg and W. L. Bragg. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character 88, 605, 428–438 (1913).

- [24] D. P. Vergas D. Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂ (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, departamento de Química. Bogotá, Colombia (2013).
- [25] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319 (1938).
- [26] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66, 8, 1739–1758 (2009).
- [27] B. Marzola. Caracterización de la dinámica molecular y propiedades elásticas de membranas de liposomas flexibles mediante relaxometría magnética nuclear (tesis de pregrado). Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación. Córdoba, Argentina (2017).
- [28] M. Levitt, *Spin Dynamics: basis of Nuclear Magnetic Resonance*. John Wiley e hijos, Ltd. Chichester, England (2008).
- [29] L. E. Foa Torres, S. Roche and J. Charlier. *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials*. Cambridge University Press. London, England (2014).
- [30] G. Sandí, K. A. Carrado, R. E. Winans, C. S. Johnson and R. Csencsitsc. Carbons for lithium battery applications prepared using sepiolite as inorganic template. *Journal of The Electrochemical Society* 146, 10, 3644-3648 (1999).
- [31] T. Hibino, A. Tsunashima, A. Yamazaki and R. Otsuka. Model calculation of sepiolite surface areas. *Clays Clay Miner* 43, 4, 391-396, (1995).
- [32] G. Li, G. Li, S. Ye and X. Gao. A Polyaniline-Coated Sulfur/Carbon Composite with an Enhanced High-Rate Capability as a Cathode Material for Lithium/Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2, 1238–1245 (2012).
- [33] G. Sandí, K. A. Carrado, R. E. Winans, C. S. Johnson, and K. D. Kepler. in *Lithium Batteries*. S. Surampudi and R. A. Marsh, Editors, PV 98–16. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 9 (1999).
- [34] S. Jun, S. Hoon Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 43, 10712-10713 (2000).
- [35] K. Kinoshita, *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties*. John Wiley & Sons, New York, USA (1988).

- [36] M. U. M. Patel, I. Arčon, G. Aquilanti, L. Stievano, G. Mali, R. Dominko. X-ray Absorption Near-Edge Structure and Nuclear Magnetic Resonance Study of the Lithium–Sulfur Battery and its Components. *ChemPhysChem* 15, 894-904 (2014).
- [37] M. Cuisinier, P. Cabelguen, S. Evers, G. He, M. Kolbeck, A. Garsuch, T. Bolin, M. Balasubramanian, L. F. Nazar. Sulfur Speciation in LiS Batteries Determined by Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 3227-3232 (2013).

Los abajo firmantes, miembros del Tribunal de Evaluación de tesis, damos Fe que el presente ejemplar impreso, se corresponde con el aprobado por éste Tribunal.