

ESTUDIO DE CARBONES COMO MATRICES PARA BATERÍAS DE LITIO

STUDY OF CARBONS AS MATRICES FOR LITHIUM BATTERIES



UNIVERSIDAD
DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS

Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química
Programa de Doctorado en Química Fina

Directores:

Dr. Álvaro Caballero Amores

Dra. Almudena Benítez de la Torre

Memoria de Tesis Doctoral presentada por:

CELIA HERNÁNDEZ RENTERO

Para aspirar al grado de *Doctora por la Universidad de Córdoba*

Córdoba, diciembre de 2022

TITULO: *ESTUDIO DE CARBONES COMO MATRICES PARA BATERÍAS DE LITIO*

AUTOR: *Celia Hernández Rentero*

© Edita: UCOPress. 2023
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

<https://www.uco.es/ucopress/index.php/es/>
ucopress@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS: ESTUDIO DE CARBONES COMO MATRICES PARA BATERÍAS DE LITIO

DOCTORANDA: CELIA HERNÁNDEZ RENTERO

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Dña. Celia Hernández Rentero, Graduada en Química, ha desarrollado con éxito los planes de formación e investigación vinculados a la Tesis Doctoral “**Estudio de carbones como matrices para baterías de litio**”, bajo la dirección de los doctores abajo firmantes en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, dentro de la línea de investigación del grupo FQM-175.

Los resultados obtenidos han dado lugar a la publicación de ocho artículos científicos, 4 de ellos como primera autora, en revistas internacionales de prestigio. La difusión de los resultados se ha ampliado mediante comunicaciones en congresos científicos nacionales e internacionales (19).

La investigadora ha realizado una fructífera estancia de seis meses en un laboratorio de una institución europea de prestigio, Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, Università di Ferrara (Italia).

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 13 de diciembre de 2022

Firma de los directores

Fdo: Álvaro Caballero Amores

Fdo: Almudena Benítez de la Torre



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Mediante la defensa de esta Memoria, se pretende optar a la obtención de la **mención de DOCTORADO INTERNACIONAL**, habida cuenta que la Doctoranda reúne los requisitos exigidos para tal mención de acuerdo con el artículo 54 del Reglamento 57/2020 de los Estudios de Doctorado de la Universidad de Córdoba (BOUCO 2021/01186):

1. Durante el periodo de formación la doctoranda haya realizado una estancia mínima, no necesariamente continuada, de tres meses fuera de España en, al menos, una institución de enseñanza superior o centro público o privado de investigación de prestigio, distinto a aquellos en los que obtuvo el título de grado y/o máster, cursando estudios o realizando trabajos de investigación. La doctoranda ha realizado una estancia de investigación de seis meses de duración en el *Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, Università di Ferrara (Italia)*, financiada por el Ministerio de Educación y Formación Profesional, a través de una ayuda competitiva vinculada al contrato predoctoral FPU16/03718.
2. Se cuenta con los informes favorables de dos Doctores expertos y con experiencia investigadora acreditada pertenecientes a alguna institución de educación superior o instituto de investigación no española, de los que al menos uno es de una institución distinta a aquella en la que la doctoranda realizó la estancia.
3. En el tribunal evaluador de la Tesis Doctoral existe al menos un experto perteneciente a alguna institución de Educación Superior o centro de investigación no española, con el título de Doctor, y distinto del responsable de la estancia mencionada en el punto 1.
4. Parte de la Tesis Doctoral se ha redactado y es presentada en una de las lenguas habituales para la comunicación científica en su campo de conocimiento, distinta a cualquiera de las lenguas oficiales o cooficiales en España.

El presente trabajo de tesis doctoral ha sido realizado gracias a la financiación recibida por las siguientes instituciones a través de la concesión de ayudas y proyectos competitivos de investigación:

- Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (Gobierno de España)

Proyecto de Investigación MAT2014-55907-R



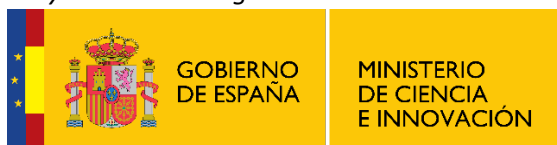
- Ministerio de Educación y Formación Profesional (Gobierno de España)

Ayuda predoctoral FPU16/03718



- Ministerio de Ciencia e Innovación (Gobierno de España)

Proyecto de Investigación MAT2017-87541-R



- Junta de Andalucía

Ayudas al Grupo PAIDI FQM-175 "Química Inorgánica"



Junta de Andalucía

- Universidad de Córdoba

Ayudas del Plan Propio de Investigación de la UCO



“Imposible nada es, difícil muchas cosas son”

Maestro Yoda

***“Trabajar duro es importante, pero hay algo
que importa más: creer en ti mismo”***

Harry Potter

“Hakuna Matata”

Timón y Pumba

***“Incluso un camino sinuoso, difícil, nos puede
conducir a la meta si no lo abandonamos
hasta el final”***

Paulo Coelho

A mis padres

A mi hermana

A mis perritos

AGRADECIMIENTOS

Una etapa se acaba. Una larga etapa que comenzó en 2011 cuando la Universidad de Córdoba me abrió sus puertas por primera vez. Una etapa destinada a acabar en 2015, pero que, gracias a que nuestro camino no lo recorreremos solos, continuó unos años más.

Quiero agradecer en primer lugar al profesor Julián Morales por darme la oportunidad de entrar en el departamento y por animarme a continuar. A mis directores de Tesis, los profesores Álvaro Caballero y Almudena Benítez por guiarme durante estos años, por respaldarme para conseguir la beca del doctorado, por vuestra dedicación y confianza constante y por ayudarme a mejorar como química y como persona. Hago extensivo el agradecimiento a los doctores Óscar Vargas y Noelia Moreno, tutores de los trabajos fin de grado y fin de máster, etapas también decisivas para llegar hasta aquí. Gracias a los 5, porque fuisteis los que apostasteis por mí cuando ni yo misma creía que podía valer para la investigación.

Agradecer también al profesor Jusef Hassoun de la Universidad de Ferrara por abrirme las puertas de su laboratorio, por enseñarme otra versión de un grupo de investigación, por motivarme a seguir adelante y valorar el esfuerzo realizado en esos meses. Gracias también a Vittorio Marangon compañero de faena, a Fabio, a Paolo y, por supuesto, a Shuangying Wei que se convirtió en pocas semanas de compañera a gran amiga. No puedo olvidarme de Estrella, Sandra, Salvatore y Mahmud, compañeros de barbacoas, degustaciones multiculturales, viajes, y, sobretodo, conversaciones bi – tri y cuatrilingües ¡qué viva la torre de Babel! Gracias por hacer que 6 meses pasaran tan rápido.

De igual modo, agradecer a todos los profesores que componen el departamento Ivanna Pavlovic, Pedro Lavela, Gregorio Ortiz, Ricardo Alcántara, Carlos Pérez, Mercedes Sánchez, Fabiano Tavares, Cristobalina Barriga, Manolo Cruz, José María Fernández, José Luis Tirado, Lourdes Hernán y Luis Sánchez. Han sido muchas reuniones, muchas comidas de feria, Navidad y tesis, gracias porque todos de una forma u otra habéis dejado huella. Así como a José Carlos Arrebola, que me ha ayudado a ser mejor química y mejor profe, muchas gracias.

Mención especial para Mari Carmen, la mami del departamento. Gracias por tus consejos, por tu paciencia, por tu capacidad organizativa y por entenderme tan bien.

Gracias a todos los que, a pesar de no pertenecer al FQM-175, han colaborado para que esta investigación saliese adelante. Los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, en especial a Curro y a Juan Isidro. A los profesores Enrique Rodríguez Castellón y Francisco Martín de la Universidad de Málaga. Al profesor Jesús Canales de la Universidad de Castilla La Mancha. Al profesor Vicente Gómez y la doctora Mara Olivares de la Universidad de Badajoz. A miembros de otros departamentos como Dani Cosano y Juan Amaro de Química Orgánica y a los responsables del Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA) Paco Romero, Rafa Lucena, Rocío Otero e Irene Humanes.

Gracias a José Espino por ser la mano maestra que nos arregla los equipos. También a los trabajadores del edificio Marie Curie, conserjes, personal de limpieza y personal de mantenimiento. Así como a los trabajadores del Rectorado que llevan adelante todo el papeleo necesario, que no es precisamente poco.

Me gustaría recordar a las instituciones que han proporcionado la financiación para llevar a cabo esta investigación: Junta de Andalucía (Grupo FQM-175), Ministerio de Economía y Competitividad (Proyectos: MAT2014-55907-R y MAT2017-87541-R) y Ministerio de Educación y Formación Profesional (ayuda predoctoral concedida en 2017 FPU16/03718).

En 7 años se viven momentos de muchos tipos, hay ratitos de risas, días de celebración, tardes de charlas eternas esperando a que acabe un equipo, días estresantes, síntesis pestilentes cuando algo sale mal con el azufre, colas para usar el microondas... Y el denominador común de todos esos momentos es la presencia de algún compañero de batalla.

Unos ya se fueron, otros siguen y otros acaban de llegar, pero todos me han enseñado algo y han dejado huella. Si empiezo por el principio tengo que acordarme de Almudena Parejas, compañera de la carrera, el máster, la tesis y lo más importante, amiga. Gracias por ser la horma de mi zapato, será difícil encontrar a alguien con quien pueda trabajar tan bien como contigo. María Simón, que sólo estuvo unos meses en el máster, y voló, siempre recordaré ese primer congreso en Zaragoza buscando “El Palacio de Congresos” ¿dónde iba a ser sino?, y como me enseñaste a “no ir coja”. Pilar Díaz, la jienense-madrileña que siempre tenía la manera de sacarte una sonrisa. José Balbuena, miembro fundador del desayuno alternativo, profesor de compras por Amazon y ex-dueño del sitio estratégico del cuartichi. Rafa Klee cuyos saludos lo mismo duraban dos segundos que dos horas si notaba que hacía falta desahogarse. Fredy Alexander Rodríguez Rivas, el hondureño sabrosón que baila “contra la pared”. Almudena Benítez, la otra parte femenina entre los becarios, compañera de congresos y viajes, capaz de echarse una carrera a lo Usain

Bolt en chanclas y cuesta arriba si hay que ayudar a alguien. Gracias por las charlas, los consejos y sobre todo por el apoyo. Rafa Pérez, el hombre que pone orden dentro del caos, la prudencia hecha persona, pero que se entrega cuando el objetivo es un compañero. Fernando Luna menciano por excelencia y deportista incansable, pero sin duda lo que más te agradezco son las horas infinitas de ayuda con la informática, mejoraré, I promise. Fuiste la primera persona que conocí al llegar a Rabanales así que podemos decir eso de “empezamos en esto juntos y seguiremos hasta el final”. Adrián Pastor, mi Adri, compañero de solicitudes, de beca, de docencia, de reivindicaciones... sin duda eres de las mejores personas que conozco. Uxua, compañera a distancia pero que se hace querer. Alex, mi fugaz compi de inglés, tienes una capacidad increíble! Javi Frago, el recluta más “apañao” y con mejor melena que pudimos conseguir. Alberto, vecino y compañero de paseos de desahogo con mi Damita. ¡Confía más en ti, vales muchísimo! Rubén Beltrán, un madrileño enamorado de Córdoba y de su trabajo, gracias por contagiar la pasión hacia la investigación. Javier Soler, mi niño del TFG, gracias por saber valorar el trabajo de otros, y gracias por convertirte en un amigo en quien confiar. Marián, con su eterna sonrisa y dulzura, compañera dentro y fuera de la Universidad. Gracias a todos, gracias “Ratas del Cuartichi”.

No me gustaría olvidarme de las personas que pasaron, aunque fuese brevemente, por el grupo: Marcos Tejero, Rafa Córdoba, Karima, Soumeya, Abir y Víctor, espero que os esté yendo genial.

Un besote también para mis “Belmerianos” David Cantador y David Suescum gracias por hacer amenos los días de docencia, por los tupers calentitos de la estufa, por todos los favores a distancia y por hacerme sentir parte de vuestro grupo.

A las nuevas ratillas: Álvaro, Suelen, Laura, Azahara, Vito, Jesús, Alejandro, Antonio, Rafi, David mucho ánimo y mucha fuerza con el desafío que tenéis por delante. Seguro que os va genial.

Una tesis no sólo se hace en el laboratorio, una tesis implica un componente personal muy grande y necesitas el apoyo de familia y amigos para poder llevarla a cabo. Yo no he podido tener más suerte. ¡Gracias a mis LdS por aguantarme tantísimo! Gracias Carmen, Bea y Azahara por la confianza, por las risas y por la paciencia para explicar las cosas varias veces. Espero que podáis cumplir todas vuestras metas porque valéis mucho.

Hay veces que las compañeras de máster acaban siendo amigas. Gracias Toñi, Laura, Davinia y Silvia por ser un apoyo más allá de las clases.

Un beso también enorme a mis compis de bachiller, teatros, viajes y profesión Azahara y Andrés. Aunque no tantas como nos hubiera gustado, han sido muchas tardes de risas, desconexión y apoyo mutuo. ¡Hay que organizar otro viaje! Os quiero mucho y ojalá acabemos juntos en algún centro.

No me puedo olvidar de mis niños del fútbolín: Jose, Nacho, Santi, María y David. Que sí, que tenéis las muñecas más fuertes, pero que yo también le pongo ganas ¿no? Gracias por permitirme desconectar y pasar grandes momentos. ¡Confianza chicos!

Dejo para el final el pilar más importante: mi familia, a los que están y a los que ya se fueron. GRACIAS, GRACIAS Y GRACIAS. Tenéis el cielo ganado. Gracias por animarme, por reiros de mí (con cariño) y sobre todo por soportar los cambios de humor. Habéis estado en los días de llanto y frustración, pero también en los días de celebración. Los hay que

incluso habéis cogido un vuelo solos para estar juntos. Gracias a mi abuelos, titos y primos por confiar en mí. Gracias madrina por ser una segunda madre y seguir estando al pie del cañón pasen los años que pasen. Gracias a mi tito Mario por ser feliz en Navidad solo viendo mi cara con “esos cuerpos”. A mis niñas chiquitas, Dama y Linda, que ellas también lo dan todo por la causa. Aunque ya no está, también acordarme de mi Golfete, el perrito que se merece el título de químico. Amigo te he echado mucho de menos en esta última etapa. Espero que donde estés seas feliz. Gracias Gloria por el desparpajo con el que dices las cosas, haces que parezca que se puede con todo. Y por supuesto, gracias a mis padres por tener a sus hijas siempre como prioridad. Este logro también es vuestro. Os quiero.

Índice

Resumen general	1
Overall summary	9
Capítulo 1 Introducción	17
1.1. Baterías basadas en litio	23
1.2. Baterías de Litio-ion (LIB)	26
1.2.1. Fundamento de las baterías Litio-ion	28
1.2.2. Cátodos para baterías Litio-ion	32
1.2.3. Ánodos para baterías Litio-ion	37
1.2.4. Electrolitos para baterías Litio-ion	42
1.2.5. Separadores para baterías Litio-ion	46
1.3. Baterías de Litio-azufre (Li-S)	48
1.3.1. Fundamento de las baterías Litio-azufre	51
1.3.2. Cátodos para baterías Litio-Azufre.....	55
1.3.3. Ánodos para baterías Litio-azufre	59
1.3.4. Electrolitos para baterías Litio-azufre	61
1.3.5. Separadores para baterías Litio-azufre	64
1.4. Carbones para baterías basadas en litio	66
1.4.1. Carbones derivados de grafeno	66
1.4.2. Carbones derivados de estructuras metal-orgánicas (MOF).....	71
1.4.3. Carbones derivados de biomasa	74
1.5. Referencias	80
Capítulo 2 Objetivos	103

Capítulo 3 Materiales y métodos	115
3.1. Preparación de muestras	118
3.1.1. Preparación de carbones.....	119
3.1.2. Preparación de mezclas activas basadas en carbón.....	126
3.2. Caracterización estructural, textural, morfológica y química	131
3.2.1. Difracción de Rayos X	132
3.2.2. Espectroscopía Raman	134
3.2.3. Análisis de Superficie Específica y Porosidad	136
3.2.4. Microscopía electrónica	143
3.2.5. Análisis termogravimétrico	147
3.2.6. Análisis elemental.....	149
3.2.7. Espectroscopía de infrarrojos.....	151
3.2.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	152
3.3. Preparación de los electrodos	155
3.4. Preparación de los electrolitos	158
3.5. Celdas electroquímicas	164
3.5.1. Celdas Swagelok de dos electrodos	164
3.5.2. Celdas Swagelok de tres electrodos.....	165
3.5.3. Celdas tipo botón	166
3.6. Caracterización electroquímica	169
3.6.1. Técnicas Potenciostáticas.....	170
3.6.2. Técnicas Galvanostáticas.....	173
3.6.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	176
3.7. Referencias	179
 Capítulo 4 Resultados y discusión	 183
 Chapter 4 Results and discussion	 189

4.1. Solvothermal-induced 3D graphene networks: Role played by the structural and textural properties on lithium storage	191
4.1.1. Abstract.....	191
4.1.2. Introduction	192
4.1.3. Experimental	193
4.1.4. Results and discussion.....	196
4.1.5. Conclusions	210
4.1.6. References.....	211
4.2. Porous Cr₂O₃@C composite derived from metal organic framework in efficient semi-liquid lithium-sulfur battery	215
4.2.1. Abstract.....	215
4.2.2. Introduction	216
4.2.3. Experimental section.....	221
4.2.4. Results and discussion.....	225
4.2.5. Conclusions	240
4.2.6. References.....	241
4.3. Alternative lithium-ion battery using biomass-derived carbons as environmentally sustainable anode	249
4.3.1. Abstract.....	249
4.3.2. Introduction	250
4.3.3. Experimental	253
4.3.4. Results and discussion.....	258
4.3.5. Conclusions	278
4.3.6. References.....	280
Appendix I: Supplementary Information.....	288
4.4. Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high-performance carbon with dual porosity derived from cherry pits	293
4.4.1. Abstract.....	293

4.4.2.	Introduction.....	294
4.4.3.	Experimental	301
4.4.4.	Results and discussion.....	304
4.4.5.	Conclusions.....	317
4.4.6.	References.....	318
4.5.	A Stable High-Capacity Lithium-Ion Battery Using a Biomass-Derived Sulfur-Carbon Cathode and Lithiated Silicon Anode.....	325
4.5.1.	Abstract	325
4.5.2.	Introduction.....	326
4.5.3.	Results and discussion.....	329
4.5.4.	Conclusions.....	344
4.5.5.	Experimental	345
4.5.6.	References.....	352
	Appendix II: Supplementary Information.....	357
	Capítulo 5 Conclusiones globales	361
	Chapter 5 Global conclusions	369
	Capítulo 6 Producción, formación y difusión científica.....	377
6.1.	Publicaciones científicas	379
6.1.1.	Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral	379
6.1.2.	Publicaciones derivadas de colaboraciones científicas..	384
6.2.	Comunicaciones en congresos.....	387
6.2.1.	Comunicaciones en congresos como autora principal...	387
6.2.2.	Comunicaciones en congresos derivadas de colaboraciones.....	394

6.3. Participación en proyectos de investigación.....	399
6.4. Formación complementaria.....	401
6.5. Movilidad	408
6.6. Difusión científica	410
Índice de figuras.....	I
Índice de tablas.....	XV
Abreviaturas	XXI

Resumen general

Tres de los grandes desafíos a los que se enfrenta la sociedad son el cambio climático, la creciente demanda de energía y la búsqueda del desarrollo sostenible. La Asamblea General de las Naciones Unidas estableció los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) en la Agenda 2030 para marcar el camino hacia la transición ecológica que deben seguir los países firmantes.

Este proceso inevitablemente incluye la reducción del consumo de combustibles fósiles y su reemplazo por energías renovables. Sin embargo, este tipo de energías presentan la desventaja de una producción discontinua al depender de fenómenos atmosféricos (luz solar, viento, mareas, etc.). Para permitir un abastecimiento continuo de energía empleando fuentes renovables es necesario contar con sistemas de almacenamiento energético avanzados.

Las baterías son sistemas de almacenamiento electroquímicos donde la electricidad producida se utiliza para llevar a cabo una reacción química no espontánea, y cuando se requiera electricidad se producirá la reacción espontánea transformando la energía química en eléctrica. Estos dispositivos constan fundamentalmente de tres componentes: cátodo, ánodo y electrolito. El desarrollo de estos componentes para cualquier tecnología de baterías es fundamental a la hora de avanzar en sistemas de almacenamiento que apoyen la consecución de los retos marcados en los ODS.

La presente Tesis Doctoral pretende colaborar en los objetivos 7, 12 y 13 de los ODS mediante la síntesis de nuevos carbones que puedan emplearse como cátodos y ánodos en baterías de litio y que además presenten prestaciones superiores a los actualmente comercializados. Así mismo, se ha propuesto la síntesis de carbones a partir de biomasa

Resumen general

residual, lo que supone una revalorización de subproductos de la industria agroalimentaria, aumentando la sostenibilidad de este tipo de dispositivos y potenciando la economía circular asociada al sector energético.

La presente Tesis Doctoral titulada *“Estudio de carbones como matrices para baterías de litio”*, dirigida por los doctores D. Álvaro Caballero Amores y Dña. Almudena Benítez de la Torre, se encuadra en la línea de investigación “Materiales Avanzados para Baterías Recargables” del grupo FQM-175 “Química Inorgánica”, desarrollada en el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba.

Fundamentalmente, esta memoria se ha elaborado gracias a la ayuda predoctoral para la formación de profesorado universitario (FPU) con referencia FPU16/03718 concedida por el Ministerio de Universidades (Gobierno de España). Así mismo, los trabajos de investigación se han llevado a cabo gracias a la financiación de los Proyectos Nacionales de I+D+i (i) MAT2014-55907-R *“Grafeno como base de baterías avanzadas Li/S y Na/S para almacenamiento de energías renovables en redes eléctricas inteligentes”* y (ii) MAT2017-87541-R *“Avances en la tecnología de baterías litio-azufre: rendimiento, seguridad y sostenibilidad”*.

Los materiales sintetizados en esta Tesis Doctoral se han evaluado en dos tipos de tecnologías, las baterías de litio-ion (LIB) y litio-azufre (Li-S). Una exposición más detalla de la situación actual, así como del funcionamiento de las baterías basadas en litio se recoge en el [capítulo 1](#). En resumen, el plan de trabajo seguido en todas las investigaciones ha sido: (i) análisis del estado del arte, para conocer los últimos avances en la temática y la tendencia seguida en otros grupos de investigación, (ii) síntesis de carbones, procurando un equilibrio entre las propiedades

adquiridas por el material y la sostenibilidad del proceso de preparación, (iii) síntesis de la mezcla o composite carbón-azufre, sólo en caso de emplear ese material como cátodo en baterías Li-S, (iv) caracterización integral de los materiales, incluyendo un análisis estructural, morfológico, textural, composicional y de estabilidad térmica, (v) preparación de electrodos y ensamblaje de las celdas electroquímicas (baterías de litio-ion o litio-azufre), y finalmente, (vi) caracterización electroquímica, mediante la realización de medidas galvanostáticas de carga y descarga, voltamperometrías cíclicas (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

A colación de lo anterior, una descripción pormenorizada de los materiales y métodos de síntesis empleados, así como de las técnicas de caracterización utilizadas se detalla en el [capítulo 3](#).

Por su parte, el [capítulo 4](#) recoge los resultados y la discusión de los mismo obtenidos en los distintos trabajos de investigación desarrollados durante esta Tesis Doctoral. En este sentido, este capítulo se divide en cinco secciones en función del material sintetizado y la tecnología empleada. Inicialmente se recogen los trabajos sobre carbones obtenidos a partir de reactivos comerciales mediante diferentes métodos de preparación: (i) carbones grafénicos utilizados como ánodos en baterías Li-ion y (ii) carbón derivado de MOF utilizado como cátodo en una batería semi-líquida Li-S. Los siguientes apartados han sido dedicados a la optimización y revalorización de un carbón derivado de biomasa: (iii) en primer lugar, dos carbones obtenidos a partir de hueso de cereza preparados con distintos agentes activantes (KOH y H₃PO₄) han sido testeados como ánodos en baterías Li-ion, posteriormente (iv) se probaron estos carbones en baterías Li-S; y, por último, (v) seleccionando

Resumen general

el mejor de estos carbones, se optimizó la configuración de la celda y la proporción de azufre incorporada en el composite con el propósito de aumentar la seguridad de la batería Li-S y lograr mejores prestaciones en esta tecnología. A continuación, se describen brevemente los materiales y configuraciones de celda utilizadas en cada sección del capítulo 4.

1. Grafeno tridimensional como ánodo para una batería Li-ion

Se prepararon grafenos tridimensionales a través de la exfoliación hidrotérmica de óxido grafítico (GO) adicionando, o no, un reductor químico y un agente surfactante que evitase el reapilamiento de láminas. Previamente, la síntesis de GO se realizó mediante el método modificado de Hummer, partiendo de grafito como precursor.

Las propiedades electroquímicas de los carbones sintetizados se probaron como electrodos de trabajo en baterías Li-ion mediante la preparación de celdas de dos electrodos tipo Swagelock, donde el contraelectrodo y electrodo de referencia empleado fue litio metal.

2. Carbón derivado de MOF como cátodo para una batería semi-líquida Li-S

Primeramente, el MOF MIL-101(Cr) se preparó mediante tratamiento hidrotérmico de nitrato de cromo (III) y ácido 1,4-bencenodicarboxílico. Posteriormente, dicho MOF fue sometido a un

tratamiento térmico bajo atmósfera de nitrógeno a 600 °C con el objetivo de obtener el composite de óxido de cromo y carbón Cr₂O₃@C.

Las propiedades electroquímicas del carbón derivado de MOF (Cr₂O₃@C) fueron estudiadas como electrodo de trabajo en una celda semi-líquida Li-S tipo botón frente a litio metálico (contraelectrodo y electrodo de referencia) y, utilizando como electrolito Li₂S₈ disuelto en dietilenglicol dimetil éter (DEGME). El empleo de este disolvente, en lugar de los habitualmente utilizados (DOL y DME), permite aumentar la seguridad de la batería Li-S debido a que es menos inflamable.

3. Carbón derivado de biomasa como ánodo para una batería Li-ión

Carbones a partir de residuos de biomasa, concretamente huesos de cereza procedentes del Valle del Jerte, Cáceres, fueron sintetizados mediante activación química utilizando dos agentes químicos diferentes, KOH y H₃PO₄.

Las medidas de voltametría cíclica e impedancia se llevaron a cabo en celdas Li-ion tipo Swagelok de tres electrodos, utilizando litio como contraelectrodo y electrodo de referencia. Sin embargo, las medidas galvanostáticas se realizaron en celdas tipo botón tanto para las semiceldas (donde se utiliza litio metal como contraelectrodo y electrodo de referencia) como para las celdas completas, donde el litio metálico se sustituyó por un cátodo de LiFePO₄.

4. Carbón derivado de biomasa como cátodo para una batería Li-S

Ambos carbones derivados de biomasa preparados en el estudio anteriores fueron evaluados como matriz para alojar azufre, resultando que sólo el carbón activado (CA) con H_3PO_4 mostraba mejores resultados electroquímicos. Para sintetizar el composite carbón-azufre se utilizó el método de desproporción del $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en medio ácido.

Las medidas electroquímicas se realizaron en celdas Li-S tipo botón con configuración de semicelda, es decir, enfrentando el composite CA-S a litio metálico.

5. Carbón derivado de biomasa como cátodo para una batería híbrida Li-S

En este último apartado se procuró mejorar las prestaciones del carbón activado de biomasa como matriz para albergar azufre y ser empleado como cátodo para una batería híbrida Li-S. Para ello se introdujeron 3 modificaciones: (i) aumentar la cantidad de azufre en el composite, pasando de un 57 a un 75% de S, (ii) modificar el sustrato sobre el que se depositaba el composite, usando GDL en lugar de aluminio y (iii) emplear una configuración de celda híbrida al reemplazar el litio metálico por un material que contuviera litio, concretamente se utilizó un composite de óxido de silicio y carbono, $\text{SiO}_x\text{-C}$. La sustitución del litio metálico aporta una seguridad incrementada a esta configuración optimizada de batería Li-S.

Overall summary

Three of the great challenges society faces are climate change, the growing demand for energy and the search for sustainable development. The United Nations General Assembly established the Sustainable Development Goals (SDG) in the 2030 Agenda to mark the path towards the ecological transition that the signatory countries must follow.

This process inevitably includes reducing the consumption of fossil fuels and replacing them with renewable energy. However, this type of energy has the disadvantage of discontinuous production as it depends on atmospheric phenomena (sunlight, wind, tides, etc.). To allow a continuous supply of energy using renewable sources, it is necessary to have advanced energy storage systems.

Batteries are electrochemical storage systems where the electricity produced is used to carry out a non-spontaneous chemical reaction, and when electricity is required, the spontaneous reaction will occur, transforming chemical energy into electricity. These devices basically consist of three components: cathode, anode and electrolyte. The development of these components for any battery technology is essential when advancing in storage systems that support the achievement of the challenges set out in the SDGs.

This Doctoral Thesis aims to collaborate in goals 7, 12 and 13 of the SDGs through the synthesis of new carbons that can be used as cathodes and anodes in lithium batteries and that also present superior performance to those currently marketed. Likewise, the synthesis of carbons from residual biomass has been proposed, which implies a reevaluation of by-products of the agri-food industry, increasing the sustainability of this type of device and promoting the circular economy associated with the energy sector.

Overall summary

This Doctoral Thesis titled "Study of carbons as matrices for lithium batteries", directed by doctors D. Álvaro Caballero Amores and Ms. Almudena Benítez de la Torre, falls within the line of research "Advanced Materials for Rechargeable Batteries" of the group FQM-175 "Inorganic Chemistry", developed in the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering of the University of Córdoba.

Fundamentally, this report has been prepared thanks to the pre-doctoral grant for university teacher training (FPU) with reference FPU16/03718 granted by the Ministry of Universities (Government of Spain). Likewise, the research work has been carried out thanks to the financing of the National R+D+i Projects (i) MAT2014-55907-R "Graphene as a base for advanced Li/S and Na/S batteries for storage of renewable energies in smart electrical networks" and (ii) MAT2017-87541-R "Advances in lithium-sulfur battery technology: performance, safety and sustainability".

The materials synthesized in this Doctoral Thesis have been evaluated in two types of technologies, lithium-ion batteries (LIB) and lithium-sulfur (Li-S). A more detailed exposition of the current situation, as well as the operation of lithium-based batteries, is included in [chapter 1](#). In summary, the work plan followed in all the investigations has been: (i) analysis of the state of the art, to find out about the latest advances in the subject and the trend followed in other research groups, (ii) synthesis of carbons, seeking a balance between the properties acquired by the material and the sustainability of the preparation process, (iii) synthesis of the mixture or carbon-sulfur composite, only if this material is used as a cathode in Li-S batteries, (iv) comprehensive characterization of the materials, including a structural, morphological, textural, compositional,

and thermal stability analysis, (v) preparation of electrodes and assembly of electrochemical cells (lithium-ion or lithium-sulfur batteries), and finally, (vi) electrochemical characterization, by performing galvanostatic charge measurement and discharge, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

In light of the above, a detailed description of the materials and synthesis methods used, as well as the characterization techniques used, is detailed in [chapter 3](#).

On the other hand, [chapter 4](#) collects the results and the discussion of the results obtained in the different research works developed during this Doctoral Thesis. In this sense, this chapter is divided into five sections depending on the synthesized material and the technology used. Initially, the works on carbons obtained from commercial reagents by different preparation methods are collected: (i) graphenic carbons used as anodes in Li-ion batteries and (ii) carbon derived from MOF used as cathode in a semi-liquid Li-ion battery -S. The following sections have been dedicated to the optimization and revaluation of a carbon derived from biomass: (iii) firstly, two carbons obtained from cherry pits prepared with different activating agents (KOH and H₃PO₄) have been tested as anodes in Li-ion batteries, later (iv) these carbons were tested in Li-S batteries; and, finally, (v) by selecting the best of these carbons, the cell configuration and the proportion of sulfur incorporated into the composite were optimized with the purpose of increasing the safety of the Li-S battery and achieving better performance in this technology. The cell materials and configurations used in each section of Chapter 4 are briefly described below.

1. Three-dimensional graphene as an anode for a Li-ion battery

Three-dimensional graphenes were prepared through the hydrothermal exfoliation of graphitic oxide (GO) adding, or not, a chemical reducer and a surfactant agent that prevented the re-stacking of sheets. Previously, the synthesis of GO was carried out using the modified Hummer method, starting from graphite as a precursor.

The electrochemical properties of the synthesized carbons were tested as working electrodes in Li-ion batteries by preparing cells with two Swagelok type electrodes, where the counter electrode and reference electrode used were lithium metal.

2. Carbon derived MOF as a cathode for a Li-S semi-liquid battery

First, the MOF MIL-101(Cr) was prepared by hydrothermal treatment of chromium (III) nitrate and 1,4-benzenedicarboxylic acid. Subsequently, said MOF was subjected to a heat treatment under a nitrogen atmosphere at 600 °C in order to obtain the composite of chromium oxide and carbon Cr₂O₃@C.

The electrochemical properties of carbon derived from MOF (Cr₂O₃@C) were studied as working electrode in a button-type Li-S semi-liquid cell against metallic lithium (counter electrode and reference electrode) and, using Li₂S₈ dissolved in diethylene glycol as electrolyte. dimethyl ether (DEGME). The use of this solvent, instead of the commonly

used ones (DOL and DME), makes it possible to increase the safety of the Li-S battery because it is less flammable.

3. Carbon derived from biomass as anode for a Li-ion battery

Carbons from biomass residues, specifically cherry pits from Jerte Valley, Cáceres, were synthesized by chemical activation using two different chemical agents, KOH and H₃PO₄.

Cyclic voltammetry and impedance measurements were carried out in three electrode Swagelok type Li-ion cells, using lithium as counter electrode and reference electrode. However, galvanostatic measurements were performed in button cells for both half cells (where lithium metal is used as counter electrode and reference electrode) and full cells, where lithium metal was replaced by a LiFePO₄ cathode.

4. Biomass-derived carbon as a cathode for a Li-S battery

Both biomass-derived carbons prepared in the previous study were evaluated as a matrix to host sulfur, resulting that only activated carbon (AC) with H₃PO₄ showed better electrochemical results. To synthesize the carbon-sulfur composite, the S₂O₃²⁻ disproportionation method was used in an acid medium.

The electrochemical measurements were carried out in button-type Li-S cells with half-cell configuration, that is, facing the AC-S composite with metallic lithium.

5. Biomass-derived carbon as a cathode for a hybrid Li-S battery

In this last section, an attempt was made to improve the performance of biomass-activated carbon as a matrix to host sulfur and be used as a cathode for a hybrid Li-S battery. To do this, 3 modifications were introduced: (i) increase the amount of sulfur in the composite, going from 57 to 75% S, (ii) modify the substrate on which the composite was deposited, using GDL instead of aluminum and (iii) employing a hybrid cell configuration by replacing metallic lithium with a lithium-containing material, specifically a silicon oxide and carbon composite, $\text{SiO}_x\text{-C}$, was used. The replacement of lithium metal brings increased safety to this optimized Li-S battery configuration.

Capítulo 1

Introducción

La cada vez mayor industrialización de los países supone un elevado consumo energético que, especialmente en Asia, aumenta cada año. A excepción del año 2020 donde la pandemia de Covid-19 supuso una reducción del 4,5%, el crecimiento del consumo energético anual se sitúa en torno al 2%. Además, la producción de esa energía se basa aproximadamente en un 80% en la quema de combustibles fósiles: gas, carbón y petróleo. Tan sólo el 10% de la energía se produce a partir de electricidad y solo el 72% de la electricidad se produce a partir de energías renovables [1].

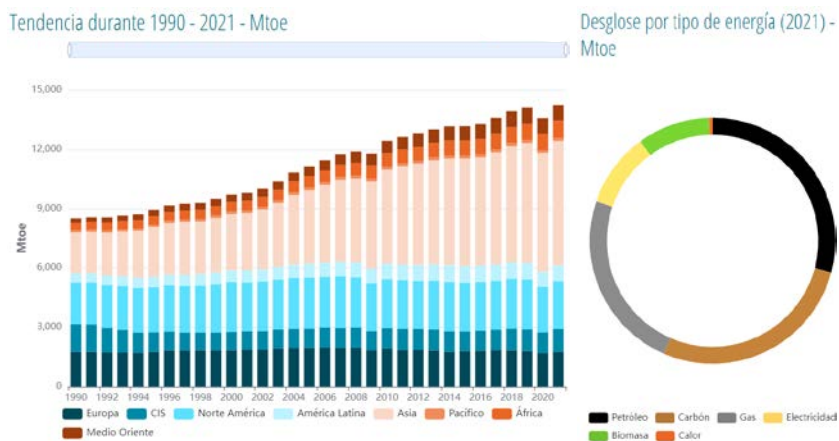


Figura 1 Gráfico del consumo energético mundial desde el año 1990 (izquierda). Gráfico de las fuentes utilizadas para la producción de energía en el año 2021 (derecha) [1].

El modelo de vida y consumo energético implantado en las sociedades actuales provoca una emisión de gases de efecto invernadero, especialmente CO₂, que es insostenible con la salud del planeta, y que está provocando la desaparición de especies, así como la elevación de la temperatura global. Sin olvidar que son recursos no renovables y hay que conseguir una transición hacia otras fuentes de energía antes de llegar a su agotamiento.

Capítulo 1: Introducción

Para reducir el consumo de combustibles fósiles, lo que se denomina descarbonización, es necesario diversificar las fuentes de energía, y que las energías renovables paulatinamente vayan reemplazando al gas, carbón, petróleo e incluso a la energía nuclear [2]. Además, diversificar las fuentes disminuiría la dependencia con los proveedores energéticos y, también, aseguraría a la economía de los países menores fluctuaciones en el precio de la energía. Situaciones como la actual en Europa, donde la dependencia del gas ruso está suponiendo inflaciones de hasta el 10%, podrían ser minimizadas si se aumentase la producción de electricidad a partir de energías renovables. La recuperación de la crisis energética mundial iniciada en 2021 debe pasar por soluciones que permitan una descarbonización de la economía, impulsando la transición energética [3].

Dentro de las energías renovables, también llamadas energías limpias, se engloban la energía solar, eólica, hidráulica, geotérmica y mareomotriz, así como la energía que se obtiene de la quema de biomasa, biogás, bioetanol y biodiésel. Según la Agencia Internacional de la Energía serán la energía eólica y la solar fotovoltaica las que sufran un mayor desarrollo y las que adquieran mayor importancia en el futuro [4]. Se pueden destacar como ventajas de estas tecnologías que son un aliado contra el cambio climático ya que (i) en la generación de energía no emiten gases de efecto invernadero, (ii) son inagotables al no depender de reservas finitas como le ocurre, por ejemplo, al carbón, (iii) reducen la dependencia energética con países productores al disponer de los recursos de producción en cualquier parte del planeta y (iv) son crecientemente competitivas al abaratar cada vez más sus costes y poder competir con las tecnologías convencionales [5]. Sin embargo, también presentan inconvenientes como (i) el impacto visual en las zonas donde se

instalan las plantas de producción, (ii) la distribución geográficamente irregular de los recursos y (iii) la necesidad de una gran inversión inicial. Aunque el mayor inconveniente que presentan es la discontinuidad en su fabricación al depender de fenómenos atmosféricos, por ejemplo, en el caso de la energía solar, de noche o durante tormentas no sería posible generar energía. La medida para solucionar la intermitencia en la fabricación es mediante sistemas de almacenamiento de energía, que permitirían acumular la energía producida en exceso para poder ser utilizada cuando la demanda lo requiera [6].

La electricidad es una energía secundaria que debe ser consumida en el momento de su fabricación o desechada, ya que no puede ser almacenada como tal. Un sistema de almacenamiento de energía es un dispositivo en el que la electricidad es transformada en otro tipo de energía para poder ser almacenada. Destacan (i) los condensadores que almacenan la energía en forma de campo eléctrico y (ii) los sistemas de almacenamiento electroquímicos, donde la electricidad producida se utiliza para llevar a cabo una reacción química no espontánea, y cuando se requiera electricidad se producirá la reacción espontánea liberando la electricidad a un circuito externo.

El sistema de almacenamiento electroquímico por excelencia es la batería. Estas se clasifican en función de la reversibilidad de la reacción electroquímica que se lleve a cabo en su interior en (i) baterías primarias o no recargables y (ii) baterías secundarias o recargables. Así mismo, también pueden clasificarse en función de los elementos que intervienen en la reacción electroquímica en (i) baterías alcalinas, (ii) baterías de ácido-plomo, (iii) baterías de níquel, y (iv) baterías de litio. Una característica de estos sistemas es que su tamaño es escalable, y pueden fabricarse baterías

Capítulo 1: Introducción

que proporcionen una gran cantidad de energía siendo a su vez portátiles, lo que supone la posibilidad de emplearse en vehículos eléctricos [7].

Las baterías son por tanto un aliado necesario para la implantación a gran escala de las energías renovables y, se están convirtiendo en un agente clave en la transición ecológica, especialmente en uno de los sectores de mayor demanda (el transporte), donde juegan un papel crucial para la movilidad eléctrica. Para el éxito de esta transición es necesario el consenso a nivel mundial. En 2015, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) aprobó la Agenda 2030 sobre el Desarrollo Sostenible con el propósito de ser usada como guía por los países y sus sociedades para emprender un camino que mejorará la vida de todos. Esta Agenda se organizó en base a 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) entre los que se incluyen la eliminación de la pobreza, la igualdad de la mujer o combatir el cambio climático, entre otros [8]. El desarrollo de nuevas baterías seguras, eficientes y sostenibles es clave para algunos de estos ODS. La presente Tesis Doctoral puede enmarcarse en el objetivo 7 “Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna”, así como en el 12 “Garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles” para lo que se propone un estudio en baterías de litio, y en el 13 “Acción por el clima”, mediante la fabricación de nuevas baterías que permitan el desarrollo de vehículos eléctricos más eficientes, reduciendo así las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, en esta Tesis Doctoral se ha apostado por la revalorización de restos procedentes de la biomasa, lo cual contribuye a la preparación de baterías recargables más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

1.1. Baterías basadas en litio

Una batería, o celda, es un dispositivo de almacenamiento de energía en el que se produce una reacción electroquímica de oxidación – reducción que transforma la energía química en energía eléctrica. Estas reacciones implican la transferencia de electrones de un material a través de un circuito eléctrico. En una batería se distinguen tres componentes principales: (i) un electrodo positivo, denominado cátodo, en el cual tiene lugar el proceso de reducción durante la descarga, (ii) un electrodo negativo, aquel con menor potencial estándar de oxidación, denominado ánodo, en el cual tiene lugar el proceso de oxidación durante la descarga y (iii) un electrolito que funciona como conductor iónico y permite poner en contacto ambos electrodos. En el proceso de carga tienen lugar las reacciones inversas transcurridas durante la descarga. El proceso completo de carga/descarga realizado en la batería se denomina ciclo.

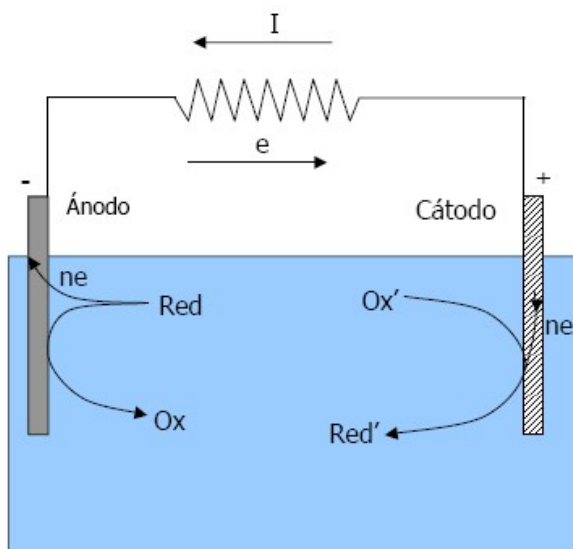


Figura 1.1.1 Esquema de funcionamiento de una celda electroquímica [9].

Capítulo 1: Introducción

A lo largo de la historia, se han desarrollado diferentes tipos de baterías. La clasificación más genérica diferencia dos tipos: **primarias** que una vez agotada su carga deben descartarse (también se utiliza el término de pila para este tipo de celdas) y, **secundarias** en las que la reacción química es reversible y una vez descargadas se pueden volver a cargar con ayuda de la corriente eléctrica.

La primera pila eléctrica fue fabricada por Alessandro Volta en 1800, usando como electrodos discos de zinc y plata colocados de forma alterna y mojados con salmuera [10]. Desde entonces, el zinc se convirtió en el material anódico más utilizado para baterías primarias acuosas, entre las que cabe destacar las baterías alcalinas, debido a su abundancia, bajo coste y buen rendimiento electroquímico. Casi 60 años más tarde, Gaston Planté construyó la primera batería recargable basada en un acumulador de plomo-ácido [11]; y a ésta le sucedieron otras basadas en níquel, tales como Ni-Cd y Ni-metal hidruro.

Aunque las baterías citadas anteriormente han sido muy útiles y, muchas de ellas continúan comercializándose en la actualidad, la necesidad de reducir sus dimensiones, su alto contenido en metales tóxicos como plomo o cadmio, así como el estudio de nuevos materiales ha propiciado el desarrollo de nuevas tecnologías que permitieran un mayor aporte energético, destacándose la aparición de baterías de litio recargables [12]. Además, el empleo de litio como material anódico tiene como ventajas que se trata de un metal muy ligero con un elevado potencial de reducción, lo que le confiere una elevada capacidad específica de 3860 Ah Kg^{-1} , valores muy superiores a los aportados por otros ánodos en baterías recargables, como el Pb (260 Ah Kg^{-1}) o el Cd (470 Ah Kg^{-1}) [13].

La primera publicación sobre una batería de litio metal data de 1913 y fue realizada por Lewis y Keyes [14]. No obstante, no fue hasta el año 1965 cuando Selim y col. presentaron una batería secundaria utilizando el ánodo más común de litio metálico junto con un electrolito de carbonato de propileno [15]. En la década de los 70, los grupos de Vissers [16] y Gay [17] estudiaron aleaciones Li-Al o sistemas FeS₂ a altas temperatura (450°C).

Lamentablemente, a raíz de la crisis del petróleo de 1973, en la que doce países del Medio Oriente interrumpieron el suministro de petróleo a Estados Unidos, quedó latente que el abastecimiento de energía en un futuro no podía basarse en combustibles fósiles. Tecnologías eléctricas, solares y eólicas eran la clara alternativa, pero no existía una tecnología de almacenamiento energético accesible y escalable. Por ello, se aumentó la financiación en investigación de sistemas de almacenamiento.

Las baterías de litio constan de tres componentes básicos: un electrodo anódico, un electrodo catódico y un electrolito. El electrodo catódico generalmente está formado de óxidos de metales de transición y litio, mientras que el electrodo anódico está hecho a partir de materiales carbonosos [18]. El litio metal tiene una elevada reactividad en agua, por lo que las baterías de litio se ensamblarán poniendo en contacto ambos electrodos mediante un electrolito no acuoso.

En función de los electrodos empleados las baterías de litio pueden dividirse principalmente en tres categorías: (i) batería de litio-ion, (ii) baterías de litio-azufre y (iii) baterías de litio-oxígeno; siendo las dos primeras objeto de estudio de la presente Tesis Doctoral

1.2. Baterías de Litio-ion (LIB)

En 1973 Exxon, un gigante petrolero presentó la primera batería recargable de litio-ion basada en los estudios del químico inglés Michael Stanley Wittingham, constituida por un cátodo de disulfuro de titanio (TiS_2) y un ánodo de litio; sin embargo, presentó problemas de seguridad ya que solía cortocircuitarse y explotar [19].

El uso de litio metálico como ánodo lleva implícito dos problemas fundamentales: (i) la alta reactividad del litio, que es el metal con menor potencial de reducción (-3.05 V), lo que genera violentas reacciones con mínima cantidad de O_2 y agua y (ii) la elevada posibilidad de cortocircuito interno debido a la formación de dendritas de litio tras varios ciclos de carga y descarga que pueden llegar a poner en contacto directo ambos electrodos [20,21]. La sustitución de Li metal por materiales que contengan litio supuso una revolución en esta tecnología.

En 1980, John B. Goodenough y col. descubrieron un compuesto laminar de óxido de cobalto y litio (LiCoO_2) que duplicaría el potencial de trabajo de las baterías de litio (de 2 a 4 V) y, además, mostraba una excelente reversibilidad electroquímica incluso comparado con el TiS_2 [22]. Finalmente, Akira Yoshino refinó el modelo y fabricó la primera batería de iones de litio comercialmente viable, al emplear como ánodo coque de petróleo, la cual podía ser recargada cientos de veces [23]. En 1981 Scrosati introdujo el concepto de *Rocking Chair* para referirse al vaivén de los iones de litio entre ambos electrodos [12]. Posteriormente, se realizaron grandes esfuerzos para potenciar esta nueva tecnología hasta que en 1991 tuvo lugar la comercialización real de la primera batería de litio-ion recargable por parte de la empresa Sony, con una densidad energética de 80 Wh kg^{-1} y un voltaje de funcionamiento de 4,1 V.

A lo largo de 30 años, el LiCoO_2 se convirtió en un cátodo comercial casi inigualable. Durante este tiempo se realizaron investigaciones sobre nuevos materiales que pudieran ser empleados como cátodo. Fue entonces cuando Padhi y Goodenough descubrieron un fosfato con estructura olivino, el LiFePO_4 [24]. Este material logró mejorar las prestaciones de las baterías Li-ion gracias a su resistencia a elevadas temperaturas y a la sobrecarga, muy superiores a los materiales utilizados tradicionalmente en las baterías de litio-ion. Por ello, este material ha sido ampliamente empleado en baterías de automóviles, dispositivos electrónicos portátiles y, como fuente de alimentación de equipos médicos que requieren de descargas de gran corriente.

A día de hoy, las baterías de Li-ion (LIB) son la tecnología más competitiva. Desde el 2010 se ha reducido un 85% el costo de las baterías y, en 2019, representó el 95% del mercado mundial del almacenamiento de energía estacionaria [25]. El predominio de las baterías de litio-ion se explica ya que, comparada con la tecnología tradicional de baterías recargables de hidruro de níquel o níquel cadmio, estas presentan grandes ventajas como (i) cargarse en un tiempo menor, (ii) descargarse más lentamente, (iii) presentar una densidad energética superior, (iv) no tener efecto memoria y (v) apenas sufrir autodescarga cuando no están en uso. Estas características hacen que las baterías litio-ion sean empleadas en multitud de dispositivos como es (i) la electrónica y dispositivos móviles (ordenadores portátiles, teléfonos móviles, tablets, relojes inteligentes, etc), (ii) pequeños motores como los empleados en sillas de ruedas, bicicletas eléctricas, etc, (iii) energías renovables, como la energía solar que al ser intermitente y fluctuante deben ser almacenadas para permitir el autoconsumo y (iv) vehículos eléctricos, que usan esta tecnología tanto en la versión híbrida como en la 100% eléctrica [26].

Capítulo 1: Introducción

Recientemente, los tres investigadores que participaron en el desarrollo inicial de las baterías de litio-ion, Michael Stanley Whittingham, John B. Goodenough y Akira Yoshino, han sido galardonados con el Premio Nobel de Química de 2019 [27].

1.2.1. Fundamento de las baterías Litio-ion

Una batería Li-ion es un dispositivo capaz de almacenar energía eléctrica mediante una reacción electroquímica reversible entre el cátodo y el ánodo. En una configuración convencional, una batería de Li-ion está compuesta por un ánodo de grafito, aceptor de iones Li^+ , un cátodo constituido por un óxido mixto de litio, habitualmente LiCoO_2 , y un electrolito basado en una sal de litio como LiPF_6 , disuelta en disolventes orgánicos. Su funcionamiento se basa en el proceso de inserción-desinserción de iones Li^+ entre ambos electrodos. En el caso de materiales laminares la reacción de inserción se denomina intercalación [28]. Un esquema con los componentes de una batería Li-ion convencional y su modo de operación es mostrado en la Figura 1.2.1.

Inicialmente las celdas se encuentran en su estado descargado, encontrándose todos los iones de litio en el cátodo. En el primer proceso de carga un potencial eléctrico oxida los centros metálicos del cátodo, lo que hace que los iones de litio salgan de la estructura, viajen por el electrolito y se intercalen en el espaciado interlaminar de la estructura del grafito. Durante el proceso de descarga el ánodo cede electrones al circuito externo, reduciéndose; y los iones Li^+ se desintercalan del grafito, viajan a través del electrolito y se intercalan en el cátodo. Las semirreacciones que se producen durante la descarga son las siguientes [29]:

Reacción 1.2.1 Reacciones que se producen durante de la descarga en las baterías Li-ion.

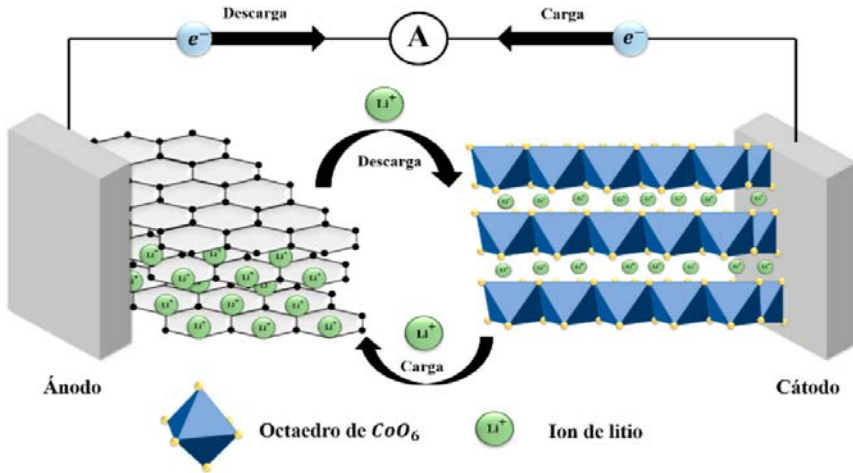
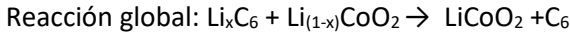
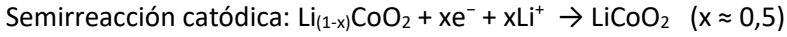
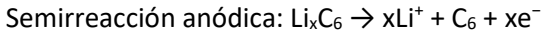


Figura 1.2.1 Representación esquemática de una batería Li-ion empleando grafito como ánodo y LiCoO_2 como cátodo [29].

Puede observarse que el LiCoO_2 presenta una estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ en capas bidimensionales. El voltaje frente al Li metal aproximadamente es de 4.0 V correspondiente al par de oxidación-reducción $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ y su capacidad teórica es de 274 mAh g^{-1} pero, debido a la inestabilidad estructural que genera la liberación de más del 50% de los iones Li^+ , la capacidad específica real es de 140 mAh g^{-1} [30]. El grafito posee una capacidad teórica de 372 mAh g^{-1} y un voltaje inferior a 0.5 V frente al electrodo de Li/Li^+ . Por ello, el voltaje de esta batería es aproximadamente 3.5 V y su energía específica en torno a 490 Wh kg^{-1} .

Capítulo 1: Introducción

El empleo de metales como aluminio, níquel y manganeso es habitual en estas baterías para paliar la inestabilidad que genera la extracción de los iones Li^+ en la estructura del LiCoO_2 . Aun así, el uso extensivo del cobalto no es recomendable al ser un metal costoso y tóxico. Por este motivo se está realizando una amplia investigación en materiales más rentables y seguros que permitan sustituir al LiCoO_2 . Hasta ahora las mejores perspectivas las presentan la espinela LiMn_2O_4 y la sal LiFePO_4 [31,32]. Esta última es la que ha sido utilizada en esta Tesis Doctoral como electrodo alternativo al más empleado comercialmente para la preparación de celdas completas Li-ion. Su modo de operación es mostrado en la Figura 1.2.2.

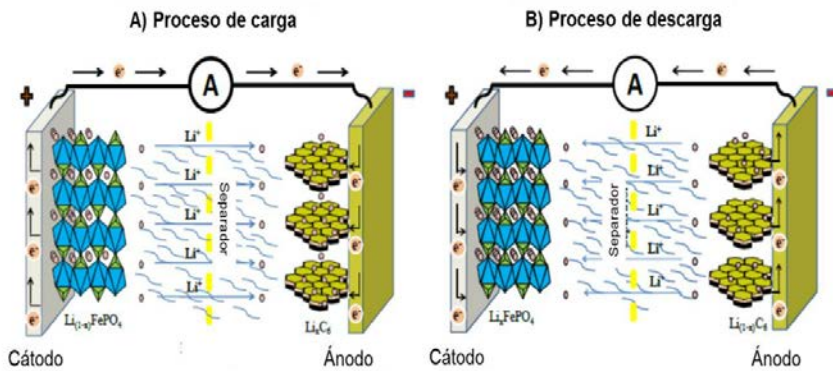


Figura 1.2.2 Representación esquemática de una batería Li-ion empleando grafito como ánodo y LiFePO_4 como cátodo [33].

En este caso la semirreacción catódica se basa en el par de oxidoreducción $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que reacciona a un potencial de 3.4 V (vs. Li/Li^+) y, en la inserción/desinserción de los iones Li^+ entre el LiFePO_4 y el grafito. La capacidad teórica del LiFePO_4 es de 170 mAh g^{-1} frente a los 140 mAh g^{-1} del LiCoO_2 .

El estudio de los perfiles de carga y descarga de las baterías Li-ion confirma que el mecanismo de reacción se basa en una intercalación.

Como se observa en la Figura 1.2.3 los perfiles no presentan varias mesetas, lo que si indicaría más de una reacción. En los perfiles de carga y descarga de una semicelda Li-ion en la que se enfrenta Li metal a un ánodo de carbón son destacables dos aspectos: (i) puede observarse que la inserción de litio en el carbono se produce por debajo de 1,5 V, debido a la inclinación que toma la línea [34] y, (ii) la gran diferencia entre la capacidad específica del primer y segundo ciclo indica la formación de una interfase electrolito-sólido (SEI) en la superficie del electrodo, lo que provoca una elevada capacidad irreversible. Cuando se combinan dos electrodos para una celda completa, los perfiles de carga y descarga permiten conocer el potencial de trabajo. En el caso de enfrentar LiFePO_4 a carbón, como se indica en la segunda gráfica de la Figura 1.2.3, se combinan el efecto de la reacción de inserción de Li^+ en el LiFePO_4 , que ocurre aproximadamente a 3,5 V, con el perfil inclinado típico del carbón provocando que el voltaje de trabajo promedio sea de 2,8V [35].

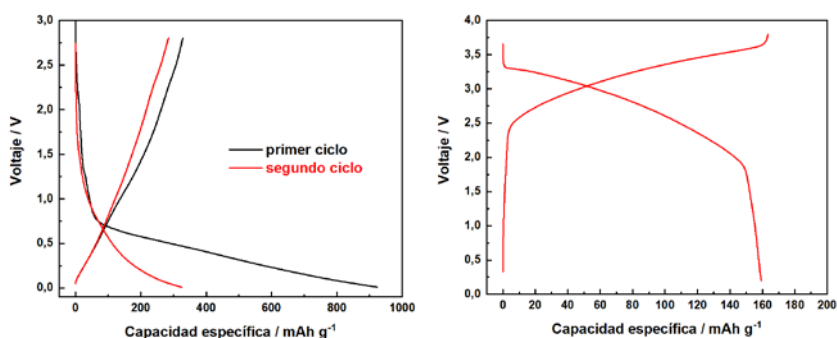


Figura 1.2.3 Perfiles de carga y descarga del primer y segundo ciclo de una semicelda Li-ion enfrentando Li metal a un ánodo de carbón (izquierda). Modificada de [36]. Perfil de carga y descarga de una batería Li-ion enfrentando un ánodo de carbón a un cátodo de LiFePO_4 (derecha). Modificada de [37].

Capítulo 1: Introducción

En los siguientes apartados se hace una revisión de los materiales más relevantes presentes en los distintos componentes de la celda Li-ion.

1.2.2. Cátodos para baterías Litio-ion

Desde la primera comercialización de una batería Li-ion la investigación para desarrollar nuevos electrodos no ha cesado. Siempre se han mantenido los objetivos de conseguir (i) alta densidad energética, que se logra consiguiendo un alto valor de capacidad en un tamaño y masa reducidos, (ii) prolongados ciclos de vida y (iii) elevada seguridad. En el caso de los cátodos se han desarrollado tres grupos de materiales: inorgánicos basados en metales de transición, moléculas orgánicas y polímeros. Sin embargo, sólo los primeros han conseguido ser comercializados.

Dentro de los cátodos basados en materiales inorgánicos se distinguen cuatro tipos: (i) óxidos metálicos laminares, (ii) óxidos metálicos tipo espinela, (iii) óxidos metálicos tipo olivino y (iv) óxidos metálicos ternarios en capas [28]. Todos ellos basan su reacción con los iones Li^+ en procesos de inserción-desinserción.

Óxidos metálicos laminares

Son óxidos con fórmula general LiMO_2 (siendo M un metal de transición) y con una estructura cristalina distorsionada del tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Las láminas están formadas por octaedros de MO_6 que comparten aristas y los iones Li^+ se encuentran entre las láminas [28]. La difusión se lleva a cabo en dos dimensiones, en el plano de la interlámina. Esta estructura sólo es termodinámicamente estable cuando se encuentra intercalada, ya

que los iones Li^+ compensan la carga negativa de las capas MO_6 , en su ausencia se genera repulsión entre capas adyacentes.

El óxido metálico laminar más importante es el LiCoO_2 , que fue el primero en ser utilizado comercialmente. Muestra una alta capacidad específica teórica de 274 mAh g^{-1} y una alta capacidad volumétrica teórica de 1363 mAh cm^{-3} . Sin embargo, como se explicó en el punto anterior, la estructura cristalina no soporta una extracción superior al 50% de los iones de litio sin sufrir un colapso. Hoy en día, la capacidad específica práctica del LiCoO_2 comercial puede alcanzar los 165 mAh g^{-1} , lo que corresponde a un voltaje de corte de carga de 4,35 V. Las principales limitaciones del LiCoO_2 aplicado en los vehículos eléctricos son su alto costo y su baja estabilidad térmica [38].

Se han probado otros óxidos laminares sustituyendo total o parcialmente al cobalto en la fórmula LiMO_2 , siendo $M = \text{V, Cr, Fe, Ni, Mn}$. Los metales más atractivos por su reducido coste y por ser más respetuosos con el medio ambiente que el Co son el Ni y el Mn.

Óxidos metálicos tipo espinela

Son óxidos con fórmula general LiM_2O_4 con una estructura de empaquetamiento cúbico compacto con grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Los iones Li^+ ocupan un octavo de los sitios tetraédricos, lo que permite un movimiento tridimensional a lo largo de la estructura [28,39]. La espinela más utilizada es la de manganeso, LiMn_2O_4 , propuesta por primera vez por Goodenough en 1984, presenta el par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ a un potencial de trabajo de 4.1 V [40]. Aunque la capacidad específica teórica del LiMn_2O_4 es de 148 mAh g^{-1} , la capacidad específica práctica es de aproximadamente 120

Capítulo 1: Introducción

mAh g⁻¹, lo que es relativamente inferior al LiCoO₂. Los principales problemas de esta estructura de espinela provienen del efecto Jahn-Teller y la disolución de Mn³⁺, que conducen a una transformación estructural irreversible y al desvanecimiento de la capacidad [28]. Hoy en día, el cátodo puro de LiMn₂O₄ está perdiendo cuota de mercado de los vehículos eléctricos, en caso de utilizarse suele mezclarse con NCM (óxido de litio níquel-cobalto-manganeso).

Óxidos metálicos tipo olivino

Son óxidos con fórmula general LiMX_xO₄, donde M = Fe, Co, Mn o Ni, y X = P, Mo, W o S. El material más representativo de este grupo es el LiFePO₄, propuesto por primera vez como cátodo por el grupo de investigación de Goodenough en 1997 [24]. La estructura consiste en octaedros de FeO₆ y octaedros de LiO₆ enlazados mediante tetraedros de PO₄. El LiFePO₄ tiene una capacidad específica práctica de aproximadamente 120 – 160 mAh g⁻¹ (capacidad específica teórica, 170 mAh g⁻¹) y una plataforma de voltaje de 3,4 V frente a Li/Li⁺. Debido a la función de separación de los polianiones PO₄, la difusión de los iones Li⁺ se produce en una sola dimensión, a través de túneles, lo que ralentiza la movilidad y genera una baja conductividad electrónica, 10⁻⁹ S cm⁻¹ a temperatura ambiente en su estructura cristalina [41]. Este problema generalmente se puede resolver reduciendo el tamaño de partícula o mediante recubrimientos de carbono y dopantes catiónicos [42].

En la Figura 1.2.4 se muestra la estructura cristalina de los 3 materiales más característicos de cada uno de los tres tipos de óxidos metálicos usados como cátodos previamente descritos.

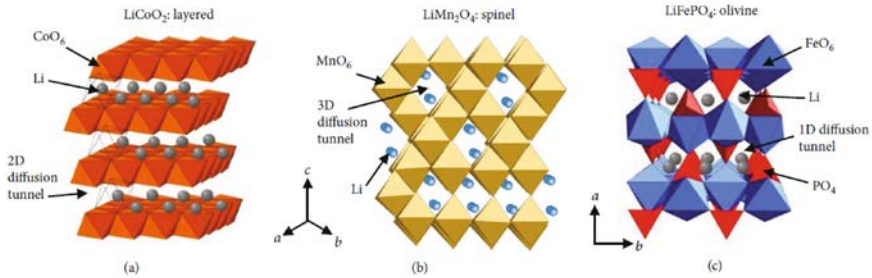


Figura 1.2.4 Estructura cristalina de los cátodos comerciales (a) LiCoO_2 , (b) LiMn_2O_4 y (c) LiFePO_4 . Adaptado de [41,43].

Óxidos metálicos ternarios en capas

Más conocidos por sus siglas NCM ($\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$) y NCA ($\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$) son materiales basados en el LiCoO_2 en los que se sustituye parcialmente el cobalto por otros metales de transición. En la estructura de los óxidos metálicos ternarios, cada elemento metálico realiza sus propias funciones y ofrece una sinergia. La introducción de Mn y Al puede mantener la estabilidad estructural y reducir el costo. El Ni permite una alta extracción de Li y proporciona una alta capacidad, mientras que el Co evita que el Ni ocupe los sitios de Li y, por lo tanto, garantiza la reversibilidad de la reacción [43]. La relación común de Ni:Co:Mn es 3:3:3; 5:2:3; 6:2:2 ó 8:1:1 mientras que la relación común de Ni:Co:Al es 0,8:0,15:0,05. El aumento de la fracción de Ni en los cátodos puede incrementar enormemente la capacidad y disminuir el costo. Sin embargo, se agravan el desvanecimiento de la capacidad y la inestabilidad térmica [44]. Estos materiales muestran un voltaje similar y una capacidad específica práctica similar o mayor que el LiCoO_2 [45]. En la Figura 1.2.5 se comparan distintos parámetros en los materiales catódicos aquí

Capítulo 1: Introducción

mencionados, es decir, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 y óxidos metálicos ternarios.

Los óxidos metálicos ternarios en capas son el material catódico más popular en el mercado actual de baterías de tracción en vehículos eléctricos; NCM es el empleado por Mercedes-Benz y NCA por Tesla.

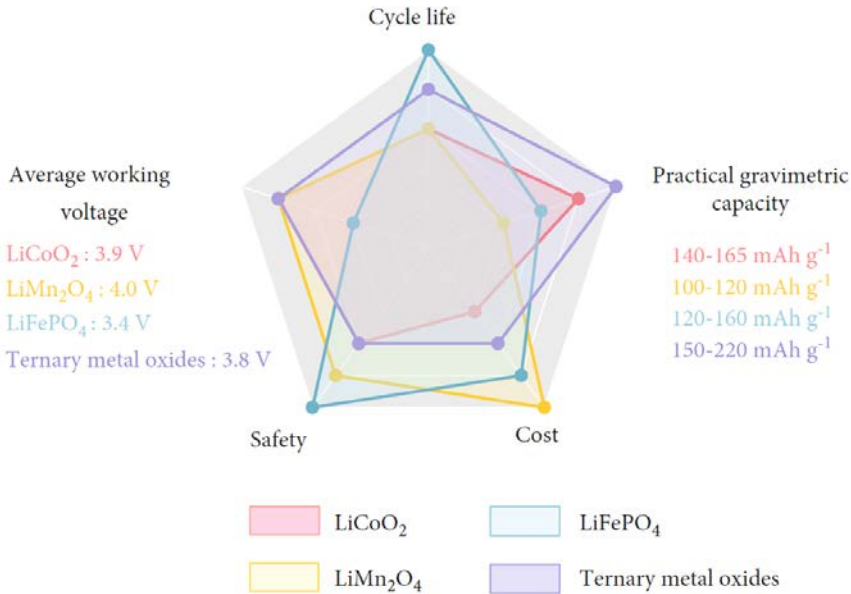


Figura 1.2.5 Gráfico radial comparativo de fortalezas y limitaciones de materiales catódicos [43].

El futuro de los cátodos en baterías de Li-ion pasa por la obtención de materiales de alto voltaje ($>4,0$ V frente a Li/Li^+), y alta capacidad (>200 mAh g^{-1}), los denominados cátodos de tercera generación. Entre ellos destacan (i) los óxidos metálicos ternarios con un contenido de níquel superior al 60%, (ii) los LMR, materiales ricos en Li y Mn ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$), donde $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ o combinaciones, (iii) espinelas de alto voltaje y (iv) compuestos polianiónicos de alto voltaje. Todos ellos presentan como desafíos principales la estabilidad de la estructura y el desarrollo de un electrolito con una ventana de potencial

suficientemente amplia y resistente a las condiciones altamente oxidantes [46]. Destacar un LMR desarrollado por Zuo y col. donde coexisten dos fases, LiMO_2 trigonal (R3m) y Li_2MnO_3 monoclinico (C2/m) con una superestructura de una sola capa que presentaba una capacidad reversible de 400 mAh g^{-1} , aunque con severas dificultades de aplicación práctica ya que necesita un potencial inicial de 4,7 V para formar la fase Li_2MnO_3 , lo que genera una elevada capacidad irreversible [47].

1.2.3. Ánodos para baterías Litio-ion

El uso de litio metálico como ánodo lleva implícito problemas de seguridad debido a su alta reactividad y a la formación de dendritas. Por ello se debe sustituir por materiales que contengan litio. Un material anódico óptimo debe tener (i) bajo potencial, (ii) alta capacidad, (iii) larga vida útil, (iv) bajo costo y (v) proporcionar una alta seguridad.

Los materiales anódicos pueden dividirse en tres grupos en función del tipo de reacción que se lleve a cabo para almacenar el litio: (i) materiales basados en reacciones de intercalación, (ii) materiales basados en reacciones de conversión y (iii) materiales basados en reacciones de aleación [48].

Materiales anódicos basados en reacciones de intercalación

Este tipo de materiales presenta las mismas reacciones de inserción-desinserción de los cátodos, por tanto, los materiales que se incluyen en este grupo poseen estructura laminar o tipo espínela.

Capítulo 1: Introducción

Principalmente las reacciones de intercalación se dan en materiales carbonáceos y en algunos óxidos metálicos. De este segundo grupo destacan los titanatos: la fase β del TiO_2 y el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) con estructura espinela, con capacidades específicas de 300 y 160 mAh g^{-1} , respectivamente. El LTO tiene como característica el alto potencial del par óxido-reducción (1,5V), lo que reduce significativamente el potencial de trabajo de la batería, pero a la vez garantiza una mayor seguridad, ya que evita la aparición de recubrimiento de litio y la formación de la SEI [49].

Los materiales a base de carbono son ampliamente utilizados en la tecnología de baterías debido a (i) su excelente estabilidad química, (ii) elevada conductividad eléctrica, (iii) elevada área superficial y (iv) porosidad controlable [50].

El grafito es el material anódico comercial más antiguo y uno de los más comunes para LIB. Es un mineral natural y se extrae de rocas metamórficas e ígneas. Además, el grafito artificial se puede sintetizar mediante la grafitización de precursores a base de carbono (como el petróleo y el carbón) a temperaturas superiores a 2000 °C en ausencia de oxígeno. El grafito tiene una estructura cristalina 3D con capas compuestas de carbono con hibridación sp^2 dispuesta a lo largo del eje c, la disposición de apilamiento en la forma hexagonal es AB, mientras que en la forma romboédrica es ABC (Figura 1.2.6a). Los enlaces π deslocalizados hacen que el grafito tenga una alta conductividad en el plano, a su vez, la fuerte superposición de orbitales del primer octeto hace que el enlace σ sea fuerte. En la dirección vertical, las capas están débilmente conectadas por enlaces de Van der Waals y el espacio entre capas es de 3,35 Å. En este espacio es donde se intercalan los iones litio llegando a formar la

estructura LiC_6 , presentando una capacidad específica teórica de 372 mAh g^{-1} [50].

En los últimos 30 años se ha descubierto una gran cantidad de nanomateriales de carbono, entre los que cabe destacar el grafeno y los nanotubos de carbono (Figura 1.2.6b y c). Estos alótropos de carbono difieren significativamente en morfología, dimensiones y estructuras electrónicas con el grafito. Su estudio para aplicaciones en baterías es una línea de investigación actual y presentan como principal virtud la capacidad de formar estructuras de intercalación con litio con composición Li_xC_6 con $x > 1$. [51].

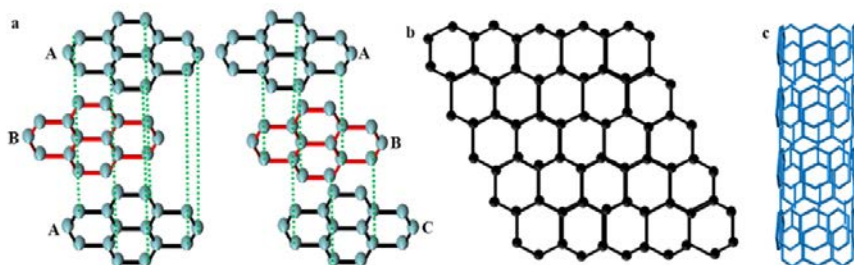


Figura 1.2.6 Alótropos de carbono: (a) grafito con apilamiento hexagonal y romboédrico, (b) grafeno y (c) nanotubos [50].

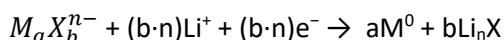
Si se comparan grafito y LTO, se puede afirmar que, en términos de seguridad, velocidad de carga y ciclos de vida, el LTO es superior. Esto se debe a su nula deformación a pesar de insertar hasta tres iones Li^+ y a su elevado coeficiente de difusión de Li^+ ($2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, un orden de magnitud más alto que el grafito). Sin embargo, en términos de capacidad el grafito es muy superior 372 frente a 175 mAh g^{-1} [43].

Materiales anódicos basados en reacciones de conversión

Capítulo 1: Introducción

Los materiales que presentan este tipo de reacción responden a la fórmula general M_aX_b , siendo M un metal de transición y X un anión, típicamente un sulfuro o un óxido. La reacción de conversión a través de la cual se almacena Li^+ consiste en una reacción redox de desplazamiento.

Reacción 1.2.2 Reacción de conversión para almacenamiento de Litio en un material anódico [39].



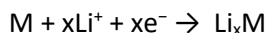
Como ventaja, cabe destacar la elevada variedad de materiales que pueden sintetizarse dentro de este grupo hasta obtener compuestos con elevadas capacidades específicas, como el MnP_4 que llega a alcanzar los 1800 mAh g^{-1} . Así mismo, al poder utilizar elementos abundantes como el Mn y el Fe, se pueden sintetizar materiales con un coste de producción competitivo. Sin embargo, estos compuestos presentan perfiles de carga y descarga más complejos, con combinaciones de pendientes y mesetas. A mayor carácter iónico del enlace entre el metal y el anión más alto será el potencial al que ocurren las reacciones y menor el potencial de trabajo de la batería. Además, la cinética de la reacción suele ser baja y presentar una barrera energética en la ruptura del enlace M-X, lo que genera histéresis en los perfiles de carga y descarga [52].

Materiales anódicos basados en reacciones de aleación

Consiste en el empleo de metales puros o combinación de estos, siendo M = Al, Si, Sn, Pb, In, Bi, Sb o Ag, para crear una aleación con litio. Para realizar las aleaciones se sumerge el metal anfitrión en un electrolito que contenga iones Li^+ y se somete a una polarización negativa de tal

manera que el litio se combine con el metal. La reacción que se produce sería la siguiente:

Reacción 1.2.3 Reacción de aleación entre el litio y otro metal para la síntesis de un material anódico.



Estos materiales se caracterizan por capacidades teóricas muy elevadas, pero presentan como problema principal el cambio estructural y de fase que experimenta el metal original; que en el caso de Sn puede llegar a almacenar cuatro iones Litio por cada átomo de Sn. Además, durante el ciclado los grandes cambios de volumen que sufre la matriz metálica acaban provocando que el material se pulverice, desprendiéndose del colector de corriente de la celda. Estos problemas desembocan en una caída de la capacidad específica [53]. Como en los materiales basados en las reacciones de conversión, las estrategias seguidas para alargar la vida útil, contrarrestando el cambio volumétrico de los materiales son (i) reducir el tamaño del metal original y (ii) soportarlos sobre estructuras rígidas de materiales carbonosos [29].

En la Figura 1.2.7 se recogen los valores de potencial de trabajo y las capacidades específicas teóricas de los materiales anódicos previamente descritos.

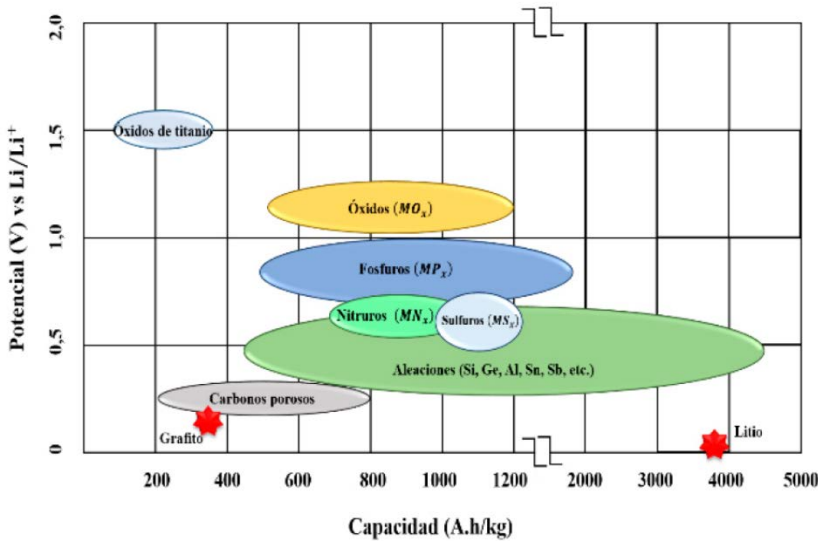


Figura 1.2.7 Representación esquemática de los potenciales de trabajo y las capacidades específicas teóricas de materiales electroactivos para ánodos en baterías de ion litio [29].

El primer material comercializado como ánodo fue el carbón de coque, pero presentaba como principales problemas el sobrepotencial de desintercalación (alrededor de 1,0 V frente a Li/Li⁺) y una baja capacidad (inferior a 250 mAh g⁻¹) [54]. Tras años de investigación los materiales anódicos actualmente comerciales son el grafito y la espinela Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) [43].

1.2.4. Electrolitos para baterías Litio-ion

El electrolito es el medio que permite que los iones sean transportados entre ambos electrodos durante los procesos de carga y descarga. Debe actuar como barrera mecánica entre cátodo y ánodo para evitar cortocircuitos, por lo que, o bien es un material sólido o es un líquido impregnado en un material sólido aislante, papel o plástico, que hace la función de separación. El electrolito debe ser conductor iónico para

permitir la movilidad de los iones Li^+ , pero a su vez, debe ser un aislante eléctrico, ya que si los electrones viajan por el electrolito no lo harán por el circuito externo.

Los requisitos más importantes que debe cumplir un buen electrolito son (i) facilitar la formación de una capa pasivante estable, (ii) poseer una expansión de volumen limitada, (iii) tener alta conductividad iónica y (iv) baja inflamabilidad [55].

Tradicionalmente los electrolitos más utilizados son los electrolitos líquidos orgánicos; los solventes acuosos son más difíciles de emplear debido al pequeño rango de potencial en el que son estables. En la década de 1990 se desarrollaron los electrolitos en gel y los poliméricos. En la actualidad la investigación se centra en los electrolitos basados en líquidos iónicos y en electrolitos sólidos [55].

Electrolitos líquidos orgánicos

Los electrolitos líquidos orgánicos constan de tres componentes principales: (i) solvente, (ii) sal y (iii) aditivos.

El solvente es el líquido en el que se disolverán el resto de los componentes. Un solvente electrolítico ideal para LIB debe cumplir con los siguientes requisitos: (i) ser estable en una amplia ventana electroquímica (0 – 5V), (ii) no generar reacciones secundarias con los materiales electródicos de la batería, (iii) alta conductividad iónica, baja viscosidad y alta constante dieléctrica, y (iv) mantenerse en estado líquido en un amplio rango de temperatura. Los disolventes más utilizados en LIB comerciales son los ésteres orgánicos de ácido carbónico, entre los cuales destacan el carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC),

Capítulo 1: Introducción

carbonato de dimetilo (DMC), dietil carbonato (DEC) y etilmetil carbonato (EMC) [20].

La sal más utilizada comercialmente es el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6). Tiene una alta conductividad iónica cuando se disuelve en solventes a base de carbonato y forma una SEI estable. Sin embargo, tiene poca estabilidad térmica e hidrolítica. En contacto con agua, el LiPF_6 genera HF y PF_5 , que a su vez desencadena una cascada de reacciones secundarias indeseadas dentro de la batería [56].

Una alternativa al LiPF_6 puede ser LiBF_4 que posee un rendimiento superior a temperaturas extremas (bajo cero y superiores a 50°C) y, además, pasiva mejor el colector de aluminio [57]. Sin embargo, el LiBF_4 tiene una conductividad iónica más baja. Otra alternativa sería el hexafluoroarseniato de litio (LiAsF_6) gracias a su elevada conductividad iónica, su prolongado ciclado y estabilidad electroquímica a la oxidación hasta potenciales de aproximadamente 4,7 V. Sin embargo, la posible formación de AsF_3 altamente tóxico impiden su comercialización [58]. Las sales de litio a base de imida también se encuentran entre las alternativas más prometedoras. Muestran una excelente estabilidad química, térmica y electroquímica, lo que mejora el rendimiento cíclico y la seguridad de las LIB. El compuesto más conocido dentro de esta familia de sales de litio es bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio (LiTFSI) [59]. El anión TFSI^- proporciona una alta inercia química hacia todos los componentes de la batería porque se caracteriza por una acidez de Lewis bastante baja debido a la carga negativa deslocalizada, lo que da como resultado una estabilidad electroquímica superior a la oxidación [60]. Además, LiTFSI presenta una buena conductividad iónica, una excelente capacidad de solvatación, muy baja sensibilidad a la hidrólisis y una ventajosa

estabilidad térmica. Si se sustituye el grupo metilo perfluorado por átomos de flúor se puede sintetizar otra sal de litio alternativa muy prometedora con la composición $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ (LiFSI) que no libera cantidades significativas de HF altamente tóxico y corrosivo en condiciones de sobretemperatura y exhibe una alta resistividad a la hidrólisis [61].

Las sales de ortoborato también se plantean como alternativa al LiPF_6 , especialmente la sal bis-oxalato borato de litio LiBOB que destaca por poder utilizarse disuelta en carbonato de propileno puro en baterías de grafito sin causar co-intercalación de solventes entre las láminas por lo que se evita la exfoliación del grafito. Sin embargo, el gran peso molecular del anión le resta movilidad y empeora su cinética [59].

Un **aditivo** de electrolito, añadido generalmente en un porcentaje menor al 10 % en peso o en volumen, sirve como componente de sacrificio para que se reduzca u oxide antes que el electrolito original. De esta forma, los aditivos pueden pasivar el electrodo negativo antes de cualquier descomposición reductora del electrolito. Se ha demostrado que la energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) se correlaciona con el potencial de la reacción de descomposición oxidativa en los electrodos, y que la energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) corresponde al potencial de la reacción de descomposición reductora [62]. Por lo tanto, un requisito importante para los aditivos es la diferencia entre LUMO y HOMO, que es el valor de la ventana de estabilidad electroquímica (E_g) del electrolito. El aditivo electrolítico más utilizado es el carbonato de vinileno (VC), que se polimeriza en la superficie del electrodo negativo, creando una capa protectora SEI. Sin embargo, VC tiene un impacto negativo en el rendimiento debido a la oxidación en el electrodo positivo, especialmente a temperaturas

Capítulo 1: Introducción

elevadas [63]. Algunos componentes basados en azufre también se han estudiado como aditivos formadores de SEI efectivos, como la 1,3-propano sulfona (PS) [64] y la 1,3-propeno sulfona (PES) [65].

En este tipo de baterías, durante la primera carga se forma la **interfase sólido-electrolito (SEI)**, que puede llegar a consumir entre un 5 y 20% del litio disponible [66]. La formación de la SEI es crucial para proteger a la batería de sobrepotenciales y evitar la descomposición del material anódico [67]. La capacidad, la velocidad de ciclado, la reactividad térmica, la estabilidad mecánica y la durabilidad de las LIB se rigen en gran medida por la porosidad y el grosor de la capa SEI [68]. La SEI formada durante el primer ciclo de carga/descarga debido a la inestabilidad del solvente y la sal en el electrolito determina el funcionamiento general del sistema de la batería.

1.2.5. Separadores para baterías Litio-ion

Los materiales electroactivos son la pieza fundamental de los dispositivos de almacenamiento de energía, sin embargo, los componentes no electroconductores (electrolitos, aglutinantes y separadores) tienen un impacto significativo en el rendimiento electroquímico, así como en los problemas de seguridad [69]. Los separadores, una parte indispensable del diseño de la batería, son membranas porosas, generalmente delgadas, que proporcionan aislamiento eléctrico entre los electrodos y, al mismo tiempo, sirven como depósito de electrolito líquido para el transporte iónico [55].

Un separador ideal posee (i) una alta estabilidad mecánica, química, electroquímica y térmica (ii) alta humectabilidad para el

electrolito (iii) buena permeabilidad (iv) alta porosidad para un transporte de iones eficiente y (v) el menor grosor posible. Las propiedades porosas del separador deben adaptarse para evitar cortocircuitos internos y garantizar una infiltración suficiente del electrolito. El separador debe tener el grosor adecuado para lograr un equilibrio entre sus propiedades mecánicas y las propiedades de transporte de iones de litio [70].

Los separadores utilizados en las LIB suelen ser membranas de poliolefina microporosa, que incluyen polietileno (PE) y polipropileno (PP), debido a su buena estabilidad electroquímica, resistencia mecánica adecuada y tamaño de poro. Los separadores de PE, PP y PE/PP con tamaños de poro en el rango de micrómetros se han comercializado y utilizado ampliamente en la tecnología LIB. Sin embargo, los separadores de poliolefina normalmente muestran baja humectabilidad hacia el electrolito y tienen poca estabilidad térmica, lo que limita el rendimiento de LIB [55].

La celulosa es un polímero natural que, en comparación con los polímeros sintéticos, presenta ventajas como (i) ser completamente biodegradable, (ii) no tóxico, (iii) no contaminante, (iv) fácilmente modificable, (v) biocompatible y (vi) renovable. Las membranas de celulosa preparadas por el proceso de fabricación de papel de bajo costo tienen un gran potencial para reemplazar los materiales de poliolefina convencionales en aplicaciones LIB. Los separadores de celulosa se humedecen en pocos segundos, mostrando una absorción superior de electrolitos en comparación con los separadores de PP [55].

1.3. Baterías de Litio-azufre (Li-S)

Las baterías Li-ion son en la actualidad la tecnología más utilizada para el almacenamiento de energía, siendo la capacidad y el rendimiento alcanzados cercanos al máximo teórico. Es una realidad que la sociedad cada vez reclama sistemas con mayores capacidades, especialmente para cumplir con el objetivo de reemplazar los motores de combustión de los vehículos. Por ello, es necesario desarrollar baterías recargables con (i) mayor energía específica, (ii) mayor densidad energética volumétrica (iii) larga vida útil, (iv) baja toxicidad y (v) bajo costo. En este contexto, las baterías litio-azufre se presentan como uno de los mejores candidatos para los sistemas de baterías recargables de nueva generación [71]. Suponiendo la configuración de un ánodo de litio y un cátodo de azufre, la densidad energética teórica sería de 2600 Wh kg^{-1} .

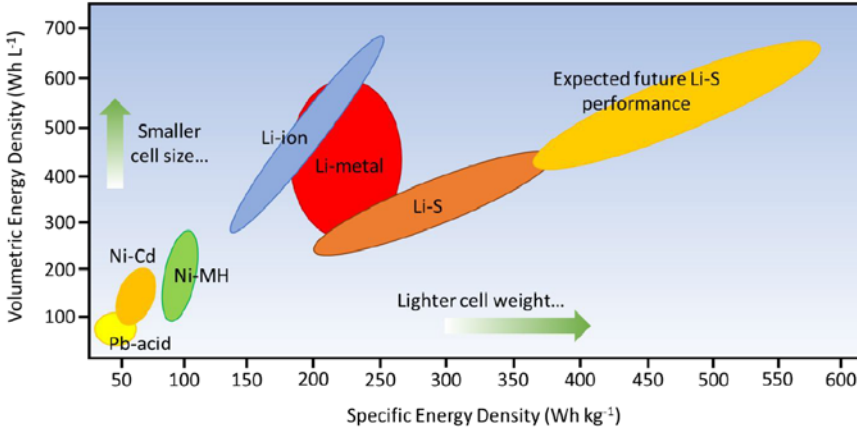


Figura 1.3.1 Diagrama de Ragone comparando diferentes tecnologías de baterías recargables en función de la densidad de energía específica y volumétrica [72].

El azufre es un elemento abundante en la superficie terrestre, con un bajo costo (aproximadamente 150 \$ por tonelada), además, es más respetuoso con el medio ambiente que la mayoría de los metales de

transición empleados en las LIB. Las baterías de litio-azufre (Li-S) ofrecen en la práctica un aumento de aproximadamente tres veces la densidad de energía en comparación con las tecnologías actuales de iones de litio [73]. Cabe remarcar que el azufre elemental es obtenido mayoritariamente como subproducto de la industria petroquímica, generado mediante el proceso Claus a partir del sulfuro de hidrógeno presente en los hidrocarburos (petróleo o gas natural).

La investigación de la Química detrás del Li-S se remonta a 1962 cuando Herbert y Ullmann propusieron utilizar azufre como electrodo positivo y litio como electrodo negativo en acumuladores [74]. Sin embargo, debido al mayor interés por las LIB, el desarrollo de las baterías Li-S fue lento. No es hasta 2009 cuando la tecnología Li-S recibe interés, con los estudios de Nazar y col. en los que se propone el uso de carbones mesoporosos altamente ordenados [75]. Nazar demuestra que el encapsulamiento de azufre dentro de una matriz conductora permite reducir dos de los grandes problemas de esta tecnología: (i) el carácter aislante del azufre y (ii) la pérdida de material activo debido a la disolución de polisulfuros. Desde entonces el incremento de publicaciones relacionadas con las baterías Li-S ha sido muy notable. La mayoría de los trabajos se dedican a diseñar matrices anfitrionas para albergar azufre y materiales que permitan controlar la disolución de polisulfuros.

En la Tabla 1.3.1 se recogen las propiedades de diferentes cátodos empleados en Li-ion para compararlos con el empleo de azufre como material catódico. Como principal ventaja del azufre destaca su elevada capacidad gravimétrica y volumétrica, pero por contra presenta un voltaje inferior [73,75].

Tabla 1.3.1 Propiedades de los principales materiales catódicos en Li-ion frente al azufre [73].

Material catódico	Capacidad gravimétrica teórica (mAh g⁻¹)	Capacidad experimental (mAh g⁻¹)	Capacidad volumétrica teórica (mAh cm³)	Voltaje (V)
LiCoO ₂	274	130-150	1363	3.8
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	279	180-200	1284	3.7
LiMn ₂ O ₄	148	100-120	596	4.1
LiFePO ₄	170	160-165	589	3.4
Azufre	1675	200-1400	2567	2.1

Sin embargo, es necesario aún mejorar ciertos aspectos de esta tecnología antes de poder ser comercializada. Los problemas principales de las baterías Li-S son (i) la corta vida del ciclo, (ii) la seguridad derivada del uso de litio metálico, (iii) la polarización, (iv) los grandes cambios de volumen del azufre durante la descarga, pasando de S₈ a Li₂S y, (v) la disolución de los polisulfuros intermedios en el electrolito. Este último problema es conocido como “efecto *shuttle*”. Durante los procesos de carga se produce una migración de las especies de polisulfuro entre los electrodos, esto conduce a la pérdida de material activo, disminución crítica de la eficacia coulombica, rápido desvanecimiento de la capacidad y, por último, el cortocircuito de la celda [76]. Estos problemas se recogen esquemáticamente en la Figura 1.3.2.

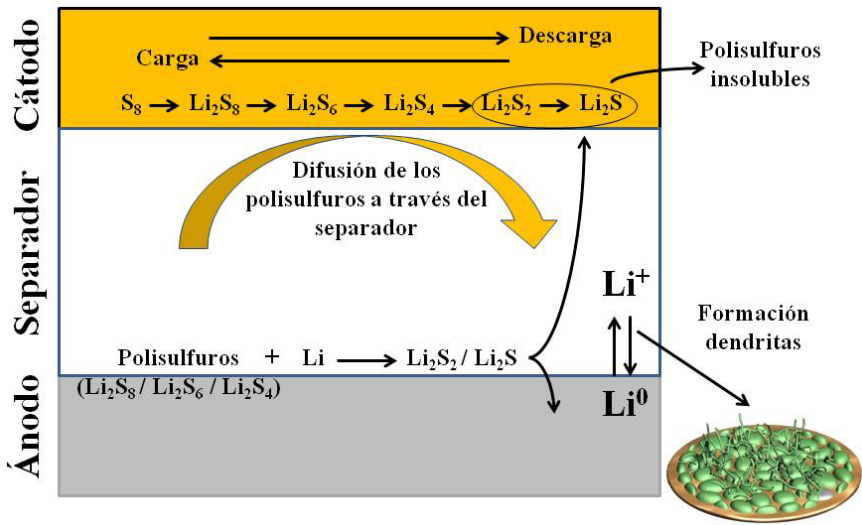


Figura 1.3.2 Esquema de algunos problemas que presenta la batería litio-azufre. Modificado de [77].

1.3.1. Fundamento de las baterías Litio-azufre

Mientras que las baterías de Li-ion se basan en un mecanismo de intercalación, las baterías Li-S lo hacen en un mecanismo de conversión. En los materiales electródicos de conversión, como el azufre, el proceso de carga/descarga es una reacción que siempre va acompañada de transiciones de fase, que no solo aumentan de forma efectiva la capacidad específica, sino que también introducen problemas de estabilidad adicionales, como el colapso estructural y la escasa reversibilidad [43]. La Figura 1.3.3 muestra un esquema de la diferencia entre ambos mecanismos.

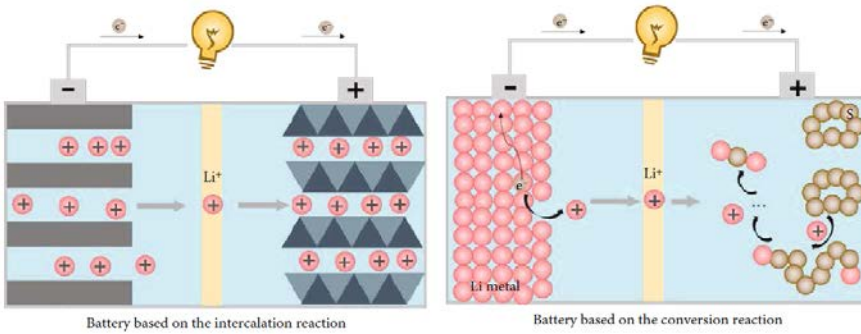
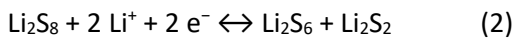
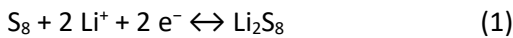
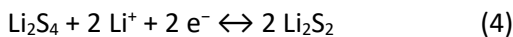
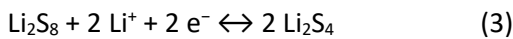


Figura 1.3.3 Esquema de mecanismo de intercalación utilizado en baterías Li-ion (izquierda) y mecanismos de conversión utilizados en baterías Li-S (derecha) [43].

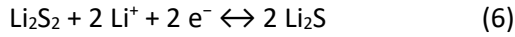
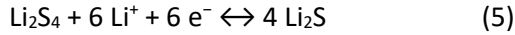
En el estado de circuito abierto el azufre se encuentra como azufre elemental, formando anillos de ocho átomos de azufre (S₈), en lo que se considera estado cargado. Conforme avanza la descarga, el azufre elemental se reduce aceptando electrones, lo que conduce a la formación de polisulfuros de litio de alto orden Li₂S_x (6 < x ≤ 8). En el perfil de descarga este proceso se observa como una meseta entorno a los 2.3-2.4 V frente a Li [78]. Estos procesos se describen en las reacciones (1) y (2).



A medida que continúa la descarga, se produce una mayor reducción del polisulfuro, disminuyendo progresivamente el voltaje a 2,1 V (vs. Li) y formándose cadenas de polisulfuros de litio de orden inferior Li₂S_x (2 < x ≤ 4). En el perfil de descarga se observa que esta meseta es más prolongada, lo que indica que la cinética de estas reacciones es más lenta que las anteriores [78]. Las reacciones (3) y (4) se muestran estos procesos.



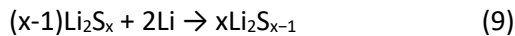
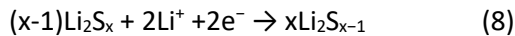
Aproximadamente a 1,8V se produce la reducción a sulfuro de litio, producto final de la reacción global.



El proceso completo de conversión de azufre elemental ortorrómbico a sulfuro de litio (Li_2S) se describe mediante la siguiente reacción redox (7):



Debido al efecto *shuttle*, se produce un proceso cíclico en el que los polisulfuros de litio de orden superior, generados en el cátodo durante el proceso de descarga, se disuelven en el electrolito consiguiendo migrar al ánodo y reaccionando con el electrodo de litio de forma parásita, generando polisulfuros de orden inferior. Estos a su vez se pueden difundir de nuevo hacia el cátodo de azufre y regenerar los polisulfuros de mayor orden [77]. Las reacciones parásitas se describen en las ecuaciones 8 y 9.



La Figura 1.3.4 muestra un perfil de carga y descarga de una batería Li-S donde se aprecian las mesetas que indican a qué potencial se producen las reacciones. Durante la descarga, se distinguen dos mesetas a 2,4 y 2,1 V que se superponen durante el proceso de carga.

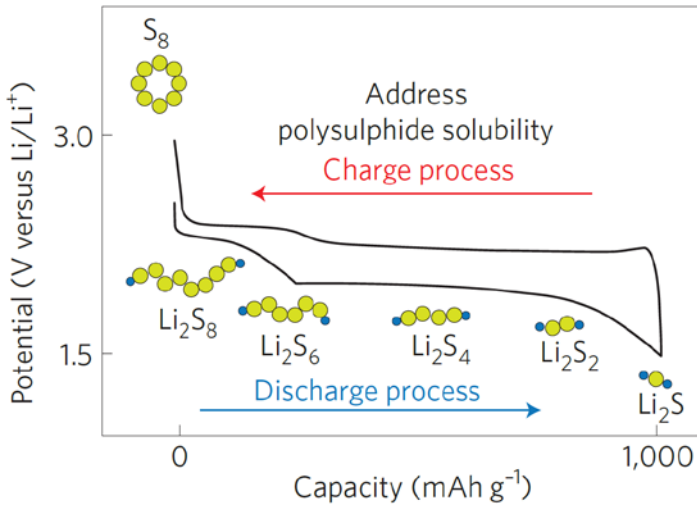


Figura 1.3.4 Perfil de descarga y carga de una batería Litio-Azufre [79].

Así mismo, en la Figura 1.3.5, se recoge un voltograma típico de una batería Litio-Azufre donde los picos representan los potenciales a los que se producen las reacciones. El proceso redox muestra dos pares de picos redox; no obstante, durante el proceso de carga los picos se superponen.

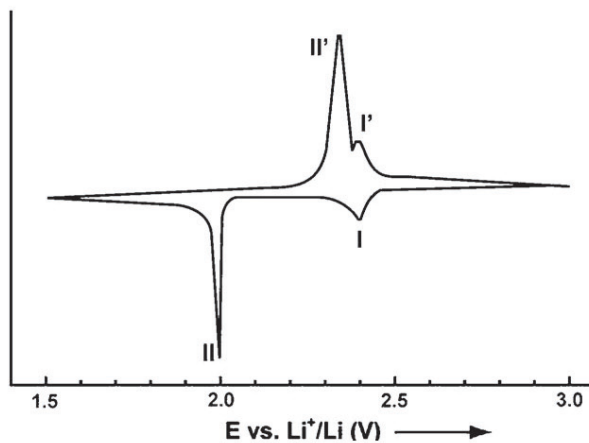


Figura 1.3.5 Voltograma de una batería Litio-Azufre [80].

El producto final, el sulfuro de litio Li_2S , es un compuesto tanto aislante electrónico como insoluble en el electrolito. A excepción del Li_2S y Li_2S_2 , todas las especies generadas durante la reducción del azufre son altamente solubles en disolvente apróticos.

El par redox general descrito por la reacción $\text{S}_8 + 16\text{Li} \leftrightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$ se encuentra en un voltaje promedio de aproximadamente 2,2 V frente a Li. Este potencial es alrededor de un 30 % menor que el de los materiales catódicos convencionales en las LIB. Sin embargo, el potencial más bajo no es perjudicial y lo compensa con su alta capacidad teórica, lo que hace que el azufre sea el material catódico sólido de mayor densidad energética [73].

1.3.2. Cátodos para baterías Litio-Azufre

En la configuración típica de las baterías Li-S el azufre se localiza en el cátodo. Sin embargo, su carácter no conductor obliga a desarrollar materiales que suplan esa deficiencia. Una de las principales líneas de investigación actual es mejorar el rendimiento de las baterías creando composites de azufre con materiales basados en (i) carbón, (ii) sulfuros metálicos, (iii) óxidos metálicos o (iv) polímeros conductores.

1.3.2.1. Materiales catódicos Azufre/Carbón

Los materiales basados en carbono aportan gran conductividad al composite y, además, pueden utilizarse como matriz flexible, permitiendo la incorporación de aditivos. Sin embargo, el material carbonoso será un material inactivo en el proceso redox, lo que reduce la proporción de material electroactivo y, por ende, la capacidad específica de la batería.

Materiales catódicos composites de Azufre/carbones porosos

Los carbones porosos presentan una red conductora tridimensional interconectada que puede mejorar significativamente la cinética del proceso electroquímico y, a la vez, reducir los efectos del cambio de volumen del S. Además, la acción capilar de la estructura porosa en el soporte de carbono se pueden adsorber físicamente los polisulfuros, lo que puede limitar el efecto *shuttle* y mejorar la estabilidad del ciclo [81].

Los materiales macroporosos pueden absorber una gran cantidad de azufre y por sus canales pueden transportarse los iones sin obstrucciones, ya sean de Li^+ o del electrolito [82,83]. Los carbones mesoporosos, por su parte, ofrecen una capacidad de adsorción más fuerte lo que inhibe más eficazmente la disolución de polisulfuros [84]. Finalmente, los carbones microporosos han demostrado inmovilizar el material activo lo que mejora la capacidad específica real y la estabilidad a lo largo de los ciclos [85].

La desventaja de los composites azufre/carbón es que la masa de S respecto a la masa total del composite es proporcionalmente inferior que en otros tipos de materiales. El objetivo debería ser sintetizar un carbón que permita introducir mayor carga de azufre. La optimización en la relación de C y S resulta fundamental para un correcto funcionamiento electroquímico de la batería Li-S [81].

Materiales catódicos composites de Azufre/grafeno

Una de las vías para aumentar la ratio S/C es sustituir el carbón poroso por grafeno, un material formado en exclusiva por átomos de carbono con hibridación sp^2 . Presenta una estructura reticular de panal de abeja bidimensional, con disposición atómica igual al grafito, pero en

forma de monoláminas en lugar de en láminas apiladas. Posee excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y estabilidad química [86]. Sin embargo, el grafeno es un material caro, lo que reduce sus posibilidades de ser empleado a nivel industrial debido a la importancia del ahorro en los costes de producción. Además, las láminas tienen a apilarse lo que reduce sustancialmente su superficie específica [81].

Materiales catódicos composites de Azufre/nanotubos o nanofibras de carbón

Los nanotubos y nanofibras de carbón son materiales relativamente baratos, si se comparan con el grafeno. Su principal ventaja es que permiten un mayor porcentaje de azufre en el composite lo que mejora el rendimiento [87].

1.3.2.2. Materiales catódicos Azufre/sulfuro metálico u óxido metálico

El empleo de metales de transición puede restringir eficazmente el efecto *shuttle* y la gran variación de volumen del azufre mediante la protección física, enlaces químicos y efectos electrocatalizadores [88,89]. Tanto los sulfuros como los óxidos metálicos requieren un proceso de síntesis sencillo, de bajo coste, gran capacidad para adsorber polisulfuros y elevada área superficial.

La polaridad química del sulfuro proporciona una fuerte adsorción de los polisulfuros, que pueden fijarse en el cátodo y mejorar el rendimiento del ciclo [81]. Además, los sulfuros de metales de transición presentan una excelente actividad catalítica para la conversión de polisulfuros, mejorando el proceso redox [90].

1.3.2.3. Materiales catódicos Azufre/polímero conductor

Los polímeros conductores pueden unirse al azufre mediante quimisorción. Esto mejora el comportamiento cinético, lo que aumenta la velocidad y estabilidad del ciclado. Además, algunos polímeros conductores muestran actividad electroquímica, lo que puede aumentar aún más la capacidad específica. Al mismo tiempo, el uso de polímeros conductores para modificar materiales de carbono como el grafeno y los CNT puede limitar la disolución de polisulfuros.

Un ejemplo de este tipo de materiales sería el lignosulfonato. Este posee abundantes grupos dendríticos y ácido sulfónico cargados negativamente, su costo es relativamente bajo y es capaz de reducir el efecto *shuttle* permitiendo una retención de la capacidad del 74% tras 1000 ciclos [91].

1.3.2.4. Materiales funcionalizados

Este grupo recogería todos aquellos materiales que han sido dopados, especialmente el carbono, para mejorar la estructura porosa, la permeabilidad de iones litio o la adsorción de polisulfuros [81].

Destacan los materiales basados en una estructura órgano-metálica (MOF), polímeros de coordinación basados en carbono y dopados, generalmente con nitrógeno [92,93]. También se pueden funcionalizar con otros heteroátomos como: S, O, B, P o mezclas de ellos.

En la Tabla 1.3.2 se recogen varios parámetros de ciclado de materiales anfitriones de azufre que actúan como cátodos en baterías Li-S.

Tabla 1.3.2 Parámetros de ciclado de materiales anfitriones de azufre como cátodos en baterías Li-S.

Material	Tipo*	Cantidad de azufre (wt %)	Velocidad (C)	Número de ciclos	Capacidad retenida (mAh g ⁻¹)	Ref
PC-U-K-S	1	68	0.2	50	880	[94]
S-a-MCNF	1	80	0.2	300	920	[95]
rNGO/S	1	56	1	1000	578	[96]
TiO ₂ -TiN	2	88	0.3	300	927	[97]
MoS ₂ -x/rGO	2	75	0.5	150	819	[98]
G-VS ₂	2	70	0.5	100	1010	[99]
CNT/NPC-300	3	-	0.5	300	817	[100]
PPy	3	-	0.2	50	913	[101]
CPAN	3	-	0.5	100	1477	[102]

*1 = materiales basados en carbono, 2 = composites metálicos, 3 = materiales poliméricos, C = 1675 mAh g⁻¹.

1.3.3. Ánodos para baterías Litio-azufre

Como se comentó en el [punto 1.2.3](#), el uso directo de litio metálico como ánodo conlleva problemas de seguridad debido a su alta reactividad y a la formación de dendritas. Por ello se busca la sustitución por materiales que contengan litio.

Aleaciones de litio

En 1970, Dey y col. demostraron que el litio se puede alea electroquímicamente con otros metales en electrolitos orgánicos, siendo el magnesio el candidato con el potencial de aleación más bajo frente al Li/Li⁺ [103]. En función del porcentaje de litio en la aleación, ésta tendrá una estructura con diferente fase. Cuando el contenido de litio es superior al 32%, el LiMg₂ tiene la misma estructura que el litio metálico lo que permite la extracción reversible de Li⁺ sin mediar cambio de fase [104]. La

Capítulo 1: Introducción

aleación Li-Mg presenta como principal ventaja la supresión de la formación de dendritas incluso a -0.1 V y, una difusividad de los Li^+ cercana a $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, es decir, unos tres órdenes de magnitud superior a otros sistemas de aleación de litio [105]. Como inconveniente destaca un sobrepotencial durante la descarga de los primeros ciclos debido a la pasivación parcial mediante una capa de MgO inactiva en la superficie de la aleación. La capa de pasivación es porosa y robusta, lo que permite inhibir la corrosión entre el ánodo y el electrolito [106].

Otros elementos estudiados como aleaciones con litio para baterías Li-S son: titanio [53], bismuto [107], antimonio [108], estaño [109], germanio [110] y silicio [109].

Capas protectoras

Consiste en la formación de una aleación, pero sólo en la superficie del ánodo de litio metálico, inhibiendo así el crecimiento de dendritas.

Un ejemplo sería la investigación de Lu y col. en la que el litio metálico se trató con un líquido iónico $\text{AlCl}_3/[\text{EMIm}]\text{Cl}$ para formar una capa protectora de aleación de Li-Al de $10 \mu\text{m}$ de espesor mediante una reacción *in-situ* [111]. La resistencia mecánica de esta capa es 1.4 veces mayor que la SEI original, y presenta una conductividad iónica 100 veces superior.

Las baterías de Li-S que protegen el ánodo con una aleación de Li-Al (Figura 1.3.6) presentan una mayor retención de capacidad y una eficiencia coulombica más estable que las baterías que utilizan litio metálico [105].

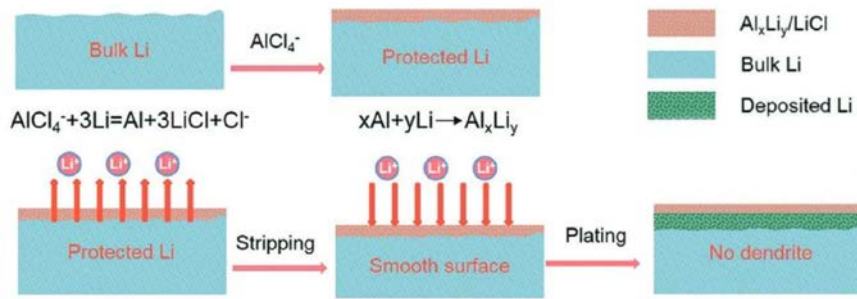


Figura 1.3.6 Esquema de la formación de una capa protectora mediante una aleación con aluminio sobre la superficie del litio metálico y cómo se evita la formación de dendritas [105].

1.3.4. Electrolitos para baterías Litio-azufre

Como se describe en el [punto 1.2.4](#) la función del electrolito es servir de medio para el transporte de iones entre ambos electrodos. En el caso de las baterías Li-S, además de los iones Li^+ , los polisulfuros también serán transportados a través de electrolitos líquidos.

Como se mencionó anteriormente, las LIB operan hasta 4V, frente a las baterías Li-S que trabajan en un voltaje medio de 2,5V. Este menor potencial es una ventaja debido a que existe un mayor rango de disolventes que presentan estabilidad química dentro de esta ventana de potencial. Sin embargo, hay que tener en cuenta un nuevo factor, y es que los polisulfuros de bajo orden (Li_2S_x con $x < 4$) deben presentar una buena solubilidad en el disolvente mientras que esta debe ser limitada para los polisulfuros de alto orden (Li_2S_x siendo $4 \leq x \leq 8$) [112]. Por este motivo los solventes de carbonatos, empleados comúnmente en LIB, no son tan adecuados en esta tecnología ya que provocan la pérdida de material catódico.

Capítulo 1: Introducción

Los electrolitos más utilizados en baterías Li-S son los electrolitos líquidos basados en éter, tanto lineales como cíclicos. Los más empleados son 1,2-dimetoxietano (DME) [113], tetrahidrofurano (THF) [114], 1,3-dioxolano (DOL) [113], trietilenglicol dimetil éter (TEGDME) [115], la diglima dietilenglicol dimetiléter (DEGDME) [113], y polietilenglicol dimetil éter (PEGDME) [116]. Los solventes basados en éteres permiten trabajar con grandes cantidades de azufre mediante la disolución y, posterior formación de los polisulfuros sólidos [117]. Sin embargo, presentan como inconveniente que inducen el efecto *shuttle*, por lo que reduce el rendimiento electroquímico. La modificación del electrolito puede influir en la solubilidad de los polisulfuros mejorando el rendimiento y la seguridad de estas baterías [72].

Las sales de litio más empleadas en los electrolitos para baterías Li-S son perclorato de litio (LiClO_4), hexafluorofosfato de Litio (LiPF_6), triflato de litio o trifluorometanosulfonato de Litio (LiCF_3SO_3 , LiTFS) y bis(trifluorometanosulfonyl)imida de litio (LiTFSI). La razón de su amplio uso reside en la elevada estabilidad térmica y la buena compatibilidad con disolventes de éter. Además, en el caso de LiTFSI, también destaca una alta capacidad de disociación [112].

Uso de aditivos

El uso de aditivos en el electrolito puede mejorar sus prestaciones sin involucrar una modificación en la configuración de la batería. El pirrol y la trifenilfosfina en electrolitos a basados en éter inducen la formación de una capa similar a la interfase que mitiga la disolución de polisulfuro en el electrolito [118]. La utilización de N-metoxietil-N-metilpirrolidinio bis-(trifluorometanosulfonyl)-imida ($\text{Pyr}_{1,201}\text{TFSI}$) facilita la formación de SEI

estables en la superficie del ánodo de litio, previendo la formación de dendritas [119].

Una de las sales más utilizadas como aditivos en los electrolitos para las baterías Li-S es el nitrato de litio (LiNO_3). Esta sal modifica la interfaz electrodo-electrolito formando in situ una capa de pasivación SEI estable en la superficie del ánodo de litio [120,121]. El efecto inmediato de la formación de la SEI es la mejora de la estabilidad del ánodo de litio y la disminución del efecto *shuttle*. A su vez esto reduce los problemas de autodescarga, mejora las capacidades de las baterías y las eficiencias coulombica [122].

Electrolitos tipo gel

Los electrolitos líquidos son los más ampliamente utilizados debido a su mayor conductividad iónica. Sin embargo, el principal problema que presentan es la disolución de los polisulfuros y la baja seguridad debido a puntos de inflamación bajos y alta volatilidad de los disolventes empleados. Por tanto, el uso de electrolitos de base sólida reduce estos inconvenientes, siendo los más comunes para baterías de Li-S los que se basan en un sistema vitrocerámico de sulfuro de litio y pentasulfuro de fósforo ($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$) [123]. Adicionalmente, el dopaje de este electrolito con carbón activado [124] o MoS_2 [125] aumentaría la conductividad iónica y la estabilidad química.

1.3.5. Separadores para baterías Litio-azufre

Como se comentó en el [punto 1.2.5](#), al igual que en las baterías Li-ion, los separadores empleados en baterías Li-S se basan en poliolefinas, más concretamente en membranas de polietileno (PE) y polipropileno (PP).

La modificación de estos materiales se realiza con el objetivo de mitigar el efecto *shuttle*. Una propuesta muy investigada ha sido la incorporación de nanomateriales de base carbonosa, como el grafeno, en las membranas para que mediante la estructura de poros, atrapen físicamente a los polisulfuros de litio [126].

En función de cómo se inserten los aditivos habrá que distinguir entre separador funcionalizado e interlámina (*interlayer*). Cuando se inserta una capa con el material aditivo entre el electrodo y el separador se tratará de una interlámina (Figura 1.3.7a) y, cuando el aditivo hace un contacto íntimo con el separador tradicional se tratará de un separador funcionalizado (Figura 1.3.7b). El concepto de interlámina fue propuesto por primera vez por Manthiram y col. en 2012 cuando introdujeron un papel de carbón microporoso entre el cátodo y el separador, logrando evitar la disolución de los polisulfuros y mejorando la estabilidad [127]. Desde entonces se han estudiado otros materiales a base de carbono, de metal y de polímeros para ser empleados como interlayer [128].

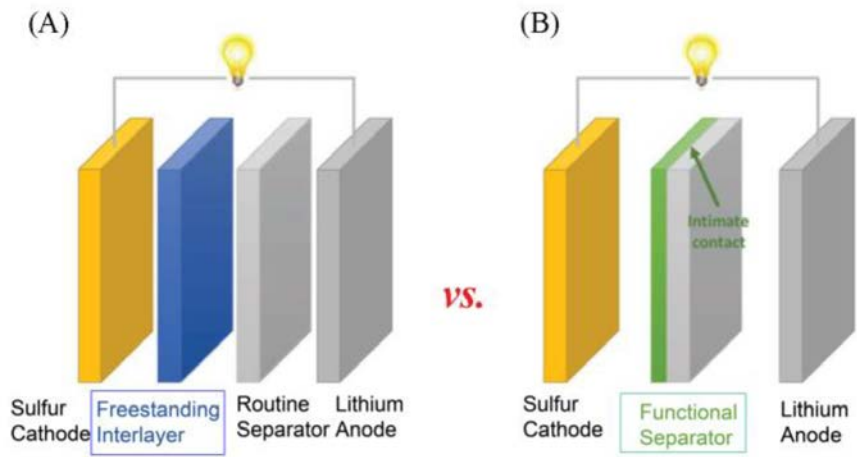


Figura 1.3.7 Esquema de la utilización de una interlayer (a) y esquema de la utilización de un separador funcionalizado (b) [128].

1.4. Carbones para baterías basadas en litio

El éxito de una celda electroquímica reside en que todos sus componentes interaccionen entre ellos de manera adecuada (potenciales compatibles, materiales conductores, etc). Sin embargo, pueden destacarse los materiales que conforman los electrodos como la pieza clave [129]. Encontrar materiales electródicos con elevada conductividad electrónica, alta reversibilidad de sus reacciones electroquímicas y baja densidad gravimétrica es uno de los desafíos a los que se enfrentan los investigadores. El carbón y sus derivados se consideran materiales atractivos por cumplir con esas premisas. En la actualidad, los carbones son un componente esencial de las baterías Li-ion, utilizándose tanto en el cátodo (en la función de aditivo conductor electrónico) como en el ánodo (actuando como material electroactivo). Remarcar que en una batería Li-ion comercial, el contenido de carbón puede cifrarse en un 18% en peso del total de la batería. En esta Tesis Doctoral se han propuesto hipótesis de trabajo en esta línea de investigación trabajando con materiales basados en carbono. Concretamente, se han preparado carbones tales como (i) grafeno, (ii) derivados de estructuras metal-orgánicas e, incluso (iii) derivados de biomasa procedente de restos de la industria agroalimentaria.

1.4.1. Carbones derivados de grafeno

El grafeno es un material carbonáceo bidimensional con estructura de panal de abeja. Consiste en una lámina de átomos de C dispuestos formando un retículo de hexágonos que se extiende en dos dimensiones. El átomo de C utiliza orbitales híbridos sp^2 para unirse a

través de enlaces σ a otros tres átomos de C. A cada átomo de C le queda un orbital p perpendicular a la lámina y un electrón para formar un sistema de enlaces π deslocalizado por toda la lámina. Este sistema de enlaces π , junto con su especial constitución, es responsable de las singulares propiedades de este material [130]:

- Excelentes propiedades electrónicas: la movilidad electrónica puede alcanzar los $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, notablemente superior al medido en el grafito.

- Es prácticamente transparente gracias a su pequeñísimo espesor (entre 0.3-0.4 nm). Una monolámina de grafeno absorbe únicamente un 2,3% de la luz incidente en un amplio rango de longitudes de onda.

- Baja densidad de portadores de carga, lo que provoca que la contribución electrónica a la conductividad térmica sea despreciable.

- Notables propiedades mecánicas que lo hacen apto como material de refuerzo de estructuras.

- Gran área superficial: las predicciones teóricas estiman valores cercanos a $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Sin embargo, el grafeno tiene tendencia a apilarse mediante interacciones de Van der Waals para formar nanoláminas de grafeno e incluso grafito cuando el número de láminas apiladas es elevado. En 2004, el grupo de investigación de Andre Geim y Konstantin Novoselov publicó un método para aislar monocapas de grafeno. Este consistía en la exfoliación de grafito por escisión micromecánica sobre un sustrato de óxido de silicio (método de la cinta adhesiva) [131]. Sin embargo, no fue hasta 2010 cuando Geim y Novoselov obtuvieron el Premio Nobel de Física

Capítulo 1: Introducción

"por experimentos innovadores en relación con el grafeno de dos dimensiones".

Las monoláminas de grafeno puedan dar lugar a otras morfologías como (i) los fullerenos, cuando se crean esferas (C_{60} y C_{70}), (ii) los nanotubos de carbono (CNT) de pared sencilla o múltiple, cuando se enrollan una o varias láminas de grafeno, (iii) grafito, cuando se apilan ordenadamente muchas láminas e incluso (iv) estructuras tridimensionales como los geles de grafeno [132]. El grafeno y sus derivados presentan ventajas muy atractivas como (i) la elevada conductividad eléctrica, (ii) buena estabilidad estructural, (iii) versatilidad morfológica, (iv) funcionalidad superficial modificable y (v) excelentes propiedades mecánicas.

El uso directo de materiales basados en grafeno como electrodos presenta dos desventajas principales: (i) una elevada capacidad específica tras la primera litación y (ii) el potencial de trabajo del ánodo de grafeno es de 1-3 V (vs Li/Li⁺) frente los 0 V (vs Li/Li⁺) del ánodo de grafito convencional [133]. Sin embargo, es muy interesante su uso en combinación con otros materiales electroactivos como LiFePO₄, LiMn₂O₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ y azufre. Esto se debe a que la difusividad química efectiva del litio en estos últimos es inferior a 10^{-9} cm²s⁻¹, por lo que el grafeno actuaría como facilitador del transporte de iones y electrones, mejorando la cinética de las reacciones. La integración de materiales electroactivos en láminas o nanotubos de grafeno permite crear una red conductora robusta e interpenetrante para un transporte de carga rápida [133]. En ocasiones la capacidad desarrollada por las mezclas de materiales es superior a la suma de las capacidades individuales como en el caso del híbrido NiO/grafeno [134].

A continuación, se recoge una muestra de los materiales basados en grafeno que se están investigando como electrodos en baterías Li-ion (Tabla 1.4.1) y Li-S (Tabla 1.4.2).

Tabla 1.4.1 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales basados en grafeno en baterías Li-ion.

Material	Velocidad (C)*	Número de ciclos	Capacidad retenida (mAh g ⁻¹)	Ref
Nanopartículas de Co ₃ O ₄ insertadas en CNT	0,5	100	813	[135]
Nanopartículas de LiFePO ₄ ancladas en CNT	4,5	1000	113	[136]
Partículas de LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ incrustadas en CNT	0,2	100	135	[137]
V ₂ O ₅ encapsulado en CNT	0,4	200	211	[138]
Estructura tubular de MoS ₂ en CNT	1,3	200	1100	[139]
Composite a láminas de Co ₃ O ₄ y grafeno	5,3	2000	900	[140]
Nanoestructuras de Fe ₂ O ₃ encapsuladas en grafeno	0,5	130	1129	[141]
LiFePO ₄ encapsulado en grafeno	4,5	1000	110	[142]
Estructura ordenada de MnCO ₃ y grafeno	1,3	500	1395	[143]
Nanopartículas de Si incrustadas en grafeno	3,5	300	750	[144]

* 1C = 372 mA g⁻¹.

Capítulo 1: Introducción

Tabla 1.4.2 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales basados en grafeno en baterías Li-S.

Material	Cantidad de azufre (wt %)	Velocidad (C)*	Número de ciclos	Capacidad retenida (mAh g ⁻¹)	Ref
Recubrimiento de S sobre CNT	70	0,05	150	597	[145]
Recubrimiento de S sobre CNT hidroxilados	46	0,1	100	721	[146]
S encapsulado en CNT	57	0,5	300	817	[100]
S encapsulado en partículas esféricas de CNT	70	0,5	100	901	[147]
S encapsulado en una matriz de CNT	60	0,5	50	700	[148]
S incrustado en grafeno hidroxilado	50	1	100	955	[149]
Estructura sándwich grafeno-azufre-grafeno	70	0,9	300	689	[150]
S encapsulado en grafeno poroso	68	0,5	150	879	[151]
S encapsulado en grafeno activado	56	0,45	1000	426	[152]
Composite azufre y nanoláminas de grafeno	68	0,5	70	701	[153]

* 1C = 1675 mA g⁻¹.

1.4.2. Carbones derivados de estructuras metal-orgánicas (MOF)

Los *metal-organic frameworks* (MOFs) son una clase de materiales cristalinos formados por la unión de átomos o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos [154]. Se caracterizan por una estructura porosa modificable en función de los ligandos utilizados. De hecho, aunque es un nombre menos común, también son conocidos como polímeros de coordinación porosos (PCP). En los últimos años, los MOF han emergido como materiales polivalentes para ser utilizados como plantillas o precursores de materiales porosos basados en carbono [155–157].

Para obtener un derivado carbonoso de MOF lo más habitual es calcinar un MOF que contenga ligandos orgánicos bajo una atmósfera inerte. Si estos ligandos contienen heteroátomos, siendo el más habitual el N, significará que su carbón derivado estará dopado con esos heteroátomos [158,159]. La estructura de las partículas puede ser modificada en función de la estructura precursora y las condiciones de reacción. Las estructuras principales son fibrosas, huecas y estructura núcleo-corteza [160].

Los MOFs y sus derivados han exhibido buenos resultados en baterías de litio debido (i) a que su estructura porosa es buena para la penetración del electrolito y tolera de manera eficiente los cambios de volumen durante el almacenamiento de iones litio [161] y (ii) a que permiten diseñar su composición y estructura, incrementando enormemente las posibilidades de modificación de los sitios electroactivos [162].

Capítulo 1: Introducción

Sin embargo, los MOF puros tienen el inconveniente de su baja conductividad electrónica, así como su tendencia a sufrir un colapso estructural durante el proceso de almacenamiento de iones de litio, lo que limita su aplicación práctica como componente de sistemas de baterías. Una alternativa para evitar estos problemas es obtener composites C-MOF a partir de plantillas de sacrificio. Al tener carbón en su composición estos MOF presentan mejor conductividad electrónica [163,164].

Los carbonos derivados de MOF pueden utilizarse como cátodos en LIB, especialmente cuando se combinan con óxidos o sulfuros metálicos. Al tratarse de materiales altamente ordenados, las nanopartículas metálicas se dispersan uniformemente en la matriz de carbono poroso y se evita la agregación de las mismas [165,166].

Actualmente, su uso como ánodos para LIB también se está popularizando ya que permiten amortiguar los principales problemas de los materiales alternativos al grafito. Los óxidos y sulfuros de silicio, estaño y metales de transición presentan capacidades teóricas entre 2 y 11 veces superiores al grafito, pero tienen una baja conductividad y sufren grandes cambios de volumen durante la carga y descarga [160]. La inserción de las nanopartículas metálicas en un carbón derivado de MOF puede estabilizar su estructura reduciendo el estrés causado por el cambio de volumen y el revestimiento de carbono aumenta la conductividad del material.

Algunos ejemplos de MOF utilizados como cátodos serían el composite de silicio y ZIF-8 estudiado por Wang y col. [167] y los quantum dots de estaño en una estructura carbonosa a partir de un Sn-MOF analizados por Dai y col. [168]. Adicionalmente, el uso de MOF también puede combinarse con las propiedades del grafeno; hecho que quedó confirmado en las investigaciones de Qu y col., quienes combinaron el

MOF ZIF-67 con óxido grafítico y, tras calcinarlos y oxidarlos a altas temperaturas, obtuvieron un composite de grafeno y Co_3O_4 que ciclándose a 5000 mA g^{-1} mantuvo una capacidad de 877 mAh g^{-1} [169].

La primera publicación en la que se utilizó un carbón derivado de MOF para alojar azufre y, por tanto, fue empleado como cátodo en una batería Li-S data del año 2013. El grupo de Cheetham preparó carbones con diferentes estructuras porosas a partir de cuatro MOF de zinc (ZIF-8, RT-MOF-5, solvo-MOF-5 y ZnFumarate) demostrando que la red de poros restringía la disolución de los polisulfuros de litio y mejoraba la capacidad específica de la celda Li-S [170].

A continuación, se recoge una muestra de los materiales carbonosos derivados de MOF que se están investigando como electrodos en baterías Li-S.

Tabla 1.4.3 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales carbonosos derivados de MOF como cátodos para baterías Li-S.

Material	Cantidad de azufre (wt %)	Velocidad (C)*	Número de ciclos	Capacidad retenida (mAh g^{-1})	Ref
MOF-5 (C RT-MOF-5)	54	0,25	40	600	[170]
ZIF-8 (S/ZIF-8-P-C)	70	0,2	100	561	[171]
ZIF-8 (C-S-3)	27	0,2	100	937	[172]
ZIF-67 ($\text{Li}_2\text{S@C-Co-N}$)	52	0,15	300	930	[173]
ZIF-67 ($\text{S@CNT/Co}_3\text{O}_4\text{-NBs}$)	70	0,2	100	1254	[174]
ZIF-8+ZIF-67 bimetálico	64	1	300	1675	[175]
Al-MOF	72	0,12	300	948	[176]

Material	Cantidad de azufre (wt %)	Velocidad (C)*	Número de ciclos	Capacidad retenida (mAh g ⁻¹)	Ref
MOF-5 (AMCP-950/S)	79	0,2	50	1041	[177]
Cu-MOF (S/CHPCF)	60	2	500	547	[178]
HKUST-1 (S@ISCF)	70	0,2	50	960	[179]
Ni-MOF (S/MoS ₂ @HCS)	70	0,5	500	643	[180]
MOF-74 (Ni) (S@Ni ₂ P/NC)	62	0,2	300	685	[181]

* 1C = 1675 mA g⁻¹.

1.4.3. Carbones derivados de biomasa

El uso de biomasa o residuos agroalimentarios en el campo del almacenamiento de energía es uno de los “*hot topics*” en los últimos años. Este elevado interés se basa en la necesidad de materiales y procesos sostenibles que encajen con el desarrollo global mundial. El cambio climático, la creciente demanda de energía y la búsqueda del desarrollo sostenible son tres grandes desafíos para la sociedad. La transición ecológica es un elemento clave para lograr las metas de la Agenda 2030. En concreto, se dispone de diez años para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en más de un 20 % respecto a 1990, generar el 70 % de la electricidad con recursos renovables, conseguir que al menos el 35 % del consumo final de energía proceda de fuentes renovables y mejorar la eficiencia energética en un 35 %. Además, en 2050 se pretende que las

emisiones de gases se reduzcan en un 90 % con respecto a 1990, y que el sistema eléctrico sea 100 % renovable [182].

Los dispositivos de conversión y almacenamiento de energía electroquímica, es decir, baterías, supercondensadores y celdas de combustible, juegan un papel central para abordar el desafío de la transición ecológica porque son la tecnología fundamental para la electrificación del transporte, la economía del hidrógeno y la utilización eficiente de las energías renovables. Recientemente, existe una creciente preocupación por el impacto ambiental de estas tecnologías a lo largo de todo su ciclo de vida [183]. Para lograr un desarrollo más sostenible, y reducir la huella de carbono de las sociedades, el reciclaje se ha investigado intensamente y aplicado en la industria. Por otro lado, una estrategia más proactiva es utilizar materiales ecológicos y biodegradables para reducir el impacto ambiental en la fuente. La biomasa es un recurso natural renovable y abundante producido principalmente por la fotosíntesis de las plantas. En un sentido más amplio, la biomasa incluye materiales derivados de todas las especies vivas de plantas, animales, hongos y microorganismos. Desde un punto de vista más fundamental, la biomasa se compone de celulosa, hemicelulosa, lignina, azúcares y proteínas [184]. En general, la energía de la biomasa proviene del sol y, por lo tanto, se considera una fuente de energía renovable [182]. La preparación y aplicación de materiales derivados de biomasa para el almacenamiento de energía ha estado en auge en los últimos años, persiguiendo tanto un alto rendimiento como un bajo impacto ambiental [185].

Aunque se considera biomasa todas las partes procedentes de plantas, hongos y microorganismos, la tendencia en investigación es la

Capítulo 1: Introducción

utilización de biomasa que no se emplee como alimento humano y/o animal. Esto permite utilizar residuos más baratos y aportarles un valor añadido.

Para la aplicación en baterías, la biomasa se somete a un proceso de carbonización y grafitización para obtener carbones derivados de biomasa. Además de ser renovables y rentables, los carbones obtenidos presentan propiedades estructurales y morfológicas únicas, como una mayor porosidad que el carbón duro o blando comercial y, abundantes grupos funcionales en la superficie del material [186]. Por ejemplo, es posible preparar nanoláminas de carbono similares al grafeno a través de la carbonización hidrotermal y la activación térmica de la piel del cacahuete [187] y el tallo de trigo [188].

La activación es un procedimiento habitual en los carbones derivados de biomasa para aumentar su porosidad, introducir heteroátomos en la estructura y aumentar los grupos funcionales oxigenados en la superficie. Por un lado, la activación física consiste gasificar con CO_2 y/o vapor de agua el carbón a altas temperaturas (normalmente superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$) para extraer átomos de carbono de la estructura. El carbón activado sintetizado suele presentar una porosidad variada, incluyendo microporos (diámetro inferior a 2 nm), mesoporos (diámetro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro superior a 50 nm) [189]. Por otra parte, la activación química requiere el empleo de agentes activantes. Los más utilizados son ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de cinc (ZnCl_2), hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de potasio (K_2CO_3). En este caso, la activación ocurre en dos o tres etapas: (i) una etapa inicial de impregnación del agente activante con la biomasa, (ii) un proceso pirolítico en atmósfera inerte en el que se activa el material y se piroliza de manera simultánea y, en algunas ocasiones (iii)

un proceso de purificación ácida y lavado con agua para reducir el contenido de metales y eliminar el exceso de reactivos que queden sin reaccionar [190]. Aunque la estructura final dependerá principalmente de la materia prima utilizada, existen estudios previos que permiten generalizar el tipo de porosidad desarrollada en función del agente activante. De tal manera que: (i) el H_3PO_4 genera una distribución heterogénea de tamaños de poros, (ii) el KOH provoca un ensanchamiento del tamaño de los microporos, y (iii) el $ZnCl_2$ conduce a una microporosidad de tamaño uniforme y desarrolla escasa mesoporosidad [191].

En la Tabla 1.4.4 se recogen algunos ejemplos de carbones obtenidos de biomasa y empleados en baterías Li-ion.

Tabla 1.4.4 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales carbonáceos derivados de biomasa en baterías Li-ion.

Material	Velocidad (C)*	Número de ciclos	Capacidad retenida (mAh g ⁻¹)	Ref
Cuajada de soja (tofu)	0,2	5	90	[192]
Madera de bambú	1	300	170	[193]
Semilla de nuez de jabón	0,1	100	130	[194]
Paja de arroz	0,07	5	300	[195]
Fibras de sisal	0,1	40	250	[196]
Hongos	0,27	700	260	[197]
Trozos de madera	1	200	231	[198]
Corteza de piña	0,02	8	394	[199]
Cáscara de coco	0,1	15	250	[200]
Huesos de aceituna	0,2	100	170	[201]
Huesos de cereza	0,1	100	287	[202]
Cáscara de café	0,2	15	300	[203]
Cáscara de nuez	0,08	50	380	[204]
Fibra de plátano	0,1	10	217	[205]
Cáscara de plátano	0,2	200	272	[206]

* 1C = 372 mA g⁻¹.

Capítulo 1: Introducción

La porosidad generada durante la activación de los carbones genera estructuras muy favorecedoras para albergar azufre. Los composites de azufre y carbón activado de biomasa están siendo actualmente muy estudiados como una alternativa de electrodos catódicos para baterías Li-S. En la Tabla 1.4.5 se recogen algunos ejemplos de carbones obtenidos de biomasa empleados en baterías Li-S.

Tabla 1.4.5 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales carbonáceos derivados de biomasa en baterías Li-S.

Material	Cantidad de azufre (wt %)	Velocidad (C)*	Número de ciclos	Capacidad retenida (mAh g ⁻¹)	Ref
Hojas de cycas FCB-1-S	68	0,5	200	790	[207]
Amento de sauce OAC-S	71	0,1	100	590	[208]
Amentos esponjosos TACM-S	82	0,5	500	540	[209]
Flores de caña BPC-S	74	0,1	100	908	[210]
Cáscara de té de aceite NiAl@PAB-S	66	1	300	473	[211]
Nodus nelumbinis Rhizomatis NNH/PC/S	53	0,5	700	521	[212]
Mazorca de maíz NAC-800/50S	50	0,3	200	799	[213]
Hueso de aceituna AC/MnO ₂ /S@ht	58	0,5	100	401	[214]
Cáscara de pistacho C-AC/S	57	0,2	200	380	[215]
Cáscara de pistacho	70	0,1	300	570	[216]

Material	Cantidad de azufre (wt %)	Velocidad (C)*	Número de ciclos	Capacidad retenida (mAh g ⁻¹)	Ref
PSAC@S					
Corteza de nogal HKC-S	55	1	1000	369	[217]
Café molido W-SPC-80/S	80	0,2	400	474	[218]
Cáscara de rambután RCP/S-4	68	0,2	200	936	[219]
Cáscara de almendra ASC/S	60	0,06	100	665	[220]

* 1C = 1675 mA g⁻¹.

Basándose en esta revisión global del estado del arte y en los avances recientes en la investigación sobre baterías basadas en litio, en la presente Tesis Doctoral se ha apostado por el estudio de carbones de diferente naturaleza en dos tecnologías alternativas, una comercial (Li-ion) y otra en vía de implementación industrial (Li-S). Bajo este marco, para el desarrollo de la tesis doctoral se han propuesto los objetivos descritos en el [capítulo 2](#).

1.5. Referencias

- [1] Enerdata, *Energía y clima mundial - Anuario estadístico 2022*, **2022**. <https://datos.enerdata.net/> (accessed September 9, 2022).
- [2] ¿Cuál es el panorama energético a futuro?, *Econoticias*. **2022**. <https://www.ecoticias.com/sostenibilidad/cual-es-el-panorama-energetico-a-futuro> (accessed September 10, 2022).
- [3] J. Groizard, 2021, Año Clave Para La Transición Energética En España, *Anuario Energías Renovables ER 207*, **2022**. <https://www.energias-renovables.com/panorama/2021-ano-clave-para-la-transicion-energetica-20220104> (accessed September 10, 2022).
- [4] Security of Clean Energy Transitions, *Int. Energy Agency*, **2021**. <https://doi.org/10.1787/cc14cdd2-en>.
- [5] Acciona, *Energías Renovables*, https://www.acciona.com/es/energias-renovables/?_adin=02021864894 (accessed September 11, 2022).
- [6] R. S. Redekar, A. T. Avatare, J. L. Chouhan, K. V. Patil, O. Y. Pawar, S. L. Patil, A. A. Bhoite, V. L. Patil, P. S. Patil, N. L. Tarwal, Review on recent advancements in chemically synthesized manganese cobalt oxide (MnCo₂O₄) and its composites for energy storage application, *Chem. Eng. J.*, **2022**, *450*, 137425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137425>.
- [7] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 3243–3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>.
- [8] N. Unidas, Objetivos de Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/> (accessed September 11, 2022).
- [9] O. López, La Guía, Celdas Electroquímicas, **2010**. <https://quimica.laguia2000.com/general/celdas-electroquimicas> (accessed October 3, 2022).
- [10] A. Volta, On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different Kinds., *Phil. Trans. R. Soc. London*, **1800**, *90*, 403–431. <https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rspl.1800.0016>.
- [11] G. Planté, Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance, *Comptes Rendus Des Séances l'Académie Des Sci.*, **1860**, *50*, 640.
- [12] B. Scrosati, History of lithium batteries, *J. Solid State Electrochem.*, **2011**, *15*, 1623–1630. <https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8>.

- [13] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Graphitized Carbons of Variable Morphology and Crystallinity: A Comparative Study of Their Performance in Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A986–A992. <https://doi.org/10.1149/1.3231489>.
- [14] G. Lewis, F. Keyes, The potential of the lithium electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, **1913**, *35*, 340–344.
- [15] R. Selim, K. Hill, M. Rao, Research and development of a high capacity, nonaqueous secondary battery, *Burlington, Mass., P.R. Mallory & Co*, **1965**.
- [16] D. Vissers, Z. Tomczuk, R. Steunenbergh, A Preliminary Investigation of High Temperature Lithium / Iron Sulfide Secondary Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **1974**, *121*, 665–667. <https://doi.org/10.1149/1.2401882>.
- [17] E. Gay, D. Vissers, F. Martino, K. Anderson, Performance Characteristics of Solid Lithium-Aluminum Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, *123*, 1591–1596. <https://doi.org/10.1149/1.2132652>.
- [18] J.B. Goodenough, K. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>.
- [19] M.S. Whittingham, Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, *Science*, **1976**, *192* (80), 1126–1127. <https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126>
- [20] K.W. Beard, Linden's Handbook of Batteries, 5th Edition, *McGraw-Hill-Education*, **2019**.
- [21] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells, *J. Power Sources*, **1999**, *81–82*, 925–929. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00242-0).
- [22] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ionics*, **1981**, *3-4*, 171–174. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90077-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90077-1).
- [23] T. Nakajima, A. Yoshino, K. Sanechika, “Secondary battery” US Patent 4668595A, **1987**.
- [24] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 1188–1194. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>.

Capítulo 1: Introducción

- [25] R. McCarthy, Wood Mackenzie, What Technol. Is Win. Glob. Energy Storage Race?, **2019**. <https://www.woodmac.com/news/opinion/what-is-winning-the-global-energy-storage-race/> (accessed October 3, 2022).
- [26] Fundamento para el almacenamiento de energía, *Iberdrola, Las Baterías Ion Litio*. <https://www.iberdrola.com/innovacion/baterias-ion-litio> (accessed October 3, 2022).
- [27] M. Cascales-Angosto, F. Mayor-Zaragoza, J.-M. Ortiz-Melón, Premios Nobel 2019. Comentarios a sus actividades y descubrimientos, *Anebri S.A.*, **2020**.
- [28] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725–763. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z).
- [29] A. Rodríguez, M. Ortiz, J. Thomas, Baterías de ion litio: presente y futuro, *El Litio En La Argentina*. **2020**, 181–196. <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/141388%0Ahttps://unlp.edu.ar/frontend/media/81/35081/a05b0f92e176924a0a8a841528d0df88.pdf>.
- [30] Henan Boric Chemical Technology Co, ¿Cuáles son los tipos de materiales de cátodo para baterías de iones de litio?, **2016**. <http://m.boratechem.com/info/what-are-the-types-of-cathode-materials-for-li-52503099.html> (accessed October 5, 2022).
- [31] J. Seol, R. Balasubramaniam, V. Aravindan, R. Thangavel, Y.S. Lee, Ameliorating the electrode/electrolyte interface compatibility in Li-ion solid-state batteries with plasticizer, *J. Alloys Compd.*, **2022**, *927*, 167077. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167077>.
- [32] S. Brutti, J. Hassoun, B. Scrosati, C. Lin, H. Wu, H. Hsieh, A high power Sn-C/C-LiFePO₄ lithium ion battery, *J. Power Sources.*, **2012**, *217*, 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.102>.
- [33] V. Gallegos-Sánchez, Síntesis, caracterización, propiedades eléctricas y electroquímicas de LiFeBO₃/C como cátodo para su aplicación en baterías de ion-litio, **2016**.
- [34] E. Buiel, J. Dahn, Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **1993**, *45*, 121–130. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00198-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00198-X).
- [35] A. Eftekhari, LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **2017**, *343*, 395–411. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.080>.

- [36] C. Hernández-Rentero, O. Vargas, A. Caballero, J. Morales, F. Martín, Solvothermal-induced 3D graphene networks: Role played by the structural and textural properties on lithium storage, *Electrochim. Acta*, **2016**, 222, 914–920. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.057>.
- [37] C. Hernández-Rentero, V. Marangon, M. Olivares-Marín, V. Gómez-Serrano, Á. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, Alternative lithium-ion battery using biomass-derived carbons as environmentally sustainable anode, *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 573, 396–408. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.092>.
- [38] K. Wang, J. Wan, Y. Xiang, J. Zhu, Q. Leng, M. Wang, L. Xu, Y. Yang, Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2020**, 460, 228062. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228062>.
- [39] O. A. Vargas, Estudio de materiales basados en grafeno para su uso como ánodos en baterías de Li-ion., Universidad de Córdoba, **2013**.
- [40] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. Picciotto, J.B. Goodenough, Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 , *Mater. Res. Bull.*, **1984**, 19, 179–187. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90088-6).
- [41] J. Molenda, M. Molenda, Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO_4 System., J. Cuppoletti (Ed.), *Met. Ceram. Polym. Compos. Var. Uses*, *IntechOpen*, **2011**: p. 621. <https://doi.org/10.5772/21635>.
- [42] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater.*, **2002**, 1, 123–128. <https://doi.org/10.1038/nmat732>.
- [43] X. Shen, X.-Q. Zhang, F. Ding, J.-Q. Huang, R. Xu, X. Chen, C. Yan, F.-Y. Su, C.-M. Chen, X. Liu, Q. Zhang, Advanced Electrode Materials in Lithium Batteries: Retrospect and Prospect, *Energy Mater. Adv.*, **2021**, 2021, 1205324. <https://doi.org/10.34133/2021/1205324>.
- [44] K. Johannes, R. Stephan, M. Börner, M. Winter, Do Increased Ni Contents in $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) Electrodes Decrease Structural and Thermal Stability of Li Ion Batteries? A Thorough Look by Consideration of the Li^+ Extraction Ratio, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2, 7733–7737. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01440>.
- [45] Y.-K. Sun, High-capacity layered cathodes for nextgeneration electric vehicles, *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4, 1042–1044. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00652>.
- [46] W. Li, B. Song, A. Manthiram, High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 30006–30059. <https://doi.org/10.1039/C6CS00875E>.

Capítulo 1: Introducción

- [47] Y. Zuo, B. Li, N. Jiang, W. Chu, H. Zhang, R. Zou, D. Xia, A high-capacity O₂-type Li-rich cathode material with a single-layer Li₂MnO₃ superstructure, *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, Article number 1707255. <https://doi.org/10.1002/adma.201707255>.
- [48] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, S. Malode, N. Shettib, S. Shukla, M. Nadagouda, T. Aminabhavi, Electrode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2018**, *1*, 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.08.001>.
- [49] P. Bruce, Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries, *Solid State Ionics*, **2008**, *179*, 752–760. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.095>.
- [50] L. Li, D. Zhang, J. Deng, Y. Gou, J. Fang, H. Cui, Y. Zhao, M. Cao, Carbon-based materials for fast charging lithium-ion batteries, *Carbon N. Y.*, **2021**, *183*, 721–734. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.07.053>.
- [51] J. Ni, Y. Li, Carbon Nanomaterials in Different Dimensions for Electrochemical Energy Storage, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1600278. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600278>.
- [52] K.-H. Kim, S.-H. Hong, Manganese Tetrphosphide (MnP₄) as a High Capacity Anode for Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2021**, *11*, Article number 2003609.
- [53] W.-J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020>.
- [54] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials, *Science*, **1995**, *270*, 590–593. <https://doi.org/10.1126/science.270.5236.590>.
- [55] J. Xing, S. Bliznakov, L. Bonville, M. Oljaca, R. Maric, A review of nonaqueous electrolytes, binders, and separators for lithium-ion batteries, *Electrochem. Energy Rev.*, **2022**, *5*, 14. <https://doi.org/10.1007/s41918-022-00131-z>.
- [56] S. Zhang, K. Xu, T. Jow, An improved electrolyte for the LiFePO₄ cathode working in a wide temperature range, *J. Power Sources*, **2006**, *159*, 702–707. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.042>.
- [57] N. Takami, T. Ohsaki, H. Hasebe, M. Yamamoto, Laminated thin li-ion batteries using a liquid electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, A9–A12. <https://doi.org/10.1149/1.1420704>.

- [58] Y.-G. Lee, J. Cho, 3-Chloroanisole for overcharge protection of a Li-ion cell, *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 7404–7408. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.032>.
- [59] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4303–4417. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- [60] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries., *Chem. - A Eur. J.*, **2011**, *17*, 14326–14346. <https://doi.org/10.1002/chem.201101486>.
- [61] S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro., M. Watanabe, Physicochemical and electrochemical properties of glyme-LiN(SO₂F)₂ complex for safe lithium-ion secondary battery electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, A769–A774. <https://doi.org/10.1149/1.3582822>.
- [62] G. Xu, C. Pang, B. Chen, J. Ma, X. Wang, J. Chai, Q. Wang, W. An, X. Zhou, G. Cui, L. Chen, Prescribing functional additives for treating the poor performances of high-voltage (5 V-class) LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/MCMC li-ion batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1701398. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701398>.
- [63] P. Jankowski, N. Lindahl, J. Weidow, W. Wiczorek, P. Johansson, Impact of sulfur-containing additives on lithium-ion battery performance: from computational predictions to full-cell assessments, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, *1*, 2582–2591. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00295>.
- [64] G. Park, H. Nakamura, Y. Lee, M. Yoshio, The important role of additives for improved lithium ion battery safety, *J. Power Sources*, **2009**, *189*, 602–606. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.088>.
- [65] B. Li, M. Xu, B. Li, Y. Liu, L. Yang, W. Li, S. Hu, Properties of solid electrolyte interphase formed by prop-1-ene-1,3-sultone on graphite anode of Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **2013**, *105*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.142>.
- [66] S. Jin, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon N. Y.*, **2016**, *105*, 52–76. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>.
- [67] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 6332–6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>.
- [68] G. Eshetu, T. Diemant, M. Hekmatfar, S. Grugeong, J. Behma, S. Laruelle, M. Armand, S. Passerini, Impact of the electrolyte salt anion on the solid

- electrolyte interphase formation in sodium ion batteries, *Nano Energy*, **2019**, *55*, 327–340. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.040>.
- [69] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L.K. Ono, Y. Qi, Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies, *J. Mater. Chem. A.*, **2019**, *7*, 2942–2964. <https://doi.org/10.1039/C8TA10513H>.
- [70] M.F. Lagadec, R. Zahn, V. Wood, Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators., *Nat. Energy*, **2019**, *4*, 16–25. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0295-9>.
- [71] X. Ji, L.F. Nazar, Advances in Li-S batteries, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 9821–9826. <https://doi.org/10.1039/b925751a>.
- [72] E. Cha, M. Patel, S. Bhoiyate, V. Prasad, W. Choi, Nanoengineering to achieve high efficiency practical lithium-sulfur batteries, *Nanoscale Horizons*, **2020**, *5*, 808–831. <https://doi.org/10.1039/c9nh00730j>.
- [73] R. Demir-Cakan, Li-S Batteries. The Challenges, Chemistry, Materials and Future Perspectives, *World Scientific Publishing Europe Ltd*, **2017**. <https://doi.org/https://doi.org/10.1142/q0074>.
- [74] D. Herbert, J. Ulam, Electric dry cells and storage batteries. United States Patent US3043896A, **1962**.
- [75] X. Ji, K.T. Lee, L.F. Nazar, A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 500–506. <https://doi.org/10.1038/nmat2460>.
- [76] M.R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, J. Janek, Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates, *J. Power Sources*, **2014**, *259*, 289–299. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.075>.
- [77] J.R. Akridge, Y.V. Mikhaylik, N. White, Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries, *Solid State Ionics*, **2004**, *175*, 243–245. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.070>.
- [78] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su, Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>.
- [79] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.M. Tarascon, Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.*, **2012**, *11*, 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
- [80] Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, Lithium–Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2013**, *52*, 13186–13200. <https://doi.org/10.1002/anie.201304762>.

- [81] S. Dong, S., Liu, H., Hu, Y., Chong, Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries: Current Progress and Future Prospects, *ChemElectroChem.*, **2022**, *9*, e202101564. <https://doi.org/10.1002/celec.202101564>.
- [82] X. Yang, N. Yan, W. Zhou, H. Zhang, X. Li, H. Zhang, Sulfur embedded in one-dimensional French fries-like hierarchical porous carbon derived from a metal-organic framework for high performance lithium-sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 15314–15323. <https://doi.org/10.1039/c5ta03013g>.
- [83] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu, P. Nie, X. Zhang, Encapsulating sulfur into hierarchically ordered porous carbon as a high-performance cathode for lithium-sulfur batteries, *Chem. - A Eur. J.*, **2013**, *19*, 1013–1019. <https://doi.org/10.1002/chem.201202127>.
- [84] W. Hu, H. Zhang, M. Wang, H. Zhang, C. Qu, Tri-modal mesoporous carbon/sulfur nanocomposite for high performance Li-S battery, *Electrochim. Acta*, **2016**, *190*, 322–328. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.221>.
- [85] F. Wu, S. Zhao, L. Chen, Y. Lu, Y. Su, J. Li, L. Bao, J. Yao, Y. Zhou, R. Chen, Electron bridging structure glued yolk-shell hierarchical porous carbon/sulfur composite for high performance Li-S batteries, *Electrochim. Acta*, **2018**, *292*, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.115>.
- [86] S. Lim, J. Kim, C. Lee, S. Koo, D. Jerng, S. Wongwises, H. Ahn, Mesoporous graphene adsorbents for the removal of toluene and xylene at various concentrations and its reusability, *Sci. Rep.*, **2019**, *9*, 10922. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47100-z>.
- [87] Z. Shi;, Y. Yang;, Y. Huang;, H. Yue;, Z. Cao;, H. Dong;, Y. Yin;, S. Yang;, Organic Alkali Metal Salt Derived Three-Dimensional N-Doped Porous Carbon/Carbon Nanotubes Composites with Superior Li-S Battery Performance, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, *7*, 3995–403. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05305>.
- [88] J. Li, Z. Niu, C. Guo, M. Li, W. Bao, Catalyzing the polysulfide conversion for promoting lithium sulfur battery performances: A review, *J. Energy Chem.*, **2021**, *54*, 434–451. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.009>.
- [89] A. Arias, A. Tesio, V. Flexer, Review - Non-carbonaceous materials as cathodes for lithium-sulfur batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*, A6119–A6135. <https://doi.org/10.1149/2.0181801jes>.
- [90] Z. Ye, Y. Jiang, J. Qian, W. Li, T. Feng, L. Li, F. Wu, R. Chen, Exceptional adsorption and catalysis effects of hollow polyhedra/carbon nanotube

- confined CoP nanoparticles superstructures for enhanced lithium–sulfur batteries, *Nano Energy*, **2019**, *64*, 103965. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103965>.
- [91] T. Lei, W. Chen, W. Lv, J. Huang, J. Zhu, J. Chu, C. Yan, C. Wu, Y. Yan, W. He, J. Xiong, Y. Li, Inhibiting Polysulfide Shuttling with a Graphene Composite Separator for Highly Robust Lithium-Sulfur Batteries, *Joule*, **2018**, *2*, 2091–2104. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.022>.
- [92] R. Wang, J. Yang, X. Chen, Y. Zhao, W. Zhao, G. Qian, S. Li, Y. Xiao, H. Chen, Y. Ye, G. Zhou, F. Pan, Highly Dispersed Cobalt Clusters in Nitrogen-Doped Porous Carbon Enable Multiple Effects for High-Performance Li–S Battery, *Adv. Energy Mater.*, **2020**, *10*, 1903550. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903550>.
- [93] Y. Li, J. Fan, M. Zheng, Q. Dong, A novel synergistic composite with multi-functional effects for high-performance Li-S batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, *9*, 1998–2004. <https://doi.org/10.1039/c6ee00104a>.
- [94] H. Wang, Z. Chen, H. Liu, Z. Guo, A facile synthesis approach to micro-macroporous carbon from cotton and its application in the lithium-sulfur battery, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 65074–65080. <https://doi.org/10.1039/c4ra12260g>.
- [95] J. Lee, W. Kim, J. Jang, A. Manthiram, Sulfur-Embedded Activated Multichannel Carbon Nanofiber Composites for Long-Life, High-Rate Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, <https://doi.org/10.1002/aenm.201601943>.
- [96] L. Duan, L. Zhao, H. Cong, X. Zhang, W. L., C. Xue, Plasma Treatment for Nitrogen-Doped 3D Graphene Framework by a Conductive Matrix with Sulfur for High-Performance Li–S Batteries, *Small*, **2019**, *15*, 1804347. <https://doi.org/10.1002/sml.201804347>.
- [97] T. Zhou, W. Lv, J. Li, G. Zhou, Y. Zhao, S. Fan, B. Liu, B. Li, F. Kang, Q. Yang, Twinborn TiO₂-TiN heterostructures enabling smooth trapping-diffusion-conversion of polysulfides towards ultralong life lithium-sulfur batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2017**, *10*, 1694–1703. <https://doi.org/10.1039/c7ee01430a>.
- [98] S. Huang, Y. Lim, X. Zhang, Y. Wang, Y. Zheng, D. Kong, M. Ding, S. Yang, H. Yang, Regulating the polysulfide redox conversion by iron phosphide nanocrystals for high-rate and ultrastable lithium-sulfur battery, *Nano Energy*, **2018**, *51*. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.052>.
- [99] X. Zhu, W. Zhao, Y. Song, Q. Li, F. Ding, J. Sun, L. Zhang, Z. Liu, In Situ Assembly of 2D Conductive Vanadium Disulfide with Graphene as a High-

- Sulfur-Loading Host for Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8, 1800201. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800201>.
- [100] H. Pan, Z. Cheng, Z. Xiao, X. Li, R. Wang, The Fusion of Imidazolium-Based Ionic Polymer and Carbon Nanotubes: One Type of New Heteroatom-Doped Carbon Precursors for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1703936. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703936>.
- [101] Y. Zhang, Y. Zhao, A. Konarov, D. Gosselink, Z. Li, M. Ghaznavi, P. Chen, One-pot approach to synthesize PPy@S core-shell nanocomposite cathode for Li/S batteries, *J. Nanoparticle Res.*, **2013**, 15, 2007. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2007-5>.
- [102] H. Kim, J. Hwang, D. Aurbach, Y. Sun, Electrochemical Properties of Sulfurized-Polyacrylonitrile Cathode for Lithium–Sulfur Batteries: Effect of Polyacrylic Acid Binder and Fluoroethylene Carbonate Additive, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8, 5331–5337. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02354>.
- [103] A.N. Dey, Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, 118, 1547–1549. <https://doi.org/10.1149/1.2407783>.
- [104] W. Xu, N. Birbilis, G. Sha, Y. Wang, J. Daniels, Y. Xiao, M. Ferry, A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy, *Nat. Mater.*, **2015**, 14, 1229–1235. <https://doi.org/10.1038/nmat4435>.
- [105] C.-X. Bi, M. Zhao, L.-P. Hou, Z.-X. Chen, X.-Q. Zhang, B.-Q. Li, H. Yuan, J.-Q. Huang, Anode Material Options Toward 500 Wh kg⁻¹ Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Sci.*, **2022**, 9, 2103910. <https://doi.org/10.1002/advs.202103910>.
- [106] L.-L. Kong; L. Wang;; Z.-C. Ni;; S. Liu;; G.-R. Li;; X.-P. Gao, Lithium–Magnesium Alloy as a Stable Anode for Lithium–Sulfur Battery, *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29, 1808756. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808756>.
- [107] W. Weppner, R.A. Huggins, Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi, *J. Solid State Chem.*, **1977**, 22, 297–308. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90006-8).
- [108] J. Wang, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, 133, 457–460. <https://doi.org/10.1149/1.2108601>.

Capítulo 1: Introducción

- [109] B.A. Boukamp;, G.C. Lesh;, R.A. Huggins, All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix, *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, *128*, 725–729. <https://doi.org/10.1149/1.2127495>.
- [110] L. Baggetto;, P.H.L. Notten, Lithium-ion (De)insertion reaction of germanium thin-film electrodes: An electrochemical and in situ XRD study, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A169–A175. <https://doi.org/10.1149/1.3055984>.
- [111] Z. Lu;, W. Li;, Y. Long;, J. Liang;, Q. Liang;, S. Wu;, Y. Tao;, Z. Weng;, W. Lv;, Q.-H. Yang, Constructing a High-Strength Solid Electrolyte Layer by In Vivo Alloying with Aluminum for an Ultrahigh-Rate Lithium Metal Anode, *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*, 1907343. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907343>.
- [112] J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson, A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries, *J. Power Sources*, **2014**, *255*, 204–218. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.023>.
- [113] S. Kim, Y. Jung, H.S.. Lim, The effect of solvent component on the discharge performance of Lithium-sulfur cell containing various organic electrolytes, *Electrochim. Acta*, **2004**, *50*, 889–892. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.093>.
- [114] R.D.. Rauh, K.M.. Abraham, G.F.. Pearson, J.K.. Surprenant, S.B. Brummer, A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, *126*, 523–527. <https://doi.org/10.1149/1.2129079>.
- [115] H.-S. Ryu, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, K.-K. Cho, T.-H. Nam, J.-U. Kim, G.-B. Cho, Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature, *J. Power Sources*, **2006**, *163*, 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.061>.
- [116] Y.-X. Wang, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou, The electrochemical properties of high-capacity sulfur/reduced graphene oxide with different electrolyte systems, *J. Power Sources*, **2013**, *244*, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.152>.
- [117] W. Chen, T. Lei, C. Wu, M. Deng, C. Gong, K. Hu, Y. Ma, L. Dai, W. Lv, W. He, X. Liu, J. Xiong, C. Yan, Designing Safe Electrolyte Systems for a High-Stability Lithium–Sulfur Battery, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1702348. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702348>.
- [118] C. Deng, Z. Wang, S. Wang, J. Yu, Inhibition of polysulfide diffusion in lithium-sulfur batteries: Mechanism and improvement strategies, *J. Mater. Chem. A.*, **2019**, *7*, 12381–12413. <https://doi.org/10.1039/c9ta00535h>.

- [119] H.-L. Wu, M. Shin, Y.-M. Liu, K.A. See, A.A. Gewirth, Thiol-based electrolyte additives for high-performance lithium-sulfur batteries, *Nano Energy*, **2017**, *32*, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.015>.
- [120] S. Zhang, Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery, *Electrochim. Acta*, **2012**, *70*, 344–348. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.081>.
- [121] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong, Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium-sulfur batteries, *J. Power Sources*, **2014**, *246*, 840–845. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.041>.
- [122] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, M. Wu, J. Jin, H. Zhang, X. Wu, Improved cycling performances of lithium sulfur batteries with LiNO₃-modified electrolyte, *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 9839–9843. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.027>.
- [123] R. C. Xu, X. H. Xia, Z. J. Yao, X. L. Wang, C. D. Gu, T. J.P., Preparation of Li₇P₃S₁₁ glass-ceramic electrolyte by dissolution-evaporation method for all-solid-state lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **2016**, *219*, 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.155>.
- [124] H. Nagata, Y. Chikusa, A lithium sulfur battery with high power density, *J. Power Sources*, **2014**, *264*, 206–210. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.106>.
- [125] R.-C. Xu, X.-H. Xia, X.-L. Wang, Y. Xia, J.-P. Tu, Tailored Li₂S-P₂S₅ glass-ceramic electrolyte by MoS₂ doping, possessing high ionic conductivity for all-solid-state lithium-sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 2829–2834. <https://doi.org/10.1039/c6ta10142a>.
- [126] H.-J. Peng, D.-W. Wang, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, Z. Yuan, F. Wei, Q. Zhang, Janus separator of polypropylene-supported cellular graphene framework for sulfur cathodes with high utilization in lithium-sulfur batteries, *Adv. Sci.*, **2015**, *3*, 1500268. <https://doi.org/10.1002/advs.201500268>.
- [127] Y.-S. Su, A. Manthiram, Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer, *Nat. Commun.*, **2012**, *3*, 1166. <https://doi.org/10.1038/ncomms2163>.
- [128] J. Zhao, M. Yang, N. Yang, J. Wang, D. Wang, Hollow Micro-/Nanostructure Reviving Lithium-sulfur Batteries, *Chem. Res. Chinese Univ.*, **2020**, *36*, 313–319. <https://doi.org/10.1007/s40242-020-0115-2>.
- [129] Y. Jiang, H. Zhao, L. Yue, J. Liang, T. Li, Q. Liu, Y. Luo, X. Kong, S. Lu, X. Shi, K. Zhou, X. Sun, Recent advances in lithium-based batteries using metal organic frameworks as electrode materials, *Electrochem. Commun.*, **2021**, *122*, 106881. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106881>.

Capítulo 1: Introducción

- [130] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon N. Y.*, **2010**, *48*, 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>.
- [131] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, Electric field in atomically thin carbon films, *Science*, **2004**, *306*, 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [132] H. Wang, X. Yuan, G. Zeng, Y. Wu, Y. Liu, Q. Jiang, S. Gu, Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2015**, *221*, 41–59. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.04.005>.
- [133] R. Fang, K. Chen, L. Yin, Z. Sun, F. Li, H.-M. Cheng, The Regulating Role of Carbon Nanotubes and Graphene in Lithium-Ion and Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Mater.*, **2019**, *31*, 1800863. <https://doi.org/10.1002/adma.201800863>.
- [134] G. Zhou, D.-W. Wang, L.-C. Yin, N. Li, F. Li, H.-M. Cheng, Oxygen bridges between nio nanosheets and graphene for improvement of lithium storage, *ACS Nano*, **2012**, *6*, 3214–3223. <https://doi.org/10.1021/nn300098m>.
- [135] G. Huang, F. Zhang, X. Du, Y. Qin, D. Yin, L. Wang, Metal organic frameworks route to in situ insertion of multiwalled carbon nanotubes in Co₃O₄ polyhedra as anode materials for lithium-ion batteries, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 1592–1599. <https://doi.org/10.1021/nn506252u>.
- [136] B. Wang, T. Liu, A. Liu, G. Liu, L. Wang, T. Gao, D. Wang, X.S. Zhao, A Hierarchical Porous C@LiFePO₄/Carbon Nanotubes Microsphere Composite for High-Rate Lithium-Ion Batteries: Combined Experimental and Theoretical Study, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1600426. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600426>.
- [137] X. Fang, C. Shen, M. Ge, J. Rong, Y. Liu, A. Zhang, F. Wei, C. Zhou, High-power lithium ion batteries based on flexible and light-weight cathode of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/carbon nanotube film, *Nano Energy*, **2015**, *12*, 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.052>.
- [138] N.T.H. Trang, Z. Ali, D.J. Kang, Mesoporous TiO₂ spheres interconnected by multiwalled carbon nanotubes as an anode for high-performance lithium ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 3676–3683. <https://doi.org/10.1021/am508158v>.
- [139] Y.M. Chen, X.Y. Yu, Z. Li, U. Paik, X.W. Lou, Hierarchical MoS₂ tubular structures internally wired by carbon nanotubes as a highly stable anode

- material for lithium-ion batteries, *Sci. Adv.*, **2016**, *2*, e1600021. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600021>.
- [140] Y. Dou, Y. Wang, D. Tian, J. Xu, Z. Zhang, Q. Liu, B. Ruan, J. Ma, Z. Sun, S.X. Dou, Atomically thin Co_3O_4 nanosheet-coated stainless steel mesh with enhanced capacitive Na^+ storage for high-performance sodium-ion batteries, *2D Mater.*, **2017**, *4*, 015022. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015022>.
- [141] T. Jiang, F. Bu, X. Feng, I. Shakir, G. Hao, Y. Xu, Porous Fe_2O_3 Nanoframeworks Encapsulated within Three-Dimensional Graphene as High-Performance Flexible Anode for Lithium-Ion Battery, *ACS Nano*, **2017**, *11*, 5140–5147. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02198>.
- [142] B. Wang, W. Al Abdulla, D. Wang, X. Zhao, A three-dimensional porous LiFePO_4 cathode material modified with a nitrogen-doped graphene aerogel for high-power lithium ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, *8*, 869–875. <https://doi.org/10.1039/c4ee03825h>.
- [143] Y. Zhong, M. Yang, X. Zhou, Y. Luo, J. Wei, Z. Zhou, Orderly packed anodes for high-power lithium-ion batteries with super-long cycle life: Rational design of MnCo_3 /large-area graphene composites, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 806–812. <https://doi.org/10.1002/adma.201404611>.
- [144] J. Chang, X. Huang, G. Zhou, S. Cui, P. Hallac, J. Jiang, P. Hurley, J. Chen, Multilayered Si nanoparticle/reduced graphene oxide hybrid as a high-performance lithium-ion battery anode, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 758–764. <https://doi.org/10.1002/adma.201302757>.
- [145] Z. Yuan, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, X.-Y. Liu, D.-W. Wang, X.-B. Cheng, Q. Zhang, Hierarchical free-standing carbon-nanotube paper electrodes with ultrahigh sulfur-loading for lithium-sulfur batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 6105–6112. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401501>.
- [146] J.H. Kim, K. Fu, J. Choi, S. Sun, J. Kim, L. Hu, U. Paik, Hydroxylated carbon nanotube enhanced sulfur cathodes for improved electrochemical performance of lithium-sulfur batteries, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 13682–13685. <https://doi.org/10.1039/c5cc04103a>.
- [147] D. Gueon, J.T. Hwang, S.B. Yang, E. Cho, K. Sohn, D.-K. Yang, J.H. Moon, Spherical Macroporous Carbon Nanotube Particles with Ultrahigh Sulfur Loading for Lithium-Sulfur Battery Cathodes, *ACS Nano*, **2018**, *12*, 226–233. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05869>.
- [148] R. Carter, B. Davis, L. Oakes, M. Maschmann, C. Pint, A high areal capacity lithium-sulfur battery cathode prepared by site-selective vapor infiltration of hierarchical carbon nanotube arrays, *Nanoscale*, **2017**, *9*, 15018–15026. <https://doi.org/10.1039/c7nr02368e>.

Capítulo 1: Introducción

- [149] C. Zu, A. Manthiram, Hydroxylated graphene-sulfur nanocomposites for high-rate lithium-sulfur batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, *3*, 1008–1012. <https://doi.org/10.1002/aenm.201201080>.
- [150] F. Li, G. Zhou, S. Pei, L. Li, D.-W. Wang, S. Wang, K. Huang, L.-C. Yin, H.-M. Cheng, A graphene-pure-sulfur sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 625–631. <https://doi.org/10.1002/adma.201302877>.
- [151] C. Tang, B.-Q. Li, Q. Zhang, L. Zhu, H.-F. Wang, J.-L. Shi, F. Wei, CaO templated Growth of Hierarchical Porous Graphene for High-Power Lithium-Sulfur Battery Applications, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*, 577–585. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503726>.
- [152] M. Zheng, S. Zhang, S. Chen, Z. Lin, H. Pang, Y. Yu, Activated graphene with tailored pore structure parameters for long cycle-life lithium-sulfur batteries, *Nano Res.*, **2017**, *10*, 4305–4317. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1659-3>.
- [153] L. Fei, X. Li, W. Bi, Z. Zhuo, W. Wei, L. Sun, W. Lu, X. Wu, K. Xie, C. Wu, H. Chan, Y. Wang, Graphene/Sulfur Hybrid Nanosheets from a Space-Confined “sauna” Reaction for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 5936–5942. <https://doi.org/10.1002/adma.201502668>.
- [154] F. Gándara, Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades, *An. Química la RSEQ*, **2012**, *108*, 190–196.
- [155] S. Dang, Q.-L. Zhu, Q. Xu, Nanomaterials derived from metal-organic frameworks, *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, *3*, 17075. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.75>.
- [156] Y. He, Z. Chang, S. Wu, Y. Qiao, S. Bai, K. Jiang, P. He, H. Zhou, Simultaneously Inhibiting Lithium Dendrites Growth and Polysulfides Shuttle by a Flexible MOF-Based Membrane in Li-S Batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1802130. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802130>.
- [157] Y. Shi, X. Zhang, L. Wang, G. Liu, MOF-derived porous carbon for adsorptive desulfurization, *AIChE J.*, **2014**, *60*, 2747–2751. <https://doi.org/10.1002/aic.14525>.
- [158] R. Salunkhe, Y. Kaneti, J. Kim, J. Kim, Y. Yamauchi, Nanoarchitectures for Metal-Organic Framework-Derived Nanoporous Carbons toward Supercapacitor Applications, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, 2796–2806. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00460>.
- [159] W. Bao, A. Mondal, J. Xu, C. Wang, D. Su, G. Wang, 3D hybrid-porous carbon derived from carbonization of metal organic frameworks for high

- performance supercapacitors, *J. Power Sources*, **2016**, *325*, 286–291. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.037>.
- [160] J. Ren, Y. Huang, H. Zhu, B. Zhang, H. Zhu, S. Shen, G. Tan, F. Wu, H. He, S. Lan, X. Xia, Q. Liu, Recent progress on MOF-derived carbon materials for energy storage, *Carbon Energy*, **2020**, *2*, 176–202. <https://doi.org/10.1002/cey2.44>.
- [161] S. Krause, J.D. Evans, V. Bon, I. Senkowska, S. Ehrling, U. Stoeck, P.G. Yot, P. Iacomì, P. Llewellyn, G. Maurin, F.X. Coudert, S. Kaskel, Adsorption Contraction Mechanics: Understanding Breathing Energetics in Isoreticular Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 19171–19179. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04549>.
- [162] Y. Pu, W. Wu, J. Liu, T. Liu, F. Ding, J. Zhang, Z. Tang, A defective MOF architecture threaded by interlaced carbon nanotubes for high-cycling lithium-sulfur batteries, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 18604–18612. <https://doi.org/10.1039/c8ra02254b>.
- [163] J. Zheng, J. Tian, D. Wu, M. Gu, W. Xu, C. Wang, F. Gao, M.H. Engelhard, J.G. Zhang, J. Liu, J. Xiao, Lewis acid-base interactions between polysulfides and metal organic framework in lithium sulfur batteries, *Nano Lett.*, **2014**, *14*, 2345–2352. <https://doi.org/10.1021/nl404721h>.
- [164] S. Gonen, O. Lori, G. Cohen-Taguri, L. Elbaz, Metal Organic Frameworks as a catalyst for oxygen reduction: An unexpected outcome of a highly active Mn-MOF-based catalyst incorporated in activated carbon, *Nanoscale*, **2018**, *10*, 9634–9641. <https://doi.org/10.1039/c7nr09081a>.
- [165] Z. Wang, X. Li, Y. Yang, Y. Cui, H. Pan, Z. Wang, B. Chen, G. Qian, Highly dispersed β -NiS nanoparticles in porous carbon matrices by a template metal-organic framework method for lithium-ion cathode, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 7912–7916. <https://doi.org/10.1039/c4ta00367e>.
- [166] J. Liu, C. Wu, D. Xiao, P. Kopold, L. Gu, P. Van Aken, J. Maier, Y. Yu, MOF-Derived Hollow Co₉S₈ Nanoparticles Embedded in Graphitic Carbon Nanocages with Superior Li-Ion Storage, *Small*, **2016**, *12*, 2354–2364. <https://doi.org/10.1002/smll.201503821>.
- [167] Y. Han, P. Qi, X. Feng, S. Li, X. Fu, H. Li, Y. Chen, J. Zhou, X. Li, B. Wang, In situ growth of MOFs on the surface of Si nanoparticles for highly efficient lithium storage: Si@MOF nanocomposites as anode materials for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 2178–2182. <https://doi.org/10.1021/am5081937>.
- [168] R. Dai, W. Sun, Y. Wang, Ultrasmall Tin Nanodots Embedded in Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon: Metal-Organic-Framework Derivation and Electrochemical Application as Highly Stable Anode for Lithium Ion

Capítulo 1: Introducción

- Batteries, *Electrochim. Acta*, **2016**, *217*, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.051>.
- [169] Q. Qu, T. Gao, H. Zheng, X. Li, H. Liu, M. Shen, J. Shao, H. Zheng, Graphene oxides-guided growth of ultrafine Co_3O_4 nanocrystallites from MOFs as high-performance anode of Li-ion batteries, *Carbon N. Y.*, **2015**, *92*, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.061>.
- [170] K. Xi, S. Cao, X. Peng, C. Ducati, R. Kumar, A. Cheetham, Carbon with hierarchical pores from carbonized metal–organic frameworks for lithium sulphur batteries, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2192–2194. <https://doi.org/10.1039/c3cc38009b>.
- [171] Y. Jiang, H. Liu, X. Tan, L. Guo, J. Zhang, S. Liu, Y. Guo, J. Zhang, H. Wang, W. Chu, Monoclinic ZIF-8 Nanosheet-Derived 2D Carbon Nanosheets as Sulfur Immobilizer for High-Performance Lithium Sulfur Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 25239–25249. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04432>.
- [172] Z. Li, L. Yin, Nitrogen-doped MOF-derived micropores carbon as immobilizer for small sulfur molecules as a cathode for lithium sulfur batteries with excellent electrochemical performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 4029–4038. <https://doi.org/10.1021/am507660y>.
- [173] J. He, Y. Chen, W. Lv, K. Wen, C. Xu, W. Zhang, Y. Li, W. Qin, W. He, From Metal–Organic Framework to $\text{Li}_2\text{S}@C\text{-Co-N}$ Nanoporous Architecture: A High-Capacity Cathode for Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 10981–10987. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05696>.
- [174] T. Chen, Z. Zhang, B. Cheng, R. Chen, Y. Hu, L. Ma, G. Zhu, J. Liu, Z. Jin, Self-Templated Formation of Interlaced Carbon Nanotubes Threaded Hollow Co_3S_4 Nanoboxes for High-Rate and Heat-Resistant Lithium–Sulfur Batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 12710–12715. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06973>.
- [175] K. Chen, Z. Sun, R. Fang, Y. Shi, H.-M. Cheng, F. Li, Metal–Organic Frameworks (MOFs)-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbon Anchored on Graphene with Multifunctional Effects for Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1707592. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707592>.
- [176] C. Li, Z. Xi, S. Dong, X. Ge, Z. Li, C. Wang, L. Yin, CNTs/MOFs-derived carbon/ $\text{Al}_2(\text{OH})_{2.76}\text{F}_{3.24}/\text{S}$ cathodes for high-performance lithium-sulfur batteries, *Energy Storage Mater.*, **2018**, *12*, 341–351. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.10.013>.
- [177] S. Cai, X. Wang, M. Chen, J. Liu, Q. Lu, S. Wei, Preparation and performance of metal-organic-frameworks-derived activated mesoporous carbon

- polyhedron with sponge-like structure for lithium-sulfur batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *163*, A2922–A2929. <https://doi.org/10.1149/2.0431614jes>.
- [178] X. Yang, Y. Yu, N. Yan, H. Zhang, X. Li, H. Zhang, 1-D oriented cross-linking hierarchical porous carbon fibers as a sulfur immobilizer for high performance lithium-sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 5965–5972. <https://doi.org/10.1039/c6ta01060a>.
- [179] Y. Liu, G. Li, J. Fu, Z. Chen, X. Peng, Strings of Porous Carbon Polyhedrons as Self-Standing Cathode Host for High-Energy-Density Lithium–Sulfur Batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2017**, *56*, 6176–6180. <https://doi.org/10.1002/anie.201700686>.
- [180] L. Hu, C. Dai, J.-M. Lim, Y. Chen, X. Lian, M. Wang, Y. Li, P. Xiao, G. Henkelman, M. Xu, A highly efficient double-hierarchical sulfur host for advanced lithium-sulfur batteries, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 666–675. <https://doi.org/10.1039/c7sc03960c>.
- [181] J. Cheng, D. Zhao, L. Fan, X. Wu, M. Wang, H. Wu, B. Guan, N. Zhang, K. Sun, A Conductive Ni₂P Nanoporous Composite with a 3D Structure Derived from a Metal–Organic Framework for Lithium–Sulfur Batteries, *Chem. - A Eur. J.*, **2018**, *24*, 13253–13258. <https://doi.org/10.1002/chem.201801939>.
- [182] A. Benítez, J. Amaro-Gahete, Y.-C. Chien, Á. Caballero, J. Morales, D. Brandell, Recent advances in lithium-sulfur batteries using biomass-derived carbons as sulfur host, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2022**, *154*, 111783. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111783>.
- [183] B. Cox, C. Bauer, A. Mendoza-Beltran, D. VanVuuren, C. Mutel, Life cycle environmental and cost comparison of current and future passenger cars under different energy scenarios, *Appl. Energy*, **2020**, *269*, 115021. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115021>.
- [184] P. Liu, Y. Wang, J. Liu, Biomass-derived porous carbon materials for advanced lithium sulfur batteries, *J. Energy Chem.*, **2019**, *34*, 171–185. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.005>.
- [185] F. Yu, S. Li, W. Chen, T. Wu, C. Peng, Biomass-Derived Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion: Overview and Perspectives, *Energy Environ. Mater.*, **2019**, *2*, 55–67. <https://doi.org/10.1002/eem2.12030>.
- [186] W. Long, B. Fang, A. Ignaszak, Z. Wu, Y.-J. Wang, D. Wilkinson, Biomass-derived nanostructured carbons and their composites as anode materials for lithium ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 7176–7190. <https://doi.org/10.1039/c6cs00639f>.

Capítulo 1: Introducción

- [187] J. Li, H. Qi, Q. Wang, Z. Xu, Y. Liu, Q. Li, X. Kong, J. Huang, Constructing graphene-like nanosheets on porous carbon framework for promoted rate performance of Li-ion and Na-ion storage, *Electrochim. Acta*, **2018**, 271, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.147>.
- [188] X. Zhou, F. Chen, T. Bai, B. Long, Q. Liao, Y. Ren, J. Yang, Interconnected highly graphitic carbon nanosheets derived from wheat stalk as high performance anode materials for lithium ion batteries, *Green Chem.*, **2016**, 18, 2078–2088. <https://doi.org/10.1039/c5gc02122g>.
- [189] D. Everett, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, *Pure Appl. Chem.*, **1972**, 31, 577–638. <https://doi.org/10.1351/pac197231040577>.
- [190] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M. Sellés, Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon N. Y.*, **1995**, 33, 1105–1113. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00059-M](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00059-M).
- [191] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2004**, 241, 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007>.
- [192] A. Hardiansyah, E. Chaldun, B. Nuryadin, A. Fikriyyah, A. Subhan, M. Ghozali, B. Purwasmita, Preparation and Characterization of Biomass-Derived Advanced Carbon Materials for Lithium-Ion Battery Applications, *J. Electron. Mater.*, **2018**, 47, 4028–4037. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6289-3>.
- [193] O. Fromm, A. Heckmann, U. Rodehorst, J. Frerichs, D. Becker, M. Winter, T. Placke, Carbons from biomass precursors as anode materials for lithium ion batteries: New insights into carbonization and graphitization behavior and into their correlation to electrochemical performance, *Carbon N. Y.*, **2018**, 128. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.065>.
- [194] S. Bhardwaj, M. Sharon, S. Jayabhaye, R. Afre, M. Sharon, Carbon Material from Natural Sources as an Anode in Lithium Secondary Battery, *Carbon Lett.*, **2007**, 8, 285–291. <https://doi.org/10.5714/CL.2007.8.4.285>.
- [195] D.-J. Ryu, R.-G. Oh, Y.-D. Seo, S.-Y. Oh, K.-S. Ryu, Recovery and electrochemical performance in lithium secondary batteries of biochar derived from rice straw, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, 22, 10405–10412. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4348-3>.
- [196] R. Du, Z. Tong, C. Wei, A. Qin, Preparation of activated carbons from sisal fibers as anode materials for lithium ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2016**, 11, 8418–8429. <https://doi.org/10.20964/2016.10.19>.

- [197] B. Campbell, R. Ionescu, Z. Favors, C. Ozkan, M. Ozkan, Bio-Derived, Binderless, Hierarchically Porous Carbon Anodes for Li-ion Batteries, *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 14575. <https://doi.org/10.1038/srep14575>.
- [198] A. Gomez-Martin, J. Martinez-Fernandez, M. Rutttert, A. Heckmann, M. Winter, T. Placke, J. Ramirez-Rico, Iron-Catalyzed Graphitic Carbon Materials from Biomass Resources as Anodes for Lithium-Ion Batteries, *ChemSusChem*, **2018**, *11*, 2776–2787. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800831>.
- [199] Y. Zhang, F. Zhang, G.-D. Li, J.-S. Chen, Microporous carbon derived from pinecone hull as anode material for lithium secondary batteries, *Mater. Lett.*, **2007**, *61*, 5209–5212. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.032>.
- [200] Y. Hwang, J. Sa, S. Ja, K. Nahm, A. Stephan, High capacity disordered carbons obtained from coconut shells as anode materials for lithium batteries, *J. Alloys Compd.*, **2008**, *448*, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.036>.
- [201] A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, Limitations of Disordered Carbons Obtained from Biomass as Anodes for Real Lithium-Ion Batteries, *ChemSusChem*, **2011**, *4*, 658–663. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000398>.
- [202] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, V. Gómez-Serrano, Improving the Performance of Biomass-Derived Carbons in Li-Ion Batteries by Controlling the Lithium Insertion Process, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, A791–A797. <https://doi.org/10.1149/1.3425728>.
- [203] Y. Hwang, S. Jeong, K. Nahm, J. Shin, M. Stephan, Pyrolytic carbon derived from coffee shells as anode materials for lithium batteries, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, *68*, 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.10.007>.
- [204] L. Tao, Y. Huang, Y. Zheng, X. Yang, C. Liu, M. Di, S. Larpiattaworn, M. Nimlos, Z. Zheng, Porous carbon nanofiber derived from a waste biomass as anode material in lithium-ion batteries, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2019**, *95*, 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.005>.
- [205] A.M. Stephan, T.P. Kumar, R. Ramesh, S. Thomas, S.K. Jeong, K.S. Nahm, Pyrolytic carbon from biomass precursors as anode materials for lithium batteries, *Mater. Sci. Eng. A*, **2006**, *430*, 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.131>.
- [206] F. Luna-Lama, J. Morales, A. Caballero, Biomass porous carbons derived from banana peel waste as sustainable anodes for lithium-ion batteries, *Materials (Basel)*, **2021**, *14*, 5995. <https://doi.org/10.3390/ma14205995>.

- [207] P. Xia, F. Chen, W. Lei, Y. Pan, Z. Ma, Long cycle performance folium cycas biochar/S composite material for lithium-sulfur batteries, *Ionics (Kiel)*, **2020**, 26, 183–189. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03169-0>.
- [208] Y. Yan, S. Chen, C. Fan, J. Lin, H. Fan, Z. Feng, J. Wang, Y. Xu, C. You, R. Yang, Effects of Activation Process on Catkin Derived Carbon Materials and Its Electrochemical Performance as Matrix in Cathode of Li-S Battery, *ChemistrySelect.*, **2020**, 5, 12020–12027. <https://doi.org/10.1002/slct.202003118>.
- [209] L. Fan, Z. Li, W. Kang, B. Cheng, Biomass-derived tube-like nitrogen and oxygen dual-doped porous carbon in the sulfur cathode for lithium sulfur battery, *Renew. Energy*, **2020**, 155, 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.153>.
- [210] Z. Wang, X. Zhang, X. Liu, Y. Zhang, W. Zhao, Y. Li, C. Qin, Z. Bakenov, High specific surface area bimodal porous carbon derived from biomass reed flowers for high performance lithium-sulfur batteries, *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 569, 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.062>.
- [211] S. Chen, Z. Wu, J. Luo, X. Han, J. Wang, Q. Deng, Z. Zeng, S. Deng, Constructing layered double hydroxide fences onto porous carbons as high-performance cathodes for lithium–sulfur batteries, *Electrochim. Acta*, **2019**, 312, 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.113>.
- [212] S. Yan, J. Wu, Y. Dai, Z. Pan, W. Sheng, J. Xu, K. Song, Excellent electrochemical application of Ni-based hydroxide/biomass porous carbon/sulfur composite cathode on lithium-sulfur batteries, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2020**, 591, 124513. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124513>.
- [213] B. Li, M. Xie, G. Yi, C. Zhang, Biomass-derived activated carbon/sulfur composites as cathode electrodes for Li-S batteries by reducing the oxygen content, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 2823–2829. <https://doi.org/10.1039/c9ra09610h>.
- [214] F. Luna-Lama, C. Hernandez-Rentero, A. Caballero, J. Morales, Biomass-derived carbon / g -MnO₂ nanorods / S composites prepared by facile procedures with improved performance for Li / S batteries, *Electrochim. Acta*, **2018**, 292, 522–531. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.176>.
- [215] H. Chen, P. Xia, W. Lei, Y. Pan, Y. Zou, Z. Ma, Preparation of activated carbon derived from biomass and its application in lithium–sulfur batteries, *J. Porous Mater.*, **2019**, 26, 1325–1333. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00720-2>.

- [216] A. Benítez, J. Morales, Á. Caballero, Pistachio shell-derived carbon activated with phosphoric acid: A more efficient procedure to improve the performance of li-s batteries, *Nanomaterials*, **2020**, *10*, 840. <https://doi.org/10.3390/nano10050840>.
- [217] S. Leng, C. Chen, J. Liu, S. Wang, J. Yang, S. Shan, F. Gong, Y. Guo, M. Wu, Optimized sulfur-loading in nitrogen-doped porous carbon for high-capacity cathode of lithium-sulfur batteries, *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *487*, 784–792. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.206>.
- [218] B. Kim, J. Park, S. Baik, J. Lee, Spent coffee derived hierarchical porous carbon and its application for energy storage, *J. Porous Mater.*, **2020**, *27*, 451–463. <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00826-7>.
- [219] A. Arie, H. Kristianto, R. Susanti, J. Lee, Rambutan peel derived porous carbons for lithium sulfur battery, *SN Appl. Sci.*, **2021**, *3*, 541. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04540-5>.
- [220] A. Benítez, M. González-Tejero, Á. Caballero, J. Morales, Almond shell as a microporous carbon source for sustainable cathodes in lithium-sulfur batteries, *Materials (Basel)*, **2018**, *11*. <https://doi.org/10.3390/ma11081428>.

Capítulo 2

Objetivos

La presente memoria de Tesis Doctoral se encuadra en la línea de investigación de “Materiales Avanzados para Baterías Recargables” que se desarrolla en el grupo FQM-175 “Química Inorgánica” del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba.

Los trabajos realizados, así como la presente memoria, han contribuido al desarrollo del Proyecto MAT2014-59907-R “Grafeno como base de baterías avanzadas Li/S y Na/S para almacenamiento de energías renovables en redes eléctricas inteligentes” financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad de España y del Proyecto MAT2017-87541-R “Avances en la tecnología de baterías Litio-Azufre: rendimiento, seguridad y sostenibilidad” financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España. Esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo gracias a la ayuda predoctoral para la Formación del Profesorado Universitario concedida por el Ministerio de Educación y Formación profesional en el año 2016 (FPU16/03718).

La propuesta de esta Tesis Doctoral se enmarca dentro del reto social planteado por la Unión Europea de energía segura, limpia y eficiente. Para cumplir con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030 hay que realizar una transición energética ecológica que debe incluir la reducción del consumo de combustibles fósiles y, su reemplazo por energías renovables. En este contexto, para permitir un abastecimiento continuo de energía empleando fuentes renovables discontinuas es necesario contar con sistemas de almacenamiento energético avanzados como son las baterías.

De acuerdo con los antecedentes planteados, la **hipótesis de partida** radica en que el rendimiento de una batería se debe principalmente a la composición y conformación de los electrodos, así

Capítulo 2: Objetivos

como del electrolito. Por lo tanto, modificando uno o varios de ellos, se pueden mejorar las prestaciones energéticas del dispositivo de almacenamiento energético.

El **objetivo general** de esta Tesis Doctoral es desarrollar materiales avanzados de naturaleza carbonosa con un alto rendimiento electroquímico que permitan mejorar el comportamiento electroquímico, la seguridad y la sostenibilidad de las baterías de litio actuales.

Para alcanzar este objetivo general, el cual sigue siendo un desafío para la comunidad científica, se han planteado una serie de objetivos específicos con el fin de lograr abordar este reto de manera más asequible; siendo descritos a continuación, y recopilados en la Tabla 2.1:

Objetivo 1: Mejorar el rendimiento electroquímico en baterías de litio mediante la preparación de materiales basados en grafeno.

Las baterías comerciales de Li-ion actuales emplean grafito como material anódico debido a su elevada conductividad y estructura laminar que permite la inserción de los iones litio. La exfoliación de grafito y aislamiento de sus láminas conduce a la obtención de grafeno. Sin embargo, este último tiene tendencia a reapilarse. Por otra parte, si se realiza una exfoliación de grafito y recombinación aleatoria de sus láminas se obtienen los denominados grafenos tridimensionales (3DG), que conservan la conductividad, pero al crear una estructura porosa pueden aumentar su capacidad de insertar litio.

En este sentido se plantea la exfoliación de grafito transformándolo en óxido grafítico (GO) mediante el método modificado

de Hummers y, una posterior reducción a través de un tratamiento hidrotermal para controlar el reagrupamiento de láminas, obteniéndose grafenos con conformación tridimensional (3DG HT). Así pues, se propone un primer estudio de los materiales obtenidos como ánodos para baterías de Li-ion, descrito en la [sección 4.1](#).

Objetivo 2: Modificar las características del grafeno tridimensional mediante la utilización de aditivos.

La tendencia de las láminas exfoliadas a reagruparse, el número total de láminas que formará la partícula y, el tipo de poros que se crearán entre ellas dependerá principalmente del tipo de grupos funcionales que contengan las láminas y de las características del medio de reacción. Si durante el proceso de reducción hidrotermal, en la disolución que se introduce en la autoclave, se incorporan aditivos reductores y surfactantes es posible modificar la interacción interlaminar y, por tanto, la estructura final del grafeno tridimensional podría cambiar.

En este sentido, durante la síntesis de grafenos tridimensionales se plantea incorporar glucosa como reductor químico y dodecil sulfato sódico (SDS) como aditivo surfactante, proponiéndose el estudio de los materiales obtenidos como ánodos para baterías de Li-ion, descrito en la [sección 4.1](#).

Objetivo 3: Mejorar el atrapamiento de azufre en la matriz conductora a través de la utilización de materiales porosos avanzados derivados de MOF.

Capítulo 2: Objetivos

Controlar la estructura final de un grafeno tridimensional puede resultar complejo debido a que sus láminas tienden a formar aglomerados irregulares de baja cristalinidad. Una posible vía para obtener materiales ordenados es utilizar una estructura organo-metálica (MOF) como plantilla. Basándonos en este concepto, los MOFs son polímeros de coordinación sintetizados a partir de complejos metálicos y ligandos orgánicos que se autoensamblan formando redes tridimensionales cristalinas. Así pues, si estos complejos se calcinan, el ligando orgánico se grafitizará, formándose un carbón altamente poroso.

En este caso, la propuesta que se plantea es el uso del MOF MIL-101(Cr) como precursor de una estructura porosa de carbón, y su estudio como cátodo para una batería semi-líquida de Li-S, descrito en la [sección 4.2](#).

Objetivo 4: Potenciar el carácter sostenible de las baterías basadas en litio mediante el uso de carbones derivados de biomasa.

La revalorización de residuos procedentes de la industria agroalimentaria es un objetivo a nivel global para potenciar la sostenibilidad de los dispositivos de almacenamiento de energía. En consecuencia, si los carbones empleados como material electrodico son sintetizados utilizando como materia prima un residuo procedente de la biomasa, en lugar de productos químicos comerciales derivados principalmente de la industria petroquímica, esta alternativa de fabricación de baterías contribuiría enormemente a la reducción de la huella de carbono del proceso.

Por ello, en las secciones [4.3](#), [4.4](#) y [4.5](#) se propone el uso de huesos de cereza como fuente de energía limpia y renovable para la preparación de carbones activos derivados de biomasa.

Objetivo 5: Correlacionar el rendimiento electroquímico con las propiedades texturales adquiridas por los carbones activos preparados con diferentes agentes activantes.

Los procesos de transformación de biomasa en carbones activos mediante activación química conducen a la formación de porosidad. De tal manera que conforme el agente activante reacciona con el material precursor este va perdiendo masa y se van creando los canales o poros. Sin embargo, el mecanismo de reacción varía en función del agente activante utilizado. Mientras el hidróxido de potasio (KOH) tiende a reaccionar con los átomos de carbono de los extremos de las láminas gráficas debido a su deficiencia electrónica, el ácido fosfórico (H_3PO_4) actúa como ácido de Lewis favoreciendo la ruptura de enlaces hidroxílicos. Por tanto, una misma materia prima podrá adquirir una estructura y un sistema de poros diferente en función del activante empleado y, por tanto, la inserción/desinserción de los átomos de litio se verá más favorecida en uno de los sistemas generados.

Para llevar a cabo este objetivo, en la [sección 4.3](#) se plantea la preparación de carbones derivados de biomasa mediante activación química, evaluando las propiedades adquiridas de los carbones en función del agente activante utilizado (KOH o H_3PO_4); así como su posterior estudio del comportamiento electroquímico en baterías de litio.

Objetivo 6: Incrementar la seguridad de las celdas sustituyendo los disolventes orgánicos comúnmente empleados en los electrolitos.

Uno de los problemas que plantea el uso de las baterías de litio es el empleo de solventes de elevada inflamabilidad en el electrolito. Los solventes deben (i) ser estables en la ventana de potencial en las que se produzcan las reacciones electroquímicas, (ii) no deben generar reacciones secundarias con los electrodos, (iii) deben tener alta conductividad, baja viscosidad y alta constante dieléctrica, (iv) mantenerse en estado líquido en un amplio rango de temperaturas y, (v) disolver las sales que facilitarán la formación de una Interfase de Electrolito Sólido (SEI) estable. Basándonos en las características anteriormente citadas, los electrolitos más utilizados en baterías de litio son aquellos basados en solventes orgánicos, tales como carbonatos y éteres.

En la búsqueda de una mayor seguridad en las baterías de litio, en la [sección 4.5](#) se propone el reemplazo de los solventes convencionales 1,3-dioxolano (DOL) y dimetil éter (DME) por una diglima (DEGDME), un solvente menos inflamable, lo que aumentaría la seguridad de la celda sin comprometer la estabilidad de la SEI.

Objetivo 7: Potenciar de manera combinada la seguridad, la manejabilidad, el coste y la escalabilidad de las celdas empleando ánodos alternativos al Li-metal.

La configuración de semi-celdas, utilizando litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia, permite obtener altos valores de capacidad específica y estudiar de manera independiente los carbones

sintetizados. Sin embargo, el uso de Li metal implica problemas de seguridad en las celdas debido a que éste tiene tendencia a la formación de dendritas durante el ciclado, lo que provoca problemas de estabilidad que pueden, incluso, llegar a cortocircuitar las celdas. Por ello, la sustitución del litio metálico por un material capaz de almacenar litio de manera reversible reduce la probabilidad de cortocircuito y se aproxima más a una configuración de celda comercial.

En este contexto, en las baterías de Li-ion se propone la eliminación de un exceso de litio puro, incorporando en su lugar iones de litio dentro de la matriz carbonosa mediante una prelitación previa en semiceldas durante 30 ciclos a una velocidad de ciclaje moderada. Con el propósito de obtener una configuración final de la celda compuesta por un ánodo de carbón prelitado frente a un cátodo comercial de LiFePO_4 , descrito en la [sección 4.3](#).

Así mismo, en las baterías de Li-S se propone la eliminación del electrodo de litio metálico incorporando los iones litio dentro de un material anódico alternativo, concretamente un composite de carbón y silicio prelitado ($\text{SiO}_x\text{-C} \rightarrow \text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$) de manera similar en semiceldas durante 30 ciclos a una velocidad de ciclaje moderada. En este caso, la configuración posterior sería el ánodo de $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ frente al cátodo formado por el composite de carbón derivado de biomasa y azufre, descrito en la [sección 4.5](#).

Objetivo 8: Analizar la transición de baterías Li-ion a Li-S en base al uso de carbones derivados de biomasa.

Capítulo 2: Objetivos

El mecanismo de reacción de las baterías de Li-ion se basa en el proceso de inserción-desinserción de iones Li^+ entre ambos electrodos. El material carbonoso tiene la función de albergar litio y permitir su movilidad a través del sistema de poros.

Por su parte, las baterías de Li-S se basan en un proceso de conversión, donde el azufre va reaccionando con el litio, formando polisulfuros de litio y, por tanto, cambiando su estructura inicial. En este caso, el material carbonoso tiene la función de albergar el azufre, aportarle conductividad, evitar la disolución de polisulfuros (efecto *shuttle*) y reducir los cambios de volumen generados durante la formación de las distintas especies de azufre.

En las secciones [4.3](#), [4.4](#) y [4.5](#), se confirma que una misma estructura carbonosa porosa puede presentar un elevado rendimiento como ánodo para una batería Li-ion y, a su vez, sea apropiada para albergar azufre y emplearse como cátodo en una batería Li-S. Esto implicaría que un mismo material puede utilizarse como electrodo en Li-ion y como matriz de electrodo en Li-S, pudiendo a priori esta segunda tecnología aportar mayores capacidades específicas. Por lo tanto, este objetivo propone el uso del carbón derivado de biomasa en ambos tipos de baterías basadas en litio.

Objetivo 9: Mejorar la eficiencia electroquímica de las baterías Li-S.

En las baterías Li-S las especies electroactivas son el litio y el azufre. Sin embargo, el azufre presenta el inconveniente de ser un material no conductor y, por tanto, es necesario introducirlo previamente en una matriz conductora antes de depositarlo como electrodo. Esta matriz conductora no será una especie electroactiva y, por tanto, su contenido

supone la incorporación de masa no activa dentro de la celda, reduciendo así la capacidad gravimétrica total de la batería. Por ello, es necesario buscar nuevos materiales que permitan incorporar en su estructura un porcentaje elevado de azufre, contribuyendo lo menos posible a la masa total del sistema.

En este sentido, en la [sección 4.5](#) se plantea la posibilidad de incrementar la proporción de azufre con respecto al contenido de carbón activo derivado de biomasa sin que ocasione la pérdida de conductividad, ni el colapso de la estructura electródica. Concretamente, se propone incrementar aproximadamente un 20% la cantidad de azufre en el composite carbón/azufre.

En la Tabla 2.1 se establece la relación entre los objetivos planteados y el capítulo, o capítulos, en el que se desarrollan en la presente memoria de tesis doctoral.

Tabla 2.1 Relación de los objetivos específicos de la tesis con los capítulos de la memoria.

Objetivo Capítulo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4.1									
4.2									
4.3									
4.4									
4.5									

Capítulo 3

Materiales y métodos

A pesar de la particularidad de cada uno de los trabajos recogidos en la presente Tesis Doctoral, puede definirse una línea metodológica común para todos ellos. La estrategia global consistiría en una detallada revisión bibliográfica para recoger los métodos de síntesis más optimizados y adaptarlos para poder llevarlos a cabo con los reactivos y equipamiento disponibles en nuestras instalaciones, así como modificarlos para introducir las variables deseadas. Los materiales obtenidos son caracterizados estructural, morfológica y electroquímicamente mediante diversas técnicas proporcionadas principalmente por el grupo FQM-175 de la Universidad de Córdoba, el Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente (IQUEMA) y los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. Esta caracterización permite correlacionar las propiedades fisicoquímicas de cada material con su rendimiento electroquímico.

Como se recoge en el [capítulo 2](#) de objetivos, se han sintetizado carbones con estructura de grafeno tridimensional a partir de óxido grafitico y, además se han introducido diferentes reactivos para mejorar las propiedades de dichos materiales. Adicionalmente, se ha sintetizado un carbón a partir de una estructura metal-orgánica de cromo. Por último, se han estudiado carbones derivados de un residuo de biomasa, huesos de cereza, sintetizados en la Universidad de Extremadura, proponiendo un uso electroquímico como posible vía de valorización.

3.1. Preparación de muestras

Para cumplir con los objetivos definidos anteriormente se han sintetizado los siguientes carbones derivados de grafeno, los cuales han sido empleados en baterías de Li-ion. Ver [sección 4.1](#).

- (i) Óxido grafitico (GO) a partir de grafito comercial.
- (ii) Grafeno tridimensional a partir del óxido grafitico mediante tratamiento hidrotérmal sin aditivos (3DG HT).
- (iii) Grafeno tridimensional a partir del óxido grafitico mediante tratamiento hidrotérmal introduciendo sacarosa (3DG HT_S).
- (iv) Grafeno tridimensional a partir del óxido grafitico mediante tratamiento hidrotérmal introduciendo glucosa y dodecil sulfato sódico (3DG HT_{G-SDS}).

Para la tecnología de baterías semi-líquidas de litio-azufre se sintetizó el siguiente material derivado de una estructura metal-orgánica. Ver [sección 4.2](#).

- (v) Composite de carbón y óxido de cromo (III) (Cr₂O₃@C).

Los carbones sintetizados a partir de residuos de biomasa se han estudiado en primer lugar en baterías de Li-ion. [Ver sección 4.3](#).

- (vi) Carbón activo derivado de biomasa, hueso de cereza, activado con hidróxido de potasio (AC-K).
- (vii) Carbón activo derivado de biomasa, hueso de cereza, activado con ácido fosfórico (AC-H).

En base a los estudios previos en Li-ion, el carbón derivado de biomasa con mejores propiedades texturales fue empleado en baterías Li-

Azufre, para lo cual se realizó una síntesis consistente en introducir azufre en la matriz carbonosa generando el siguiente composite. Ver [sección 4.4](#) y [sección 4.5](#).

- (viii) Composite de azufre y carbón activo derivado de hueso de cereza, activado con ácido fosfórico (AC-H@S).

Adicionalmente, para el estudio de algunos materiales desarrollados en esta Tesis Doctoral se utiliza un electrodo alternativo al litio metálico. Concretamente, se testearon dos composites de base carbón, el primero comercial y, el segundo desarrollado durante la estancia internacional en el laboratorio de investigación de la Universidad de Ferrara.

- (ix) Composite LiFePO_4/C
- (x) Composite silicio-carbón ($\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$)

Cabe destacar que todos los reactivos utilizados en las distintas síntesis son de calidad analítica y fueron suministrados por diferentes proveedores como Merck, Sigma-Aldrich o Panreac.

3.1.1. Preparación de carbones

3.1.1.1. Síntesis de óxido grafítico

El óxido grafítico (GO), precursor de los grafenos tridimensionales, se ha sintetizado mediante el método de Hummers modificado [1]. Para ello se agregan, en un vaso de precipitados de 1 L, 2 g de grafito natural, 120 mL de H_2SO_4 (98%) y 80 mL de HNO_3 (65%). Inicialmente, se obtiene una suspensión de color negro pálido, que se mantiene en baño de hielo con agitación magnética durante 20 minutos. A continuación, se agrega el

Capítulo 3: Materiales y métodos

oxidante, 10 g de KMnO_4 , en pequeñas porciones. Se retira el baño de hielo y se mantiene la agitación durante 2 horas más, observándose progresivamente un cambio de color a marrón oscuro. Después, se agregan 400 mL de agua destilada, que provoca un ascenso rápido de la temperatura, y 8,6 mL de H_2O_2 , que provoca efervescencia en la suspensión. Debido a que el H_2O_2 reduce el KMnO_4 y el MnO_2 residuales a MnSO_4 , soluble, la disolución toma un color verde oscuro. Finalmente, cuando la suspensión alcanza temperatura ambiente se agregan 100 mL de HCl (10 %) a la mezcla y, tras 10 minutos finaliza la etapa de agitación.

Mediante continuos ciclos de centrifugación y lavado con agua destilada se retiran las especies disueltas hasta que el residuo tiene un pH neutro y se obtiene un gel marrón brillante que, posteriormente, ha de secarse durante 12 horas a 80 °C en estufa. Finalmente, la fina capa de GO, negra brillante, se trocea y se homogeniza con la ayuda de un molino de bolas de ágata de alta energía, hasta conseguir un polvo fino. Como resultado se obtienen alrededor de 2,5 g de óxido grafitico. En la Figura 3.1.1 se muestra un esquema del procedimiento seguido.

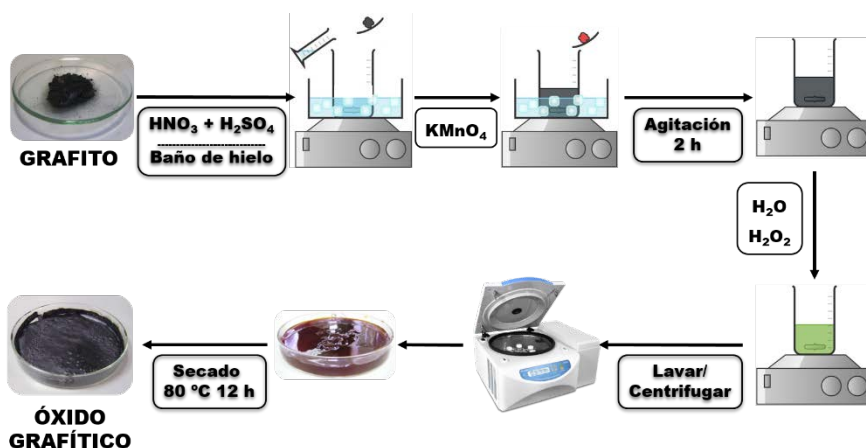


Figura 3.1.1 Esquema del proceso de síntesis de óxido grafítico a partir de grafito mediante el método de Hummers modificado.

3.1.1.2. Síntesis de grafenos tridimensionales

El método modificado de Hummers permite introducir grupos funcionales entre las láminas de la estructura ordenada del grafito. De esta manera se consigue aumentar el espaciado interlaminar reduciendo las atracciones que se establecen entre las láminas. Al aplicar un tratamiento térmico, los grupos funcionales se reducen, generando gases y permitiendo la formación de nanoláminas de grafeno. Si este proceso se hace bajo presión, las nanoláminas se agrupan de manera irregular generando una estructura tridimensional porosa que puede contener restos de grupos funcionales y productos de los aditivos empleados durante la síntesis. En la Figura 3.1.2 se representa un esquema de la modificación de las estructuras.

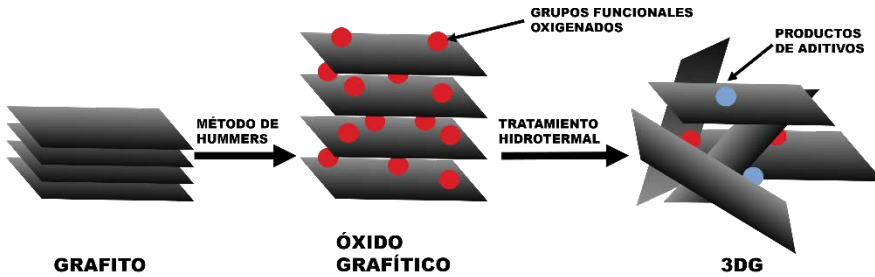


Figura 3.1.2 Esquema de la modificación de la estructura del grafito hasta la obtención de grafenos tridimensionales.

En esta Tesis Doctoral se propone la vía de exfoliación térmica en dos etapas para conseguir la reducción del óxido grafítico, comparando el efecto generado por aditivos introducidos previamente al calentamiento [2-4].

Para la obtención de grafeno tridimensional sin aditivos se sonicaron durante 1 hora 86 mL de GO con una concentración de 2 mg mL^{-1} . Cuando las partículas de GO están bien dispersas se introduce la disolución en una autoclave de 140 mL de capacidad y se mantiene a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas. Tras enfriarse, se abre el recipiente y se observa la formación de un hidrogel (ver Figura 3.1.3). La muestra se somete a repetitivos procesos de lavado con agua y etanol y, se deja secar durante una noche en estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. La segunda etapa de la reducción consistió en la pirólisis la muestra en un horno tubular con flujo de 50 mL min^{-1} de N_2 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. La velocidad de calentamiento fue de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. La pirólisis permite que parte de los grupos funcionales que aún quedan en el hidrogel se liberen en forma de CO_2 y H_2O . El material obtenido se denominó 3DG HT.

Para comprobar el efecto que un componente orgánico podría generar se introdujeron pequeños cambios en la síntesis. En este caso se mezclaron 112 mL de GO (2 mg mL^{-1}) y 1,120 g de sacarosa. La reducción

hidrotermal fue más prolongada pero menos intensa, consistiendo en un tratamiento térmico a 180 °C durante 24 horas; mientras que la pirólisis fue más acusada, alcanzando los 900 °C. El material obtenido se denominó 3DG HT_s.

Por último, se preparó un material que combinaba el efecto de un reductor orgánico, la glucosa, y el efecto de un surfactante, el dodecil sulfato sódico (SDS). Para ello, se mezclaron 98 mL de GO (1 mg mL⁻¹), 4,2 g de glucosa y 0,0112 g de SDS con agitación magnética durante 30 minutos. La reducción hidrotermal se produjo a 190 °C durante 15 horas y, la pirólisis se llevó a cabo a 800 °C durante 8 horas. En la Figura 3.1.3 se representa un esquema de los pasos seguidos para la síntesis de los tres grafenos tridimensionales.

Capítulo 3: Materiales y métodos

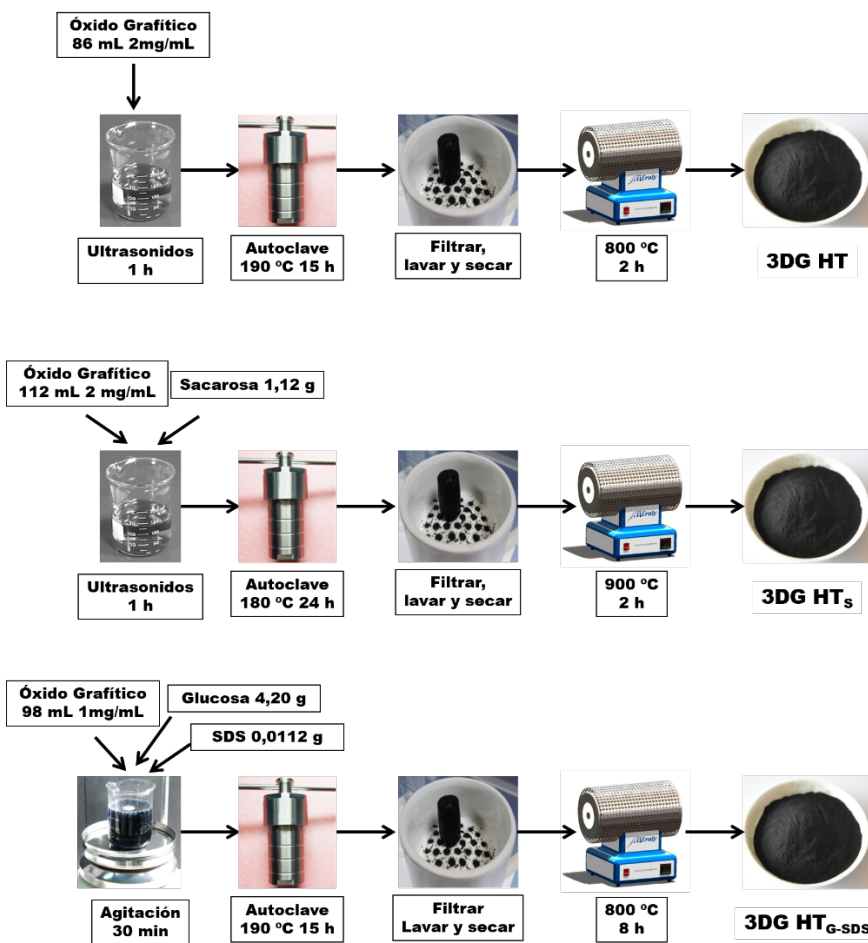


Figura 3.1.3 Esquema de síntesis de los distintos grafenos tridimensionales.

Posteriormente, estos tres grafenos tridimensionales serán estudiados como posibles ánodos en semiceldas Li-ion.

3.1.1.3. Síntesis de carbón activo derivado de biomasa

Los carbones activados obtenidos a partir de huesos de cereza fueron proporcionados por el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura, generando así una colaboración nacional con el grupo FQM-175 de la Universidad de

Córdoba. El material de biomasa de partida, huesos de cereza (CP), fue proporcionado por la Agrupación de Cooperativas del Valle del Jerte (Valdastillas, Cáceres).

Los CP fueron secados al aire y se sometieron a varios ciclos de trituración y tamizado para obtener partículas comprendidas entre 1 y 2 mm. Para eliminar impurezas se trata el material obtenido (50 g) con una disolución diluida de ácido sulfúrico (250 mL, 5 % en volumen) a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, se lava el producto con agua destilada hasta que el agua de lavado alcanza pH = 6 y, finalmente, se seca en una estufa a 120 °C durante una noche. A continuación, se realiza la impregnación a 85 °C durante 2 horas por vía húmeda de 25 g de CP con 100 mL de disolución acuosa del agente activante bajo estudio. Concretamente, se evaluaron dos agentes activantes diferentes, H₃PO₄ (44 g) y KOH (25 g). Tras secar la mezcla se calcinó a 800 °C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y un flujo de N₂ de 100 mL min⁻¹. Por último, se lava el residuo sólido carbonoso con HCl diluido y, posteriormente con agua hasta pH neutro para eliminar el exceso de agente activante. Tras secar el producto a 120 °C durante una noche se obtienen las muestras de carbón activo (AC) deseadas, las cuales se denominaron AC-H y AC-K en función del agente activante utilizado, H₃PO₄ y KOH, respectivamente. En la Figura 3.1.4 se muestra un diagrama de flujo de la preparación del carbón activado de hueso de cereza [5,6].

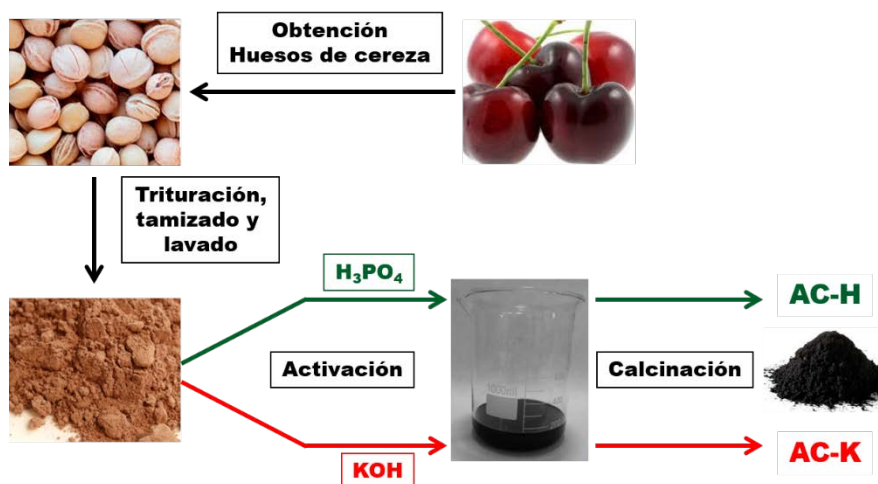


Figura 3.1.4 Esquema de síntesis de los diferentes carbones activados de hueso de cereza.

Los carbones obtenidos fueron estudiados en primer lugar como ánodos para baterías completas Li-ion, y en segundo lugar como matriz para albergar azufre y ser empleados como cátodos de baterías Li-S.

3.1.2. Preparación de mezclas activas basadas en carbón

3.1.2.1. Síntesis del composite de carbón y óxido de cromo (III) basado en un metal-organic framework (MOF)

Para la síntesis del MOF MIL-101(Cr) se tomó como referencia un método previamente descrito, adaptando las cantidades [7]. En una primera etapa se disuelven 2,0 g (5,0 mmol) de nitrato de cromo (III) nonahidratado ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y 0,55 g (3,3 mmol) de ácido 1,4-bencenodicarboxílico, o ácido tereftálico, (H_2BDC) en 50 mL de agua desionizada. En esta etapa, una agitación vigorosa durante 30 minutos es necesaria para disolver completamente el ácido dicarboxílico.

La suspensión verde-oscura obtenida se transfiere a una autoclave de teflón de 100 mL y se mantiene a 180 °C durante 10 horas. Tras enfriarse hasta temperatura ambiente, se filtra el MIL-101(Cr) y se sumerge en agua destilada durante un día para, posteriormente, volver a filtrarlo. El material se lava varias veces con etanol y se seca a 80 °C durante una noche.

Para la obtención del composite con carbón, el MIL-101 (Cr) previamente sintetizado se calcina en atmósfera de nitrógeno a 600 °C durante 3 horas en un horno tubular con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, usando un flujo de gas constante de 50 mL min⁻¹. Para eliminar el oxígeno del interior del horno tubular se realiza una purga preliminar a temperatura ambiente durante 30 minutos utilizando un flujo de N₂ de 100 mL min⁻¹. El material obtenido se denominó Cr₂O₃@C. La Figura 3.1.5 representa un esquema de la síntesis del MOF MIL-101(Cr) y del composite de carbón y óxido de cromo (III) derivado de él.

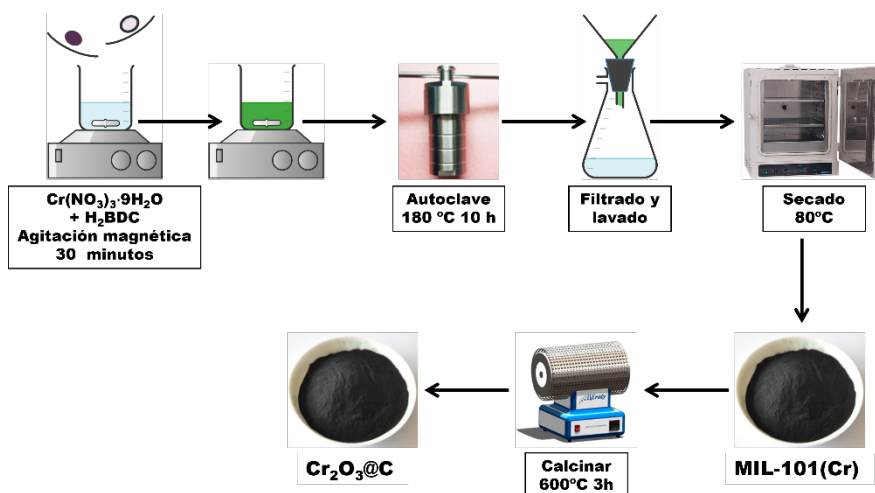


Figura 3.1.5 Esquema de síntesis del composite de carbón y óxido de cromo (III) basado en un MOF.

3.1.2.2. Síntesis del composite Carbón/LiFePO₄

Este material es utilizado como cátodo alternativo para celdas completas de Li-ion, es decir, en sustitución del litio metálico. Este reactivo fue desarrollado y manufacturado por la empresa *Advanced Lithium Electrochemistry* (Aleees Taiwan), modelo A1100 de su línea de productos LFP-NCO. Su contenido en carbono es aproximadamente el 5% en peso, lo que mejora su conductividad electrónica.

3.1.2.3. Síntesis del composite SiO_x/Carbón

Este material fue utilizado como ánodo para celdas completas de Li-azufre en sustitución del litio metálico. Su síntesis fue desarrollada por el grupo de investigación del Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Ferrara, Italia [8].

El composite SiO_x/C se sintetizó mediante el método sol-gel. En una síntesis típica, 18 g de resorcinol se disuelven a temperatura ambiente en 58,5 g de formaldehído. A continuación, se añaden 21 g de tetraetil ortosilicato (TEOS) y, se calienta la disolución a 70 °C. Seguidamente, se adicionan 2 mL de HCl 1M gota a gota para catalizar la reacción de gelificación. Tras 5 minutos de reacción se obtiene un gel homogéneo rosa semitransparente que torna a naranja oscuro tras 24 horas de envejecimiento. Para eliminar el posible HCl residual, el gel se corta en pequeños trozos y se lava con etanol repetidas veces. Finalmente, el gel se calcina a 1000 °C durante 10 horas bajo atmósfera Ar-H₂ 5%. El tamaño de partícula se disminuyó mediante el uso de mortero y un sistema de tamizado con malla de 45 µm.

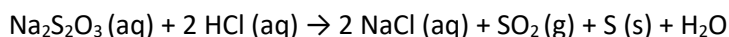
La composición final del composite fue de 25% SiO_x y 75% carbón.

3.1.2.4. Preparación del composite Carbón activado/Azufre

Adicionalmente, han sido preparados dos composites de azufre con el carbón derivado de hueso de cereza activado con H_3PO_4 (AC-H), modificando la proporción de azufre. El método empleado en ambos casos para la inserción de azufre en los poros del material carbonoso ha sido la desproporción in situ de tiosulfato sódico en medio ácido, modificando la cantidad de reactivos para optimizar la relación carbón/azufre del material catódico [9].

Primeramente, para obtener el composite utilizado en semiceldas Li-S se prepara una suspensión acuosa de 350 mL de concentración 1 mg mL^{-1} del carbón activo y, se mantiene una hora en ultrasonidos para asegurar su completa dispersión. Por otro lado, se disuelven 5 g de tiosulfato sódico pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en 250 mL de agua mediante agitación magnética. Después, se adicionan 7,5 mL de Tritón X-100 al 1%, un agente polimérico que permite controlar el tamaño de las partículas de azufre formadas. Seguidamente, se añade la suspensión de carbón sobre la disolución de tiosulfato y se calienta la mezcla hasta 70°C en baño de etilenglicol. Alcanzada la temperatura objetivo se añaden 50 mL de HCl 12 M, teniendo lugar la siguiente reacción de desproporción:

Reacción 3.1.1 Reacción de desproporción de tiosulfato sódico en medio ácido para generar azufre elemental.



Trascurridos 15 minutos se retira la fuente de calor y se mantiene la mezcla bajo agitación magnética durante 24 horas. Finalmente, el producto obtenido es filtrado, lavado repetidas veces con agua destilada,

Capítulo 3: Materiales y métodos

etanol y acetona y, secado a 50 °C en estufa durante una noche. Con este proceso mostrado en la Figura 3.1.6, se obtuvo un composite carbón/azufre (AC-H@S) con un 57 % en peso de azufre.

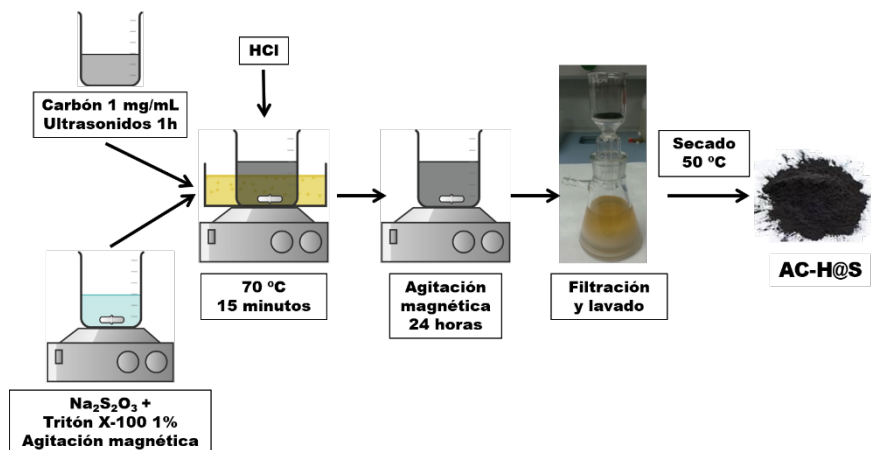


Figura 3.1.6 Esquema de síntesis del composite carbón/azufre (AC-H@S)

En el caso del composite AC-H@S utilizado para baterías completas de Li-S el proceso de síntesis fue similar, pero la proporción de azufre se elevó hasta un 75 %. Para esta síntesis las cantidades empleadas fueron: 100 mL de disolución del carbón activado 1 mg mL⁻¹, 3 g Na₂S₂O₃, 4,5 mL Tritón X-100 en 150 mL de agua y 15 mL de HCl.

3.2. Caracterización estructural, textural, morfológica y química

El estudio de las propiedades de las muestras previamente sintetizadas se llevó a cabo mediante el uso de distintas técnicas de caracterización. Estas técnicas permiten obtener información estructural: difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopía Raman; información textural y morfológica: isotermas de adsorción/desorción de gases, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM); e información relacionada con la composición química: análisis termogravimétrico (ATG), análisis elemental, espectroscopía infrarroja (IR) y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La combinación de varias de estas técnicas permite pronosticar si los materiales son aptos como posibles electrodos para las distintas tecnologías de baterías abordadas en la presente Tesis. Así mismo, esta información es esencial para poder interpretar el comportamiento electroquímico de los materiales.

A continuación, se describen los fundamentos de las técnicas empleadas a lo largo de esta Tesis Doctoral. Las condiciones de trabajo no son detalladas por completo puesto que varían entre muestras. Esta información se recoge en el [capítulo 4](#).

3.2.1. Difracción de Rayos X

Es una técnica no destructiva que permite conocer las fases presentes en muestras cristalinas, así como el grado de cristalinidad de la muestra. Existen tres métodos para medir la difracción de rayos X: el método de Laue, el método de rotación y el método de polvo. En todos los estudios de esta Tesis Doctoral se ha empleado el método de polvo ya que, al colocarse la muestra en todas las orientaciones, es posible conseguir reflexiones intensas a pesar de que la muestra no posea monocristales suficientemente grandes. El difractograma es característico de cada material y permite su identificación.

Un material cristalino es aquel cuyos átomos adoptan una distribución regular en el espacio, la porción más simple de la estructura se denomina celda unidad. Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura pueden ser conectados mediante los planos de red. Estos planos están equiespaciados y se nombran mediante los índices de Miller ($h k l$).

Cuando un haz de rayos X interacciona con una muestra, parte de esos rayos serán dispersados por los átomos. Si esa dispersión es elástica, es decir, el rayo dispersado conserva su energía inicial, y emerge a un ángulo 2θ respecto al ángulo incidente, se generará una interferencia constructiva en función del tipo de celda unidad y los átomos que constituyen la muestra.

La ecuación de Bragg relaciona la longitud de onda (λ) del rayo X incidente sobre el cristal con el espaciado interplanar (d) y el ángulo (θ) que forma el haz incidente y el plano de reflexión [10]. De esta ecuación se deduce que cuando el camino recorrido por dos haces es n veces la longitud de onda incidente se produce interferencia constructiva.

Ecuación 3.2.1 Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

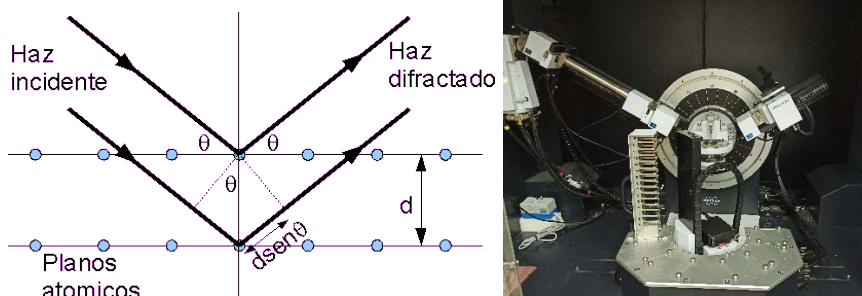


Figura 3.2.1 Esquema de la difracción de un haz de rayos X [11] (izquierda) y difractómetro utilizado (derecha).

En el difractograma de rayos X se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo que forman el haz incidente y el haz difractado (2θ). Para la difracción de rayos X se utilizaron dos equipos:

- Difractómetro Siemens modelo D5000 provisto de un monocromador de grafito y detector de tipo proporcional. Los difractogramas se registraron entre 5 y 90° (2θ), con un tamaño de paso de 0.03° y una duración de 12 segundos por paso. Equipo del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba.
- Difractómetro Bruker D8 Discover con monocromador de germanio. Los difractogramas se registraron con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) entre 2 y 80° (2θ) con un tamaño de paso de 0.04° y una

duración de 1.05 segundos por paso. Equipo del Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente de la Universidad de Córdoba.

Los difractogramas fueron registrados con la ayuda del software DiffractPlus BASIC 4.0. Por último, para el análisis y el tratamiento de los difractogramas se utilizó el programa EVA MFC Applications 4.0.

3.2.2. Espectroscopía Raman

Es una técnica fotónica no destructiva que consiste en irradiar una muestra con un haz de luz monocromático y registrar la luz dispersada inelásticamente. Al irradiar una muestra, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, es lo que se conoce como dispersión Rayleigh. Sin embargo, debido a la interacción luz-muestra una pequeña fracción de la luz, alrededor de 1 fotón de cada 10^{11} , es dispersada y presenta frecuencias distintas, esta se conoce como dispersión Raman [12].

Cuando un fotón transfiere parte de su energía a una molécula esta saltará a un estado de energía no permitido. Si, posteriormente, vuelve a un estado de energía permitido mayor al que tenía inicialmente, el fotón será dispersado con una frecuencia menor a la del incidente y se produciría dispersión Raman Stokes. Si, por el contrario, la molécula antes del choque se encontraba en un estado de energía excitado y, posteriormente al choque, pasa al estado vibracional fundamental, el fotón dispersado tendrá una frecuencia mayor a la del incidente y la dispersión producida será Raman anti-Stokes. Estos tipos de dispersiones son característicos de la naturaleza química y el estado físico de la muestra

20, con el objetivo final de aumentar la relación señal/ruido. Una pequeña proporción de la muestra en polvo es colocada sobre un portamuestras y extendido hasta conseguir que la superficie expuesta fuera lo más plana y uniforme posible.

3.2.3. Análisis de Superficie Específica y Porosidad

Basándose en las investigaciones de Dubinini, la IUPAC [16] adoptó una clasificación de los poros que presenta la textura de un sólido en tres grupos, atendiendo a su diámetro: microporos, cuando el diámetro es inferior a 2 nm; mesoporos, cuando el diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm; y macroporos, cuando el diámetro es superior a 50 nm.

Para conocer el volumen total y el tipo de poros que posee una muestra se recurre a técnicas de análisis textural, que consisten en introducir diferentes adsorbatos en el sólido. En la presente Tesis Doctoral se ha empleado la intrusión de mercurio para analizar meso y macroporos, y la fisisorción de nitrógeno para microporos [17].

3.2.3.1. Porosimetría de mercurio

La técnica se ha aplicado para el estudio de los carbones activos, siendo necesaria aproximadamente una cantidad de 0,5 g en cada medida. Esta técnica se basa en la intrusión, dependiente de la presión, del mercurio como un líquido no humectante en un material poroso. Debido a su elevada tensión superficial, el mercurio forma un ángulo de contacto convexo con cualquier sólido, esto impide que penetre en él y, por el contrario, se acumule en los poros. Conforme se aumenta la presión externa, el mercurio penetra en poros cada vez más pequeños.

Suponiendo que los poros poseen forma cilíndrica es posible calcular la distribución de poros aplicando la ecuación de Washburn [18].

Ecuación 3.2.2 Ecuación de Washburn.

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

P es la presión aplicada, γ la tensión superficial del mercurio (0,484 N m⁻¹), θ el ángulo de contacto que forma el menisco del mercurio con el material (140° para carbones activados) y r el radio de poro del material estudiado (entre 73·10⁴ y 18Å).

Para las medidas de porosimetría de mercurio se ha empleado un porosímetro Autoscan-60 (Quantachrome) aplicando presiones comprendidas entre 14,7 y 6·10⁴ psi. El equipo pertenece al Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura [19].

3.2.3.2. Adsorción física de nitrógeno

La adsorción física de un gas (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente) se produce cuando entre ambos se establecen interacciones físicas, tipo fuerzas de Van der Waals sin que se formen enlaces químicos verdaderos. El gas más utilizado como adsorbato es el N₂ a la temperatura de -196 °C.

Para estudiar la interacción gas-sólido se aumenta progresivamente la presión del gas, a temperatura constante. Representando el volumen de gas adsorbido, para cada dosis introducida, frente a la presión de equilibrio se obtiene la isoterma de adsorción. La forma de la isoterma aporta información sobre el tipo de sistema y el mecanismo de adsorción que tiene lugar en la interfase gas/sólido. La

clasificación de isothermas aceptada por la IUPAC en la actualidad es la propuesta por Brunauer, S. Deming, L. Deming y Teller (BDDT), que incluía 5 tipos, pero posteriormente fue actualizada incluyendo un sexto tipo y recientemente tres subtipos más. En la Figura 3.2.3 se recoge la gráfica de todas ellas [20].

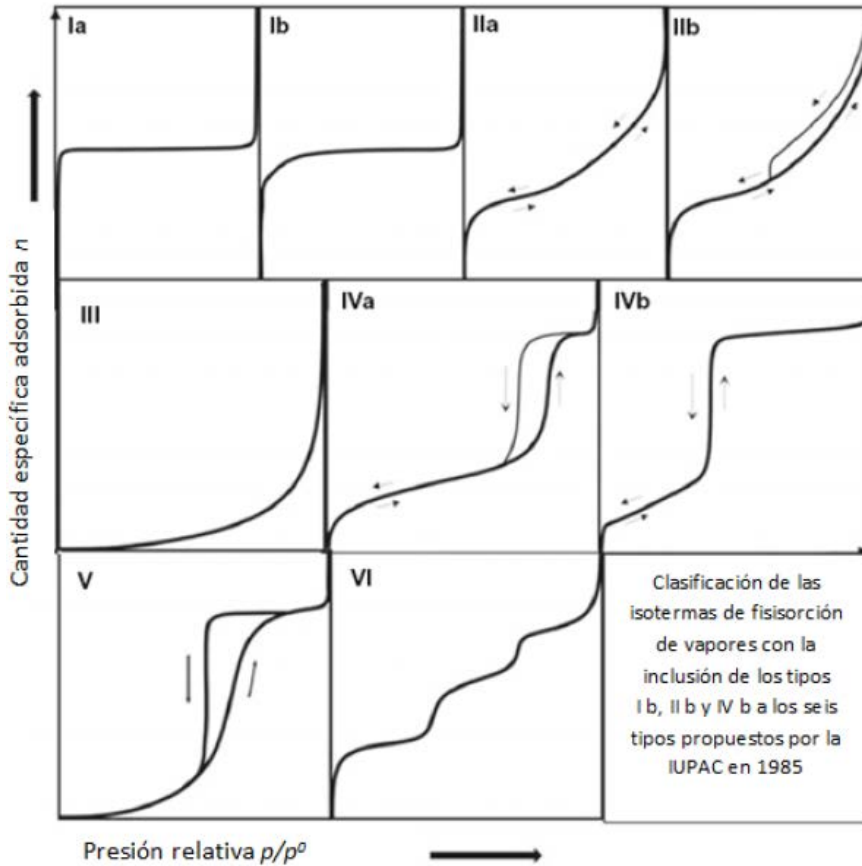


Figura 3.2.3 Clasificación de las isothermas de fisiorción [20].

- **Tipo I**, o isoterma de Langmuir: característica de sólidos microporos con superficies homogéneas. El tipo Ib es una variante donde los microporos son algo más anchos y la concavidad a bajas presiones es más marcada.

- **Tipo II**, o isoterma sigmoide: característica de sólidos no porosos o macroporosos con heterogeneidad superficial. En caso de presentar ciclo de histéresis (IIb) en la desorción indica que el sólido es un agregado no-rígido.
- **Tipo III**: típica de sólidos no porosos o macroporosos en los que la interacción adsorbato/adsorbente es de carácter débil. La interacción entre las multicapas es más fuerte que la de la monocapa con el sólido, se forman montículos de partículas adsorbidas y partes superficiales sin cubrir.
- **Tipo IV**: se corresponde a los sólidos mesoporosos ordenados, en caso de generarse condensación capilar en los poros se observaría bucle de histéresis (IVa).
- **Tipo V**: similar a la isoterma tipo III, pero la formación de multicapas es más favorable.
- **Tipo VI**: se corresponde con el proceso de adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies muy homogéneas.

Además de la forma de la isoterma, la forma del ciclo de histéresis da información sobre el tipo de sólido. Este bucle se crea cuando la desorción del gas se produce a presiones más bajas que la adsorción. La IUPAC recoge cuatro tipos de histéresis que se muestran en la Figura 3.2.4 [17].

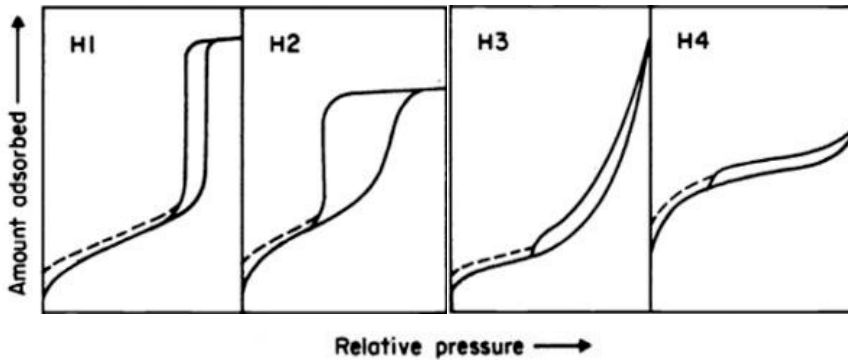


Figura 3.2.4 Clasificación ciclos de histéresis [17].

- **Tipo H1:** muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Es característica de materiales formados por aglomerados o que posean poros cilíndricos con un elevado grado de uniformidad en el tamaño de poro.
- **Tipo H2:** se observó para óxidos inorgánicos porosos con poros interconectados y de boca estrecha (ink-bottle pores). Los poros se distribuyen como canales en estos materiales.
- **Tipo H3:** no se estabiliza a presiones relativas próxima a la presión de saturación y se asocia a materiales formando agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos.
- **Tipo H4:** se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

Para analizar los datos obtenidos de las isothermas se han desarrollado numerosos métodos. En este trabajo se ha recurrido a 4 de ellos con el objetivo de estimar parámetros texturales como la superficie específica, el volumen total de poros y su distribución.

- **Método BET:** desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, permite calcular el valor de la superficie específica (m^2g^{-1}), a partir de la premisa de que el gas adsorbido forma una monocapa y no hay sitios preferenciales para la adsorción. Es preciso conocer el volumen de una molécula de gas y el número de moléculas que se necesitan para la formación de la monocapa.
- **Método BJH:** desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda, permite calcular el volumen y distribución de los mesoporos. Se basa en la ecuación de Kelvin que presupone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar [21].
- **Método DFT:** la teoría funcional de la densidad es un método teórico basado en la química cuántica. Es actualmente el método más preciso para el cálculo de volumen y distribución de poros, desde micro a macroporos.
- **Método t-plot:** permite calcular el volumen de microporos por diferencia. Para ello requiere medir la adsorción de N_2 a presiones muy bajas. El método consiste en transformar los datos de presión relativa (P/P_0) en el parámetro estadístico t y, representarlo frente al volumen de gas adsorbido. La ordenada en el origen de la recta, $t = 0$, es proporcional al volumen de microporos, y el valor de la pendiente indica el área superficial externa (no debida a los microporos). Restando al área superficial total obtenida mediante el método BET el valor del área externa obtenida mediante el método t-plot podemos conocer el área superficial debida a los microporos del sólido [22].

Capítulo 3: Materiales y métodos

La adsorción física de nitrógeno ha sido utilizada para medir la superficie específica y la porosidad de los grafenos tridimensionales, el composite de carbón y óxido de cromo (III) así como de los carbones activos. Han sido necesarios aproximadamente 0,15 g de muestra para cada medida. Las medidas se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K, -196°C), utilizando un equipo automático de adsorción-desorción de gases Micromeritics ASAP 2020 del grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.

Previamente a las medidas, todas las muestras se desgasificaron a 0.1 Pa y 150°C durante 10 horas. Las isotermas de adsorción obtenidas muestran la cantidad de N_2 adsorbido en función de la presión relativa (P/P_0). El cálculo del área superficial realizado por el equipo se hizo utilizando el método BET. Para el cálculo de la distribución de poros se utilizó el método DFT, en el caso de los grafenos tridimensionales el estudio se completó con el método t-plot.



Figura 3.2.5 Equipo Micromeritics ASAP 2020 utilizado.

3.2.4. Microscopía electrónica

El microscopio electrónico es aquel que utiliza un haz de electrones para irradiar la muestra en lugar de fotones o luz visible. Gracias a que la longitud de onda de los electrones es muy inferior, se consigue alcanzar mayores ampliaciones que en los microscopios ópticos. Sin embargo, para que los electrones no pierdan energía ni se desvíen en el trayecto cañón-muestra-detector es necesario que en todo el sistema se realice alto vacío.

Para genera un haz de electrones, focalizarlo sobre la muestra y recoger la radiación resultante, los microscopios disponen de lentes condensadoras, bobinas deflectoras, monocromador, lentes objetivo, filtros de energía y sistemas de magnificación. La configuración exacta depende del modelo [22].

Las distintas técnicas de microscopía se diferencian principalmente en el tipo de electrones que se emplean para la formación de las imágenes. En la Figura 3.2.6 se representan las radiaciones generadas cuando interacciona un haz de electrones con una muestra, así como la técnica que deriva de su uso. Radiaciones no utilizadas en esta Tesis Doctoral como la cátodoluminiscencia, los electrones Auger o los electrones absorbidos no han sido representadas.

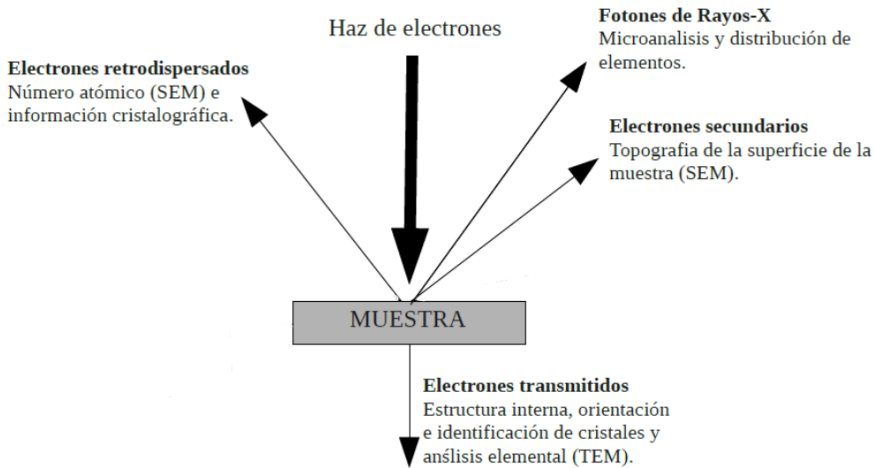


Figura 3.2.6 Generación de radiaciones al interaccionar un haz de electrones con una muestra, y la técnica en la que se emplean. Modificado de [24].

3.2.4.1. Microscopía electrónica de transmisión

Fue desarrollada por M. Knoll and E. Ruska en el año 1931 y es la técnica que alcanza un mayor poder de resolución. La imagen se crea con los electrones transmitidos, aquellos que atraviesan la muestra. Al no acumularse un exceso de electrones en la superficie no es necesario que la muestra sea conductora.

En aquellas zonas donde el grosor de la muestra sea mayor o, donde el número atómico de los átomos que componen la muestra sea mayor, los electrones serán dispersados con mayor intensidad por repulsión electrostática, generando el contraste de la imagen.

Puesto que la técnica sólo es válida para grosores de muestra inferiores a 100 nm, es indispensable evitar la aglomeración de las muestras en las rejillas, permitiendo el estudio de partículas individuales. Para ello, los carbones y composites se dispersaron en n-hexano y se

sonicaron durante 5 minutos, posteriormente se introdujo una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón dentro de la dispersión y se removió suavemente. El n-hexano se elimina por evaporación. El uso de este procedimiento, en lugar del goteo con pipeta Pasteur, persigue una deposición aleatoria de las partículas.

Las microfotografías han sido obtenidas en los siguientes microscopios:

- JEOL JEM 1400 y JEOL JEM 2010, de los servicios centrales de apoyo a la investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.
- ZEISS EM 910, perteneciente al Centro de Microscopía Electrónica y al Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.

3.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido

Fue desarrollada por M. Knoll en 1935, pero hasta 1965 no comenzaron a comercializarse equipos. Esta técnica puede registrar los electrones retrodispersados o los electrones secundarios. Estos últimos son electrones arrancados de la superficie de la muestra, poseen menor energía y aportan información sobre la topología y el relieve, la imagen que se obtiene es de contraste.

La principal ventaja de esta técnica es que genera imágenes tridimensionales, pero tiene como inconveniente que la muestra debe ser conductora, ya que si no se carga al acumularse los electrones en su superficie. Así mismo, la capacidad de resolución es menor que en TEM, donde se consiguen mayores ampliificaciones.

Capítulo 3: Materiales y métodos

Las microfotografías han sido obtenidas en los siguientes microscopios:

- JEOL JSM 6300 y JEOL JSM 7800F, de los servicios centrales de apoyo a la investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.
- ZEISS EVO 40, perteneciente al Centro de Microscopía Electrónica y al Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.

Para fijar la muestra se utilizó cinta adhesiva de grafito y para mejorar la conductividad se recubrieron las muestras con una fina capa de oro mediante un tratamiento de *sputtering*.

3.2.4.3. Espectrometría de energía dispersiva de rayos X

Cuando la radiación generada en la fuente de electrones tiene la suficiente energía para arrancar un electrón de las capas más internas de los átomos de la muestra se genera una vacante. Este hueco es ocupado por un electrón de las capas más externas, generando una radiación de tipo X característica del elemento sobre el que ha incidido el haz.

El detector del microscopio puede recoger al mismo tiempo todos los rayos X generados y determinar la naturaleza y la cantidad de elementos presentes. El detector asocia la energía de cada fotón al peso atómico del elemento que lo produce y, gracias al número de fotones emitidos a cada energía puede estimar la cantidad relativa de cada elemento. Es decir, permite el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos que forman la muestra [25]. Sin embargo, la intensidad de las

radiaciones X es muy pequeña por lo que algunos elementos son difíciles de identificar.

Los microanálisis elementales se realizaron en los microscopios electrónicos de la Universidad de Córdoba previamente citados. Estos equipos disponen de sondas para el análisis EDS, de la marca INCA, que permiten analizar los elementos en microfotografías tanto de transmisión como de barrido.



Figura 3.2.7 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1400 (izquierda) y microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7800F (derecha).

3.2.5. Análisis termogravimétrico

El análisis térmico fue definido en 1991 por la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC) como “un conjunto de técnicas en las que una propiedad de la muestra se mide en función del tiempo o de la temperatura, en una atmósfera específica, y con una variación programada de la temperatura” [26].

Dentro del análisis térmico, el análisis termogravimétrico (TGA) es la técnica más utilizada en fase sólida. Esta consiste en medir el aumento

Capítulo 3: Materiales y métodos

o disminución de la masa de una muestra mientras se incrementa la temperatura a una velocidad específica en una atmósfera controlada. La disminución de masa puede deberse a la liberación de compuestos volátiles y a la descomposición térmica, mientras que el aumento de masa puede indicar una reacción entre la muestra y los gases de la atmósfera [27]. Destacar, que procesos como la fusión o transiciones de fases no pueden ser detectados por esta técnica ya que no se producen variaciones de masa.

Tomando la primera derivada de la curva termogravimétrica, es decir, dm/dt , se obtiene la curva de termogravimetría derivada (DTG), que proporciona los puntos de máxima velocidad de reacción.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo, perteneciente al grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba. Se emplearon portamuestras de alúmina de 100 μL y todas las medidas comenzaron a temperatura ambiente.

Las condiciones experimentales varían en función de la muestra y la información deseada. Estas condiciones se detallan en el [capítulo 4](#). En general, para estudiar la estabilidad de los carbones y su porcentaje de componentes inorgánicos estos se calcinaron entre la temperatura ambiente y 800 °C en atmósfera oxidante con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Para estudiar el porcentaje de grupos funcionales de los carbones, o el porcentaje de azufre de los composites, estos se calentaron bajo condiciones inerte entre la temperatura ambiente y 800 u 600°C, respectivamente, con una velocidad de calentamiento entre 5 y 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Previamente a la medida es importante

eliminar las trazas de humedad secando las muestras en estufa durante una noche.



Figura 3.2.8 Termobalanza TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo utilizada.

3.2.6. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica basada en el método de combustión de Dumas que permite conocer de forma cuantitativa el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno que contiene una muestra [28]. Es aplicable a muestras sólidas o líquidas y, de naturaleza orgánica e inorgánica. Al emplearse una pequeña cantidad de muestra en el análisis, 1-5 mg, es importante asegurar la homogenización.

El análisis se basa en una combustión completa de la muestra con oxígeno puro a elevada temperatura, entre 900 y 1300 °C, generando CO₂, H₂O, SO₂ y NO₂. Estos productos de combustión son transportados mediante el gas portador, He, a través de un tubo de reducción de cobre donde el NO₂ se reduce a N₂, a continuación, son transportados a través

Capítulo 3: Materiales y métodos

de columnas cromatográficas para ser selectivamente separados, desorbidos térmicamente y cuantificados mediante un detector de conductividad térmica.

La cuantificación del oxígeno se realiza de manera independiente al resto en el horno acoplado al equipo. Para ello una pequeña cantidad de muestra, también entre 1 y 5 mg, se piroliza a 1300 °C en atmósfera de helio, generando CO. Este CO se oxida al reaccionar con CuO y se transforma en CO₂ que se cuantifica de manera similar al CO₂ generado inicialmente [28]. Los resultados obtenidos se expresan en % en masa de un elemento respecto de la masa total de muestra.

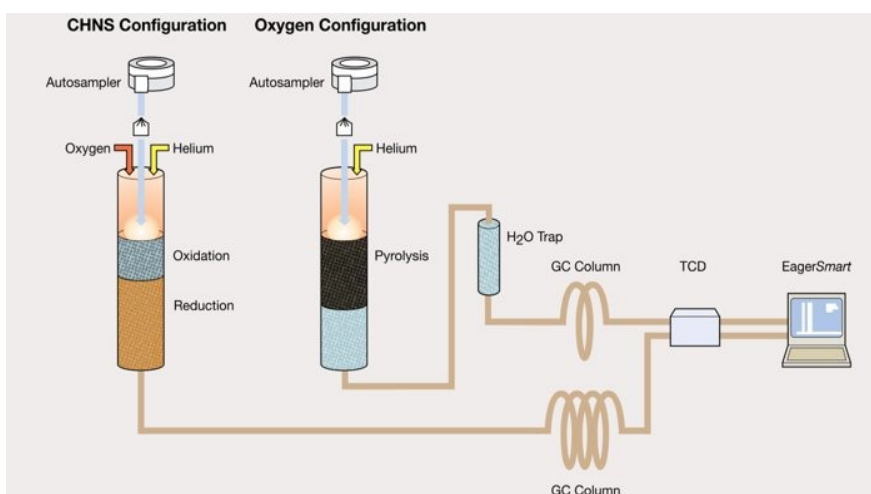


Figura 3.2.9 Diagrama de flujo del análisis elemental [29].

El análisis químico elemental de los carbones derivados de biomasa se realizó mediante un microanalizador LECO CHNS-932 acoplado a un horno VTF900 para oxígeno perteneciente al laboratorio de microanálisis del Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.

3.2.7. Espectroscopía de infrarrojos

La espectroscopía infrarroja es una técnica basada en la irradiación de una muestra con radiación infrarroja y análisis de las longitudes de onda que absorbe. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional. A excepción de las moléculas diatómicas homonucleares, todas las moléculas presentan transiciones vibracionales con niveles de energía en las longitudes del infrarrojo.

En el infrarrojo medio ($4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$) se registran las vibraciones de grupos con hidrógeno o enlaces múltiples. Sin embargo, en la zona del infrarrojo lejano ($1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$) se producen la mayoría de las vibraciones. Además, la multiplicidad de bandas hace que las absorciones individuales se sumen y que el espectro pueda ser diferente para cada molécula. Esta zona se conoce como la zona de la huella dactilar y permite la identificación de estructuras y composición de muestras [30].

Para realizar la medida la muestra debe encontrarse en forma sólida y compacta. Las pastillas se prepararon mezclaron en un mortero de ágata KBr específico para espectroscopia y carbón derivado de biomasa en proporción 500:1, con una masa total de 200,5 mg. La mezcla se compacto en una prensa hidráulica manual Perkin-Elmer aplicando una presión de 10 toneladas durante 3 minutos.

Los espectros de absorción fueron registrados en un espectrómetro Perkin Elmer, modelo 1720 entre 400 y 4000 cm^{-1} , efectuando un total de 50 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} . Como fondo se empleó el espectro registrado para una pastilla de KBr de masa similar a la de las muestras. Cada espectro fue analizado empleando software MIDAC FTIR, Collect Arithmetic C2.12 para MS-DOS Windows de

Galactic Industries Corp. El equipo pertenece al Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura.

3.2.8. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica analítica superficial que permite estudiar la composición de una muestra de manera cualitativa y cuantitativa, así como determinar el estado químico de los elementos presentes. A excepción del hidrógeno y el helio, todos los elementos de la tabla periódica pueden detectarse.

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, según el cual, al irradiar con radiación electromagnética un material este puede emitir electrones. Puesto que la capacidad de penetración de los fotones es pequeña solo podrán estudiarse los electrones emitidos de las capas más superficiales, los primeros 10 nm. Para estudiar capas más profundas es necesario realizar un proceso de *sputtering*.

Cuando los fotones tienen una frecuencia de excitación superior a la frecuencia umbral son capaces de provocar la emisión de electrones. La energía cinética de los fotoelectrones emitidos es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes según describe la ecuación de Einstein:

Ecuación 3.2.3 Ecuación de Einstein del efecto fotoeléctrico.

$$E_B = h\nu - KE$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo de la muestra, $h\nu$ es la energía del fotón y KE es la energía cinética del electrón emitido. Las energías de enlace E_B que se estudian mediante la técnica de XPS son

las asociadas a enlaces de tipo iónico o covalente, además, su valor será modificado por los átomos del entorno.

Paralelamente a la emisión de fotoelectrones también se emiten electrones Auger, cuya principal diferencia es que estos últimos tienen una energía cinética independiente de la energía de radiación.

Un espectro de XPS consiste en el registro de las señales de los fotoelectrones y de los electrones Auger emitidos, tanto la cantidad de electrones como su energía cinética. Para ello los electrones deben viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula gaseosa. Esto implica que es necesario alcanzar niveles de ultra alto vacío y que la muestra no contenga humedad [31].

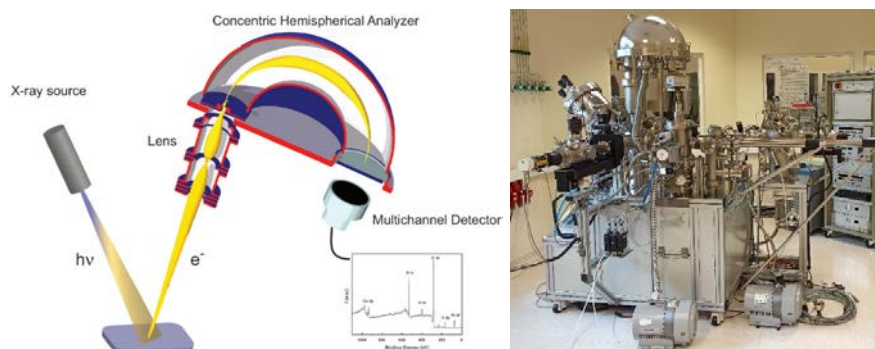


Figura 3.2.10 Esquema del proceso de generación y fotoelectrones y su registro (izquierda) [32] y equipo utilizado para la espectroscopía de rayos X de fotoelectrones perteneciente al servicio central de apoyo a la investigación de la Universidad de Córdoba (derecha).

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se empleó para el análisis de los niveles C_{1s} , Cr_{2p} , O_{1s} y S_{2p} en función de la muestra. Para la obtención de los espectros fueron utilizados los siguientes equipos:

- Espectrómetro Physical Electronics PHI 5700 usando radiación monocromática $Mg K\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) y un detector multicanal.

Capítulo 3: Materiales y métodos

Equipo perteneciente al Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga. Las muestras se analizaron en polvo y los datos se trataron con el software CA PHI ACCESS ESCA-V6.0 F y se procesaron usando el paquete Multipak 8.2B.

- Espectrómetro PHOBIOS 150 MCD con radiación no monocromática Mg K α . Equipo perteneciente al servicio central de apoyo a la investigación de la Universidad de Córdoba. Las muestras se analizaron en pastillas de 13 mm de diámetro prensando el material sin aditivos en una prensa hidráulica aplicando una presión de 8 toneladas durante 5 minutos. Los datos se analizaron con el software CASA XPS.

Previo a la interpretación, todos los espectros fueron calibrados tomando 284.8 eV como valor de referencia de la señal C_{1s} para el carbono adventicio. Para determinar el porcentaje de cada grupo funcional en las muestras los diferentes espectros fueron ajustados mediante curvas de Gauss Lorentz.

3.3. Preparación de los electrodos

Para poder llevar a cabo la caracterización electroquímica las muestras deben ser colocadas sobre un soporte para facilitar su manipulación y poder estandarizar la cantidad de muestra que se estudia en cada celda.

Las muestras i-x, descritas en la [sección 3.1](#), se mezclan con un aditivo aglomerante, polifluoruro de vinilideno (PVDF), y un aditivo conductor, carbón Super P. Con ello se persigue que la mezcla electródica tenga mejores propiedades mecánicas, aumentándose la cohesión entre las partículas y evitándose la pulverización, así como mayor conductividad que la muestra inicial.

La mezcla electródica se prepara mezclando un 80% en masa de la materia activa (muestras i-x), un 10% en masa de PVDF, un 10% en masa de carbón Super P y homogeneizándolo todo en un mortero de ágata durante al menos 10 minutos. A continuación, hay que dispersar la mezcla en 1-metil-2-pirrolidona (NMP) hasta alcanzar una suspensión de textura espesa pero fluida que se denomina *slurry*. Este último paso puede llevarse a cabo dejando 24 horas en agitación la mezcla evitando la evaporación del disolvente en un frasco cerrado y rectificando la cantidad de NMP si fuese necesario, o bien, adicionando gota a gota el NMP sobre la mezcla en el mortero de ágata y agitando manualmente hasta alcanzar la textura deseada.

Los *slurries* se depositaron sobre sustratos con una alta conductividad eléctrica, que garantizan un buen traspaso de electrones entre la materia activa y los colectores de corriente de las celdas. Se emplearon tres tipos de sustrato, dos metálicos y uno carbonoso. Para los

Capítulo 3: Materiales y métodos

materiales anódicos siempre se utilizó cobre y para los materiales catódicos aluminio o GDL (*Gas Diffusion Layer*). La deposición se llevó a cabo mediante la técnica de Doctor Blade o *Tape Casting*. Esta técnica consiste en la creación de una capa homogénea de un fluido mediante arrastre sobre una base. Para ello se debe colocar el sustrato lo más plano posible, gracias al vacío que se crea en la superficie del equipo. A continuación, se coloca una cuchilla de altura graduable y se tara a la altura del sustrato. Se selecciona la altura deseada para el depósito, en todos los estudios se seleccionó 30 μm , se coloca el *slurry* previamente sintetizado justo delante de la cuchilla y se mueve lentamente la cuchilla a lo largo del sustrato.

Antes de mover el depósito es necesario dejarlo secar 3 horas sobre el equipo hasta que el *slurry* pasa de ser un fluido a ser un sólido tras la evaporación de la NMP. Para asegurar su completa evaporación se seca durante 12 horas a 50 °C en una estufa. Los depósitos se cortan en forma de discos con diámetros de 10, 13 o 14 mm utilizando una troqueladora. Previamente a su introducción en la caja de guantes los electrodos deben ser secados durante 2 horas a 45 °C en la estufa de vidrio con bomba de vacío.

Preparación de los electrodos

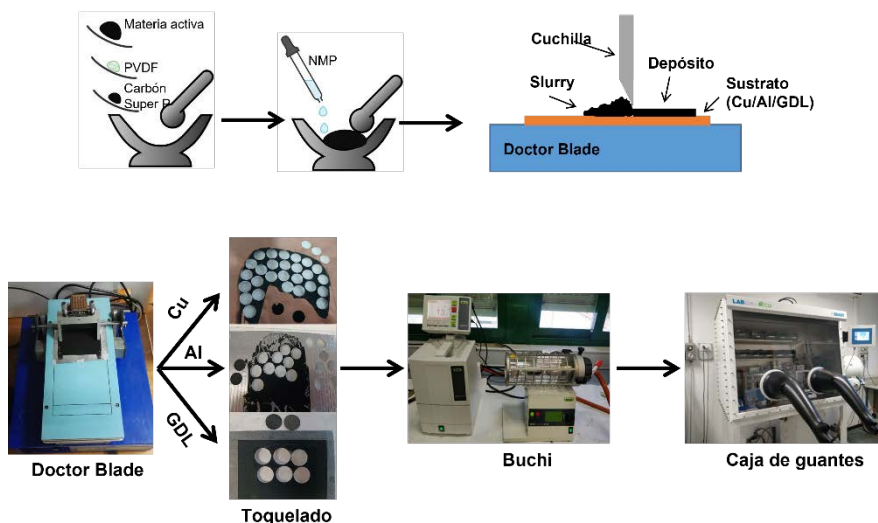



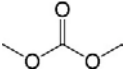


Figura 3.3.1 Esquema de preparación del *slurry*, así como su deposición mediante Doctor Blade y, posterior troquelado y secado de electrodos.

Para calcular la masa de materia activa que contiene cada electrodo es necesario calcular la masa del sustrato. Para ello se troquelan varios discos del sustrato en la zona en la que no se haya depositado el *slurry*, se pesan y se calcula la media. Una vez pesado el electrodo de trabajo se le resta la masa del soporte y, a ese valor se le calcula el 80%, ya que el otro 20% son los aditivos PVDF y carbón Super P. En caso de que la materia activa sea un composite de azufre, deberá aplicársele también el porcentaje de azufre que contenga la muestra, ya que este es el material electroactivo en las celdas de Li-S. La masa de material electroquímicamente activo será el dato a tener en cuenta para programar las medidas electroquímicas.

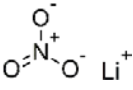

3.4. Preparación de los electrolitos

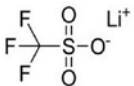
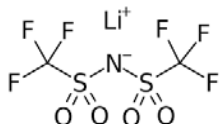
El electrolito es el medio, sólido o líquido, que actúa como conductor eléctrico permitiendo el paso de iones entre los electrodos positivo y negativo. En función del tipo de batería que se vaya a utilizar será necesario un tipo de electrolito diferente. En esta Tesis Doctoral todos los electrolitos utilizados han sido soluciones iónicas, variando el tipo de disolvente y las sales empleadas.

Los disolventes orgánicos empleados han sido:

- Carbonato de etileno (EC) 
- Carbonato de dimetilo (DMC) 
- Dietilenglicol dimetiléter (DEGDME) $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$
- 1,3-dioxolano (DOL) 
- 1,2-dimetoxietano (DME) 

Las sales empleadas han sido:

- Nitrato de litio, LiNO_3 ,  Li^+
- Hexafluorofosfato de litio, LiPF_6 ,  Li^+

- Triflato de litio, LiCF_3SO_3 , 
- Bis(trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI), 
 $[\text{LiN}(\text{SO}_2)_2(\text{CF}_3)_2]$,

Es muy importante eliminar cualquier contenido de agua de los reactivos antes de sintetizar el electrolito, puesto que, si dentro de la batería hay humedad, puede generarse ácido fluorhídrico, que es altamente corrosivo. Los electrolitos se prepararon dentro de una caja de guantes de atmósfera inerte con control de la humedad ambiental. Los disolventes orgánicos se introdujeron en la caja de guantes en el bote comercial para ser secados en su interior con zeolitas. Antes de introducir las zeolitas en la caja estas se secan a 250 °C durante 72 horas en una estufa de vidrio con bomba de vacío (Buchi). Las sales LiTFSI y LiNO_3 también se secan a 150 °C y 200 °C, respectivamente, 72 horas en la estufa de vidrio con bomba de vacío.

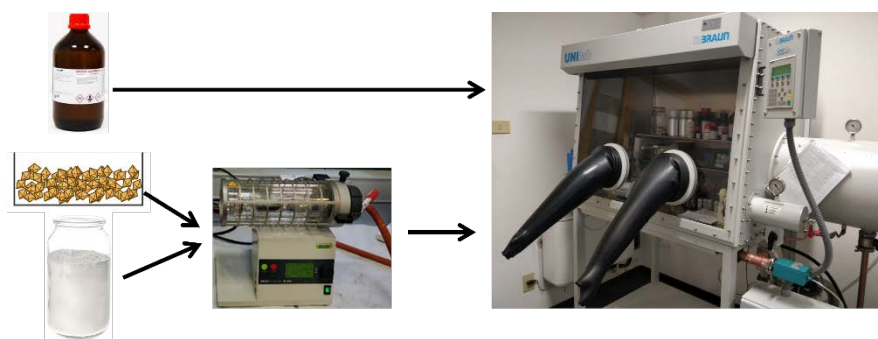


Figura 3.4.1 Esquema de introducción de los reactivos de electrolitos en la caja de guantes.

Capítulo 3: Materiales y métodos

Para el estudio de los grafenos tridimensionales y los carbones derivados de biomasa en baterías Li-ion (ver [sección 4.1](#) y [sección 4.3](#)) se empleó la disolución comercial LP30 (Novolyte). Su composición es una disolución 1:1 en peso de los disolventes carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC), con hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) en concentración 1M. En el apartado de resultados este electrolito se nombrará como: EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF_6 .

Para el estudio del carbón a partir de una estructura metal-orgánica de cromo en baterías semi-líquidas de litio-azufre (ver [sección 4.2](#)) se empleó un electrolito que, además de cumplir la función de conductor iónico, también contenía el material catódico. En este tipo de baterías, durante la descarga, el litio metal se oxida a ion litio y el azufre elemental se reduce a Li_2S_8 . El electrolito sintetizado contenía este último material por lo que actuaba como catolito.

Para su preparación se disolvieron en dietilenglicol dimetiléter (DEGDME) azufre elemental y litio metálico, ambos en polvo, en proporción 4:1 hasta obtener Li_2S_8 en una concentración del 5% en peso. En este paso se obtuvo una disolución amarilla que, tras permanecer en continua agitación a 80 °C durante una noche, se coloreó roja oscuro. Para asegurar la completa reacción entre el azufre y el litio, la disolución se mantuvo en agitación dos días más, esta vez sin calentamiento. Por último, se adicionaron las sales bis(trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI) y el nitrato de litio (LiNO_3) con una proporción de 1 mol de cada sal por cada kilo de disolvente, y se mezcló a temperatura ambiente durante 12 horas. En el apartado de resultados este electrolito se nombrará como: DEGDME- Li_2S_8 -1m LiNO_3 -1m LiTFSI [33].

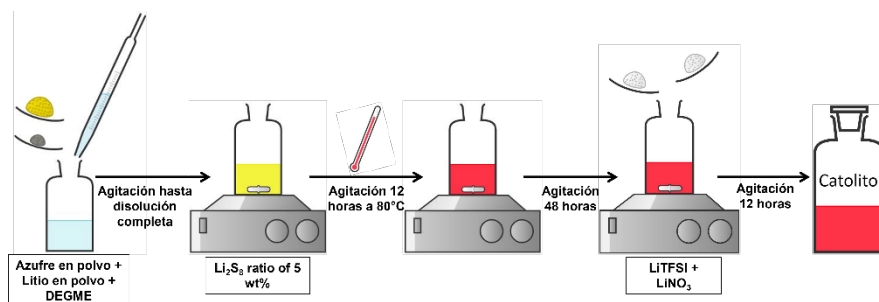


Figura 3.4.2 Esquema de preparación del catolito utilizado para el estudio del carbón a partir de una estructura metal-orgánica de cromo en baterías semi-líquidas de litio-azufre.

Por otro lado, para el estudio de los composites de carbones derivados de biomasa y azufre como cátodos para baterías litio-azufre se preparó un nuevo electrolito. En detalle, se preparó una mezcla en proporción 1:1 en volumen de 1,3-dioxolano (DOL) y 1,2-dimetoxietano (DME). Previo a su utilización y dentro de la caja de guantes de atmósfera inerte, cada disolvente se pone en contacto con un lecho de zeolitas y se mantiene 24 horas con agitación suave para que las zeolitas absorban la humedad del disolvente. A continuación, con una pipeta se extrae todo el disolvente que sea posible del primer lecho y se pone en contacto con un nuevo lecho de zeolitas. Este proceso se repite tantas veces como sea necesario, en general 3 o 4 veces, hasta que, mediante un analizador Karl Fischer se determina una humedad inferior a 10 ppm. Realizado esto con ambos disolventes, pueden mezclarse y, posteriormente disolver las sales para sintetizar el electrolito.

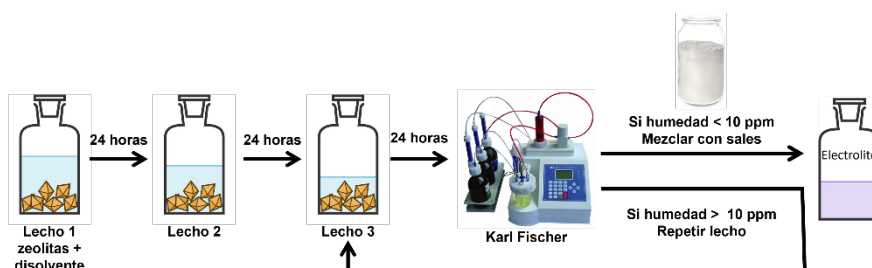


Figura 3.4.3 Esquema de síntesis del electrolito utilizado para el estudio de composites de carbón derivado de biomasa y azufre en baterías de litio azufre.

En el caso del composite de carbón derivado de biomasa y azufre con bajo contenido de azufre (ver [sección 4.4](#)) las sales utilizadas fueron triflato de litio, LiCF_3SO_3 y nitrato de litio, LiNO_3 , en proporción 1,0 M y 0,4 M, respectivamente. Por otro lado, para el composite de carbón derivado de biomasa y azufre con alto contenido de azufre (ver [sección 4.5](#)) las sales utilizadas fueron bis(trifluorometanosulfonil) imida de litio, LiTFSI , y nitrato de litio, LiNO_3 , ambas en proporción 1,0 m. En el apartado de resultados este electrolito se nombrará como: DOL/DME (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI , 1 mol kg^{-1} LiNO_3 .

Aunque la función del electrolito es la conducción de los iones entre los electrodos es necesario evitar el contacto directo entre ambos para que no se produzca un cortocircuito de la celda. Por ello el electrolito se incorpora en las celdas electroquímicas impregnado en una membrana separadora. En el caso de las baterías Li-ion esta membrana fue papel de fibra de vidrio Whatman troquelada en discos de 10, 13 o 18 mm de diámetro en función de si la celda utilizada era Swagelok de 3 electrodos, Swagelok de 2 electrodos o celdas botón, respectivamente. Las membranas se sumergen en el electrolito hasta absorber lo máximo posible antes de colocarse entre los electrodos.

En el caso de las baterías de litio-azufre la membrana separadora utilizada fue de polietileno (PE, Celgard) de 25 micras de espesor, con una porosidad del 39% y troqueladas en discos de 18 mm de diámetro. En estas celdas se debe controlar la cantidad de electrolito adicionada en función de la cantidad de azufre presente en el electrodo, por tanto, el separador se coloca en primer lugar encima de uno de los electrodos y, a continuación, se adiciona una cantidad controlada de electrolito. Para el estudio del carbón derivado de una estructura metal-orgánica de cromo se adicionaron 80 μL de catolito; mientras que para el estudio de los composites de azufre y carbón derivado de biomasa se adicionaron 50 μL de electrolito.

Tanto para las membranas de papel de fibra de vidrio como para las membranas de polietileno es necesario una etapa previa de secado a vacío a 80 °C durante 3 horas en la estufa de vidrio con bomba de vacío (Buchi).

3.5. Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas son el dispositivo utilizado para llevar a cabo las medidas electroquímicas: medidas potencioestáticas, galvanostáticas y de impedancia. En la presente Tesis, se han testeado tres tipos de celdas: Swagelok de dos electrodos, Swagelok de tres electrodos y celdas tipo botón.

Todas las celdas fueron ensambladas dentro de una caja de guantes MBraun 150 con atmósfera controlada de Argón y niveles de oxígeno y humedad inferiores a 10 ppm perteneciente al grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba. O bien, en una caja de guantes MBraun perteneciente al Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.

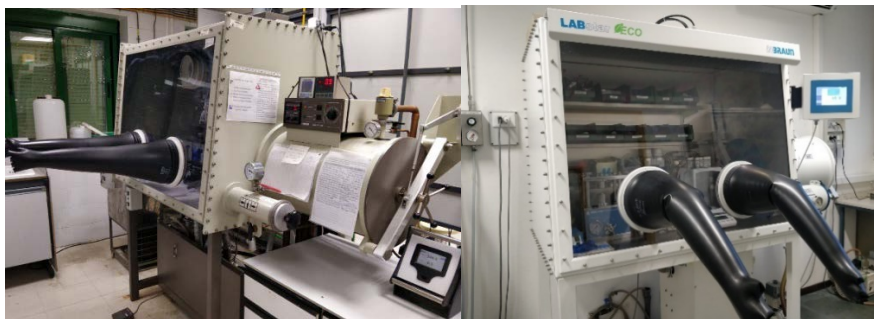


Figura 3.5.1 Cajas de guantes utilizadas para el ensamblaje de celdas electroquímicas.

3.5.1. Celdas Swagelok de dos electrodos

Este tipo de celdas han sido utilizadas para el estudio de grafenos tridimensionales en baterías Li-ion (ver [sección 4.1](#)). Su estructura consta de dos émbolos de acero situados a los extremos, que actúan como colectores de corriente y que están conectados al cableado de los equipos

de medida. En el émbolo negativo se coloca el electrodo de carbón, sobre soporte de cobre, que actuará como electrodo de trabajo y, en el émbolo positivo, un disco de litio metálico que hará las veces de contraelectrodo y electrodo de referencia. Ambos electrodos se separan por una triple capa de microfibra de vidrio (Whatman) impregnada con el electrolito LP30. La parte central de la celda, donde se producen las reacciones electroquímicas, se aísla del exterior mediante una serie de arandelas de teflón y roscas como se muestra en la Figura 3.5.2.

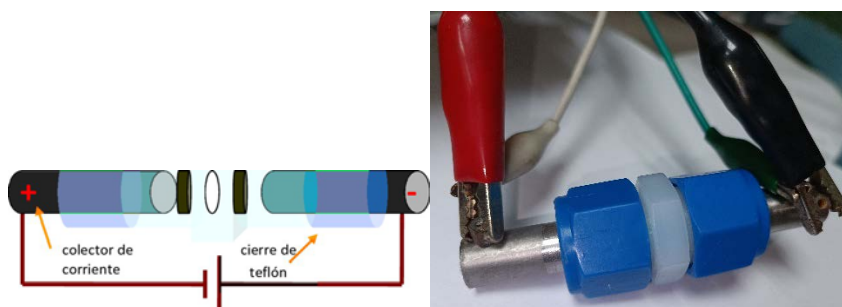


Figura 3.5.2 Esquema de la configuración una celda tipo Swagelok de dos electrodos (izquierda) [34] y vista frontal de una celda montada (derecha).

3.5.2. Celdas Swagelok de tres electrodos

Este tipo de celdas han sido utilizadas para las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de carbones derivados de biomasa para baterías de Li-ion (ver [sección 4.3](#)). La estructura de estas celdas es muy similar a las de dos electrodos, pero en este caso el contraelectrodo y el electrodo de referencia son diferentes. En los émbolos de la base se enfrentan el electrodo de trabajo, carbón derivado de biomasa soportado sobre cobre, y el contraelectrodo, un disco de litio metálico. Entre ambos electrodos se coloca una doble capa de fibra de vidrio (Whatman) con una lengüeta de litio metálico. Esta lengüeta se

Capítulo 3: Materiales y métodos

prolongará hasta el electrodo de referencia, un disco de litio metálico pegado al émbolo superior.

Esta configuración, esquematizada en la Figura 3.5.3, permite aislar la contribución del litio metálico a la resistencia que ejerce la celda al paso de corriente en las medidas de impedancia. Cabe destacar que el lito es el mayor responsable de la resistencia global de la celda en circuito abierto, dificultando el análisis del material de estudio si se emplea otra configuración.



Figura 3.5.3 Esquema de la configuración de una celda tipo Swagelok de tres electrodos (izquierda) [35] y vista frontal de una celda montada (derecha).

3.5.3. Celdas tipo botón

Estas celdas han sido las más ampliamente utilizadas ya que, al tener un cierre mediante prensa hidráulica la presión interior es más reproducible que en las celdas Swagelok cuyo cierre es manual. Sin embargo, la recuperación de un electrodo preciclado para la preparación de una celda completa es más difícil.

En todos los casos se ha utilizado el modelo CR2032 (MTI) con dimensiones estándares de 20 mm de diámetro y 3,2 mm de grosor. Este modelo consiste, como se esquematiza en la Figura 3.5.4, en dos carcasas

que actúan como colectores de corriente y están conectadas al cableado de los equipos de medida mediante un zócalo; dos discos de acero que actúan como colectores adicionales para mejorar la conducción, un muelle de acero para aumentar la presión e impedir que se muevan el resto de los componentes y un aro de teflón que aísla el interior y a una carcasa de la otra al cerrar la celda. Sobre el colector de corriente de la carcasa negativa se coloca el material catódico. A continuación, una membrana separadora, fibra de vidrio (Whatman) o polietileno (Celgard), impregnada con la disolución de electrolito y, por último, el material anódico.

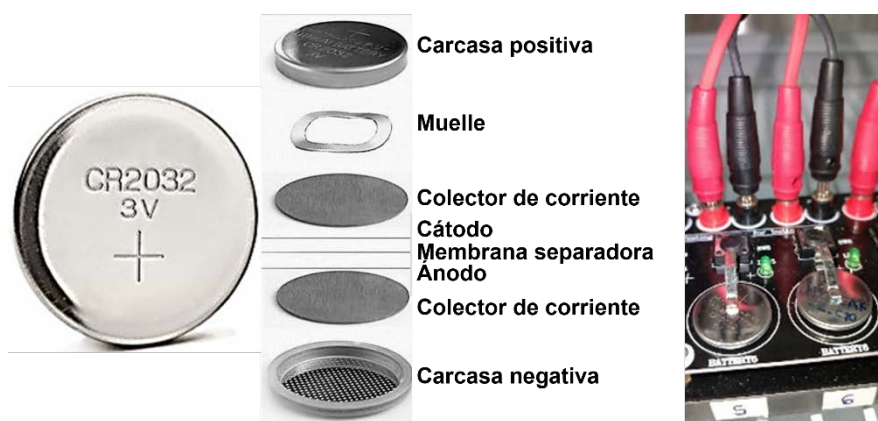


Figura 3.5.4 Vista frontal de una celda tipo botón (izquierda), esquema de sus componentes (centro) y celda ciclando en un zócalo (derecha).

Las celdas son nombradas en el apartado de resultados en función de los materiales que la componen de la siguiente forma: ánodo/electrolito/cátodo tomando la descarga como referencia. Cuando se trate de una semicelda el ánodo siempre será litio metálico. La nomenclatura: $Li/ EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF_6/carbón$ debe ser interpretada como una semicelda en la que el litio actúa como ánodo, se emplea el electrolito comercial LP30 y el carbón estudiado es el cátodo.

Capítulo 3: Materiales y métodos

Esa misma celda enfrentada al material catódico comercial LiFePO_4 se denominará: *Carbón/EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M $\text{LiPF}_6/\text{LiFePO}_4$.*

3.6. Caracterización electroquímica

La electroquímica es la rama de la Química que estudia la relación entre las reacciones químicas y la energía eléctrica, es decir, como el paso de una corriente eléctrica puede provocar una reacción y, viceversa.

Una celda electroquímica es un sistema con, al menos, dos electrodos separados por una fase electrolítica. Dentro de un electrodo la carga es transportada mediante el movimiento de los electrones, mientras que los electrolitos son el medio que permite el movimiento de los iones.

La energía potencial eléctrica, o simplemente potencial, es una característica de cada material y que, de manera absoluta, no puede medirse. Para conocer el valor absoluto es necesario referenciarlo a un electrodo de referencia, típicamente el electrodo normal de hidrógeno, de calomelanos o de Ag/AgCl. El potencial se mide en voltios (V), siendo un voltio la diferencia de potencial entre dos puntos, tal que, es necesario realizar un trabajo de un julio para trasladar una carga de un culombio de un punto al otro $1V = \frac{1J}{C} = \frac{1J}{A \cdot s}$. Lo importante en las reacciones electroquímicas es la diferencia de potencial entre ambos electrodos, ya que mide la energía disponible para impulsar una carga externamente entre ambos.

Cuando se lleva un electrodo hacia potenciales más positivos eleva la energía de los electrones. Si estos alcanzan un nivel suficientemente alto como para transferirse a estados electrónicos vacantes en especies en el electrolito se producirá un flujo de electrones del electrodo al electrolito, que provoca la oxidación de las especies del electrodo. Al imponer un potencial más negativo ocurre lo contrario [36].

Capítulo 3: Materiales y métodos

La cantidad de electrones generados, es decir, la carga que pasa por el circuito se mide en culombios (C) siendo $1C=6,24 \cdot 10^{18}$ electrones. Este número de electrones puede relacionarse con la cantidad de materia que ha entrado en reacción mediante la ley de Faraday, según la cual la generación de un mol de electrones equivale al paso de 96485 C. Esta ley también permite conocer el número de electrones puestos en juego en una reacción redox.

Derivado del concepto de culombio puede definirse el de amperio. Siendo un amperio la corriente que se genera al pasar una carga de un culombio durante un segundo $1A = \frac{1C}{s}$.

Las técnicas electroquímicas se basan en la modificación del potencial (V) o de la intensidad (A) y, el estudio de la respuesta del material dentro de una celda electroquímica. A continuación, se enumeran las técnicas empleadas en esta Tesis Doctoral, así como su fundamento.

3.6.1. Técnicas Potenciostáticas

Las técnicas potenciostáticas son aquellas en las que se programa el potencial que se aplica al electrodo de trabajo y se monitorea la corriente que resulta de los procesos faradaicos, es decir, de aquellos que suponen una transferencia de electrones debido a una oxidación o una reducción. Al aplicarse un potencial (V) y medirse la intensidad de corriente (A) en función del tiempo es por lo que a estas técnicas también se las denomina cronoamperometrías.

Dentro de las técnicas potenciostáticas, en esta Tesis Doctoral, se ha empleado la voltametría cíclica para determinar entre qué potenciales se producen las reacciones redox de los sistemas electroquímicos estudiados.

3.6.1.1. Voltametría cíclica (VC)

Esta técnica potencioestática se caracteriza por aplicar una variación de potencial en forma triangular como se observa en la Figura 3.6.2. Cuando se ensambla una celda electroquímica, esta tendrá una energía potencial inicial E_i , que será modificada linealmente hasta E_f . A continuación, se realizará un barrido hasta E_o y se invertirá hasta alcanzar de nuevo E_f para completar el ciclo. La representación del potencial frente al tiempo será una gráfica triangular, mientras que la representación de la intensidad de corriente frente al tiempo o frente al potencial, lo que se denomina voltagrama, será una línea paralela al eje X siempre que no se produzca reacción redox. En caso de existir transferencia de electrones, la gráfica tomará forma curva. Si la señal tiene lugar mientras el potencial toma valores más positivos se tratará de una oxidación y la intensidad de corriente será positiva. Por el contrario, las reacciones de reducción se producen cuando el potencial se está modificando hacia valores más negativos y la señal aparece en la zona de intensidad de corriente negativa. El intervalo de potencial que abarque todas las señales redox será el intervalo de trabajo del sistema electroquímico de estudio.

Además, la velocidad con la que se varía el potencial permite conocer la reversibilidad del sistema, así como estudiar los coeficientes de difusión de los iones de litio en la interfase electrodo-electrolito mediante la ecuación de Randles-Sevcik.

Ecuación 3.6.1 Ecuación de Randles-Sevcik para el cálculo de coeficientes de difusión de iones litio en la interfase electrodo-electrolito

$$i_p = 0.4463 nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2}$$

Capítulo 3: Materiales y métodos

donde i_p es la corriente de pico expresada en amperios, n es el número de electrones intercambiados en la reacción redox, F es la constante de Faraday en $C \cdot mol^{-1}$, A el área del electrodo en cm^{-2} , C la concentración en $mol \cdot cm^{-3}$, v la velocidad de barrido en $V \cdot s^{-1}$, D el coeficiente de difusión en $cm^2 \cdot s^{-1}$, R la constante de Boltzmann en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y T la temperatura en K.

La técnica de voltametría cíclica ha sido empleada en el estudio de materiales derivados de MOF y de biomasa, utilizando los siguientes equipos:

- Analizador VersaSTAT MC Princeton Applied Research (PAR), perteneciente al Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.
- Analizador multicanal Solartron 1286, perteneciente al grupo FQM-175 del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.

Los voltagramas se registraron entre 0,01 y 2,8 V en celdas Swagelok de 3 electrodos para los carbones derivados de biomasa en baterías Li-ion; y entre 1 y 2,8 V o entre 1,8 y 2,8 V para los materiales empleados en celdas botón para baterías Li-S. Las velocidades de escaneo estuvieron comprendidas entre 0,05 y 0,25 $mV s^{-1}$.

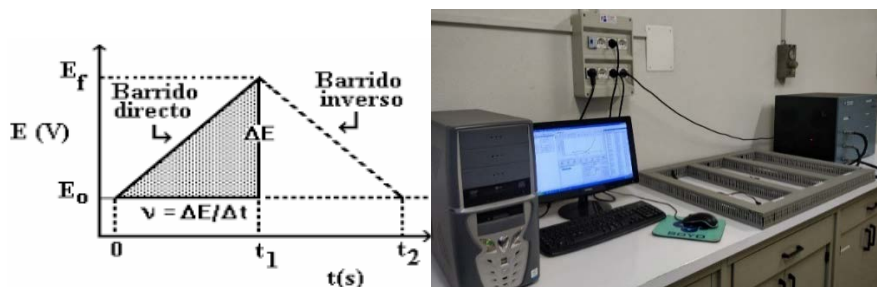


Figura 3.6.1 Perfil de la variación del potencial con el tiempo para la VC [37] (izquierda) y equipo para VC/EIS utilizado (derecha).

3.6.2. Técnicas Galvanostáticas

Las técnicas galvanostáticas son aquellas en las que se programa la intensidad de corriente que se aplica al electrodo de trabajo y se monitorea la variación de potencial que experimenta la celda. Al aplicarse una intensidad de corriente (A) y medirse un potencial (V) en función del tiempo es por lo que a estas técnicas también se las denomina cronopotenciometrías.

Pueden distinguirse cuatro tipos de técnicas galvanostáticas en función de la corriente aplicada: (i) cronopotenciometría a corriente constante, donde se aplica una intensidad de corriente constante y se registran los potenciales durante el proceso de oxidación o reducción; (ii) cronopotenciometría con corriente linealmente creciente, igual que el caso anterior pero sin mantener constante la corriente aplicada; (iii) cronopotenciometría con corriente alterna, donde en primer lugar se aplica una intensidad de corriente negativa para registrar la reducción del material electródico y, posteriormente, se aplica una corriente positiva para registrar la oxidación; y (iv) cronopotenciometría cíclica que consiste en repetir los pulsos de corrientes durante un número determinado de

Capítulo 3: Materiales y métodos

ciclos. Cuando en la gráfica potencial frente a tiempo, o potencial frente a capacidad, se observa una meseta es indicativo de que a ese potencial se está produciendo la reacción redox.

En esta Tesis Doctoral se ha empleado la cronopotenciometría cíclica para el estudio de (i) la estabilidad de las celdas electroquímicas a lo largo del ciclado; (ii) el cálculo de la capacidad liberada por la batería en términos de capacidad gravimétrica, así como para la determinación de (iii) la capacidad de recuperación de una celda tras ser sometida a velocidades crecientes de ciclado.

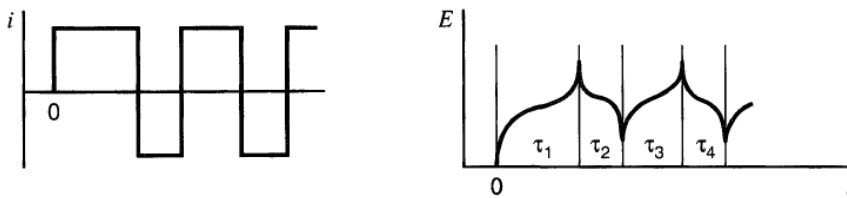


Figura 3.6.2 Perfiles de variación de la intensidad y el potencial frente al tiempo en la técnica de cronopotenciometría cíclica [36].

El voltaje real de una celda electroquímica decrece conforme avanza el ciclado debido a la resistencia que existe a la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, a la caída óhmica en la disolución del electrolito y a la reducción de reactivos disponibles. Cuanto más reversible sea la reacción y, menores sean las resistencias internas, menor será la caída de potencial. El término tiempo de vida de una batería se relaciona con el número de ciclos de carga y descarga que puede realizar la celda antes de perder sus prestaciones. Para evaluar la estabilidad de las celdas se realizan medidas galvanostáticas en ciclajes prolongados.

La velocidad de ciclado de una batería se calcula a partir de la capacidad nominal de los materiales electroactivos que la componen. La capacidad nominal o capacidad teórica es la cantidad de corriente que un material puede generar/aceptar en una hora, en el caso del azufre $1C = 1675 \text{ mA g}^{-1}$ y, en el caso del grafito $1C = 372 \text{ mA g}^{-1}$. Ciclar a una velocidad de $C/5$ un composite de azufre significaría que se va a pasar una corriente de 1675 mA g_5^{-1} en un periodo de 5 horas, lo que equivale a 335 mA g_5^{-1} cada hora. La capacidad suministrada por una celda se indica en las unidades mAh g^{-1} .

Cuanto mayor sea la velocidad de ciclado mayor será la polarización de la celda, pudiendo darse la situación en la que varias reacciones ocurran simultáneamente, provocando una disminución de la capacidad que suministra la celda. Las medidas galvanostáticas denominadas comúnmente como *rate capability* consisten en aumentar progresivamente la velocidad de ciclado cada varios ciclos y, finalizar ciclando nuevamente a la velocidad inicial. Esto permite conocer las velocidades a las que el material electroactivo es capaz de ciclar, así como su idoneidad para recuperar la capacidad inicial.

Las técnicas galvanostáticas han sido empleadas en todos los materiales estudiados mediante los siguientes equipos:

- MACCOR series 4000, perteneciente al Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Ferrara, Italia.
- Arbin BT2143, perteneciente al grupo FQM-175 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba.



Figura 3.6.3 Equipos utilizados para medidas galvanostáticas.

3.6.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La impedancia es la relación que existe entre la señal de potencial aplicada y la intensidad de corriente de respuesta del sistema electroquímico. Es una técnica empleada para el estudio de interfaces. Se aplica un voltaje armónico de pequeña amplitud y se varía la frecuencia en un amplio rango detectando la corriente generada, es decir, mide la resistencia que opone un sistema al paso de corriente cuando se le aplica una tensión.

Generalmente se estudian dos diagramas, el de *Nyquist*, en el que se representa la parte real Z' en el eje X frente a la parte imaginaria Z'' en el eje Y; y el diagrama de *Bode* que representa el módulo de la impedancia Z frente a la diferencia de fase ϕ en función del logaritmo de la frecuencia [38]. Sin embargo, en esta Tesis Doctoral solo se ha empleado el diagrama de Nyquist.

El estudio cuantitativo se realiza mediante la creación de un circuito equivalente que contenga resistencias, R , capacitancias, C , inductancias, L , elementos de fase constante, Q , y/o elementos Warburg, W . Por otro lado, el estudio cualitativo se realiza analizando las gráficas obtenidas antes y después de ciclar la celda. Como se indica en la Figura 3.6.5, previo al ciclado, las gráficas típicamente tienen tres partes: (i) la zona de altas frecuencias con forma de bucle semicircular que se debe a la SEI inicial que se forma al entrar en contacto el carbón del electrodo con el electrolito, (ii) la zona media donde se observa un tramo con una inclinación cercana a 45° correspondiente a la difusión Warburg y, por último, (iii) la zona de bajas frecuencias donde la gráfica puede llegar a ponerse paralela al eje Y , lo que indica que se ha detenido la transferencia de carga. Si la resistencia de la celda electroquímica es muy pequeña puede llegar a observarse un bucle entre la primera y segunda parte debida a la inductividad, aunque se intenta evitar con un recubrimiento especial del cableado del equipo.

Tras el ciclado, la gráfica puede dividirse en dos regiones, la primera con forma de semicírculo correspondiente a la formación de la SEI y la transferencia de carga y, una segunda parte lineal que se correspondería con la difusión Warburg.

Señalar que, mientras en celdas Li-ion se parte de un material muy conductor y se forma una SEI menos conductora por lo que la impedancia en circuito abierto es más pequeña, en celdas Li-S se parte de un material aislante y se forma Li_2S_8 que es más conductor, por lo que la impedancia disminuye tras el ciclado.

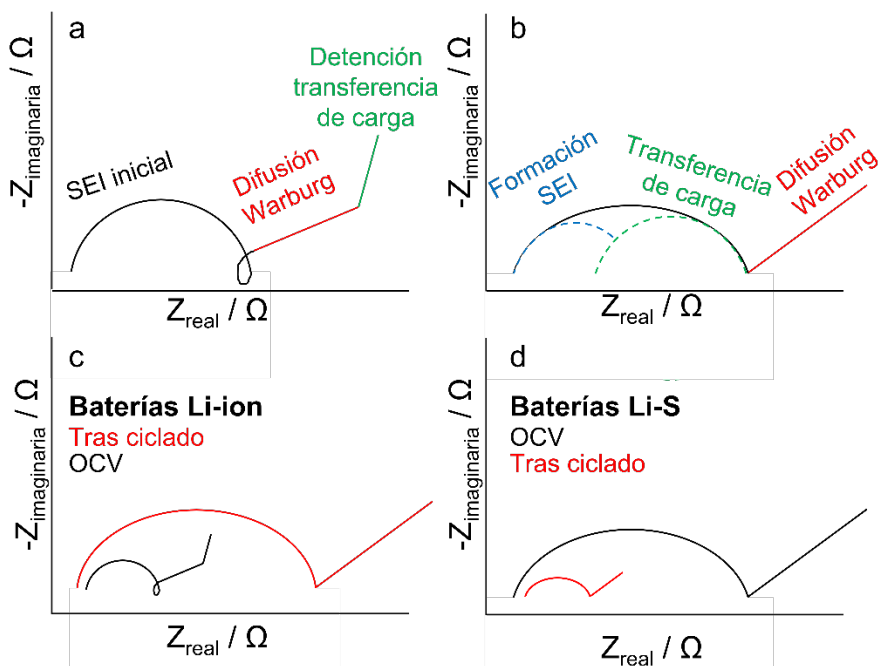


Figura 3.6.4 Representación esquemática de una gráfica típica de impedancia en circuito abierto (a) y tras el ciclado (b). Comparativa esquemática de las gráficas de impedancia en OCV y tras el ciclado en baterías Li-ion (c) y en Li-S (d).

Las medidas de impedancia se emplearon en el estudio de los materiales derivados de MOF y de biomasa. En todos los casos se utilizó un analizador VersaSTAT MC Princeton Applied Research (PAR, AMETEK) perteneciente al Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Ferrara, Italia. Se estudió el rango de frecuencias entre 500 kHz y 100 mHz, aplicando una corriente alterna de 10 mV y midiendo en circuito abierto y tras el primer, quinto y décimo ciclo de voltametría cíclica. Los diagramas de Nyquist fueron analizados mediante un ajuste no lineal por mínimos cuadrados mediante el programa Boukamp [39]. En el estudio de carbones derivados de biomasa en baterías Li-ion se emplearon celdas Swagelok de tres electrodos para eliminar la contribución del litio y estudiar exclusivamente la resistencia que presentaban los carbones. En los estudios en Li-S se emplearon celdas tipo botón.

3.7. Referencias

- [1] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339.
- [2] O.A. Vargas C., Á. Caballero, J. Morales, Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted?, *Nanoscale*, **2012**, *4*, 2083–2092. <https://doi.org/10.1039/c2nr11936f>.
- [3] X. Xia, Q. Ma, S. Yi, H. Chen, H. Liu, Y. Chen, L. Yang, A facile one-pot fabrication of flowerlike graphene-based particles for electric double-layer capacitors, *Mater. Chem. Phys.*, **2014**, *148*, 631–638. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.028>.
- [4] Z. Peng, W. Fang, H. Zhao, J. Fang, H. Cheng, T.N.L. Doan, J. Xu, P. Chen, Graphene-based ultrathin microporous carbon with smaller sulfur molecules for excellent rate performance of lithium-sulfur cathode, *J. Power Sources*, **2015**, *282*, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.180>.
- [5] M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid, *Energy and Fuels*, **2007**, *21*, 2942–2949. <https://doi.org/10.1021/ef060652u>.
- [6] M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*, 5980–5983. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.018>.
- [7] J. Gu, X. Yin, X. Bo, L. Guo, High Performance Electrocatalyst Based on MIL-101(Cr)/Reduced Graphene Oxide Composite: Facile Synthesis and Electrochemical Detections, *ChemElectroChem.*, **2018**, *5*, 2893–2901. <https://doi.org/10.1002/celc.201800588>.
- [8] G. Antonio, J. Hassoun, A SiO_x-Based Anode in a High-Voltage Lithium-Ion Battery, *ChemElectroChem.*, **2017**, *4*, 2164–2168. <https://doi.org/10.1002/celc.201700316>.
- [9] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, Lithium–sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones, *Carbon N. Y.*, **2014**, *70*, 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.002>.
- [10] A. Tutton, W.H. Bragg, W.L. Bragg., X-Rays and Crystal Structure, *Nature*, **1915**, *95*, 198–199.

Capítulo 3: Materiales y métodos

- [11] P. Universidad Católica de Chile, Difracción de Bragg, (n.d.). <http://servicios.fis.puc.cl/rayosx/teoria.html>.
- [12] C. V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature*, **1928**, *121*, 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [13] R. Pérez-Pueyo, Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos, **2005**.
- [14] G. Peris, El caso Pollock-Matter y el azul del mar, *Next Door Publ.* **2016**.
- [15] K. Chen, H. Zhang, U.K. Ibrahim, W.Y. Xue, H. Liu, A. Guo, The quantitative assessment of coke morphology based on the Raman spectroscopic characterization of serial petroleum cokes, *Fuel*, **2019**, *246*, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.096>.
- [16] M.M. Dubinin, Physical adsorption of gases and vapors in micropores, in: D.A. Cadenhead, J.F. Danielli, M.D. Rosenberg (Eds.), *Prog. Surf. Membr. Sci., Academic Press: New York, New York*, **1975**, pp. 1–70, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-571809-7.50006-1>.
- [17] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of Surface Area and Porosity, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [18] Washburn W, Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, *Proceeding Natl. Acad. United States Am.*, **1921**, *7*, 115–116.
- [19] M. Olivares-Marín, Preparación y caracterización de carbones activados a partir de un residuo agroindustrial. Aplicaciones en el tratamiento de aguas, la industria enológica y el almacenamiento de energía, **2007**.
- [20] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, **2013**.
- [21] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [22] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, **1982**.
- [23] F. Paraguay-Delgado, Electron microscopy techniques used in the study of nanoparticles, *Mundo Nano.*, **2020**, *13*, 101–131. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69626>.

- [24] I. Madinabeitia-Terrones, Desarrollo de composites de base de nanopartículas de FeNi obtenidas por el método de explosión eléctrica de hilo para aplicaciones de alta frecuencia, Universidad del País Vasco, **2014**.
- [25] A. Martínez-Orellana, Microanálisis Por Dispersión De Energías De Rayos-X (XEDS), Serv. Microsc. Electrónica. SCAI. Univ. Málaga, **2010**, 1–11.
- [26] J.O. Hill, For Better Thermal Analysis and Calorimetry, 3rd Ed., Int. Confed. Therm. Anal. Calorim. (ICTAC), London, UK, **1991**.
- [27] J.E. White, W.J. Catalo, B.L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **2011**, 91, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>.
- [28] V.P. Fadeeva, V.D. Tikhova, O.N. Nikulicheva, Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers, *J. Anal. Chem.*, **2008**, 63, 1094–1106. <https://doi.org/10.1134/S1061934808110142>.
- [29] Guido Giazzi, Characterization of Polymers and Plastics Using an Elemental Analyzer, *ThermoFisherScientific.*, **2016**.
- [30] K. Rubinson, J. Rubinson, Análisis Instrumental, Prentice Hall, Pearson Educación, **2000**.
- [31] P. Rodríguez, F. Imbert, Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) - Un fundamento, Editorial Académica Española, **2017**.
- [32] M. Linford, Introduction to Surface and Material Analysis and to Various Analytical Techniques, *Vacuum Technol. Coat.*, **2014**, 27–33. <https://doi.org/10.2320/jinstmet.JB201403>.
- [33] D. Di Lecce, V. Marangon, A. Benítez, Á. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, J. Hassoun, High capacity semi-liquid lithium sulfur cells with enhanced reversibility for application in new-generation energy storage systems, *J. Power Sources*, **2019**, 412, 575–585. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.068>.
- [34] P. Díaz-Baizán, Materiales de carbono para desalinización de aguas mediante desionización capacitiva, **2012**.
- [35] X. Liu, G.A. Elia, S. Passerini, Evaluation of counter and reference electrodes for the investigation of Ca battery materials, *J. Power Sources Adv.*, **2020**, 2, 100008. <https://doi.org/10.1016/j.powera.2020.100008>.
- [36] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications., 2nd ed., Wiley, **2000**.
- [37] R. Galindo, Determinación en los niveles HOMO-LUMO mediante voltamperometría cíclica, (n.d.).

Capítulo 3: Materiales y métodos

https://www.cio.mx/invest_13/gpom/archivos/Taller_CaracterizacionEQ_sesion2.pdf.

- [38] U. Piratoba, Á. Mariño, J. Olaya, Impedancia electroquímica-interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes, *DYNA.*, **2010**, *77*, 69–75.
- [39] B.A. Boukamp, A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics*, **1986**, *20*, 31–44. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90031-7).

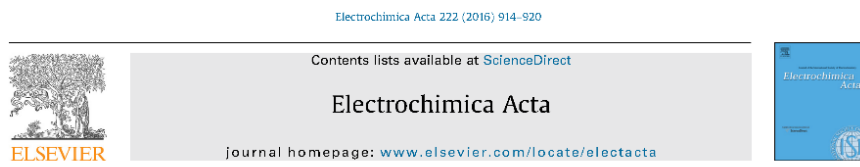
Capítulo 4

Resultados y discusión

De acuerdo con el artículo 53 del Reglamento 57/2020 de los Estudios de Doctorado de la Universidad de Córdoba (BOUCO 2021/01186) sobre “*Tesis como compendio de publicaciones*”, esta tesis doctoral se constituye como un conjunto de trabajos publicados por la doctoranda sobre el plan de investigación de la Tesis.

El capítulo 4, dedicado a la exposición y discusión de los resultados se divide en cinco secciones, siguiendo la descripción previa señalada en el resumen global y en el [capítulo 2](#) de la memoria. Cada sección corresponde a uno de los artículos científicos derivados del trabajo de investigación de la presente tesis doctoral, indicados a continuación:

- **Sección 4.1:** Solvothermal-induced 3D graphene networks: Role played by the structural and textural properties on lithium storage. *Electrochimica Acta*, 2022 (2016) 914-920. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.057.



Solvothermal-induced 3D graphene networks: Role played by the structural and textural properties on lithium storage



C. Hernández-Rentero^a, O. Vargas^{a,c}, A. Caballero^a, J. Morales^{a,*}, F. Martín^b

^a Dpto. Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain

^b Dpto. de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Campus de Teatmos, Universidad de Málaga, Málaga, Spain

^c Facultad de Ingeniería, Universidad del Atlántico, Km 7 vía Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia

- **Sección 4.2:** Porous Cr₂O₃@C composite derived from metal organic framework in efficient semi-liquid lithium-sulfur battery. *Materials Chemistry and Physics*, 255 (2020) 123484. DOI:

10.1016/j.matchemphys.2020.123484.



Porous Cr₂O₃@C composite derived from metal organic framework in efficient semi-liquid lithium-sulfur battery

Almudena Benítez^a, Vittorio Marangon^b, Celia Hernández-Rentero^a, Álvaro Caballero^a, Julián Morales^{a,*}, Josef Hassoun^{b,*}

^a Depto. Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, 14071, Córdoba, Spain
^b Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Ferrara, Via Foscolo di Mortara 17, Ferrara, 44121, Italy

- **Sección 4.3:** Alternative lithium-ion battery using biomass-derived carbons as environmentally sustainable anode. *Journal of Colloid and Interface Science*, 573 (2020) 396-408. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.03.092.



Alternative lithium-ion battery using biomass-derived carbons as environmentally sustainable anode

Celia Hernández-Rentero^a, Vittorio Marangon^b, Mara Olivares-Marín^c, Vicente Gómez-Serrano^d, Álvaro Caballero^a, Julián Morales^{a,*}, Josef Hassoun^{b,e,*}

^a Department of Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, University of Córdoba, 14071 Córdoba, Spain

^b Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Ferrara, Via Foscolo di Mortara 17, Ferrara 44121, Italy

^c Department of Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales, University of Extremadura, Centro Universitario de Mérida, 06800 Mérida, Spain

^d Department of Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, University of Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

^e National Interuniversity Consortium of Materials Science and Technology (INSTM), University of Ferrara Research Unit, University of Ferrara, Via Foscolo di Mortara, 17, 44121, Ferrara, Italy

- **Sección 4.4:** Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high-performance carbon with dual porosity derived from cherry pits. *Nano Research*, 11 (2018) 89-100. DOI: 10.1007/s12274-017-1608-1.

Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high-performance carbon with dual porosity derived from cherry pits

Celia Hernández-Rentero¹, Rafael Córdoba¹, Noelia Moreno¹, Alvaro Caballero¹, Julian Morales¹ (✉), Mara Olivares-Marín², and Vicente Gómez-Serrano²

¹ Dpto. Química Inorgánica e Ingeniería Química, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain

² Dpto. Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

- **Sección 4.5:** A Stable High-Capacity Lithium-Ion Battery Using a Biomass-Derived Sulfur-Carbon Cathode and Lithiated Silicon Anode. *ChemSusChem*, 14 (2021) 3333-3343. DOI: doi.org/10.1002/cssc.202101069.

ChemSusChem
Chemistry–Sustainability–Energy–Materials

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing

Check for updates

ChemSusChem | Full Papers | doi.org/10.1002/cssc.202101069

A Stable High-Capacity Lithium-Ion Battery Using a Biomass-Derived Sulfur-Carbon Cathode and Lithiated Silicon Anode

Vittorio Marangon^{*,[a]} Celia Hernández-Rentero^{*,[b]} Mara Olivares-Marín,^[c] Vicente Gómez-Serrano,^[d] Álvaro Caballero,^[b] Julián Morales,^{*,[b]} and Jusef Hassoun^{*,[a, e, f]}

Chapter 4 Results **and discussion**

4.1. Solvothermal-induced 3D graphene networks: Role played by the structural and textural properties on lithium storage

4.1.1. Abstract

Three dimensional graphenes (3DG) have been studied with the aim of examining their properties in lithium batteries. They were prepared through a hydrothermal exfoliation of graphitic oxide (GO), combined with a chemical reducing agent and a surfactant for controlling the restacking of the graphene sheets and the self-assembling sheets. The changes in the synthesis conditions led to variations in the structural, morphological, textural and oxygen-based functional groups, as revealed by the XRD-RS, SEM, N₂ adsorption and XPS data, respectively. As electrodes for Li-ion batteries, they varied in their behavior, but had a common feature: high irreversible capacity values and strong polarization between the discharge and charge curve, typical of disordered carbons. The 3DG synthesized by simple hydrothermal treatment of GO and the GO itself delivered high discharge capacity values (higher than the graphite's, 370 mAh g⁻¹), but the capacity retention along cycling was poor. 3DG is obtained with a mixed synthesis (hydrothermal treatment, sucrose as chemical reducing agent and sodium dodecyl sulfate as surfactant), which provided lower capacities, though the capacity retention on cycling was better. Among the different properties measured, only the oxygen-based functional groups showed a direct relationship with the electrochemical response observed. The bigger the oxygen content, the higher was the delivered discharge capacity, with a disappointing capacity retention on cycling as detrimental effect.

4.1.2. Introduction

Graphene is a 2D hexagonal network of C atoms with outstanding electronic, surface and mechanical properties [1]. Based on these properties, graphene has been applied to several fields, as different energy storage devices [2–4]. Some drawbacks of the 2D layers such as a weak light absorption, low capacitance and intrinsic problems in the layer packing and agglomeration can be palliated by the surface modification of graphene layers and by modifying its dimensional structure like graphene quantum dots (0D), grapheme fibers (1D) and graphene gels (3D). Moreover, if we compare these 3D graphenes with nanotubes they offer some advantages with respect to preparation, efficiency and economic cost [5]. Graphitic oxide (GO) is the common source for the synthesis of 3D graphenes. GO can form an aerogel with a porous 3D structure that in the presence of a reducing agent can be transformed in situ in 3D graphene. Among the proposed applications for 3D graphenes as storage energy systems, Li-ion batteries (LIB) and supercapacitors [6, 7] should be highlighted.

Graphene as electrode for Li batteries has been widely studied. Its electrochemical behaviour is rather disparate [8] and among other factors it strongly depends on the synthesis method. Values for the specific capacity ranging from 1200 to 250 mAh g⁻¹, cycled at 100 mA g⁻¹ have been described [9, 10]. On the other hand, the electrochemical studies of 3D graphenes in Li cells are scarce and their use for this application has been as substrates for other active materials such as metallic oxides [7]. With regards to our research, few articles describe the performance of 3D graphenes as electrodes for LIB, with rather contradictory results. Thus, specific capacity values as high as 570 mAh g⁻¹ obtained at a current of 100

mA g⁻¹ have been reported by Chen et al. [11] for a 3D graphene obtained from a graphene aerogel through a water crystallization route. No description of the experimental conditions used for these measurements was included. This behavior contrasts with that reported by different groups [12–14] for 3D graphene-based networks. In these reports, the specific capacity values delivered upon extended cycling were in between 200–300 mAh g⁻¹ and at low current density (50–70 mAh g⁻¹). Aspects such as the synthesis method, differences in the functional group content and in the textural properties of 3D graphenes, among other characteristics, can affect their electrochemical response and thus require investigation. To shed additional light on the disagreements above, here we outline a systematic and comparative study on the electrochemical properties of various 3D graphenes in a lithium cell. All of them were prepared from GO, although differences were introduced in the synthesis method. They were characterized by different techniques, XR diffraction, SEM, Raman spectroscopy, XPS, N₂ adsorption/desorption isotherms, and the electrochemical properties compared with the pristine GO.

4.1.3. Experimental

4.1.3.1. Preparation of 3D graphenes

GO was obtained by a modified Hummers method described elsewhere [15] and was subjected to different treatments for its conversion to 3D graphenes. In total, three procedures were used for the gel formation and GO reduction. The first method was a simple hydrothermal treatment carried out in two steps (sample named 3DG-HT). GO was suspended in deionized water (86 ml, concentration of GO 2

Chapter 4: Results and discussion

mg/ml) and thoroughly dispersed using ultrasonication for 1 h. The solution was then transferred to a 140 ml Teflon-lined stainless steel autoclave and maintained at 190 °C for 15 h. After that, the suspension was filtered, washed and dried at 50 °C for 12 h. The solid was heated at 800 °C (heating rate 5 °C/min) for 2 h in a tubular furnace under dynamic N₂ conditions (50 ml/min). A similar procedure was used for the second 3D graphene named 3DG-HT_s, the difference being the use of sucrose to strengthen the environment reducing properties. In this case we used a suspension of 112 ml with the same GO concentration and 1.12 g of sucrose. The autoclave was heated at 180 °C for 24 h and the calcining temperature was of 900 °C for 2 h. The use of surfactants has been recommended in the synthesis of 3D graphene as they enhance the three dimensional assembly of graphene layers [16]. In this case we started from a mixture of a GO emulsion (98 ml, 1 mg/ml), glucose (4.2 g) and sodium dodecyl sulfate (0.0112 g) vigorously stirred for 30 mins. The autoclave was heated at 190 °C for 15 h and after centrifugation; the solid was thoroughly washed with water and ethanol. After dried, it was heated at 800 °C for 8 h under N₂. Hereafter this sample is named 3DG-HT_{G-SDS}.

4.1.3.2. Graphene characterization

XRD patterns were recorded on a Siemens D5000 X-ray diffractometer using non-monochromated Cu K α radiation and a graphite monochromator for the diffracted beam. The scanning conditions for structural analysis were 5–55° (2 θ), a 0.03° step size and 12 s per step. Thermogravimetric measurements were made using a Mettler Toledo equipment at a heating rate of 5 °C min⁻¹. SEM images were obtained with a Helios Nanolab 650 electron microscope. Raman measurements were

carried out with a Renishaw inVida Microscope equipped with a detector Renishaw CCD Camera (578 x 400) and a laser of 532 nm edge in line focus mode. XPS recordings were obtained on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer, using monochromatic Mg K α radiation and a multichannel detector. All spectra were fitted to Gauss–Lorentz curves in order to better identify the different functional group in each material. Specific surface areas were determined with a Micromeritics ASAP 2020, using N₂ gas as adsorbate. Pore size distribution was calculated by the density functional theory (DFT) method applied to the adsorption branch of the isotherms.

4.1.3.3. Electrochemical measurements

The electrodes were prepared by mixing the active material with PVDF (Fluka) and carbon super P (Timcal) in a weight proportion of 80:15:5, and adding 1-methyl-2-pyrrolidinone (Sigma-Aldrich) to obtain a slurry for coating the electrode material on a Cu foil, using the “doctor-blade” technique. The coated electrodes were pressed at 1.5 ton cm⁻². Galvanostatic measurements were performed in two electrodes Swagelock-type cells with Li foil as counter and reference electrode assembled in a MBraun glove box. The electrolyte was 1 M LiPF₆ dissolved in a 1:1 (w/w) mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethylcarbonate (DMC). Cycling tests were performed on an Arbin BT2143 potentiostat–galvanostat system within the potential window 0.01–3.0 V.

4.1.4. Results and discussion

4.1.4.1. Structural and textural properties

The structural properties of the resulting graphenes were measured through XRD and Raman spectroscopy. Fig. 4.1.1a shows the XRD patterns for pristine graphite, GO and GNS, which exhibit the characteristic peak for these materials. The absence of the graphite peak for GO is consistent with its complete oxidation and the presence of a peak at ca. 11° (2θ) with the GO formation. After the different treatments of GO, this peak moved to $2\theta \sim 26^\circ$, which corresponds to the (002) diffraction peak of graphene. These treatments eliminate part of its functional groups resulting in a drastic decrease in the interlayer spacing. Moreover, after exfoliation, the sheets become thinner and wrinkled and the disorder increases; hence the decrease in the peak intensity and its pronounced broadening (compared with the graphite reflection, which is not shown). The (002) interlayer spacing of the three graphenes shown in Table 4.1.1 ranged from 0.343 to 0.362 nm and is consistent with most of the reported values [17, 18]. The 3DG-HT sample has an interlayer spacing somewhat higher than that of the 3DG-HTS and 3DG-HTG-SDS samples.

Table 4.1.1 Interlayer spacing, I_D/I_G and C/O ratios of GO and its graphene byproducts.

Sample	$d_{002}^{(a)}$ (nm)	I_D/I_G (RS)	C/O (XPS)
GO	-	0.84	1.68
3DG-HT	0.362	0.91	19.16
3DG-HT _S	0.337	0.97	52.74
3DG-HT _{G-SDS}	0.343	1.04	36.59

^aGraphite: 0.336.

The Raman spectra of unreduced GO and graphenes can be seen in Fig. 4.1.1b. Similar to the unreduced GO, the graphenes have the two most intense Raman features around 1346 cm^{-1} (D band), caused by the disordered structure of graphene and 1594 cm^{-1} (G band), which arises from the stretching of the C–C bonds. The intensity ratio between D and G bands (I_D/I_G) has been also calculated since this ratio is related with the graphitic degree of the carbon materials. In comparison with that of the unreduced GO, the I_D/I_G of graphenes increased, indicating that GO derived graphenes possess a more defective structure and lower graphitized degree than the unreduced GO [19]. This could be attributed to the highly porous and disordered structure caused by the chemical activation, which is consistent with XRD results.

The total amount of functional groups was determined by recording the TG curve under dynamic inert atmosphere (N_2 flow 100 mL/min). As an example, Fig. 4.1.1c shows the curve for the 3DGHT hydrogel. The weight loss, assigned to the removal of functional groups (mainly hydroxyl and carboxyl groups), was of around a 25%, and it takes place in a wide temperature (between $300\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$).

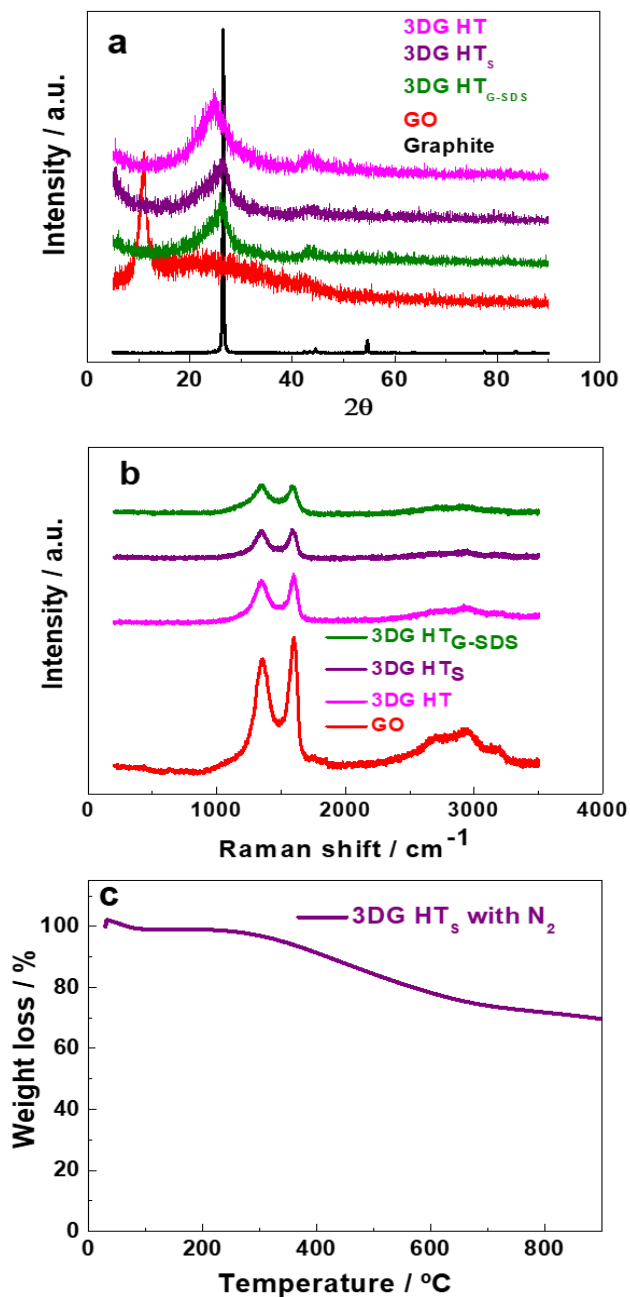


Figure 4.1.1 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra for GO and 3GD samples. (c) TG curve of 3DG-HT sample under N₂.

The 3D morphology and microstructure of graphenes were confirmed by SEM images. As expected, pristine GO particles (Fig. 4.1.2a) showed a flake-like morphology with a smooth surface and variable thickness and size due to its layer structure. It can be seen that after hydrothermal treatment, the morphology is quite uniform at a large scale. A closer observation reveals that the graphene byproducts exhibit a three-dimensional network of randomly oriented, wrinkled sheets, structure due to the exfoliation and assembly processes undergone by the GO flakes during the hydrogel formation. The corrugated sheets with smaller size were obtained by the simple hydrothermal treatment (sample 3DG-HT) (Fig. 4.1.2b). As it can be observed from the figure insert, the sheet assembly originates a well-defined interconnected pore system. The additives seem to play opposed roles. The addition of a reducing system like sucrose enhances the sheet growth (sample 3DG-HT_s, Fig. 4.1.2c). On the other hand, the surfactant additive hinders this growth, and the morphology and pore system of sample 3DG-HT_{G-SDS} are in between the other two graphenes (Fig. 4.1.2d). As shown below, the textural properties obtained from adsorption/desorption nitrogen measurements are consistent with these observations.

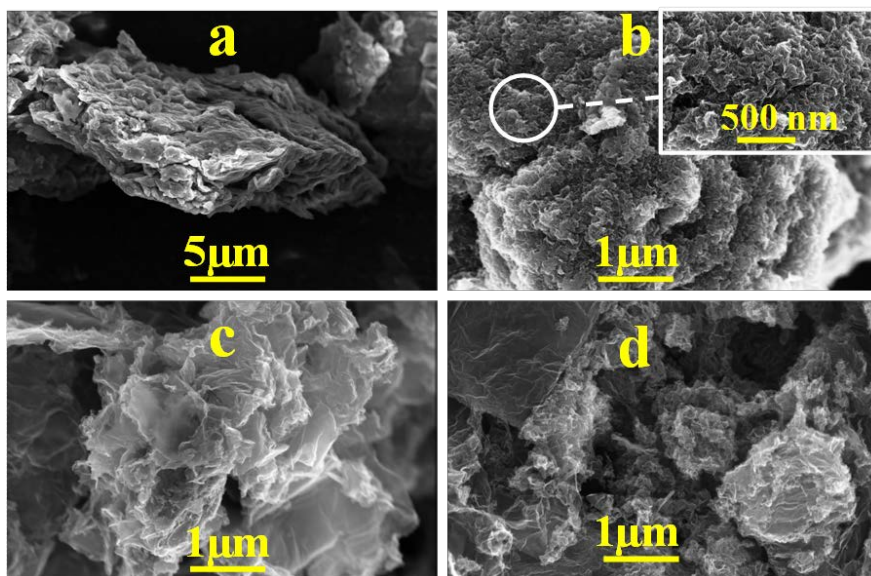


Figure 4.1.2 SEM images for (a) GO, (b) 3DG-HT, (c) 3DG-HT_s and (d) 3DG-HT_{G-SDS} samples.

The surface area and pore structure of 3DG were determined from N₂ sorption measurements. The adsorption/desorption isotherms are shown in Fig. 4.1.3a. The sorption properties of GO particles are very small and its isotherm is typical of non-porous solid (type II). The hydrogelation and further heating produce significant changes in the textural properties of graphenes. The isotherms shape adopt a type IV in the BDDT classification (particularly that of 3DG-HT sample) and typical of monolayer-multilayer and capillary condensation, as revealed by the hysteresis loop. Its shape varies from type H2 observed for 3DGHT sample, which is indicative of a disordered and interconnected porous system, to type H3 for 3DG-HT_s and 3DG-HT_{G-SDS} associated to non-rigid aggregates of plate like particles with slit-shaped pores. The pore size distribution, Fig. 4.1.3b, as expected negligible for GO, shows a common feature for the three 3DG namely: a heterogeneous size distribution, somewhat narrower

for 3DG-HT sample (the pore size is below 20 nm) and broader for 3DG-HTG-SDS. The surface and pore volume values are collected in Table 4.1.2.

The main remark on these values is the prominent increase of the surface area of 3D graphenes compared with GO. The trend observed for the surface area was $3DG-HT > 3DG-HT_{G-SDS} > 3DGHT_s \gg \gg GO$ and is consistent with the sheet size and morphology revealed by the SEM images (Fig. 4.1.2). The total pore volume follows the sequence $3DG-HTG-SDS > 3DG-HTS > 3DG-HT \gg \gg GO$, since its calculation is made from the volume adsorbed at a relative pressure close to 1 and the sequence is coincident with the pore size distribution, Fig. 4.1.3b, the more the pore volume, the broader is the size distribution. However, the application of the “t-plot” method reveals the presence of micropores in the three 3DG samples. The micropore volume and micropore area values listed in Table 4.1.2 were higher for sample 3DG-HT and quite similar for the other two samples, 3DG-HT_{G-SDS} and 3DG-HT_s. Therefore, the micropore content and the smaller sheet size of sample 3DG-HT is the reason of its higher surface area. As regards samples 3DG-HTGSDS and 3DG-HTS, the external surface of the former sample is notably higher, owing to the smaller sheet size and the greater pore content (Fig. 4.1.3b). In summary, the combination of adsorption/desorption data and SEM images provide a good description of the textural properties of the three 3D graphenes.

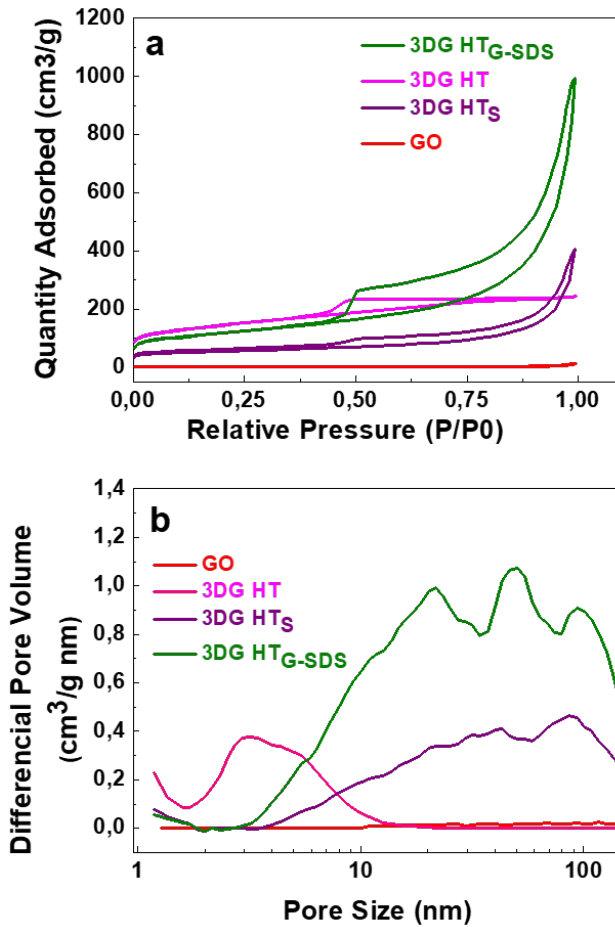


Figure 4.1.3 (a) N₂ adsorption/desorption isotherms for GO and 3DG samples. (b) Pore size distribution calculated by the DFT model.

Table 4.1.2 Textural properties of GO and its 3D graphene byproducts.

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _T (cm ³ g ⁻¹)	V _{MICRO} (cm ³ g ⁻¹)*	S _{MICRO} (m ² g ⁻¹)*
GO	4	0.021	-	-
3DG-HT	498	0.380	0.057	116
3DG-HT _s	186	0.672	0.034	69
3DG-HT _{G-SDS}	408	1.537	0.037	74

(*)Values obtained from t-plot method

In order to strengthen the sample characterization, XPS analyses were performed. This technique is very valuable to provide information, particularly of the elemental composition and nature of the functional group bound to C. The atomic concentration of the as-prepared GO and the graphenes, determined through wide-scan XPS (Fig. 4.1.4) are shown in Table 4.1.1. Following the assembly of the graphene sheets, the O_{1s} peak was significantly reduced and the C/O ratio increased from 1.68 for GO to 52.74 for the most reduced graphene (3DG-HT₅ sample). This could be attributed to the removal of O-based functional groups by the reduction of GO to rGO [20]. Fig. 4.1.4 also shows the C_{1s} XPS of GO and the 3DG-HT sample taken as an example fitted to five components. For the GO spectrum, the components centered at 284.4, 285.4, 286.2, 287.3 and 288.7 were assigned to C=C/C-C in aromatic rings, C-O alkoxy, epoxy, carbonyl and carboxyl groups, respectively [21, 22]. Although the C_{1s} XPS spectra of graphenes exhibited these same oxygen functionalities shown in Fig. 4.1.4c, these are much smaller than those observed for the GO. This reveals that during the hydrogelation of the GO, followed by the thermal treatment, most of the oxygen-containing functional groups were removed and most of the conjugated bonds were restored. The contribution of the five components used in the C_{1s} peak fitting is collected in Table 4.1.3. From this analysis it is worth noting the predominance of epoxy and carbonyl groups for GO. On its conversion into graphene, the alkoxy groups gain relevance in detriment of carbonyl and carboxyl groups and to a lesser extent of the epoxy group.

Table 4.1.3 Contribution of the five components used in the fitting of the C_{1s} photoemission peak (in %).

	BE	GO	3DG-HT	3DG-HT _s	3DG-HT _{G-SDS}
C (sp ² -sp ³)	284.35	34.78	77.22	83.41	80.80
C-O alkox	285.35	8.71	12.18	8.23	9.15
C-O ep	286.15	31.27	6.77	5.74	6.79
C-O car	287.25	18.74	2.85	1.80	2.32
C-O carbx	288.65	6.50	0.98	0.81	0.94

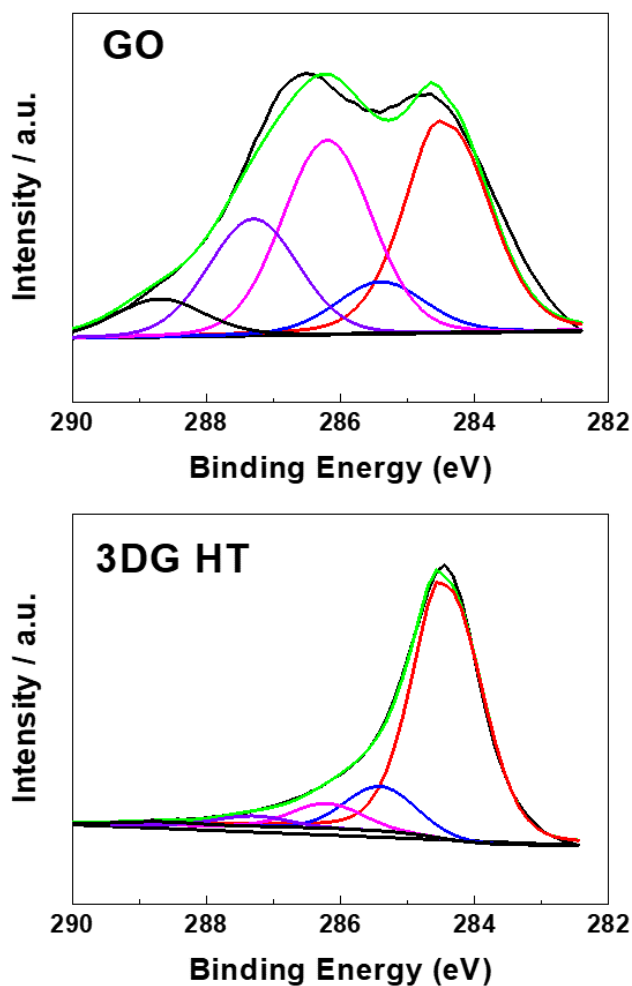


Figure 4.1.4 XPS spectra for the C_{1s} photoemission peak of the GO and 3DG-HT samples.

4.1.4.2. Electrochemical properties

The 3D graphenes obtained with the different synthetic procedures were subjected to charge-discharge cycling under a galvanostatic regime. The potential window used was 3.00–0.01 V, a typical range for this carbon type [23, 24] and a current of 149 mA g⁻¹ for graphenes (C/5, C being the theoretical capacity of graphene 744 mAh g⁻¹). As the parent compound for the graphene synthesis was GO, its electrochemical study has been also included for comparison. Fig. 4.1.5 shows the 1st and 10th discharge/charge curves, the later curve being representative of the remaining curves from the second one. All the curves share some common traits. At the beginning, the first discharge curve exhibited a pronounced voltage drop up to ca. 2 V. Then, the drop is smoother due to the electrolyte decomposition and the subsequent formation of the solid electrolyte interface (SEI) on the electrode surface [25]. Without an apparent discontinuity, the electrochemical reaction proceeds by the Li intercalation into the carbon matrix. It is worth noting that for GO and 3DG-TH samples, the delivered capacity was notably bigger than their theoretical capacities. Also, the first charge profiles of these two samples are quite similar, characterized by a strong polarization regarding the discharge curve, a common behavior observed for disordered carbons [26]. Alternatively, the polarization for 3DG-HT_s and 3DG-HT_{G-SDS} samples was smaller, particularly for lower voltages (up to 1.5 V). Owing to this polarization for all the samples a high irreversible capacity (IC) was observed (difference in the capacity values of the first and second discharge). The IC trend was in mAh g⁻¹ GO (879) > 3DGTH (553) > 3DG-TH_{G-SDS} (406) > 3DG-TH_s (298). A second effect of the polarization was a decrease of the discharge capacity for the first to the tenth cycle.

Chapter 4: Results and discussion

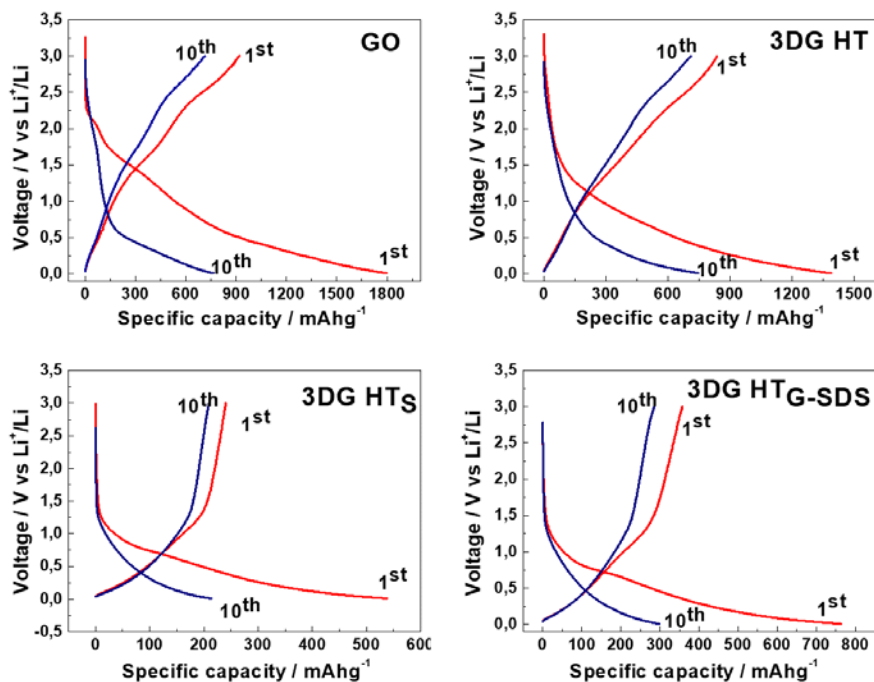


Figure 4.1.5 First and tenth discharge (Li⁺ insertion)/charge (Li⁺ removal) curves obtained at C/5 rate.

The variation of the specific capacity as a function of the number of cycles is shown in Fig. 4.1.6a. To facilitate its comprehension, some values at different cycles are collected in Table 4.1.2. The electrodes performance can be examined by two different viewpoints, either in terms of the delivered discharge capacity values or the retention capacity values (difference between the discharge capacity values of two consecutive cycles). With the first criterion, the electrode that exhibited the higher capacity values were those made from GO and 3DG-HT samples; however, they showed a significant decrease in the capacity upon cycling, the highest polarization values between the discharge and charge processes and the highest IC values. By contrast, the electrodes made from 3DG-HT_s and 3DG-HT_{GSDS} exhibited lower discharge capacity values but better

retention capacity values. These two electrodes also showed the smallest polarization values and the lowest IC values. Furthermore, the good capacity retention was maintained under variable rates from C/5 to 2C as shown in Fig. 4.1.6b. After high-rate measurements, the capacities of the 3DG-HT_{G-SDS} electrode almost recovers the initial values cycled at C/5.

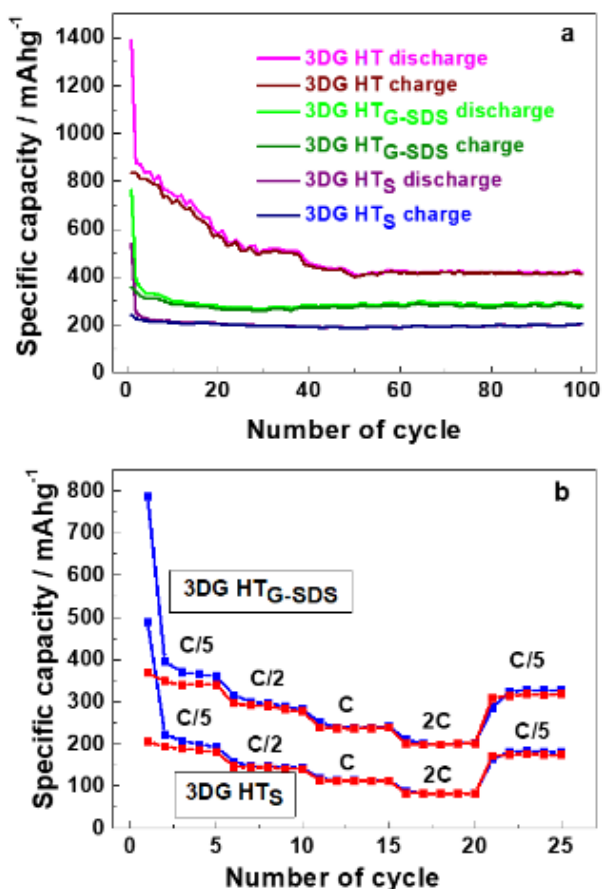


Figure 4.1.6 (a) Variation of the specific capacity as a function of the number of cycles determined under galvanostatic conditions, current: 100 mA g⁻¹. (b) Rate capability of 3DG-HT_S and 3DG-HT_{G-SDS} samples.

Understanding the origin of these differences is not an easy task since some of the structural and textural properties discussed above can

Chapter 4: Results and discussion

provide inconsistent responses. Thus, a larger defective structure shown by 3DG-HT_S and 3DG-HT_{G-SDS} as revealed by XRD and Raman data should lead to an increased reactivity towards Li and bigger capacity values as a result. However, this prediction is not fulfilled, quite the contrary as these two samples exhibited the lowest discharge capacities. As regards the textural data, both the increase in the surface area and pore volume should facilitate the primary Li reaction and secondary reactions (e.g. the electrolyte decomposition, main responsible of the IC and of the loss of the capacity retention on cycling). None of these assessments is met by the experimental results. In fact, the electrode made from GO, with the smallest surface area and pore volume exhibited the highest capacity values. Nevertheless, there is a certain relationship between the oxygen-based functional groups and the electrochemical response. As can be seen, the bigger the oxygen content, the higher is the discharge capacity (compare Tables 4.1.1 and 4.1.4). This observation is especially outstanding for GO where the contribution of the different oxygen-based functional groups to the C_{1s} peak area exceeds to that of the C framework (see Table 4.1.3). It seems plausible that part of the Li uptake interacts with the functional groups through oxygen, which would explain its high capacity values and its release, the origin of the downward slope of the charge curve (see Fig. 4.1.5). The reduction of the oxygen content, particularly pronounced for 3DG-HT_S and 3DG-HT_{GSDS} samples, would limit the Li uptake, the discharge capacity decrease and hence the upward slope of the charge curve. As regards the 3DG-HT sample, its oxygen content is higher than that for the other two graphenes but lower than that for GO sample; hence its electrochemical performance is in between both systems.

Table 4.1.4 Specific discharge capacity values (mAh g⁻¹) of GO and 3D graphenes for different cycles.

Electrode	Specific discharge capacity vs Number of cycles						Average capacity retention (per cycle) (%)
	1	2	10	20	50	100	
GO	1800	960	765	649	507	333	14.6
3DG-HT	1300	786	639	466	335	310	9.9
3DG-HT_s	530	249	214	205	187	203	3.2
3DG-HT_{G-SDS}	770	386	298	279	282	283	4.8

The effect exerted by the oxygen content could explain the disparity in the capacity values of 3D graphenes in lithium batteries commented above [8–10]. The 3D graphene with high capacity values reported by Chen et al. was obtained from an aerogel through water crystallization. Thus, the presence of an appreciable amount of oxygen is not ruled out and could explain the uncommon behavior of this graphene. Capacity values around 300 mAh g⁻¹ upon extended cycling, alike to that observed for graphite-based materials [27], are the most repeated. However, they are notably lower than those reported for most 2D graphenes (average values 600–700 mAh g⁻¹), otherwise much more studied as electrode for LIB batteries. At present we have not convincing arguments on the origin of these differences since not only the divergences in the structural framework can affect to the electrochemical behavior. The pore system, defects content, electrical conductivity, among other properties, can also affect to the cell performance; hence an accurate response to this difference is beyond the aim of this work. Nevertheless, the interconnected pore system of 3G graphenes is one of the reasons of the abundant literature available for 3D graphenes to form hybrid electrodes with multiple inorganic species able to reversibly react

Chapter 4: Results and discussion

with Li either by conversion or an alloying reaction. Dozens of articles have been reported where a variety of guest species -free elements (e.g. Sn, Si, Ge, Ag, Cu [7], and references therein); metal oxides (TiO_2 , MnO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , CuO , SnO_2 [7, 28] and references therein), and metal sulfides (SnS , MoS_2) have been tested [29, 30]. The cavities originated on auto-assembling the graphene sheets to form the 3D framework are very suitable for lodging the active particles. In general, these 3D hybrid anodes exhibit an improved performance, because apart from the role played by graphene network of promoting the diffusion and transport of electrons and ions, its buffering effect alleviates the volume expansion and shrinkage undergone by the guest to react with Li.

4.1.5. Conclusions

There have been synthesized three-dimensional graphenes from graphite oxide (GO), to blending hydrothermal and chemical reduction processes as strategies to promote the sheet self-assembly. All of the 3D graphenes are capable of storing Li^+ in a reversible way and act like electrodes in Lithium half cells. The 3D graphene synthesis method affects the delivered capacity as well as the retention of the capacity when the battery is cycling. The highest capacity values were reached with the synthesized 3D graphene only through hydrothermal treatment of the GO. However, a continuous and pronounced capacity fading was observed on cycling. The presence of reducing agents in the synthesis diminishes the battery capacity, but produces a beneficial effect, an improvement in the retention values of the capacity. For this reason, the tendency of the delivered capacity by upon extended cycling is to equalize and resemble

to that of the graphite (around 300 mAh g⁻¹) rather than to those reported for 2D graphenes, in many cases above 600 mAh g⁻¹.

4.1.6. References

- [1] A.C. Ferrari, et al., Science and technology roadmap for graphene, related two dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*, **2015**, 7, 4598–4810.
- [2] Y.Q. Sun, Q. Wu, G.Q. Shi, Graphene based new energy materials, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 1113–1132.
- [3] S. Han, D. Wu, S. Li, F. Zhang, X. Feng, Graphene: A two-dimensional platform for lithium storage, *Small*, **2013**, 9, 1173–1187.
- [4] X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu, H. Zhang, Graphene-based electrodes, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 5979–6004.
- [5] G. Gao, H. Duan, 2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications, *Biosensors and Bioelectronics*, **2015**, 65, 404–419.
- [6] X. Xiaohong, M. Qian, Y. Shangqi, C. Hui, L. Hongbo, C. Yuxi, L. Yang, A facile one-pot fabrication of flowerlike graphene-based particles for electric doublelayer capacitors, *Mat. Chem. Phys.*, **2014**, 148, 631–638.
- [7] H. Wang, X. Yuan, G. Zeng, Y. Wu, Y. Liu, Q. Jiang, S. Gu, Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation, *Adv. Colloid Inter. Sci.*, **2015**, 221, 41–59.
- [8] O.A. Vargas, A. Caballero, J. Morales, Can the performance of graphene nanosheets for Lithium storage in Li-ion batteries be predicted? *Nanoscale*, **2012**, 4, 2083–2092.
- [9] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 3909–3914.
- [10] A. Abouimrane, O.C. Compton, K. Amine, S.T. Nguyen, Non-annealed graphene paper as a binder-free anode for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 12800–12804.
- [11] K. Chen, S. Song, D. Xue, Beyond graphene: materials chemistry toward high performance inorganic functional materials, *J. Mater. Chem.*, **2015**, 3, 241–2453.

Chapter 4: Results and discussion

- [12] G. Wang, B. Wang, X. Wang, J. Park, S. Dou, H. Ahn, K. Kim, Sn/graphene nanocomposite with 3D architecture for enhanced reversible lithium storage in lithium ion batteries, *J Mater Chem*, **2009**, *19*, 8378–8384.
- [13] L. Ji, Z. Tan, T. Kuykendall, E.J. An, Y. Fu, V. Battaglia, Y. Zhang, Multilayer nanoassembly of Sn-nanopillar arrays sandwiched between graphene layers for high-capacity lithium storage, *Energy Environ Sci*, **2011**, *4*, 3611–3616.
- [14] C.T. Hsieh, C.Y. Lin, Y.F. Chen, J.S. Lin, H. Teng, Silver nanorods attached to graphene sheets as anode materials for lithium-ion batteries, *Carbon*, **2013**, *62*, 109–116.
- [15] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1339–1342.
- [16] Z. Wang, G. Shi, F. Zhang, J. Xia, R. Gui, M. Yang, S. Bi, L. Xia, Y. Li, L. Xia, Y. Xia, Amphoteric surfactant promoted three-dimensional assembly of graphene micro/nanoclusters to accommodate Pt nanoparticles for methanol oxidation, *Electrochim. Acta*, **2015**, *160*, 288–295.
- [17] D. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang, Z. Jiao, Li storage properties of disordered graphene nanosheets. *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 3136–3142.
- [18] J.K. Lee, K.B. Smith, C.M. Hayner, H.H. Kung, Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2025–2027.
- [19] L.G. Cançado, A. Jorio, M.A. Pimenta, Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size, *Physical Review B*, **2007**, *76*, 064304–064311.
- [20] W.F. Chen, L.F. Yan, In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures, *Nanoscale*, **2011**, *3*, 3132–3137.
- [21] S.H. Park, H.K. Kim, D.J. Ahn, S.I. Lee, K.C. Roh, K.B. Kim, Self-assembly of Si entrapped graphene architecture for high-performance Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, **2013**, *34*, 117–120.
- [22] O. Vargas, A. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez Castellon, Contribution to the Understanding of Capacity Fading in Graphene Nanosheets Acting as an Anode in Full Li-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 3290–3298.
- [23] G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries, *Carbon*, **2009**, *47*, 2049–2053.

- [24] S. Yang, G. Cui, S. Pang, Q. Cao, U. Kolb, X. Feng, J. Maier, K. Müller, Fabrication of cobalt and cobalt oxide/graphene composites: Towards high-performance anode materials for lithium ion batteries, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 236–239.
- [25] P. Verma, P. Maire, P. Nova'k, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 6332– 6341.
- [26] Y. Liu, J.S. Xue, J.R. Dahn, Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resins, *Carbon*, **1996**, 34, 193–200.
- [27] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Graphitized Carbons of Variable Morphology and Crystallinity: A Comparative Study of Their Performance in Lithium Cells Batteries and Energy Storage, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, 156, A986–A992.
- [28] J. Zai, X. Qian, Three dimensional metal oxides–graphene composites and their applications in lithium ion batteries, *RCS Adv.*, **2015**, 5, 8814–8834.
- [29] X. Jiang, X. Yang, Y. Zhu, J. Shen, K. Fan, C. Li, In situ assembly of graphene sheets-supported SnS₂ nanoplates into 3D macroporous aerogels for high performance lithium ion batteries, *J Power Sources*, **2013**, 237, 178–186.
- [30] Y. Zhao, L. Kuai, Y. Liu, P. Wang, H. Arandiyán, S. Cao, J. Zhang, F. Li, Q. Wang, B. Geng, H. Sun, Well-constructed single-layer molybdenum disulfide nanorose cross-linked by three dimensional-reduced graphene oxide network for superior water splitting and lithium storage property, *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 8722.

4.2. Porous Cr₂O₃@C composite derived from metal organic framework in efficient semi-liquid lithium-sulfur battery

4.2.1. Abstract

A carbon composite including Cr₂O₃ (Cr₂O₃@C) and benefitting of a metal organic framework (MOF) precursor is herein synthesized, and originally employed in a semi-liquid lithium-sulfur cell using a catholyte solution formed by Li₂S₈ polysulfide, conducting lithium salt and film forming additive dissolved in diethylene glycol dimethyl ether (DEGDME). The adopted cell configuration may actually allow the porous structure of the MOF derivative to efficiently enable the lithium/sulfur electrochemical process. Thus, structure, chemical composition, morphology and porosity of the composite are investigated by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, and N₂ adsorption/desorption isotherms, respectively. The data reveal a mesoporous material consisting of aggregated nanometric particles (<100 nm) with relatively high BET surface area (170 m² g⁻¹), uniform element distribution, and a carbon content of about 13 wt%. Cyclic voltammetry of the Cr₂O₃@C in semi-liquid lithium sulfur cell using the catholyte solution shows a reversible reaction with fast kinetics and Li-diffusion coefficient ranging from about 3 × 10⁻⁸ cm² s⁻¹ at 2.4 V vs. Li⁺/Li, to 1 × 10⁻⁸ cm² s⁻¹ at 2 V vs. Li⁺/Li. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy reveals a very stable interphase with an impedance below 5 Ω after an activation process promoted by cycling. The semi-liquid Li/S cell operates with remarkable stability and efficiency approaching 100%, delivers a

Chapter 4: Results and discussion

capacity ranging from 900 mAh g⁻¹ at C/10 rate to 780 mAh g⁻¹ at C/3 rate, and performs over 100 charge/discharge cycles with very modest capacity decay.

4.2.2. Introduction

A proper energy policy can drive the modern society for actually improving the life quality. On the other hand, an energy demand principally based on fossil fuels may lead to pollution, excessive emission of greenhouse gasses, and severe environmental challenges affecting health and climate [1, 2]. In this view, an efficient and possibly low-cost energy storage is expected to allow the large scale use of environmentally compatible, while discontinuous, renewable energies such as wind and solar, further improve information and communication technologies, and promote the large scale diffusion of “green” applications such as electric vehicles (EVs) [3]. Lithium-ion battery (LIB), one of the most attracting electrochemical energy storage systems, has well promoted during the last decades the worldwide diffusion of portable electronics, smartphones and laptops [3–6]. In its most typical configuration, the LIB is based on insertion or intercalation electrodes such as graphite at the anode and layered transition metal oxide at the cathode, and has an energy density ranging from 180 to 250 Wh kg⁻¹ with remarkable number of charge/discharge cycles [3]. The need for increased energy density to fully match the requirements of emergent applications (e.g., for extending the driving range of EVs) and the raise of issues ascribed to the relevant cost and possible toxicity of transition metals such as Co, triggered the research for alternative electrochemical energy storage systems [7, 8]. Lithium sulfur (Li/S) battery presently appears as one of the most promising

systems in terms of energy content and cycling ability [9], however with still intrinsic gap between fundamental research and practical application [10]. Indeed, Li/S cell has a theoretical specific capacity of 1675 mAh g⁻¹ referring to sulfur mass, that is, about one order of magnitude greater than that of common intercalation materials used in LIBs, and a theoretical energy density as high as 2500 Wh kg⁻¹ [11]. Furthermore, sulfur is characterized by a remarkable abundance, relevant environmental compatibility and low cost [12]. These very attracting characteristics may be jeopardized by the low electronic conductivity of sulfur, which has an insulating character, and by the solubility of the Li/S reaction products, that is, the lithium polysulfides, which can shuttle from the cathode to the anode and cause loss of active material and severe limitation of cell efficiency and cycle life [13]. Several strategies, including the use of various carbons [14, 15], conductive polymers [16, 17], metal oxides [18, 19] and nanometric metals [20] into the electrode formulation have been proposed to mitigate these shortcomings. Polypyrrol (PPy)@MnO₂@S with dual core-shell structure exploited the polar MnO₂ hollow spheres to provide inner space for alleviating the volume expansion of sulfur, and to effectively moderate the dissolution of polysulfides by synergistic effect of structural restriction and chemical adsorption, and generate sufficient electrical conduction. The Li/PPy@MnO₂@S cell delivered capacity ranging from about 1400 at 0.1C rate to about 700 mAh g⁻¹ at 1C rate and a capacity decay rate of 0.048% at 0.5C over 500 cycles [21]. Furthermore, MnO₂/GO/CNTs-S composite with three-dimensional architecture was synthesized by a one-pot chemical method and heat treatment. The MnO₂/GO nanosheets anchored on the sidewalls of CNTs had a dual-efficient absorption capability for polysulfide intermediates. The electrode delivered in lithium cell capacity from 1500 mAh g⁻¹ at 0.05C rate to above

Chapter 4: Results and discussion

900 mAh g⁻¹ at 1C rate [22]. Recently, a bimetallic-organic-framework hosting sulfur nanoparticles exploited porous graphite and cobalt-nickel oxides (C/NiCo₂O₄) to physically and chemically entrap polysulfides, and for enabling electrode conductivity. The composite sulfur cathode delivered in lithium cell an initial specific capacity of about 970 mAh g⁻¹ at 0.5C and final capacity of about 670 mAh g⁻¹ over 500 cycles [23]. Various alternative methods with very promising results were furthermore adopted to prepare sulfur-carbon composites and achieve sulfur anchorage, including *in-situ* deposition at the interspaces between carbon nanoparticles in aqueous solution at room temperature [24], template/casting for achieving flexible and free-standing carbon film using CNTs and graphene [25], clustering in a pomegranate-like structure [26], iron/nitrogen co-doping of graphene [27], and nitrogen-doping of graphene/titanium nitride nanowires [28]. All these synthesis procedures were devoted to control the complex reaction of sulfur in lithium cell which unavoidably involves dissolution and re-precipitation of polysulfides and sulfur over the electrodes with various morphological changes, as clearly indicated by a recent study of the reversible conversion of a sulfur-metal nanocomposite combining X-ray computed tomography at the micro- and nanoscales, and electrochemistry [29]. Metal organic frameworks (MOFs) with micro- and meso-porosity have been suggested to confine the S particles and efficiently trap polysulfides [30]. Since the first report on the application of these compounds in Li/S batteries, in particular the MIL-100 (Cr) [31], new contributions aimed to improve their performances. In particular, particle size [32], nature of the metallic element and ligand [33, 34], and coating with polymers [35] have been considered the most relevant factors for determining the MOFs characteristics in Li/S battery. However, a partially insulating nature and

H₂O molecules connected to their framework by different types of bonds have led to a significant capacity drop during cycling and limited the S content in the composite [36, 37]. Recently, MOF/S composites with higher conductivity and improved performances have been achieved by using conductive additives such as reduced graphene oxide (rGO) [33, 38], graphene nanosheets (GNS) [39], carbon nanotubes (CNT) [40] and conductive polymers, including poly (3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT-PSS) [35] and polypyrrol (ppy) [41]. Another approach for enhancing the electrode conductivity, and promoting at the same time the interaction of the electrode host matrix with the polysulfides produced by Li/S reaction, consisted of the use of carbon-metal oxide composites obtained from MOFs [30, 37, 42].

Herein, we extend the latter approach by using a MOF-derivative carbon-chromium oxide in a semi-liquid lithium-sulfur cell [43, 44] exploiting the catholyte concept [45]. Composites including Cr₂O₃ and carbon, obtained by different procedures, have been principally used in Li-ion batteries. Indeed, Cr₂O₃/C electrodes have been efficiently used as Li-ion battery anode with enhanced cycling and rate performance compared with pure Cr₂O₃ due to the important role played by the carbon in improving the electrical conductivity of Cr₂O₃, inhibiting the aggregation and acting as a favourable buffer to the volume change during the electrochemical process [46, 47]. Furthermore, various cells using the semi-liquid lithium-sulfur configuration have been reported and efficiently cycled by exploiting polysulfide containing solutions, indicated so far as *catholyte*. Three-dimensional reduced graphene oxide (3D-rGO) sponge allowed the efficient cycling of a Li₂S₆ catholyte with a capacity of about 1600 mAh g⁻¹ at 0.1C, areal capacity of 3.5 mAh cm⁻² and 98% coulombic efficiency over 200 cycles [48]. A cell exploiting sulfur/meso carbon micro

Chapter 4: Results and discussion

beads (MCMB) electrode and Li_2S_8 containing catholyte efficiently operated by delivering a specific capacity approaching 1500 mAh g^{-1} for over 80 cycles at a C/5 rate, without significant capacity decay and with high coulombic efficiency [49]. A Li_2S_9 solution has also been used as catholyte in semi-liquid lithium-sulfur cell by using a porous carbon electrode as the current collector with a capacity approaching 600 mAh g^{-1} for about 70 cycles [50]. Furthermore, polysulfide has been included in solid membranes and used in a Li/S cell with capacity of about 1200, 1100, and 1000 mAh g^{-1} , respectively, at C/10, C/5, and C/3, however with a significant decay during cycling [51]. Lithium polysulfide has been employed in a flow battery design with embedded current collector networks exhibiting an electrochemical activity distributed throughout the volume of flow electrodes, rather than being confined to surfaces of stationary current collectors. The nanoscale network architecture enabled cycling of a polysulfide solution deep into precipitation regimes at C/4 rate, with an initial capacity of 1200 mAh g^{-1} and a capacity retention of 50% over 100 cycles [52]. These semi-liquid systems based on catholyte have mainly employed a carbon material as the support for the electrochemical process, while the combination of Cr_2O_3 and carbon has never been exploited in a semi-liquid Li/S cell according to the best of our knowledge. Nevertheless, Cr_2O_3 decorating carbon nanofibers were employed as coating in a multifunctional separator for high-performance Li-S batteries using a Li_2S_6 catholyte solution [53].

Therefore, the cell investigated in our work by combining the carbon-chromium oxide MOF-derivative ($\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$) and the Li_2S_8 catholyte is expected to allow a reversible conversion into lithium and sulfur of Li_2S_8 active polysulfide, dissolved together with a lithium salt and a lithium-protecting additive into diethylene glycol dimethyl ether (DEGDME) [54].

This alternative cell configuration is suggested as suitable approach to efficiently enable optimized performances of the MOF-derivative composites in Li/S battery.

4.2.3. Experimental section

4.2.3.1. Preparation of MIL-101(Cr) and Cr₂O₃@C composite

The MIL-101(Cr) MOFs were prepared by a previously reported method [55, 56]. Specifically, 2.0 g (5.0 mmol) of chromium (III) nitrate nonahydrate (Cr(NO₃)₃·9H₂O, Panreac) and 0.55 g (3.3 mmol) of 1, 4-benzene dicarboxylic acid (H₂BDC, Sigma-Aldrich) were dissolved in 50 mL of deionized water under vigorous stirring for 30 min to completely dissolve the dicarboxylic acid. The dark green suspension obtained was transferred to a 100 mL Teflon-lined autoclave. The mixture was sealed, held at 180 °C for 10 h and naturally cooled down to room temperature. Subsequently, MIL-101(Cr) was filtered, dipped into distilled water for one day, filtered again, washed several times with ethanol, and dried at 80 °C overnight. Then, as-synthesized MIL-101(Cr) was calcined in nitrogen atmosphere at 600 °C for 3 h in a tubular oven with heating rate of 10 °C min⁻¹ using a constant gas flow of 50 mL min⁻¹ (preliminary purge was performed at room temperature for 30 min using N₂ flow of 100 mL min⁻¹). The final sample is subsequently indicated by the acronym Cr₂O₃@C.

4.2.3.2. Electrode preparation

The electrode was prepared by mixing 80 wt% of Cr₂O₃@C, 10 wt% of conductive agent (Super P carbon, Timcal) and 10 wt% of polyvinylidene

Chapter 4: Results and discussion

fluoride (PVDF 6020, Solef Solvay) polymer binder in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich) to form a slurry. Then, a carbon paper (GDL, ELAT LT1400W, MTI Corp.) was used as substrate and coated with the slurry by doctor blade (MTI Corp.). The electrodes were dried in air for 3 h at 70 °C by using a hot-plate to remove the solvent, cut into disks with a diameter of 14 mm, and vacuum dried overnight at 100 °C to remove residual traces of water and solvent before inserting in Ar-filled glovebox (MBraun, O₂ and H₂O content below 1 ppm).

4.2.3.3. Catholyte preparation

The catholyte was prepared inside Ar-filled glovebox (MBraun, O₂ and H₂O content below 1 ppm) according to our previous paper [54]. Elemental sulfur powder ($\geq 99.5\%$, Riedel-de Haën) and lithium metal chopped (Rockwood Lithium) were mixed in a molar ratio of 4:1 and dissolved in diethylene glycol dimethyl ether (DEGDME, anhydrous, 99.5%, Sigma-Aldrich) to obtain a final Li₂S₈ ratio of 5 wt%. Then, the yellow suspension was heated at 80 °C overnight by stirring, and it turned dark red. To ensure the complete reaction between sulfur and lithium, the suspension was stirred for two more days without heating. The catholyte was obtained by adding to the latter solution lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI, Sigma-Aldrich) and lithium nitrate (LiNO₃, Sigma-Aldrich) with a ratio of 1 mol of each salt into 1 kg of DEGDME solvent, and stirring for 12 h at room temperature. The catholyte used as a dissolved active material for the Li/S cell is subsequently indicated as DEGDME–Li₂S₈–1m LiNO₃–1m LiTFSI.

4.2.3.4. Materials characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a Bruker D8 Advance diffractometer using monochromatic Cu K α radiation. The patterns were recorded in the 2 θ range between 5° and 90° at a rate of 10 s per step with step size of 0.02°. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using a Mettler Toledo-TGA/DSC under nitrogen or oxygen atmosphere by heating the sample from 30 to 800 °C at 10 °C min⁻¹. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out using a SPECS mod. PHOBIOS 150 MCD spectrometer with a Mg K α radiation and a chamber able to reach a pressure of 4 × 10⁻⁹ mbar. The textural properties were determined by a Micromeritics ASAP 2020 system using nitrogen as adsorbent. Pore size distribution was calculated by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method applied to the adsorption branch of the isotherms. Sample morphologies were investigated by transmission electron microscopy (TEM), employing a Zeiss EM 910 microscope equipped with a tungsten thermoionic electron gun operating at 100 kV, and through scanning electron microscopy (SEM) by means of a JEOL JSM-7800F for the Cr₂O₃@C and precursor powders, and a Zeiss EVO 40 microscope equipped with a LaB₆ thermoionic electron gun for the Cr₂O₃@C electrode. The SEM was coupled to a microanalysis system for obtaining the energy dispersive X-ray spectra (EDS). SEM images of the Cr₂O₃@C electrode were obtained at the pristine state and *ex-situ* after a galvanostatic cycling test performed at a constant current rate of C/5 (1C = 1675 mA g⁻¹) in lithium cell (see the next section for further details on the galvanostatic cycling conditions). Prior to the *ex-situ* SEM analyses, the electrode was washed with 1,2-dimethoxyethane (DME, anhydrous, inhibitor-free, 99.5%, Sigma- Aldrich) to remove possible traces of lithium

Chapter 4: Results and discussion

salts, and subsequently dried under vacuum at room temperature for 20 min.

4.2.3.5. Cell assembly and electrochemical measurements

Electrochemical experiments were performed on CR2032 coin-type cells assembled inside an Ar-filled glove box (MBraun, H₂O and O₂ content below 1 ppm). The cells were prepared by using the disk with 14 mm (1.4 cm) diameter coated by Cr₂O₃@C as the working electrode, a lithium metal disk as the counter/reference electrode and a polyethylene membrane (PE, Celgard) as the separator soaked with 80 μ L of the catholyte solution, corresponding to a total sulfur loading of 4.4 mg. Taking into account the electrode geometric area (1.54 cm²) the sulfur surface loading was 2.9 mg cm⁻².

The electrochemical process was studied by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests, which were carried out using a VersaSTAT MC Princeton Applied Research (PAR, AMETEK) analyzer. CV measurements were performed at a constant scan rate of 0.1 mV s⁻¹ within the 1.8–2.8 V vs. Li⁺/Li range over ten cycles, as well as at scan rates increasing from 0.05 mV s⁻¹, to 0.1, 0.15, 0.2 and 0.25 mV s⁻¹ in order to determinate the lithium-ion diffusion coefficients (*DLi*). EIS measurements were taken at the OCV, after the first, fifth, and tenth CV cycles in the 500 kHz–100 mHz frequency range using a 10 mV amplitude signal and the resulting Nyquist plots were studied by nonlinear least-squared (NLLSQ) fitting through a Boukamp tool [57]. It is worth mentioning that only fits with a χ^2 of the order of 10⁻⁴ or lower were considered suitable. Galvanostatic cycling tests were carried out within the 1.9–2.8 V range with a MACCOR series 4000 battery test system using

C-rates of C/10, C/8, C/5, and C/3 ($1C = 1675 \text{ mA g}^{-1}$). Both specific capacity and current rate were referred to the sulfur mass in the catholyte (4.4 mg in the coin cell). The narrower voltage range employed in the galvanostatic cycling tests was chosen in order to limit the formation of short-chain polysulfides, such as Li_2S , which occurs at lower voltage values and can lead to poor performances and short cycle life of the lithium-sulfur cell [13]. Instead, voltammetry has explored a more extended potential range in order to fully characterize the electrochemical process of the semi-liquid sulfur cell using the $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ composite.

4.2.4. Results and discussion

The changes upon annealing of MIL-101(Cr) precursor to obtain the $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ composite are detected by XRD and TGA in Fig. 4.2.1. The XRD pattern of MIL-101(Cr) shown in Fig. 4.2.1a reveals the characteristic peaks below 25° of 2θ [31, 58]. Above this value, intense peaks not assigned to the MIL-101(Cr) compound are also detected and ascribed to the $\alpha\text{-CrOOH}$ phase, thus suggesting the presence in the pristine MOF of a Cr oxy-hydroxide impurity [58]. After heating at 600°C under N_2 only peaks belonging to the $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ phase are detected, while the typical peak of C assigned to (002) planes is not observed at 26.5° of 2θ , thus indicating its amorphous nature ascribed to a mild calcination temperature [59]. The TGA curves of the pristine MOF recorded under N_2 and O_2 atmosphere, respectively, as well as the curve of the $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ recorded under O_2 atmosphere, are shown in Fig. 4.2.1b. The TGA curves of MOF under N_2 and O_2 reveal similar weight loss of about 20% below 100°C , which may be likely ascribed to the loss of physically adsorbed water. The observed weight loss is of about $8\text{H}_2\text{O}$ (molecules per formula unit) higher than that reported by literature for MOFs with the same chemical composition, that

Chapter 4: Results and discussion

is, $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})_3$ [60]. On the other hand, an amount of adsorbed water as high as 40% have been already reported in literature [61]. At temperatures higher than 100 °C the weight loss becomes greater in the O_2 atmosphere, being very pronounced around 300 °C where the expected oxidation of the organic matrix occurs. The total weight loss for the MOF precursor is therefore detected at 600 °C to be of about 70% [61]. Considering the theoretical MOF composition, including absorbed water, the theoretical weight loss should be 68.3% [60]: the difference with respect to our results (70%) may be reasonably attributed to the presence of the above mentioned $\alpha\text{-CrOOH}$ impurity. The TGA curve recorded under N_2 reveals different kinetics and a lower overall weight loss, that is, of about 57%, as expected by the missing oxidation of the organic matrix. On the other hand, the TGA curve recorded under O_2 of the $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ is characterized by weight loss only ascribed to CO_2 evolution, thus indicating a carbon content of about 13% into the composite. The carbon content observed for the composite is lower than that expected by annealing the MIL-101 (Cr) MOF [61], most likely due to a partial volatilization of the organic component during the thermal treatment and to the presence of $\alpha\text{-CrOOH}$ impurity in the pristine MOF.

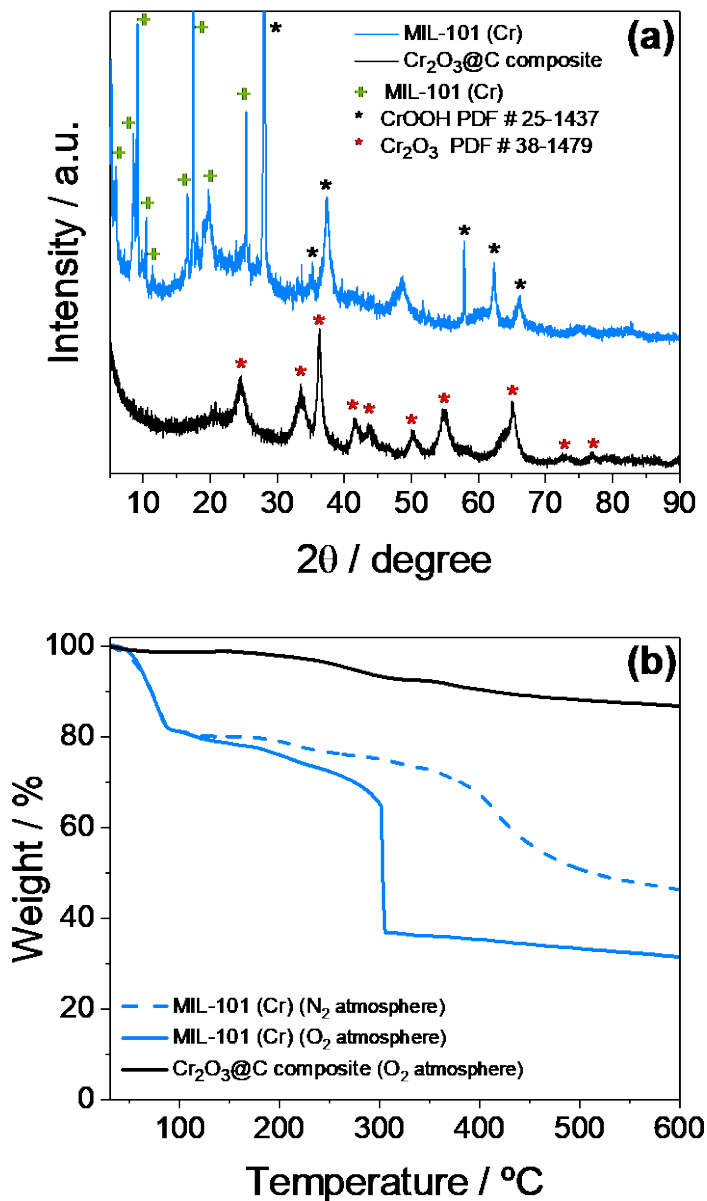


Figure 4.2.1 (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of MIL-101 (Cr) MOF (cyan) and Cr₂O₃@C (black) composites; reference data of CrOOH (black stars, PDF # 25-1437) and Cr₂O₃ (red stars, PDF # 38-1479) are also reported for comparison. (b) Thermogravimetric analysis (TGA) curves of MIL-101 (Cr) MOF in N₂ and O₂ atmosphere (cyan) and Cr₂O₃@C in O₂ atmosphere (black). See experimental section for samples' acronym.

Chapter 4: Results and discussion

The surface composition of the Cr₂O₃@C composite is analyzed by XPS (Fig. 4.2.2). The survey spectrum (Fig. 4.2.2a) clearly indicates the presence of Cr, C and O elements, along with Al used as the support for measurement. The spectrum of Cr 2p (Fig. 4.2.2b) may be resolved into peaks with binding energy values around 576.7 and 686.3 eV assigned to Cr 2p_{3/2} and Cr 2p_{1/2}, respectively, which suggests Cr³⁺ bound to O [62]. Furthermore, the C 1s spectrum (Fig. 4.2.2c) can be fitted according to three components located at 284.55 (70.7%), 286.7 (11.5%) and 288.9 (17.8%) eV, assigned to C-C/C=C, C-O epoxy and C-O carboxyl environments, respectively [63]. Finally, the O 1s signal is fitted according to two components at 529.8 and 531.9 eV (Fig. 4.2.2d), where the first one is assigned to O²⁻ ions, while the second peak is more complex since it can be assigned to OH⁻ ions or to O⁻ ions, which can compensate deficiencies in the sub-surface of the transition metal oxide [64], and even to adsorbed H₂O [65]. The atomic concentrations calculated by XPS are 23.0, 62.4 and 15.6% for C, O and Cr, respectively. The XPS data indicate relevantly higher amount of O compared to the value estimated by the TGA curves of Cr₂O₃@C, thus suggesting a different surface composition for the sample with respect to the bulk as the XPS mainly focuses at the material surface.

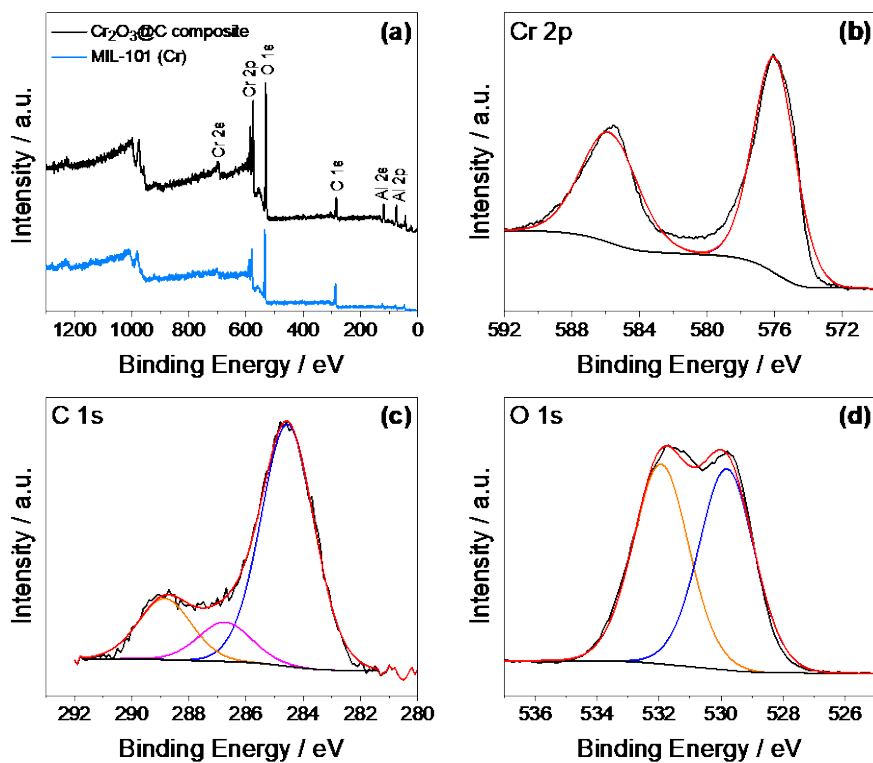


Figure 4.2.2 (a) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) survey spectra of MIL-101 (Cr) MOF (cyan) and $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ (black) composites, and (b) $\text{Cr } 2p$, (c) $\text{C } 1s$ and (d) $\text{O } 1s$ deconvoluted XPS spectra of $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ composite. See experimental section for samples' acronym.

Fig. 4.2.3 reports the morphology of the composite as detected by SEM, EDS and TEM, as well as its textural properties determined by N_2 adsorption/desorption isotherms. The SEM image of the MOF precursor, reported for comparison in Fig. 4.2.3a, reveals particles having the typical pseudo-octahedral morphology of MIL-101(Cr) with size ranging between 100 nm and 200 nm, in addition to other particles characterized by a more irregular morphology most likely ascribed to the $\alpha\text{-CrOOH}$ [58]. In spite, the SEM of the $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ composite (Fig. 2.2.3b) shows morphology changes after calcination: the pseudo-octahedral shape almost vanishes

Chapter 4: Results and discussion

by pyrolysis of the organic ligand, being replaced by nanometric particles forming agglomerates (>100 nm) with remarkably higher surface roughness compared to the pristine MOF. In addition, the EDS elemental mapping reveals homogeneous C, O, and Cr elements distribution over the Cr₂O₃@C sample (Fig. 4.2.3c, d and e, respectively). The TEM images of the Cr₂O₃@C composite (Fig. 4.2.3f and g) well support the SEM data (compare with Fig. 4.2.3a and b), and show a wide size distribution of primary particles into the agglomerates ranging from few nanometers (Fig. 4.2.3f) to values approaching 100 nm (Fig. 4.2.3g). It is worth mentioning that particle interconnection may be actually promoted by carbon, which is detected by TGA in Fig. 4.2.1b to reach 13% in weight and most likely represented by light grey particles with an irregular shape, such that circled in the TEM image of Fig. 4.2.3f. The surface area and pore volume of the Cr₂O₃@C composite are determined by N₂ adsorption measurements (Fig. 4.2.3h and i). The adsorption/desorption isotherm reported in Fig. 4.2.3h shows a hysteresis loop at high relative pressure indicating a narrow pore size distribution into the composite, and allows to calculate a BET surface area of 170 m² g⁻¹ and a pore volume of 0.5 cm³ g⁻¹. The pore size distribution (Fig. 4.2.3i) mainly indicates a mesoporous structure and an average pore size of 12 nm. It is worth noting that the shape of the isotherms and the specific surface values are in line with those reported for Cr₂O₃@C composites derived from MIL-101(Cr) MOF [66,67]. These values are expected to support an efficient reaction of the dissolved polysulfide in the semi-liquid Li/S cell [54]. Polysulfide-trapping ability of transition metal oxides included in the composition of the cathode support has been indicated in various papers to depend on the anchoring ability of the polar sites of the oxide, which attract the sulfur and lead to the absorption of dissolved polysulfides [68–71]. In particular,

the absorption ability of Cr_2O_3 has been recently demonstrated using nanoparticle decorating carbon fibers derived from solid leather wastes adopted as coating for separator and aimed to achieve high performance lithium-sulfur battery [53]. The absorbent properties of acetylene black (AB) and Cr_2O_3 were measured in the above work using a Li_2S_6 polysulfide solution. Accordingly, polysulfide solutions exposed to AB upgraded by Cr_2O_3 powders turned nearly colorless and transparent, while the bare AB powders had a negligible impact on the color of the solution, thus qualitatively suggesting the polysulfide-trapping ability of the Cr_2O_3 .

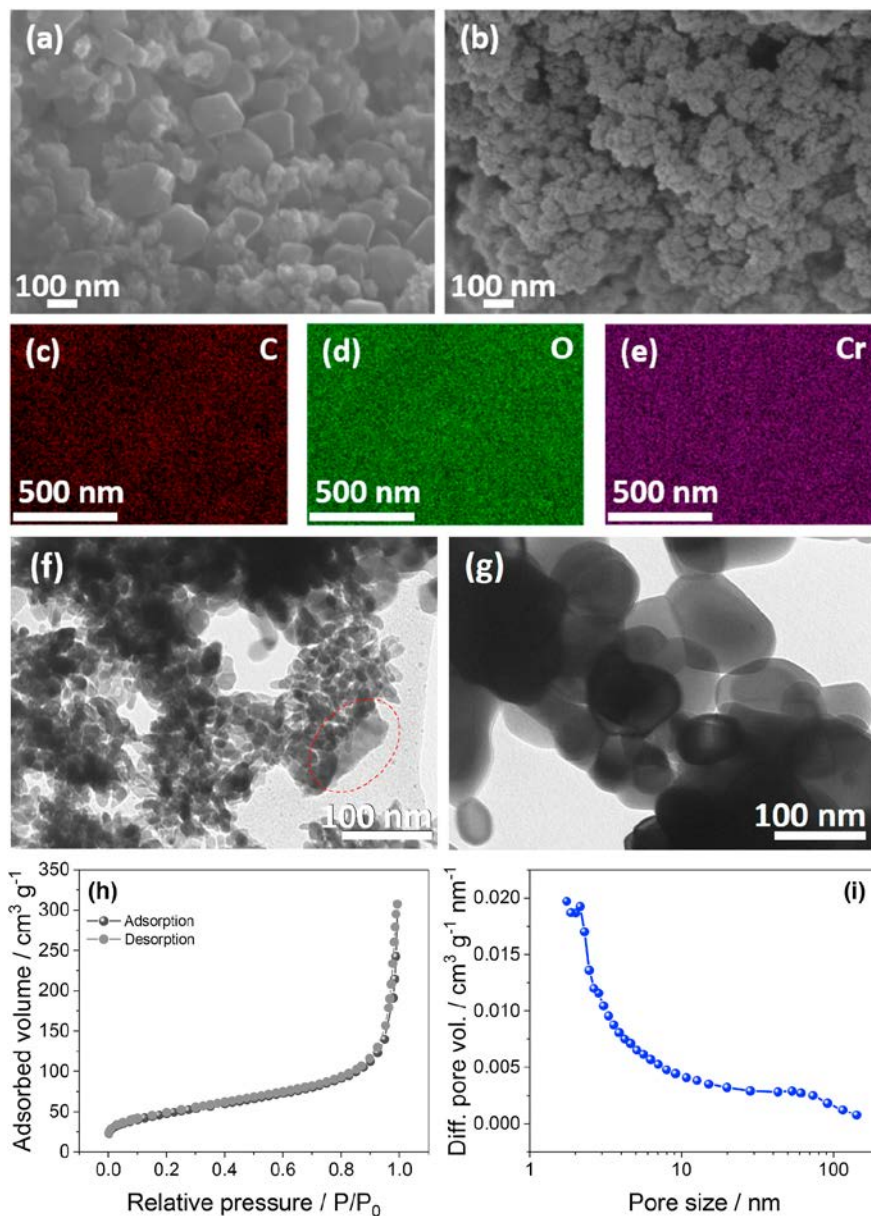


Figure 4.2.3 (a,b) Scanning electron microscopy (SEM) images of MIL-101 (Cr) MOF (a) before and (b) after heat treatment, and (c–e) energy dispersion spectroscopy (EDS) elemental maps of $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ composite. (f,g) Transmission electron microscopy (TEM) images of the $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ powder; red circle in panel (f) highlights a carbon particle. (h) N_2 adsorption/ desorption isotherms and (i) pore size distribution obtained through BJH method of $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ composite. See experimental section for samples' acronym.

Fig. 4.2.4 reveals the electrochemical features of the $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ in a lithium cell employing the DEGDME- Li_2S_8 -1m LiNO_3 -1m LiTFSI catholyte [54]. The CV profiles recorded within 1.8–2.8 V vs. Li^+/Li at a constant scan rate of 0.1 mV s^{-1} (Fig. 4.2.4a) show during the first cathodic scan only one peak below 2 V ascribed to the reduction of Li_2S_8 to short chain polysulfides (e.g., Li_2S_4 , Li_2S_2), while the subsequent anodic scan reveals two defined peaks above 2.4 V ascribed to the oxidation of the short chain polysulfides back to Li_2S_8 and finally to S [54]. The subsequent cycles evidence voltammetry profiles characterized by two reduction peaks around 2.4 V and 2 V during cathodic scan, and two corresponding oxidation peaks above 2.4 V during anodic scan, ascribed to the reversible redox process of S and Li with formation of long- and short-chain polysulfides [72]. Furthermore, the profiles well overlap and the polarization decreases, thus suggesting an optimized electrochemical process, the reversibility of which improves by the ongoing of cycles [54,72]. The electrode/electrolyte interphase evolution of the Li/DEGDME- Li_2S_8 -1m LiNO_3 -1m LiTFSI/ $\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$ cell upon voltammetry is detected by EIS upon cycling (Fig. 4.2.4b), and the recorded spectra are analyzed by NLLSQ fitting (see Experimental section) [57]. The Nyquist plot of the cell in its pristine condition at the open circuit voltage (OCV) can be represented by the $R_e(R_1Q_1)(R_2Q_2)$ equivalent circuit consisting of an electrolyte resistance (R_e) at high frequency values, a well-defined semicircle in the medium-high frequency region accounting for both the solid electrolyte interphase (SEI) film formed at the electrodes surface and for the charge-transfer process (R_1Q_1), and a low-frequency depressed profile accounting for the lithium ion finite-length Warburg diffusion at the electrode/electrolyte interphase (R_2Q_2) [73,74]. After subsequent CV cycles the Nyquist plot shrinks, the impedance remarkably decreases while

Chapter 4: Results and discussion

the profile modifies, particularly in the low-frequency region, being now represented by the new equivalent circuit $R_e(R_1Q_1)Q_2$ [75]. Hence, the depressed profile observed at the OCV at low-frequency modifies after CV cycles to form a tilted line associated with a semi-infinite Warburg element (Q_2) [75,76]. These changes are likely ascribed to the electrochemical activation of the electrode/electrolyte interphase upon the first cycle, and by the ongoing of the redox process which progressively promotes the reversible formation of sulfur and the various polysulfides at the $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}$ surface, as indeed observed for this kind of catholyte using a different electrode structure [54]. Accordingly, the electrode/electrolyte interphase resistance obtained from the semicircle width drops from about 60 Ω at the OCV to values as low as 4.7 Ω after 10 cycles (see Table 4.2.1), which is in line with the CV profiles that suggest progressive improvement of the reactions kinetics by cycling.

A further important characteristic of the electrode/electrolyte interphase is represented by the lithium-ion diffusion coefficient D_{Li} , which may be obtained from CV measurements performed at increasing scan rates (Fig. 4.2.4c, top) and calculated at various states of charge (Fig. 4.2.4c bottom) using the Randles-Sevcik equation [77–79]:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_{\text{Li}}^{0.5} \nu^{0.5} C_{\text{Li}} \quad (\text{Equation 4.2.1})$$

where I_p is the peak current, n is the number of electrons transferred during the reaction, A is the electrode geometric area, ν the scanning rate, and C_{Li} the concentration of lithium ions in the catholyte. According to Eq. (4.2.1), D_{Li} may be determined by the slope of the linear plot of I_p vs. $\nu^{0.5}$ during both cathodic and anodic scans (Fig. 4.2.4d). Two peaks, at about 2.4 and 2 V, are considered for D_{Li} calculation during the cathodic scan ($n = 1$ for each peak), while only the major peak above 2.4 V is taken into

account during anodic scan ($n = 2$), since the subsequent minor peak can generally merge into the latter making problematic the evaluation [72]. Therefore, the values of D_{Li} determined taking into account the above mentioned peaks are of 2.7×10^{-8} , 1.1×10^{-8} , and $2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively. These values exceed the ones previously observed for the Li/S cell [72], most likely due to the nature of the cell involving an enhanced carbon/metal oxide substrate and a catholyte instead of a solid electrode.

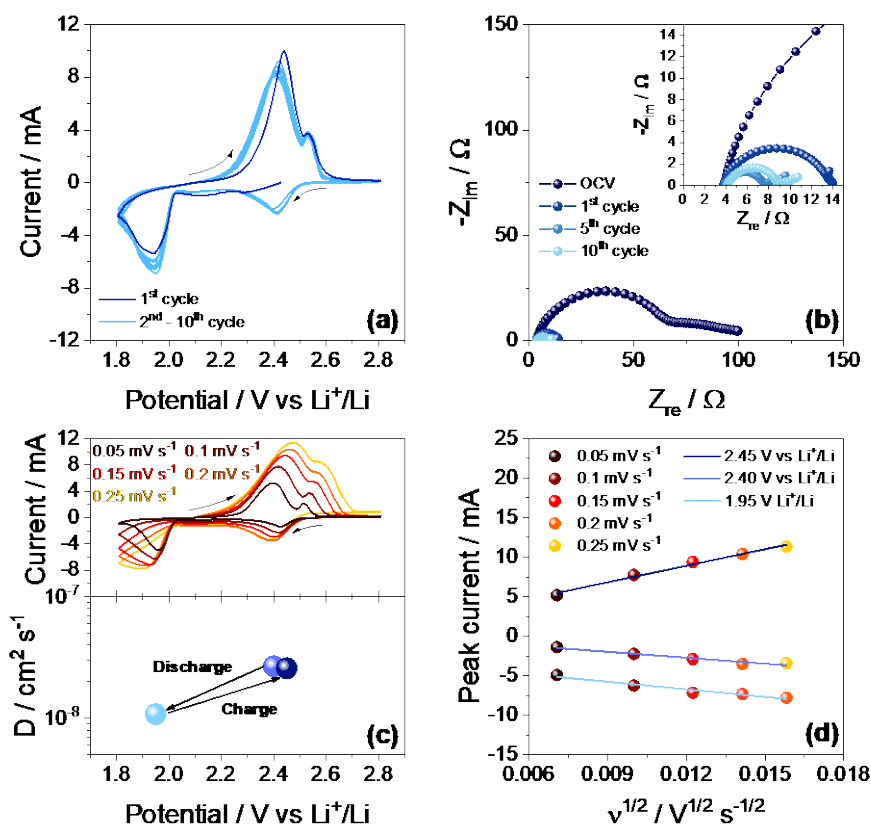


Figure 4.2.4 (a) Cyclic voltammetry (CV) measurement performed on a Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C cell at the constant scan rate of 0.1 mV s⁻¹ and (b) Nyquist plots recorded by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at the open circuit voltage (OCV) of the cell and after 1, 5 and 10 cycles (inset shows magnification). CV potential range: 1.8–2.8 V vs. Li⁺/Li; EIS frequency range: 500 kHz–100 mHz; EIS signal amplitude: 10 mV. (c) CV

measurement performed on a Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C cell at various scan rates, that is, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 and 0.25 mV s⁻¹ (top panel) and corresponding lithium diffusion coefficients (DLi) calculated through Randles-Sevcik equation (1) [77–79] (bottom panel). (d) Linear fitting of the peak currents obtained from the voltammograms reported in panel (c). CV potential range: 1.8–2.8 V vs. Li⁺/Li. See experimental section for samples' acronym.

Table 4.2.1 NLLSQ analyses performed on the Nyquist plots reported in Fig. 4.2.4b. The impedance spectra were recorded by EIS upon CV, carried out on a Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C cell. See experimental section for samples' acronym.

Cell condition	Circuit	R ₁ [Ω]	χ ²
OCV	R _e (R ₁ Q ₁)(R ₂ Q ₂)	60 ± 2	2.7×10 ⁻⁴
1 CV cycle	R _e (R ₁ Q ₁)	10 ± 0.2	4.0×10 ⁻⁴
5 CV cycles	R _e (R ₁ Q ₁)Q ₂	3.5 ± 0.1	1.5×10 ⁻⁴
10 CV cycles	R _e (R ₁ Q ₁)Q ₂	4.7 ± 0.1	5.9×10 ⁻⁵

Galvanostatic discharge–charge experiments were carried out to evaluate the performance of the Cr₂O₃@C composite in the semi-liquid Li/S cell using the DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI catholyte at a current density of C/5 (1C = 1675 mA g⁻¹) and at various C-rates (Fig. 4.2.5). The voltage profiles of the cell at C/5 rate (Fig. 4.2.5a) show upon the first activation cycle (see discussion of CV in Fig. 4.2.4a) the two discharge plateaus at about 2.4 and 2 V, corresponding to the reversible reaction of sulfur to form long and short chain polysulfides, respectively, which are reversed during charge into two plateaus at about 2.3 and 2.5 V, in line with the CV curves. Furthermore, Fig. 4.2.5a indicates that the cell at the steady state can deliver reversibly and with relatively low polarization a specific capacity exceeding 800 mAh g⁻¹. Insights on the cell performances

at various currents is given by the cycling profiles of Fig. 4.2.5b which displays a steady state capacity approaching 900 mAh g⁻¹ at C/10 and C/8, exceeding 800 mAh g⁻¹ at C/5, and slightly below 800 mAh g⁻¹ at C/3 rate. The decrease of the capacity by increasing the C-rate may be ascribed to the increase of the cell polarization by raising currents. Therefore, we can assume that the Cr₂O₃@C composite enables efficient reaction of the semi-liquid lithium sulfur cell and a suitable polysulfides reversible conversion from C/10 to C/3 rate, with capacity ranging from 900 to 800 mAh g⁻¹, that is, a moderate range of operation in line with similar cell configuration [54,80]. Remarkably, the cell cycled at C/5 holds almost its steady state capacity of about 800 mAh g⁻¹ with only limited signs of decay for 100 charge/discharge cycles, and retains a Coulombic efficiency approaching 100% over the whole cycling test (Fig. 4.2.5c).

Chapter 4: Results and discussion

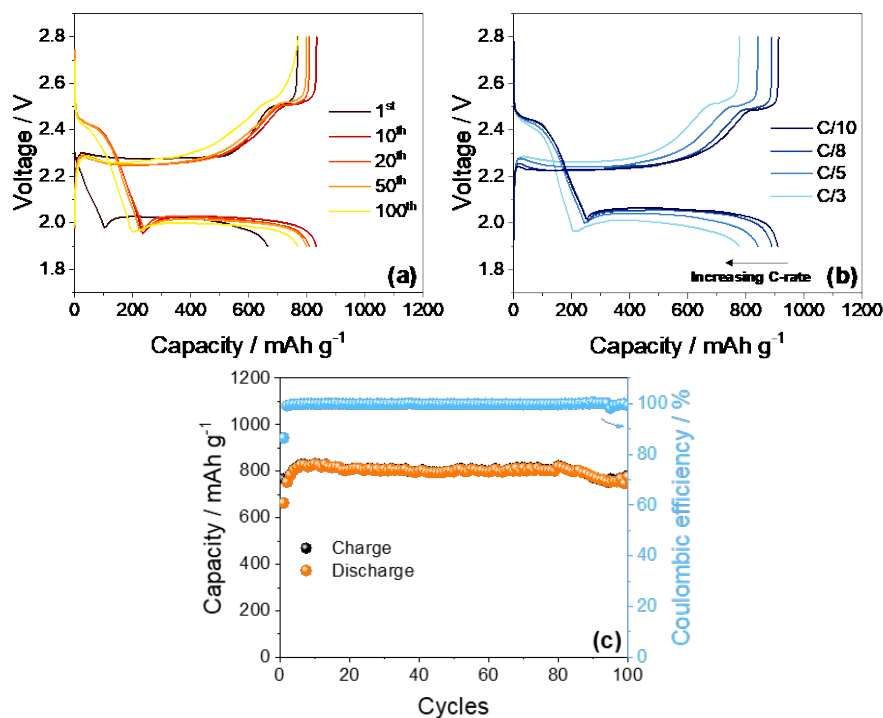


Figure 4.2.5 (a,b) Selected voltage profiles of the galvanostatic cycling measurement performed on a Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C cell (a) at the constant C-rate of C/5 (panel (c) shows the corresponding cycling trend and Coulombic efficiency) and (b) at increasing C-rates, that is, C/10, C/8, C/5 and C/3 (1C = 1675 mA g⁻¹). Voltage range: 1.9–2.8 V. See experimental section for samples' acronym.

The structural and morphological retention of the Cr₂O₃@C electrode is investigated in Fig. 4.2.6 by *ex-situ* SEM/EDS and XRD analyses performed before and after cycling at C/5 rate (1C = 1675 mA g⁻¹). The SEM of the pristine electrode (Fig. 4.2.6a) shows that the heterogeneous morphology of the material remains almost unchanged upon cycling (Fig. 4.2.6b), while the brightness of the image intensifies as most likely due to the insulating character of traces of sulfur crystallized on the surface during the electrochemical process. This speculation is fully supported by

the EDS elemental map reported in inset in Fig. 4.2.6b, which shows sulfur atoms uniformly distributed on the electrode surface after cycling. Furthermore, the structural stability of the material upon cycling is highlighted by the XRD patterns of Fig. 4.2.6c which evidence the retention of the α - Cr_2O_3 phase upon operating in Li/S cell, and the absence of undesired by-products formation, thus suggesting the inert nature of the Cr_2O_3 @C composite. Therefore, these remarkable features, as well as the promising electrochemical performances, suggest the Cr_2O_3 @C composite as a suitable electrode material for application in alternative Li/S cell configuration, such as the semi-liquid one investigated in this work.

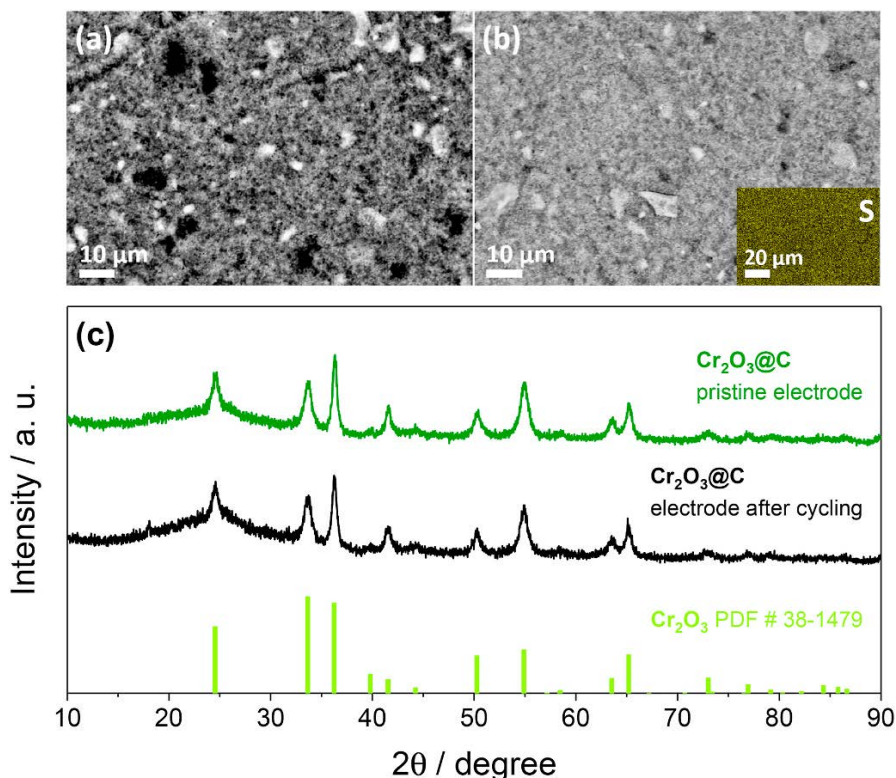


Figure 4.2.6 (a,b) Scanning electron microscopy (SEM) images of the Cr_2O_3 @C electrode (a) at the pristine state and (b) after 7 cycles at C/5 ($1\text{C} = 1675\text{ mA g}^{-1}$) in a cell exploiting the Li/DEGDME- Li_2S_8 -1m LiNO_3 -1m LiTFSI/ Cr_2O_3 @C configuration. Voltage range: 1.9–2.8 V. Inset in panel (b) displays the

Chapter 4: Results and discussion

corresponding energy dispersion spectroscopy (EDS) elemental map for sulfur. (c) X-ray diffraction (XRD) patterns of the Cr₂O₃@C electrode at the pristine state (dark green) and after the galvanostatic cycling test (black); reference data of Cr₂O₃ (light green, PDF # 38-1479) are also reported for comparison.

4.2.5. Conclusions

In summary, a Cr₂O₃@C composite has been synthesized from MIL-101(Cr) MOF, characterized by various chemical-physical techniques and successfully employed as the electrode support for the Li/S reaction in a semi-liquid cell employing a DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI catholyte. The composite revealed mesoporous agglomerates with primary particle size below 100 nm, homogeneous C, O, and Cr elements distribution, a BET surface area as high as 170 m² g⁻¹ and a pore volume of 0.5 cm³ g⁻¹. Furthermore, the tests indicated that the composite is predominantly formed by Cr₂O₃, and carbon with a weight ratio of about 13% due to the preparation technique which involved calcination in a nitrogen atmosphere at 600 °C and avoided oxidizing condition. On the other hand, bare Cr₂O₃ samples without carbon, not considered herein, may partially have semiconductor character, with a gap band of 3.3 eV [81], which is achieved both by oxidizing and reducing conditions as well as by doping with other oxides such as TiO₂ to create defects and increase the mobility of carriers [82]. The Cr₂O₃@C material enabled the reversible Li₂S₈ conversion to short chain polysulfides and back to sulfur with efficient kinetics and potentials ranging from about 2 V to above 2.4 V vs. Li⁺/Li. This performance was attributed to an enhanced electrode/electrolyte interphase characterized by resistance values below 5 Ω upon an electrochemical activation process, and a diffusion coefficient exceeding 10⁻⁸ cm² s⁻¹ at the various states of the charge. The Li/S semi-liquid cell has

operated between C/10 and C/3 current rates with a specific capacity ranging from about 900 mAh g⁻¹ to values slightly below 800 mAh g⁻¹. Furthermore, the battery revealed remarkable stability and a Coulombic efficiency approaching 100% at the steady state, while *ex-situ* SEM and XRD analyses evidenced the retention of both the electrode morphology and structure upon cycling. These findings well suggest the Cr₂O₃@C composite as suitable electrode for application in the alternative, semi-liquid lithium sulfur cell configuration.

4.2.6. References

- [1] J. Chen, C. Li, Z. Ristovski, A. Milic, Y. Gu, M.S. Islam, et al., A review of biomass burning: emissions and impacts on air quality, health and climate in China, *Sci. Total Environ.*, **2017**, 579, 1000–1034, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.025>.
- [2] C.D. Thomas, A. Cameron, R.E. Green, M. Bakkenes, L.J. Beaumont, Y. C. Collingham, et al., Extinction risk from climate change, *Nature*, **2004**, 427, 145–148, <https://doi.org/10.1038/nature02121>.
- [3] D. Di Lecce, R. Verrelli, J. Hassoun, Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations, *Green Chem.*, **2017**, 19, 3442–3467, <https://doi.org/10.1039/c7gc01328k>.
- [4] B. Scrosati, Recent advances in lithium ion battery materials, *Electrochim. Acta*, **2000**, 45, 2461–2466, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00333-9).
- [5] B. Scrosati, J. Hassoun, Lithium Batteries: Current Technologies and Future Trends, **2012**, <https://doi.org/10.1533/9780857096371.4.573>.
- [6] J.L. Sullivan, L. Gaines, Status of life cycle inventories for batteries, *Energy Convers. Manag.*, **2012**, 58, 134–148, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.01.001>.
- [7] A. Yoshino, Development of the lithium-ion battery and recent technological trends, in: G. Pistoia (Ed.), *Lithium-Ion Batteries*, Elsevier, **2014**, pp. 1–20, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59513-3.00001-7>.
- [8] J.B. Goodenough, Electrochemical energy storage in a sustainable modern society, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 14–18, <https://doi.org/10.1039/c3ee42613k>.
- [9] L. Carbone, S.G. Greenbaum, J. Hassoun, Lithium sulfur and lithium oxygen batteries, *New Front Sustain Energy Storage*, **2017**, 1, 228–247, <https://doi.org/10.1039/C6SE00124F>.

- [10] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.-W. Wang, H.-M. Cheng, F. Li, More reliable lithium-sulfur batteries: status, solutions and prospects, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1606823, <https://doi.org/10.1002/adma.201606823>.
- [11] J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y.-K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati, An advanced lithium-sulfur battery, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 1076–1080, <https://doi.org/10.1002/adfm.201200689>.
- [12] L. Ma, K.E. Hendrickson, S. Wei, L.A. Archer, Nanomaterials: science and applications in the lithium-sulfur battery, *Nano Today*, **2015**, *10*, 315–338, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.04.011>.
- [13] C. Barchasz, J.C. Leprêtre, F. Alloin, S. Patoux, New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell, *J. Power Sources*, **2012**, *199*, 322–330, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.021>.
- [14] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, J. Canales-Vázquez, Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizers for lithium-sulfur cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 17332–17340, <https://doi.org/10.1039/c4cp02829e>.
- [15] R. Wu, S. Chen, J. Deng, X. Huang, Y. Song, R. Gan, et al., Hierarchically porous nitrogen-doped carbon as cathode for lithium-sulfur batteries, *J. Energy Chem.*, **2018**, *27*, 1661–1667, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.02.010>.
- [16] Y. Yang, G. Yu, J.J. Cha, H. Wu, M. Vosgueritchian, Y. Yao, et al., Improving the performance of lithium-sulfur batteries by conductive polymer coating, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 9187–9193, <https://doi.org/10.1021/nn203436j>.
- [17] G. Ma, F. Huang, Z. Wen, Q. Wang, X. Hong, J. Jin, et al., Enhanced performance of lithium sulfur batteries with conductive polymer modified separators, *J. Mater. Chem. A.*, **2016**, *4*, 16968–16974, <https://doi.org/10.1039/C6TA07198H>.
- [18] Z. Wei Seh, W. Li, J.J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M.T. McDowell, et al., Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1331, <https://doi.org/10.1038/ncomms2327>.
- [19] F. Luna-Lama, C. Hernández-Rentero, A. Caballero, J. Morales, Biomass-derived carbon/γ-MnO₂ nanorods/S composites prepared by facile procedures with improved performance for Li/S batteries, *Electrochim. Acta*, **2018**, *292*, 522–531, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.176>.
- [20] V. Marangon, J. Hassoun, Sulfur loaded by nanometric tin as a new electrode for high-performance lithium/sulfur batteries, *Energy Technol.*, **2019**, *7*, 1900081, <https://doi.org/10.1002/ente.201900081>.
- [21] Y. Li, B. Shi, W. Liu, R. Guo, H. Pei, D. Ye, et al., Hollow polypyrrole @ MnO₂ spheres as nano-sulfur hosts for improved lithium-sulfur batteries, *Electrochim. Acta*, **2018**, *260*, 912–920, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.068>.
- [22] Y. Li, D. Ye, W. Liu, B. Shi, R. Guo, H. Zhao, et al., A MnO₂/graphene oxide/multiwalled carbon nanotubes-sulfur composite with dual-efficient polysulfide adsorption for improving lithium-sulfur batteries, *ACS Appl.*

- Mater. Interfaces*, **2016**, *8*, 28566–28573, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04270>.
- [23] X. Zhang, Y. Fan, M.A. Khan, H. Zhao, D. Ye, J. Wang, et al., Co–Ni binary-metal oxide coated with porous carbon derived from metal-organic framework as host of nano-sulfur for lithium-sulfur batteries, *Batter. Supercaps.*, **2020**, *3*, 108–116, <https://doi.org/10.1002/batt.201900121>.
- [24] Y.-S. Su, A. Manthiram, A facile in situ sulfur deposition route to obtain carbonwrapped sulfur composite cathodes for lithium-sulfur batteries, *Electrochim. Acta*, **2012**, *77*, 272–278, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.002>.
- [25] M. Li, W. Wahyudi, P. Kumar, F. Wu, X. Yang, H. Li, et al., Scalable approach to construct free-standing and flexible carbon networks for lithium-sulfur battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 8047–8054, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12546>.
- [26] W. Li, Z. Liang, Z. Lu, H. Yao, Z.W. Seh, K. Yan, et al., A sulfur cathode with pomegranate-like cluster structure, *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*, 1500211, <https://doi.org/10.1002/aenm.201500211>.
- [27] L. Zhang, P. Liang, X.-L. Man, D. Wang, J. Huang, H.-B. Shu, et al., Fe, N co-doped graphene as a multi-functional anchor material for lithium-sulfur battery, *J. Phys. Chem. Solid.*, **2019**, *126*, 280–286, <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.11.027>.
- [28] Z. Li, Q. He, X. Xu, Y. Zhao, X. Liu, C. Zhou, et al., A 3D nitrogen-doped graphene/TiN nanowires composite as a strong polysulfide anchor for lithium-sulfur batteries with enhanced rate performance and high areal capacity, *Adv. Mater.*, **2018**, *30*, 1804089, <https://doi.org/10.1002/adma.201804089>.
- [29] V. Marangon, D. Di Lecce, F. Orsatti, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, J. Hassoun, Investigating high-performance sulfur-metal nanocomposites for lithium batteries, *Sustain. Energy Fuels.*, **2020**, *4*, 2907–2923, <https://doi.org/10.1039/D0SE00134A>.
- [30] S. Kuyuldar, D.T. Genna, C. Burda, On the potential for nanoscale metal-organic frameworks for energy applications, *J. Mater. Chem. A.*, **2019**, *7*, 21545–21576, <https://doi.org/10.1039/C9TA09896H>.
- [31] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, F. Nouar, C. Davoisne, T. Devic, D. Gonbeau, et al., Cathode composites for Li–S batteries via the use of oxygenated porous architectures, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 16154–16160, <https://doi.org/10.1021/ja2062659>.
- [32] X.-J. Hong, T.-X. Tan, Y.-K. Guo, X.-Y. Tang, J.-Y. Wang, W. Qin, et al., Confinement of polysulfides within bi-functional metal-organic frameworks for high performance lithium-sulfur batteries, *Nanoscale*, **2018**, *10*, 2774–2780, <https://doi.org/10.1039/C7NR07118C>.
- [33] Y. Hou, H. Mao, L. Xu, MIL-100(V) and MIL-100(V)/rGO with various valence states of vanadium ions as sulfur cathode hosts for lithium-sulfur batteries, *Nano Res*, **2017**, *10*, 344–353, <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1326-0>.

Chapter 4: Results and discussion

- [34] J. Zhou, R. Li, X. Fan, Y. Chen, R. Han, W. Li, et al., Rational design of a metal–organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li–S batteries, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 2715–2724, <https://doi.org/10.1039/C4EE01382D>.
- [35] W.-W. Jin, H.-J. Li, J.-Z. Zou, S.-Z. Zeng, Q.-D. Li, G.-Z. Xu, et al., Conducting polymer-coated MIL-101/S composite with scale-like shell structure for improving Li–S batteries, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 4786–4793, <https://doi.org/10.1039/C7RA12800B>.
- [36] P.M. Shanthi, P.J. Hanumantha, B. Gattu, M. Sweeney, M.K. Datta, P.N. Kumta, Understanding the origin of irreversible capacity loss in non-carbonized carbonate-based metal organic framework (MOF) sulfur hosts for lithium-sulfur battery, *Electrochim. Acta*, **2017**, *229*, 208–218, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.115>.
- [37] Y. Zheng, S. Zheng, H. Xue, H. Pang, Metal–organic frameworks for lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A.*, **2019**, *7*, 3469–3491, <https://doi.org/10.1039/C8TA11075A>.
- [38] W. Bao, Z. Zhang, Y. Qu, C. Zhou, X. Wang, J. Li, Confine sulfur in mesoporous metal–organic framework @ reduced graphene oxide for lithium sulfur battery, *J. Alloys Compd.*, **2014**, *582*, 334–340, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.056>.
- [39] Z. Zhao, S. Wang, R. Liang, Z. Li, Z. Shi, G. Chen, Graphene-wrapped chromium-MOF(MIL-101)/sulfur composite for performance improvement of high-rate rechargeable Li–S batteries, *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, *2*, 13509–13512, <https://doi.org/10.1039/C4TA01241K>.
- [40] H. Zhang, W. Zhao, M. Zou, Y. Wang, Y. Chen, L. Xu, et al., 3D, mutually embedded MOF@carbon nanotube hybrid networks for high-performance lithium-sulfur batteries, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 1800013, <https://doi.org/10.1002/aenm.201800013>.
- [41] H. Jiang, X.-C. Liu, Y. Wu, Y. Shu, X. Gong, F.-S. Ke, et al., Metal-organic frameworks for high charge-discharge rates in lithium-sulfur batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 3916–3921, <https://doi.org/10.1002/anie.201712872>.
- [42] Q. Wu, X. Zhou, J. Xu, F. Cao, C. Li, Carbon-based derivatives from metal-organic frameworks as cathode hosts for Li–S batteries, *J. Energy Chem.*, **2019**, *38*, 94–113, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.005>.
- [43] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, A membrane-free lithium/polysulfide semi-liquid battery for large-scale energy storage, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 1552–1558, <https://doi.org/10.1039/c3ee00072a>.
- [44] M. Agostini, D.-J.J. Lee, B. Scrosati, Y.K. Sun, J. Hassoun, Characteristics of Li₂S₈-tetraglyme catholyte in a semi-liquid lithium–sulfur battery, *J. Power Sources*, **2014**, *265*, 14–19, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.074>.
- [45] S. Phadke, E. Coadou, M. Anouti, Catholyte formulations for high-energy Li–S batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, *8*, 5907–5914, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02936>.

- [46] B. Guo, M. Chi, X.-G. Sun, S. Dai, Mesoporous carbon–Cr₂O₃ composite as an anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **2012**, *205*, 495–499, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.092>.
- [47] Z. Cao, C. Zuo, Cr₂O₃/carbon nanosheet composite with enhanced performance for lithium ion batteries, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 40243–40248, <https://doi.org/10.1039/C7RA06188A>.
- [48] P. Chiochan, S. Kosasang, N. Ma, S. Duangdangchote, P. Suktha, M. Sawangphruk, Confining Li₂S₆ catholyte in 3D graphene sponge with ultrahigh total pore volume and oxygen-containing groups for lithium-sulfur batteries, *Carbon N. Y.*, **2020**, *158*, 244–255, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.015>.
- [49] D.J. Lee, M. Agostini, J.W. Park, Y.K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati, Progress in lithium-sulfur batteries: the effective role of a polysulfide-added electrolyte as buffer to prevent cathode dissolution, *ChemSusChem*, **2013**, *6*, 2245–2248, <https://doi.org/10.1002/cssc.201300313>.
- [50] S.S. Zhang, J.A. Read, A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries, *J. Power Sources*, **2012**, *200*, 77–82, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.076>.
- [51] X. Yu, Z. Bi, F. Zhao, A. Manthiram, Hybrid lithium–sulfur batteries with a solid electrolyte membrane and lithium polysulfide catholyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 16625–16631, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04209>.
- [52] F.Y. Fan, W.H. Woodford, Z. Li, N. Baram, K.C. Smith, A. Helal, et al., Polysulfide flow batteries enabled by percolating nanoscale conductor networks, *Nano Lett.*, **2014**, *14*, 2210–2218, <https://doi.org/10.1021/nl500740t>.
- [53] Y. Guan, X. Liu, N. Akhtar, A. Wang, W. Wang, H. Zhang, et al., Cr₂O₃ nanoparticle decorated carbon nanofibers derived from solid leather wastes for high performance lithium-sulfur battery separator coating, *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, *166*, A1671–A1676, <https://doi.org/10.1149/2.1181908jes>.
- [54] D. Di Lecce, V. Marangon, A. Benítez, Á. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, et al., High capacity semi-liquid lithium sulfur cells with enhanced reversibility for application in new-generation energy storage systems, *J. Power Sources*, **2019**, *412*, 575–585, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.068>.
- [55] W. Liu, J. Huang, Q. Yang, S. Wang, X. Sun, W. Zhang, et al., Multi-shelled hollow metal-organic frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 5512–5516, <https://doi.org/10.1002/anie.201701604>.
- [56] J. Gu, X. Yin, X. Bo, L. Guo, High performance electrocatalyst based on MIL-101 (Cr)/Reduced graphene oxide composite: facile synthesis and electrochemical detections, *ChemElectroChem*, **2018**, *5*, 2893–2901, <https://doi.org/10.1002/celc.201800588>.
- [57] B. Boukamp, A package for impedance/admittance data analysis, *Solid State Ionics*, **1986**, *18-19*, 136–140, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90100-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90100-1).

Chapter 4: Results and discussion

- [58] H.M. Gobara, R.S. Mohamed, S.A. Hassan, F.H. Khalil, M.S. El-Sall, Pt and Ni nanoparticles anchored into metal–organic frameworks MIL-101 (Cr) as swift catalysts for ethanol dehydration, *Catal. Lett.*, **2016**, *146*, 1875–1885, <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1826-2>.
- [59] F.J. Soler-Piña, C. Hernández-Rentero, A. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, J. Canales-Vázquez, Highly graphitized carbon nanosheets with embedded Ni nanocrystals as anode for Li-ion batteries, *Nano Res*, **2020**, *13*, 86–94, <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2576-4>.
- [60] S. Liu, F. Xu, L.-T. Liu, Y.-L. Zhou, W. Zhao, Heat capacities and thermodynamic properties of Cr-MIL-101, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2017**, *129*, 509–514, <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6168-9>.
- [61] M.-L. Chen, S.-Y. Zhou, Z. Xu, L. Ding, Y.-H. Cheng, Metal-organic frameworks of MIL-100(Fe, Cr) and MIL-101(Cr) for aromatic amines adsorption from aqueous solutions, *Molecules*, **2019**, *24*, 3718, <https://doi.org/10.3390/molecules24203718>.
- [62] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C D. Briggs, D. Wanger, W. M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg Perkin-Elmer, Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, **1979**, p. 190, <https://doi.org/10.1002/sia.740030412>.
- [63] A. Benítez, A. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, E. Rodríguez-Castellón, J. Canales-Vázquez, Physical activation of graphene: an effective, simple and clean procedure for obtaining microporous graphene for high-performance Li/S batteries, *Nano Res*, **2019**, *12*, 759–766, <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2282-2>.
- [64] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 1319–1324, <https://doi.org/10.1039/a908800h>.
- [65] J.R. Hoenigman, R.G. Keil, An XPS study of the adsorption of oxygen and water vapor on clean lithium films, *Appl. Surf. Sci.*, **1984**, *18*, 207–222, [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(84\)90045-X](https://doi.org/10.1016/0378-5963(84)90045-X).
- [66] Z. Wang, M. Li, Y. Ye, Y. Yang, Y. Lu, X. Ma, et al., MOF-derived binary mixed carbon/metal oxide porous materials for constructing simultaneous determination of hydroquinone and catechol sensor, *J. Solid State Electrochem.*, **2019**, *23*, 81–89, <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4111-z>.
- [67] A. Farisabadi, M. Moradi, S. Hajati, M.A. Kiani, J.P. Espinos, Controlled thermolysis of MIL-101(Fe, Cr) for synthesis of Fe_xO_y/porous carbon as negative electrode and Cr₂O₃/porous carbon as positive electrode of supercapacitor, *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *469*, 192–203, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.053>.
- [68] X. Liu, J.-Q. Huang, Q. Zhang, L. Mai, Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries, *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1601759, <https://doi.org/10.1002/adma.201601759>.
- [69] X. Tao, J. Wang, C. Liu, H. Wang, H. Yao, G. Zheng, et al., Balancing Surface Adsorption and Diffusion of Lithium-Polysulfides on Nonconductive Oxides

- for Lithium-Sulfur Battery Design, *Nature Comm.*, **2016**, 7, 11203, <https://doi.org/10.1038/ncomms11203>.
- [70] X. Tao, J. Wang, Z. Ying, Q. Cai, G. Zheng, Y. Gan, et al., Strong sulfur binding with conducting magnéli-phase Ti_nO_{2n-1} nanomaterials for improving lithium-sulfur batteries, *Nano Lett.*, **2014**, 14, 5288–5294, <https://doi.org/10.1021/nl502331f>.
- [71] X. Liang, C. Hart, Q. Pang, A. Garsuch, T. Weiss, L.F. Nazar, A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 5682, <https://doi.org/10.1038/ncomms6682>.
- [72] L. Carbone, T. Coneglian, M. Gobet, S. Munoz, M. Devany, S. Greenbaum, et al., A simple approach for making a viable, safe, and high-performances lithium-sulfur battery, *J. Power Sources*, **2018**, 377, 26–35, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.079>.
- [73] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, R.P. Buck, Interpretation of finite-length-warburg-type impedances in supported and unsupported electrochemical cells with kinetically reversible electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, 138, 1368–1371, <https://doi.org/10.1149/1.2085788>.
- [74] L. Carbone, D. Di Lecce, M. Gobet, S. Munoz, M. Devany, S. Greenbaum, et al., Relevant features of a triethylene glycol dimethyl ether-based electrolyte for application in lithium battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 17085–17095, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03235>.
- [75] T.Q. Nguyen, C. Breitkopf, Determination of diffusion coefficients using impedance spectroscopy data, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165, E826–E831, <https://doi.org/10.1149/2.1151814jes>.
- [76] D. Di Lecce, V. Gancitano, J. Hassoun, Investigation of Mn and Fe substitution effects on the characteristics of high-voltage $LiCo_{1-x}M_xPO_4$ ($x = 0.1, 0.4$) cathodes prepared by sol-gel route, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8, 278–289, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05325>.
- [77] J.E.B. Randles, A cathode ray polarograph. Part II.—the current-voltage curves, *Trans. Faraday Soc.*, **1948**, 44, 327–338, <https://doi.org/10.1039/TF9484400327>.
- [78] A. Sevcík, Oscillographic polarography with periodical triangular voltage, *Collect. Czech Chem. Commun.*, **1948**, 13, 349–377, <https://doi.org/10.1135/cccc19480349>.
- [79] D. Di Lecce, J. Hassoun, Lithium transport properties in $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ olivine cathodes, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 20855–20863, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06727>.
- [80] S. Kim, H. Song, Y. Jeong, Flexible catholyte@carbon nanotube film electrode for high-performance lithium sulfur battery, *Carbon N. Y.*, **2017**, 113, 371–378, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.019>.
- [81] A. Holt, P. Kofstad, Electrical conductivity and defect structure of Cr_2O_3 . I. High temperatures ($>1000^\circ C$), *Solid State Ionics*, **1994**, 69, 127–136, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90401-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90401-4).
- [82] A. Holt, Electrical conductivity of Cr_2O_3 doped with TiO_2 , *Solid State Ionics*, **1999**, 117, 21–25, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00244-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00244-6)

4.3. Alternative lithium-ion battery using biomass-derived carbons as environmentally sustainable anode

4.3.1. Abstract

Disordered carbons derived from biomass are herein efficiently used as an alternative anode in lithium-ion battery. Carbon precursor obtained from cherry pit is activated by using either KOH or H₃PO₄, to increase the specific surface area and enable porosity. Structure, morphology and chemical characteristics of the activated carbons are investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG), Raman spectroscopy, nitrogen and mercury porosimetry. The electrodes are studied in lithium half-cell by galvanostatic cycling, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The study evidences substantial effect of chemical activation on the carbon morphology, electrode resistance, and electrochemical performance. The materials reveal the typical profile of disordered carbon with initial irreversibility vanishing during cycles. Carbons activated by H₃PO₄ show higher capacity at the lower C-rates, while those activated by KOH reveal improved reversible capacity at the high currents, with efficiency approaching 100% upon initial cycles, and reversible capacity exceeding 175 mAh g⁻¹. Therefore, the carbons and LiFePO₄ cathode are combined in lithium-ion cells delivering 160 mAh g⁻¹ at 2.8 V, with a retention exceeding 95% upon 200 cycles at C/3 rate. Hence, the carbons are suggested as environmentally sustainable anode for Li-ion battery.

4.3.2. Introduction

Lithium-ion battery is the most diffused energy storage system for modern applications such as computers, electronic devices, and electric vehicles (EVs) [1]. This important system may actually satisfy the increasing demand for energy storage from renewable sources for mitigating climate change issues, which are possibly driven from the use of fossil fuels, and related greenhouse gasses emission [2,3]. Lithium-ion battery, in its most conventional configuration, is formed by electrodes based on Li^+ intercalation or insertion materials at the cathode, such as LiCoO_2 and LiFePO_4 , and graphite at the anode side, separated by an inorganic electrolyte dissolving a lithium salt (e.g., EC:DMC, LiPF_6) [1,4]. Since first commercialization by Sony Corporation during 1991 [5] LIB employs graphite as the preferred anode, with a theoretical specific capacity of 372 mAh g^{-1} [6], while only few other examples of practical interest, such as Si and Sn-based materials [7,8], carbon/ alloy mixtures [9,10], and lithium titanate spinels [11] have been proposed as alternative materials. A great number of studies has focused on various carbonaceous materials alternative to graphite for application as anodes in LIBs [12–18]. Suitable characteristics for enabling the energy storage properties of carbons are an increased active surface area for ensuring sufficient contact between electrode and electrolyte, the presence of pores, and their size distribution. The latter characteristic plays a key role for enhancing the electrochemical process since micro-pores can fasten ions exchange, whereas the meso- and macro-pores act as a reservoir for active ions [19]. Furthermore, an increased awareness for environmental issues driven from CO_2 emission by biomass burning promoted several efforts for entrapping C in sustainable materials [20]. Therefore, biomass-derived carbon electrodes have attracted relevant attention due to their structural

versatility, tunable physical/chemical properties, environmental friendliness, and considerable economic value [21]. These substrates were actually employed in various energy-storage systems such as Li-ion, Na-ion and supercapacitors. Indeed, a recent paper reported ultrafine CoP nanoparticles embedded in carbon nanorod grown on the biomass-derived carbon (BC), that is, CoP@C/BC, as anode materials for lithium-ion batteries with a specific capacity of about 300 mAh g⁻¹, and an outstanding long-term cycling performance of about 1000 cycles [22]. Another effective method employed buckwheat hulls as the precursor to prepare oxygen-doped hard carbon by simple carbonization [23]. The electrode revealed in sodium battery a maximum reversible capacity of 400 mAh g⁻¹ at 50 mA g⁻¹, and capacity retention of 96% with respect to the initial capacity (about 110 mAh g⁻¹) over 3000 cycles at 2A g⁻¹. Furthermore, all carbon-based Li-ion capacitor was obtained from environmentally threatening prosopis juliflora [24]. The pyrolyzed carbon exhibited a few layers of graphene-like structure, and tubular morphology with multiple inherent heteroatoms like N, S, and Ca which enhanced electrical conductivity, pore generation, thus improving capacity/capacitance of carbonaceous materials. The material has been lithiated, and it delivered an energy density of about 216 Wh kg⁻¹, retaining about 94% initial capacity after 5000 cycles [24]. Various carbons, obtained from loofah [25], coffee [26], honey [27], walnut shells [28], and cherry pits [29] residues, have been already reported as suitable electrode for lithium-ion battery, while other activated carbons derived from bamboo [30], natural seed [31], corncobs [32] or tea [33] residues have also been proposed for sodium batteries. In addition, olive stone [34], almond shell [35], walnut shell, peanut shell, and pistachio hull [36], have been used as precursor for carbons employed in Li-S batteries.

Chapter 4: Result and discussion

Herein, we propose an alternative carbon electrode obtained from the ligno-cellulosic waste of cherry pits (CP), which is considered a viable raw material since produced by a relevant amount (e.g., with global production of cherry in 2017 of about 2.5 millions of tons mainly used for Kirsch, beers, jams, chocolates, manufacturing [37]). Generally, carbonaceous substrates obtained from bio-residues require an activation procedure involving chemical agents, such as bases (e.g., KOH) or acids (e.g., H₃PO₄), and thermal steps (e.g., annealing under Ar, Ar/H₂ or N₂ atmosphere), for removing organic fractions and promoting carbon porosity and surface characteristics suitable for application in battery [27,28,32,38,39]. In particular, potassium hydroxide (KOH) favors chemical activation according to a complex mechanism involving the formation of K₂CO₃, K₂O, and possibly reducing species such as metallic K, while thermal treatment generally produce water vapor, CO₂, and CO gasses leading to a physical activation [40]. Furthermore, phosphoric acid (H₃PO₄) can generate P-containing functional groups into the carbon matrix [41], which may promote the formation of micro-pores into the carbon, and actually improve the electrochemical stability of the material in battery [42]. We have previously shown the possible application of a carbon derived from cherry pits biomass activated by H₃PO₄ as a substrate in lithium-sulfur battery [43]. In this work, we extend our study by reporting carbons obtained from cherry pits, activated both by H₃PO₄ and KOH, and differing by the porosity nature and degree, for application in an alternative Li-ion battery using the LiFePO₄ cathode. LiFePO₄ is an olivine-structure materials characterized by a flat plateau at 3.5 V, a theoretical specific capacity of 170 mAh g⁻¹, and a relevant stability in lithium cell [44,45]. The carbon materials are fully characterized in terms of structure, morphology, and electrochemical behavior, and efficiently used in full cells

characterized by an extended cycle life and a remarkable environmental compatibility.

4.3.3. Experimental

4.3.3.1. Synthesis of the active materials

The two samples studied in this work were derived from biomass residues of cherry pits (CP), supplied by Asociación de Cooperativas del Valle del Jerte (Cáceres province, Spain). After being dried, and ground, the biomass residues of cherry pits (i.e., a sample still not suitable for battery testing due to the organic residue) were sized and the fraction of particle between 1 and 2 mm was chosen. 50 g of residues were immersed in 250 mL of diluted H₂SO₄ solution (5 vol%) for 24 h, filtered, and washed with distilled water until pH reached a value of 6 in the residual liquid. The resulting powder (CP) was processed according to previous reports, as summarized in Table 4.3.1. Accordingly, two different activation agents (AA), that is, potassium hydroxide (KOH) [46] (sample AC-K), and phosphoric acid (H₃PO₄) [47] (sample AC-H) were used. 25 g of powder were dispersed in distilled water, and added by the specific amount (Table 4.3.1) of either H₃PO₄ (85 wt% in H₂O, 99.99%, Sigma Aldrich) or KOH (ACS reagent, ≥85%, pellets, Sigma Aldrich). Subsequently, the samples were dried for 24 h at 100 °C, annealed for 2 h at 800 °C under N₂ atmosphere with a flow of 100 mL/min and heating rate of 10 °C/min, washed with diluted HCl, with distilled water until a pH value above 6, and finally dried in oven at 120 °C overnight. The LiFePO₄ material was described a previous paper [48].

Table 4.3.1 Synthesis conditions of the activated carbons reported in this work. See experimental section for sample's acronym.

Sample acronym	Activation Agent (AA)	Preparation			
		CP (g)	AA (g)	T _c (°C)	t (h)
AC-H	H ₃ PO ₄	25	44	800	2
AD-K	KOH	25	25	800	2

4.3.3.2. Materials characterization

The elemental chemical analysis of activated carbons was carried out using a LECO CHNS-932 micro-analyser coupled with a VTF900 furnace for oxygen. The system enables the analysis of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur separately from oxygen. The structural properties were examined using XRD, Raman and FT-IR spectroscopy. The XRD patterns were obtained with a Bruker D8 Discover X-ray diffractometer, using CuK α radiation, and a Ge monochromator within a range of 2-80° (2 θ) using a step size of 0.04° and 1.05 s per step. Raman measurements were performed under ambient conditions through a Renishaw inVia Microscope equipped with a Renishaw CCD Camera (578 x 400) detector, and a 532 nm edge in line focus mode laser. The FT-IR spectra were recorded in a Perkin-Elmer 1720 FT-IR spectrometer in the 4000–400 cm⁻¹ wavenumber range, 40 scans being taken at 2 cm⁻¹ resolution. Pellets were prepared by mixing powdered sample, and KBr (Merck, for spectroscopy) at a sample/KBr weight ratio of 1:500. Each mixture was compacted at 10 tons cm⁻¹ for 3 min, using a Perkin-Elmer hydraulic press.

The textural properties were examined by nitrogen, and mercury porosimetry. Autosorb-1 semiautomatic apparatus (Quantachrome) using nitrogen as an adsorbent was used to obtain the micropore volume (V_{mi}), by applying the Dubinin–Radushkevich equation [49]. The pore size

distribution of the carbons in the micropore and narrow mesopore ranges was obtained by applying the density functional theory (DFT) method. Macropore, and mesopore volumes were determined by a mercury porosimeter Autoscan-60 (Quantachrome). From the plots of cumulative pore volume (V_{cu}) versus pore radius (r), macropore volume, $V_{ma}=V_{cu}$ (at $r = 250 \text{ \AA}$), and mesopore volume, $V_{me} = V_{cu} \text{ (at } r < 20 \text{ \AA)} - V_{ma}$, of the samples were obtained. Finally, the total pore volume (V_T) was estimated by using of the equation $V_T = V_{mi} + V_{me} + V_{ma}$.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed by using a Mettler Toledo TGA/DSC-1 at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ from 30 to $800 \text{ }^\circ\text{C}$, under an oxygen atmosphere. Before the measurements, the samples were dried overnight at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ to remove traces of moisture.

Sample's morphology was studied by transmission electron microscopy (TEM), using a Zeiss EM 910 microscope equipped with a tungsten thermoionic electron gun operating at 100 kV, and scanning electron microscopy (SEM), using a Zeiss EVO 40 microscope equipped with a LaB_6 thermoionic electron gun. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was recorded on the SEM images through a X-ACT Cambridge Instruments analyzer to study the element distribution.

4.3.3.3. Electrode preparation and electrochemical characterization

The electrodes were prepared by mixing the active material, either carbons or LiFePO_4 , with carbon super P (Timcal, conducting agent) and polyvinylidene fluoride (PVDF 6020, Solef Solvay, binder) in a weight proportion of 80:10:10, and adding 1-methyl-2- pyrrolidinone (NMP,

Chapter 4: Result and discussion

Sigma-Aldrich) to obtain a slurry for coating the materials on a Cu foil (MTI Corporation, 18 mm) (carbons) or Al foil (LiFePO₄), using Doctor-Blade technique. The slurry was heated for 3 h at 70 °C by using a hot plate to remove the solvent, and cut into disks (either 10 or 14 mm-diameter), which were dried at 105 °C overnight under vacuum. The loading of the active material in the final electrode was about 3,5 mg cm⁻² for carbons and 4 mg cm⁻² for LiFePO₄.

The electrochemical process of the carbon materials was evaluated both in 2032 coin-type cells (MTI Corporation) and 3- electrode T-cell, prepared in an Ar-filled glove box (MBraun, O₂ and H₂O content below 1 ppm), with a Li/ EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF₆/carbon configuration, using the selected carbon as the working electrode (14 mm-diameter in coin cell and 10 mm-diameter in T-cell), a Whatman disk soaked with the electrolyte as the separator, and a lithium metal disk as the counter and reference electrode.

Cyclic voltammetry (CV) and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were performed by using 3-electrode T-cell through a VersaSTAT MC Princeton Applied Research (PAR) analyzer. CV measurements consisted of ten cycles in the 0.01–2.8 V potential range with a scan rate of 0.1 mV s⁻¹, while EIS measurements were taken at the open circuit (OCV), after the first, fifth, and tenth CV cycle in the 500 kHz–100 mHz frequency range using a 10 mV signal amplitude.

Galvanostatic cycling tests were performed in 2032 coin-type cells (MTI Corporation) by using a MACCOR series 4000 battery test system within the voltage window 0.01–2.8 V. Rate Capability measurement was performed using current values of C/10, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C and 5C (1C = 372 mA g⁻¹). Galvanostatic tests prolonged to 200 cycles were performed

at constant rate of $C/3$. Both specific current and specific capacity were referred to the carbon mass, that is, the electrochemically active component in the electrode.

The stability of the two carbon materials in lithium cell upon prolonged galvanostatic cycling at $C/3$ ($1C = 372 \text{ mA g}^{-1}$) was evaluated by performing EIS measurements at the OCV, and after the first, tenth, and hundredth discharge/charge cycle in the 500 kHz–100 mHz frequency range using a 10 mV signal amplitude.

The performance of the LiFePO_4 cathode in lithium cell was investigated by a galvanostatic cycling test using a constant current rate of $C/3$ ($1C = 170 \text{ mA g}^{-1}$) for over 100 cycles in the 2.7– 4.0 V voltage range. The cell was assembled by adopting the Li/ EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M $\text{LiPF}_6/\text{LiFePO}_4$ configuration, using a Celgard separator soaked with the electrolyte. Both specific current and specific capacity were referred to the LiFePO_4 mass.

The lithium-ion full cells were assembled by coupling the selected carbon (either AC-K or AC-H) with a LiFePO_4 cathode in 2032 coin-type cells (MTI Corporation) using the configuration Carbon/EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M $\text{LiPF}_6 /\text{LiFePO}_4$. Before use in Li-ion cell, the carbon electrodes were pre-activated by 30 galvanostatic cycles in lithium half-cell at a current rate of $C/3$ ($1C = 372 \text{ mA g}^{-1}$) in a coin cell with the above mentioned configuration. After activated, the carbon electrodes were recovered from the corresponding cells upon disassembling, washed using DMC, dried under vacuum for 30 min, and employed in the above described Li-ion cell as the negative electrode.

Chapter 4: Result and discussion

Cycling tests of the Li-ion cells were performed using a MACCOR series 4000 battery test system within the voltage window 0.2–3.8 V. Rate capability measurements were performed using current values of C/5, C/3, 1C and 2C (1 C = 170 mA g⁻¹). Galvanostatic tests prolonged over 200 cycles were performed at a current rate of C/3. Both specific current and specific capacity of the full-cell were referred to the LiFePO₄.

4.3.4. Results and discussion

Coals composition is detected by elemental analysis and reported in terms of weight % in Table 4.3.2. The carbon activated with KOH reveals higher content of C (about 89%), less O (about 8%) and H (about 1%), compared to the sample activated by H₃PO₄ (about 81%, 11% and 2%, respectively), while N and S contents appear almost negligible for both samples (i.e., lower than 1%). Relevantly, AC-K evidences an overall element content higher than 99%, instead AC-H shows an elemental content of about 94%, thus suggesting the additional presence of different atoms in the latter carbon. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) of the AC-H sample reported subsequently (see Fig. 4.3.3) indicates phosphorous (P) as the additional element (around 6% weight).

Table 4.3.2 Elemental analysis of AC-K and AC-H samples: weight % of C, H, N, S and O, respectively. See experimental section for sample's acronym.

	Sample					Sum
	C	H	N	S	O	
AC-K	88.99	1.05	0.65	0.05	8.34	99.08
AC-H	80.57	2.0	0.18	0.06	11.40	94.21

The structural characteristics of the carbon samples investigated in this work are summarized in Fig. 4.3.1. Indeed, Fig. 4.3.1a shows the XRD patterns of AC-K (red line) and AC-H (green line) as well as the reference patterns of graphite (PDF # 41-1487). The figure evidences for both samples similar patterns characterized by the absence of defined peaks of ordered graphite, and the presence of two weak and broad signals around $2\theta = 26^\circ$ and 44° , likely attributed to the (0 0 2) and (1 0 0) reflections of highly disordered carbons [50,51]. Furthermore, the Raman spectra of Fig. 4.3.1b show the D and G bands of carbon at approximately $\tilde{\nu} = 1346$ and 1594 cm^{-1} , respectively, with an intensity ratio (I_D/I_G) of 0.96 in AC-K and 0.95 in AC-H. The relatively high I_D/I_G value likely indicates a pronounced defect content and a small average size of the sp^2 domains [52]. It is worth mentioning that the slightly lower intensity of the XRD reflections and higher I_D/I_G value of the AC-K sample may likely suggest a more effective activation of the carbon sample by using KOH rather than H_3PO_4 [42,43,46,47]. The TGA curves performed under oxygen and reported in Fig. 4.3.1c reveal a different trend for the studied carbons. The two samples begin losing weight from about 200°C , most likely due to organic residues which are more relevant in AC-K (about 18% of weight loss until 450°C) compared to AC-H (about 7% weight loss until 450°C). Both samples reveal a fast decay of the weight around 500°C due to the full oxidation of the carbon to CO_2 . However, this pronounced weight loss represents more than 95% in the sample activated with KOH and only 40% when the activation is carried out with H_3PO_4 . Therefore, the weight loss of the AC-H sample at temperatures higher than 500°C may be likely ascribed to concomitant oxidative decomposition of impurities rather than the exclusive pyrolysis of C. The inset of Fig. 4.3.1c, reporting the DTG curves, evidences at least two additional stages of weight loss for AC-H

Chapter 4: Result and discussion

(green curve), that is, just above 500 °C and at about 650 °C, while only the main peak around 500 °C is observed for AC-K (red curve). Lignocellulosic materials react with H₃PO₄ according to a complex bond-breaking process involving CO, CO₂ and CH₄ gases evolution, even at low temperatures, with formation of phosphate esters by cellulose phosphorylation [53]. On the other hand, appreciable presence of P is actually suggested by EDS hereafter, while the presence of phosphorylated functional groups is confirmed by the FT-IR spectra of the AC-H sample reported in Fig. 4.3.1d. The latter figure shows the absorption spectra of carbon samples activated using H₃PO₄ by heating at various temperatures between 350 and 550 °C, that is, temperature range corresponding to the change of TG curve's slope observed in Fig. 4.3.1c. The FT-IR spectra reveal a series of shoulders and absorption bands whose position and allocation are detailed in Table 4.3.3 [54].

As above mentioned, elemental analysis (see Table 4.3.2) and EDS suggest for the carbons surface groups involving both O and P, despite the repeated washing adopted to leach the phosphorus species. Interestingly, the relative intensity of the IR bands located between 1600 and 1200 cm⁻¹ (Fig. 4.3.1d) tends to increase by raising the temperature from 350 and 500 °C, thus suggesting increased concentration of surface groups with C=C, C-O and/or P=O bonds, while a further temperature raise leads to the decrease of the functional groups content. Therefore, the weight loss at temperature higher than 500 °C observed by thermogravimetry (Fig. 4.3.1c) would mainly correspond to the gasification of carbon, while at higher temperatures additional phases related to the phosphorous groups would also be volatilized, thus accounting for the AC-H thermogram complexity observed in Fig. 4.3.1c.

The high ash content in AC-H, around 15%, is also observed in other biomass-derived carbons activated with H_3PO_4 [55] in a much higher ratio than samples activated by KOH such as AC-K. Therefore, the thermal measurements reveal substantial differences between the two sample, and likely suggest a more relevant organic fraction for AC-K while a more significant inorganic residue for AC-H.

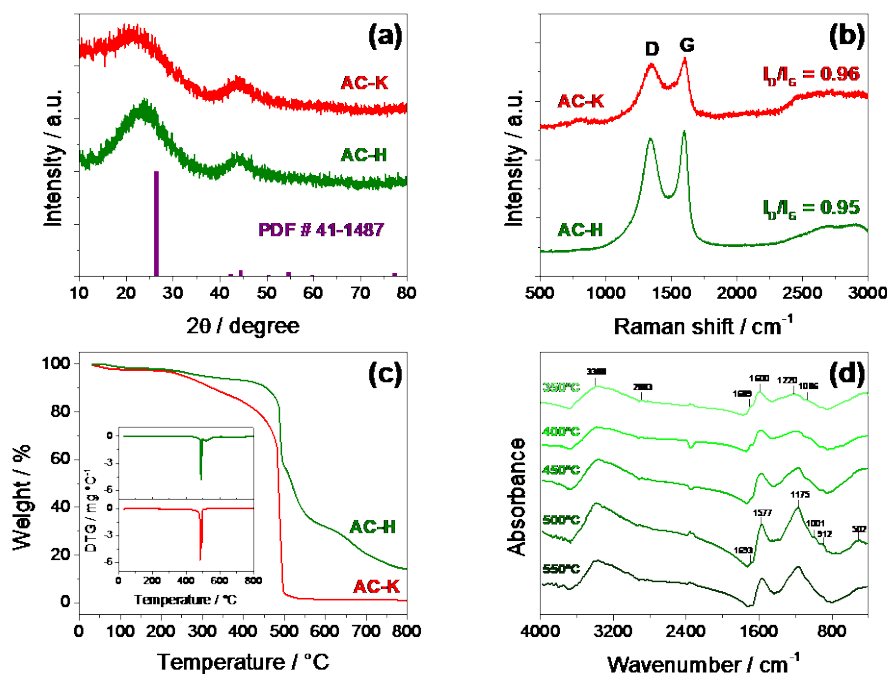


Figure 4.3.1 (a-c) Structural study of the samples. (a) X-ray diffraction patterns (XRD), (b) Raman spectra, (c) Thermogravimetric Analysis (TGA) under oxygen atmosphere of AC-K (red line) and AC-H (green line); (insert: DTG curves) (d) FT-IR spectra of the AC-H sample heated at different temperatures. See experimental section for sample's acronym.

Table 4.3.3 Assignment of absorption bands of the FT-IR spectra of AC-H sample (cm^{-1}) collected in Fig. 4.3.1d. See experimental section for sample's acronym.

Wavenumber / cm^{-1}	Assignments	Group
3388	v (O-H)	Intermolecular hydrogen bond: alcohols, phenols and carboxylic acids
1693	v (C=O)	Esters: quinone and carboxylic acids
1577	v (C=C)	Olefinic groups and aromatic rings
1175	v (C-OH)	Phenols and carboxylic acids
	v (C-O) in C-O-C	Ethers
	v (P=O)	Phosphate esters and polyphosphate
1001	v (P-OH)	Phosphate esters and polyphosphate
	v (C-O) in P-O-C	Phosphate esters and polyphosphate
912	v (P-O) in P-O-C	Phosphate esters and polyphosphate

The effects of the activation conditions on the surface area and the pore volume of the two samples are evaluated by N_2 and Hg adsorption-desorption measurements reported in Fig. 4.3.2 and summarized in Table 4.3.4. The N_2 adsorption isotherms of the two activated carbons shown in Fig. 4.3.2a reveal the expected trends, both belonging to a type I BDDT classification, typical of microporous solids with relatively small external surfaces. The higher adsorption values of the sample AC-H with respect to AC-K observed in Fig. 4.3.2a indicate extended surface area of the former compared to the latter, that is, 1662 and $1171\text{m}^2\text{g}^{-1}$, respectively, possibly suggesting a more efficient removal of the organic part by means of H_3PO_4 rather than KOH, in line with the TG

measurements [46,47]. Although the two samples have the same micropore volume (V_{mi}), approaching $0.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and an overall-pore volume (V_T) only slightly higher for AC-K compared to AC-H, with values of about 1.1 and $1.0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively, the DFT plots of Fig. 4.3.2b show appreciable differences in pore size. Indeed, AC-K has pores with an average size below 0.8 nm, instead AC-H pores range around 1.5 nm. The analysis of the Hg porosimetry data reported in Fig. 4.3.2c shows relevantly different distribution of macro- and meso-pores (see Table 4.3.4). AC-H has meso-pores with a volume (V_{me}) of about $0.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and a much lower macro-pores volume (i.e., V_{ma} of about $0.08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) compared to AC-K which contains predominantly macro-pores ($V_{ma} = 0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Furthermore, AC-K shows a slightly higher overall porosity compared to AC-H, that is, 1.13 and $0.97 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectively (V_T in Table 4.3.4). These remarkable differences indicate an actual effect of the activation conditions on the samples characteristics, and suggest a careful selection of the operating conditions adopted during the synthesis for achieving the appropriate features.

Several literature papers have indicated the role of combination of the macro-, meso- and micro pores in enhancing the electrode performances in terms of i) electrolyte accessibility, and electrode wettability, which are particularly promoted by the macro and meso-pores [19], ii) ion diffusion rate, and iii) charge transport kinetics at the electrode/electrolyte interphase which is mainly ascribed to micro pores [56]. Accordingly, a promoted electrolyte accessibility limits the cell polarization, thus favoring the energy efficiency, while low charge-transfer resistance, and fast ion diffusion at the electrode/electrolyte interphase increase the rate capability of the porous carbon materials [57]. Therefore, the simultaneous presence of various types of porosity into the

hierarchical carbon actually allows enhanced performances of the electrode in energy storage devices [56].

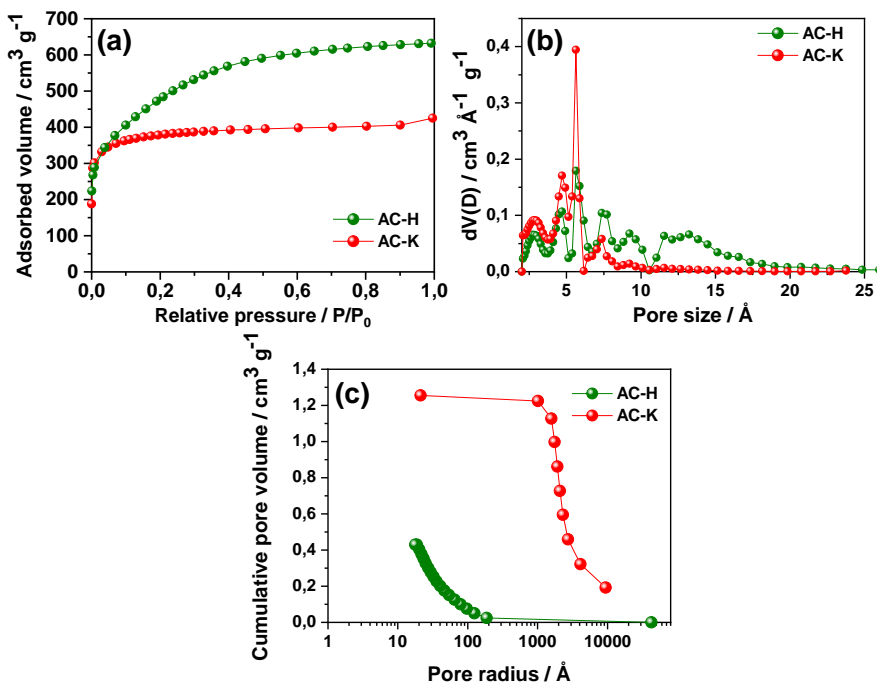


Figure 4.3.2 (a) N₂ adsorption BET isotherms recorded at 77 K, (b) pore size distribution obtained by density functional theory (DFT), and (c) cumulative pore volume trending determined by Hg porosimetry of AC-K (red) and AC-H (green) samples. See experimental section for sample's acronym.

Table 4.3.4 Surface area (S_{BET}), and micro-pores volume (V_{mi}) of AC-K, and AC-H as determined by N₂ adsorption-desorption BET isotherms. Volume of meso-pores (V_{me}), and macro-pores (V_{ma}) of AC-K, and AC-H as determined by Hg-porosimetry. V_T represents the overall sample porosity. See experimental section for sample's acronym.

Sample	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{mi} (N ₂) (cm ³ g ⁻¹)	V_{me} (Hg) (cm ³ g ⁻¹)	V_{ma} (Hg) (cm ³ g ⁻¹)	V_T (Hg) (cm ³ g ⁻¹)
AC-K	1171	0.57	0.08	0.48	1.13
AC-H	1662	0.57	0.40	0.08	0.97

The morphological characteristics of the samples are delighted by SEM, and TEM as reported in Fig. 4.3.3. The samples reveal primary micrometric particles with bigger size for AC-K (about 200 μm , SEM in Fig. 4.3.3b) compared to AC-H (about 60 μm , Fig. 4.3.3d), likely due to the different activation pathway, as well as secondary particles with a size of about 20 μm (SEM insets in Fig. 4.3.3b and Fig. 4.3.3d). Flakes having submicron dimensions are also observed by the TEM images (Fig. 4.3.3a, c), mostly due to exfoliation of the carbon during the synthesis. Furthermore, the uniform presence of P into the AC-H sample, not detected by elemental analysis in Table 4.3.2, is herein confirmed by EDS mapping as reported in inset of Fig. 4.3.3d.

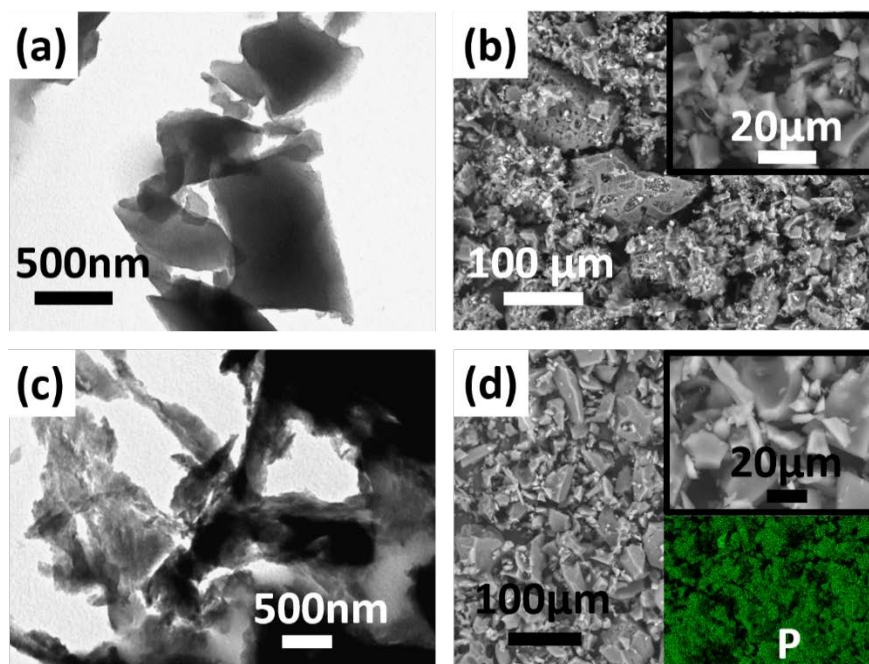


Figure 4.3.3 (a-d) Morphological study of the carbon samples. (a, c) Transmission Electron Micrographs (TEM), (b, d) Scanning Electron Micrographs (SEM) of AC-K and AC-H, respectively. EDS mapping of P in AC-H sample is shown in the inset of Fig. 4.3.3d. See experimental section for sample's acronym.

Chapter 4: Result and discussion

The carbon electrodes are subsequently studied in lithium cell by combining voltammetry, impedance spectroscopy and galvanostatic measurements. Fig. 4.3.4a, and Fig. 4.3.4c show respectively the CV scans of AC-K, and AC-H electrodes in a three-electrode lithium cell between 0.01 and 2.8 V vs. Li⁺/Li at a rate of 0.1 mV s⁻¹. Both samples show during the first cathodic scan a voltammetry profile significantly differing from the subsequent, characterized by a substantial irreversibility. Indeed, AC-K evidences only a broad signal extending below 1.0 V vs. Li⁺/Li (inset of Fig. 4.3.4a), while AC-H shows a first reduction peak at about 1.2 V, a small signal at about 0.7 V followed by a tilted line extending to 0.01 vs. Li⁺/Li (inset of Fig. 4.3.4c). The differences between the curves related to AC-H and AC-K is particularly evidenced by the presence during the first cathodic scan of a peak at the higher potential value, i.e., 1.2 V vs. Li⁺/Li, in the former and its absence in the latter. This discrepancy may be likely ascribed to the different nature, and extent of the impurities in the two electrodes. The elemental analysis of Table 4.3.2 actually reveals that AC-H contains about 6% of additional impurity compared to AC-K, which has been detected as P in the inset of Fig. 4.3.3d. This impurity may possibly justify the side peak in the voltammetry curve related to AC-H. The irreversible trend of the first reduction is a typical characteristic of the electrochemical process of the carbons in lithium cell due to partial decomposition of the electrolyte, and the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) layer at the electrode/electrolyte interphase [58,59]. The CV data also suggest additional irreversible processes ascribed to the specific impurities in the two carbon (revealed by TG and EDS): hence, AC-K mostly has organic residues while ACH contains mainly an inorganic fraction constituted by phosphates [30]. The subsequent CV cycles are characterized by reversible, progressively overlapping profiles, with broad

signals around 1.0 V, 0.2 V and 0.01 V vs. Li⁺/Li due to the insertion/de-insertion of the lithium into the disordered carbon as well as to possible lithium plating/stripping into the pores of the active materials [60]. The achieved reversibility upon the first CV cycles likely indicates the stability of the SEI formed by the above mentioned irreversible reduction of the electrolyte [58–60], and of the residues detected in the activated carbons [38,61]. Additional insight on the electrode/electrolyte interphase characteristics are given by EIS analyses at the open-circuit voltage (OCV) and upon CV of the lithium cells using AC-K (Fig. 4.3.4b), and AC-H (Fig. 4.3.4d). Beside the electrolyte resistance, represented by the high-frequency intercept, the Nyquist plots show a middle-high frequency semicircle or deeply convoluted semicircles, accounting for both charge transfer and SEI film contributions in the electrode/electrolyte interphase, and a low-frequency tilted line with a slope approaching 45° likely related to the Warburg-type semi-infinite diffusion in the electrode or to cell geometric capacity [62–64]. Table 4.3.5 reports the values of the electrode/electrolyte interphase resistance, and the chi-square (χ^2) values obtained by nonlinear least squares (NLLS) method using a Boukamp tool [65], by adopting the equivalent circuits $R_e(R_iQ_i)Q_g$, where (R_iQ_i) are the resistances and the constant-phase elements of the middle-high frequency semicircles ascribed to the interphase, R_e the electrolyte resistance, and Q_g the constant phase element related to the low-frequency line [66]. The accuracy of the data obtained by the analysis, evidenced by χ^2 values of about 10^{-4} or below, is achieved by adopting either one or two RQ elements, that is, $R_e(R_1Q_1)Q_g$ or $R_e(R_1Q_1)(R_2Q_2)Q_g$ for the analysis of the middle-high frequency semicircle of the interphase for AC-K, and AC-H electrodes, respectively. This discrepancy may be partially justified by a SEI film, and charge transfer processes having significantly

Chapter 4: Result and discussion

different time-constant in AC-K and AC-H electrode/electrolyte interphase, leading to elements overlapping in one only in the latter, and to two distinguishable elements in the former [65,67]. Interestingly, Table 4.3.5 evidences that the first element vanishes by the ongoing of the voltammetry of the Li-cell using AC-K, with resistance value decreasing from about 7 Ω at the OCV to 1 Ω after 10 CV cycles.

Further difference between AC-K and AC-H interphases can be observed by taking into account the overall interphase resistance (R) reported in Table 4.3.5, and plotted in the inset of the corresponding Nyquist plots of Fig. 4.3.4b and Fig. 4.3.4d, respectively. The figure reveals higher resistance for AC-K compared to AC-H with values of about 33 Ω and 3 Ω , respectively, at the OCV. After 1 CV cycle, the resistance decreases to about 21 Ω for AC-K, while it raises to about 24 Ω for AC-H, to finally increase after 5 and 10 CV cycles to 43 Ω , and 78 Ω for AC-K, and to 32 Ω , and 40 X for AC-H, respectively. These trends as well as the different CV responses may be likely ascribed to the nature of each carbon in terms of composition and morphology, which can actually influence the electrochemical behavior of the electrode and the possible side reactions [68,69].

In this respect, it may be worth noting that the additional decomposition peak at about 1.2 V vs. Li/Li⁺ observed for AC-H during the first cathodic scan (inset of Fig. 4.3.4c) may actually lead to the initial increase of the interphase resistance observed in inset of Fig. 4.3.4d, while CV profile in AC-K (inset of Fig. 4.3.4a) can likely favor the SEI formation as suggested by the initial impedance decrease in the corresponding trend in inset Fig. 4.3.4b. On the other hand, the subsequent CV cycles lead for

both samples to an increase of the interphase resistance due to the SEI growth.

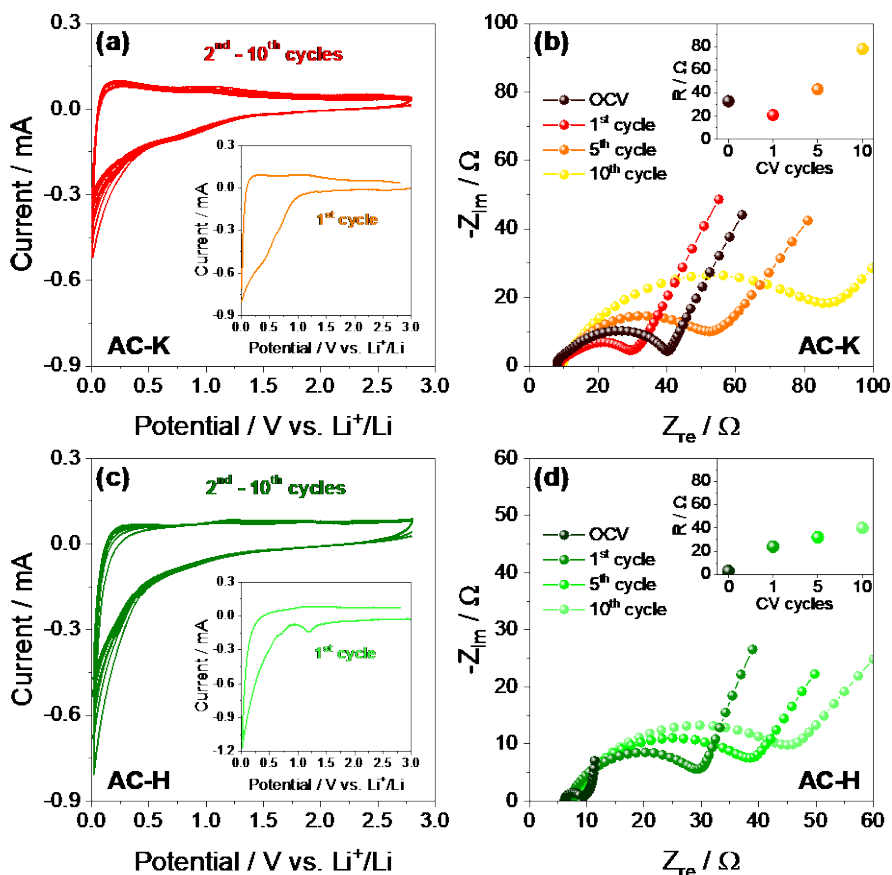


Figure 4.3.4 (a-d) Electrochemical features of the carbon electrodes and characteristics of the electrode/electrolyte interphase. (a, c) Cyclic voltammery profiles (CV) of (a) AC-K and (c) AC-H in three-electrode T-cell using lithium as counter and reference electrodes at a scan rate of 0.1 mV s⁻¹, from 0.01 V to 2.8 V, and (b, d) corresponding Nyquist plots of the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), respectively, at the OCV, after 1, 5 and 10 voltammery cycles. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1M LiPF₆. Alternate signal amplitude: 10 mV. Frequency range: 500 kHz–100 mHz. Temperature: 25 °C. See experimental section for sample’s acronym.

Table 4.3.5 Electrode/electrolyte interphase resistance and chi-square (χ^2) values obtained by NLLS analyses using a Boukamp tool of the impedance spectra of AC-K (Fig. 4.3.4b), and AC-H (Fig. 4.3.4d) in three-electrode T-cell using lithium as counter and reference electrodes at the OCV, after 1, 5 and 10 voltammetry cycles at a 0.1 mV s^{-1} scan rate within the potential range from 0.01 to 2.8 V vs Li^+/Li (reported in Fig. 4.3.4a and Fig. 4.3.4c, respectively). Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF_6 . Alternate signal amplitude: 10 mV. Frequency range: 500 kHz – 100 mHz. Temperature: 25 °C. Equivalent circuit used for AC-K: $R_e(R_1Q_1)(R_2Q_2)Q_g$. Equivalent circuit used for AC-H: $R_e(R_1Q_1)Q_g$. See experimental section for sample’s acronym.

Electrode	Cell condition	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]	$R=R_1 + R_2$ [Ω]	χ^2
AC-K	OCV	6.5 ± 1.4	26.6 ± 1.5	33.1 ± 2.9	4×10^{-5}
AC-K	1 CV cycle	5.5 ± 0.7	15.8 ± 0.7	21.3 ± 1.4	2×10^{-5}
AC-K	5 CV cycles	2.9 ± 0.7	39.6 ± 1.0	42.5 ± 1.7	4×10^{-5}
AC-K	10 CV cycles	1.1 ± 0.3	76.5 ± 0.8	77.6 ± 1.1	4×10^{-5}
AC-H	OCV	2.9 ± 0.1	-	2.88 ± 0.1	2×10^{-4}
AC-H	1 CV cycle	23.5 ± 0.2	-	23.5 ± 0.2	8×10^{-5}
AC-H	5 CV cycles	32.3 ± 0.4	-	32.3 ± 0.4	7×10^{-5}
AC-H	10 CV cycles	39.5 ± 0.6	-	39.5 ± 0.6	5×10^{-5}

Hence, the characteristic electrode/electrolyte interphase in AC-K and AC-H is expected to influence the electrochemical response of the two materials both in lithium half-cell, and in lithium-ion full cell. Therefore, the applicability of the two electrodes is investigated in lithium cell galvanostatically cycled at different currents by adopting various protocols. Fig. 4.3.5 reports the cycling responses of AC-K (red curves), and AC-H (green curves) in lithium cell at a C/3 rate, and their rate capability at C/10, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C and 5C ($1\text{C} = 372 \text{ mA g}^{-1}$). Both AC-H and AC-

K show during the initial 20 cycles a capacity decreasing from about 330 mAh g⁻¹ to about 200 mAh g⁻¹ (Fig. 4.3.5a). This trend, likely expected by progressive decomposition of the impurities in the two carbons, is reflected by the voltage profiles (Fig. 4.3.5c and Fig. 4.3.5e, respectively) which significantly change from the 1st cycle (insets of the figures), to the 2nd, the 10th, and to the 20th cycle. Subsequently, the voltage trends of Fig. 4.3.5c and Fig. 4.3.5e reflect for both materials the typical sloping shape ascribed to the insertion of lithium into the disordered carbon below 1.2 V [68]. The above side reactions initially depress the delivered capacity, and decrease the coulombic efficiency, which has a value below 50% during the first cycle (Fig. 4.3.5a); however, the same processes lead also to the formation of a very stable interphase during the subsequent cycles [27] with an efficiency approaching 100%, and a reversible trend. This relevant stability is well justified by the inset of Fig. 4.3.5a which shows the trends of the electrode/electrolyte interphase resistance of the lithium half-cells using AC-K (red), and AC-H (green) upon the galvanostatic cycling at C/3 (see Fig. 4.3.S1 and Table 4.3.S1 in the Supplementary Material for the corresponding Nyquist plots, and NLLS analyses). The data reveal a remarkable decrease of the overall electrode/electrolyte resistance for the cells, including both lithium anode, and either AC-K or AC-H, from about 48 Ω and 18 Ω, respectively, to low and constant values ranging between 7 and 9 Ω, thus further accounting for the electrode suitability for prolonged cycling. Hence, AC-H reveals a decrease of the specific capacity from about 200 at the 20th cycle to about 170 mAh g⁻¹ after 200 cycles, while AC-K shows a capacity slightly increasing, i.e., from 200 to about 210 mAh g⁻¹, upon the same number of cycles (Fig. 4.3.5a). The rate capability of the two samples in lithium cell is examined at the current of C/10, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C and 5C (1C = 372 mA g⁻¹), and

Chapter 4: Result and discussion

reported in terms of cycling trend (Fig. 4.3.5b), and voltage profile of selected cycles (Fig. 4.3.5d and Fig. 4.3.5f for AC-K and AC-H, respectively). The two samples evidence the initial decay already discussed above, and a different rate capability, with a higher delivered capacity for AC-H compared to AC-K at currents lower than C/2; accordingly, AC-H has an average capacity ranging from about 400 mAh g⁻¹ at C/10 to 230 mAh g⁻¹ at C/3, while AC-K shows an average value from about 320 mAh g⁻¹ at C/10 to 200 mAh g⁻¹ at C/3. This trend is reversed at C-rates higher than C/2, with an average capacity ranging from about 120 mAh g⁻¹ at 1C to 40 mAh g⁻¹ at 5C for AC-H, and a value from about 140 mAh g⁻¹ at 1C to 70 mAh g⁻¹ at 5C for AC-K. The lower value of the capacity obtained at the higher currents is likely attributed to the increase of the cell polarization, as evidenced by the voltage profiles of the rate capability tests reported in Fig. 4.3.5d and Fig. 4.3.5f for AC-K and AC-H, respectively. It is worth mentioning that the capacity values of AC-H, estimated by considering the carbon content only, i.e., by excluding 15% of impurity observed above (see discussion of Fig. 4.3.1), may be actually higher than the ones observed in Fig. 4.3.5, thus further accounting for the differences observed between the two samples. Therefore, the difference observed between the two samples in terms of reversible capacity, and value of the electrode/electrolyte interphase resistance (Table 4.3.5) may be actually driven by the different nature of impurities, the textural properties, a greater BET surface of AC-H compared to the AC-K, the significant mesopore content interconnected with the micropores in AC-H, and the predominant presence of macropores in the AC-K sample.

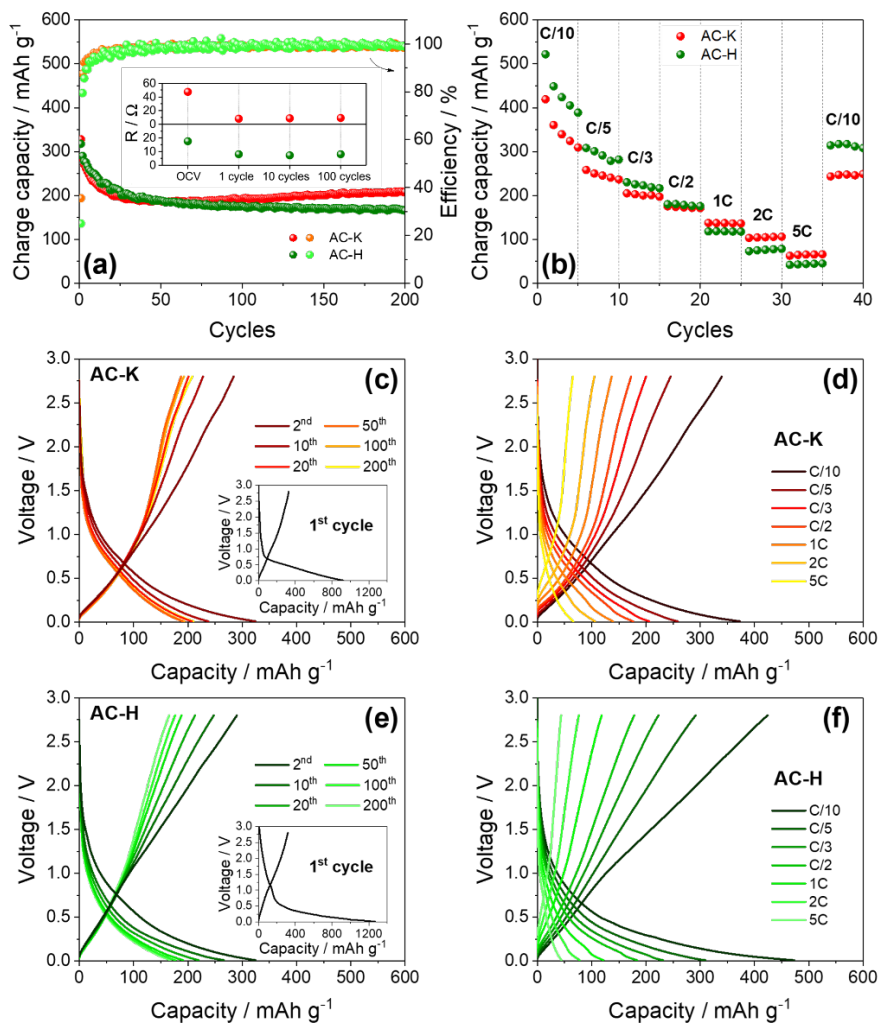


Figure 4.3.5 (a-f) Cycling performances of the carbon electrodes in lithium half-cell. (a) Cycling trend with coulombic efficiency (right Y axis) of AC-K (red), and AC-H (green) in a lithium cell galvanostatically cycled at a C/3 rate ($1C = 372 \text{ mA g}^{-1}$), and (c, e) corresponding voltage profiles, respectively, for selected cycles; inset in panel (a) shows the electrode/electrolyte interphase resistance values of the AC-K (red), and AC-H (green) measured by EIS upon the cycling at C/3 (see Fig. 4.3.S1 and Table 4.3.S1 in the Supplementary Material for the corresponding Nyquist plots and NLLS analyses). (b) Rate capability cycling trend of AC-K (red), and AC-H (green) in a lithium cell galvanostatically cycled at C/10, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C and 5C, and (d, f) corresponding voltage profiles, respectively, of selected cycles. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF_6 . Voltage limits: 0.01– 2.8 V. Temperature: 25 °C. See experimental section for sample’s acronym.

Chapter 4: Result and discussion

In overall, the galvanostatic tests in half-cell evidence the applicability of the two materials as the anode in Li-ion cell. However, the data of Fig. 4.3.5 suggest a preliminary treatment of the electrodes before use in full-cell in order to avoid the detrimental effect of the initial capacity decay, and achieve a suitable reversibility for an efficient application. In this respect, several procedures have been proposed, in particular for amorphous carbons and Li-alloy electrodes characterized by relevant irreversible capacity during the initial cycles [70–72]. Among them, electrochemical activation by pre-cycling of the electrodes in lithium half-cell [72], via surface modification and coatings [73], or by direct contact with lithium metal [70,71] evidenced the most suitable results in terms of stability of the full-cell. Therefore, prior to use AC-K and AC-H in full cell exploiting LiFePO₄ olivine-structure cathode [74] the two electrodes are electrochemically activated in half-cell by 30 galvanostatic cycles at C/3 to achieve the steady state observed in Fig. 4.3.5 (see experimental section for further details). The cells are balanced by slight anode excess with an N/P capacity ratio of about 1.03, according to the mass loading reported in the experimental section, considering the theoretical capacity of 170 mAh g⁻¹ for LiFePO₄ (see corresponding cycling in half cell in Fig. 4.3.S2 in Supplementary Material) and a practical capacity at the steady state of about 200 mAh g⁻¹ for the carbon electrodes.

Fig. 4.3.6 reports the cycling performances of AC-K (red), and AC-H (green) in the lithium-ion full-cell, both at the constant C-rate of C/3 (1C = 170 mA g⁻¹) for evaluating the cycle life (Fig. 4.3.6a), and at various C-rates to determine the rate capability (Fig. 4.3.6b). After the initial few cycles characterized by some side irreversible processes dealing with electrolyte oxidation at the higher voltages, and possible reduction at the lower voltage values [75], the two cells remarkably deliver a steady state

capacity of about 160 mAh g⁻¹, that is, a value of about 95% of the theoretical one of LiFePO₄. The corresponding voltage profiles, reported in Fig. 4.3.6c for AC-K, and Fig. 4.3.6e for AC-H, clearly evidence during the initial cycles the above mentioned processes likely occurring at about 3.6 V during charge and at 0.6 V during discharge. Furthermore, the steady state charge/discharge profile reflects the combination between the flat profile typical of the insertion process of the LiFePO₄ occurring at about 3.5 V vs. Li⁺/Li [74], and the sloping one extending from about 1.5 V until low potential of AC-K, and AC-H (compare with Fig. 4.3.5c, and Fig. 4.3.5e, respectively). Therefore, the cells show at the steady state a capacity approaching 160 mAh g⁻¹ delivered with an average working voltage of about 2.8 V, thus a theoretical energy density of about 450 Wh kg⁻¹ [1]. Remarkably, both cells evidence high efficiency after the initial cycles, and a relevant stability by the subsequent ones (Fig. 4.3.6a). Hence, the cell using AC-K reveals a coulombic efficiency of about 98% (upon 20 cycles) leading to a capacity retention of 94% with respect to the steady state (160 mAh g⁻¹) upon 200 cycles, while the cell using AC-H shows after 20 cycles a coulombic efficiency higher than 99%, and a capacity retention as high as 96%. It is worth mentioning that the voltage shape of the cells (Fig. 4.3.6c for AC-K and Fig. 4.3.6e for AC-H) progressively modifies during cycles, in particular during the final stages of the test, likely due to a slight change of the cell balance promoted by the side processes, however without significant change of the delivered capacity [72]. The rate capability of the two full-cells is examined at currents increasing from C/5 to C/3, 1C and 2C (Fig. 4.3.6b). After the initial cycles at C/5 during which the cells undergo side reactions affecting the delivered capacity, the figure shows stable values of about 162, 159, 123, and 79 mAh g⁻¹ for the cell

Chapter 4: Result and discussion

using AC-K, and 156, 148, 98, and 67 mAh g⁻¹ for the cell using AC- H at C/5, C/3, 1C and 2C, respectively.

Therefore, the cells show the expected decrease of the delivered capacity by raising the current due to the increase of the polarization (Fig. 4.3.6d, and Fig. 4.3.6f for AC-K, and AC-H, respectively), however with an excellent rate capability. Compared to the half-cells, the full cells using the two carbons reveal less differences, most likely due to the pre-activation process prior to cycling which mitigates the irreversible processes ascribed to the different samples' nature, and composition. Despite further insights may be required to fully setup the activation pathway of AC-K and AC-H for achieving a low impurity content, the remarkable performances of the lithium-ion cells reported above actually suggest the two electrodes as alternative anode materials for a safe, low cost, and environmentally sustainable energy storage system.

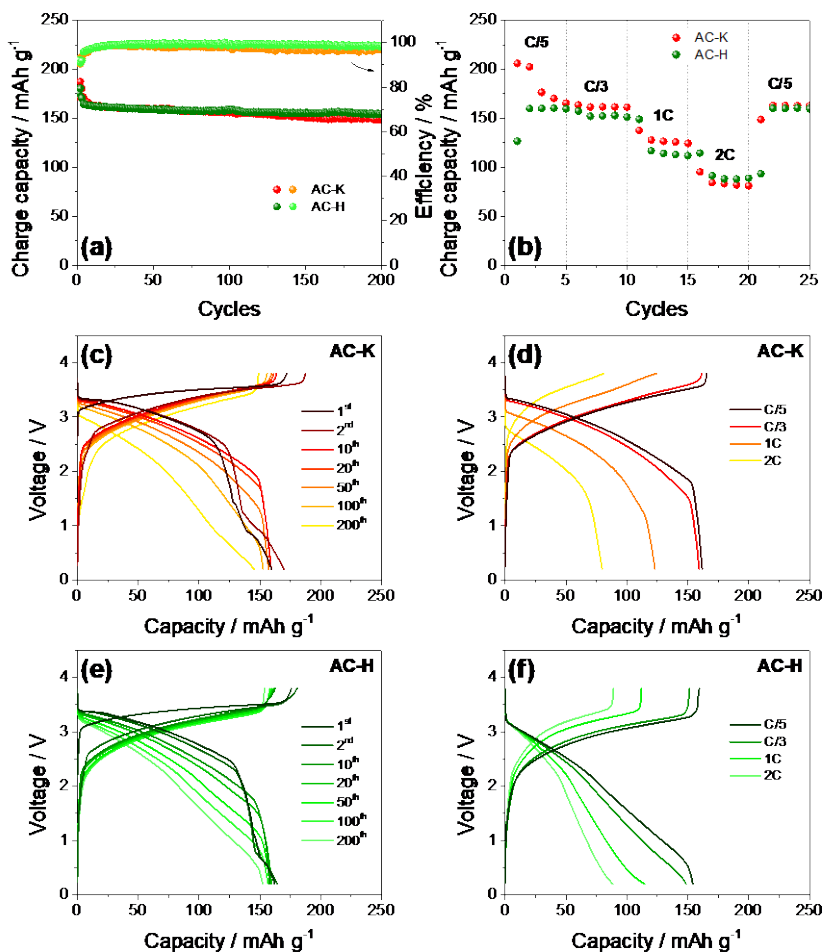


Figure 4.3.6 (a-f) Cycling performances of the carbon electrodes in lithium-ion full-cell using a LiFePO₄ cathode. (a) Cycling trend with coulombic efficiency (right Y axis) of AC-K (red), and AC-H (green) in a lithium-ion cell galvanostatically cycled at a C/3 rate (1C = 170 mA g⁻¹), and (c, e) corresponding voltage profiles, respectively, for selected cycles. (b) Rate capability cycling trend of AC-K (red), and AC-H (green) in a lithium-ion cell galvanostatically cycled at C/5, C/3, 1C, and 2C, and (d, f) corresponding voltage profiles, respectively, of selected cycles. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF₆. Voltage limits: 0.2–3.8 V. Temperature: 25 °C. See experimental section for sample's acronym.

4.3.5. Conclusions

Several literature papers reported carbons derived from biomass for application as anode in lithium battery. Among them, loofah-derived pseudo-graphite (LPG) prepared through alkali treatment process followed by pyrolysis was used in Li-cell with specific capacity of 225 mAh g⁻¹ after 200 cycles at the current density of 100 mA g⁻¹ [25]. A carbonaceous material obtained by mechanochemical dry milling of spent coffee grounds (SCG), and carbonization at 800 °C delivered in lithium cell initial specific capacity of 360 mAh g⁻¹ at a current density of 0.1 A g⁻¹, and a reversible capacity of 285 mAh g⁻¹ over 100 cycles [26]. Honey derived mesoporous nitrogen-doped carbons (HMNCs) showed a reversible capacity of about 700 mAh g⁻¹ after 200 cycles at 1 A g⁻¹ [27], while carbon nanofibers (CNFs) prepared by liquefying the biomass, electrospinning and carbonizing at high temperature exhibited a specific capacity of 272 mAh g⁻¹ at 30 mA g⁻¹, good rate capability (131 and 102 mAh g⁻¹ at 1 A g⁻¹ and 2 A g⁻¹, respectively), and excellent cycling performance [28]. Disordered carbons obtained from cherry stones were tested as electrodes for lithium batteries up to 100 cycles from C/10 to 5C, with specific capacity of 200 mAh g⁻¹ at 5C [29]. Microtubular carbons obtained from bamboo and woods by acid treatment, and carbonization were used in lithium battery with capacity of 435 mAh g⁻¹ at 50 mA g⁻¹, 150 mAh g⁻¹ at 2 A g⁻¹, and 76% capacity retention at 500 mA g⁻¹ upon 500 cycles [30]. Hard carbon from a natural gel derived from the Basil seeds (*Osimum Basilicum*) obtained by pyrolysis of the freeze-dried mucilage possesses sheet-like, showed a reversible capacity of 195 mAh g⁻¹ at 0.1 A g⁻¹ with 91% retention after 300 cycles [31]. Three-dimensional (3D) rod-like carbon micro-structures derived from natural ramie fibers, and two-dimensional (2D) carbon nanosheets, both derived from corncobs prepared by heat treatment,

exhibited a capacity of 489 and 606 mAh g⁻¹, respectively, after 180 cycles at current density of 100 mA g⁻¹ [32]. However, the good performances in terms of delivered capacity, cycle life and rate capability for large part of the above carbons were principally obtained in lithium half-cell rather than Li-ion full cell.

In our work, two carbon materials derived from cherry pit, and differing by the activation pathway have been fully characterized for application as the anode in Li-ion battery. The two materials evidenced slightly different structure and morphology and, in particular, a different content and nature of the impurity depending on the adopted activation method. Indeed, the material treated by KOH (indicated by AC-K) revealed remarkable organic fraction, while the material activated by H₃PO₄ (indicated by AC-H) mostly showed an inorganic residual. The two samples have also shown significant differences of textural properties. AC-H sample evidenced a BET surface higher by 40% compared to AC-K, and a micro-/mesopore system rather than micro-/macropore one. These differences have been reflected into a characteristic electrochemical behavior in lithium cell, both in terms of the voltage shape, the rate capability, and of the delivered capacity. However, upon the initial irreversible cycles due to the above mentioned impurities, the two materials operated according to stable and reversible trends, with steady state capacity approaching 200 mAh g⁻¹, which suggested the applicability in lithium-ion full cell upon an electrochemical pre-treatment. Therefore, electrochemically pre-cycled AC-K and AC-H electrodes have been used in a full cell in combination with a LiFePO₄ electrode. The Li-ion cells delivered a very stable capacity approaching the theoretical value of the cathode with a cycle life extended over 200 cycles, an efficiency approaching 100% upon the initial stage, a retention exceeding 90%, and

Chapter 4: Result and discussion

a rate capability extending over 2C. Considering a cell capacity of 160 mAh g⁻¹ and an average working voltage of about 2.8 V, we estimated a theoretical energy density of about 450 Wh kg⁻¹, which may be actually reflected into a practical value exceeding 150 Wh kg⁻¹. These performances suggested the AC-K and AC-H materials as anodes for application in efficient Li-ion cell characterized by a remarkable stability, and a relevant environmental sustainability. However, the results also indicated that further work is needed in order to optimize the synthesis procedure to achieve high-purity carbons, and limit the effects of the side reactions during cell cycling.

4.3.6. References

- [1] D. Di Lecce, R. Verrelli, J. Hassoun, Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: Recent advances towards new cell configurations, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 3442–3467, <https://doi.org/10.1039/c7gc01328k>.
- [2] C. McGlade, P. Ekins, The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2°C, *Nature*, **2015**, *517*, 187–190, <https://doi.org/10.1038/nature14016>.
- [3] C.D. Thomas, A. Cameron, R.E. Green, M. Bakkenes, L.J. Beaumont, Y.C. Collingham, et al., Extinction risk from climate change, *Nature*, **2004**, *427*, 145–148, <https://doi.org/10.1038/nature02121>.
- [4] J. Xu, S. Dou, H. Liu, L. Dai, Cathode materials for next generation lithium ion batteries, *Nano Energy*, **2013**, *2*, 439–442, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.05.013>.
- [5] R. Van Noorden, The rechargeable revolution: A better battery, *Nature*, **2014**, *507*, 26–28, <https://doi.org/10.1038/507026a>.
- [6] J. Xu, Y. Dou, Z. Wei, J. Ma, Y. Deng, Y. Li, et al., Recent Progress in Graphite Intercalation Compounds for Rechargeable Metal (Li, Na, K, Al)-Ion Batteries, *Adv. Sci.*, **2017**, *4*, <https://doi.org/10.1002/advs.201700146>.
- [7] M. Ashuri, Q. He, L.L. Shaw, Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter, *Nanoscale*, **2016**, *8*, 74–103, <https://doi.org/10.1039/C5NR05116A>.

- [8] A.R. Kamali, D.J. Fray, Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: A review, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2011**, 27, 14–24.
- [9] J. Hassoun, P. Ochal, S. Panero, G. Mulas, C. Bonatto Minella, B. Scrosati, The effect of CoSn/CoSn₂ phase ratio on the electrochemical behaviour of Sn₄₀Co₄₀C₂₀ ternary alloy electrodes in lithium cells, *J. Power Sources*, **2008**, 180, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.059>.
- [10] G.A. Elia, U. Ulissi, S. Jeong, S. Passerini, J. Hassoun, Exceptional long-life performance of lithium-ion batteries using ionic liquid-based electrolytes, *Energy Environ. Sci.*, **2016**, 9, 3210–3220, <https://doi.org/10.1039/c6ee01295g>.
- [11] H.-G. Jung, M.W. Jang, J. Hassoun, Y.-K. Sun, B. Scrosati, A high-rate long-life Li₄Ti₅O₁₂/Li[Ni_{0.45}Co_{0.1}Mn_{1.45}]O₄ lithium-ion battery, *Nat. Commun.*, **2011**, 516, <https://doi.org/10.1038/ncomms1527>.
- [12] T. Tsumura, A. Katanosaka, I. Souma, T. Ono, Y. Aihara, J. Kuratomi, et al. Surface modification of natural graphite particles for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*, **2000**, 135, 209–212, [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00365-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00365-9).
- [13] O.A. Vargas C., Á. Caballero, J. Morales, Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted?, *Nanoscale*, **2012**, 4, 2083, <https://doi.org/10.1039/c2nr11936f>.
- [14] R. Verrelli, J. Hassoun, High capacity tin–iron oxide-carbon nanostructured anode for advanced lithium ion battery, *J. Power Sources*, **2015**, 299, 611–616, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.034>.
- [15] R. Verrelli, J. Hassoun, High-capacity NiO-(mesocarbon microbeads) conversion anode for lithium-ion battery, *ChemElectroChem.*, **2015**, 2, 988–994, <https://doi.org/10.1002/celc.201500069>.
- [16] C. Hernández-Rentero, O. Vargas, A. Caballero, J. Morales, F. Martín, Solvothermal-induced 3D graphene networks: Role played by the structural and textural properties on lithium storage, *Electrochim. Acta*, **2016**, 222, 914–920, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.057>.
- [17] R. Mo, F. Li, X. Tan, P. Xu, R. Tao, G. Shen, et al., High-quality mesoporous graphene particles as high-energy and fast-charging anodes for lithium-ion batteries, *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09274-y>.
- [18] D. Di Lecce, P. Andreotti, M. Boni, G. Gasparro, G. Rizzati, J.-Y. Hwang, et al., Multiwalled carbon nanotubes anode in lithium-ion battery with LiCoO₂, Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂, and LiFe_{1/4}Mn_{1/2}Co_{1/4}PO₄ Cathodes, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 3225–3232, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03395>.

Chapter 4: Result and discussion

- [19] L. Wang, X. Hu, Recent advances in porous carbon materials for electrochemical energy storage, *Chem. - An Asian J.*, **2018**, *13*, 1518–1529, <https://doi.org/10.1002/asia.201800553>.
- [20] J. Chen, C. Li, Z. Ristovski, A. Milic, Y. Gu, M.S. Islam, et al., A review of biomass burning: Emissions and impacts on air quality, health and climate in China, *Sci. Total Environ.*, **2017**, *579*, 1000–1034, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.025>.
- [21] L. Jiang, L. Sheng, Z. Fan, Biomass-derived carbon materials with structural diversities and their applications in energy storage, *Sci. China Mater.*, **2018**, *61*, 133–158, <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9169-4>.
- [22] J. Jiang, K. Zhu, Y. Fang, H. Wang, K. Ye, J. Yan, et al., Coralloidal carbonencapsulated CoP nanoparticles generated on biomass carbon as a high-rate and stable electrode material for lithium-ion batteries, *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, *530*, 579–585, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.019>.
- [23] C. Chen, Y. Huang, Y. Zhu, Z. Zhang, Z. Guang, Z. Meng, et al., Nonignorable influence of oxygen in hard carbon for sodium ion storage, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, *8*, 1497–1506, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05948>.
- [24] P. Sennu, N. Arun, S. Madhavi, V. Aravindan, Y.-S. Lee, All carbon based high energy lithium-ion capacitors from biomass: The role of crystallinity, *J. Power Sources*, **2019**, *414*, 96–102, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.089>.
- [25] Z. Wu, L. Wang, J. Huang, J. Zou, S. Chen, H. Cheng, et al., Loofah-derived carbon as an anode material for potassium ion and lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, **2019**, *306*, 446–453, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.165>.
- [26] F. Luna-Lama, D. Rodríguez-Padrón, A.R. Puente-Santiago, M.J. Muñoz-Batista, A. Caballero, A.M. Balu, et al., Non-porous carbonaceous materials derived from coffee waste grounds as highly sustainable anodes for lithium-ion batteries, *J. Clean. Prod.*, **2019**, *207*, 411–417, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.024>.
- [27] Y. Zhang, L. Chen, Y. Meng, J. Xie, Y. Guo, D. Xiao, Lithium and sodium storage in highly ordered mesoporous nitrogen-doped carbons derived from honey, *J. Power Sources*, **2016**, *335*, 20–30, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.096>.
- [28] L. Tao, Y. Huang, X. Yang, Y. Zheng, C. Liu, M. Di, et al., Flexible anode materials for lithium-ion batteries derived from waste biomass-based carbon nanofibers: I. Effect of carbonization temperature, *RSC Adv.*, **2018**, *8*, 7102–7109, <https://doi.org/10.1039/c7ra13639k>.

- [29] J.C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, V. Gómez-Serrano, Improving the performance of biomass-derived carbons in li-ion batteries by controlling the lithium insertion process, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, *157*, A791–A797, <https://doi.org/10.1149/1.3425728>.
- [30] X. Zhang, J. Hu, X. Chen, M. Zhang, Q. Huang, X. Du, et al., Microtubular carbon fibers derived from bamboo and wood as sustainable anodes for lithium and sodium ion batteries, *J. Porous Mater.*, **2019**, <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00781-3>.
- [31] N. Sharma, Y. Gawli, A. Ahmad, M. Muhammed, S. Ogale, Nanotubular hard carbon derived from renewable natural seed gel for high performance sodium ion battery anode, *ChemistrySelect.*, **2017**, *2*, 6909–6915, <https://doi.org/10.1002/slct.201701123>.
- [32] Q. Jiang, Z. Zhang, S. Yin, Z. Guo, S. Wang, C. Feng, Biomass carbon micro/nanostructures derived from ramie fibers and corncobs as anode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *379*, 73–82, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.204>.
- [33] A.A. Arie, B. Tekin, E. Demir, R. Demir-Cakan, Hard carbons derived from waste tea bag powder as anodes for sodium ion battery, *Mater. Technol.*, **2019**, *34*, 515–524, <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1586087>.
- [34] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, Lithium–sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones, *Carbon N. Y.*, **2014**, *70*, 241–248, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.002>.
- [35] A. Benítez, M. González-Tejero, Á. Caballero, J. Morales, Almond shell as a microporous carbon source for sustainable cathodes in lithium-sulfur batteries, *Materials (Basel)*, **2018**, *11*, 1428, <https://doi.org/10.3390/ma11081428>.
- [36] H. Chen, P. Xia, W. Lei, Y. Pan, Y. Zou, Z. Ma, Preparation of activated carbon derived from biomass and its application in lithium–sulfur batteries, *J. Porous Mater.*, **2019**, *26*, 1325–1333, <https://doi.org/10.1007/s10934-019-00720-2>.
- [37] M. Shahbandeh, Cherry production worldwide from 2000 to 2017, 2019-02-01., **2019**. <https://www.statista.com/statistics/577489/world-cherryproduction/>.
- [38] Z. Li, Z. Xu, X. Tan, H. Wang, C.M.B. Holt, T. Stephenson, et al., Mesoporous nitrogen-rich carbons derived from protein for ultra-high capacity battery anodes and supercapacitors, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 871–878, <https://doi.org/10.1039/c2ee23599d>.
- [39] K. Hong, L. Qie, R. Zeng, Z. Yi, W. Zhang, D. Wang, et al., Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion

Chapter 4: Result and discussion

- batteries, *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, *2*, 12733, <https://doi.org/10.1039/C4TA02068E>.
- [40] J. Wang, S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 23710–23725, <https://doi.org/10.1039/c2jm34066f>.
- [41] M.S. Solum, R.J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Evolution of carbon structure in chemically activated wood, *Carbon N. Y.*, **1995**, *33*, 1247–1254, [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00067-N](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00067-N).
- [42] H.J. Denisa, A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, S.G. Fabian, J.M.D. Tascón, G.Q. Lu, Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5026–5027, <https://doi.org/10.1021/ja809265m>.
- [43] C. Hernández-Rentero, R. Córdoba, N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, M. Olivares-Marín, et al., Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high performance carbon with dual porosity derived from cherry pits, *Nano Res.*, **2018**, *11*, 89–100, <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1608-1>.
- [44] F. Croce, A. D' Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO₄ lithium battery cathode, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, *5*, A47, <https://doi.org/10.1149/1.1449302>.
- [45] S. Wei, Z. Li, K. Kimura, S. Inoue, L. Pandini, D. Di Lecce, et al., Glyme-based electrolytes for lithium metal batteries using insertion electrodes: An electrochemical study, *Electrochim. Acta*, **2019**, *306*, 85–95, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.051>.
- [46] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*, 5980–5983, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.018>.
- [47] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid, *Energy Fuels*, **2007**, *21*, 2942–2949, <https://doi.org/10.1021/ef060652u>.
- [48] S. Brutti, J. Hassoun, B. Scrosati, C. Lin, H. Wu, H. Hsieh, A high power Sn-C/CLiFePO₄ lithium ion battery, *J. Power Sources*, **2012**, *217*, 72–76, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.05.102>.
- [49] M.M. Dubinin, Physical adsorption of gases and vapors in micropores, in: D.A. Cadenhead, J.F. Danielli, M.D. Rosenberg (Eds.), *Prog. Surf. Membr. Sci.*, Academic Press: New York, New York, **1975**, pp. 1–70, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-571809-7.50006-1>.

- [50] W. Ruland, B. Smarsly, X-ray scattering of non-graphitic carbon: an improved method of evaluation, *J. Appl. Crystallogr.*, **2002**, *35*, 624–633, <https://doi.org/10.1107/S0021889802011007>.
- [51] A.K. Kercher, D.C. Nagle, Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis, *Carbon N. Y.*, **2003**, *41*, 15–27, [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00261-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00261-0).
- [52] G.A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris, A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Carbon N. Y.*, **2006**, *44*, 3239–3246, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.029>.
- [53] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation, *Carbon N. Y.*, **1998**, *36*, 1085–1097, [https://doi.org/10.1016/S00086223\(98\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S00086223(98)00082-7).
- [54] A. Kumar, H.M. Jena, Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H_3PO_4 , *Results Phys.*, **2016**, *6*, 651–658, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>.
- [55] F. Quesada-Plata, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Activated carbons prepared through H_3PO_4 -assisted hydrothermal carbonisation from biomass wastes: porous texture and electrochemical performance, *Chempluschem.*, **2016**, *81*, 1349–1359, <https://doi.org/10.1002/cplu.201600412>.
- [56] F. Yu, S. Li, W. Chen, T. Wu, C. Peng, Biomass-derived materials for electrochemical energy storage and conversion: overview and perspectives, *Energy Environ. Mater.*, **2019**, *2*, 55–67, <https://doi.org/10.1002/eem2.12030>.
- [57] J. Wang, P. Nie, B. Ding, S. Dong, X. Hao, H. Dou, et al., Biomass derived carbon for energy storage devices, *J. Mater. Chem. A.*, **2017**, *5*, 2411–2428, <https://doi.org/10.1039/C6TA08742F>.
- [58] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, et al., Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2007**, *165*, 491–499, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.025>.
- [59] P. Verma, P. Maire, P. Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 6332–6341, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>.
- [60] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725–

Chapter 4: Result and discussion

- 763, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z).
- [61] M.B. Pinson, M.Z. Bazant, Theory of SEI formation in rechargeable batteries: capacity fade, accelerated aging and lifetime prediction, *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, *160*, A243–A350, <https://doi.org/10.1149/2.044302jes>.
- [62] C.J. Wen, C. Ho, B.A. Boukamp, I.D. Raistrick, W. Weppner, R.A. Huggins, Use of electrochemical methods to determine chemical-diffusion coefficients in alloys: application to 'LiAl', *Int. Mater. Rev.*, **2012**, *26*, 253–268, <https://doi.org/10.1179/095066081790149195>.
- [63] C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, Application of A-C techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*, 343–350, <https://doi.org/10.1149/1.2129668>.
- [64] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, A review on the solid-state ionics of electrochemical intercalation processes: How to interpret properly their electrochemical response, *Solid State Ionics*, **2008**, *179*, 742–751, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.070>.
- [65] B.A. Boukamp, A package for impedance/admittance data analysis, *Solid State Ionics*, **1986**, *18–19*, 136–140, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90100-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90100-1).
- [66] D. Di Lecce, R. Verrelli, D. Campanella, V. Marangon, J. Hassoun, A new CuOFe₂O₃-mesocarbon microbeads conversion anode in a high-performance lithium-ion battery with a Li_{1.35}Ni_{0.48}Fe_{0.1}Mn_{1.72}O₄ spinel cathode, *ChemSusChem.*, **2017**, *10*, 1607–1615, <https://doi.org/10.1002/cssc.201601638>.
- [67] D. Aurbach, Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries, *J. Power Sources*, **2000**, *89*, 206–218, [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00431-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00431-6).
- [68] E. Buiel, J.R. Dahn, Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **1999**, *45*, 121–130, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00198-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00198-X).
- [69] S.L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J.G. Zhang, et al., Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*, **2012**, *1*, 195–220, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.006>.
- [70] J. Hassoun, K.S. Lee, Y.K. Sun, B. Scrosati, An advanced lithium ion battery based on high performance electrode materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 3139–3143, <https://doi.org/10.1021/ja110522x>.
- [71] G.A. Elia, J. Wang, D. Bresser, J. Li, B. Scrosati, S. Passerini, et al., A new, high energy Sn-C/Li[Li_{0.2}Ni_{0.4}/3Co_{0.4}/3Mn_{1.6}/3]O₂ lithium-ion battery,

ACS Appl.Mater. *Interfaces*, **2014**, 6, 12956–12961, <https://doi.org/10.1021/am502884y>.

- [72] D. Di Lecce, S. Levchenko, F. Iacoviello, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, J. Hassoun, Xray nano-computed tomography of electrochemical conversion in lithium-ion battery cssc.201901123, *ChemSusChem*, **2019**, <https://doi.org/10.1002/cssc.201901123>.
- [73] D. Molina Piper, S.-B. Son, J.J. Travis, Y. Lee, S.S. Han, S.C. Kim, et al., Mitigating irreversible capacity losses from carbon agents via surface modification, *J. Power Sources*, **2015**, 275, 605–611, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.032>.
- [74] A. Eftekhari, LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **2017**, 343, 395–411, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.080>.
- [75] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Möller, J.O. Besenhard, et al., Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **2005**, 147, 269–281, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>.

Appendix I: Supplementary Information

The stability of the AC-K and AC-H in lithium half-cell was investigated by EIS measurements upon galvanostatic cycling (see Figure 4.3.5a for the corresponding resistance values reported vs cycle number). The Nyquist plots, recorded at the OCV and after 1, 10 and 100 discharge/charge cycles at the constant current rate of C/3 (1C = 372 mA g⁻¹) are reported in Figure 4.3.S1 and the corresponding resistances and χ^2 values, obtained by NLLS fitting method using a Boukamp tool [1,2], are displayed in Table 4.3.S1.

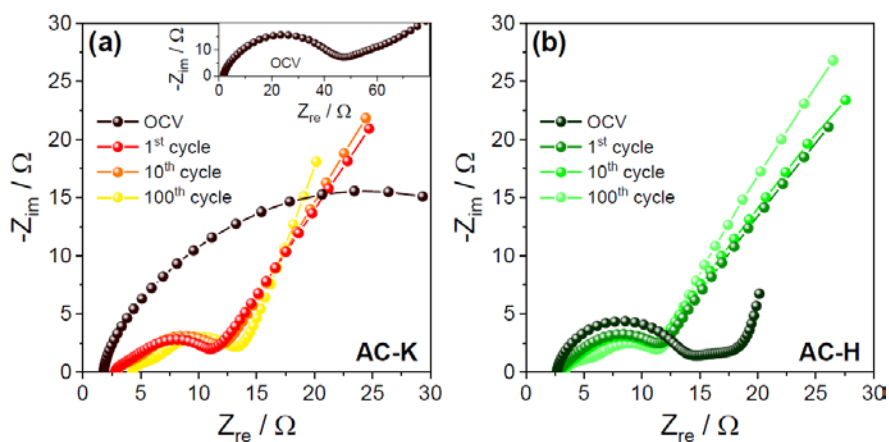


Figure 4.3.S14.3.7 Nyquist plots of (a) AC-K and (b) AC-H recorded through EIS in lithium cell at the OCV and after 1, 10 and 100 discharge/charge cycles at a rate of C/3 (1C = 372 mA g⁻¹) within the 0.01-2.8 V voltage range. See Table 4.3.S1 for the corresponding resistance values obtained by NLLS analyses using a Boukamp tool [1,2]. Inset in panel (a) shows the Nyquist plot of the OCV of the lithium half-cell employing AC-K in a wider impedance scale. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1M LiPF₆. Alternate signal amplitude: 10 mV. Frequency range: 500 kHz – 100 mHz. Temperature: 25 °C. See experimental section for sample's acronym and Figure 4.3.5a for the corresponding resistance values plotted versus the cycle number.

As already observed for the EIS measurements upon CV (see discussion of Figure 4.3.4), the Nyquist plots are characterized by low-frequency electrolyte resistance intercept (R_e), one or multiple middle-high frequency semicircles (R_iQ_i), and by a high frequency tilted line (Q_g). At the OCV, AC-K shows a higher resistance value with respect to AC-H, that is, 47 and 18 Ω , respectively. This difference is roughly in line with the results of the EIS measurement upon CV discussed in Figure 4.3.4 due to the different characteristics of the two electrodes; however, a further contribution to the resistance values ascribed to the cell configuration, i.e., two-electrode coin cell for galvanostatic cycling and three-electrode T-cell for CV is also expected (see Experimental Section). Indeed, the two-electrode configuration leads to the determination of the overall electrode/electrolyte interphase resistance, including lithium metal electrode and the studied carbon material, while three-electrode configuration allows the exclusive study of the carbon electrode/electrolyte interphase. A decrease of the electrode/electrolyte resistances to low and constant values ranging between 7 and 9 Ω is observed for both AC-K and AC-H upon prolonged galvanostatic cycling, likely due to the consolidation of a stable SEI film on the electrodes upon the irreversible decomposition observed during the first discharge/charge cycle (see discussion of Figure 4.3.4 and 4.3.5, respectively). These results suggest a relevant stability of the carbon materials in lithium half-cell and their suitability for application in lithium-ion full-cell.

Chapter 4: Result and discussion

Table 4.3.S14.3.6 Electrode/electrolyte interphase resistance and chi-square (χ^2) values obtained by NLLS analyses using a Boukamp tool [1,2] of the Nyquist plots related to AC-K (Figure 4.3.S1a) and AC-H (Figure 4.3.S1b) employed in lithium cell at the OCV, and after 1, 10 and 100 discharge/charge cycles at a C/3 current rate ($1C = 372 \text{ mA g}^{-1}$) within the 0.01-2.8 V voltage range. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1M LiPF₆. Alternate signal amplitude: 10 mV. Frequency range: 500 kHz - 100 mHz. Temperature: 25 °C. See experimental section for sample's acronym.

		AC-K			
Cell Condition	Circuit	R ₁ [Ω]	R ₂ [Ω]	R=R ₁ + R ₂ [Ω]	χ^2
OCV	R _e (R ₁ Q ₁)(R ₂ Q ₂)Q _g	42±1	5.4±3.5	47.4±3.7	8x10 ⁻⁵
1 cycle at C/3	R _e (R ₁ Q ₁)(R ₂ Q ₂)Q _g	2.2±0.4	5.8±0.4	8.1±0.5	8x10 ⁻⁵
10 cycle at C/3	R _e (R ₁ Q ₁)(R ₂ Q ₂)Q _g	2.2±0.2	6.5±0.2	8.7±0.3	5x10 ⁻⁵
100 cycle at C/3	R _e (R ₁ Q ₁)(R ₂ Q ₂)Q _g	2.4±0.2	6.8±0.2	9.2±0.3	3x10 ⁻⁵
		AC-H			
OCV	R _e (R ₁ Q ₁)(R ₂ Q ₂)Q _g	10.4±0.2	7.1±0.9	17.5±0.9	5x10 ⁻⁵
1 cycle at C/3	R _e (R ₁ Q ₁) Q _g	8.0±0.2	–	8.0±0.2	8x10 ⁻⁵
10 cycle at C/3	R _e (R ₁ Q ₁)Q _g	7.2±0.2	–	7.2±0.2	6x10 ⁻⁵
100 cycle at C/3	R _e (R ₁ Q ₁)(R ₂ Q ₂)Q _g	5.1±0.2	2.9±0.2	8.0±0.3	4x10 ⁻⁵

Figure 4.3.S2 shows the response of a galvanostatic cycling test carried out by applying a constant current of C/3 to a lithium half-cell employing LiFePO₄ as cathode ($1C = 170 \text{ mA g}^{-1}$) [3]. The voltage profiles (Fig. 4.3.S2a) display the typical electrochemical process centered at about 3.5 V, ascribed to the LiFePO₄ \rightleftharpoons Li + FePO₄ reversible process [4] characterized by very limited polarization for the 100 cycles. Furthermore, the cell delivers a stable specific capacity higher than 150 mAh g⁻¹ upon

the first cycles (Figure 4.3.S2b), that is, about 90 % of the theoretical specific capacity associated with the LiFePO_4 material. Therefore, the selected cathode is considered suitable candidate for application in a full Li-ion cell using the AC-H and AC-K anodes (see Fig. 4.3.6).

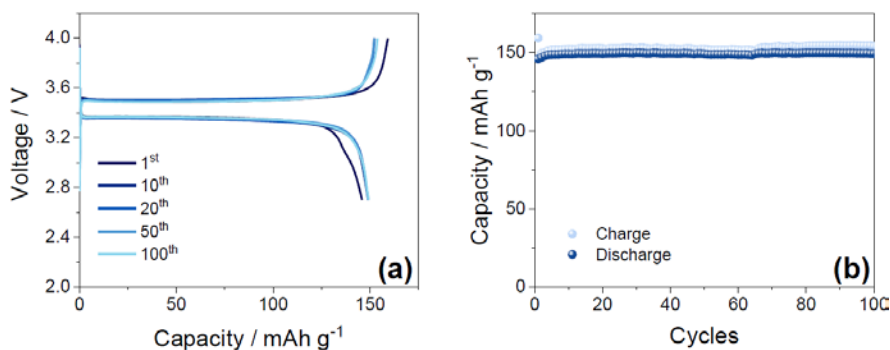


Figure 4.3.S24.3.8(a) Voltage profiles and (b) corresponding cycling trend of a lithium half-cell employing LiFePO_4 as cathode, galvanostatically cycled a constant current rate of C/3 ($1\text{C} = 170 \text{ mA g}^{-1}$). Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1M LiPF_6 . Voltage range: 2.7 – 4.0 V.

References

- [1] B. BOUKAMP, A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics.*, **1986**, *20*, 31–44. doi:10.1016/0167-2738(86) 90031-7.
 - [2] B. BOUKAMP, A package for impedance/admittance data analysis, *Solid State Ionics.*, **1986**, *18-19*, 136–140. doi:10.1016/ 0167-2738(86)90100-1.
 - [3] S. Brutti, J. Hassoun, B. Scrosati, C.-Y. Lin, H. Wu, H.-W. Hsieh, A high power Sn-C/C- LiFePO_4 lithium ion battery, *J. Power Sources.*, **2012**, *217*. doi:10.1016/j.jpowsour. 2012.05.102.
- F. Croce, A. D’Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO_4 lithium battery cathode, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2002**, *5*, A47. doi:10.1149/1.1449302.

4.4. Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high-performance carbon with dual porosity derived from cherry pits

4.4.1. Abstract

A micro- and mesoporous carbon obtained from cherry pit waste and activated with H_3PO_4 acid has been studied as the sulfur host for Li/S batteries. The carbon has a high specific surface area of $1,662 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (S_{BET}) and micropore and mesopore volumes of 0.57 and $0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The S/C composite, with a sulfur content of 57% deposited by the disproportionation reaction of a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ solution in an acid medium without an additional heating step above the S melting point, delivers an initial specific capacity of $1,148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a current of $C/16$. It also has a high capacity retention of $915 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles and a Coulombic efficiency close to 100%. The good performance of the composite was also observed under higher current rates and long-term cycling tests. The capacities delivered by the cell after 200 cycles were 707 and $410 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $C/2$ and $1C$ ($1C = 1,675 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), respectively, maintaining the high Coulombic efficiency. The overall electrochemical response of this carbon as the sulfur matrix is among the best reported so far among the other biomass-derived carbons, probably because of the micro- and mesopore system formed upon activation.

4.4.2. Introduction

Lithium-sulfur (Li/S) batteries have attracted much attention in the last few years in the field of electrochemical energy storage systems due to their very high theoretical energy density ($2,600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) and specific capacity ($1,675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) [1–3], which are several times higher than those of commercial lithium-ion batteries. The main reason for this difference lies in the number of electrons involved in the electrochemical reaction: two for Li/S and one for Li-ion batteries, respectively. Other advantages of S to be considered are its nontoxic nature, environment-friendliness, and abundance in the Earth's crust.

Unfortunately, several obstacles hinder the use of this promising alternative, namely: (i) the S conductivity (around $5 \times 10^{30} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$), which impedes electron and ion mobility in the S electrode; (ii) the significant difference between the densities of Li_2S and S (1.66 and $2.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectively) causes large volume changes during lithiation and delithiation, which enhance particle pulverization and electrical isolation; (iii) the long-chain polysulfides (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$) formed as intermediate species during the electrochemical reaction tend to dissolve in the electrolyte, cross the separator, and react with the Li anode, causing its corrosion (the “shuttle” effect). Moreover, the reduced phases Li_2S_2 and Li_2S can be deposited on this electrode during the cell operation; therefore, the utilization of the active material diminishes, and the Coulombic efficiency decreases as a result. All of these shortcomings must be overcome to improve the battery's performance.

Carbon is the paradigmatic material for enhancing the electron migration of sulfur electrodes because of its high conductivity. Moreover, its particle morphology, surface area, and pore system can be easily

tailored. These suitable properties counterbalance the two weaknesses mentioned above. The pore system can trap polysulfides, mitigating their dissolution in the electrolyte and at the same time buffer the volume changes during the reaction processes. All these features support the vast number of available reports where carbons with multiple morphologies, which are sometimes outstanding, and pore systems have been tested for this application. Although many of these carbons exhibit good electrochemical performance, their laborious, complex, and expensive preparation processes make them less attractive for large-scale production and practical application.

Nowadays, the sustainable development model is a social challenge that is being increasingly ingrained in our society. In this context, waste recovery for new applications satisfies the goals of sustainable development. The use of biomass as a carbon source is well known in the manufacture of activated carbons [4]. Carbons derived from biomass residues such as sugar [5], cotton wool [6], rice husks [7, 8], peanut shells [9], coffee shells, banana fibers [10, 11], algae [12], and olive and cherry pits (CPs) [13, 14] have been tested as electrodes for Li-ion batteries with promising results. In the case of Li/S batteries, biomass-derived carbons possess an outstanding property: the capacity to induce a micropore system in the course of the preparation. As a result, sulfur can be located in this pore system with two beneficial effects. First, the electrode conductivity is improved. Second, polysulfides can be trapped in these microcavities, hindering their dissolution in the electrolyte and thus mitigating the shuttle effect. To our knowledge, these considerations have been confirmed in a micropore carbon obtained from an olive pit [15] in one of the first articles published on the use of biomass-derived carbons in Li/S batteries. The interest in the use of this carbon source for this

Chapter 4: Result and discussion

application is on the rise, as shown in Table 4.4.1. Besides data directly related to the carbon performance, we have included other properties such as the current density, specific surface area (S_{BET}) of the carbon, and sulfur content together with the areal sulfur loading of the composite to make a more reliable comparison of the data. Concerning the specific surface area, it is worth noting the wide range of fluctuation, from 72 to 2,690 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, and the difficulty of correlating this property with the cell performance. This is because the S_{BET} of cornstalk-derived carbon is too low, at 144 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, in spite of being activated with KOH; in fact, the shape of its nitrogen adsorption curve is not fitted to microporous solids. The sulfur load varies from 44% to 80%. There is some controversy concerning the most appropriate sulfur load for the composite. One would expect an increase in the sulfur content of the electrode to cause an increase in the capacity delivered by the battery. However, the experimental results do not confirm this statement. Usually, the specific capacity delivered by the composite decreases as the sulfur content increases [24, 27]. A sulfur content of around 60% is a suitable amount for scaling up the battery [34]. With regard to the areal sulfur loading, it ranges from 0.4 to 1.8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, except that shown in the work by Zhang et al. [16], which is higher, 5.1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. The use of low sulfur loading in most articles listed in Table 4.4.1, as well as in many articles on other carbon types, merely reveals the first stage of a fundamental research. For real applications, many other stages are required, among other aspects, to increase the sulfur electrode loading.

Table 4.4.1 Selected properties of Li/S cells made from different biomass-derived carbons. IC = Initial Capacity, FC = Final capacity and CN = Cycle number.

IC ^[a]	FC ^[a]	CN	Rate ^[b]	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	%S	Areal S loading ^[c]	Carbon source	Ref
930	670	100	100	587	80	0.76	Olive pit; activated with CO ₂	15
1280	760	100	335	1533	60	5.10	Pomelo peels; activated with KOH	16
922	683	100	837	950	81	1.30	Starch@SiO ₂ gel (20 nm); SiO ₂ removed by HF	17
860	440	300	1675					
1140	815	60	335	2452	73	1.16	Silk fibroin protein; activated with KOH	18
(d)	567	200	1675					
1295	756	50	160	792	50	1.40	Commercial (bamboo) activated with KOH	19
900	550	150	800					
1213	920	100	167.5	1066	74	1.50	Wheat straw; activated with KOH	20
580	440	200	1675					

Chapter 4: Result and discussion

IC ^[a]	FC ^[a]	CN	Rate _[b]	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	%S	Areal S loading ^[c]	Carbon source	Ref
1246	395	100	167	1246			Glucose; activated with ZnCl ₂	
1190	505	100	167	881	50	0.60	Glucosamine; activated with ZnCl ₂	21
1290	608	100	167	989			2-Thiophene carboxylic acid; activated with ZnCl ₂	
1600	600	50	167.5	1198	44	---	Corncob; activated with KOH	22
1100	720	150	558	2724	40	1.20	Corncob; activated with KOH; further doped with N	23
1520	550	200	837	1438	50	0.80	Litchi fruit; activated with KOH	24
1050	---	--	83.7	818	---	---	Sisal fibers; activated with H ₃ PO ₄	25

IC ^[a]	FC ^[a]	CN	Rate ^[b]	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	%S	Areal S loading ^[c]	Carbon source	Ref
1350	750	100	335	140	52	0.35	Corn stalks; activated with KOH	26
1350	600	75	167	1952	50	0.75	Coir pith; activated with KOH	27
780	500	100	335					
700	470	75	837					
550	400	75	1675					
1200	750	100	334	2690	64	1.4	Soybean residues; activated with KOH	28
(d)	400	600	1675					
1357	729	100	167	788	52	1.3	Mushroom; activated with H ₃ PO ₄	29
(d)	700	100	837	284	70	1.8	Bamboo leaves calcined at 800 °C	30
(d)	580	100	837	1540	55	1.0	Silk cocoon; activated with FeCl ₃ and ZnCl ₂	31
1231	450	200	837	1232	63	0.66	Soybean hulls; activated with KOH	32

Chapter 4: Result and discussion

IC ^[a]	FC ^[a]	CN	Rate _[b]	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	%S	Areal S loading ^[c]	Carbon source	Ref
900	685	500	837	72	30	0.46	Watermelon juice; wrapped by hollow tubular polypyrrole	33
1148	915	100	100				Data obtained in this study	
	700	200	837	1662	57	0.77		
(d)	400	200	1675					

^[a] Specific capacity: mAh g_S⁻¹. ^[b] Rate: mA g⁻¹. ^[c] Area: (mg cm⁻²)
^[d] Previous activation at lower rate.

CP is lignocellulosic waste produced in significant amounts in the manufacture of kirsch and cherry-derived products such as liquors and jams. Activated carbons obtained from CPs were first reported by Lussier et al. [35], who emphasized on their adsorption properties. More recently, their properties have been studied for applications as diverse as removing ochratoxin A from red wine [36] or electrodes for supercapacitors and Li-ion batteries [37, 38]. In this work, a porous carbon obtained from CPs and activated with H₃PO₄ was investigated as a sulfur matrix for Li/S batteries. The resulting S composite exhibited good electrochemical properties in terms of capacity, cycling behavior, and rate capability as well as a performance comparable with that of other porous carbons obtained by more complex and costly techniques.

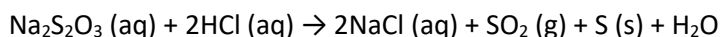
4.4.3. Experimental

4.4.3.1. Synthesis of carbon and composite

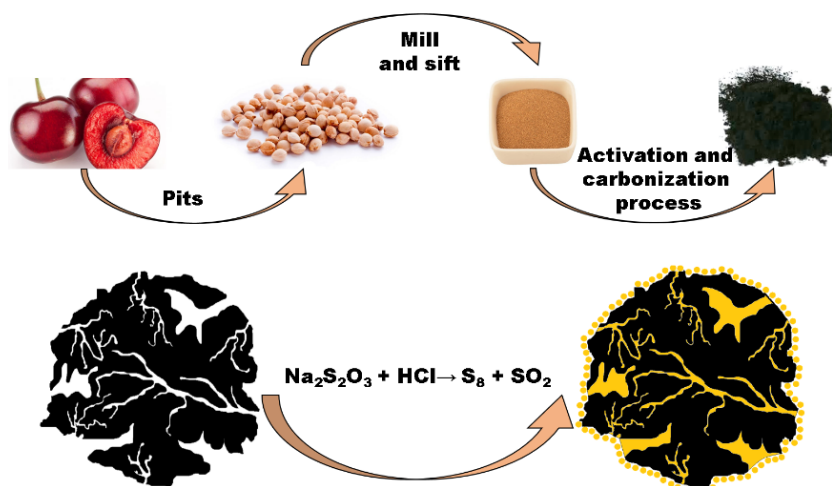
The activated carbon was obtained from CPs furnished in the Asociación de Cooperativas del Valle del Jerte (Cáceres province, Spain). A thorough description is also given in the work done by Olivares-Marin et al. [39] under the following conditions: H₃PO₄ was used as an activation agent, the H₃PO₄/CPs ratio was 1.76, and carbonization was carried out at 800 °C under nitrogen. Then, it was washed (pH = 6) and dried at 120 °C for 12 h. The granular solid thus obtained was ground in an agate mortar.

The sulfur/carbon composite was prepared via in situ sulfur deposition from an aqueous solution of sodium thiosulfate acidified with hydrochloric acid under the following conditions: Na₂S₂O₃·5H₂O (5 g, Sigma-Aldrich) was dissolved in H₂O (250 mL) containing 1% Triton X-100 (7.5 mL, Sigma-Aldrich). Triton X-100 is a polymeric surfactant used to control the size of sulfur particles and mitigate the agglomerate formation. An ultrasonicated suspension of 350 mg of carbon in 350 mL distilled H₂O was added to the previous solution under vigorous magnetic stirring for 1 h and heated at 70 °C in an oil bath. Then, a solution of 50 mL of 12 M HCl was slowly added. Under these conditions, the following reaction takes place

Reaction 4.4.1 Disproportion of sodium thiosulfate in acid medium.



The system was kept under these conditions for 15 min and then cooled to room temperature. The product was filtered and washed several times with water (Scheme 4.4.1). Finally, the collected sulfur-carbon composite was dried in an air oven at 80 °C overnight.



Scheme 4.4.1 Different steps followed for the preparation of the biochar and C/S composite.

4.4.3.2. Carbon and composite characterization

The structural properties of carbon and the composite were examined with a Siemens D5000 X-ray diffractometer (XRD) and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). These spectra were obtained on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer using monochromatic Mg K α radiation and a multichannel detector. All spectra were fitted to Gauss–Lorentz curves in order to better identify the different functional groups in each material. The textural properties were examined with an Autosorb-1 semiautomatic apparatus (Quantachrome) using nitrogen as an adsorbent. The micropore volume (V_{mi}) was obtained by applying the Dubinin–Radushkevich equation [40]. W_0 was expressed as the liquid volume. The pore size distribution of the carbons in the micropore and narrow mesopore ranges was obtained by applying the density functional theory (DFT) method.

A mercury porosimeter Autoscan-60 (Quantachrome) was used to determine the macropore and mesopore volumes. From the plots of cumulative pore volume (V_{cu}) versus pore radius (r), the macropore volume, $V_{ma} = V_{cu}$ (at $r = 250 \text{ \AA}$), and the mesopore volume, $V_{me} = V_{cu}$ (at $r < 20 \text{ \AA}$) $- V_{ma}$, of the samples were obtained. Finally, the total pore volume (V_T) was estimated by making use of the expression $V_T = V_{mi} + V_{me} + V_{ma}$.

The sulfur content was determined by thermogravimetric analysis (TG) with a Mettler Toledo TGA/DSC-1 at a heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ from 25 to $600 \text{ }^\circ\text{C}$ under a nitrogen atmosphere. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images were obtained with JEOL JSM 6300 and JEOL JEM 1400 electronic microscopes, respectively. The SEM was coupled to a microanalysis system and measured by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

4.4.3.3. Cell assembly and electrochemical characterization

Electrochemical experiments were performed on CR2032 coin cells assembled inside an Ar-filled glove box (M-Braun 150 model) with a Li metal foil as the counter and reference electrodes. To prepare the electrodes, sulfur-carbon composites were mixed with Super P carbon black and a polyvinylidenedifluoride (PVDF) binder with a mass ratio of 80:10:10 in an N-methylpyrrolidone (NMP) solution. The slurry was coated onto an Al foil current collector using the doctor blade technique. Disks of 13 mm diameter were used with a loading of $1.5\text{--}1.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ and were dried in a vacuum oven at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h before assembling the cell. The electrolyte comprised LiCF_3SO_3 (1.0 M, Sigma-Aldrich) and LiNO_3 (0.4 M, Sigma-Aldrich) in 1,3-dioxolane (DOL, Sigma-Aldrich) and 1,2-dimethoxyethane (DME, Sigma-Aldrich) (1:1 v/v) soaked in a Celgard

Chapter 4: Result and discussion

polyethylene separator. The electrolyte amount was around 20 μL . The cyclic voltammetry (CV) curves were recorded with a Solartron 1470 battery tester and the cycling tests were performed on an Arbin BT2143 in a voltage range of 1.8–2.8 V at various current rates. All specific capacity values were calculated per gram of sulfur.

4.4.4. Results and discussion

4.4.4.1. Structural and textural properties of composites

The XRD pattern for the activated carbon is shown in Fig. 4.4.1(a). The characteristic presence of two weak and broad peaks is typical of highly disordered carbons. By contrast, the XRD pattern of the bulk composite (see Fig. 4.4.1(b)) exhibited well-defined peaks assigned to the orthorhombic sulfur polymorph. TG data were used to evaluate the sulfur loading of the composite (see Fig. 4.4.1(c)). Compared with the pristine carbon, where a weight loss is observed below 100 °C due to the loss of water physically bound to the surface owing to its microporous texture, as discussed below, the weight loss of the composite takes place between 175 and 400 °C and is assigned to the sulfur evaporation. The sulfur content was around 57%, which is somewhat lower than that predicted by reaction (4.4.1). The sulfur loss occurs in two steps. The first one occurs between 175 and 250 °C and accounts for around 20% of the initial mass, while the second one is carried out between 250 and 370 °C and approximately 40% of the initial mass is lost. This step shows different interactions between the sulfur and the carbon matrix. A plausible explanation for this observation could be based on the dual pore system

described below. The interaction of sulfur with carbon confined in the mesopore system should be weaker than that of sulfur confined in the micropore system. The bigger weight loss at higher temperatures would be consistent with the higher pore volume of the micropores, as shown below. Sulfur loss at different temperatures has also been observed in different reports [41, 42].

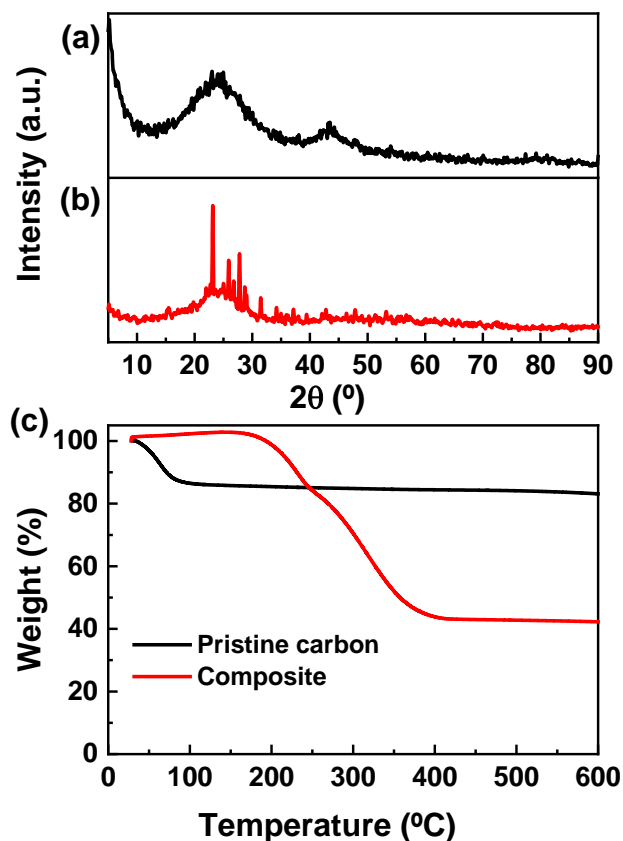


Figure 4.4.1 XRD pattern of carbon (a) and the composite (b). TG curves of carbon and the composite recorded under a nitrogen atmosphere (c).

The XPS technique was used as a complementary technique for both the structural characterization and the chemical composition at the

Chapter 4: Result and discussion

surface level. In the pristine sample, only C and O were clearly identified. A very weak signal at ~ 135 eV could be assigned to the 2p photoemission peak of P, probably caused by the H_3PO_4 treatment. In terms of the composition, it represents roughly 1% P content. Other insignificant trace elements included N and S (roughly 0.37% and 0.01%, as determined by elemental analysis [43]). The resolved C 1s spectrum of the pristine carbon (Fig. 4.4.2(a)) shows the presence of four components: C–C/C=C (284.6 eV), C–O (285.6), C=O (287.3 eV), and O–C=O (289.0 eV) [44]. The same components were used for fitting the C 1s spectrum of the composite (Fig. 4.4.2(b)).

The percentage of each component is listed in Table 4.4.2. As can be observed, the intensity of the peaks assigned to the oxygen functional groups increased notably. It is worth noting that the binding energy of the C–S bond is quite similar to that of the C–O bond [45]. Based on this observation, the easiest explanation for the increased intensity of this component would be the formation of the C–S bond. However, the formation of this bond in our composite is rather unlikely, because of the low temperature used in its preparation. Moreover, the intensity of the remaining peaks assigned to the C–O bonds also increased. It seems rather plausible that under the conditions used for C impregnation with S, acid medium, and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ as the S precursor could alter the oxygen functional groups of C. The S 2p spectrum of the C/S composite is characterized by the S $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ doublet with energies of 163.5 and 164.7 eV, respectively, and a low-intensity shoulder around 167.3 eV (see Fig. 4.4.2(c)). The former values are consistent with those of elemental sulfur [46], whereas the shoulder is assigned to S bound to O. The binding energy of the S $2p_{3/2}$ peak for the C–S interaction (C–S–C, 163.7 eV; C–S–H, 163.8 eV [47]) is quite similar to the above value; therefore, it is difficult to

accurately confirm a chemical interaction between C and S in this type of composite. In this context, one must be very careful while using this technique in the present research field. It is highly questionable to assign signals detected at 163.7 and 164.3 eV to C–S and S=C=S bonds, respectively, in a S-impregnated graphene composite [48].

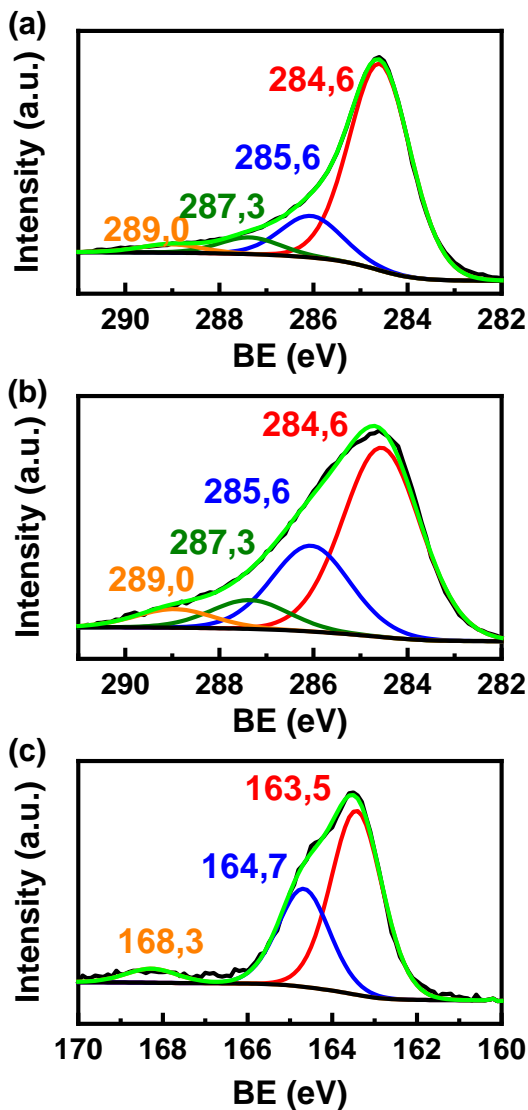


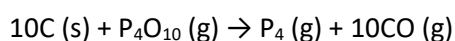
Figure 4.4.2 C 1s spectra of (a) carbon; (b) composite; and (c) S 2p spectrum of the composite.

Table 4.4.2 Contribution of the four components used in the fitting of the C 1s photoemission peak (%).

	BE (eV)	Carbon sample	C/S composite
C-C/C=C	284.6	71.93	55.48
C-O	285.6	17.09	24.89
C=O	287.3	9.11	15.02
O-C=O	289.0	2.87	4.60

The isotherm measured for carbon (Fig. 4.4.3(a)) belonging to type I displays a very open knee, which indicates that it shows a wide pore size distribution in the regions of micropores and narrow mesopores. The calculated values of S_{BET} , W_0 , V_{me} , V_{ma} , and V_{T} are listed in Table 4.4.3. At high temperatures, gasification presumably takes place by the action of small phosphorous species such as P_4O_{10} according to the following reaction

Reaction 4.4.2 Gasification generated by reacting carbon with small phosphorous species.



This causes the development of a complex micro and mesopore system, as shown below, leading to a high surface area. With regard to the micropore system, the DFT plot (Fig. 4.4.3(b)) displays several peaks located at pore widths below 1 nm, which account for the micropore volume shown in Table 3. In addition, a broad peak is exhibited between 2 and 4 nm, which defines mesopores with the smallest size. The pore size distribution curve obtained by mercury porosimetry is shown in Fig.

4.4.3(c). Using these data, the mesopore volume was calculated (Table 4.4.3).

Upon sulfur loading, the adsorption properties of the composite decreased drastically (see the inset in Fig. 4.4.3(a)). The shape of the nitrogen adsorption isotherms changed to type II, as is typical of nonporous systems, and the surface area is below $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. For this reason, no mercury porosimetry studies were carried out on this sample, since its pore system is insignificant. This result supports the occupancy of the pore system by sulfur, a material of intrinsically low surface area. The S content can be correlated to the pore volume by the formula $W_s (\%) V = (\rho_s \cdot V / (\rho_s \cdot V + 1)) \times 100$, where ρ_s is the density of sulfur ($\sim 2.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) and V is the pore volume of the carbon matrix. A sulfur loading of 66.7 wt.% is calculated, which is somewhat higher than the experimental value. The porosity loss also explains the low tendency of composites to hydrate, and hence, the insignificant weight loss observed in its TG curve below $150 \text{ }^\circ\text{C}$ compared to that of pristine carbon (see Fig. 4.4.1(c)).

Table 4.4.3 Textural parameters of carbon and composite.

Sample	S_{BET} (m^2/g)	V_{mi} (cm^3/g)	V_{me} (cm^3/g)	V_{ma} (cm^3/g)	V_{T} (cm^3/g)
Carbon	1662	0.57	0.40	0.00	0.97
C/S composite	0.5	---	---	---	---

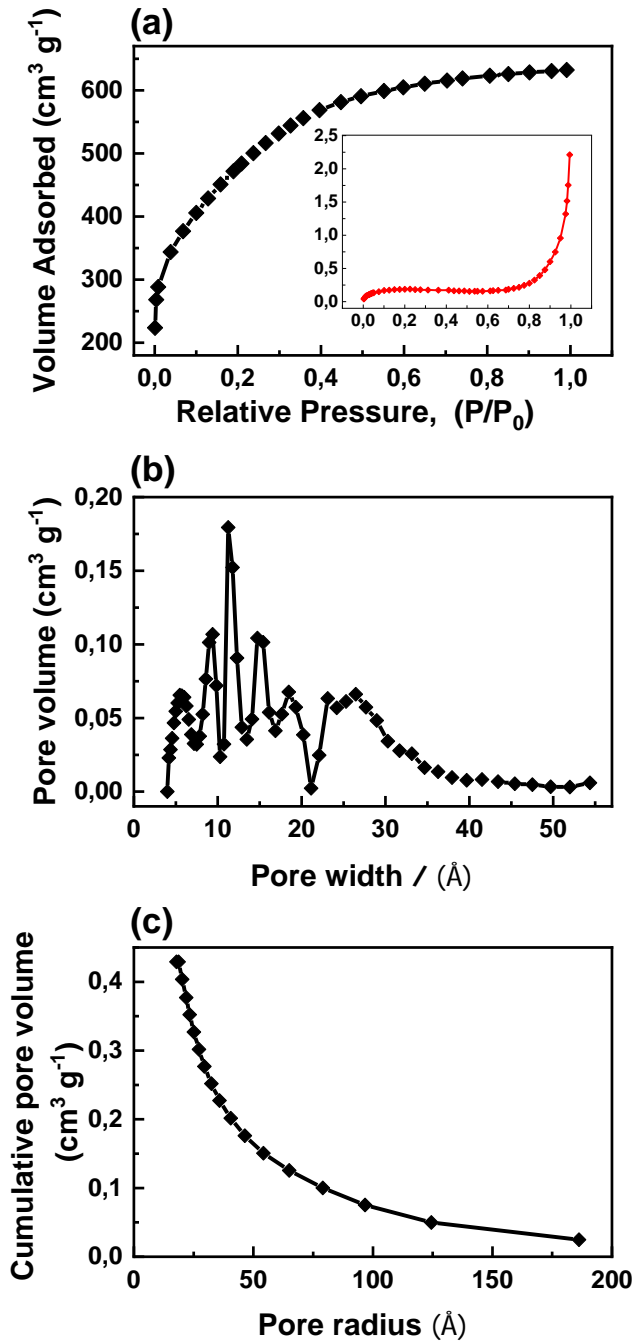


Figure 4.4.3 (a) Adsorption isotherm of nitrogen at 77 K for carbon; the adsorption isotherm of the composite is shown in the inset. (b) DFT plot for carbon. (c) Variation of the accumulated volume as a function of the pore radius of carbon.

The SEM technique possesses serious limitations in the study of porous solids as the micrographs only provide a partial image of the external particle surface. Nevertheless, they can still supply information on the size, shape, and relative profusion of pores with their mouths open outside. Figure 4.4.4(a) shows a low-magnification SEM image of the pristine carbon. Micrometric particles, which are indeed secondary particles as shown below, exhibit heterogeneous size and shape. At higher magnifications (Fig. 4.4.4(b)), it becomes clear that the secondary particles are formed by the agglomeration of primary particles, which results in a wrinkled surface, consistent with their porous texture. TEM images shed additional light on the particle morphology of pristine carbon. The agglomerates are made of nanoflakes of variable size and shape (Fig. 4.4.4(c)). Their graphitic structure is clearly revealed by the fringes, which are ~ 0.34 nm in thickness, consistent with the interlayer spacing of graphite (Fig. 4.4.4(d)). Moreover, the uneven surface is also consistent with the microporous texture.

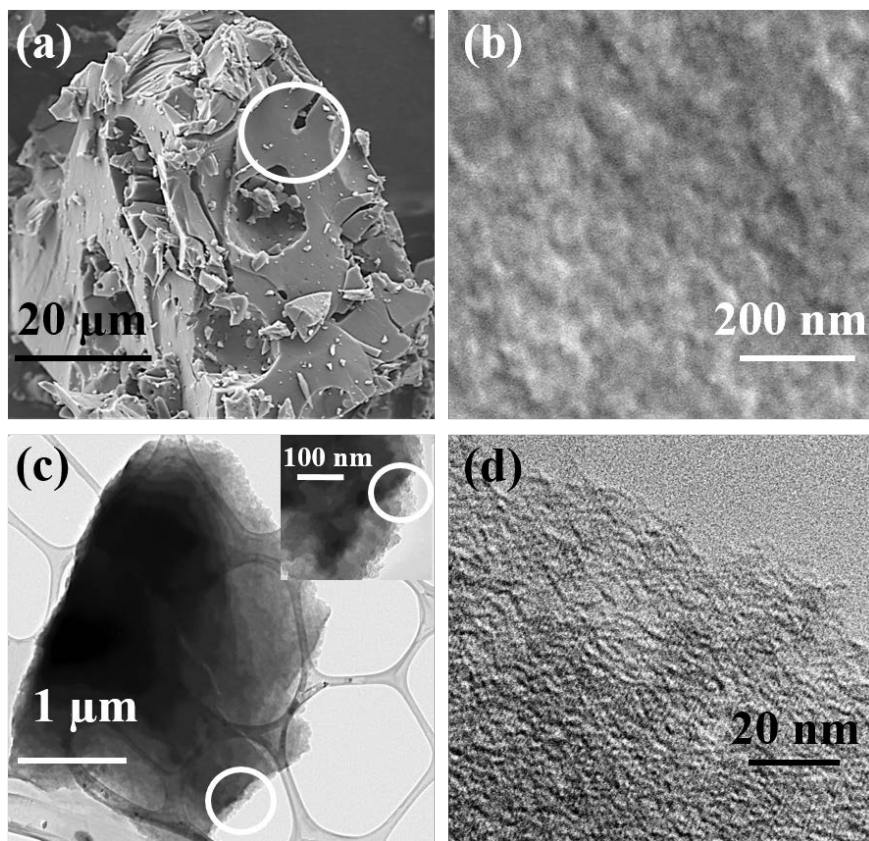


Figure 4.4.4 SEM (a) and (b) and TEM (c) and (d) images of pristine carbon. (b), (d), and inset of (c) Magnified images of the area confined in the circles of (a), inset of (c), and (c), respectively.

Upon sulfur impregnation, the particles maintained their main characteristics except for the presence of some isolated submicron particles on their surface, whose origin can be assigned to sulfur (Fig. 4.4.5(a)). A closer look at the particle surface (Fig. 4.4.5(b)) revealed a greater smoothness compared to that of the pristine particles. Moreover, the EDS image of this element showed a homogeneous distribution on the particle surface (see Fig. 4.4.5(c) and (d)). All these results confirm that most of the sulfur loading occupies the cavities created by the pore

system, a conclusion that is in good agreement with the drastic reduction in surface area and pore volume (see Table 4.4.3).

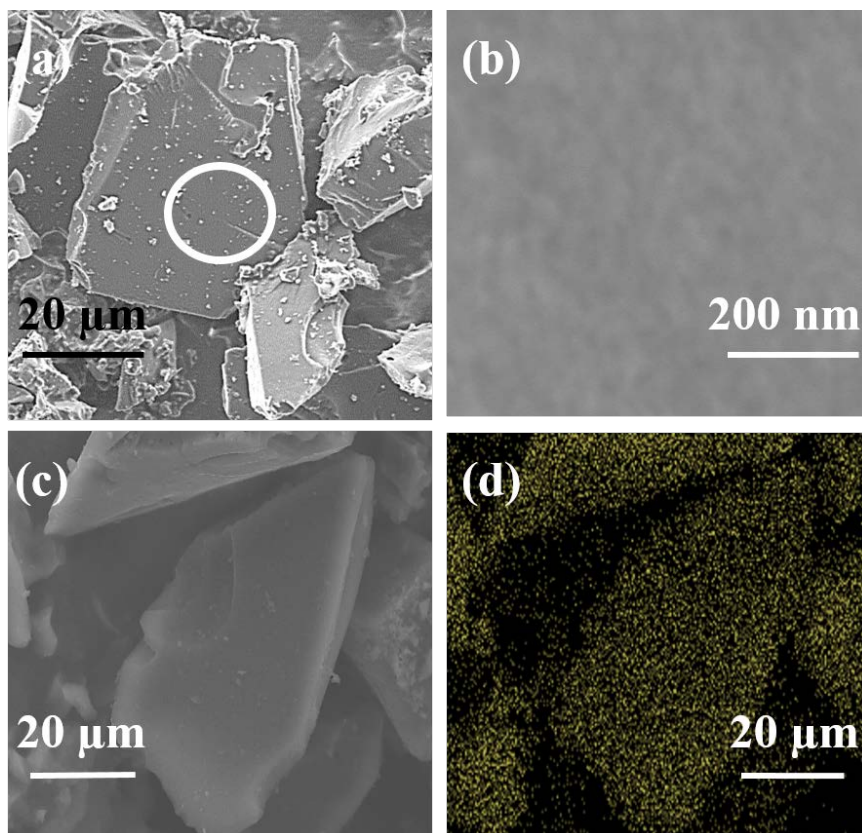


Figure 4.4.5 SEM image of the composite. (b) Magnified image of the area confined in the circle of (a). (c) SEM image of the composite and (d) the corresponding elemental map of S.

4.4.4.2. Electrochemical properties

The CV curves of the S/C composite recorded at a scanning rate of $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in the range of 1.0–2.8 V are shown in Fig. 4.4.6(a). Two reduction peaks at 2.25 and 1.85 V, assigned to the multistep reduction of sulfur, are well defined in the first cathodic scan [49]. The first peak is generally attributed to the opening of the S_8 ring, followed by the

Chapter 4: Result and discussion

formation of long-chain polysulfides (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$). The second one is associated with a further reduction of these polysulfides to short-chain polysulfides (Li_2S_2 and Li_2S). The oxidation process in the Li-S battery also occurs in two stages. The anodic scan shows a broad and asymmetric peak centered at ~ 2.6 V, ascribed to the reverse reactions observed in the reduction curve. The slowness of these reactions causes a polarization and a significant overlapping of both reactions, resulting in the appearance of an asymmetric peak. On cycling the cell, the shape of the curves hardly shows any significant change, which is direct evidence of the high reversibility of the electrochemical reactions.

The galvanostatic charge and discharge curves recorded at different currents ($1C = 1,675 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) and in the potential range 1.8–2.7 V are shown in Fig. 4.4.6(b). All discharge curves exhibit two typical plateaus consistent with the two-step mechanism of the electrochemical Li/S reaction described above. A sharp potential drop is seen from the first to the second step due to the sluggishness of Li_2S formation, which is the reason for the defined separation of the two steps in the CV cathodic scan. For the same reason, the charging process starts with strong polarization, which decreases the difference in the potential of the two reverse processes, and thus, the two peaks in the anodic scan are not well resolved. As expected, the discharge capacity values decrease as the current density increases. The cycling properties of the composite at a rate of C/16 are shown in Fig. 4.4.6(c). The discharge capacity values vary between 1,148, 1,045, and 915 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for the first, second, and hundredth cycles, respectively. Although there is a significant gap between the experimental and theoretical capacities, this shortcoming is counterbalanced by the good cycling stability and high Coulombic efficiency of the cell. A gradual decrease in the specific capacity of 2.3

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ per cycle (barely $1.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ per cycle when ignoring the first cycle in which the cell is activated) was found, whereas the Coulombic efficiency remained at around 98% after the first few cycles. The long-term cycling stability of the electrode was also tested at higher rates of C/2 and 1C after being activated at C/16 for three cycles. The results are shown in Fig. 4.4.6(d). After this activation and the subsequent specific capacity drop, the capacity delivered by the cells at the fourth cycle was 950 and $550 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at C/2 and 1 C, respectively. After 200 cycles, the discharge capacity of the electrode remained at 707 and $410 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at C/2 and 1 C, respectively, representing a fading rate of barely 0.12% in the initial capacity per cycle. Moreover, in both tests, the average Coulombic efficiency of the electrode was close to 100%.

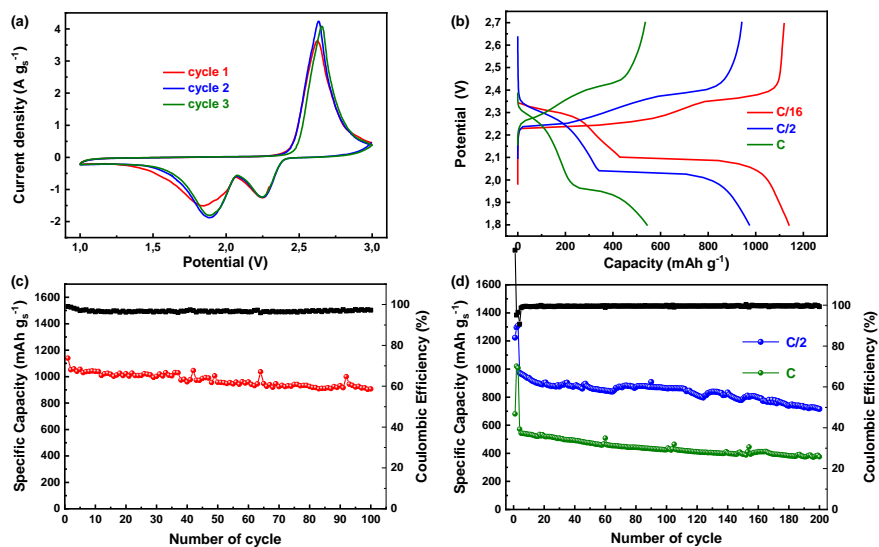


Figure 4.4.6 (a) CV curves obtained at a scanning rate $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Charge–discharge curves of the composite at different rates. (c) Cycling performance of the composite at C/16. (d) Long-term cycling performance of the composite at higher rates (C/2 and 1C).

Chapter 4: Result and discussion

The electrochemical response of the cherry-pit-derived carbon in Li/S cells compared to that of other biomass-derived carbons so far reported is shown in Table 4.4.1. At low rates, the performance of the cherry-pit carbon equals that of wheat straw-derived carbon, which delivers the highest capacity so far reported for biomass-derived carbon [20]. This good performance is maintained at a high rate under long-term cycling. Thus, the delivered capacity values are close to the best values listed in Table 4.4.1 and recorded under similar conditions. It is worth noting the good performance of the CP carbon in spite of its high O content of above 10%, N content of below 0.5%, and S content of below 0.02% [43]. The presence of these atoms in the carbon network has been associated with an improvement in the electronic conductivity and/or an increase in the polysulfide adsorption [50]. A high N content in the biomass carbon comes from its intrinsic origin [18, 21, 28]. The S content has the same origin as described by Schipper et al. [21], or an additional treatment with a N source such as NH_3 [23] has been used to explain the improved cycling properties of these carbons, as summarized in Table 4.4.1. Thus, the good cycling properties of our carbon require an alternative explanation based on other arguments related to its textural properties: The interconnected hierarchical pore system, micropores, and mesopores are able to trap the polysulfides and buffer the expansion and shrinkage of sulfur nanoparticles during the reversible reaction with Li.

It is outside the scope of this work to make an exhaustive comparison between biomass-derived carbons and other carbon matrices, which would be a laborious task due to the numerous types of carbon tested [2, 51–57] for sulfur impregnation. Overall, the performance of the CP carbon in Li/S batteries is as good as and sometimes even better than that reported for microporous carbons obtained by more complex and

expensive methods [15]. As a representative example, we compared our results with those reported by Li et al. [58] for a microporous carbon obtained by an organic–organic assembly method using different chemicals (triblock copolymer, Pluronic F127, phenol, and formaldehyde) and heating the composite at two temperatures, 150 and 250 °C, for several hours. The composite with 60% S tested at a current density of 400 mA·g⁻¹ delivered a specific capacity of around 350 mAh·g⁻¹ after 50 cycles, which is clearly lower than the one supplied by our composite. To increase the capacity to 800 mAh·g⁻¹, it was necessary to remove part of the elemental S to decrease its content to 40% by washing the composite with a CS₂/alcohol mixture. The improved performance was attributed to the presence of small S₂₋₄ molecules in the micropores [59], which have a different electrochemical response from that of the well-characterized S₈ molecule. The sulfur composites with microporous carbons derived from biomass wastes do not need heating steps to significantly increase their performance, and the model based on the presence of small sulfur molecules in the pores is not applicable.

4.4.5. Conclusions

In the last few years, biomass-derived carbons have emerged as potential candidates to mitigate two main problems of Li/S batteries: the low electronic conductivity of sulfur and the solubility of the polysulfides in the electrolyte, which is principally responsible for the shuttle effect. Moreover, the synthesis procedures for these carbons are less complex than those for carbons prepared from carbon-based chemicals and are thus less expensive. Carbon derived from CPs and activated with H₃PO₄ possesses suitable textural properties for this application, a high surface

Chapter 4: Result and discussion

area for sulfur deposition, and an interconnected micro-/mesoporous system that traps polysulfides and hinders their solubility in the electrolyte. This expectation has been fully confirmed in the electrochemical response of the S/C composite acting as the cathode of the Li/S battery. The high specific capacity values delivered by the cells under both low- and high-current regimes, together with their good cycling stability and excellent Coulombic efficiency, support this statement. On the other hand, as the composite exhibited a good performance without a heating treatment at temperatures of around 250 °C, the ability to break the S₈ ring and the formation of small S₂₋₄ molecules as has been suggested. However, the widespread suitability of this mechanism for microporous carbons is controversial.

4.4.6. References

- [1] Bresser, D.; Passerini, S.; Scrosati, B. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries—A review. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10545–10562.
- [2] Manthiram, A.; Fu, Y. Z.; Chung, S. H.; Zu, C. X.; Su, Y. S. Rechargeable lithium–sulfur batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11751–11787.
- [3] Pang, Q.; Liang, X.; Kwok, C. Y.; Nazar, L. F. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16132.
- [4] Thomas, B. N.; George, S. C. Production of activated carbon from natural sources. *Trends in Green Chem.* **2015**, *1*, DOI: 10.21767/2471-9889.100007.
- [5] Xing, W.; Xue, J. S.; Dahn, J. R. Optimizing pyrolysis of sugar carbons for use as anode materials in lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3046–3052.
- [6] Peled, E.; Eshkenazi, V.; Rosenberg, Y. Study of lithium insertion in hard carbon made from cotton wool. *J. Power Sources* **1998**, *76*, 153–158.

- [7] Fey, G. T. K.; Chen, C. L. High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk. *J. Power Sources* **2001**, *97–98*, 47–51.
- [8] Zhang, F.; Wang, K. X.; Li, G. D.; Chen, J. S. Hierarchical porous carbon derived from rice straw for lithium ion batteries with high-rate performance. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 130–133.
- [9] Fey, G. T. K.; Lee, D. C.; Lin, Y. Y.; Kumar, T. P. Highcapacity disordered carbons derived from peanut shells as lithium-intercalating anode materials. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 71–80.
- [10] Hwang, Y. J.; Jeong, S. K.; Nahm, K. S.; Shin, J. S.; Stephan, A. M. Pyrolytic carbon derived from coffee shells as anode materials for lithium batteries. *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 182–188.
- [11] Stephan, A. M.; Kumar, T. P.; Ramesh, R.; Thomas, S.; Jeong, S. K.; Nahm, K. S. Pyrolytic carbon from biomass precursors as anode materials for lithium batteries. *Mater. Sci. Eng.: A* **2006**, *430*, 132–137.
- [12] Wu, X.-L.; Chen, L.-L.; Xin, S.; Yin, Y.-X.; Guo, Y.-G.; Kong, Q.-S.; Xia, Y.-Z. Preparation and Li storage properties of hierarchical porous carbon fibers derived from alginic acid. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 703–707.
- [13] Arrebola, J. C.; Caballero, A.; Hernán, L.; Morales, J.; Olivares-Martín, M.; Gómez-Serrano, V. Improving the performance of biomass-derived carbons in Li-ion batteries by controlling the lithium insertion process. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A791–A797.
- [14] Caballero, A.; Hernán, L.; Morales, J. Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium-ion batteries. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 658–663.
- [15] Moreno, N.; Caballero, A.; Hernán, L.; Morales, J. Lithium–sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones. *Carbon* **2014**, *70*, 241–248.
- [16] Zhang, J.; Xiang, J. Y.; Dong, Z. M.; Liu, Y.; Wu, Y. S.; Xu, C. M.; Du, G. H. Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2014**, *116*, 146–151.
- [17] Li, J.; Qin, F. R.; Zhang, L. Y.; Zhang, K.; Li, Q.; Lai, Y. Q.; Zhang, Z. A.; Fang, J. Mesoporous carbon from biomass: One-pot synthesis and application for Li–S batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13916–13922.
- [18] Zhang, J. W.; Cai, Y. R.; Zhong, Q. W.; Lai, D. Z.; Yao, J. M. Porous nitrogen-doped carbon derived from silk fibroin protein encapsulating sulfur as a superior cathode material for high- performance lithium–sulfur batteries. *Nanoscale* **2015**, *7*, 17791–17797.

Chapter 4: Result and discussion

- [19] Gu, X. X.; Wang, Y. Z.; Lai, C.; Qiu, J. X.; Li, S.; Hou, Y. L.; Martens, W.; Mahmood, N.; Zhang, S. Q. Microporous bamboo biochar for lithium-sulfur batteries. *Nano Res.* **2015**, *8*, 129–139.
- [20] Cheng, Y. M.; Ji, S. M.; Xu, X. J.; Liu, J. Wheat straw carbon matrix wrapped sulfur composites as a superior cathode for Li–S batteries. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 100089–100096.
- [21] Schipper, F.; Vizintin, A.; Ren, J. W.; Dominko, R.; Feller, T. P. Biomass-derived heteroatom-doped carbon aerogels from a salt melt sol–gel synthesis and their performance in Li–S batteries. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3077–3083.
- [22] Guo, J. X.; Zhang, J.; Jiang, F.; Zhao, S. H.; Su, Q. M.; Du, G. H. Microporous carbon nanosheets derived from corncobs for lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 853–860.
- [23] Geng, Z.; Xiao, Q. F.; Wang, D. B.; Yi, G. H.; Xu, Z. G.; Li, B.; Zhang, C. M. Improved electrochemical performance of biomass-derived nanoporous carbon/sulfur composites cathode for lithium-sulfur batteries by nitrogen doping. *Electrochim. Acta* **2016**, *202*, 131–139.
- [24] Sun, Z. J.; Wang, S. J.; Yan, L. L.; Xiao, M.; Han, D. M.; Meng, Y. Z. Mesoporous carbon materials prepared from litchi shell as sulfur encapsulator for lithium-sulfur battery application. *J. Power Sources* **2016**, *324*, 547–555.
- [25] Raja, M.; Angulakshmi, N.; Stephan, A. M. Sisal-derived activated carbons for cost-effective lithium–sulfur batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 13772–13779.
- [26] Yuan, G. H.; Yin, F. X.; Zhao, Y.; Bakenov, Z.; Wang, G. K.; Zhang, Y. G. Corn stalk-derived activated carbon with a stacking sheet-like structure as sulfur cathode supporter for lithium/sulfur batteries. *Ionics* **2016**, *22*, 63–69.
- [27] Balakumar, K.; Sathish, R.; Kalaiselvi, N. Exploration of microporous bio-carbon scaffold for efficient utilization of sulfur in lithium-sulfur system. *Electrochim. Acta* **2016**, *209*, 171–182.
- [28] Chen, F.; Yang, J.; Bai, T.; Long, B.; Zhou, X. Y. Biomass waste-derived honeycomb-like nitrogen and oxygen dual-doped porous carbon for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *192*, 99–109.
- [29] Wu, H. L.; Mou, J. R.; Zhou, L.; Zheng, Q. J.; Jiang, N.; Lin, D. M. Cloud cap-like, hierarchically porous carbon derived from mushroom as an excellent host cathode for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2016**, *212*, 1021–1030.
- [30] Li, Y. Y.; Wang, L.; Gao, B.; Li, X. X.; Cai, Q. F.; Li, Q. W.; Peng, X.; Huo, K. F.; Chu, P. K. Hierarchical porous carbon materials derived from self-template

- bamboo leaves for lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *229*, 352–360.
- [31] Xiang, M. W.; Wang, Y.; Wu, J. H.; Guo, Y.; Wu, H.; Zhang, Y.; Liu, H. Natural silk cocoon derived nitrogen-doped porous carbon nanosheets for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **2017**, *227*, 7–16.
- [32] Zhu, Y.; Xu, G. Y.; Zhang, X. L.; Wang, S. J.; Li, C.; Wang, G. X. Hierarchical porous carbon derived from soybean hulls as a cathode matrix for lithium-sulfur batteries. *J. Alloys Compd.* **2017**, *695*, 2246–2252.
- [33] Yu, Q. H.; Lu, Y.; Peng, T.; Hou, X. Y.; Luo, R. J.; Wang, Y.; Yan, H. L.; Liu, X. M.; Kim, J. K.; Luo, Y. S. Construction of tubular polypyrrole-wrapped biomass-derived carbon nanospheres as cathode materials for lithium–sulfur batteries. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2017**, *50*, 115002.
- [34] Ding, N.; Chien, S. W.; Hor, T. S. A.; Liu, Z. L.; Zong, Y. Key parameters in design of lithium sulfur batteries. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 111–116.
- [35] Lussier, M. G.; Shull, J. C.; Miller, D. J. Activated carbon from cherry stones. *Carbon* **1994**, *32*, 1493–1498.
- [36] Olivares-Marín, M.; Del Prete, V.; Garcia-Moruno, E.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V. The development of an activated carbon from cherry stones and its use in the removal of ochratoxin A from red wine. *Food Control* **2009**, *20*, 298–303.
- [37] Olivares-Marín, M.; Fernández, J. A.; Lázaro, M. J.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V.; Stoeckli, F.; Centeno, T. A. Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 323–327.
- [38] Caballero, A.; Hernán, L.; Morales, J.; Olivares-Marín, M.; Gómez-Serrano, V. Suppressing irreversible capacity in low cost disordered carbons for Li-ion batterie. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A167–A170.
- [39] Olivares-Marín, M.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Gómez-Serrano, V. Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2942–2949.
- [40] Dubinin, M. M. Physical adsorption of gases and vapors in micropores. In *Progress in Surface and Membrane Science*; Cadenhead, D. A.; Danielli, J. F.; Rosenberg, M. D., Eds.; *Academic Press: New York*, **1975**; Vol. 9, pp 1–70.
- [41] Kim, J.; Lee, D. J.; Jung, H. G.; Sun, Y. K.; Hassoun, J.; Scrosati, B. An advanced lithium-sulfur battery. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1076–1080.

Chapter 4: Result and discussion

- [42] Moreno, N.; Caballero, A.; Hernan, L.; Morales, J.; Canales- Vázquez, J. Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizers for lithium–sulfur cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 17332–17340.
- [43] Olivares-Marin, M. Preparation and characterization of active carbons from agroindustrial wastes. Ph.D. Dissertation, University of Extremadura, 2007.
- [44] Wang, Z. Y.; Dong, Y. F.; Li, H. J.; Zhao, Z. B.; Wu, H. B.; Hao, C.; Liu, S. H.; Qiu, J. S.; Lou, X. W. Enhancing lithiumsulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5002.
- [45] Zhou, G. M.; Paek, E.; Hwang, G. S.; Manthiram, A. Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7760.
- [46] Zhou, G. M.; Yin, L. C.; Wang, D. W.; Li, L.; Pei, S. F.; Gentle, I. R.; Li, F.; Cheng, H. M. Fibrous hybrid of graphene and sulfur nanocrystals for high-performance lithium–sulfur batteries. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5367–5375.
- [47] Xu, J. T.; Shui, J. L.; Wang, J. L.; Wang, M.; Liu, H. K.; Dou, S. X.; Jeon, I. Y.; Seo, J. M.; Baek, J. B.; Dai, L. M. Sulfur–graphene nanostructured cathodes via ball-milling for high-performance lithium–sulfur batteries. *ACS Nano* **2014**, *8*, 10920–10930.
- [48] Park, M. S.; Yu, J. S.; Kim, K. J.; Jeong, G.; Kim, J. H.; Jo, Y. N.; Hwang, U.; Kang, S.; Woo, T.; Kim, Y. J. One-step synthesis of a sulfur-impregnated graphene cathode for lithium–sulfur batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6796–6804.
- [49] Song, M. K.; Cairns, E. J.; Zhang, Y. G. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2186–2204.
- [50] Yang, Y.; Zheng, G. Y.; Cui, Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3018–3032.
- [51] Li, Z.; Huang, Y. M.; Yuan, L. X.; Hao, Z. X.; Huang, Y. H. Status and prospects in sulfur–carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium–sulfur batteries. *Carbon* **2015**, *92*, 41–63.
- [52] Pope, M. A.; Aksay, I. A. Structural design of cathodes for Li-S batteries. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500124.
- [53] Wang, J. L.; He, Y. S.; Yang, J. Sulfur-based composite cathode materials for high-energy rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 569–575.

- [54] Manthiram, A.; Chung, S. H.; Zu, C. X. Lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1980–2006.
- [55] Rosenman, A.; Markevich, E.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Garsuch, A.; Chesneau, F. F. Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500212.
- [56] Urbonaite, S.; Poux, T.; Novák, P. Progress towards commercially viable Li-S battery cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500118.
- [57] Buonomenna, M. G.; Bae, J. Lithium-sulfur batteries: Overview and advances. *Nanosci. Nanotech.-Asia* **2016**, *6*, 28–48.
- [58] Li, Z.; Yuan, L. X.; Yi, Z. Q.; Sun, Y. M.; Liu, Y.; Jiang, Y.; Shen, Y.; Xin, Y.; Zhang, Z. L.; Huang, Y. H. Insight into the electrode mechanism in lithium-sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301473.
- [59] Xin, S.; Gu, L.; Zhao, N. H.; Yin, Y. X.; Zhou, L. J.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. Smaller sulfur molecules promise better lithium-sulfur batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18510–18513

4.5. A Stable High-Capacity Lithium-Ion Battery Using a Biomass-Derived Sulfur-Carbon Cathode and Lithiated Silicon Anode

4.5.1. Abstract

A full lithium-ion-sulfur cell with a remarkable cycle life was achieved by combining an environmentally sustainable biomass-derived sulfur-carbon cathode and a pre-lithiated silicon oxide anode. X-ray diffraction, Raman spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, and thermogravimetry of the cathode evidenced the disordered nature of the carbon matrix in which sulfur was uniformly distributed with a weight content as high as 75%, while scanning and transmission electron microscopy revealed the micrometric morphology of the composite. The sulfur-carbon electrode in the lithium half-cell exhibited a maximum capacity higher than 1200 mAhg_s^{-1} , reversible electrochemical process, limited electrode/ electrolyte interphase resistance, and a rate capability up to C/2. The material showed a capacity decay of about 40% with respect to the steady-state value over 100 cycles, likely due to the reaction with the lithium metal of dissolved polysulfides or impurities including P detected in the carbon precursor. Therefore, the replacement of the lithium metal with a less challenging anode was suggested, and the sulfur-carbon composite was subsequently investigated in the full lithium-ion-sulfur battery employing a Li-alloying silicon oxide anode. The full-cell revealed an initial capacity as high as 1200 mAhg_s^{-1} , a retention increased to more than 79% for 100 galvanostatic cycles, and 56% over 500 cycles. The data reported herein well indicated the reliability of energy storage

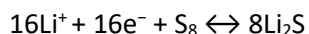
Chapter 4: Result and discussion

devices with extended cycle life employing high-energy, green, and safe electrode materials.

4.5.2. Introduction

Lithium-sulfur (Li-S) battery is presently considered the most promising alternative for achieving higher energy and lower cost with respect to the world-wide employed lithium-ion battery [1]. The advantage in terms of energy density of a lithium cell using the sulfur cathode resides in the multi-electron electrochemical conversion process [Eq. (4.5.1)], which theoretically leads to 3730 Whkg⁻¹ referring to sulfur mass [2,3].

Equation 4.5.1 Multi-electron electrochemical conversion process between lithium and sulfur



Instead, the typical Li-ion cathode (e. g., layered metal oxide) (de-)intercalates only a x fraction of Li⁺ ions ($0 < x < 1$) into the electrode structure during the electrochemical process and leads to a maximum theoretical energy density of about 900 Wh kg⁻¹ ($x = 0.8$) referring to the intercalated cathode mass [4,5]. The above mentioned electrochemical process of the Li-S battery actually involves the formation of lithium polysulfides with various chain lengths (Li₂S _{x} , $2 \leq x \leq 8$) as intermediates, being high-order polysulfides able to dissolve into the electrolyte solution during cell discharge [6]. During subsequent charge, these mobile species can undergo a side reduction process at the lithium surface and subsequently migrate back to the cathode, where they can be newly oxidized according to a continuous “shuttling” process leading to active

material loss, electrodes degradation, decrease of delivered capacity, low coulombic efficiency, and, finally, to cell failure [7,8]. Among the various strategies adopted to limit side reactions at the lithium metal surface including the severe shuttle process of the Li_2S_x species, the most relevant approach has proven that the addition of LiNO_3 as sacrificial agent to the electrolyte can protect the anode by forming a shielding solid electrolyte interphase (SEI) layer throughout a direct reduction reaction [9-12]. A further very promising approach has been represented by the entrapment of sulfur in carbon matrices of various natures and morphologies to directly limit the polysulfides dissolution [13-17]. Moreover, the employment of non-flammable and lowly-volatile electrolyte solutions such as end-capped glymes [18-20], ionic liquids [21,22] or polymers [23] has been indicated to provide a safe and stable cycling behavior. Despite the recent notable improvements of the Li-S technology the use of a lithium-metal anode may still represent a potential safety issue that could prevent the actual use of these promising high-energy devices [24]. On the other hand, during the 1980s the reliability of the Li-ion batteries has been successfully achieved by replacement of the energetic lithium-metal anode [3860 mAhg^{-1} , -3.04 V vs. standard hydrogen electrode (SHE)] with graphite to avoid the growth of metallic dendrites promoted by a heterogeneous metal deposition upon charge, possibly leading to short-circuits and consequent cell failure [25]. These researches have promoted the commercialization of the lithium-ion battery and have been awarded in 2019 by the Nobel Prize in Chemistry [26,27]. Thus, the application of the Li-ion concept through the replacement of the metallic lithium with a stable and non-reactive anode based on lithium intercalation [28], conversion [29], or alloying [30] may actually represent an attractive compromise to safely exploit the multi-electron conversion process of the

Chapter 4: Result and discussion

Li-S battery [31–36]. In particular, Li-alloys with Sn [37,38] and Si [39] or their oxides [40–44] exploiting the nanostructured morphology have revealed higher capacity compared to graphite (372 mAhg^{-1}), with values ranging from 500 to 1000 mAhg^{-1} , due to the multiple lithium-ion exchange per molar unit of metal. Another raising point has been represented by the sustainability of the new energy storage devices, which focused the attention on the necessity of eco-friendly materials [45,46]. In this respect, outstanding studies have demonstrated that carbon-based electrodes obtained from the recycle of bio-waste products may represent a suitable alternative to enable sustainable and, at the same time, high-performance energy storage devices [47–49]. Indeed, Li-S batteries relying on cathode materials derived from crab shells [50], peanut shells [51], olive stones [52], rice husks [53], cherry pits [54], bamboo [55], brewing waste [56], and even jellyfish umbrellas have been proposed as possible alternatives [57]. Taking in mind these achievements, we have explored herein the concept of a full lithium-ion-sulfur battery based on sustainable materials according to the most recent worldwide plans of the green economy, in particular within the UE community [58]. Hence, a pre-lithiated silicon oxide-based anode characterized by suitable cell performances and a biomass-derived sulfur-carbon cathode have been coupled in a new long-life, eco-friendly energy storage device [59,60]. The new sulfur-carbon composite is initially investigated in terms of structure, morphology, thermal behavior, and applicability in lithium half-cell. Furthermore, direct lithiation process of the silicon oxide-based anode is exploited to allow the combination of the two electrodes, leading to an environmentally compatible lithium-ion-sulfur battery that may actually allow the optimization of a green and high-performance energy storage system alternative to the conventional lithium-ion battery.

4.5.3. Results and discussion

The structural features of the sulfur-carbon composite (AC-H@S) are initially investigated by means of X-ray diffraction (XRD), and the results are reported in Figure 4.5.1a. The AC-H@S pattern exhibits the sulfur (S_8) signals between $2\theta=20$ and 60° without any crystallographic evidence corresponding to graphite, which is usually observed at about $2\theta=26^\circ$, as expected by the disordered nature of the activated carbon precursor (AC-H) [60,61]. Furthermore, the exclusive presence of the sulfur signals implies the absence of impurities and, thus, the effectiveness of the synthesis pathway. The disordered nature of the carbonaceous frame of AC-H@S is confirmed by Raman spectroscopy reported in Figure 4.5.1b. Indeed, the presence of broad D ($\approx 1350\text{ cm}^{-1}$) and G ($\approx 1600\text{ cm}^{-1}$) bands, the related intensity ratios (I_D/I_G) of 0.95, as well as the absence of a defined 2D band generally observed around 2700 cm^{-1} for graphitic structures [62,63], indicate a large ratio of structural defects [60,64]. The Raman spectrum also identifies the sulfur hosted in the composite, which is represented by the narrow peak centered at about 473 cm^{-1} [65]. The actual amount of sulfur in AC-H@S is detected through thermogravimetric analysis (TGA) in Figure 4.5.1c, which reveals a sulfur content as high as 75% that is expected to enable high energy density of lithium-metal and lithium-ion cells [66]. Furthermore, the derivative thermogravimetric (DTG) curve reported in the bottom panel of Figure 4.5.1c evidences that the sulfur weight loss evolves through two subsequent steps, among which the first and major one is centered at 300°C (51% of the total sulfur loss) while the second one extends between 300 and 400°C (24% of the total sulfur loss). The first step is likely ascribable to sulfur located on the external carbon surface, whereas the second one can be related to the active material hosted within the microporous carbon structure

Chapter 4: Result and discussion

[60,67,68]. It is worth mentioning that the above electrode architecture may actually enhance the electrical contact between the active material (i.e., sulfur) and the conductive matrix (the carbon frame), thus shortening the electron pathway and enabling the kinetics of the lithium-sulfur electrochemical conversion process and the cell cycling [69]. The electron microscopy of the AC-H@S reported in Figure 4.5.1 shows a sample formed by submicron flakes [transmission electron microscopy (TEM) image in Figure 4.5.1d] aggregated into particles with size ranging from 1 μm or smaller to about 10 μm [scanning electron microscopy (SEM) image in Figure 4.5.1e]. Furthermore, the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses carried out on the TEM image of Figure 4.5.1f display a uniform elemental distribution of carbon (Figure 4.5.1g) and sulfur (Figure 4.5.1h) forming the electrode matrix, as well as the above mentioned traces of phosphorous (Figure 4.5.1i) due to the H_3PO_4 activating agent used for the AC-H precursor synthesis [60,70]. The observed morphology, characterized by the concomitant presence of sulfur-carbon particles with a wide size range, may actually play an important role in achieving enhanced battery performances of the AC-H@S composite, since the small sulfur particles generally enable high capacity values while the large ones are active material reservoirs allowing stable cycling [71].

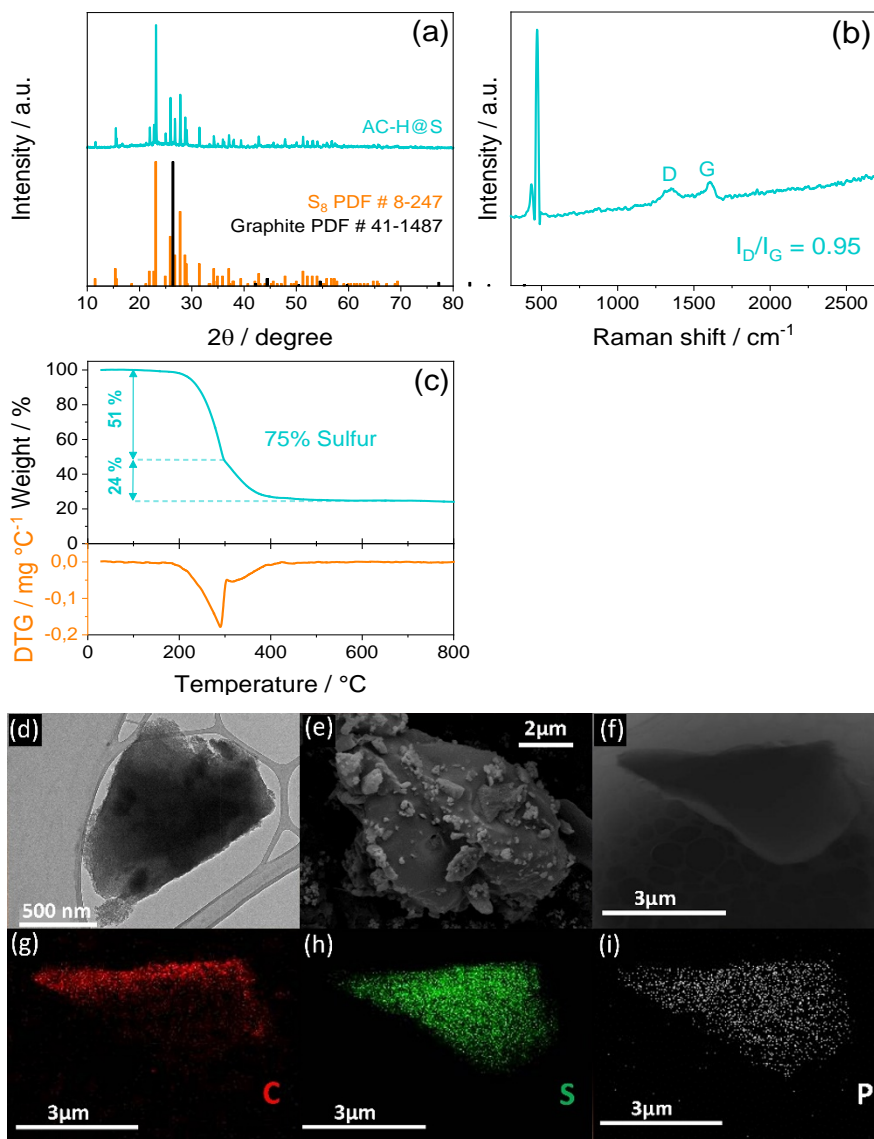


Figure 4.5.1 (a) XRD pattern, (b) Raman spectrum, and (c) TGA with corresponding DTG curve (bottom panel, orange left y-axis) of the AC-H@S composite powder. XRD reference data for elemental sulfur (S₈, PDF # 8-247, orange) and graphite (PDF # 41-1487, black) are also reported for comparison. TGA was carried out under N₂ atmosphere in the 30–800°C temperature range at 10°C min⁻¹. (d–i) Morphological analyses of AC-H@S powder samples: (d) TEM and (e) SEM images; (f) additional TEM image; (g–i) corresponding EDS elemental maps for (g) carbon, (h) sulfur, and (i) phosphorus.

Chapter 4: Result and discussion

The electrochemical features of the AC-H@S electrode are investigated in lithium half-cell by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), as depicted in Figure 4.5.2. The first CV profile (Figure 4.5.2a) shows the typical signature of the Li-S conversion process detected by two discharge peaks at 2.25 and 2.0 V vs. Li^+/Li , corresponding to the formation long-chain lithium polysulfides (Li_2S_8 and Li_2S_6) and short-chain ones (Li_2S_x , $2 \leq x \leq 4$), respectively, reversed in a broad double-peak between 2.3 and 2.5 V vs. Li^+/Li during charge, which indicates the conversion of the polysulfides back to lithium and sulfur [72]. The subsequent voltammetry cycles reveal a shift of the discharge peaks to higher potential values, suggesting the occurrence of an activation process that leads to a lower polarization between charge and discharge [69]. The activation process is often observed taking place in the first cycles of lithium-sulfur batteries and is usually associated with rearrangements of the sulfur electrode accompanied by a structural reorganization generally leading to the stabilization of the electrode/electrolyte interphase and the enhancement of the electrode conductivity [69]. Furthermore, the narrow discharge/charge signals exhibited by AC-H@S, as well as the notable overlapping of the potential profiles, suggest an efficient conversion process characterized by fast kinetics. Additional details on the behavior of the AC-H@S electrode in lithium half-cell are provided by the EIS measurements reported in Figure 4.5.2b carried out upon CV. The Nyquist plots are analyzed by non-linear least squares (NLLS) method to obtain the corresponding equivalent circuit formed by resistive (R) and constant phase elements (CPE, Q), and identified by the $R_e(R_iQ_i) Q_w$ model as reported in Table 4.5.1 [73,74]. In detail, R_e is the electrolyte resistance, identified by the high-frequency intercept in the Nyquist plots, R_i and Q_i parallel elements (R_iQ_i) represent the single or multiple high-

medium-frequency semicircles and account for the electrode/electrolyte interphase, while Q_w indicates the Warburg-type Li^+ ions diffusion which is observed as a tilted line at low-frequency values in the Nyquist plots [66]. The results of NLLS analyses reported in Table 4.5.1 reveal that the above mentioned favorable activation process of the AC-H@S electrode upon the first CV cycle is well supported by the decrease of total interphase resistance (R_{tot} , given by the sum of the R_i elements) as well as by the corresponding Nyquist plot shrinks. Indeed, the cell exhibits a total resistance of about 40Ω at the open-circuit voltage (OCV; inset in Figure 4.5.2b), and a drop down to around 8Ω after 1 cycle and 6Ω after 10 cycles (Figure 4.5.2b). Further modifications of the electrode/electrolyte interphase upon CV may be inferred by the change of the Nyquist plot shape and the increase of the $(R_i Q_i)$ elements number in the corresponding equivalent circuit (Table 4.5.1), which is likely ascribed to a change of the electrode morphology [69].

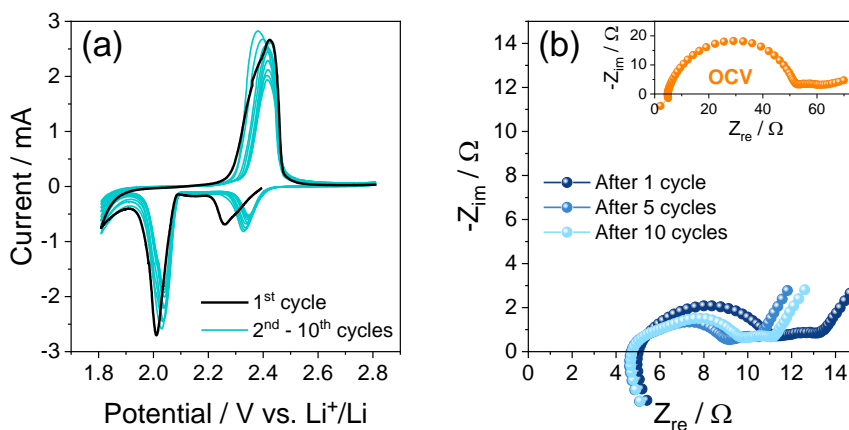


Figure 4.5.2 (a) CV and (b) EIS measurements performed on a Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} LiNO₃/AC-H@S cell. CV potential range: 1.8–2.8 V vs. Li⁺/Li; scan rate: 0.05 mVs^{-1} . Impedance spectra were recorded in the 500 kHz to 100 mHz frequency range (signal amplitude: 10 mV) at OCV (inset in panel b) of the cell and after 1, 5, and 10 CV cycles.

Table 4.5.1 NLLS analyses carried out on the EIS Nyquist plots reported in Figure 4.5.2b. Recorded upon CV test performed on a Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S cell. The analyses were carried out by applying the NLLS method through a Boukamp tool [73,74]. The χ^2 is an adimensional number indicating the goodness of the analysis. NLLS analyses with χ^2 equal to or lower than 1×10^{-4} are acceptable.

Cell condition	Equivalent circuit				
OCV	$R_e(R_1Q_1)(R_2Q_2)Q_w$				
1 CV cycle	$R_e(R_1Q_1)(R_2Q_2)Q_w$				
5 CV cycles	$R_e(R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)Q_w$				
10 CV cycles	$R_e(R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)Q_w$				

Cell condition	R ₁ [Ω]	R ₂ [Ω]	R ₃ [Ω]	R _{tot} $\sum_{i=1}^3 R_i$ [Ω]	χ^2
OCV	32 ± 4	8.0 ± 3.8	/	40 ± 8	1 × 10 ⁻⁴
1 CV cycle	6.1 ± 0.1	2.3 ± 0.1	/	8.4 ± 0.2	6 × 10 ⁻⁶
5 CV cycles	0.8 ± 0.3	3. ± 0.3	1.5 ± 0.3	5.6 ± 0.9	8 × 10 ⁻⁵
10 CV cycles	1.0 ± 0.1	3.8 ± 0.2	1.3 ± 0.1	6.1 ± 0.4	1 × 10 ⁻⁵

The electrochemical performances of the AC-H@S electrode in lithium half-cell are evaluated in Figure 4.5.3 through galvanostatic tests at increasing current from C/10 (1 C=1675 mA_g⁻¹) to C/8, C/5, C/3, C/2, 1 C, and 2 C (Figure 4.5.3a,b), and at the constant rate of C/3 for 100 cycles (Figure 4.5.3c,d). The evolution of the voltage profiles reported in Figure 4.5.3a evidences that the Li/AC-H@S cell at a C-rate lower than 1 C operates according to the CV of Figure 4.5.2 with two discharge plateaus centered at 2.3 and 2.0 V due to the reduction of sulfur to lithium polysulfides, and merging charge plateaus between 2.3 and 2.4 V due to the subsequent oxidation. The cell reveals the expected increase of the

discharge/charge polarization by raising the current from C/10 to C/2; however, a further increase to 1 C and 2 C turns into the deactivation of the electrochemical process due to excessive overvoltage, which is indicated by the concomitant drop of the delivered capacity. Nonetheless, the cycling trend depicted in Figure 4.5.3b shows for the AC-H@S electrode stable capacity values of 1200, 1180, 1100, and 1000 mAhg⁻¹ at C/10, C/8, C/5, and C/3, respectively, and between 890 and 780 mAhg⁻¹ at C/2. After the abrupt decay of the delivered capacity below 300 and 150 mAhg⁻¹ at 1 C and 2 C, respectively, the cell recovers about 92% of the initial value when the C-rate is lowered back to C/10, thus suggesting a good stability of the active material by changing currents. Figure 4.5.3c shows selected voltage profiles related to the Li/AC-H@S cell characterized at the constant current of C/3 for 100 cycles. Interestingly, the poor capacity exhibited during the first cycle (400 mAhg⁻¹), as well as the anomalous evolution of the corresponding discharge/charge plateaus, may be attributed to an initial low conductivity of the electrode/electrolyte interphase, which is improved by the activation process after 1 cycle as already discussed in Figure 4.5.2. On the other hand, the electrode exhibits a remarkable capacity, with starting values higher than 1200 mAhg⁻¹, and a coulombic efficiency approaching 99% at the steady state (Figure 4.5.3d). However, the half-cell shows a retention limited to 60% upon 100 discharge/charge cycles, which may be ascribed to the reaction of the lithium metal with polysulfides or impurities such as phosphorous dissolved from the activated carbon matrix (see EDS and related discussion in Figure 4.5.1). Therefore, we may assume that the AC-H@S electrode has suitable performance for battery application, in particular for Li-ion cell in which the above issues ascribed to the presence and reactivity of the lithium metal can be actually mitigated. The AC-H@S

Chapter 4: Result and discussion

electrode is subsequently coupled with a silicon oxide-based anode ($\text{SiO}_x\text{-C}$) in a full lithium-ion-sulfur battery. Prior to using, the $\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode was activated by galvanostatic cycling in lithium cell (see the Experimental Section) in order to obtain the lithiated $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ anode, which is a suitable Li^+ ions reservoir in the full Li-ionsulfur cell [75]. The voltage profiles of the galvanostatic test performed on the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/AC-H@S}$ full-cell at the constant current rate of $\text{C}/5$ reported in Figure 4.5.3e reveal an electrochemical process centered at about 1.8 V. The discharge and charge processes evolve according to the combination between the typical voltage shapes associated to the multi-step conversion process of the Li-S battery [3] and the (de-)alloying mechanism of the Li/ $\text{SiO}_x\text{-C}$ cell [59]. During the first cycle, the discharge exhibits two broad plateaus extending in voltage intervals of 1.9–2.3 and 1.1–1.6 V, which are reversed into a sloping charge profile evolving between 1.5 and 2.35 V. Interestingly, the subsequent cycles exhibit the gradual fragmentation of the charge plateau into three different processes taking place at 1.7, 2.2, and 2.45 V. This trend may be ascribed with structure rearrangements and consolidation of a stable interphase at the surface of both electrodes, as suggested by CV and EIS measurements in Figure 4.5.2 and by previous works [76]. This complex process is likely reflected into an increase of delivered capacity upon the first cycle, as also evidenced by the cycling trend shown in Figure 4.5.3f. Indeed, the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/AC-H@S}$ cell exhibits 1070 mAhg_s^{-1} during the first cycle that raise up to 1210 mAhg_s^{-1} during the second one. The Li-ion-sulfur cell shows a relevant capacity retention, in particular if compared to the corresponding Li-sulfur half-cell. Hence, the corresponding plots in Figure 4.5.3f (Li-ion cell) and Figure 4.5.3d (Li-S cell) indicate a retention over 100 cycles of about 79% for the former and of 60% for the latter. Furthermore, the test extended for 500 cycles in the

Li-ion cell (Figure 4.5.3f) reveals a residual capacity as high as 670 mAhg_s^{-1} corresponding to a retention of 56% of the maximum value, and a coulombic efficiency higher than 92%. Therefore, considering an average operating voltage of about 1.8 V and a capacity of 670 mAhg_s^{-1} after 500 cycles, we can estimate that the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/AC-H@S}$ cell can still hold upon this challenging test a theoretical specific energy density of about 1200 Whkg_s^{-1} , which could lead to practical value of 400 Whkg_s^{-1} by taking in consideration a correction factor of 1/3 that includes all the inactive components of the cell [77]. This stable cycling behavior, the remarkable delivered capacity and energy, and the proper voltage evolution of the cell are herein achieved by tuning the negative-to-positive (N/P) ratio with a very limited anode excess, that is, 1.04 (see Figure 4.5.S1 in the Supporting Information). The N/P ratio approaching the unity may in fact favor the achievement of optimized full-cell performances as indicated in previous papers [4,32].

Chapter 4: Result and discussion

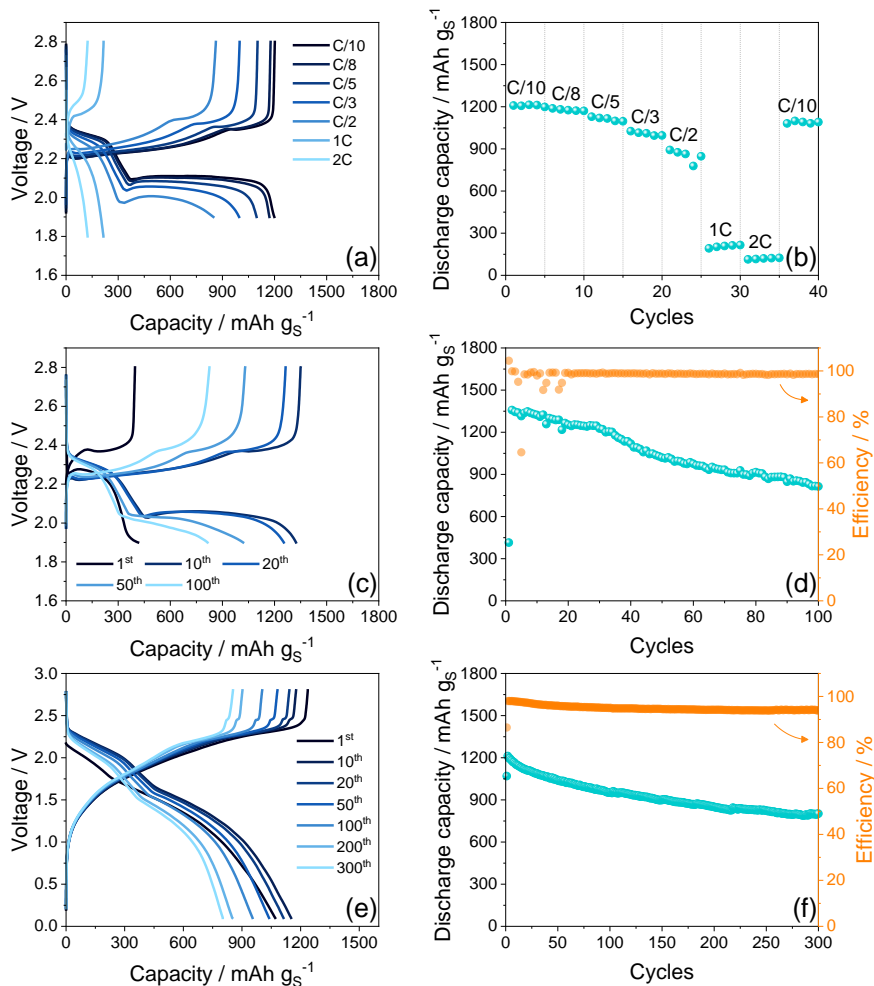


Figure 4.5.3 (a–d) Galvanostatic tests performed on Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S half-cells. In detail: (a,c) selected voltage profiles and (b,d) corresponding cycling trend (right y-axis in panel (d) refers to coulombic efficiency) related to tests carried out (a,b) at increasing currents employing the C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1 C, and 2 C rates and (c,d) at the constant current rate of C/3. Voltage ranges: 1.9–2.8 V from C/10 to C/2 and 1.8–2.8 V for 1 C and 2 C rates. (e,f) Galvanostatic tests performed on Li_ySiO_x-C/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S full-cell at a C/5 current rate. In detail: (e) selected voltage profiles and (f) corresponding cycling trend with coulombic efficiency in right y-axis. Voltage range: 0.1–2.8 V. The N/P ratio between the Li_ySiO_x-C and AC-H@S electrodes was tuned to a value of 1.04. The anode was electrochemically pre-lithiated at 50 mA g⁻¹ for over 30 cycles in the 0.01–2.0 V voltage range in lithium half-cell.

With the aim of further understanding the behavior of the full Li-ion-sulfur cell, we investigate hereafter the morphological and structural features of the AC-H@S and SiO_x-C electrodes at the pristine state and after cycling. Indeed, an additional full Li_ySiO_x-C/AC-H@S cell is assembled with an anode achieved by chemical pre-lithiation of the SiO_x-C material through direct contacting the electrode disk with a lithium foil soaked with the electrolyte to reach the Li_ySiO_x-C alloy (see the Experimental Section for further details). This activation pathway allows a rapid and efficient lithiation of the electrode [78], as demonstrated by Figure 4.5.4. The selected voltage profiles of lithium halfcells assembled either with a pristine SiO_x-C electrode (Figure 4.5.4a) or with Li_ySiO_x-C electrodes achieved by chemical prelithiation at various time regimes, that is, 30 min (Figure 4.5.4b), and 1, 2, and 14 h (Figure 4.5.4c–e, respectively) show that the capacity delivered at the first discharge of the half-cells, corresponding to the charge step in full-cell, decreases by increasing the contact time, thus indicating the progressive lithiation “activation” of the SiO_x-C electrode (see histogram in Figure 4.5.4f). The Li_ySiO_x-C/AC-H@S full-cell is then assembled by coupling a fresh cathode with an anode chemically activated for 48 h to ensure the complete lithiation, and galvanostatically cycled at the constant current rate of C/5 for 20 cycles (Figure 4.5.4g).

Chapter 4: Result and discussion

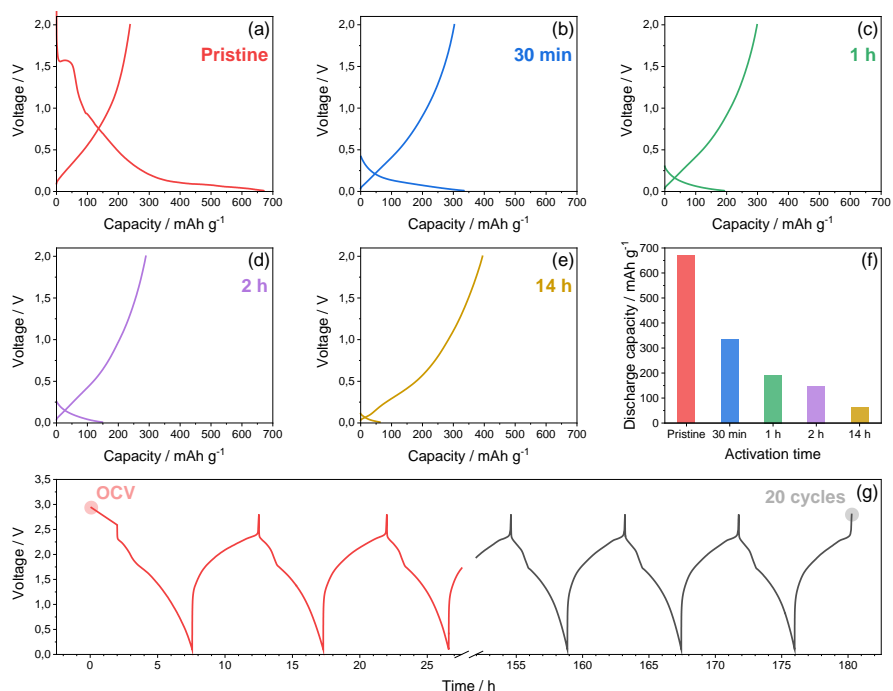


Figure 4.5.4 (a–f) Voltage profiles related to the first cycle of (a) a Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/SiO_x-C pristine cell and (b–e) Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/Li_ySiO_x-C cells employing Li_ySiO_x-C electrodes chemically pre-lithiated (activated) at various times: (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 2 h, and (e) 14 h (see the Experimental Section for details). (f) Histogram representation of the discharge capacity values obtained from the cycling tests reported in panels (a–e). All the cycling measurements were carried out at a current rate of 50 mA g⁻¹ (referred to the pristine SiO_x-C mass) in the 0.01–2 V voltage range. (g) Voltage profiles related to the full cell exploiting the Li_ySiO_x-C/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S configuration galvanostatically cycled at the constant rate of C/5 in the 0.1–2.8 V voltage range. The anode was chemically pre-lithiated by employing an activation time of 48 h (see the Experimental Section for details).

Subsequently, the two electrodes are recovered after disassembling the cycled cell and characterized along with pristine AC-H@S and SiO_x-C disks by SEM and XRD as displayed in Figure 4.5.5, while the corresponding elemental distribution is detected by EDS (Figures 4.5.S2 and 4.5.S3, respectively, in the Supporting Information). The SEM image related to the pristine AC-H@S cathode (Figure 4.5.5a) reveals the presence of micrometric sulfur (bright domains) and H₃PO₄-activated carbon particles (grey domains) uniformly distributed on the electrode surface, as evidenced by the EDS elemental maps of carbon (Figure 4.5.S2a), sulfur (Figure 4.5.S2b) and phosphorous (Figure 4.5.S2c), while the one related to fluorine (Figure 4.5.S2d) evidences the polyvinylidene fluoride (PVDF) added to the electrode formulation as the polymer binder (see the Experimental Section). On the other hand, the pristine SiO_x-C shows large particles with size exceeding 20 μm (Figure 4.5.5b) formed by a carbon matrix containing silicon oxide particles, as identified by the EDS elemental maps of C (Figure 4.5.S3a), Si (Figure 4.5.S3b), and O (Figure 4.5.S3c) [59]. Substantial modifications of the morphology can be observed in Figure 4.5.5c,d, which displays the SEM images of the AC-H@S and SiO_x-C electrodes, respectively, after cycling. Indeed, AC-H@S shows a surface apparently filled by active material or carbon particles different than the pristine one (compare Figure 4.5.5a,c), while SiO_x-C displays particles having similar shape with respect to the pristine state however with smaller size (compare Figure 4.5.5b,d), as likely associated with the unavoidable volume changes due to the Li-Si (de-)alloying process and possible partial fragmentation. Both AC-H@S and SiO_x-C exhibit the presence of a bright uniform surface layer suggesting the growth of a SEI formed by carbon (EDS in Figures 4.5.S2e and 4.5.S3e), sulfur (Figure 4.5.S2f and inset in Figure 4.5.S3h), fluorine (Figures 4.5.S2h and 4.5.S3h),

Chapter 4: Result and discussion

and oxygen (inset in Figure 4.5.S2h and Figure 4.5.S3g). The above elemental composition of the SEI layer can be attributed to the partial decomposition of the 1,3- dioxolane (DOL) and 1,2-dimethoxyethane (DME) ether chains or the lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) conductive salt in the electrolyte [79,80], to the electrodeposition of amorphous sulfur upon charge on the AC-H@S surface [66], as well as to possible side reaction of lithium polysulfides with the lithiated $\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode [81]. Interestingly, the XRD pattern related to the AC-H@S electrode exhibits at the pristine state the broad peak centered at $2\theta=26^\circ$ ascribed to the porous carbon-cloth electrode (see the Experimental Section) and the typical crystalline sulfur signals between $2\theta=20$ and 60° , which vanish in the pattern of the cycled electrode (Figure 4.5.5e). Furthermore, both the patterns related to the $\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode (before and after cycling) show exclusive peaks ascribed to the copper support in addition to sulfur impurity detected by EDS (inset in Figure 4.5.S3h), as well as the unaltered amorphous structure of the carbon-embedded silicon oxide particles (Figure 4.5.5f). Therefore, the SEM/EDS analyses and the XRD measurements suggest specific morphological modifications and structural stability of the two electrodes upon cycling in full-cell, and the formation of a protecting SEI layer through a series of favorable side reactions at the electrode/electrolyte interphase.

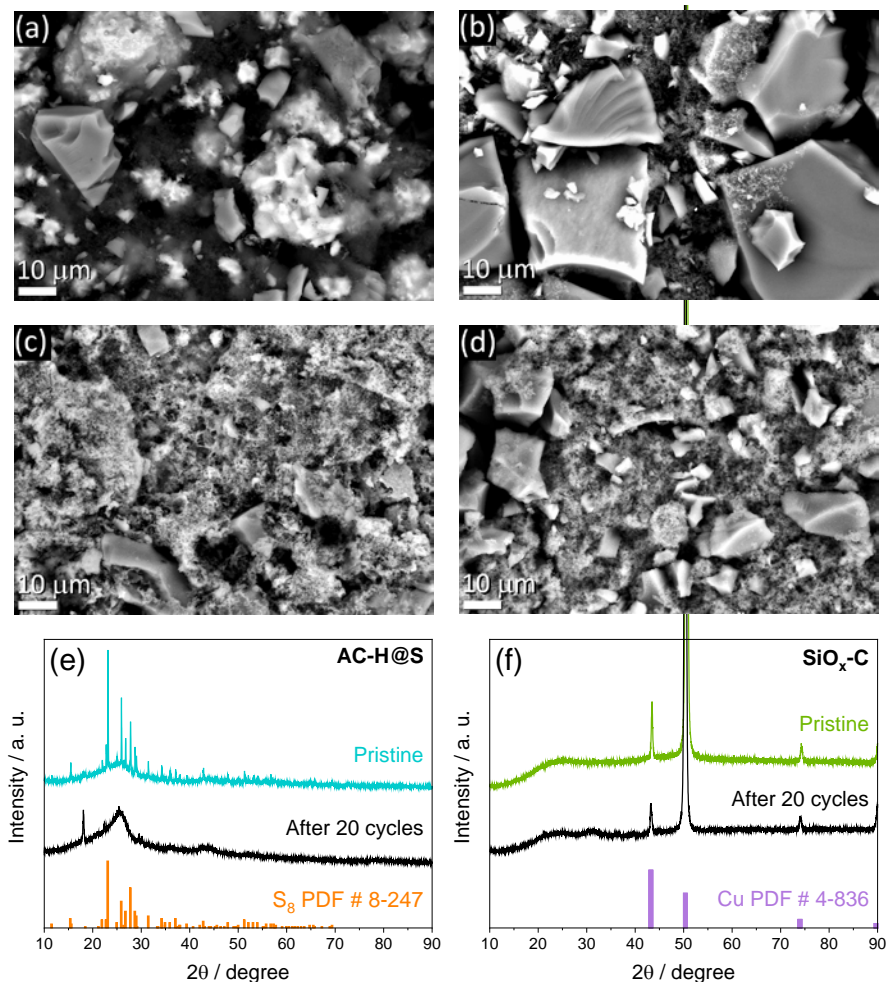


Figure 4.5.5 (a–d) SEM images recorded on (a,c) AC-H@S and (b,d) SiO_x-C electrodes at (a,b) the pristine state and (c,d) after 20 discharge/charge cycles in a Li_ySiO_x-C/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S cell (see the corresponding voltage profiles in Figure 4.5.4g) cycled at a constant current rate of C/5 in the 0.1–2.8 V voltage range. (e–f) XRD patterns of the (e) AC-H@S and (f) SiO_x-C electrodes before and after cycling. XRD reference data for elemental sulfur [S₈, panel (e), PDF # 8-247] and copper [Cu, panel (f), PDF # 4-836] are also reported for comparison.

4.5.4. Conclusions

A sulfur-carbon composite indicated as AC-H@S has been synthesized using a bio-residues carbonaceous precursor and characterized in view of possible application in a sustainable Li-ion-sulfur battery. X-ray diffraction (XRD) measurement performed on the composite powder evidenced the absence of side products and the predominant presence of sulfur, as well as the disordered nature of the carbon frame as confirmed by Raman spectroscopy. Thermogravimetric analysis of the ACH@ S powder detected a sulfur content as high as 75%, which is allowed by the microporous structure of the activated carbon. Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests performed on lithium half-cell suggested fast kinetics of the electrochemical conversion process and a remarkable conductivity of the electrode/electrolyte interphase upon activation. In particular, CV profiles identified two reversible and narrow discharge peaks at 2.25 and 2.0 V vs. Li⁺/Li reversed into a charge process extending from 2.3 to 2.5 V vs. Li⁺/Li, with interphase resistance values measured through EIS of 40 Ω at the open-circuit voltage decreasing down to 6 Ω upon 10 CV cycles. Galvanostatic cycling tests carried out on lithium half-cells have shown maximum capacity values exceeding 1200 mAhg_s⁻¹, coulombic efficiency approaching 99%, and a rate capability extending up to C/2. Despite the suitability of the AC-H@S for battery application, the half-cell suffered by an excessive decay of the capacity by cycling due to side reactivity of the lithium metal with polysulfides and phosphorous impurities possibly dissolved into the electrolyte upon cathode operation. Therefore, the lithium electrode was replaced by a Li-alloy anode based on silicon oxide into amorphous carbon to achieve the Li_ySiO_x-C/AC-H@S cell exploiting the Li-ion configuration. The new battery revealed at C/5 a sloped voltage

signature centered at about 1.8 V in line with the combination of the multi-step sulfur conversion and the (de-) alloying process of the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ anode. Furthermore, the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/AC-H@S}$ fullcell delivered a maximum capacity of about 1200 mAhg_s^{-1} , retained slightly below 60% over 500 cycles, with a final theoretical energy density of about 1200 Whkg_s^{-1} and an estimated practical value of 400 Whkg_s^{-1} . Such a notable performance has been herein achieved by using enhanced anode and cathode materials, and by properly tuning their negative-to-positive ratio to a value approaching the unity (≈ 1.04), thus concomitantly allowing long cycle life and high delivered capacity. Accordingly, the structural retention and the formation of a suitable solid electrolyte interphase (SEI) layer have been actually observed by performing ex-situ XRD, scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements on pristine electrodes and on materials recovered from the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/AC-H@S}$ cell upon cycling. Therefore, this study may represent a step forward to achieve an alternative Li-ion battery employing environmentally friendly materials, such as sulfur, bio-waste derivatives, and silicon, characterized by high energy and extended cycle life.

4.5.5. Experimental

4.5.5.1. Synthesis of the carbon precursor

The carbon precursor exploited herein was obtained by treatment of biomass residues of cherry pits provided by Asociación de Cooperativas del Valle del Jerte (Cáceres province, Spain), as reported in a previous work [60]. Accordingly, the treated cherry pits powder was activated through

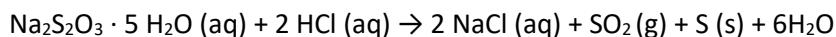
Chapter 4: Result and discussion

H₃PO₄ treatment of the precursor [70], and the obtained sample was subsequently annealed under N₂ and indicated as AC-H. The detailed chemical-physical characterization of the AC-H carbon precursor is reported elsewhere [60].

4.5.5.2. Synthesis of the sulfur-carbon composite

The sulfur-carbon composite was obtained by infiltrating sulfur in the AC-H carbon precursor via in-situ disproportionation of sodium thiosulfate pentahydrate (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) in acidified aqueous solution. Accordingly, 3 g of Na₂S₂O₃ · 5H₂O (Sigma-Aldrich) was dissolved in a solution composed of 150 mL of H₂O and 4.5 mL of a Triton X-100 solution (1 vol %), that is, a polymer surfactant that avoids sulfur agglomerates and allows controlled sulfur particles size. Separately, 100 mg of carbon sample (AC-H) was dispersed in 100 mL of H₂O and sonicated for 1 h. Subsequently, the two solutions were mixed together and heated at 70°C with the aid of a silicon oil bath, and 15 mL of HCl (12 m) was slowly added under vigorous magnetic stirring to achieve the following reaction [Eq. (4.5.2)]:

Equation 4.5.2 Disproportion of sodium thiosulfate in acid medium.



After 15 min, the silicon oil bath was removed, and the mixture was left under mild magnetic stirring at room temperature for 24 h. Finally, the obtained sulfur-carbon composite was washed repeatedly with H₂O, ethanol, and acetone via centrifugation to remove HCl and Triton X-100, and then dried at 50°C in an oven overnight. The final sample is indicated as AC-H@S.

4.5.5.3. Sulfur-carbon powder characterization

The structural features of the AC-H@S powder were investigated through XRD and Raman spectroscopy. XRD pattern was obtained by a Bruker D8 Discover X-ray diffractometer exploiting monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation to scan the 2θ range between 10 and 80° by using a step size of 0.04° and a rate of 1.05 s step^{-1} . Raman spectroscopy was carried out under ambient conditions by using a Renishaw inVia Microscope equipped with a Renishaw CCD Camera (578×400) detector and a 532 nm edge in line focus mode laser. The sulfur content of AC-H@S was determined by TGA performed through a Mettler Toledo TGA/DSC-1 from 30 to 800°C with a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ under N_2 flow. Sample morphology was studied by SEM and TEM using a JEOL JSM-7800F and a JEOL 2010 electron microscope operating at 200 kV equipped with an Orius Gatan CCD camera, respectively. The elements distribution of the AC-H@S composite was evaluated via EDS, which was performed on the TEM images through a X-ACT Cambridge Instrument analyzer.

4.5.5.4. Synthesis of the $\text{SiO}_x\text{-C}$ material

The synthesis of the $\text{SiO}_x\text{-C}$ composite was achieved through solgel method, as reported elsewhere [59]. 18 g of resorcinol was mixed with 58.5 g of formaldehyde at room temperature until a homogeneous mixture was obtained. Subsequently, 21 g of tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added to the solution, which was then heated at 70°C . The dropwise addition of 2 mL of HCl (1 m) to the heated solution catalyzed the formation of a semitransparent pink gel, which was aged for 24 h at room temperature and then cut into pieces, washed with ethanol to

Chapter 4: Result and discussion

remove residual HCl, and finally annealed at 1000°C for 10 h under Ar–H₂ (5%) flow. The obtained black powder was ground in a mortar.

4.5.5.5. Electrode preparation and electrochemical characterization

The electrodes slurries were prepared by dispersing 80 wt% of the active material, either AC–H@S or SiO_x–C, 10 wt% of Super P carbon (Timcal) as conductive agent, and 10 wt% of PVDF (Solef® 6020 PVDF) as polymer binder, in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich). The slurries containing AC–H@S and SiO_x–C were coated on a carbon cloth foil (GDL, ELAT LT1400 W, MTI Corp.) and a Cu foil (MTI Corp.), respectively, by using a doctor blade (MTI Corp.). The GDL carbon cloth was used for the sulfur electrode to achieve optimal performances due to its better textural properties compared to common Al [82,83]. Then, the electrode films were heated at 50°C for 5 h under air and subsequently cut into disks of 14 mm diameter, which were dried at 45°C overnight under vacuum to remove residual traces of water and NMP. The active material loading on the final electrodes was of about 1.3 mgcm⁻² for AC–H@S and 5.3 mgcm⁻² for SiO_x–C.

The electrochemical processes of the AC–H@S and SiO_x–C composites were analyzed in 2032 coin-type cells (MTI Corp.) assembled in an Ar-filled glovebox (MBraun, O₂ and H₂O content below 1 ppm) by stacking either an AC–H@S or a SiO_x–C disk as the positive electrode, a 16 mm diameter Celgard foil soaked with the electrolyte as the separator, and a 14 mm diameter lithium metal disk as the negative electrode. The electrolyte solution exploited in this work was obtained by solvating LiTFSI [LiN(SO₂)₂(CF₃)₂, 99.95% trace metals basis, Sigma-Aldrich] conductive salt

and lithium nitrate (LiNO_3 , 99.99% trace metals basis, Sigma-Aldrich) sacrificial agent in a solution of DOL ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, anhydrous, contains ≈ 75 ppm butylated hydroxytoluene as inhibitor, 99.8 %, Sigma-Aldrich) and DME ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, anhydrous, 99.5%, inhibitor-free, Sigma-Aldrich) mixed in a 1:1 w/w ratio. LiTFSI and LiNO_3 were added to the DOL/DME (1:1 w/w) solution to obtain a final concentration of 1 mol kg^{-1} for each salt, as referred to the solvent mass. Prior to electrolyte preparation, LiTFSI and LiNO_3 were dried under vacuum to 110 and 80°C , respectively, for 3 days to remove any trace of water, while DOL and DME were dried with the aid of molecular sieves (3 Å, rod, size 1/16 in., Honeywell Fluka) until a water content below 10 ppm was obtained, as measured by a Karl Fischer 899 Coulometer (Metrohm).

CV and EIS tests were performed on a Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{AC-H@S}$ cell through a Versa-STAT MC Princeton Applied Research (PAR) analyzer. CV measurements were carried out in the 1.8–2.8 V vs. Li^+/Li potential range by using a scan rate of 0.05 mVs^{-1} , while EIS measurements were performed at the OCV condition and after 1, 5, and 10 CV cycles in the 500 kHz to 100 mHz frequency range by using a 10 mV alternate voltage signal amplitude. The recorded impedance spectra were analyzed by NLLS method through a Boukamp tool and only fitting with a χ^2 value of the order of 10^{-4} or lower were considered suitable [73,74].

Galvanostatic cycling tests were performed by using a MACCOR series 4000 battery test system. The electrochemical performances of Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{AC-H@S}$ half-cells were evaluated through prolonged discharge/charge cycling at the constant current rate of C/3, and through rate capability measurements

Chapter 4: Result and discussion

employing current values of C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1 C, and 2 C by increasing the current rate every 5 cycles and lowering it to the initial value of C/10 after 35 cycles. The 1.9–2.8 V voltage range was employed from C/10 to C/2 rates, while tests at 1 C and 2 C were carried out between 1.8 and 2.8 V. Both specific current and specific capacity were referred to the sulfur mass.

The lithium-ion-sulfur cells were assembled by coupling the AC-H@S electrode as cathode with a pre-lithiated SiO_x-C anode (Li_ySiO_x-C) in 2032 coin-type cells (MTI Corp.) using the Li_ySiO_x-C/DOL/DME (1 :1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S configuration. SiO_x-C electrodes were pre-activated through 30 discharge-charge cycles by employing a constant current rate of 50 mA g⁻¹ in the 0.01–2.0 V voltage range in Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/SiO_x-C cells. The Li_ySiO_x-C electrodes were recovered from the above cell disassembled at 0.01 V, washed by using DME, and dried under vacuum for 30 min. Galvanostatic cycling tests were performed on the Li_ySiO_x-C/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S full-cells within the 0.1–2.8 V voltage window at a current rate of C/5. Both specific current and specific capacity of the full-cells were referred to sulfur mass.

Furthermore, chemical lithiation of the SiO_x-C electrode was performed to achieve a suitable condition for practical application of the Li_ySiO_x-C material in full-cell. The above lithiated anode was achieved by direct contacting the SiO_x-C electrode with a lithium foil soaked with the DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃ electrolyte under a pressure of 2 kg cm⁻² for selected time regimes [78]. The electrode was then removed from the lithium foil, washed by DME, dried for 30 min

under vacuum, and studied in lithium half-cell and full-cell using AC-H@S cathode. Galvanostatic cycling tests of chemically lithiated $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ preactivated for 30 min, 1, 2, and 14 h, as well as of a pristine $\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode, were performed in lithium half-cell using the DOL/DME (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} LiNO_3 electrolyte at a current rate of 50 mA g^{-1} in the 0.01–2 V voltage range. Specific capacity and current were referred to the $\text{SiO}_x\text{-C}$ mass.

A further lithium-ion sulfur cell with the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/DOL/DME}$ (1:1 w/w), 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{AC-H@S}$ configuration was assembled by using a $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ anode achieved by the above described chemical pre-lithiation for 48 h and cycled within the 0.1–2.8 V voltage window at a current rate of C/5. SEM-EDS and XRD measurements were carried out on the AC-H@S and $\text{SiO}_x\text{-C}$ electrodes employed for this cell at the pristine state, and ex-situ after 20 discharge/charge cycles. The SEM images were collected through a Zeiss EVO 40 microscope equipped with a LaB_6 thermoionic electron gun and the EDS analyses were performed by a X-ACT Cambridge Instruments analyzer. The XRD patterns were recorded through a Bruker D8 ADVANCE diffractometer employing a CuK_α source by performing scans between 10 and 90° in the 2θ range at a rate of 10 s step^{-1} with a step size of 0.02° . Prior to perform SEM-EDS and XRD analyses the electrodes were washed with DME and dried under vacuum for 30 min.

4.5.6. References

- [1] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.-W. Wang, H.-M. Cheng, F. Li, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606823.
- [2] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3287–3295.
- [3] A. Manthiram, S.-H. Chung, C. Zu, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1980.
- [4] D. Di Lecce, R. Verrelli, J. Hassoun, *Green Chem.* **2017**, *19*, 3442.
- [5] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1167.
- [6] J. Xiao, J. Z. Hu, H. Chen, M. Vijayakumar, J. Zheng, H. Pan, E. D. Walter, M. Hu, X. Deng, J. Feng, B. Y. Liaw, M. Gu, Z. D. Deng, D. Lu, S. Xu, C. Wang, J. Liu, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3309.
- [7] L. E. Camacho-Forero, T. W. Smith, S. Bertolini, P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 26828.
- [8] D. Zhu, T. Long, B. Xu, Y. Zhao, H. Hong, R. Liu, F. Meng, J. Liu, *J. Energy Chem.* **2021**, *57*, 41.
- [9] S. Wei, S. Inoue, D. Di Lecce, Z. Li, Y. Tominaga, J. Hassoun, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 2344.
- [10] V. Marangon, Y. Tominaga, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2020**, *449*, 227508.
- [11] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong, *J. Power Sources* **2014**, *246*, 840.
- [12] A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, E. Markevich, D. Aurbach, A. Garsuch, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A470.
- [13] W. Li, Z. Liang, Z. Lu, H. Yao, Z. W. Seh, K. Yan, G. Zheng, Y. Cui, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500211.
- [14] L. Carbone, T. Coneglian, M. Gobet, S. Munoz, M. Devany, S. Greenbaum, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2018**, *377*, 26.
- [15] J. Hou, X. Tu, X. Wu, M. Shen, X. Wang, C. Wang, C. Cao, H. Pang, G. Wang, *Chem. Eng. J.* **2020**, *401*, 126141.
- [16] G. Zhou, Y. Zhao, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402263.
- [17] L. Guan, H. Hu, L. Li, Y. Pan, Y. Zhu, Q. Li, H. Guo, K. Wang, Y. Huang, M. Zhang, Y. Yan, Z. Li, X. Teng, J. Yang, J. Xiao, Y. Zhang, X. Wang, M. Wu, *ACS Nano* **2020**, *14*, 6222.
- [18] D. Di Lecce, V. Marangon, A. Benítez, Á. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2019**, *412*, 575–585.

- [19] L. Wang, A. Abraham, D. M. Lutz, C. D. Quilty, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 5209.
- [20] L. Carbone, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, J. Hassoun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 13859.
- [21] J. Wang, S. Y. Chew, Z. W. Zhao, S. Ashraf, D. Wexler, J. Chen, S. H. Ng, S. L. Chou, H. K. Liu, *Carbon* **2008**, 46, 229.
- [22] L. Wang, J. Liu, S. Yuan, Y. Wang, Y. Xia, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 224.
- [23] J. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5198–5201.
- [24] L. Carbone, S. G. Greenbaum, J. Hassoun, *Sustain. Energy Fuels* **2017**, 1, 228.
- [25] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 513.
- [26] J.-L. Brédas, J. M. Buriak, F. Caruso, K.-S. Choi, B. A. Korgel, M. R. Palacín, K. Persson, E. Reichmanis, F. Schüth, R. Seshadri, M. D. Ward, *Chem. Mater.* **2019**, 31, 8577.
- [27] This is indexed news from *Angew. Chem* (<https://doi.org/10.1002/anie.201912886>), reported without indicating authors, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, 58, 16723.
- [28] D. Di Lecce, P. Andreotti, M. Boni, G. Gasparro, G. Rizzati, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, J. Hassoun, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 3225.
- [29] J.-M. Kim, J.-K. Hwang, Y.-K. Sun, J. Hassoun, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, 3, 2675–2687.
- [30] J. Hassoun, P. Ochal, S. Panero, G. Mulas, C. Bonatto Minella, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2008**, 180, 568–575.
- [31] G. Wang, F. Li, D. Liu, D. Zheng, C. J. Abeggien, Y. Luo, X.-Q. Yang, T. Ding, D. Qu, *Energy Storage Mater.* **2020**, 24, 147.
- [32] A. Benítez, D. Di Lecce, G. A. Elia, Á. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, *ChemSusChem* **2018**, 11, 1512.
- [33] S. Lin, Y. Yan, Z. Cai, L. Liu, X. Hu, *Small* **2018**, 14, 1800616.
- [34] S. Thieme, J. Brückner, A. Meier, I. Bauer, K. Gruber, J. Kaspar, A. Helmer, H. Althues, M. Schmuck, S. Kaskel, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 3808.
- [35] Y. Yao, H. Wang, H. Yang, S. Zeng, R. Xu, F. Liu, P. Shi, Y. Feng, K. Wang, W. Yang, X. Wu, W. Luo, Y. Yu, *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1905658.
- [36] J. Jiang, Q. Fan, Z. Zheng, M. R. Kaiser, Q. Gu, S. Chou, K. Konstantinov, J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 3, 6447.

Chapter 4: Result and discussion

- [37] L. Liu, F. Xie, J. Lyu, T. Zhao, T. Li, B. G. Choi, *J. Power Sources* **2016**, 321, 11.
- [38] G. A. Elia, F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, A. Savoini, S. Panero, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2015**, 275, 227–233.
- [39] M. Ge, C. Cao, G. M. Biesold, C. D. Sewell, S. Hao, J. Huang, W. Zhang, Y. Lai, Z. Lin, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2004577.
- [40] K. Zhao, L. Zhang, R. Xia, Y. Dong, W. Xu, C. Niu, L. He, M. Yan, L. Qu, L. Mai, *Small* **2016**, 12, 588.
- [41] H. Woo, S. Wi, J. Kim, J. Kim, S. Lee, T. Hwang, J. Kang, J. Kim, K. Park, B. Gil, S. Nam, B. Park, *Carbon* **2018**, 129, 342.
- [42] H.-W. Yang, D. I. Lee, N. Kang, J.-K. Yoo, S.-T. Myung, J. Kim, S.-J. Kim, *J. Power Sources* **2018**, 400, 613.
- [43] J. Ge, Q. Tang, H. Shen, F. Zhou, H. Zhou, W. Yang, J. Hong, B. Xu, J. Saddique, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 552, 149446.
- [44] G. Carbonari, F. Maroni, S. Gabrielli, A. Staffolani, R. Tossici, A. Palmieri, F. Nobili, *ChemElectroChem* **2019**, 6, 1915.
- [45] Y. Wu, S. Zhang, J. Hao, H. Liu, X. Wu, J. Hu, M. P. Walsh, T. J. Wallington, K. M. Zhang, S. Stevanovic, *Sci. Total Environ.* **2017**, 574, 332.
- [46] J. Chen, C. Li, Z. Ristovski, A. Milic, Y. Gu, M. S. Islam, S. Wang, J. Hao, H. Zhang, C. He, H. Guo, H. Fu, B. Miljevic, L. Morawska, P. Thai, Y. F. Lam, G. Pereira, A. Ding, X. Huang, U. C. Dumka, *Sci. Total Environ.* **2017**, 579, 1000.
- [47] J. Wang, P. Nie, B. Ding, S. Dong, X. Hao, H. Dou, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 2411.
- [48] S. Dühnen, J. Betz, M. Kolek, R. Schmuch, M. Winter, T. Placke, *Small Methods* **2020**, 4, 2000039.
- [49] F. Wang, D. Ouyang, Z. Zhou, S. J. Page, D. Liu, X. Zhao, *J. Energy Chem.* **2021**, 57, 247.
- [50] H. Yao, G. Zheng, W. Li, M. T. McDowell, Z. Seh, N. Liu, Z. Lu, Y. Cui, *Nano Lett.* **2013**, 13, 3385.
- [51] J. Zhou, Y. Guo, C. Liang, J. Yang, J. Wang, Y. Nuli, *Electrochim. Acta* **2018**, 273, 127.
- [52] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, *Carbon* **2014**, 70, 241.
- [53] M. K. Rybarczyk, H.-J. Peng, C. Tang, M. Lieder, Q. Zhang, M.-M. Titirici, *Green Chem.* **2016**, 18, 5169.
- [54] C. Hernández-Rentero, R. Córdoba, N. Moreno, A. Caballero, J. Morales, M. Olivares-Marín, V. Gómez-Serrano, *Nano Res.* **2018**, 11, 89.

- [55] Y. Yan, M. Shi, Y. Wei, C. Zhao, M. Carnie, R. Yang, Y. Xu, *J. Alloys Compd.* **2018**, 738, 16.
- [56] A. Y. Tesio, J. L. Gómez-Cámer, J. Morales, A. Caballero, *ChemSusChem* **2020**, 13, 3439.
- [57] J. Han, X. Chen, B. Xi, H. Mao, J. Feng, S. Xiong, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 10175.
- [58] L. Borchardt, S. Buscaglia, D. Barbero Vignola, G. Maroni, M. Marelli, *JRC Sci. policy Rep.* **2020**, EUR 30452, DOI: 10.2760/030575.
- [59] G. A. Elia, J. Hassoun, *ChemElectroChem* **2017**, 4, 2164.
- [60] C. Hernández-Rentero, V. Marangon, M. Olivares-Marín, V. Gómez-Serrano, Á. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, 573, 396.
- [61] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 3909.
- [62] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 187401.
- [63] A. Benítez, D. Di Lecce, Á. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2018**, 397, 102.
- [64] T. Xing, L. H. Li, L. Hou, X. Hu, S. Zhou, R. Peter, M. Petracic, Y. Chen, *Carbon* **2013**, 57, 515.
- [65] G. Li, J. Sun, W. Hou, S. Jiang, Y. Huang, J. Geng, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10601.
- [66] V. Marangon, J. Hassoun, *Energy Technol.* **2019**, 7, 1900081.
- [67] W. G. Wang, X. Wang, L. Y. Tian, Y. L. Wang, S. H. Ye, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 4316.
- [68] M. Chen, S. Jiang, S. Cai, X. Wang, K. Xiang, Z. Ma, P. Song, A. C. Fisher, *Chem. Eng. J.* **2017**, 313, 404.
- [69] V. Marangon, D. Di Lecce, F. Orsatti, D. J. L. Brett, P. R. Shearing, J. Hassoun, *Sustain. Energy Fuels* **2020**, 4, 2907.
- [70] M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, *Energy Fuels* **2007**, 21, 2942.
- [71] D. Di Lecce, V. Marangon, W. Du, D. J. L. Brett, P. R. Shearing, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2020**, 472, 228424.

Chapter 4: Result and discussion

- [72] A. Benítez, V. Marangon, C. Hernández-Rentero, Á. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 255, 123484.
- [73] B. Boukamp, *Solid State Ionics* **1986**, 18–19, 136.
- [74] B. Boukamp, *Solid State Ionics* **1986**, 20, 31.
- [75] C. Shen, M. Ge, A. Zhang, X. Fang, Y. Liu, J. Rong, C. Zhou, *Nano Energy* **2016**, 19, 68.
- [76] M. Agostini, J. Hassoun, J. Liu, M. Jeong, H. Nara, T. Momma, T. Osaka, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 10924.
- [77] J. Hassoun, D. J. Lee, Y. K. Sun, B. Scrosati, *Solid State Ionics* **2011**, 202, 36.
- [78] J. Hassoun, K.-S. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3139.
- [79] Q. Liu, A. Cresce, M. Schroeder, K. Xu, D. Mu, B. Wu, L. Shi, F. Wu, *Energy Storage Mater.* **2019**, 17, 366.
- [80] V. Marangon, C. Hernandez-Rentero, S. Levchenko, G. Bianchini, D. Spagnolo, A. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, S. Cathode, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 3, 12263.
- [81] M. R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, J. Janek, *J. Power Sources* **2014**, 259, 289.
- [82] A. Benítez, Á. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J. Morales, J. Hassoun, *ChemistrySelect* **2018**, 3, 10371.
- [83] A. Benítez, F. Luna-Lama, A. Caballero, E. Rodríguez-Castellón, J. Morales, *J. Energy Chem.* **2021**, 62, 295.

Appendix II: Supplementary Information

The active material loadings of about 5.3 mg cm^{-2} for $\text{SiO}_x\text{-C}$ and 1.3 mg cm^{-2} for AC-H@S allow the achievement of a N/P ratio nearby 1 as shown in Figure S1 which reports steady state voltage profiles of the two materials in lithium half-cell (panel a and b, respectively). It is worth mentioning that the different masses lead to almost the same surface geometrical capacity (that is, of about 1.7 mAh cm^{-2}) due to the different specific capacity of the active materials.

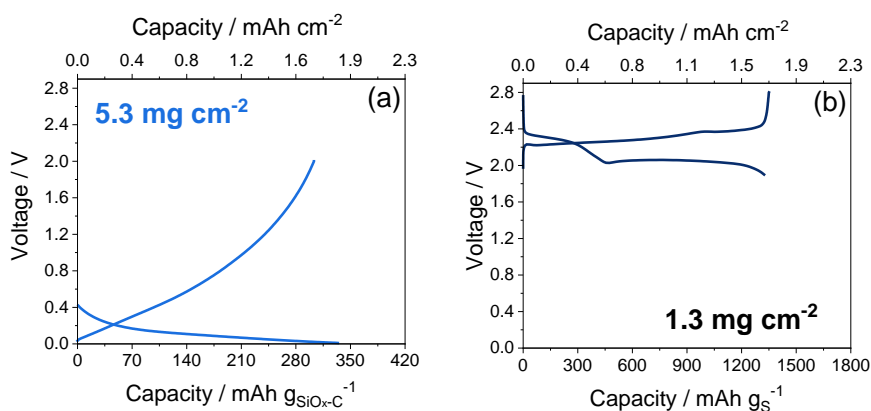


Figure 4.5.S14.5.6 Steady state voltage profile of (a) $\text{SiO}_x\text{-C}$ and (b) AC-H@S in lithium half-cell reported to determine the N/P ratio of the full-cell assembled using the two materials and reported in the manuscript (see discussion of Figure 4.5.3 and 4.5.4). Current values and voltage limits: 50 mA g^{-1} , $0.01 - 2 \text{ V}$ for Li/DOL:DME 1:1 w/w, 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{SiO}_x\text{-C}$ cell; and 170 mA g^{-1} , $1.8 - 2.8 \text{ V}$ for Li/DOL:DME 1:1 w/w, 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{AC-H@S}$ cell.

A $\text{SiO}_x\text{-C}$ electrode chemically pre-activated (lithiated) for 48 hours (see experimental section) was employed to assemble a $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}/\text{AC-H@S}$ full-cell which performed 20 discharge/charge cycles at the constant rate of C/5 ($1\text{C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$), as displayed in Figure 4.5.4 of the manuscript. Upon cycling, the electrodes were recovered from the disassembled cell to perform SEM-EDS and XRD analyses on their surfaces.

Chapter 4: Result and discussion

Figure 4.5.5 in the Manuscript reports the comparison of SEM images acquired on the surfaces of pristine and cycled AC-H@S and SiO_x-C electrodes, while the corresponding EDS elemental maps are shown in Figure 4.5.S2 for AC-H@S and Figure 4.5.S3 for SiO_x-C. The EDS elemental maps of the pristine AC-H@S electrode reveal sulfur aggregates (Fig. 4.5.S2b) and a relevant presence of phosphorous residues due the activation of the carbon by H₃PO₄ (Fig. 4.5.S3c). The C (Fig. 4.5.S2a) and F (Fig. 4.5.S2d) maps display the uniform distribution of the carbon and the PVDF polymer binder, respectively, used in the electrode slurry (see experimental section). It is worth mentioning that the carbonaceous polymeric chain of the PVDF may also contribute to the C signals in Fig. 4.5.S2a. After cycling, heterogeneously phosphorous-covered particles can be observed (Fig. 4.5.S2g), while carbon (Fig. 4.5.S2e), sulfur (Fig. 4.5.S2f), fluorine (Fig. 4.5.S2h) and oxygen (inset in Fig. 4.5.S2h) are uniformly distributed across the electrode surface to form a layer. This layer, which contributes to the SEI film formation upon cycling, is due to electrodeposition of amorphous sulfur upon charge and partial decomposition of the DOL:DME-LiTFSI electrolyte solution [1]. The pristine SiO_x-C electrode exhibits defined domains of the carbon matrices entrapping SiO_x particles, as evidenced by EDS elemental maps of C (Fig. 4.5.S3a), Si (Fig. 4.4.S3b) and O (Fig. 4.5.S3c) [2], the sizes of which decrease upon cycling in full-cell (Fig. 4.5.S3f) concomitantly to the formation of a uniform layer composed by carbon (Fig. 4.5.S3e), oxygen (Fig. 4.5.S3g), fluorine (Fig. 4.5.S3h) and sulfur (inset Fig.4.5. S3h). The contribute of fluorine can also be observed in the pristine SiO_x-C electrode (Fig. 4.5.S3d) due to the above mentioned PVDF (see experimental section).

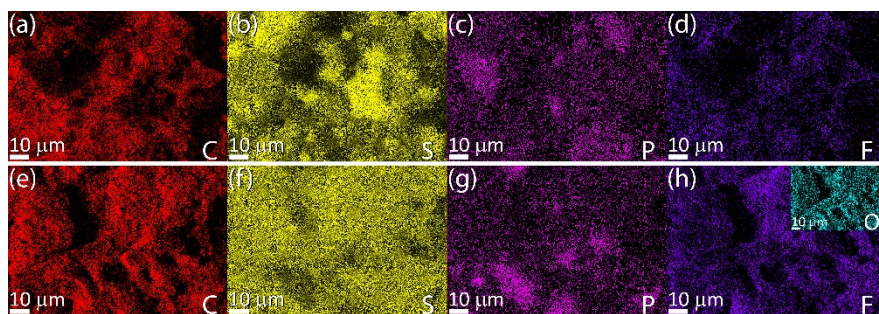


Figure 4.5.S24.5.7 EDS elemental maps recorded on AC-H@S electrodes surface either (a–d) at the pristine state or (e–h) upon 20 cycles in a $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/DOL:DME 1:1 w/w}$, 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{AC-H@S}$ full-cell at the constant current rate of C/5 ($1\text{C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$) in the 0.1 – 2.8 V voltage range (see Fig. 4.5.4g in the manuscript for the corresponding voltage profiles).

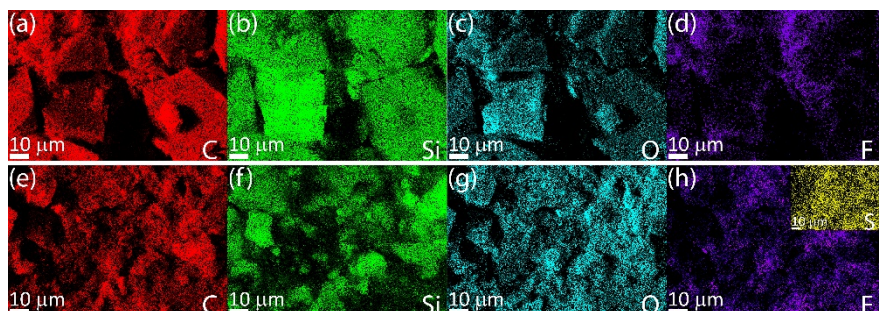


Figure 4.5.S3 EDS elemental maps recorded on $\text{SiO}_x\text{-C}$ electrodes surface either (a–d) at the pristine state or (e–h) upon 20 cycles in a $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/DOL:DME 1:1 w/w}$, 1 mol kg^{-1} LiTFSI, 1 mol kg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{AC-H@S}$ full-cell at a constant current rate of C/5 ($1\text{C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$) in the 0.1 – 2.8 V voltage range (see Fig. 4.5.4g in the manuscript for the corresponding voltage profiles).

References

- [1] Q. Liu, A. Cresce, M. Schroeder, K. Xu, D. Mu, B. Wu, L. Shi, F. Wu, *Energy Storage Mater.* **2019**, *17*, 366.
- [2] G. A. Elia, J. Hassoun, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2164.

Capítulo 5

Conclusiones globales

A lo largo de la presente Tesis Doctoral se han propuesto diferentes materiales carbonosos para ser empleados directamente como ánodos para baterías Li-ion, o bien como matriz soporte de azufre en cátodos para baterías Li-azufre. Además, se han introducido modificaciones en el proceso de síntesis de dichos carbones con el fin de lograr una mejora en su estructura carbonosa, conduciendo a un incremento del rendimiento electroquímico. Así mismo, ha sido necesaria una profunda caracterización de los materiales para evaluar sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y de composición química.

A partir de los objetivos planteados al comienzo de esta memoria, y en base a los resultados obtenidos, se recogen las siguientes conclusiones globales:

Conclusión 1:

Se ha sintetizado óxido grafítico (GO) mediante el método modificado de Hummers y, posteriormente se ha reducido por tratamiento hidrotérmico, obteniéndose un grafeno tridimensional (3DG). Ambos materiales carbonosos presentaron buenas capacidades al ser estudiados en baterías Li-ion.

Conclusión 2:

Se han sintetizado grafenos tridimensionales a partir de la reducción por tratamiento hidrotérmal del óxido grafitico, introduciendo dos tipos de aditivos: glucosa como reductor químico y de dodecil sulfato sódico (SDS) como aditivo surfactante. Tanto el GO como los tres grafenos tridimensionales sintetizados demostraron ser válidos para el almacenamiento de litio. El grafeno 3D sin aditivos mostró valores de capacidad específica superiores; sin embargo, los grafenos 3D tratados con sacarosa y con SDS presentaron una mejor retención de la capacidad y una estabilización más rápida.

Conclusión 3:

Se ha logrado sintetizar un composite de carbón y óxido de cromo ($\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$) a partir del MOF MIL-101(Cr). El material fue probado como cátodo en una semi-celda líquida de Li-S mostrando capacidades específicas cercanas a 800 mAh g^{-1} , así como una buena retención tanto de la morfología como de la estructura después del ciclaje.

Conclusión 4:

Se han utilizado huesos de cereza procedentes del Valle del Jerte como material de partida, logrando la preparación de carbones

activos derivados de biomasa con buenas propiedades texturales. El carbón activado con H_3PO_4 presentó un área superficial de $1662 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen total de poro de $0.97 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, principalmente debido a la micro- ($0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y mesoporosidad ($0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Por su parte, el carbón activado con KOH presentó un área superficial de $1171 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un volumen total de poro de $1.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, principalmente debido a la micro- ($0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y macroporosidad ($0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Conclusión 5:

Con el empleo de KOH y H_3PO_4 como agentes activantes se han obtenido carbones derivados de biomasa que, posteriormente han sido empleados como ánodos en semiceldas y celdas completas de Li-ion, utilizando cómo cátodo el electrodo comercial de LiFePO_4 . Ambos materiales procedentes de los huesos de cereza mostraron resultados similares en cuanto a capacidades específica y de retención, cercanas al valor teórico y superior al 90%, respectivamente.

Sin embargo, al ser probados como matriz para albergar azufre y utilizarse como cátodos en celdas Li-S, resultó que sólo el carbón activado con H_3PO_4 presentaba buenos resultados electroquímicos. Concretamente, la capacidad específica obtenida en una semicelda para el composite de carbón activado con H_3PO_4 y

Capítulo 5: Conclusiones globales

con un 57% de azufre (AC-H@S) fue de 915 mAh g⁻¹ a C/16 (1C = 1675 mA g⁻¹) durante 100 ciclos de carga/descarga.

Este buen rendimiento electroquímico es atribuible a que el sistema micro/mesoporoso generado por el agente activante H₃PO₄ es beneficioso para la tecnología Li-S frente al sistema micro/macroporoso generado por el agente activante KOH. Sin embargo, se ha demostrado que esta diferencia no es significativa en la tecnología Li-ion.

Conclusión 6:

El electrolito preparado usando como solvente diglima (DEGDME), en sustitución del 1,3-dioxolano (DOL) y dimetil éter (DME), ha alcanzado buenos resultados electroquímicos y, a la vez ha permitido incrementar seguridad de las celdas Li-S debido a su carácter menos inflamable. Concretamente, para la semicelda Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C los valores de capacidad promedia obtenida a C/5 (1C = 1675 mA g⁻¹) después de 100 ciclos fue de 800 mAh g⁻¹.

Conclusión 7:

El empleo de electrodos alternativos al litio metálico para incrementar la seguridad, manejabilidad, coste y escalabilidad de las celdas fue evaluado en ambas tecnologías. En el caso de la batería

completa de Li-ion se empleó como cátodo el electrodo comercial LiFePO_4 . Por otra parte, en el caso de la tecnología Li-S se utilizó como sustituto del litio metal un composite basado en carbón y silicio prelitado ($\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$) mediante un preciclaje previo en semi-celdas.

Conclusión 8:

El estudio del comportamiento electroquímico de las celdas completas de Li-ion y Li-S anteriormente citadas, mostraron un buen rendimiento utilizando como material electródico el carbón derivado de biomasa (hueso de cereza) y activado con H_3PO_4 . En primer lugar, su uso como ánodo en la celda completa de Li-ion alcanzó valores de capacidad promedio de 150 mAh g^{-1} a C/3 ($1\text{C} = 170 \text{ mA g}^{-1}$) durante 200 ciclos de carga/descarga. En segundo lugar, como matriz carbonosa para albergar azufre y, por tanto, constituyendo el cátodo en una celda completa de Li-S, se obtuvieron valores de capacidad específica muy prometedores, concretamente 670 mAh g^{-1} a C/5 ($1\text{C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$) tras 500 ciclos.

Conclusión 9:

Se lograron preparar con éxito dos composites carbón-azufre, utilizando la misma matriz carbonosa y variando la cantidad de azufre. En ambos casos el material carbonoso bajo estudio ha

Capítulo 5: Conclusiones globales

sido el carbón derivado de hueso de cereza activado con H_3PO_4 . Así pues, mediante el método de desproporción *in situ* del tiosulfato sódico en medio ácido se obtuvieron mezclas de carbón-azufre con un 57% y un 75% en peso de azufre.

Finalmente, se comprobó que ambos composites mostraron excelentes propiedades electroquímicas. Cabe destacar que al reducir la masa de material no electroactivo en el electrodo se aumentó la capacidad gravimétrica total de la celda.

Chapter 5

Global conclusions

Throughout this Doctoral Thesis, different carbonaceous materials have been proposed to be used directly as anodes for Li-ion batteries, or as sulfur support matrix in cathodes for Li-sulfur batteries. In addition, modifications have been introduced in the synthesis process of said carbons in order to achieve an improvement in their carbonaceous structure, leading to an increase in electrochemical performance. Likewise, a deep characterization of the materials has been necessary to evaluate their structural, textural, morphological and chemical composition properties.

Based on the objectives set out at the beginning of this report, and based on the results obtained, the following global conclusions are drawn:

Conclusion 1:

Graphitic oxide (GO) has been synthesized using the modified Hummers method and, subsequently, it has been reduced by hydrothermal treatment, obtaining a three-dimensional graphene (3DG). Both carbonaceous materials presented good capacities when studied in Li-ion batteries.

Conclusion 2:

Three-dimensional graphenes have been synthesized from the reduction by hydrothermal treatment of graphitic oxide, introducing two types of additives: glucose as a chemical reductant and sodium dodecyl sulfate (SDS) as a surfactant additive. Both GO and the three synthesized three-dimensional graphenes proved to be valid for lithium storage. 3D graphene without additives showed higher specific capacity values; however, sucrose-treated and SDS-treated 3D graphenes exhibited better capacity retention and faster stabilization.

Conclusion 3:

It has been possible to synthesize a composite of carbon and chromium oxide ($\text{Cr}_2\text{O}_3@\text{C}$) from the MOF MIL-101(Cr). The material was tested as cathode in a liquid Li-S semi-cell showing specific capacities close to 800 mAh g^{-1} , as well as good retention of both morphology and structure after cycling.

Conclusion 4:

Cherry pits from Valle del Jerte have been used as starting material, achieving the preparation of activated carbons derived from biomass with good textural properties. The carbon activated with H_3PO_4 presented a surface area of $1662 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a total pore

volume of $0.97 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, mainly due to micro- ($0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and mesoporosity ($0.40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). For its part, the carbon activated with KOH presented a surface area of $1171 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and a total pore volume of $1.13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, mainly due to micro- ($0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and macroporosity ($0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Conclusion 5:

With the use of KOH and H_3PO_4 as activating agents, carbons derived from biomass have been obtained, which have subsequently been used as anodes in half cells and complete Li-ion cells, using the commercial LiFePO_4 electrode as cathode. Both materials from cherry stones showed similar results in terms of specific and retention capacities, close to the theoretical value and higher than 90%, respectively.

However, when tested as a matrix to host sulfur and used as cathodes in Li-S cells, it turned out that only carbon activated with H_3PO_4 presented good electrochemical results. Specifically, the specific capacity obtained in a half cell for the activated carbon composite with H_3PO_4 and 57% sulfur (AC-H@S) was 915 mAh g^{-1} at C/16 ($1\text{C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$) for 100 charge/discharge cycles.

This good electrochemical performance is attributable to the fact that the micro/mesoporous system generated by the H_3PO_4 activating agent is beneficial for Li-S technology compared to the micro/macroporous system generated by the KOH activating agent.

Chapter 5: Global conclusions

However, it has been shown that this difference is not significant in Li-ion technology.

Conclusion 6:

The electrolyte prepared using diglyme (DEGDME) as solvent, in substitution of 1,3-dioxolane (DOL) and dimethyl ether (DME), has achieved good electrochemical results and, at the same time, has increased the safety of Li-S cells due to its less flammable nature. Specifically, for the Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C half cell, the average capacity values obtained at C/5 (1C = 1675 mA g⁻¹) after 100 cycles was 800 mAh g⁻¹.

Conclusion 7:

The use of alternative electrodes to metallic lithium to increase the safety, manageability, cost and scalability of the cells was evaluated in both technologies. In the case of the complete Li-ion battery, the commercial LiFePO₄ electrode was used as the cathode. On the other hand, in the case of Li-S technology, a composite based on carbon and prelithiated silicon (Li_ySiO_x-C) was used as a substitute for lithium metal by means of prior precycling in semi-cells.

Conclusion 8:

The study of the electrochemical behavior of the aforementioned complete Li-ion and Li-S cells showed good performance using carbon derived from biomass (cherry pits) and activated with H_3PO_4 as electrode material. First, its use as anode in the complete Li-ion cell reached average capacity values of 150 mAh g^{-1} at $C/3$ ($1C = 170 \text{ mA g}^{-1}$) for 200 charge/discharge cycles. Secondly, as a carbonaceous matrix to host sulfur and, therefore, constituting the cathode in a complete Li-S cell, very promising specific capacity values were obtained, specifically 670 mAh g^{-1} at $C/5$ ($1C = 1675 \text{ mA g}^{-1}$) after 500 cycles.

Conclusion 9:

Two carbon-sulfur composites were successfully prepared, using the same carbonaceous matrix and varying the amount of sulfur. In both cases, the carbonaceous material under study has been carbon derived from cherry stone activated with H_3PO_4 . Thus, by means of the in situ disproportionation method of sodium thiosulfate in an acid medium, carbon-sulfur mixtures were obtained with 57% and 75% by weight of sulfur.

Finally, it was verified that both composites showed excellent electrochemical properties. It should be noted that

Chapter 5: Global conclusions

reducing the mass of non-electroactive material in the electrode
increased the total gravimetric capacity of the cell

Capítulo 6

Producción, formación y difusión científica

6.1. Publicaciones científicas

6.1.1. Publicaciones derivadas de la Tesis Doctoral

A continuación, se recogen las publicaciones científicas (5) derivadas de la presente Tesis Doctoral indexadas en el Journal Citation Report (JCR). Se indica el índice de impacto y cuartil en el que se clasifican las revistas en el año de publicación.

Título: Solvothermal-induced 3D graphene networks: Role played by the structural and textural properties on lithium storage.

Autores: Celia Hernández-Rentero, Óscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales, Francisco Martín.

Revista: Electrochimica Acta

Editorial: Elsevier

Año: 2016

Volumen: 222

Páginas: 914-920

DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.057

Índice de impacto de la revista: 4.798 (2016)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:

Electrochemistry

4/29

(Q1)

Ver [sección 4.1](#)

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Título: Porous Cr₂O₃@C composite derived from metal organic framework in efficient semi-liquid lithium-sulfur battery.

Autores: Almudena Benítez, Vittorio Marangon, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales, Jusef Hassoun.

Revista: Materials Chemistry and Physics

Editorial: Elsevier

Año: 2020 **Volumen:** 255

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123484

Índice de impacto de la revista: 4.094 (2020)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:

Materials Science,

Multidisciplinary 126/334 (Q2)

Ver [sección 4.2](#)

Título: Alternative lithium-ion battery using biomass-derived carbons as environmentally sustainable anode.

Autores: Celia Hernández-Rentero, Vittorio Marangon, Mara Olivares-Marín, Vicente Gómez-Serrano, Álvaro Caballero, Julián Morales, Jusef Hassoun.

Revista: Journal of Colloid and Interface Science

Editorial: Elsevier

Año: 2020 **Volumen:** 573 **Páginas:** 396-408

DOI: 10.1016/j.jcis.2020.03.092

Índice de impacto de la revista: 8.128 (2020)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:

Chemistry, Physical 32/163 (Q1)

Ver [sección 4.3](#)

Título: Low-cost disordered carbons for Li/S batteries: A high-performance carbon with dual porosity derived from cherry pits.

Autores: Celia Hernández-Rentero, Rafael Córdoba, Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Julián Morales, Mara Olivares-Marín, Vicente Gómez-Serrano

Revista: Nano Research

Editorial: Tsinghua University Press

Año: 2018

Volumen: 11

Páginas: 89-100

DOI: 10.1007/s12274-017-1608-1

Índice de impacto de la revista: 8.515 (2018)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:

Physics, Applied 13/148 (Q1)

Chemistry, Physical 23/148 (Q1)

Nanoscience

& Nanotechnology 15/94 (Q1)

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Materials Science,

Multidisciplinary 26/293 (Q1)

Ver [sección 4.4](#)

Título: A Stable High-Capacity Lithium-Ion Battery Using a Biomass-Derived Sulfur-Carbon Cathode and Lithiated Silicon Anode.

Autores: Vittorio Marangon*, Celia Hernández-Rentero*, Mara Olivares-Marín, Vicente Gómez-Serrano, Álvaro Caballero, Julián Morales, Josef Hassoun.

* Ambos autores contribuyen por igual a este trabajo.

Revista: ChemSusChem

Editorial: Wiley-Blackwell

Año: 2021

Volumen: 14

Páginas: 3333-3343

DOI: doi.org/10.1002/cssc.202101069

Índice de impacto de la revista: 9.140 (2021)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:

Chemistry,

Multidisciplinary 30/179 (Q1)

Green & Sustainable

Science & Technology 11/47 (Q1)

Ver [sección 4.5](#)

Así mismo, se recogen las publicaciones científicas (2) derivadas de la presente Tesis Doctoral en formato capítulo de libro, no indexados en Journal Citation Report (JCR).

Título del capítulo: Síntesis y caracterización de grafenos tridimensionales. Aplicación como electrodos en baterías Litio-Azufre

Autores: Celia Hernández-Rentero

Revista: Investigando por un futuro mejor

Editorial: UCOPress Editorial Universidad de Córdoba

Año: 2016

Capítulo: 27

Páginas: 123-126

ISBN: 978-84-9927-291-7

Título del capítulo: Materiales grafénicos como base de electrodos en baterías Litio-Azufre

Autores: Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales

Revista: Creando Redes Doctorales. Vol. VI: “La generación del conocimiento”

Editorial: UCOPress Editorial Universidad de Córdoba

Año: 2018

Páginas: 281-284

ISBN: 978-84-9927-239-9

6.1.2. Publicaciones derivadas de colaboraciones científicas

Adicionalmente, se recogen las publicaciones científicas (3) derivadas de diversas colaboraciones de la doctoranda, no incluidas en la memoria de la Tesis Doctoral, indexadas en el Journal Citation Report (JCR).

Título: Biomass-derived carbon/ γ -MnO₂ nanorods/S composites prepared by facile procedures with improved performance for Li/S batteries

Autores: Fernando Luna-Lama, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales.

Revista: Electrochimica Acta

Editorial: Elsevier

Año: 2018

Volumen: 292

Páginas: 522-531

DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.176

Índice de impacto de la revista: 5.383 (2018)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:

Electrochemistry

5/26

(Q1)

Título: Highly graphitized carbon nanosheets with embedded Ni nanocrystals as anode for Li-ion batteries

Autores: Francisco Javier Soler-Piña, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales, Enrique Rodríguez-Castellón, Jesús Canales-Vázquez

Revista: Nano Research

Editorial: Tsinghua University Press

Año: 2020

Volumen: 13

Páginas: 86-94

DOI: 10.1007/s12274-019-2576-4

Índice de impacto de la revista: 8.897 (2020)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:

Physics, Applied	18/160	(Q1)
Chemistry, Physical	29/162	(Q1)
Nanoscience & Nanotechnology	23/106	(Q1)
Materials Science, Multidisciplinary	46/334	(Q1)

Título: Lithium-Oxygen Battery Exploiting Highly Concentrated Glyme-Based Electrolytes

Autores: Vittorio Marangon, Celia Hernández-Rentero, Stanislav Levchenko, Giacomo Bianchini, Davide Spagnolo, Álvaro Caballero, Julián Morales, Jusef Hassoun.

Revista: ACS Applied Energy Materials

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Editorial: American Chemical Society

Año: 2020

Volumen: 3

Páginas: 12263-12275

DOI: 10.1021/acsaem.0c02331

Índice de impacto de la revista: 6.024 (2020)

Lugar que ocupa/Nº de revistas del Área temática:

Materials Science,

Multidisciplinary	87/334	(Q2)
-------------------	--------	------

Energy & Fuels	34/114	(Q2)
----------------	--------	------

Chemistry, Physical	46/162	(Q2)
---------------------	--------	------

6.2. Comunicaciones en congresos

6.2.1. Comunicaciones en congresos como autora principal

A continuación, se recogen las participaciones (12) realizadas por la doctoranda como autora principal en la etapa predoctoral en diferentes congresos científicos.

Título: Study of graphene nanosheets with three-dimensional morphology for use in Li-ion batteries

Autores: Celia Hernández-Rentero, Óscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: GraphIn International Workshop (Graphene Industry – Challenges & Opportunities)

Ámbito del Congreso: International

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Inglés

Lugar de celebración: Zaragoza, España

Fecha: 3 de diciembre de 2015

Título: Formación de redes 3D de grafeno mediante métodos solvotermales: papel de las propiedades estructurales y texturales en el almacenamiento de litio.

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Autores: Celia Hernández-Rentero, Óscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales, Francisco Martín

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: QIES 2016, 17ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica de la RSEQ y 11ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Málaga, España

Fecha: 19-22 de junio de 2016

Título: Uncommon morphological shapes of graphene: 3D graphenes

Autores: Celia Hernández-Rentero, Almudena Benítez de la Torre

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: CPSSC 16, Challenges and Prospects for Solid State Chemistry

Ámbito del Congreso: International

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Inglés

Lugar de celebración: Sevilla, España

Fecha: 9-10 de septiembre de 2016

Título: Síntesis y caracterización de grafenos tridimensionales. Aplicación como electrodos en baterías Litio-Azufre.

Autores: Celia Hernández-Rentero

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: I Congreso Científico de Investigadores Noveles

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 30 de noviembre de 2016

Título: Preparación de redes 3D de grafeno mediante métodos solvotermales: aplicación en baterías de Li-ion

Autores: Celia Hernández-Rentero, Óscar Vargas, Álvaro Caballero, Julián Morales, Francisco Martín

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: VI NanoUCO. Sexta Edición del Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 25-26 de enero de 2017

Título: Carbones derivados de biomasa como matriz de electrodos en baterías Li-S

Autores: Celia Hernández-Rentero, Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: XXXVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Sitges, España

Fecha: 25-29 de junio de 2017

Título: Materiales grafénicos como base de electrodos en baterías Litio-Azufre

Autores: Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: VI Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 18-19 de enero de 2018

Título: Carbones micro/mesoporosos derivados de hueso de cereza como matriz de electrodos en baterías Li/S

Autores: Celia Hernández-Rentero, Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: QIES 2018, 18ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica de la RSEQ y 12ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: La Laguna, España

Fecha: 17-20 de junio de 2018

Título: Three-dimensional graphene nanostructures as matrix in electrodes for lithium batteries

Autores: Celia Hernández-Rentero, Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: IV reunión de Jóvenes Investigadores en Coloides e Interfases

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 7-9 de febrero de 2018

Título: Baterías Li-S de alta capacidad empleando como matriz carbones con porosidad bimodal derivados de biomasa

Autores: Celia Hernández-Rentero, Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: NanoUCO VII. Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 21-22 de enero de 2019

Título: A green Lithium-Ion Battery using a biomass derived Carbon-Sulfur cathode and a Silicon oxide-based anode with a stable high capacity.

Autores: Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales, Vittorio Marangon, Jusef Hassoun

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: Real Sociedad Española de Química RSEQ Symposium

Ámbito del Congreso: Internacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Inglés

Lugar de celebración: Online

Fecha: 27-30 de septiembre de 2021

Título: High-performance Lithium-ion battery combining a biomass derived Carbon-Sulfur cathode and a Silicon oxide-based anode

Autores: Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales, Vittorio Marangon, Jusef Hassoun

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: Third Energy, Efficiency and Environmental Sustainability Conference (CEES 2021)

Ámbito del Congreso: Internacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Inglés

Lugar de celebración: Online

Fecha: 9-10 de diciembre de 2021

6.2.2. Comunicaciones en congresos derivadas de colaboraciones

Así mismo, se recogen las participaciones a congresos (7) realizadas por la doctoranda como coautora en la etapa predoctoral en diferentes congresos científicos.

Título: Composites basados en carbón activado derivado de biomasa y nanobarras de MnO_2 para baterías Litio-Azufre

Autores: Fernando Luna-Lama, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: QIES 2018, 18ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica de la RSEQ y 12ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: La Laguna, España

Fecha: 17-20 de junio de 2018

Título: Composites basados en carbón activado derivado de biomasa y nanobarras de MnO_2 para baterías de litio-azufre.

Autores: Fernando Luna-Lama, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: NanoUCO VII. Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 21-22 de enero de 2019

Título: Nanopartículas de níquel encapsuladas en carbones grafitizados para su aplicación en baterías de Li-ion.

Autores: Francisco Javier Soler-Piña, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: NanoUCO VII. Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores Andaluces

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 21-22 de enero de 2019

Título: Composites basados en carbón activado derivado de biomasa y nanobarras de MnO₂ para baterías de Litio-Azufre

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Autores: Fernando Luna-Lama, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: VII Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 6-7 de febrero de 2019

Título: Composites basados en carbón activado derivado de hueso de oliva y nanobarras de MnO_2 para su uso como cátodos en baterías sostenibles de Li-S.

Autores: Fernando Luna-Lama, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del congreso: Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'19)

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 24-26 de junio de 2019

Título: Nanocristales de Ni como catalizadores in situ para la obtención de nanoláminas de grafeno altamente grafitizadas y estudio de sus propiedades electroquímicas en baterías de Li-ion.

Autores: Francisco Javier Soler-Piña, Celia Hernández-Rentero, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: Reunión Bienal de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT´19)

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Español

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 24-26 de junio de 2019

Título: Highly graphitized carbon nanosheets with embedded Ni nanocrystals as cathode for Li-S batteries

Autores: Francisco Javier Soler-Piña, Celia Hernández-Rentero, Juan Luis Gómez-Cámer, Álvaro Caballero, Julián Morales

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del congreso: Real Sociedad Española de Química RSEQ Symposium

Ámbito del Congreso: Internacional

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Lengua en la que se realiza la Comunicación: Inglés

Lugar de celebración: Online

Fecha: 27-30 de septiembre de 2021

6.3. Participación en proyectos de investigación

A continuación, se enumeran los proyectos de investigación (2) en los que la doctoranda ha participado durante su periodo predoctoral.

Proyecto 1: MAT2014-59907-R

Denominación del proyecto: Grafeno como base de baterías avanzadas Li/S y Na/S para almacenamiento de energías renovables en redes eléctricas inteligentes

Investigador responsable: Julián Morales Palomino (Universidad de Córdoba)

Nombre del programa: Plan Estatal 2013-2016 de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad. Proyectos I+D+i Convocatoria 2014

Entidad Financiadora: Ministerio de Economía, Industria y Competitividad

Periodo de ejecución: 01/01/2015 – 31/12/2017

Proyecto 2: MAT2017-87541-R

Denominación del proyecto: Avances en la tecnología de baterías Litio-Azufre: rendimiento, seguridad y sostenibilidad

Investigador responsable: Álvaro Caballero Amores (Universidad de Córdoba)

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Nombre del programa: Convocatoria 2017 de Proyectos de I+D+i del Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad

Entidad Financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación

Periodo de ejecución: 01/01/2018 – 31/12/2020

6.4. Formación complementaria

Durante la etapa predoctoral se ha procurado continuar con una formación académica que complementase la investigación. A continuación, se recogen los másteres (2), seminarios científicos (9) y cursos de especialización docente (9) realizados en este periodo.

Tipo de formación: Máster oficial

Título: Máster Universitario en Profesorado de Enseñanza Secundaria Obligatoria y Bachillerato, Formación Profesional y Enseñanza de Idiomas. Especialidad en Física y Química

Universidad: Universidad de Córdoba

Duración: 60 créditos ECTS

Fecha: curso 2017/2018

Tipo de formación: Máster oficial

Título: Máster Universitario en Prevención de Riesgos Laborales

Universidad: Universidad de Córdoba

Duración: 60 créditos ECTS

Fecha: curso 2019/2020

Tipo de formación: Seminario Científico

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Título: Materiales Avanzados para la Mejora de la Eficiencia Energética en Edificación

Organizador: CIAC Centro de Innovación Andaluz para la Construcción Sostenible

Fecha: 28 de enero de 2016

Tipo de formación: Seminario Científico

Título: Separación y Caracterización de Nanomateriales mediante la Técnica AF⁴ (Asymmetric Flow Field Flow Fractionation).

Organizador: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica

Universidad: Universidad de Córdoba

Duración: 3 horas

Fecha: 23 de noviembre de 2016

Tipo de formación: Seminario Científico

Título: Caracterización de Materiales mediante la Técnica XPS

Organizador: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica

Universidad: Universidad de Córdoba

Duración: 3 horas

Fecha: 12 de diciembre de 2016

Tipo de formación: Seminario Científico

Título: Curso Escuela de Espectroscopías

Organizador: Grupos Especializados de Química Inorgánica y de Química del Estado Sólido de la Real Sociedad Española de Química

Duración: 25 horas

Fecha: 5-7 de junio de 2017

Tipo de formación: Seminario Científico

Título: Espectroscopía EPR: fundamentos y algunos ejemplos de aplicación en catálisis heterogénea

Organizador: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica

Universidad: Universidad de Córdoba

Duración: 3 horas

Fecha: 22 de noviembre de 2017

Tipo de formación: Seminario Científico

Título: Aplicaciones de la Espectroscopía EPR en Química y Materiales

Organizador: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Universidad: Universidad de Córdoba

Duración: 3 horas

Fecha: 1 de diciembre de 2017

Tipo de formación: Seminario Científico

Título: Jornada de Formación en Doctorado

Organizador: Escuelas de Doctorado de la Universidad de Córdoba

Universidad: Universidad de Córdoba

Fecha: 13 de diciembre de 2017

Tipo de formación: Seminario Científico

Título: Teórico Básico de Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X

Organizador: Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica

Universidad: Universidad de Córdoba

Duración: 5 horas

Fecha: 10 de mayo de 2018

Tipo de formación: Seminario Científico

Título: I Seminario Teórico-Práctico de Microscopía Electrónica de Barrido aplicada a la Caracterización de Materiales.

Organizador: Instituto Universitario de Nanoquímica

Universidad: Universidad de Córdoba

Duración: 20 horas

Fecha: 14-16 de enero de 2019

Tipo de formación: Curso de especialización docente

Título: Psicología Básica para Educadores

Universidad: Universidad Camilo José Cela

Duración: 4 créditos ECTS

Fecha: curso 2018/2019

Tipo de formación: Curso de especialización docente

Título: Manejo del Conflicto y Educación para la Convivencia en Centros Educativos

Universidad: Universidad Camilo José Cela

Duración: 4 créditos ECTS

Fecha: curso 2018/2019

Tipo de formación: Curso de especialización docente

Título: Herramientas Didácticas en el Aula de Educación Secundaria. Dinámicas de Grupo.

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Universidad: Universidad Camilo José Cela

Duración: 4 créditos ECTS

Fecha: curso 2018/2019

Tipo de formación: Curso de especialización docente

Título: Organización Escolar: Función Directiva y Gestión de Centros Educativos.

Universidad: Universidad Camilo José Cela

Duración: 4 créditos ECTS

Fecha: curso 2018/2019

Tipo de formación: Curso de especialización docente

Título: Diseño, Desarrollo e Innovación en la Programación Didáctica de Aula de Educación Secundaria.

Universidad: Universidad Camilo José Cela

Duración: 4 créditos ECTS

Fecha: curso 2018/2019

Tipo de formación: Curso de especialización docente

Título: Moodle para Docentes y Creación de Contenidos con Exelearning

Universidad: Universidad Antonio de Nebrija

Duración: 4 créditos ECTS

Fecha: curso 2020/2021

Tipo de formación: Curso de especialización docente

Título: La Atención a la Diversidad

Universidad: Universidad Antonio de Nebrija

Duración: 7 créditos ECTS

Fecha: curso 2021/2022

Tipo de formación: Curso de especialización docente

Título: Intervención Educativa con Alumnado con Trastornos Graves de Conducta

Universidad: Universidad Antonio de Nebrija

Duración: 4 créditos ECTS

Fecha: curso 2021/2022

6.5. Movilidad

Para optar a la Mención Internacional se realizó un Traslado Temporal de seis meses de duración en la Universidad de Ferrara (Italia), en el grupo de investigación de Electroquímica del Departamento de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, bajo la dirección del Prof. Dr. Jusef Hassoun. Traslado financiado por el Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (EST18/00811), desarrollado en el periodo comprendido entre el 1 de mayo de 2019 y el 31 de octubre de 2019.

Los objetivos marcados fueron el estudio de electrolitos alternativos al estándar (i) y el estudio de ánodos carbonosos pre-litiados (ii). Ambos pueden considerarse alcanzados con un elevado grado de consecución.

Derivados del Traslado Temporal se han obtenido 4 publicaciones indexadas, 3 de ellas incluidas en la memoria de la presente Tesis Doctoral.

- Hernández-Rentero, C.; Marangon, V.; Olivares-Marín, M.; Gómez-Serrano, V.; Caballero, A.; Morales, J.; Hassoun, J. Alternative lithium-ion battery using biomass-derived carbons as environmentally sustainable anode. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2020**, *573*, 396-408.
- Marangon, V*.; Hernández-Rentero, C*.; Olivares-Marín, M.; Gómez-Serrano, V.; Caballero, A.; Morales, J.; Hassoun, J. A Stable High-Capacity Lithium-Ion Battery Using a Biomass-Derived Sulfur-Carbon Cathode and Lithiated Silicon Anode. *ChemSusChem*. **2021**, *14*, 3333-3343.

*Ambos autores contribuyen por igual

- Benítez, A.; Marangon, V.; Hernández-Rentero, C.; Caballero, A.; Morales, J.; Hassoun, J. Porous Cr₂O₃@C composite derived from metal organic framework in efficient semi-liquid lithium-sulfur battery. *Materials Chemistry and Physics*. **2020**, 255.
- Marangon, V.; Hernández-Rentero, C.; Levchenko, S.; Bianchini, G.; Spagnolo, D.; Caballero, A.; Morales, J.; Hassoun, J. Lithium-Oxygen Battery Exploiting Highly Concentrated Glyme-Based Electrolytes. *ACS Applied Energy Materials*. **2020**, 3, 12263-12275.

6.6. Difusión científica

Hacer conocida a la sociedad de la labor investigadora que se lleva a cabo dentro de las universidades es fundamental para tomar conciencia de su importancia y repercusión en la vida cotidiana. Este acercamiento debe ser riguroso a la vez que ameno y comprensible. A lo largo del periodo predoctoral la doctoranda ha participado en la Noche Europea de los Investigadores (1), Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental (5), Paseos por la Ciencia (3) y en el Concurso de Fotografía Científica dedicado a la Nanoquímica (1).

Evento: Jornadas de La Noche Europea de los Investigadores

Tipo de participación: Preparación y desarrollo de experimentos de Química con una explicación adaptada para un público general

Organizador: Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 30 de septiembre de 2016

Evento: X Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental de Química

Tipo de participación: Colaboración en el 3^{er} Plan Anual de Captación de Estudiantes mediante la preparación y desarrollo de sesiones experimentales de Química para alumnado de Institutos de Educación Secundaria

Organizador: Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: enero de 2017

Evento: Paseo por la Ciencia 2017

Tipo de participación: Preparación y desarrollo de experimentos de Química con una explicación adaptada para un público general

Organizador: Asociación Profesorado de Córdoba por la Cultura Científica (APCCC); Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 22 de abril de 2017

Evento: XI Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental de Química

Tipo de participación: Colaboración en el 4º Plan Anual de Captación de Estudiantes mediante la preparación y desarrollo de sesiones experimentales de Química para alumnado de Institutos de Educación Secundaria

Organizador: Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: enero de 2018

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Evento: Paseo por la Ciencia 2018

Tipo de participación: Preparación y desarrollo de experimentos de Química con una explicación adaptada para un público general

Organizador: Asociación Profesorado de Córdoba por la Cultura Científica (APCCC); Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 14 de abril de 2018

Evento: I Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental de Medio Ambiente

Tipo de participación: Colaboración en el 5º Plan Anual de Captación de Estudiantes mediante la preparación y desarrollo de sesiones experimentales de Medio Ambiente para alumnado de Institutos de Educación Secundaria

Organizador: Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: enero de 2019

Evento: XII Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental de Química

Tipo de participación: Colaboración en el 5º Plan Anual de Captación de Estudiantes mediante la preparación y desarrollo de sesiones

experimentales de Química para alumnado de Institutos de Educación Secundaria

Organizador: Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: enero de 2019

Evento: Paseo por la Ciencia 2019

Tipo de participación: Preparación y desarrollo de experimentos de Química con una explicación adaptada para un público general

Organizador: Asociación Profesorado de Córdoba por la Cultura Científica (APCCC); Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 6 de abril de 2019

Evento: Segunda edición del Premio bienal de fotografía científica dedicado a la Nanoquímica

Tipo de participación: Desarrollo de un trabajo de investigación relacionado con la Nanoquímica, que incluyese microscopía, y exposición divulgativa de una fotografía. El trabajo presentado fue una imagen de un composite de grafeno tridimensional y azufre con forma de una flor.

Organizador: Instituto Universitario de Nanoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba

Capítulo 6: Producción, formación y difusión científica

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: 2019

Evento: XIII Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental de Química

Tipo de participación: Colaboración en el 6º Plan Anual de Captación de Estudiantes mediante la preparación y desarrollo de sesiones experimentales de Química para alumnado de Institutos de Educación Secundaria

Organizador: Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba

Lugar de celebración: Córdoba, España

Fecha: enero de 2020

Índice de figuras

Figura 1 Gráfico del consumo energético mundial desde el año 1990 (izquierda). Gráfico de las fuentes utilizadas para la producción de energía en el año 2021 (derecha) [1]..... 19

Figura 1.1.1 Esquema de funcionamiento de una celda electroquímica [9]..... 23

Figura 1.2.1 Representación esquemática de una batería Li-ion empleando grafito como ánodo y LiCoO_2 como cátodo [29]..... 29

Figura 1.2.2 Representación esquemática de una batería Li-ion empleando grafito como ánodo y LiFePO_4 como cátodo [33]. 30

Figura 1.2.3 Perfiles de carga y descarga del primer y segundo ciclo de una semicelda Li-ion enfrentando Li metal a un ánodo de carbón (izquierda). Modificada de [36]. Perfil de carga y descarga de una batería Li-ion enfrentando un ánodo de carbón a un cátodo de LiFePO_4 (derecha). Modificada de [37]..... 31

Figura 1.2.4 Estructura cristalina de los cátodos comerciales (a) LiCoO_2 , (b) LiMn_2O_4 y (c) LiFeO_4 . Adaptado de [41,43]..... 35

Figura 1.2.5 Gráfico radial comparativo de fortalezas y limitaciones de materiales catódicos [43]..... 36

Figura 1.2.6 Alótropos de carbono: (a) grafito con apilamiento hexagonal y romboédrico, (b) grafeno y (c) nanotubos [50]..... 39

Figura 1.2.7 Representación esquemática de los potenciales de trabajo y las capacidades específicas teóricas de materiales electroactivos para ánodos en baterías de ion litio [29]. 42

Figura 1.3.1 Diagrama de Ragone comparando diferentes tecnologías de baterías recargables en función de la densidad de energía específica y volumétrica [72]..... 48

Figura 1.3.2 Esquema de algunos problemas que presenta la batería litio-azufre. Modificado de [77]..... 51

Índice de figuras

Figura 1.3.3 Esquema de mecanismo de intercalación utilizado en baterías Li-ion (izquierda) y mecanismos de conversión utilizado en baterías Li-S (derecha) [43].	52
Figura 1.3.4 Perfil de descarga y carga de una batería Litio-Azufre [79].	54
Figura 1.3.5 Voltagrama de una batería Litio-Azufre [80].	54
Figura 1.3.6 Esquema de la formación de una capa protectora mediante una aleación con aluminio sobre la superficie del litio metálico y cómo se evita la formación de dendritas [105].	61
Figura 1.3.7 Esquema de la utilización de una interlayer (a) y esquema de la utilización de un separador funcionalizado (b) [128].	65
Figura 3.1.1 Esquema del proceso de síntesis de óxido gráfico a partir de grafito mediante el método de Hummers modificado.	121
Figura 3.1.2 Esquema de la modificación de la estructura del grafito hasta la obtención de grafenos tridimensionales.	122
Figura 3.1.3 Esquema de síntesis de los distintos grafenos tridimensionales.	124
Figura 3.1.4 Esquema de síntesis de los diferentes carbones activados de hueso de cereza.	126
Figura 3.1.5 Esquema de síntesis del composite de carbón y óxido de cromo (III) basado en un MOF.	127
Figura 3.1.6 Esquema de síntesis del composite carbón/azufre (AC-H@S).	130
Figura 3.2.1 Esquema de la difracción de un haz de rayos X [11] (izquierda) y difractómetro utilizado (derecha).	133
Figura 3.2.2 Diagrama energético para la generación de dispersión Raman (izquierda) [14] y espectrómetro utilizado (derecha).	135
Figura 3.2.3 Clasificación de las isotermas de fisisorción [20].	138

Figura 3.2.4 Clasificación ciclos de histéresis [17].	140
Figura 3.2.5 Equipo Micromeritics ASAP 2020 utilizado.....	142
Figura 3.2.6 Generación de radiaciones al interaccionar un haz de electrones con una muestra, y la técnica en la que se emplean. Modificado de [24].	144
Figura 3.2.7 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1400 (izquierda) y microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7800F (derecha).....	147
Figura 3.2.8 Termobalanza TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo utilizada.....	149
Figura 3.2.9 Diagrama de flujo del análisis elemental [29].	150
figura 3.2.10 Esquema del proceso de generación y fotoelectrones y su registro (izquierda) [32] y equipo utilizado para la espectroscopía de rayos X de fotoelectrones perteneciente al servicio central de apoyo a la investigación de la Universidad de Córdoba (derecha).	153
Figura 3.3.1 Esquema de preparación del slurry, así como su deposición mediante Doctor Blade y, posterior troquelado y secado de electrodos.	157
Figura 3.4.1 Esquema de introducción de los reactivos de electrolitos en la caja de guantes.	159
Figura 3.4.2 Esquema de preparación del catolito utilizado para el estudio del carbón a partir de una estructura metal-orgánica de cromo en baterías semi-líquidas de litio-azufre.....	161
Figura 3.4.3 Esquema de síntesis del electrolito utilizado para el estudio de composites de carbón derivado de biomasa y azufre en baterías de litio azufre.	162
Figura 3.5.1 Cajas de guantes utilizadas para el ensamblaje de celdas electroquímicas.....	164

Índice de figuras

Figura 3.5.2 Esquema de la configuración una celda tipo Swagelok de dos electrodos (izquierda) [34] y vista frontal de una celda montada (derecha).	165
Figura 3.5.3 Esquema de la configuración de una celda tipo Swagelok de tres electrodos (izquierda) [35] y vista frontal de una celda montada (derecha).	166
Figura 3.5.4 Vista frontal de una celda tipo botón (izquierda), esquema de sus componentes (centro) y celda ciclando en un zócalo (derecha).	167
Figura 3.6.1 Perfil de la variación del potencial con el tiempo para la VC [37] (izquierda) y equipo para VC/EIS utilizado (derecha).	173
Figura 3.6.2 Perfiles de variación de la intensidad y el potencial frente al tiempo en la técnica de cronopotenciometría cíclica [36].	174
Figura 3.6.3 Equipos utilizados para medidas galvanostáticas.	176
Figura 3.6.4 Representación esquemática de una gráfica típica de impedancia en circuito abierto (a) y tras el ciclado (b). Comparativa esquemática de las gráficas de impedancia en OCV y tras el ciclado en baterías Li-ion (c) y en Li-S (d).	178
Figure 4.1.1 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra for GO and 3GD samples. (c) TG curve of 3DG-HT sample under N ₂	198
Figure 4.1.2 SEM images for (a) GO, (b) 3DG-HT, (c) 3DG-HT _s and (d) 3DG-HT _{G-SDS} samples.	200
Figure 4.1.3 (a) N ₂ adsorption/desorption isotherms for GO and 3GD samples. (b) Pore size distribution calculated by the DFT model.	202
Figure 4.1.4 XPS spectra for the C _{1s} photoemission peak of the GO and 3DG-HT samples.	204
Figure 4.1.5 First and tenth discharge (Li ⁺ insertion)/charge (Li ⁺ removal) curves obtained at C/5 rate.	206

- Figure 4.1.6** (a) Variation of the specific capacity as a function of the number of cycles determined under galvanostatic conditions, current: 100 mA g⁻¹. (b) Rate capability of 3DG-HT₅ and 3DG-HT_{6-SDS} samples. 207
- Figure 4.2.1** (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of MIL-101 (Cr) MOF (cyan) and Cr₂O₃@C (black) composites; reference data of CrOOH (black stars, PDF # 25- 1437) and Cr₂O₃ (red stars, PDF # 38-1479) are also reported for comparison. (b) Thermogravimetric analysis (TGA) curves of MIL-101 (Cr) MOF in N₂ and O₂ atmosphere (cyan) and Cr₂O₃@C in O₂ atmosphere (black)..... 227
- Figure 4.2.2** (a) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) survey spectra of MIL-101 (Cr) MOF (cyan) and Cr₂O₃@C (black) composites, and (b) Cr_{2p}, (c) C 1s and (d) O_{1s} deconvoluted XPS spectra of Cr₂O₃@C composite.. 229
- Figure 4.2.3** (a,b) Scanning electron microscopy (SEM) images of MIL-101 (Cr) MOF (a) before and (b) after heat treatment, and (c–e) energy dispersion spectroscopy (EDS) elemental maps of Cr₂O₃@C composite. (f,g) Transmission electron microscopy (TEM) images of the Cr₂O₃@C powder; red circle in panel (f) highlights a carbon particle. (h) N₂ adsorption/ desorption isotherms and (i) pore size distribution obtained through BJH method of Cr₂O₃@C composite..... 232
- Figure 4.2.4** (a) Cyclic voltammetry (CV) measurement performed on a Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C cell at the constant scan rate of 0.1 mV s⁻¹ and (b) Nyquist plots recorded by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at the open circuit voltage (OCV) of the cell and after 1, 5 and 10 cycles (inset shows magnification). CV potential range: 1.8–2.8 V vs. Li⁺/Li; EIS frequency range: 500 kHz–100 mHz; EIS signal amplitude: 10 mV. (c) CV measurement performed on a Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C cell at various scan rates, that is, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 and 0.25 mV s⁻¹ (top panel) and corresponding lithium

Índice de figuras

diffusion coefficients (DLi) calculated through Randles-Sevcik equation (1) [77–79] (bottom panel). (d) Linear fitting of the peak currents obtained from the voltammograms reported in panel (c). CV potential range: 1.8–2.8 V vs. Li⁺/Li. 235

Figure 4.2.5 (a,b) Selected voltage profiles of the galvanostatic cycling measurement performed on a Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C cell (a) at the constant C-rate of C/5 (panel (c) shows the corresponding cycling trend and Coulombic efficiency) and (b) at increasing C-rates, that is, C/10, C/8, C/5 and C/3 (1C = 1675 mA g⁻¹). Voltage range: 1.9–2.8 V. 238

Figure 4.2.6 (a,b) Scanning electron microscopy (SEM) images of the Cr₂O₃@C electrode (a) at the pristine state and (b) after 7 cycles at C/5 (1C = 1675 mA g⁻¹) in a cell exploiting the Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C configuration. Voltage range: 1.9–2.8 V. Inset in panel (b) displays the corresponding energy dispersion spectroscopy (EDS) elemental map for sulfur. (c) X-ray diffraction (XRD) patterns of the Cr₂O₃@C electrode at the pristine state (dark green) and after the galvanostatic cycling test (black); reference data of Cr₂O₃ (light green, PDF # 38-1479) are also reported for comparison. 239

Figure 4.3.1 (a-c) Structural study of the samples. (a) X-ray diffraction patterns (XRD), (b) Raman spectra, (c) Thermogravimetric Analysis (TGA) under oxygen atmosphere of AC-K (red line) and AC-H (green line); (insert: DTG curves) (d) FT-IR spectra of the AC-H sample heated at different temperatures. 261

Figure 4.3.2 (a) N₂ adsorption BET isotherms recorded at 77 K, (b) pore size distribution obtained by density functional theory (DFT), and (c) cumulative pore volume trending determined by Hg porosimetry of AC-K (red) and AC-H (green) samples. 264

Figure 4.3.3 (a-d) Morphological study of the carbon samples. (a, c) Transmission Electron Micrographs (TEM), (b, d) Scanning Electron Micrographs (SEM) of AC-K and AC-H, respectively. EDS mapping of P in AC-H sample is shown in the inset of Fig. 4.3.3d 265

Figure 4.3.4 (a-d) Electrochemical features of the carbon electrodes and characteristics of the electrode/electrolyte interphase. (a, c) Cyclic voltammetry profiles (CV) of (a) AC-K and (c) AC-H in three-electrode T-cell using lithium as counter and reference electrodes at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} , from 0.01 V to 2.8 V, and (b, d) corresponding Nyquist plots of the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), respectively, at the OCV, after 1, 5 and 10 voltammetry cycles. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1M LiPF_6 . Alternate signal amplitude: 10 mV. Frequency range: 500 kHz–100 mHz. Temperature: 25 °C..... 269

Figure 4.3.5 (a-f) Cycling performances of the carbon electrodes in lithium half-cell. (a) Cycling trend with coulombic efficiency (right Y axis) of AC-K (red), and AC-H (green) in a lithium cell galvanostatically cycled at a C/3 rate ($1\text{C} = 372 \text{ mA g}^{-1}$), and (c, e) corresponding voltage profiles, respectively, for selected cycles; inset in panel (a) shows the electrode/electrolyte interphase resistance values of the AC-K (red), and AC-H (green) measured by EIS upon the cycling at C/3 (see Fig. 4.3.S1 and Table 4.3.S1 in the Supplementary Material for the corresponding Nyquist plots and NLLS analyses). (b) Rate capability cycling trend of AC-K (red), and AC-H (green) in a lithium cell galvanostatically cycled at C/10, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C and 5C, and (d, f) corresponding voltage profiles, respectively, of selected cycles. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF_6 . Voltage limits: 0.01– 2.8 V. Temperature: 25 °C..... 273

Figure 4.3.6 (a-f) Cycling performances of the carbon electrodes in lithium-ion full-cell using a LiFePO_4 cathode. (a) Cycling trend with coulombic

Índice de figuras

efficiency (right Y axis) of AC-K (red), and AC-H (green) in a lithium-ion cell galvanostatically cycled at a C/3 rate ($1C = 170 \text{ mA g}^{-1}$), and (c, e) corresponding voltage profiles, respectively, for selected cycles. (b) Rate capability cycling trend of AC-K (red), and AC-H (green) in a lithium-ion cell galvanostatically cycled at C/5, C/3, 1C, and 2C, and (d, f) corresponding voltage profiles, respectively, of selected cycles. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF_6 . Voltage limits: 0.2–3.8 V. Temperature: 25 °C. 277

Figure 4.3.S1 Nyquist plots of (a) AC-K and (b) AC-H recorded through EIS in lithium cell at the OCV and after 1, 10 and 100 discharge/charge cycles at a rate of C/3 ($1C = 372 \text{ mA g}^{-1}$) within the 0.01-2.8 V voltage range. See Table 4.3.S1 for the corresponding resistance values obtained by NLLS analyses using a Boukamp tool [1,2]. Inset in panel (a) shows the Nyquist plot of the OCV of the lithium half-cell employing AC-K in a wider impedance scale. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1M LiPF_6 . Alternate signal amplitude: 10 mV. Frequency range: 500 kHz – 100 mHz. Temperature: 25 °C. 288

Figure 4.3.S2 (a) Voltage profiles and (b) corresponding cycling trend of a lithium half-cell employing LiFePO_4 as cathode, galvanostatically cycled a constant current rate of C/3 ($1C = 170 \text{ mA g}^{-1}$). Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1M LiPF_6 . Voltage range: 2.7 – 4.0 V. 291

Figure 4.4.1 XRD pattern of carbon (a) and the composite (b). TG curves of carbon and the composite recorded under a nitrogen atmosphere (c). 305

Figure 4.4.2 C 1s spectra of (a) carbon; (b) composite; and (c) S 2p spectrum of the composite. 307

Figure 4.4.3 (a) Adsorption isotherm of nitrogen at 77 K for carbon; the adsorption isotherm of the composite is shown in the inset. (b) DFT plot for carbon. (c) Variation of the accumulated volume as a function of the pore radius of carbon. 310

Figure 4.4.4 SEM (a) and (b) and TEM (c) and (d) images of pristine carbon. (b), (d), and inset of (c) Magnified images of the area confined in the circles of (a), inset of (c), and (c), respectively..... 312

Figure 4.4.5 SEM image of the composite. (b) Magnified image of the area confined in the circle of (a). (c) SEM image of the composite and (d) the corresponding elemental map of S..... 313

Figure 4.4.6 (a) CV curves obtained at a scanning rate $0.2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Charge–discharge curves of the composite at different rates. (c) Cycling performance of the composite at C/16. (d) Long-term cycling performance of the composite at higher rates (C/2 and 1C)..... 315

Figure 4.5.1 (a) XRD pattern, (b) Raman spectrum, and (c) TGA with corresponding DTG curve (bottom panel, orange left y-axis) of the AC-H@S composite powder. XRD reference data for elemental sulfur (S_8 , PDF # 8–247, orange) and graphite (PDF # 41–1487, black) are also reported for comparison. TGA was carried out under N_2 atmosphere in the $30\text{--}800^\circ\text{C}$ temperature range at $10^\circ\text{C min}^{-1}$. (d–i) Morphological analyses of AC-H@S powder samples: (d) TEM and (e) SEM images; (f) additional TEM image; (g–i) corresponding EDS elemental maps for (g) carbon, (h) sulfur, and (i) phosphorus. 331

Figure 4.5.2 (a) CV and (b) EIS measurements performed on a Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg^{-1} LiTFSI, 1 molkg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{AC-H@S}$ cell. CV potential range: $1.8\text{--}2.8 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$; scan rate: 0.05 mVs^{-1} . Impedance spectra were recorded in the 500 kHz to 100 mHz frequency range (signal amplitude: 10 mV) at OCV (inset in panel b) of the cell and after 1, 5, and 10 CV cycles..... 333

Figure 4.5.3 (a–d) Galvanostatic tests performed on Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg^{-1} LiTFSI, 1 molkg^{-1} $\text{LiNO}_3/\text{AC-H@S}$ half-cells. In detail: (a,c) selected voltage profiles and (b,d) corresponding cycling trend (right y-axis

Índice de figuras

in panel (d) refers to coulombic efficiency) related to tests carried out (a,b) at increasing currents employing the C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1 C, and 2 C rates and (c,d) at the constant current rate of C/3. Voltage ranges: 1.9–2.8 V from C/10 to C/2 and 1.8–2.8 V for 1 C and 2 C rates. (e,f) Galvanostatic tests performed on $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/DOL/DME}$ (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ $\text{LiNO}_3\text{/AC-H@S}$ full-cell at a C/5 current rate. In detail: (e) selected voltage profiles and (f) corresponding cycling trend with coulombic efficiency in right y-axis. Voltage range: 0.1–2.8 V. The N/P ratio between the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ and AC-H@S electrodes was tuned to a value of 1.04. The anode was electrochemically pre-lithiated at 50 mA g⁻¹ for over 30 cycles in the 0.01–2.0 V voltage range in lithium half-cell. 338

Figure 4.5.4 (a–f) Voltage profiles related to the first cycle of (a) a Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ $\text{LiNO}_3\text{/SiO}_x\text{-C}$ pristine cell and (b–e) Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ $\text{LiNO}_3\text{/Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ cells employing $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C}$ electrodes chemically pre-lithiated (activated) at various times: (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 2 h, and (e) 14 h (see the Experimental Section for details). (f) Histogram representation of the discharge capacity values obtained from the cycling tests reported in panels (a–e). All the cycling measurements were carried out at a current rate of 50 mA g⁻¹ (referred to the pristine $\text{SiO}_x\text{-C}$ mass) in the 0.01–2 V voltage range. (g) Voltage profiles related to the full cell exploiting the $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/DOL/DME}$ (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ $\text{LiNO}_3\text{/AC-H@S}$ configuration galvanostatically cycled at the constant rate of C/5 in the 0.1–2.8 V voltage range. The anode was chemically pre-lithiated by employing an activation time of 48 h..... 340

Figure 4.5.5 (a–d) SEM images recorded on (a,c) AC-H@S and (b,d) $\text{SiO}_x\text{-C}$ electrodes at (a,b) the pristine state and (c,d) after 20 discharge/charge cycles in a $\text{Li}_y\text{SiO}_x\text{-C/DOL/DME}$ (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹

LiNO₃/AC-H@S cell (see the corresponding voltage profiles in Figure 4.5.4g) cycled at a constant current rate of C/5 in the 0.1–2.8 V voltage range. (e–f) XRD patterns of the (e) AC-H@S and (f) SiO_x-C electrodes before and after cycling. XRD reference data for elemental sulfur [S₈, panel (e), PDF # 8–247] and copper [Cu, panel (f), PDF # 4–836] are also reported for comparison. 343

Figure 4.5.S1 Steady state voltage profile of (a) SiO_x-C and (b) AC-H@S in lithium half-cell reported to determine the N/P ratio of the full-cell assembled using the two materials and reported in the manuscript (see discussion of Figure 4.5.3 and 4.5.4). Current values and voltage limits: 50 mA g⁻¹, 0.01 – 2 V for Li/DOL:DME 1:1 w/w, 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃/SiO_x-C cell; and 170 mA g⁻¹, 1.8 – 2.8 V for Li/DOL:DME 1:1 w/w, 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S cell..... 357

Figure 4.5.S24.5.7EDS elemental maps recorded on AC-H@S electrodes surface either (a–d) at the pristine state or (e–h) upon 20 cycles in a Li_ySiO_x-C/DOL:DME 1:1 w/w, 1 mol kg⁻¹ LiTFSI, 1 mol kg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S full-cell at the constant current rate of C/5 (1C = 1675 mA g_s⁻¹) in the 0.1 – 2.8 V voltage range. 359

Índice de tablas

Tabla 1.3.1 Propiedades de los principales materiales catódicos en Li-ion frente al azufre [73]. 50

Tabla 1.3.2 Parámetros de ciclado de materiales anfitriones de azufre como cátodos en baterías Li-S. 59

Tabla 1.4.1 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales basados en grafeno en baterías Li-ion. 69

Tabla 1.4.2 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales basados en grafeno en baterías Li-S. 70

Tabla 1.4.3 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales carbonosos derivados de MOF como cátodos para baterías Li-S. 73

Tabla 1.4.4 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales carbonáceos derivados de biomasa en baterías Li-ion. 77

Tabla 1.4.5 Comparación del rendimiento electroquímicos de materiales carbonáceos derivados de biomasa en baterías Li-S. 78

Tabla 2.1 Relación de los objetivos específicos de la tesis con los capítulos de la memoria. 113

Table 4.1.1 Interlayer spacing, I_D/I_G and C/O ratios of GO and its graphene byproducts. 196

Table 4.1.2 Textural properties of GO and its 3D graphene byproducts. 202

Table 4.1.3 Contribution of the five components used in the fitting of the C_{1s} photoemission peak (in %). 204

Table 4.1.4 Specific discharge capacity values (mAh g^{-1}) of GO and 3D graphenes for different cycles. 209

Table 4.2.1 NLLSQ analyses performed on the Nyquist plots reported in Fig. 4.2.4b. The impedance spectra were recorded by EIS upon CV, carried out on a Li/DEGDME-Li₂S₈-1m LiNO₃-1m LiTFSI/Cr₂O₃@C cell. 236

Índice de tablas

Table 4.3.1 Synthesis conditions of the activated carbons reported in this work.....	254
Table 4.3.2 Elemental analysis of AC-K and AC-H samples: weight % of C, H, N, S and O, respectively.	258
Table 4.3.3 Assignment of absorption bands of the FT-IR spectra of AC-H sample (cm^{-1}) collected in Fig. 4.3.1d.	262
Table 4.3.4 Surface area (S_{BET}), and micro-pores volume (V_{mi}) of AC-K, and AC-H as determined by N_2 adsorption-desorption BET isotherms. Volume of meso-pores (V_{me}), and macro-pores (V_{ma}) of AC-K, and AC-H as determined by Hg-porosimetry. VT represents the overall sample porosity.....	264
Table 4.3.5 Electrode/electrolyte interphase resistance and chi-square (χ^2) values obtained by NLLS analyses using a Boukamp tool of the impedance spectra of AC-K (Fig. 4.3.4b), and AC-H (Fig. 4.3.4d) in three-electrode T-cell using lithium as counter and reference electrodes at the OCV, after 1, 5 and 10 voltammetry cycles at a 0.1 mV s^{-1} scan rate within the potential range from 0.01 to 2.8 V vs Li^+/Li (reported in Fig. 4.3.4a and Fig. 4.3.4c, respectively). Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1 M LiPF_6 . Alternate signal amplitude: 10 mV. Frequency range: 500 kHz – 100 mHz. Temperature: 25 °C. Equivalent circuit used for AC-K: $R_e(R_1Q_1)(R_2Q_2)Q_g$. Equivalent circuit used for AC-H: $R_e(R_1Q_1)Q_g$	270
Table 4.3.S1 Electrode/electrolyte interphase resistance and chi-square (χ^2) values obtained by NLLS analyses using a Boukamp tool [1,2] of the Nyquist plots related to AC-K (Figure 4.3.S1a) and AC-H (Figure 4.3.S1b) employed in lithium cell at the OCV, and after 1, 10 and 100 discharge/charge cycles at a C/3 current rate ($1\text{C} = 372 \text{ mA g}^{-1}$) within the 0.01-2.8 V voltage range. Electrolyte: EC, DMC 1:1 (w/w), 1M LiPF_6 .	

Alternate signal amplitude: 10 mV. Frequency range: 500 kHz - 100 mHz.
Temperature: 25 °C..... 290

Table 4.4.1 Selected properties of Li/S cells made from different biomass-derived carbons. IC = Initial Capacity, FC = Final capacity and CN = Cycle number..... 297

Table 4.4.2 Contribution of the four components used in the fitting of the C 1s photoemission peak (%). 308

Table 4.4.3 Textural parameters of carbon and composite. 309

Table 4.5.1 NLLS analyses carried out on the EIS Nyquist plots reported in Figure 4.5.2b. Recorded upon CV test performed on a Li/DOL/DME (1:1 w/w), 1 molkg⁻¹ LiTFSI, 1 molkg⁻¹ LiNO₃/AC-H@S cell. The analyses were carried out by applying the NLLS method through a Boukamp tool [73,74]. The χ^2 is an adimensional number indicating the goodness of the analysis. NLLS analyses with χ^2 equal to or lower than 1×10^{-4} are acceptable.... 334

Abreviaturas

**TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y
MORFOLÓGICA**

EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier Fourier-transform infrared spectroscopy
Porosimetría	
BJH	Método de Barret-Joyner-Halenda Barret-Joyner-Halenda method
DFT	Teoría del funcional de la densidad Density Functional Theory
R	Radio de poro Pore radius
S_{BET}	Área superficial específica Specific surface area
V_{ma}	Volumen de macroporos Macropore volume
V_{me}	Volumen de mesoporos Mesopore volume
V_{mi}	Volumen de microporos Micropore volume
V_c	Volumen de poro acumulado Cumulative pore volume

Abreviaturas

V_T	Volumen total de poros Total pore volume
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido Scanning Electron Microscopy
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión Transmission Electron Microscopy
TG/TGA	Análisis termogravimétrico Thermogravimetry analysis
DTG	Termogravimetría derivada Derivative Thermogravimetry
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Difracción de Rayos-X X-Ray diffraction

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

ELECTROQUÍMICA

CV	Voltametría cíclica Cyclic voltammetry
OCV	Circuito abierto Open circuit
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica Electrochemical Impedance Spectroscopy Ajuste de mínimos cuadrados no lineales

NLLSQ	Nonlinear least-squared (NLLSQ) fitting
R_iQ_i	Resistencias y elementos de fase constante de medias y altas frecuencias Resistances and the constant phase elements of the middle-high frequency
R_e	Resistencia debida al electrolito Electrolyte resistance
Q_g	Elemento de fase constante de baja frecuencia Constant phase element of the low-frequency

CARBONES BASADOS EN GRAFENO

3DG	Grafeno tridimensional Three-dimensional graphenes
3DG HT	Grafeno tridimensional sintetizado mediante tratamiento hidrotermal Three-dimensional graphene synthesized by hydrothermal treatment
3DG HT_{G-SDS}	Grafeno tridimensional sintetizado mediante tratamiento hidrotermal y añadiendo glucosa y dodecil sulfato sódico. Three-dimensional graphene synthesized by hydrothermal treatment adding glucose and sodium dodecyl sulfate

Abreviaturas

3DG HT_s	Grafeno tridimensional sintetizado mediante tratamiento hidrotérmico y añadiendo sacarosa Three-dimensional graphene synthesized by hydrothermal treatment adding sucrose
GO	Óxido grafitico Graphitic oxide

CARBONES DERIVADOS DE METAL ORGANIC

FRAMEWORK

Cr₂O₃@C	Composite de carbón y óxido de cromo (III) (Cr ₂ O ₃) Chromium (III) oxide-carbon composite
H₂BDC	Ácido 1,4- benceno dicarboxílico 1,4-benzene dicarboxylic acid
MOF	Estructuras metalorgánicas Metal-Organic Framework

CARBONES DERIVADOS DE BIOMASA

AA	Agente activante Activating agent
AC-H	Carbón activo usando ácido fosfórico (H ₃ PO ₄) como agente activante

	Activated carbon using phosphoric acid (H_3PO_4) as activating agent
AC-H@S	Composite del carbón AC-H y azufre Carbon-sulfur composite of AC-H
AC-K	Carbón activo usando hidróxido de potasio (KOH) como agente activante Activated carbon using potassium hydroxide (KOH) as activating agent
AC-K@S	Composite del carbón AC-K y azufre Carbon-sulfur composite of AC-K
CP	Huesos de cereza Cherry pits

REACTIVOS PARA MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

DEGDME	Dietilenglicol dimetiléter, usado como disolvente Diethylene glycol dimethyl ether, used as a solvent
DMC	Carbonato de dimetilo, usado como disolvente Dimethyl carbonate, used as a solvent
DME	1,2-Dimetoxietano, usado como disolvente 1,2 Dimethoxyethane, used as a solvent
DOL	1,3-Dioxolano, usado como disolvente 1,3 Dioxolane, used as a solvent Carbonato de etileno, usado como disolvente

Abreviaturas

EC	Ethylene carbonate, used as a solvent
GDL	Láminas de difusión de gas, papel de carbón usado como sustrato Gas Diffusion Layers, carbon paper-type used as substrate
LiTFSI	Bis(trifluorometanosulfonil) imida de litio, sal que permite la conducción eléctrica Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, salt that allows electrical conduction
LP30	Disolución comercial de composición EC:DME 1:1 w/w, 1 mol L ⁻¹ LiPF ₆ empleada como electrolito Commercial solution of EC:DME 1:1 w/w, 1 mol L ⁻¹ LiPF ₆ composition used as electrolyte
NMP	N-metil-2-pirrolidona usado como disolvente N-methyl-2-pyrrolidone, used as a solvent
PVDF	Fluoruro de polivinilideno, usado como polímero aglutinante Polyvinylidene fluoride, used as polymer binder