

ESTUDIO DE CARBONES COMO ELECTRODOS EN BATERÍAS LITIO-AZUFRE DE ALTA DENSIDAD DE ENERGÍA



**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS**

Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Memoria de tesis presentada por:

NOELIA MORENO VILLEGAS

Para aspirar al grado de “Doctora por la Universidad de Córdoba”

Córdoba, Noviembre de 2015

TITULO: *ESTUDIO DE CARBONES COMO ELECTRODOS EN BATERIAS
LI/AZUFRE DE ALTA DENSIDAD DE ENERGIA*

AUTOR: *Noelia Moreno Villegas*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS: ESTUDIO DE CARBONES COMO ELECTRODOS EN BATERÍAS LITIO-AZUFRE DE ALTA DENSIDAD DE ENERGÍA

DOCTORANDA: NOELIA MORENO VILLEGAS

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

Dña. Noelia Moreno Villegas (Licenciada en Química) ha llevado a cabo con éxito el desarrollo de la Tesis Doctoral "***Estudio de carbones como electrodos en baterías Litio-Azufre de alta densidad de energía***", bajo la dirección de los doctores abajo firmantes en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. La doctoranda ha experimentado una formación continua tanto en la práctica experimental como en la discusión de los resultados obtenidos. Los objetivos marcados tanto en el plan de investigación (Proyecto de Tesis Doctoral) como en el plan de formación (dentro del Programa de Doctorado de Química Fina) se han cumplido de manera sobresaliente, obteniendo resultados relevantes que han dado lugar a la publicación de diversos artículos científicos en revistas internacionales de prestigio (3) y comunicaciones en congresos científicos (3). Entre ellos destacamos los siguientes:

1. N. Moreno, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, *Carbon*, **2014**, 70, 241-248
2. N. Moreno, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, J. Canales-Vazquez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 17332-17340.
3. N. Moreno, M. Agostini, A. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 14540-14542.

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

Córdoba, 14 de OCTUBRE de 2015

Firma de los directores

Fdo.: JULIÁN MORALES
PALOMINO

Fdo.:ÁLVARO CABALLERO
AMORES

“Si supiese qué es lo que estoy haciendo, no lo llamaría investigación, ¿verdad?”

Albert Einstein

“No tenía miedo a las dificultades: lo que le asustaba era la obligación de tener que escoger un camino. Escoger un camino significa abandonar otros”

Paulo Coelho

A Celia
A mis Padres
A mi Hermano
A tod@s los que quiero

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de Tesis, al Dr. Julián Morales Palomino (Catedrático de Universidad) y al Dr. Álvaro Caballero Amores (Profesor Titular), la oportunidad que me brindaron para poder realizar este trabajo en su grupo de investigación. ¡Gracias!, no sólo por despertar mi inquietud investigadora y contribuir en mi formación científica, sino también por la cercanía, la confianza depositada en mí y en mi trabajo y por dejarme aprender día a día de ellos el respeto y la pasión por esta profesión. Siempre ha sido, es y será un placer trabajar con vosotros.

De igual modo, quiero hacer extensivo el agradecimiento a los profesores que componen el grupo de investigación FQM-175, Dña Lourdes Hernán Paadín, D. Luis Sánchez Granados, D. Manuel Cruz Yusta y D. Jesús Santos Peña, por la ayuda prestada y por tratarme como una compañera más.

No quisiera olvidarme de todos los profesores que componen el departamento de Química Inorgánica y que de un modo u otro han contribuido a mi formación científica y crecimiento personal. Gracias a todos.

Me gustaría dar un agradecimiento especial a Carmen Mohedano y a José Espino, porque un trabajo científico sólo es posible si existen personas que te facilitan las necesidades básicas. Sin vuestras atenciones y reparaciones esta tesis no hubiera sido posible.

A los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, al Catedrático D. Enrique Rodríguez Castellón de la Universidad de Málaga, y también al Profesor D. Jesús Canales Vázquez, de la Universidad de Castilla La Mancha.

Mi más sincero agradecimiento al Profesor Jusef Hassoun, de la Universidad de la Sapienza de Roma, por haberme dado el privilegio de trabajar en uno de los grupos de investigación en baterías más prestigiosos de Europa, y por haber hecho realmente cómoda mi estancia en su laboratorio. Por supuesto también a mis *Ragazzi* italianos: Roberta, Peppe, Marco, Lollo, Ivanna, Daniele, Mirko, Lucía, Chiara y Carmen, por su ayuda, y por hacerme sentir

como una más. Os deseo lo mejor. *¡Grazie mille! Roma è una città bellissima, con persone eccezionali come tutti voi .*

En este camino de la Tesis Doctoral, se viven momentos de todo tipo: complicados, aburridos, divertidos, llenos de risas, a veces de lágrimas, de ratitos de desayuno con café y tostada, de comidas en tappers al calor de un microondas, de ver salir el sol en las grandes ventanas del pasillo e incluso de verlo ponerse mientras aún te queda un buen rato de trabajo. Estos momentos no son sólo tuyos, son compartidos con los que empezaron siendo tus compañeros de trabajo y han terminado convirtiéndose en parte de tu familia. Muchas horas juntos, que generan una amistad de esas que se forman a fuego lento y que perduran con el paso del tiempo. La amistad que, ésta Tesis Doctoral me ha dado de "*mis Becariuchos*", a los que por supuesto tengo que decirles ¡Gracias!

Oskitar, el que ha sido como un hermano mayor, siempre dispuesto a darme buenos consejos y a compartir con risas nuestro Coffe-time. Sabes que, aunque finalmente cruces el charco, tendrás una amiga para siempre. Jose, mi gran descubrimiento, mi informático personal. Aunque la mayoría de las veces no te hiciera caso en tus consejos, sabes que has sido un pilar importante en este camino, muchas gracias por escucharme en los momentos complicados y por los muchos buenos que hemos pasado. Rafa Segráñez, creo que nunca encontraré a nadie tan "*adorable*" como tú, y dejando ironías aparte, muchas gracias por darle "*vidilla*" a esos largos días en la sala de becarios. Almudena, aunque has sido la última en llegar, nos conocemos de muchos años, siempre te has mostrado atenta y dispuesta a ayudar. Y por último, y no menos importantes, me gustaría dar las gracias a las nuevas incorporaciones del grupo: Adri, Rafa Pérez, María y Celia por los buenos ratos que me habéis hecho pasar. Os deseo lo mejor ¡Ánimo!

Aunque no formen parte del grupo de "*baterías/destrucción*", no puedo dejarme atrás a las "*Niñas*": Mari Angels, que tantas veces me ha enseñado lo honesta y buena persona que es y que ha sido en muchas ocasiones mi confidente, y a Rocío, con la que he compartido muchas risas en la hora de la comida y siempre ha estado cuando la

he necesitado. Por supuesto, agradecer a los compañeros que pasaron dejando huella y de los que he aprendido: Rafa Trócoli, Arrebola y Chari, gracias por tan buenos momentos y por aportarme vuestra experiencia y consejos.

También me gustaría dar las gracias a los compañeros que pasaron de estancia: Mariela, Ahmed y Karima. Y también a los compañeros del otro grupo de investigación: Naci, Carmen, María José, Jose Ramón, Dani, Marta y Rafa.

Es cierto que a la familia no la eliges, y que en cambio a los amigos sí. Yo he optado por elegir amigos que son mi familia. Fuera del ámbito universitario, tengo la gran suerte de contar con gente maravillosa a la que me gustaría agradecer el apoyo que me han brindado: mis amigas Pilar, Ángela, Elena y Lidia, las que tienen la magia de conseguir momentos maravillosos cuando estoy con ellas, las que se han alegrado sinceramente de mis logros y las que quiero con locura.

Pero todo esto no tiene sentido sin ellos: mis padres y mi hermano. Por ser el pilar fundamental de todo lo que soy, por su incondicional apoyo y esfuerzo a lo largo del tiempo. Siempre han luchado por mi bienestar, mi educación y mi salud, no conozco a nadie en este mundo a quienes les deba más amor y agradecimiento. Todo es posible gracias a ellos. Esta Tesis es vuestro logro. ¡Os quiero!

Y para el final, dejo a la persona más importante, no sólo en este camino, sino también en mi vida. La que también se emplea día a día en su Tesis Doctoral, pero que bien podría formar parte de la mía por su paciencia durante la ejecución y redacción de la misma. La que me sufre a diario y me levanta cuando me ve caer. La que cree en mí siempre y me hace sentir que puedo con todo. A la que le he quitado mucho tiempo para realizar este trabajo. La que es conmigo y yo soy con ella. La persona con la que comparto mi vida, Celia. Gracias por quererme con todo y a pesar de todo.

ÍNDICE DE FIGURAS

2. Introducción

• Figura 2.1. Esquema del funcionamiento de una celda electroquímica	21
• Figura 2.2. Esquema del funcionamiento de una batería Li-ión	25
• Figura 2.3. Estructuras de los materiales catódicos y anódicos utilizados en baterías Li-ión	30
• Figura 2.4. a) Estructura de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, b) Representación 3D de la litación de un nanohilo de Si, c) Fullerenos C_{60} y d) Nanotubo de carbono de pared múltiple	34
• Figura 2.5. Esquema de funcionamiento de batería Li-metal y Li-ión	36
• Figura 2.6. Comparativa de tecnologías actuales con Li-S	40
• Figura 2.7. Evolución de las baterías Li-S	43
• Figura 2.8. Electroquímica de las baterías Li-S en a) Circuito abierto, b) Proceso de descarga, d) Voltametría cíclica de un cátodo de azufre	44
• Figura 2.9. Perfil de descarga-carga de una batería Li-S	47
• Figura 2.10. Esquema del efecto Shuttle	48
• Figura 2.11. Perfil de carga-descarga producido por un efecto shuttle acusado	49
• Figura 2.12. Estudio de auto-descarga en baterías Li-S	51
• Figura 2.13. Crecimiento de dendritas de Litio	55
• Figura 2.14. Configuraciones de baterías Li-S utilizando distintos ánodos	58
• Figura 2.15. Solventes más utilizados en baterías Li-S	61
• Figura 2.16. Representación de Lewis de las sales de Litio más utilizadas en baterías Li-S	63
• Figura 2.17. Estrategias de síntesis para la obtención de composites S-polímero	70
• Figura 2.18. a) Yolk-shell, b) MOF-S, c) Interacción con PS en Ti_4O_7	71
• Figura 2.19. Geometría de materiales basados en carbón	74
• Figura 2.20. Esquema de síntesis de composites S-Grafeno	80

• Figura 2.21. Esquema de síntesis de composites S-Carbón Black	81
• Figura 2.22. Esquema de síntesis de composites S-Esferas huecas de carbón	82
• Figura 2.23. Esquema de síntesis de composites S-nanotubos de carbono y S-nanofibras de carbono	84
• Figura 2.24. Métodos de hard-template y soft-template	86
• Figura 2.25. Esquema de síntesis de composites S-Carbón macroporoso	87
• Figura 2.26. Esquema de síntesis de composites S-Carbón mesoporoso	88
• Figura 2.27. Esquema de síntesis de composites S-Carbón microporoso	89

3. Materiales y métodos

• Figura 3.1. Diagrama de flujo de la síntesis del Carbón Activado de Hueso de Oliva	106
• Figura 3.2. Diagrama de flujo de la síntesis del Carbón Activado de Hueso de Oliva con TiO ₂ NPs	107
• Figura 3.3. Diagrama de flujo de la síntesis del Carbón Mesoporoso Ordenado sin y con activación	109
• Figura 3.4. Diagrama de flujo de la síntesis del Carbón (morfología en forma de flores) sin y con activación	111
• Figura 3.5. Diagrama de flujo general para la síntesis de composite	113
• Figura 3.6. Esquema del proceso de difracción	116
• Figura 3.7. Clasificación BDDT de isothermas de Adsorción-desorción	120
• Figura 3.8. Partículas y radiación producida al incidir un haz de electrones con la materia	122
• Figura 3.9. Esquema de preparación de mezcla electrolítica (slurry)	128
• Figura 3.10. Preparación de electrodos mediante D. Blade	129
• Figura 3.11. Celda Swagelok: a) componentes, b) celda montada	130

- **Figura 3.12.** Celdas tipo botón (CR2032):
a) componentes y b) zócalo de conexión y celda montada 131
- **Figura 3.13.** Señal de excitación triangular potencial-tiempo usada en CV 134

4. Results and discussion

4.1 Lithium-sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones

- **Figure 4.1.1.** Preparation process of S/C composite 145
- **Figure 4.1.2.** XRD patterns for a) Carbon, b) Sulfur and c) S/C composite 148
- **Figure 4.1.3.** TG for the S/C composite 149
- **Figure 4.1.4.** SEM images of a) activated carbon, b) S/C composite and c) elemental map of sulfur 150
- **Figure 4.1.5.** a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the carbon with an inset of composite curve, b) DFT pore distribution method of AC and AC/S. 152
- **Figure 4.1.6.** CV of the S/AC composite 153
- **Figure 4.1.7.** Discharge/charge curves of the S/C composite (electrolyte without LiNO_3) 154
- **Figure 4.1.8.** Cycling performance of the S/C composite without LiNO_3 156
- **Figure 4.1.9.** Discharge/charge curves of the S/C composite with LiNO_3 157
- **Figure 4.1.10.** Cycling performance of the S/C composite with LiNO_3 157
- **Figure 4.1.11.** Rate capability of the S/C composite with LiNO_3 160

4.2 Improved performance of electrodes based on carbonized olive stones/S composites by impregnating with mesoporous TiO₂ for advanced Li/S batteries.

- **Figure 4.2.1.** a) X ray diffraction patterns of the OSAC, OSAC@TiO₂, OSAC-S and OSAC@TiO₂-S composites b) Raman spectra of OSAC@TiO₂ c) thermo-gravimetric analysis (TGA) of OSAC@TiO₂ and d) OSAC@TiO₂-S and OSAC-S composites 176
- **Figure 4.2.2.** SEM images of a) OSAC, b) OSAC@TiO₂, c) OSAC-S and d) OSAC@TiO₂-S 177
- **Figure 4.2.3.** N₂ adsorption/desorption isotherms for a) OSAC and OSAC/S and b) OSAC@TiO₂ and OSAC@TiO₂/S 179
- **Figure 4.2.4.** Electrochemical characteristic of cells: CV behavior at 0.1 mV s⁻¹ (s) of c) OSAC-S and d) OSAC@TiO₂-S 181
- **Figure 4.2.5.** a) Capacity values as function of number of cycles for the composites and b) C-rate for the composites and c) Capacity values as function of number of cycles at very high currents 183
- **Figure 4.2.6.** Schematic explanation of Discharge and charge process in composites cathodes 184
- **Figure 4.2.7.** Sp XPS spectra of OSAC/S and OSAC@TiO₂/S electrodes after cycling 187
- **Figure 4.2.8.** SEM images of the OSAC/S and OSAC@TiO₂/S electrodes after charging 189

4.3 Sulfur infiltrated in three dimensional flower-like hierarchical porous carbons

- **Figure 4.3.1.** Scheme of the different steps followed to obtain the FPC, AFPC samples and composites 199
- **Figure 4.3.2.** XRD patterns of a) ZnO template b) FPC c) FPC/S composite 201
- **Figure 4.3.3.** a) SEM images of a) FPC sample

(inset: ZnO particles); b) AFPC sample; c) FPC/S composite and d) its EDAX spectrum	202
• Figure 4.3.4. a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm for FPC, AFPC (inset: FPC/S composite) b) Pore size distribution calculated by the DFT model	204
• Figure 4.3.5. TG curve of FPC/S and AFPC/S composites	206
• Figure 4.3.6. Galvanostatic charge/discharge profiles at different cycles a)FPC/S composite b) AFPC/S composite	207
• Figure 4.3.7. Cycling performance at a current density of 100 mA g ⁻¹ (room temperature)	208
• Figure 4.3.8. Cycling performance of the FPC/S composite at different current densities (temperature 35°C)	211

4.4 Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizer for lithium-sulfur cells

• Figure 4.4.1. Scheme of the different steps followed to obtain the carbon matrix and the composite	221
• Figure 4.4.2. (1) WAXS for a)OMC, b) OMC/S _u -46 c)OMC/S _h -36. (2) SAXS for a) OMC b)AOMC c) WMC d) OMC/S _h -36	224
• Figure 4.4.3. a) HRTEM and FFT for OMC along the [100] and b) [001]; c) HRTEM for the OMC spot array with cubic symmetry d) HRTEM for OMC with two arrangements e) HRTEM for WMC and (inset) of pseudo-circular particles and FFT for WMC f) HRTEM for AOMC	228
• Figure 4.4.3. ATG for (1) a) OMC, b) OMC/S _u -46, c) OMC/S _h -36 2) a) AOMC , b) AOMC/S _u -60 c) AOMC/S _h -50 (3) a) WMC/S _u -56 b) WMC/S _u -56 c) WMC/S _h -43	230
• Figure 4.4.5. STEM image and elemental map of sulfur in the OMC/S _h -36 sample	231

- **Figure 4.4.6.** (1) Nitrogen adsorption-desorption isotherm for a) OMC b) WMC c) AOMC and (inset) of OMC/S_h-36. (2) Pore size distribution based on the BJH method 232
- **Figure 4.4.7.** CV of a) OMC/S_u-46 and b) OMC/S_h-36 composites measured under the potential window of 1.0-3.5V at a scan rate of 0.1mV s⁻¹ 235
- **Figure 4.4.8.** Galvanostatic discharge-charge profiles of OMC/S_u-46 a) and OMC/S_h-36 b) composite electrode at 100mA g⁻¹ 236
- **Figure 4.4.9.** Capacity values as a function of the number of cycles for all the composites studied 237
- **Figure 4.4.10.** C-Rate of OMC/S_h-36 and AOMC/S_h-50 241

4.5 A Long-life Lithium-ion Sulfur Battery exploiting High Performance Electrodes

- **Figure 4.5.1.** X ray diffraction patterns (XRD) of the AOMC precursor and AOMC-S composite and inset SAXS of AOMC-S composite 255
- **Figure 4.5.2.** HRTEM images of the AOMC precursor 256
- **Figure 4.5.3.** a)STEM image and b)sulfur elemental mapping (EDX) 257
- **Figure 4.5.4.** TGA curve of AOMC-S 257
- **Figure 4.5.5.** TEM image of the AOMC-S composite 259
- **Figure 4.5.6.** a) Electrochemical characteristics of half-cell, cycling behavior at 100mA g⁻¹ b) corresponding voltage profile, respectively 260
- **Figure 4.5.7.** a)and b) Rate capability measurement and corresponding voltage profiles performed at a current of 100, 200, 500 and 1000mA g⁻¹ of half cell 261
- **Figure 4.5.8.** a) Voltage profiles at the 1st, 10th, 20th, 50th, 100th cycle and b) cycling response of a Li/DME:DOL (1:1) LiTFSI 1M, LiNO₃ 0.4M/Sn-C cell cycled using a current-rate of 100mA g⁻¹ and a voltage ranging between 0.01V and 2V temperature 25°C 262

- **Figure 4.5.9.** a) Voltage profiles and corresponding cycling behavior b) of the Li₄Sn-C/DME:DOL (1:1) LITFSI 1M, LiNO₃ 0.4/AOMC-S lithium ion cell. Voltage limits: 1-3V. Current-rate 300mA g⁻¹ 264

ÍNDICE DE TABLAS

2. Introducción

- **Tabla 2.1.** Propiedades de materiales catódicos usados en baterías Li-ión 26
- **Tabla 2.2.** Propiedades de materiales anódicos usados en baterías Li-ión 31

4. Results and discussion

4.1 Lithium-sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones

- **Table 4.1.1.** Selected properties of Li-S cells made from different activated and microporous carbons (as reported in the literature) 144
- **Table 4.1.2.** Textural properties of the activated carbon and S/C composite 152

4.2 Improved performance of electrodes based on carbonized olive stones/S composites by impregnating with mesoporous TiO₂ for advanced Li/S batteries.

- **Table 4.2.1.** Brunauer-Emmet-Teller (BET) details of the OSAC, OSAC@TiO₂ and composites 179
- **Table 4.2.2.** TiO₂ vibration modes (in cm⁻¹) obtained from Raman spectra 185
- **Table 4.2.3.** Binding energies (eV) for S2p_{3/2} photoemission peak 188

4.3 Sulfur infiltrated in three dimensional flower-like hierarchical porous carbons

- **Table 4.3.1.** Textural properties of FPC, AFPC and Composite 205
- **Table 4.3.2.** Discharge capacity values of Flower-like porous carbon-S composite at different cycles (mAh g⁻¹). Current density 100mAh g⁻¹ 209

4.4 Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizer for lithium-sulfur cells

- **Table 4.4.1.** Summary of Li-S cells made from different meso and microporous carbons (as reported in the literature) 219
- **Table 4.4.2.** Textural properties of OMC, WMC, AOMC and Composites 233
- **Table 4.4.3.** Electrochemical performance of composites (mAh g⁻¹-sulfur) 240

4.5 A Long-life Lithium-ion Sulfur Battery exploiting High Performance Electrodes

- **Table 4.5.1.** Textural properties of the AOMC precursor and the AOMC-S composite cathode 258

1. <u>Objetivos e Hipótesis</u>	1
<u>Objectives and Hypotheses</u>	11
2. <u>Introducción</u>	19
2.1. Concepto de batería	20
2.2. Evolución de las baterías	21
2.3. Baterías de Litio	23
2.3.1. Baterías Litio-ión	24
2.3.1.1. Materiales Catódicos	26
• <i>Óxidos laminares</i>	26
• <i>Materiales tipo espinela</i>	27
• <i>Aniones poli-atómicos</i>	29
2.3.1.2. Materiales Anódicos	30
• <i>Aleaciones de Litio</i>	30
• <i>Utilización de óxidos y compuestos de metales de transición</i>	32
• <i>Materiales basados en carbón</i>	33
2.3.2. Baterías Litio metal	34
2.3.3. Baterías Litio-ión Vs Baterías Litio-azufre	38
2.4. Baterías Litio-Azufre	41
2.4.1. Desarrollo temporal de las baterías Litio-azufre	41
2.4.2. Principios de funcionamiento de las baterías Litio-azufre	43
• <i>Proceso de carga y descarga de las baterías</i>	45
• <i>El efecto Shuttle</i>	47
• <i>Auto-descarga</i>	50
2.4.3. Limitaciones de las baterías Litio-azufre	52
2.4.4. Investigación en baterías Litio azufre	53
2.4.4.1. Materiales Anódicos	53
• <i>Ánodos de Litio metálico</i>	54
• <i>Ánodos de Silicio y Silicio-Carbón</i>	56
• <i>Ánodos de Estaño y Estaño-Carbón</i>	57
• <i>Ánodos basados en Carbón</i>	58
2.4.4.2. Electrolitos y separadores	59

• <i>Electrolitos líquidos</i>	60
• <i>Electrolitos basados en geles poliméricos y sólidos</i>	65
• <i>Separadores</i>	66
2.4.4.3. Materiales Catódicos	67
• <i>Composites Azufre-Polímero</i>	68
• <i>Composites Azufre-Compuestos inorgánicos</i>	70
• <i>Composites Azufre-Carbón</i>	72
2.5. Materiales catódicos basados en Carbón para baterías Li-S	72
2.5.1. Métodos de síntesis para la preparación de Composites Carbón-Azufre	74
• <i>Mezcla mecánica</i>	75
• <i>Tratamientos térmicos</i>	75
• <i>Síntesis basadas en disolventes</i>	77
2.5.2. Surface Coating	78
• <i>Composites Azufre-Grafeno y Azufre Óxido de grafeno.</i>	79
• <i>Composite Azufre-Carbón Black</i>	81
• <i>Composite Azufre-Esferas de Carbón huecas</i>	82
• <i>Composite Azufre-Nanotubos de Carbón y Azufre-Nanofibras de Carbón.</i>	83
2.5.3. Sulfur Loading	84
• <i>Composite Azufre-Carbón Macroporoso</i>	86
• <i>Composite Azufre-Carbón Mesoporoso</i>	87
• <i>Composite Azufre-Carbón Microporoso</i>	88
• <i>Composite Azufre-Carbón Poroso Jerárquico.</i>	89
2.6. Referencias	91
3. <u>Materiales y Métodos</u>	102
3.1. Preparación de las muestras	103
3.1.1. Preparación de Carbones	104
• <i>Carbón activado de Hueso de Oliva</i>	104
• <i>Carbón activado de Hueso de Oliva con TiO₂ NPs</i>	106
• <i>Carbón Mesoporoso Ordenado y su posterior activación</i>	107
• <i>Flores de Carbón 3D y su posterior activación</i>	109
3.1.2. Preparación de Composites	111

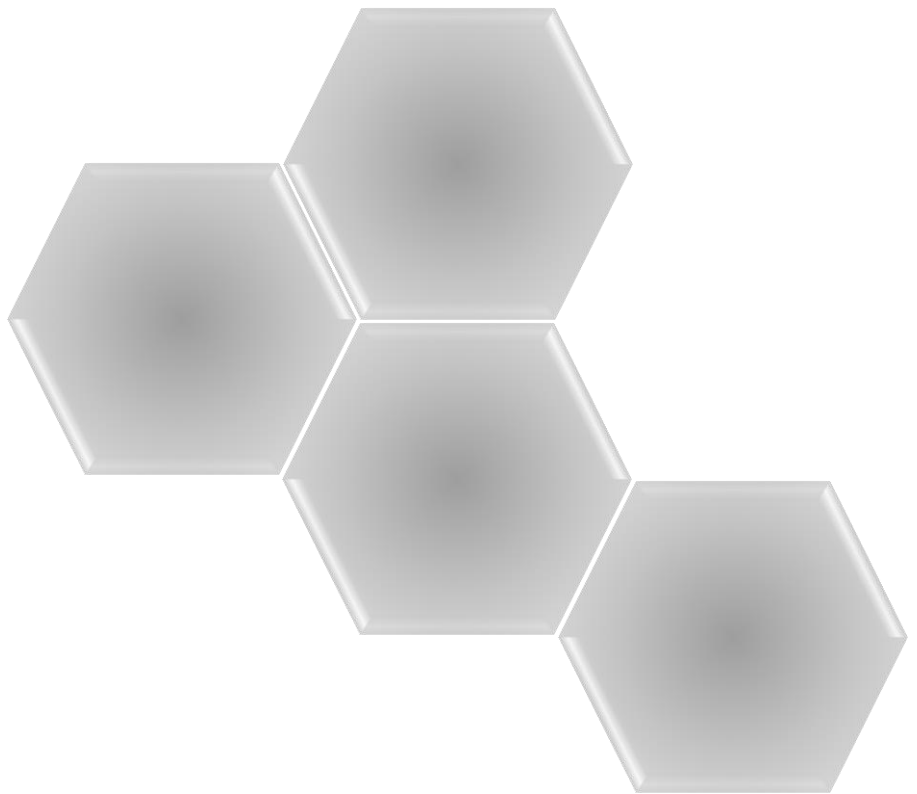
3.1.3.	Otras muestras no sintetizadas	113
•	<i>Composite Nanoestructurado Estaño-Carbón</i>	114
3.2.	Caracterización estructural, textural, morfológica y química	114
3.2.1.	Difracción de Rayos X (DRX)	115
3.2.2.	Espectroscopía Raman	117
3.2.3.	Difracción de electrones	118
3.2.4.	Isotermas de Adsorción-desorción de Nitrógeno	119
3.2.5.	Microscopía electrónica	121
•	<i>Microscopía electrónica de Barrido (SEM)</i>	122
•	<i>Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)</i>	123
•	<i>Microanálisis de dispersión de energía de Rayos X (EDAX)</i>	124
3.2.6.	Análisis termo-gravimétrico (TGA)	125
3.2.7.	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	126
3.3.	Preparación de los electrodos	127
3.4.	Celdas electroquímicas	130
3.4.1.	Celdas Swagelok	130
3.4.2.	Celdas tipo botón CR2032	131
3.5.	Técnicas electroquímicas	132
3.5.1.	Técnicas Potenciostáticas	132
•	<i>Voltametría cíclica (CV)</i>	133
3.5.2.	Técnicas Galvanostáticas	134
3.5.3.	Equipos utilizados en las medidas electroquímicas	136
3.6.	Referencias	138
4.	<u>Result and discusión</u>	140
4.1.	<u>Lithium-sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones</u>	141
4.1.1.	Introduction	142
4.1.2.	Experimental	144
4.1.3.	Results and discussion	146
4.1.4.	Conclusions	160
4.1.5.	References	161

4.2. <i><u>Improved performance of electrodes based on carbonized olive stones/S composites by impregnating with mesoporous TiO₂ for advanced Li/S batteries</u></i>	169
4.2.1. Introduction	170
4.2.2. Experimental	172
4.2.3. Results and discussion	175
4.2.4. Conclusions	189
4.2.5. References	190
4.3. <i><u>Sulfur infiltrated in three dimensional flower-like hierarchical porous carbons</u></i>	195
4.3.1. Introduction	196
4.3.2. Experimental	197
4.3.3. Results and discussion	200
4.3.4. Conclusions	212
4.3.5. References	213
4.4. <i><u>Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizer for lithium-sulfur cells</u></i>	216
4.4.1. Introduction	217
4.4.2. Experimental	219
4.4.3. Results and discussion	223
4.4.4. Conclusions	242
4.4.5. References	243
4.5. <i><u>A long -life Lithium-ion Sulfur Battery exploiting High Performance Electrodes</u></i>	248
4.5.1. Introduction	249
4.5.2. Experimental	251
4.5.3. Results and discussion	254
4.5.4. Conclusions	264
4.5.5. References	265
5. <u>Resumen Global</u>	268
<u>Summary</u>	284

6. <u>Conclusiones Generales</u>	296
<u>General Conclusions</u>	305
7. <u>Producción científica</u>	311
<u>derivada de la Tesis Doctoral</u>	

1. Objetivos e Hipótesis

Objectives and Hypotheses



La presente memoria de Tesis Doctoral se encuadra en la línea de investigación de **“Materiales Avanzados para Baterías Recargables”** que se desarrolla en la actualidad en el grupo **FQM-175 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 MAT2011-27110 financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad de España.

En la actualidad, la sociedad necesita sistemas de almacenamiento de energía que sean cada vez más eficientes para satisfacer una demanda energética creciente. En los últimos tiempos, la tecnología ha experimentado un vertiginoso desarrollo, combinando un menor tamaño y mejores prestaciones en los dispositivos electrónicos portátiles. Gran parte de estas mejoras tecnológicas son debidas al desarrollo de las baterías Litio-ión, presentes en todos nuestros dispositivos electrónicos, desde cámaras, ordenadores portátiles, tablets o smartphones.

Gracias a las baterías Litio-ión, nuestra vida diaria está siendo más fácil y cómoda, pero la demanda energética sigue creciendo, sobre todo para sistemas de transporte como vehículos eléctricos e híbridos, así como para sistemas de almacenamiento de energías renovables. Se requieren dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes, duraderos, con un menor tiempo de recarga y con un bajo impacto ambiental. Para dichos requerimientos es necesario desarrollar baterías con buenas propiedades de ciclaje, altas

densidades energéticas, seguras, económicas y respetuosas con el medio ambiente.

En este sentido, es necesaria la búsqueda de materiales con mejores prestaciones para la preparación de electrodos alternativos a los actuales. Las baterías Litio-ión pueden ser la base sobre la que desarrollar otros sistemas que suministren mayores densidades de energía.

En la búsqueda de alternativas, un candidato atractivo para hacer frente a nuevas demandas energéticas es el Azufre. Presenta una capacidad teórica de $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ lo que da lugar a una elevada densidad energética de $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, consecuencia de la reacción reversible del S con dos átomos de Li, equivalente a la transferencia de dos electrones (frente a un solo electrón en las baterías Li-ión) y de su menor peso (en comparación con los materiales usados en las baterías Li-ión).

El azufre como material catódico ha sido estudiado desde la década de los 60, pero en los últimos años se han invertido grandes esfuerzos en la configuración de nuevas mezclas de materiales (*Composites*) que consigan liberar una alta densidad energética manteniendo las propiedades electroquímicas a lo largo de la vida útil de las baterías.

El objetivo principal de la presente Tesis, así como el del grupo de investigación FQM-175 “Química Inorgánica”, en el que se ha llevado a cabo, es **contribuir al conocimiento de materiales avanzados con un alto rendimiento electroquímico para ser utilizados en baterías Litio-ión y Litio-Azufre**. La consecución de

este objetivo se aborda desde dos puntos de vista. Por un lado, el académico, para comprender y estudiar los materiales desarrollados, sus propiedades y los cambios que experimentan. Por otro lado se aborda con una perspectiva práctica, intentando desarrollar nuevos materiales avanzados susceptibles de ser utilizados en baterías comerciales.

Esta Tesis, se centra en el estudio de materiales basados en carbón, obtenidos por diferentes vías, el análisis de sus propiedades físico-químicas y su actuación para la mejora de las propiedades electroquímicas del S en baterías recargables Litio-Azufre. Los objetivos específicos que se persiguen, las hipótesis planteadas para alcanzarlos, así como las secciones de la memoria donde son desarrollados, se describen a continuación:

- **OBJETIVO 1**

Utilización de un carbón activado, obtenido a partir de un residuo agrícola (hueso de oliva) como electrodo en baterías Litio-Azufre

➤ ***HIPÓTESIS 1***

Debido a la naturaleza no conductora del azufre, se requiere la utilización de materiales que actúen como matriz conductora de electrones. La utilización de una matriz basada en carbón podría ser una propuesta atractiva.

En este sentido, planteamos la utilización de un carbón obtenido de residuos agrícolas, concretamente, de la calcinación y

activación de los huesos de oliva. Este bio-producto de la industria olivarera, es ampliamente producido en España y especialmente en Andalucía.

El carbón puede actuar como matriz conductora y hospedador del azufre, permitiendo un contacto íntimo entre ambos elementos. De esta manera se pueden paliar problemas inherentes de las baterías Li-S, como la naturaleza no conductora del azufre y los cambios de volumen que sufre durante la reacción electroquímica. El buen comportamiento de este carbón como ánodo en baterías Li-ión ha sido demostrado por el grupo de investigación en trabajos previos. Como cátodo se utilizó la espinela LiMn_2O_4 .

La hipótesis planteada se demuestra en dos de los trabajos derivados de la Tesis Doctoral, descritos en la sección 4.1 y 4.2. En dichas secciones, se pone de manifiesto que el uso de estos carbones como electrodos permite obtener valores de capacidad específica elevados y estables, abriendo una vía plausible al uso de carbones activados obtenidos de residuos agrícolas en baterías recargables de tipo Li-S.

- **OBJETIVO 2**

Mejora de las propiedades electroquímicas del composite carbón de hueso de oliva/S, introduciendo el uso de óxidos metálicos en la formulación del electrodo.

➤ **HIPÓTESIS 2**

Uno de los principales problemas que acortan el tiempo de vida de las baterías Li-S es la disolución de polisulfuros de litio en el electrolito orgánico (*efecto Shuttle*), provocando la pérdida progresiva del material electroquímicamente activo. Consecuentemente, al perder parte de la materia activa el rendimiento de la batería decrece de manera progresiva. Además, al emigrar hacia el ánodo reaccionan con el Li metal, deteriorando su respuesta electroquímica.

Debido al carácter no polar de los materiales basados en carbón, el uso de éstos para mitigar el “efecto Shuttle” queda relegado a una barrera física, donde parte de los polisulfuros pueden quedarse retenidos en el sistema poroso del material de carbón evitando su disolución en el electrolito. Por tanto, resultaría necesario la adición de materiales polares que interaccionen químicamente con estas especies reteniéndolas de forma más eficaz. Para ello se propone la configuración de una matriz conductora híbrida, formada por carbón activado de hueso de oliva y nanopartículas de TiO_2 donde se alojará el azufre, configurando de esta manera novedosos composites híbridos. Este material híbrido debería ofrecer ventajas tales como una mayor conductividad, amortiguación en los cambios de volumen y la posibilidad de atrapar física y químicamente los polisulfuros de litio generados.

Esta hipótesis se demuestra en uno de los trabajos derivados de la Tesis Doctoral, incluido en la sección 4.2, donde se estudia el

efecto de la adición de TiO_2 a un carbón activado de hueso de oliva, obteniéndose una notable mejora de su rendimiento electroquímico.

- **OBJETIVO 3**

Síntesis de carbones con propiedades físico-químicas específicas utilizando polímeros orgánicos como precursores y empleando métodos basados en “Soft-template” o “Hard-template”.

➤ ***HIPÓTESIS 3***

La utilización de polímeros orgánicos como fuente de carbón ha sido ampliamente estudiada. Gracias a esta vía se ha logrado la obtención de materiales de carbón con propiedades físico-químicas idóneas para su utilización como matrices conductoras en baterías Li-S.

La preparación de estos carbones puede llevarse a cabo mediante dos métodos de síntesis conocidos como “Hard-template” y “Soft-template”. Ambos métodos presentan características comunes, como la utilización de una plantilla que actúa como agente director de la estructura, pero también aspectos diferenciales que radican principalmente en las vías de eliminación de la plantilla, que serán más o menos agresivas en función de la naturaleza de la misma.

En la presente Tesis Doctoral se propone la utilización del método de “Soft-template”, para la síntesis de carbones mesoporosos y la utilización del método “Hard-template” para la síntesis de carbones 3D, ambos con propiedades físico-químicas adecuadas para ser utilizados como electrodos en baterías Li-S.

Estas hipótesis se describen en dos de los artículos derivados de la Tesis Doctoral, recogidos en las secciones 4.3 y 4.4, donde ambos tipos de síntesis son empleadas para la preparación de las diferentes tipologías de carbones, obteniendo una múltiple variedad de materiales carbonosos.

- **OBJETIVO 4**

Utilización de carbones mesoporosos, obtenidos mediante un método “Soft-template”, como matrices conductoras para baterías Litio-Azufre.

➤ ***HIPÓTESIS 4***

Las propiedades físico-químicas de los carbones mesoporosos suelen cumplir con los requisitos necesarios para ser utilizados como matriz conductora en cátodos de baterías Li-S.

En nuestro caso, se propone la síntesis y utilización de carbones mesoporosos sintetizados por un método “Soft-template”, variando propiedades físico-químicas de estos materiales, tales como el grado de ordenamiento de la mesoestructura y porosidad. Estas modificaciones en los materiales de carbón deberían afectar al rendimiento electroquímico de las baterías Li-S.

Esta hipótesis se describe en uno de los artículos derivados de la Tesis Doctoral, en la sección 4.4, donde la utilización de carbones mesoporosos con distinto grado de ordenamiento y posterior activación de su superficie, arrojaron elevados y estables valores de capacidad específica, pudiéndose establecer una correlación entre

las propiedades físico-químicas de los carbones y su comportamiento electroquímico en baterías Li-S.

- **OBJETIVO 5**

Utilización de carbones con morfología 3D, obtenidos mediante un método “Hard-template”, como matrices conductoras para baterías Li-S.

- ***HIPÓTESIS 5***

La utilización de carbones, obtenidos por métodos “Hard-template”, ha sido ampliamente estudiada como electrodos en baterías Li-S. El uso de plantillas formadas por óxidos, principalmente basados en la sílice, ha permitido la obtención de carbones con diversas morfologías y propiedades físico-químicas necesarias para obtener un buen contacto C-S.

En esta Memoria se propone la síntesis y utilización de un carbón con morfología 3D, obtenido mediante un método “Hard-template” y posteriormente sometido a un proceso de activación de su superficie como matriz conductora de electrones en cátodos de baterías Li-S. Esta modificación debería afectar al rendimiento electroquímico de los electrodos, ya que se generaría una mayor microporosidad y por ende, mayor superficie específica en los carbones, parámetros necesarios para la obtención de altos y estables valores de capacidad específica en baterías Li-S.

Esta hipótesis se confirma en uno de los artículos derivados de la Tesis Doctoral, en la sección 4.3, donde la utilización de

carbones con una morfología 3D y su posterior activación física, permiten realizar un estudio comparativo obteniéndose buenos resultados para baterías Li-S.

- **OBJETIVO 6**

Mejora de la seguridad de las baterías Li-S mediante la sustitución del ánodo de Li metálico.

- ***HIPÓTESIS 6***

La configuración de las baterías Li-S convencionales está basada en la utilización de Li metálico como ánodo, lo que permite obtener altos valores de capacidad específica. Sin embargo, el uso de Li metal implica problemas de seguridad durante el ciclado de la batería. El Li tiene tendencia a crecer en forma de dendritas que pueden producir problemas de estabilidad en las celdas, llegando incluso a cortocircuitarlas.

Por tanto, y para evitar estos problemas de seguridad, se propone la sustitución del ánodo de Li metálico por otro material con capacidad para almacenar Li de forma reversible. Esta innovación permitiría configuraciones de celda más sencillas y seguras. El electrodo alternativo actuaría como fuente de Li, eliminándose los inconvenientes del Li metal.

Esta hipótesis se desarrolla en uno de los artículos de la Tesis Doctoral, en la sección 4.5, donde se configura una batería Li-S libre de Li metálico, obteniendo excelentes resultados en un largo tiempo de vida de la batería.

This memory Thesis participates in the research line **“Advance materials for rechargeable batteries”** which is carried out in the **FQM-175** research group of **Inorganic Chemistry Department at University of Córdoba**.

The Thesis and the scientific works derived from it, have contributed to the MAT2011-271100 project, funded by Economy and Competitiveness Ministry of Spain.

Today, the society needs efficiently powers sources that could satisfy the increasing energy demand. Last years, the technology has experienced a high development with smaller and better portable electronics. These improvements are due to development of Li-ion batteries that are present in our electronic devices such as digital cameras, laptops, tablets or smartphones.

Our lives are being easier and comfortable due Li-ion batteries but the use of electric vehicles (E.V), hybrid electric vehicles (H.E.V) and renewable energy storage systems require the use of more efficient power sources that could provide more time of life, short charge periods and low environmental impact. For these requirement is necessary to develop new batteries with high energy densities, longer use, safe, economic and environmental friendly.

In this way it would be necessary to seek alternative materials for new electrodes. The Li-ion batteries can be the origin for developing new lithium-based rechargeable batteries.

Sulfur could be an attractive candidate to supply the increasing energy demands due to its high theoretical capacity of

1675 mAh·g⁻¹ and energy density of 2600Wh·kg⁻¹. This element can react reversibly with lithium through the transfer of two electrons (compared with the reaction in a Li-ion battery, where at most one electron is transferred).

Sulfur as cathode material has been studied since 1960s, but the efforts have been focused in the preparation of mixed materials (composites) that deliver a high energy density maintaining their electrochemical properties during the useful life of the battery.

The main objective of this Thesis is **to contribute to the knowledge of advanced materials with high electrochemical performance to be used as electrodes for Li-S batteries**. The achievement of this target is followed by two ways. The first one, is to understand and study the materials and their properties and the second one, is to develop new advance materials for future practical applications.

The Thesis is focused on the study of carbon materials obtained by different ways, together with their physical and chemical properties and the processes taking place during the electrode operation. The specific objectives and hypotheses followed to succeed it and the chapters, where they are described, are outlined in following paragraphs.

- **OBJECTIVE 1**

The use of an active carbon derived from agricultural wastes (olive stones) as electrodes for Li-Sulfur batteries.

➤ **HYPOTHESIS 1**

Due to the insulator nature of S, it is required the utilization of materials that act as conductive electron matrix. The use of a carbon matrix could be an attractive alternative. In this way, we suggest the use of carbon materials derived from agricultural wasted, specifically from calcination and activation of olive stones. Thousands of tons of this bio-mass are produced annually from the olive oil industry in Andalucía (Spain).

The carbon material can provide a host and conductive matrix for S allowing a good contact between carbon and sulfur, thus avoiding inherent drawbacks of Li-S batteries such as insulator nature of S and volume changes produced during the electrochemical reaction. This carbon has been tested with success in Li-ion batteries by our research group in previous works, using the LiMn_2O_4 spinel as cathode.

This hypothesis is demonstrated in two papers derived from the Thesis, collected in sections 4.1 and 4.2. In these sections it is shown that the composites made from these carbon materials and S deliver high and stable energy density values and open a new route for using activated carbons derived from agricultural wastes in rechargeable Li-S batteries.

- **OBJECTIVE 2**

Enhanced electrochemical properties of activated carbon derived from olive stone through the modification of the electrode composition by the use of metal oxides.

➤ **HYPOTHESIS 2**

The main issue that affect the time of life of Li-S batteries is the polysulfide dissolution in the organic electrolyte (Shuttle effect), causing the active material loss and damaging the Li electrode.

Carbon materials provide a physical barrier for trapping lithium polysulfide due to their non-polar nature. The above compounds are partially retained in the carbon matrix porosity. For avoiding in a more effective way the polysulfide dissolution it is necessary the addition of polar materials that chemically interact with lithium polysulfides. Our proposal is the use of a hybrid matrix composed of activated carbon derived from olive stones, TiO₂ nanoparticles and S. This composite should offer advantages such as a higher conductivity, buffering of volume changes, and the possibility to trap physically and chemically of the lithium polysulfides produced.

This hypothesis is demonstrated in one of the articles derived from the Thesis, section 4.2, where TiO₂ nanoparticles are added to olive stone carbons with an improved electrochemical performance as a result.

- **OBJECTIVE 3**

Synthesis of carbons with physical and chemical specific properties using organic polymers as precursors following routes based on “Soft and Hard-template” methods.

- **HYPOTHESIS 3**

The use of organic polymers as carbon source has been extensively studied. Different carbon materials with suitable properties for using as conductive matrixes in Li-S batteries have been obtained by this procedure.

The carbon materials preparation can be carried out following two synthesis routes: “Hard and Soft-template” methods. Both methods have common features such as the use of a template that acts as directional agent structure but also differential aspects that are focused on the template removing, by applying a more or less aggressive treatment.

We suggest the “Soft-template” method for obtaining mesoporous carbons and the “Hard-template” method for 3D carbons. Both carbon materials have suitable properties for their use as electrodes in Li-S batteries. This hypothesis is demonstrated in two papers derived from the Thesis, in sections 4.3 and 4.4, where both synthesis routes are used for the preparation of different carbon materials.

- **OBJECTIVE 4**

Use of mesoporous carbons obtained by “Soft-template” method as conductive matrixes for Li-S batteries.

- **HYPOTHESIS 4**

The physical and chemical properties of mesoporous carbons usually meet the requirements for their use as conductive matrix for S electrodes. We propose the synthesis and use of mesoporous carbons obtained by a “Soft-template” method, changing some physical and chemical properties such as mesopores ordering and microporosity. These modifications should affect to the electrochemical performance of the Li-Sulfur batteries.

This hypothesis is demonstrated in one paper derived from the Thesis, sections 4.4. The use of mesoporous carbons with different order degree and their subsequent physical activation, impregnated with S, deliver high and stable capacity values. A comparative study between the electrochemical behavior and the physical and chemical properties of carbons are carried out.

- **OBJECTIVE 5**

Use of 3D carbons obtained by a “Hard-template” method as conductive matrixes for Li-S batteries.

- **HYPOTHESIS 5**

The use of carbon materials obtained by “Hard-template” methods, have been studied extensively as electrodes for Li-S

batteries. Metal oxides templates, especially silica-based oxides, have been used for obtaining carbons with different morphologies and properties that provide a good contact between carbon and sulfur.

Here we propose the synthesis and use of a 3D carbon material obtained by a “Hard-template” method, followed by an activation of its surface, as conductive electron matrix to be used as cathode in Li-S batteries. This modification should affect to the electrode performance since the microporosity generated and the higher specific surface are suitable properties for obtaining higher and stable capacity values.

This hypothesis is demonstrated in one paper derived from the Thesis, sections 4.3. The use of 3D carbon materials and their subsequent physical activation allow a comparative study with attractive results for Li-S batteries.

- **OBJECTIVE 6**

Improvements in the safety of Li-S batteries by replacing Li metal anode by an alternative Li source.

- **HYPOTHESIS 6**

Conventional Li-S batteries use lithium metal as anode providing higher specific capacity values. However, the use of Li metal originates safety problems during cycling. Li has a tendency to grow as dendrites that can lead to short circuit problems. For avoiding these problems, we suggest the replacement of Li metal by other material that can store Li reversibly. This innovation should

allow simpler and safer cell configurations. This electrode could act as Li ions source, mitigating the shortcomings of Li metal.

This hypothesis is demonstrated in one paper derived from the Thesis, in sections 4.5, where a Li free sulfur battery is designed obtaining excellent results on prolonged cycling.

2. Introducción



2.1 Concepto de batería

Una batería es un dispositivo de almacenamiento de energía que convierte la energía química contenida en sus materiales activos en energía eléctrica, mediante una reacción electroquímica de oxidación-reducción (redox). Estas reacciones implican la transferencia de electrones de un material a otro siguiendo un circuito eléctrico, como se explica de forma esquematizada en la **Fig. 2.1**.

Solemos utilizar de forma coloquial el término “batería” para referirnos a la unidad electroquímica básica, sin embargo es un término erróneo ya que, una batería está compuesta de una o más “celdas” conectadas en serie o paralelo (o ambas), dependiendo de factores como el voltaje en circuito abierto y la capacidad. En una celda electroquímica podemos encontrar tres elementos principales, dos electrodos y el electrolito: el cátodo, donde tiene lugar el proceso de reducción; el ánodo, donde tiene lugar el proceso de oxidación y finalmente el electrolito, que funciona como conductor iónico poniendo en contacto ambos electrodos.

La reacción electroquímica que tiene lugar puede ser irreversible, batería primaria, o reversible, batería secundaria. En esta última, la carga se consigue al conectar la batería a la corriente eléctrica.

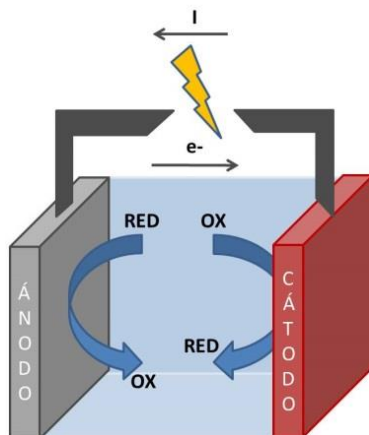


Figura 2.1. Esquema del funcionamiento de una celda electroquímica.

2.2 Evolución de las baterías

El origen del desarrollo de la batería data del siglo XVIII según la mayoría de los historiadores. Sin embargo, algunos hallazgos arqueológicos podrían dar el origen de la misma hasta 2000 años antes. Wihelm Köning [1], en 1938, encontró en Irak un jarrón de unos 12,7 cm que contenía un cilindro de cobre con una varilla de hierro. Su descubridor lo definió como una batería. El primer análisis de este artilugio consistió en introducir un electrolito en su interior y conectarlo a una lámpara, la cual se encendió muy débilmente. El informe oficial que se redactó con posterioridad definió este objeto como una batería antigua, ya que se comportaba exactamente igual que una batería eléctrica moderna.

En el siglo XVIII, Luigi Galvani (médico, fisiólogo y físico), mientras diseccionaba el anca de una rana, tocó accidentalmente con su bisturí un gancho de bronce lo que produjo una contracción espontánea del músculo del anfibio como consecuencia de una

pequeña descarga. Galvani estaba convencido de la existencia de una fuerza en forma de electricidad que el organismo generaba incluso después de la muerte [2]. Siguiendo estos estudios, Alessandro Volta comprobó que esta electricidad muscular se producía simplemente porque la humedad del anca de la rana actuaba como medio para facilitar el movimiento de electrones de un metal a otro. Estas experiencias le llevaron al desarrollo de la pila galvánica, consistente en un apilamiento alternado de discos de cobre y zinc, intercalando paños húmedos entre los mismos, cuyos extremos estaban conectados con un alambre, consiguiendo establecer un flujo eléctrico [3].

En años posteriores, Michael Faraday demostró cómo un disco de cobre podía suministrar un flujo constante de electricidad al girar en un fuerte campo magnético, logrando generar una fuerza eléctrica continua. Con posterioridad Gastón Planté [4], 1859, ideó la primera batería recargable consistente en dos hojas de plomo separadas por tiras de caucho, sumergidas en ácido sulfúrico. Esta invención no tuvo mucho éxito, ya que no fue hasta finales del siglo XIX, cuando la electricidad se convirtió en algo necesario y Planté volvió a explicar las características de su batería teniendo una mejor acogida. Logró su fabricación y utilización, iniciándose así su desarrollo que aún dura hasta nuestros días.

Diez años más tarde, Georges Leclanché [5] inventó las pilas salinas y alcalinas, ampliamente utilizadas en la actualidad y en 1899 el científico sueco Waldmar Jungner [6] desarrolló las baterías de Níquel-Cadmio que han sido extensamente utilizadas y comercializadas. Pero el punto de inflexión en la evolución de las

baterías se da en el siglo XX, concretamente en 1970 cuando irrumpen en el mercado las baterías primarias de Litio. Los intentos de desarrollar baterías recargables de litio continuaron en los años ochenta pero fallaron debido a la problemática causada por el uso del litio metálico. Por esta razón la investigación se enfocó en sustituir el litio metálico por ánodos formados por materiales que tuvieran la capacidad de insertar y extraer iones litio, apareciendo de este modo las baterías Li-ión, que presentaban una mayor seguridad. El año clave en el mundo de las baterías fue 1991 cuando Sony Corporation comercializó la primera batería Li-ión para, unos años después, comercializar la batería mejorada de Li-ión polimérica [7] con la que abastecemos a diario nuestros dispositivos electrónicos.

2.3 Baterías de Litio.

El litio es el elemento sólido más ligero de la tabla periódica, con una masa atómica de $6.941 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una densidad de $0.53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Estos valores le confieren propiedades gravimétricas especialmente altas, reflejadas en su capacidad específica teórica para el proceso ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$) cifrada en $3861 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Además es el elemento metálico más reductor que se conoce, ya que posee un potencial de reducción (E°) de -3.05 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno), permitiendo obtener acumuladores electroquímicos de tensiones de trabajo de aproximadamente $4\text{-}5 \text{ V}$ y de elevada energía. Otra ventajosa característica del Litio es su pequeño tamaño, que permite a los iones Li^+ introducirse fácilmente en electrodos de intercalación e inserción.

Las baterías de Litio pueden ser divididas en dos categorías, por un lado acumuladores de Li-ión y por otro lado acumuladores de Li-metal.

2.3.1 Baterías Li-ión.

Las baterías Li-ión son ligeras, compactas y trabajan con un voltaje de aproximadamente $\approx 4V$, con un rango de energía específica comprendido entre los $100 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ y los $150 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Además tienen una larga vida de duración (500-1000 ciclos) y una baja auto-descarga. La principal diferencia entre las baterías Li-ión y las baterías Li-metal radica en que el Li no se encuentra en su forma metálica sino en su forma iónica en alguno de los electrodos y la celda inicialmente se encuentra en estado de descarga.

La estructura de una batería Li-ión convencional está formada por un ánodo de grafito, un cátodo, que suele ser un óxido mixto de litio (LiMO_2 , e.g. LiCoO_2) y un electrolito cuya composición es una sal de litio (e.g. LiPF_6) disuelta en una mezcla de disolventes orgánicos (e.g. Etil carbonato y Dimetil carbonato) (EC-DMC), impregnado en un separador. La **Fig. 2.2** muestra la configuración típica de una batería Li-ión basada en $\text{C}/\text{LiPF}_6 \text{ EC-DMC}/\text{LiCoO}_2$ donde los iones Li^+ migran del material catódico al anódico durante el proceso de carga, para posteriormente en el proceso de descarga migrar en sentido contrario. Este mecanismo de transporte reversible de los iones Litio se denomina “rocking-chair”[8].

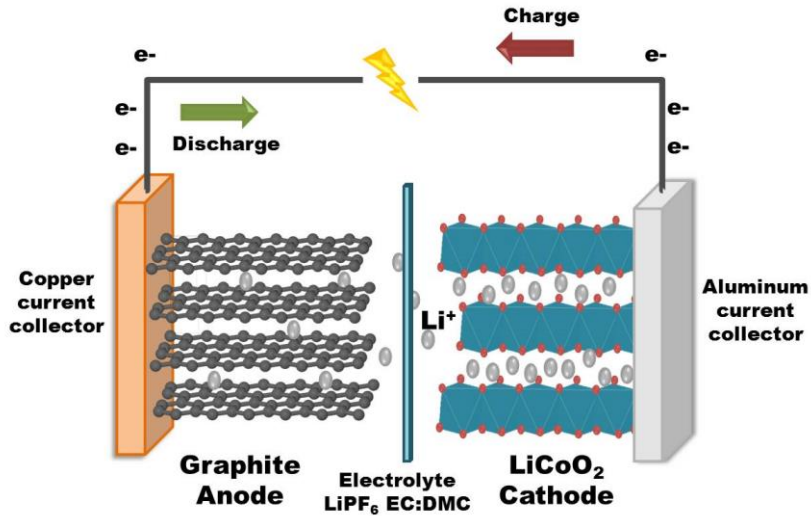


Figura 2.2. Esquema del funcionamiento batería Li-ión.

El rendimiento total de una batería Li-ión, incluyendo densidad de energía, capacidad de carga-descarga, seguridad y coste, depende de las propiedades y características de los componentes (ánodo, cátodo y electrolitos) usados en la celda. Comparados con los materiales anódicos, los materiales catódicos son un factor crucial que determina el rendimiento electroquímico de las baterías, ya que generalmente la energía específica de los materiales anódicos excede a la de los materiales catódicos. Por esta razón se han dedicado grandes esfuerzos en encontrar materiales catódicos con una alta energía específica o un alto voltaje de trabajo. Los materiales catódicos más estudiados en baterías Li-ión se pueden clasificar en tres grupos: óxidos laminares, compuestos tipo espinela y materiales compuestos por aniones poli-atómicos tipo olivino, como se resume en la **Tabla 2.1**

Tabla 2.1. Propiedades de materiales catódicos usados en baterías Li-ión.

Tipo	Material Catódico	Capacidad Práctica [mAh g ⁻¹]	Voltaje [V]	Energía Práctica [Wh kg ⁻¹]
Laminar	LiCoO ₂	140	3.7	381
	LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	175	3.7	446
Espinela	LiMn ₂ O ₄	120	4.0	363
	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	130	4.7	453
Olivino	LiFePO ₄	170	3.4	385

Valores obtenidos vs ánodo de Grafito.

2.3.1.1 Materiales Catódicos

❖ Óxidos Laminares

Este tipo de cátodos se trata de óxidos laminares de metales de transición de fórmula general LiMO₂ (M, metal de transición) formando una estructura cristalina distorsionada tipo α -NaFeO₂ como la que se muestra en la **Figura 2.3.a**, donde octaedros de MO₆ comparten aristas formando láminas de MO₂ entre las que se encuentran los iones Li⁺ [9,10]. En esta estructura los átomos de oxígeno forman un empaquetamiento cúbico compacto y los iones Li⁺ y M³⁺ se encuentran ocupando los sitios octaédricos. La difusión de iones Li⁺ en la interlámina se produce porque la coordinación octaédrica de LiO₆ permite el movimiento a otra posición octaédrica vacante a través de un sitio tetraédrico. La conductividad electrónica de este material se mantiene por la interacción metal-metal que se da al compartir aristas los octaedros de MO₆ [11]. Estos óxidos laminares son estables termodinámicamente en estado intercalado ya que la electronegatividad del oxígeno refuerza los enlaces metal-

oxígeno resultando la repulsión entre láminas adyacentes de igual carga [9].

El primer óxido laminar de este tipo fue estudiado por Goodenough y col. en 1980 y comercializado por Sony en 1991 [12]. Se trata del cátodo de LiCoO_2 , siendo su voltaje nominal $\approx 3.6 \text{ V}$ y su capacidad teórica $274 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (basada en la extracción de un ión Li^+ de la estructura). Pero realmente sólo el 50% del litio puede ser extraído de la estructura, limitando su capacidad práctica a aproximadamente $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Debido al elevado coste y toxicidad de este compuesto [10,11], se ha estudiado su sustitución por otros como LiNiO_2 , con una capacidad teórica de $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, aunque por problemas derivados del material no han permitido su uso práctico en baterías Li-ión.

La utilización de la fase trilaminar del óxido combinado de Co, Ni, y Mn ha atraído la atención por sus buenas propiedades electroquímicas y su buen mantenimiento. El óxido presenta la fórmula $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ también bajo una estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$. La inserción de Li^+ en este material implica la oxidación de Ni^{2+} a Ni^{3+} y Ni^{4+} , conservando el Co y el Mn su estado de oxidación. La presencia de cobalto en esta estructura da una mayor estabilidad permitiendo alcanzar los $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a altos valores de intensidad de corriente. [12]

❖ ***Materiales tipo Espinela***

Otro tipo de materiales catódicos extensamente estudiados en baterías Li-ión son los compuestos tipo espinela que constituyen una

alternativa económica, respetuosa con el medio ambiente, segura y abundante. Presentan la fórmula general LiM_2O_4 y se trata de una estructura tridimensional que permite la movilidad de iones Li^+ . El material catódico exponente de este grupo de materiales es la espinela LiMn_2O_4 , y puede describirse mediante el modelo de empaquetamiento cúbico compacto de átomos de oxígeno, ocupando las posiciones 32e del grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Los cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} se encuentran ocupando la mitad de las posiciones octaédricas 16d y los cationes Li^+ se encuentran ocupando un octavo de los sitios tetraédricos 8a [9,11,12] como se muestra en la **Figura 2.3.b**. Las posiciones tetraédricas 8a y las octaédricas 16c vacías proporcionan un espacio intersticial interconectado que permite la difusión rápida del litio en las tres direcciones. Este material presenta un voltaje nominal de 4.0 V y una capacidad teórica de $148 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, aunque en términos prácticos la capacidad es de $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Esta disminución se debe a varias limitaciones del material como una rápida auto-descarga debida a la disolución de Mn^{3+} en el electrolito y a distorsiones en la estructura causadas por el efecto Jahn-Teller producido en los octaedros MnO_6 , limitando su uso práctico en baterías Li-ión [13]

Para intentar corregir los problemas derivados de la distorsión de la estructura, se ha optado por dopar los sitios catiónicos por otros cationes como es el caso de la espinela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Presenta un voltaje nominal de 4.7 V y una capacidad teórica de $147 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [12,13]. Pero el alto voltaje suministrado por este material impide la utilización de la mayoría de electrolitos utilizados en estos sistemas, siendo necesario encontrar electrolitos

que no se degraden a estos voltajes. La capacidad práctica de este material es de $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y parece ser la mejor alternativa para ser ensamblada en baterías Li-ión comerciales.

❖ *Aniones Poli-atómicos*

Este grupo de materiales catódicos ha sido estudiado más recientemente y probablemente con mayor éxito. A finales de 1990 Goodenough y col. empezaron el estudio del compuesto representante de este grupo: el LiFePO_4 . Presenta una estructura tipo olivino consistente en una disposición distorsionada de átomos de oxígeno en un empaquetamiento hexagonal compacto, donde un octavo de los huecos tetraédricos se encuentra ocupado por átomos de fósforo y la mitad de los huecos octaédricos están ocupados por átomo de hierro y litio. En esta estructura los octaedros de FeO_6 comparten vértices en el plano bc, mientras que los octaedros de LiO_6 comparten aristas en paralelo al eje b. Ambos tipos de octaedros están enlazados por tetraedros de fosfato formando una estructura tridimensional estable [12], como se muestra en la **Figura 2.3.c**.

Este sistema presenta un voltaje nominal de 3.4 V y su capacidad teórica es de $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Aunque este material catódico presenta inconvenientes como una baja conductividad iónica y electrónica, han conseguido solventarse reduciendo el tamaño de partícula y con recubrimientos de materiales con mayor conductividad, consiguiendo mejoras sumadas a las ya intrínsecas del material como son su bajo coste y toxicidad, para ser utilizado en aplicaciones comerciales.[13]

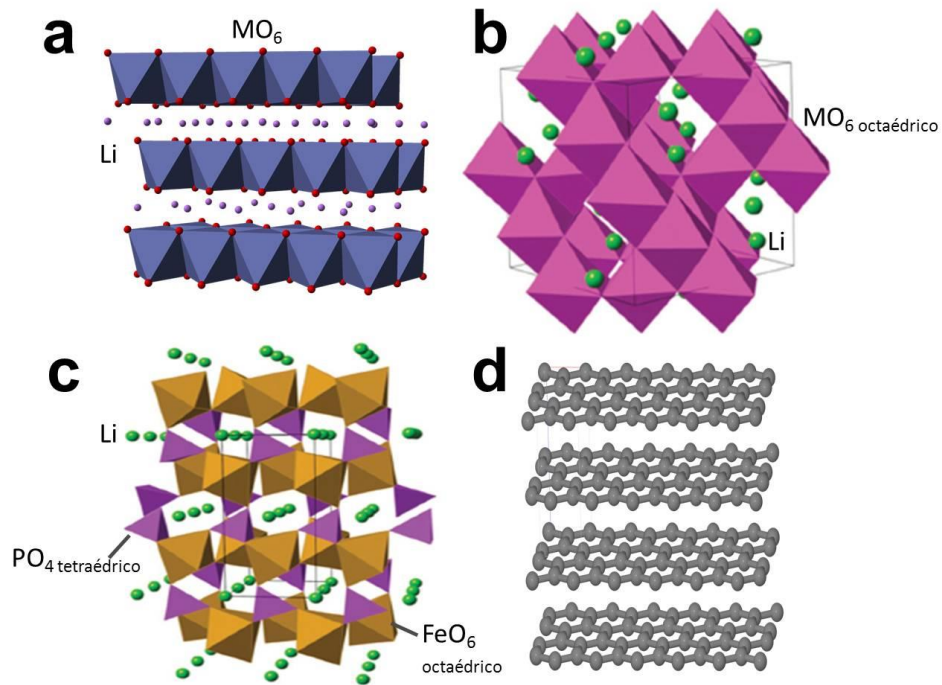


Figura 2.3. Estructuras de los materiales catódicos y anódicos utilizados en baterías Li-ión. Adaptada de [14]

2.3.1.2 Materiales Anódicos.

En cuanto a los materiales anódicos utilizados en este tipo de baterías, podríamos distinguir tres grupos: basados en aleaciones de Litio, en óxidos metálicos y en materiales de carbón, como queda resumido en la **Tabla 2.2**.

❖ *Aleaciones de Litio*

Desde 1971 se ha investigado la sustitución del Litio metálico por aleaciones de éste con otros metales para ser utilizadas como

ánodo. Estas aleaciones se forman a temperatura ambiente polarizando negativamente el metal en un electrolito que contiene iones Li^+ . Los metales que comúnmente se estudian son el Estaño y el Silicio, aunque también se han analizado otros como el Aluminio, Germanio y Antimonio [15]. Generalmente estos metales, al alearse con el Litio experimentan cambios estructurales y de fase. Asimismo, en el proceso de litiación/deslitiación se producen importantes cambios de volumen, como se expone en la **Tabla 2.2**. Este hecho tiene como consecuencia un corto tiempo de vida de la batería ya que el material termina pulverizándose, provocando el aislamiento eléctrico de la materia activa y por ende una caída de la capacidad específica [9,13,15].

Tabla 2.2. Propiedades de materiales anódicos usados en baterías Li-ión. Adaptada de [15].

Fase Litiada	Li	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	Li_3Sb	LiAl	Li_3Mg	Li_3Bi
Capacidad Teórica (mAh g ⁻¹)	3862	4200	994	660	993	3350	385
%Cambio de volumen	100	320	260	200	96	100	215
Potencial Vs Li (V)	0	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1	0.8

Para contrarrestar los problemas de volumen en los procesos de carga y descarga, se han empleado principalmente dos estrategias: la reducción del tamaño de las partículas (**Fig.2.4.b**), como es la utilización de nanopartículas metálicas, y la adición de una fase que amortigüe dicho cambio, como puede ser un carbón, formando mezclas (*composites*) de este material con el metal.

❖ *Utilización de óxidos y compuestos de metales de transición*

También se han estudiado como ánodos para baterías Litio-ión compuestos de metales de transición como óxidos, calcogenuros, halogenuros y nitruros. Estos son representados con la fórmula general M_aX_b , donde X es el anión (O^{2-} , S^{2-} , F^- , N^{3-} y P^{3-}) y M es un metal de transición.[13]

Estos compuestos pueden alcanzar altas capacidades específicas, pero presentan voltajes de reacción relativamente altos comparados con el grafito, obteniendo un bajo voltaje nominal de la batería y por tanto una densidad energética proporcionalmente menor.

Una de las ventajas de utilizar óxidos de elementos de transición como Mn o Fe es su bajo coste debido a su abundancia, aunque la utilización de óxidos también lleva aparejado problemas de pulverización y aislamiento del material activo por cambios bruscos de volumen durante los procesos de carga y descarga.

También cabe destacar la utilización de otros óxidos que en lugar de almacenar iones Litio mediante reacciones de conversión, los intercalan en su estructura, como la fase $Li_4Ti_5O_{12}$. Presenta estructura tipo espinela, como se muestra en la **Fig.2.4.a**, pudiendo almacenar hasta 3 iones Li^+ , liberando una capacidad específica cercana a $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, pero igualmente su potencial de óxido-reducción ocurre a valores altos (aprox 1.5 V), lo cual disminuye el voltaje de operación nominal de la batería [16].

❖ *Materiales basados en Carbón.*

Los materiales más atractivos para ser utilizados como ánodos en baterías de Li-ión han sido los basados en carbón [9,17]. Su utilización resulta interesante debido a su bajo coste y bajo potencial de inserción de Litio [0.1 V vs Li^+/Li para el grafito], su alta seguridad y su buena estabilidad de ciclado producto de su integridad mecánica.

El carbón más utilizado comercialmente es el grafito, un material cristalino laminar formado por láminas individuales de grafeno unidas por fuerzas de Van der Waals, **Fig.2.3.d** [10]. Intercala un átomo de litio por cada seis átomos de carbón formando la fase LiC_6 que equivale a una capacidad teórica de $372 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

También se han estudiado otras formas estructurales del Carbono para el almacenamiento de Litio como son los nanotubos de carbono (CNTs) de pared simple o múltiple, mostrados en la **Fig.2.4.d**. Estos materiales pueden llevar a estructuras de composición Li_xC_6 con $x > 1$. La capacidad se ve incrementada con los defectos superficiales y con el acortamiento de la distancia de difusión del Li^+ al disminuir la longitud del nanotubo [18-20].

Aunque se han estudiado diferentes formas de carbón como fullerenos C_{60} y C_{70} , [21] mostrados en la **Fig.2.4.c**, hay un material de carbono que ha suscitado un gran interés, el Grafeno, presentando excelentes propiedades para el almacenamiento de Li^+ y un futuro prometedor como sustituto del grafito si se consigue producir con alta calidad y bajo coste.

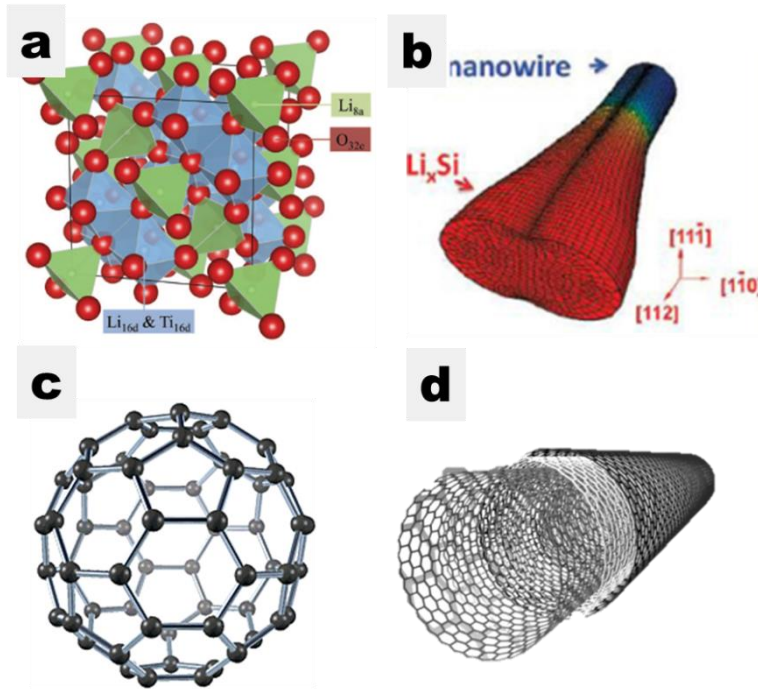


Figura 2.4. a) Estructura de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, b) Representación 3D de la litación de un nanohilo de Si, c) Fullerenos C_{60} y d) Nanotubo de carbono de pared múltiple.

2.3.2 Baterías Li-metal.

Como se ha descrito en apartados anteriores, en un acumulador Li-metal el electrodo negativo es Litio metálico y la celda inicialmente se encuentra en estado de carga. En este sistema, la descarga consiste en la oxidación del electrodo negativo para que los iones Li^+ migren al electrodo positivo donde tendrá lugar una reducción. En el proceso de carga se dará el proceso inverso.

Los primeros esfuerzos en utilizar Litio metálico para almacenamiento de energía se dieron en la década de los 70 y estuvieron motivados por las idóneas propiedades de este metal que

facilitaban el diseño de sistemas de almacenamiento de energía con una alta densidad energética. Las primeras baterías no recargables de Litio (e.g Li-MnO₂, Li-(CF)_x...) fueron utilizadas para relojes, calculadoras y para dispositivos de implantes médicos. Además, simultáneamente en ese tiempo se desarrollaron numerosos compuestos inorgánicos que reaccionaban reversiblemente con metales alcalinos, cruciales para el desarrollo de baterías de Litio recargables de alta energía [22-24].

La primera batería secundaria de Litio metálico fue la desarrollada por la empresa Exxon [25,26] que se embarcó en un gran proyecto usando TiS₂, con estructura laminar, como electrodo positivo, Li metal como electrodo negativo y LiClO₄ en Dioxolano (DOL) como electrolito. El sistema no resultó viable debido a inconvenientes derivados del ánodo de Litio metálico en conjunción con el electrolito, ya que se observó un crecimiento dendrítico del mismo (**Fig. 2.5**) que producía problemas de cortocircuito. Se intentó modificar el ánodo de litio metálico aleándolo con Aluminio [27], pero esta aleación soportaba un número escaso de ciclos debido a los cambios extremos de volumen durante la operación.

Otras baterías secundarias de litio metálico han sido desarrolladas, pero por motivos de seguridad, la tendencia ha sido reemplazar el Litio metálico por otros compuestos de inserción (**Fig. 2.5**), con la consecuente pérdida de capacidad específica en las celdas.

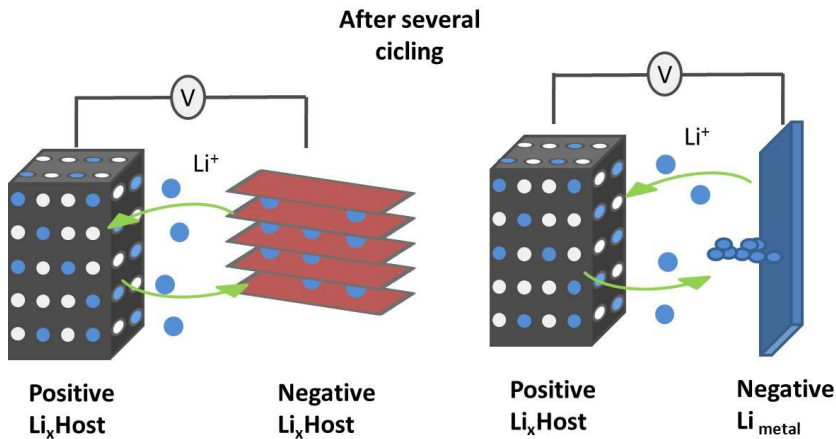


Figura 2.5. Esquema de funcionamiento de batería Li-metal y Li-ión.

Las baterías recargables de Li metal operan a temperatura ambiente ofreciendo mayor energía específica comparadas con las tecnologías Li-ion, por este motivo las investigaciones se están enfocando en su desarrollo a fin de mejorar sus ciclos de vida, ampliar el rango de temperatura de operación y su seguridad, ya que es indiscutible la alta demanda energética actual y futura.

Para avanzar en la tecnología de las baterías de litio, se necesitan mejoras en aspectos como seguridad, sostenibilidad y energía almacenada. Pero esto sólo es posible si renovamos totalmente el concepto actual de baterías de litio ya que con los compuestos actuales de inserción sólo es posible la transferencia de un electrón, lo que limita la energía que puede aportar la batería. Será más factible recurrir a sistemas que consigan una conversión química que implique un mayor número de electrones, es decir, debemos abandonar los procesos de inserción de litio ($x\text{Li} + \text{MXy}$

$\rightleftharpoons \text{Li}_x\text{MX}_y$) para recurrir a procesos de conversión de litio ($x\text{Li} + \text{MX}_y \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{X}_y + \text{M}$).

Basándose en este concepto alternativo, se están estudiando y desarrollando sistemas basados en electrodos de hidruro metálico como MgH_2 [28], que reacciona reversiblemente con el Litio siguiendo el proceso $2\text{Li} + \text{MgH}_2 \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{LiH}$. Libera una capacidad práctica de $1480 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ con un voltaje nominal de 0.5 V además de una baja polarización, lo que hace de este sistema un perfecto candidato anódico en baterías.

Otro sistema alternativo es el basado en el concepto Li-aire [29], donde el oxígeno del aire reacciona con el Litio de forma reversible siguiendo el proceso $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$. Libera una capacidad práctica de $1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, pero esta tecnología presenta múltiples problemas prácticos y económicos, que aún necesitan ser investigados en profundidad para la futura viabilidad de la batería.

También se están estudiando baterías de litio que utilizan materiales orgánicos sintetizados mediante procesos de química verde a partir de biomasa cuyo mecanismo de funcionamiento se asemeja a procesos biológicos como la fotosíntesis, con la ventaja de que no se produce CO_2 en la reacción. Un cátodo utilizado en estas baterías es el Rodizonato de Litio (e.g $\text{Li}_2\text{C}_6\text{O}_6$), el cual permite reaccionar electroquímicamente con cuatro Li^+ por fórmula unidad. Este proceso puede liberar una capacidad específica de $580 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [30].

Pero si hablamos de un material atractivo para ser utilizado en baterías de Litio, ese es el Azufre. Este elemento es capaz de

reaccionar de manera reversible con el Li de acuerdo con el proceso global $\text{Li} + 2\text{S} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ liberando una capacidad específica teórica de $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y una densidad energética teórica de $2500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ [29]. Además este elemento es bastante abundante en la naturaleza, de bajo coste, presenta una baja toxicidad y un bajo impacto ambiental. Este tipo de baterías despierta tal interés que empresas como Oxis Energy [31], Sion Power [32], BASF [33] y Samsung [34] trabajan intensamente en su futura comercialización.

2.3.3 Baterías Li-ion Vs Baterías Li-Azufre.

Las baterías juegan un papel crucial en el sistema energético a nivel global y encontrar una batería “ideal” podría solucionar gran parte de los problemas energéticos. La economía energética mundial, basada en combustibles fósiles comienza a presentar ciertos riesgos debido a factores como la creciente demanda de petróleo, el agotamiento de recursos no renovables y la inestabilidad política en los países productores. Otros factores asociados a los combustibles fósiles, son las emisiones de CO_2 que se han visto vertiginosamente incrementadas en los últimos 30 años, contribuyendo significativamente al calentamiento global.

Los problemas de contaminación ambiental en áreas urbanas así como las emisiones de CO_2 podrían mitigarse sustituyendo los motores de combustión interna de automóviles por vehículos híbridos o eléctricos (emisión cero), así como con la explotación de energías alternativas como la eólica o solar. Aunque bien es cierto,

que estas últimas son fuentes de energía intermitentes que requieren de sistemas de almacenamiento de energía altamente eficientes. En este sentido, sistemas electroquímicos como las baterías y los supercondensadores juegan un papel crucial en este campo de aplicación.

Las baterías Li-ión han desencadenado el crecimiento del mercado de dispositivos electrónicos portátiles, muy utilizados por toda la sociedad como son los *smartphones*, ordenadores portátiles, MP3s y otros, debido a su capacidad de almacenamiento de energía. Actualmente se producen billones de unidades de baterías Li-ión por año. Estas baterías son consideradas una buena opción para el desarrollo de nuevas tecnologías sostenibles. Japón, Estados Unidos y algunos países Europeos invierten en programas de I+D para desarrollar baterías avanzadas de litio más eficientes. [35]

Aunque bien es cierto que la utilización de Li metálico como ánodo en baterías comporta ciertos riesgos de seguridad debido a la formación de dendritas, nuestra sociedad necesita sistemas de almacenamiento de energía con mucha mayor densidad energética para suplir la nueva demanda. La energía que pueden aportar las baterías Li-ión no será suficiente debido a la propia electroquímica de las baterías, ya que difícilmente se podrá conseguir el intercambio de más de un electrón en los materiales catódicos estudiados. Por tanto, resulta inevitable retomar el concepto de las baterías secundarias de Li metálico.

En la **Figura 2.6**, aparecen comparadas las tecnologías actualmente comercializadas con las baterías Li-S, atractivas

candidatas para cumplir las expectativas energéticas futuras, en términos de densidad de energía gravimétrica y volumétrica.

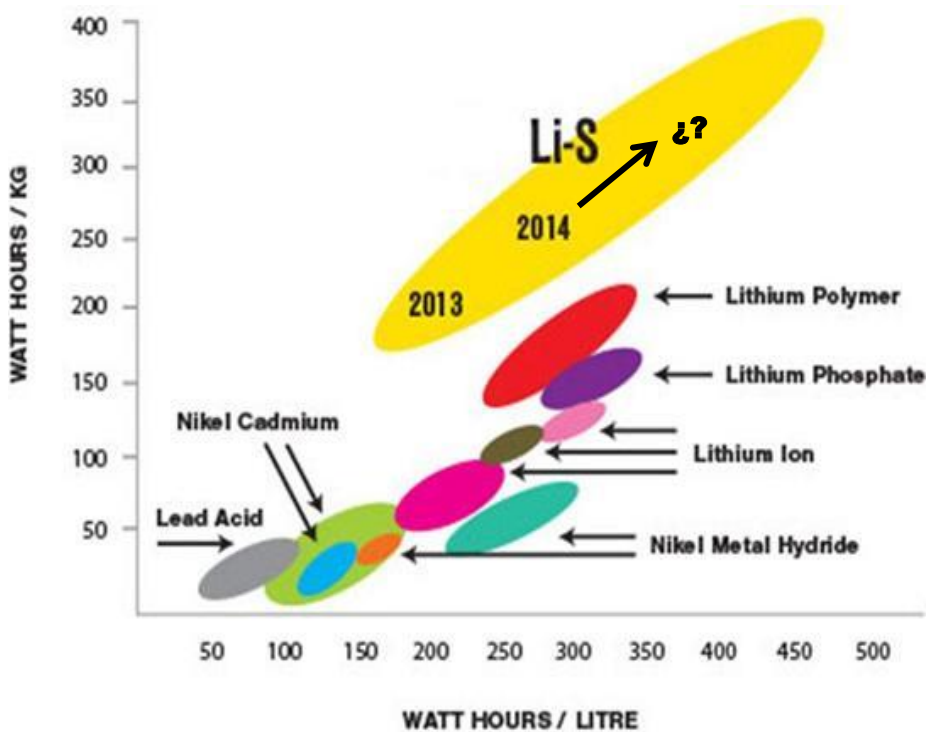


Figura 2.6. Comparativa de tecnologías actuales con Li-S. Adaptada de [31]

Las baterías recargables de Plomo-ácido, Níquel-Cadmio, Níquel metal hidruro y de Litio-ión han servido a la sociedad durante años para gran variedad de aplicaciones como dispositivos electrónicos portátiles y automóviles. Pero nuestros dispositivos electrónicos se van haciendo cada vez más sofisticados, la demanda de vehículos eléctricos aumenta, así como el uso de energías renovables, por lo que es necesario que se desarrollen nuevos sistemas de almacenamiento de energía.

La tecnología Li-S es realmente prometedora en términos de densidad energética, con un valor teórico de $2500\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ calculado en base a un ánodo de Litio y un cátodo de azufre, aumentando considerablemente la energía de las baterías Li-ión comerciales ($180\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ para LiCoO_2/C) [29,36-40]. En la práctica está estimado que pudiera alcanzar densidades de energía entre $500\text{-}700\text{Wh}\cdot\text{Kg}^{-1}$ [32,37,41], tres veces mayor que las baterías Li-ión comerciales. Adicionalmente, el azufre presenta una serie de ventajas importantes de cara a su comercialización para aplicaciones como vehículos eléctricos, ya que no es tóxico, su coste es bajo y es un elemento abundante. Podría proporcionar una autonomía estimada de 500 km para vehículos eléctricos [29,36].

2.4 Baterías Li-S

2.4.1 Desarrollo temporal de las baterías Li-S

Desde su descubrimiento en 1960 [42], las baterías Li-S han sido consideradas muy prometedoras para almacenamiento de energía portátil. Sin embargo, su investigación cesó en 1990 debido a la irrupción de las baterías Li-ión, las cuales eran más estables electroquímicamente y tenían una mayor vida útil. Pero en el año 2000, debido al rápido desarrollo de tecnologías como transporte, almacenamiento de energía estacionaria y aplicaciones militares, fueron necesarias baterías con una alta capacidad de almacenamiento energético [36], lo que provocó el resurgir del estudio de las baterías Li-S.

El azufre fue usado como electrodo positivo en celdas eléctricas secas por Herbet y Ulam en 1962 [42]. Los electrolitos utilizados eran especies de perclorato, iodato, bromato o clorato alcalino disuelto en una amina alifática primaria, secundaria o terciaria. Más tarde en 1966, Rao [43] patentó una batería metal-azufre de alta densidad de energía con un electrolito orgánico. El voltaje nominal de la celda era 2.35 V, ligeramente inferior al calculado (2.5 V). Los electrolitos utilizados en la patente consistían en uno o más solventes de carbonato de propileno, γ -butirolactona, dimetilformamida y dimetil sulfóxido.

El desarrollo posterior de estas baterías fue enfocado en celdas primarias Li-S [44-48]. Lo que realmente marcó un importante desarrollo en este tipo de baterías fue el cambio de los electrolitos anteriormente mencionados por los basados en dioxolano que son los utilizados en la actualidad [47,48]. Desde el año 2000, comenzó a crecer el número de publicaciones en baterías recargables Li-S, ya que se investiga extensamente en el desarrollo de composites conductores con azufre y electrolitos sólidos, fabricando electrodos y configuraciones de celda más eficientes, así como en los factores limitantes de su vida útil. En la **Fig. 2.7** se muestra gráficamente el desarrollo temporal de las baterías Li-S.

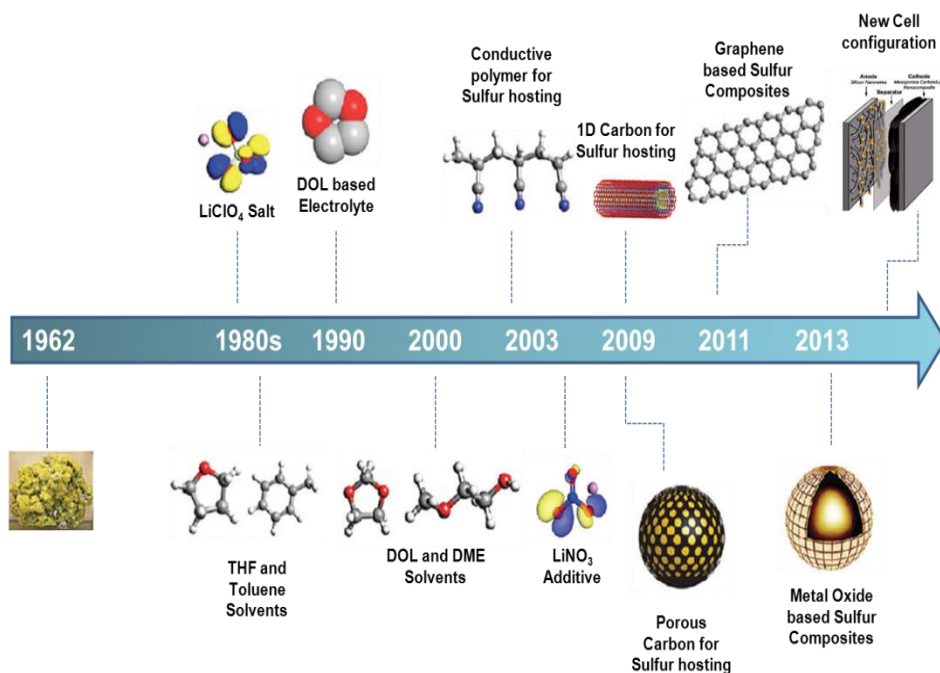


Figura 2.7. Evolución de las baterías Li-S.

2.4.2 Principios de funcionamiento de las baterías Li-S

Una batería Li-S típica está compuesta de un ánodo de Li metal, de un cátodo de S y un electrolito orgánico impregnado en un papel separador entre ambos electrodos, como se muestra de forma esquemática en la **Fig.2.8**. Cuando la batería se encuentra en circuito abierto el voltaje (Φ_{oc}) es directamente proporcional a la diferencia entre los potenciales electroquímicos del ánodo de Li (μ_a) y el cátodo de S (μ_c) 2.15 V, como puede verse en la **Fig.2.8.a**.

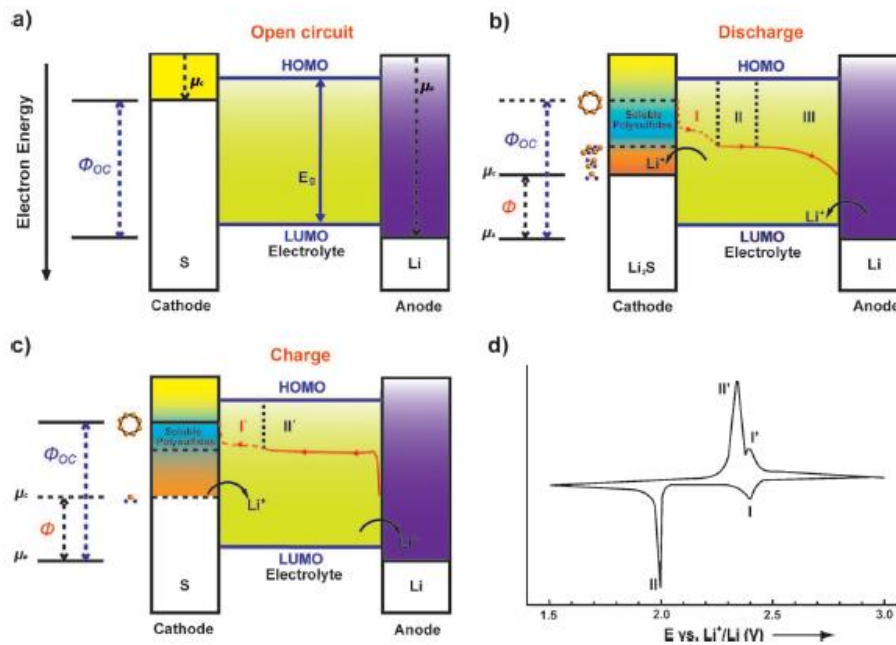
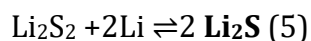
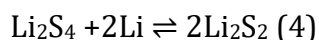
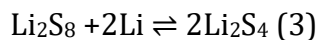
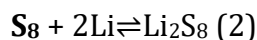
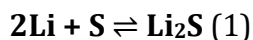


Figura 2.8. Electroquímica de las baterías Li-S en a) Circuito abierto, b) Proceso de descarga, c) Proceso de carga y d) Voltametría cíclica de un cátodo de azufre. Obtenida de [49]

Ya que el azufre se encuentra en estado de carga, la celda comienza operando con el proceso de descarga, durante el cual el Li reacciona con el S mediante una reacción de reducción que implica la transferencia de dos electrones, para generar finalmente sulfuro de litio (Li_2S) al final de la descarga, como muestra la ecuación (1). En este proceso se generan una serie de compuestos intermedios de polisulfuro de Li (Li_2S_x , $x = 2-8$), como muestran las ecuaciones (2), (3), (4) y (5) y se esquematiza en la **Fig. 2.8.b**, donde pueden observarse tres etapas en la curva de descarga. El proceso contrario, el de carga, tiene lugar cuando se le aplica una corriente externa revirtiendo la reacción, de forma que el Li_2S obtenido en el proceso

de descarga, vuelve a transformarse en azufre, como muestra la ecuación [1] y queda esquematizado en la **Fig. 2.8.c**.



En la **Fig.2.8.d**, se muestra la curva de voltametría cíclica de un cátodo de S donde aparecen los picos correspondientes a los procesos de reducción y oxidación que se producen en estas baterías.

❖ *Proceso de carga y descarga de las baterías*

La reacción general que tiene lugar en una batería Li-S es la descrita en la ecuación (1).

En la **Fig.2.9** puede verse el perfil típico de descarga y carga de una batería Li-S. Los átomos de azufre muestran una fuerte tendencia a formar anillos de distintos tamaños [50]. El S es un sólido covalente formado por anillos en forma de corona de ocho átomos (S_8) que adopta a temperatura ambiente una estructura ortorrómbica, la forma alotrópica más estable. Durante el proceso de descarga se produce la reducción del azufre por los iones litio, provocando la apertura del anillo S_8 , para formar finalmente Li_2S . Este proceso se manifiesta en la obtención de dos mesetas de voltaje que pueden subdividirse en cuatro regiones:

- **Región I:** Se produce la reducción del azufre elemental S_8 a Li_2S_8 , ecuación (2). Este proceso se manifiesta en la meseta de potencial superior en torno a 2.2-2.3 V. En esta región, el Li_2S_8 formado se disuelve en el electrolito para formar un “catolito”. Este proceso deja en el cátodo numerosos huecos.
- **Región II:** Se produce la reducción de Li_2S_8 disuelto a polisulfuros de litio de menor orden, ecuación (3), manifestándose en el perfil de descarga como una etapa en pendiente descendente de potencial. La viscosidad de la disolución gradualmente va aumentando con la disminución en la longitud de las cadenas S-S y con el aumento en la concentración de aniones polisulfuro. La viscosidad de la disolución alcanza su máximo al finalizar la región II.
- **Región III:** Se produce la reducción de los polisulfuros de bajo orden a Li_2S_2 , ecuación (4). Este proceso se manifiesta en la meseta de voltaje inferior en torno a 2.1-1.9 V.
- **Región IV:** Se produce la reducción de Li_2S_2 a Li_2S , ecuación (5). Este proceso es cinéticamente lento y generalmente sufre una alta polarización debido a la naturaleza no conductora e insoluble de las dos especies sulfuradas, Li_2S_2 y Li_2S .

Los perfiles de voltaje de descarga y carga, respectivamente, muestran unos pequeños picos representados con dos flechas rojas en la **Fig. 2.9**. La flecha roja 1 corresponde al punto en el cual la solución de polisulfuros presenta la mayor viscosidad como resultado de la concentración de aniones polisulfuro y de longitud de las cadenas S-S. La flecha roja 2, refleja una reducida polarización

como resultado de la transición de la fase sólida de Li_2S_2 y Li_2S a polisulfuros solubles.

En la carga tienen lugar los procesos opuestos a los ocurridos en la descarga.

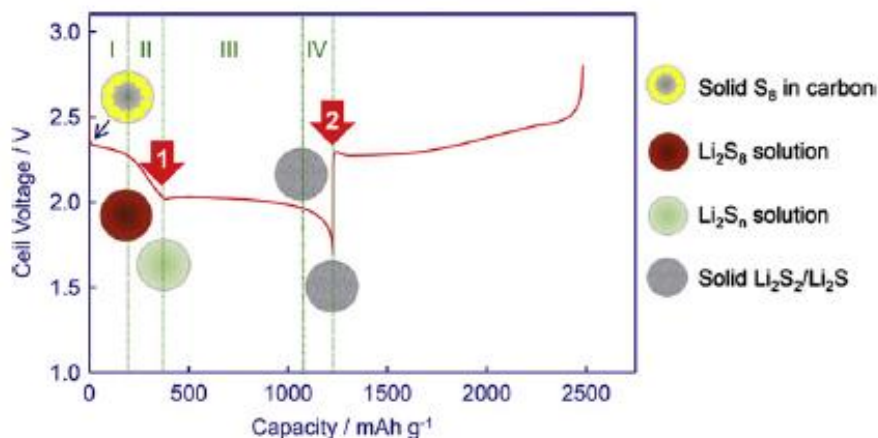


Figura 2.9. Perfil de descarga-carga de una batería Li-S [51]

❖ *El efecto “Shuttle”*

El “efecto Shuttle” asociado a los polisulfuros es un fenómeno único de las baterías Li-S que operan con electrolitos líquidos. Este fenómeno es responsable de la auto-descarga, la baja eficiencia coulombica, la pérdida de material activo y del decaimiento rápido de la capacidad en las baterías. Este fenómeno propicia una alta movilidad de las especies de azufre y produce una precipitación incontrolada de Li_2S_2 y/o Li_2S . Esta rápida movilidad afecta significativamente al perfil de carga y descarga de las baterías Li-S.

La alta migración del azufre provoca una auto-descarga en la celda, y la precipitación de las especies anteriormente mencionadas fuera de la región catódica conllevando una pérdida de material activo que provoca problemas estructurales en la celda [52,53,54].

El **efecto Shuttle** se considera un fenómeno cíclico de difusión en fase líquida que se da en las reacciones de óxido-reducción del azufre y sulfuros formados, donde las especies de azufre implicadas presentan estados de oxidación comprendidos entre -2 y 0. Los electrolitos líquidos utilizados en estas baterías presentan una alta solubilidad de polisulfuros que mejoran la ciclabilidad de las mismas y les permiten un amplio rango de temperatura de operación [45,55-57]. Pero, la solubilidad y movilidad de los polisulfuros en los electrolitos orgánicos provoca la aparición del efecto Shuttle durante el proceso de carga [52,58-60].

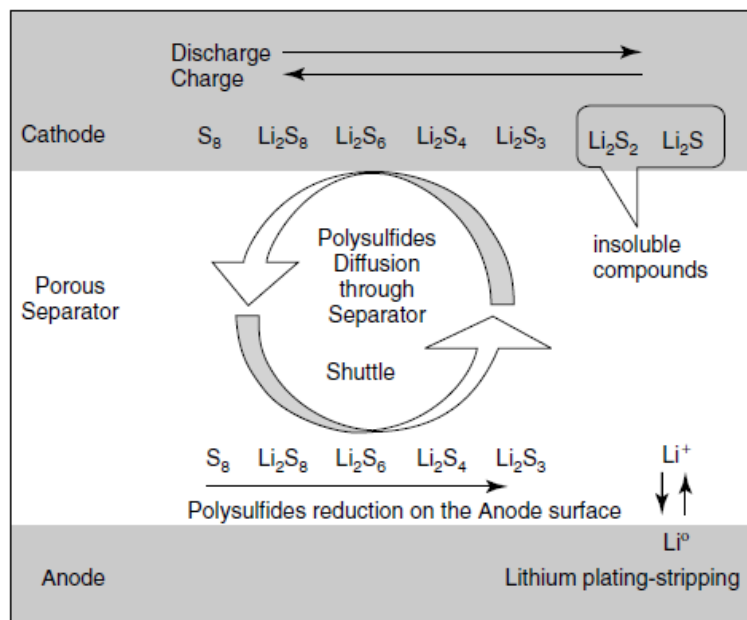


Figura 2.10. Esquema del efecto shuttle [61]

Como se ha descrito con anterioridad, los polisulfuros de alto orden ($S_8^{=}$), también llamados de cadena larga, se producen en el cátodo (ecuación (2)) formando un gradiente en la celda electroquímica. La concentración de estos polisulfuros es mayor en el cátodo que en el ánodo, de forma que se produce una difusión de los mismos hacia el ánodo de litio reaccionando químicamente con éste, formándose polisulfuros de bajo orden ($S_4^{=}, S_3^{=}$), también llamados de cadena corta (ecuación (3)). Como resultado, el ánodo de litio llega a contener una alta concentración de polisulfuros de bajo orden que vuelven a difundirse al cátodo y son electroquímicamente oxidados para formar de nuevo polisulfuros de alto orden. Este fenómeno de ida y vuelta de azufre es el efecto Shuttle que aparece representado esquemáticamente en la **Fig.2.10**

Este efecto tiene gran influencia en el perfil de carga de las baterías Li-S. Por ejemplo, un efecto Shuttle acusado puede producir una carga “infinita” y una baja eficiencia de la misma como se muestra en el perfil de la **Fig.2.11**.

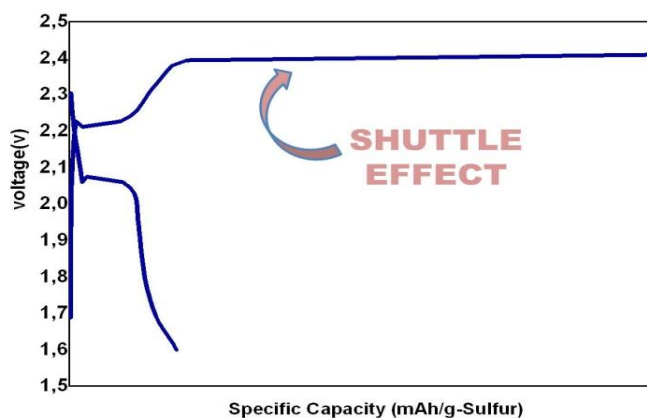


Figura 2.11. Perfil de carga-descarga producido por un efecto Shuttle acusado.

El mecanismo de este fenómeno está siendo investigado con mucho interés en los últimos años. Mikhaylik y Adridge [58] fueron los primeros en investigar el comportamiento del efecto Shuttle, su impacto sobre la carga y la difusividad de los polisulfuros.

Hay que tener presente que la reducción química cíclica de los polisulfuros está siempre presente en la operación de las baterías Li-S, ya que es un fenómeno intrínseco en ellas. Las reacciones electroquímicas compiten con las reacciones químicas en este tipo de celdas.

❖ *Auto-descarga*

Una baja auto-descarga es un criterio muy valorado para la comercialización de sistemas de almacenamiento de energía. Desafortunadamente, las baterías Li-S presentan una auto-descarga considerable, como otras baterías tradicionales tales como las de Ni-Cd o las de Ni-metal hidruro.

En las baterías Li-S, la disolución de los polisulfuros es inevitable mientras se utilicen electrolitos no acuosos. Una vez cargada la batería, los polisulfuros de alto orden seguirán lentamente disolviéndose en el electrolito. Por tanto, cuando las baterías se encuentran en reposo, es decir, no se les aplique corriente, la auto-descarga tendrá lugar ya que el material activo se irá disolviendo de forma gradual en el electrolito y migrará hacia el ánodo donde reaccionará de forma “parásita” con el Li. Esto producirá una disminución del valor del voltaje de la celda en circuito abierto.

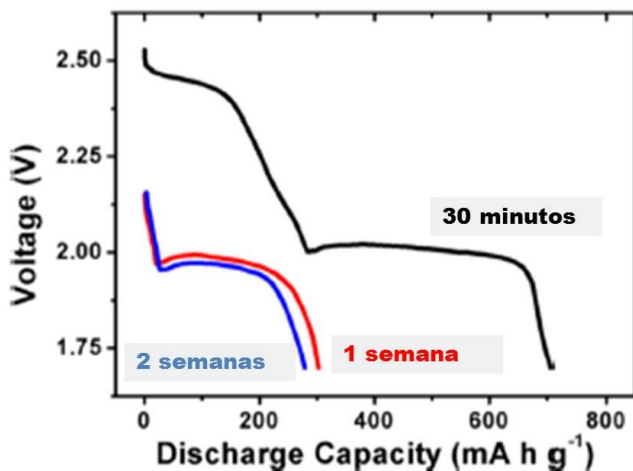


Figura 2.12. Estudio de autodescarga en baterías Li-S. Adaptada de [62]

En la **Fig. 2.12** se muestran tres perfiles de descarga de baterías de azufre convencionales a diferentes tiempos de reposo. En un corto periodo de tiempo, 30 minutos, la celda muestra las dos típicas mesetas de descarga. Pero cuando el tiempo de reposo es más prolongado, 1-2 semanas, la meseta superior desaparece observándose solo la segunda etapa. Además el voltaje en circuito abierto disminuye con el aumento en el tiempo de reposo de la batería. Esto demuestra que con una configuración convencional de celda, el azufre se disuelve en el electrolito durante el periodo de reposo, por tanto habrá menos material activo en el cátodo, traduciéndose en una pérdida permanente de capacidad.

Para reducir tanto el efecto Shuttle como la auto-descarga, las investigaciones se han centrado en desarrollar composites catódicos eficientes que mejoren el ciclado y eficiencia de las baterías, así como en estudiar nuevas configuraciones de celdas y nuevos y eficientes

electrolitos que mejoren las propiedades de las mismas. Algunas de estas tendencias de mejora han sido objeto de la presente Tesis Doctoral.

2.4.3 Limitaciones de las baterías Li-S

Aunque las baterías Li-S presentan altos valores de densidad energética, existen ciertas limitaciones que deben ser solventadas para su futura comercialización.

- (i) El azufre y algunos productos generados en la descarga, presentan una baja conductividad iónica y electrónica. Esto provoca un aumento de la resistencia interna de la celda y en consecuencia una alta polarización, reduciendo la eficiencia energética de la batería. La baja conductividad también afecta a la capa que se forma por especies insolubles (Li_2S y Li_2S_2) sobre el azufre durante el proceso de descarga, ya que impide las futuras reducciones de la especie activa, produciendo una baja utilización de la misma [36,37].
- (ii) La variación de volumen producida durante el ciclado de la batería, debido a la diferencia de las densidades de las especies implicadas en el proceso. El S tiene una densidad de $2.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y el Li_2S $1.66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, por tanto la variación de volumen es aproximadamente del 80%. Esto provoca la

pulverización del material y por tanto la pérdida del contacto eléctrico entre las partículas [52,63].

- (iii) El efecto Shuttle, descrito en apartados anteriores, provoca la disolución de los polisulfuros en el electrolito que migran hacia el ánodo reaccionando con él de forma parásita produciendo problemas de corrosión y por tanto un aumento de la resistencia interna de la celda que conlleva a la consiguiente pérdida de la capacidad.
- (iv) Y en cuanto al ánodo de Li metálico, puede producirse la formación de dendritas de Litio que pueden provocar problemas de seguridad en las baterías Li-S [45]. Aunque con el uso de electrolitos que presentan una alta solubilidad de polisulfuros, este problema no es tan acusado, ya que los polisulfuros generados durante el proceso de descarga reaccionan con el litio evitando este crecimiento dendrítico, el problema se presenta más acusado en baterías Li-S que utilicen electrolitos cuya solubilidad de polisulfuros sea menor[64,65].

2.4.4 Investigación en baterías Li-S

2.4.4.1 Materiales Anódicos

El ánodo es una parte esencial en las baterías Li-S, ya que su estabilidad determinará el tiempo de vida de la batería. El ánodo de Li metálico es la última alternativa en las baterías Li-ión y por el

contrario es la primera en baterías Li-S debido a su bajo potencial y alta capacidad que permite una alta densidad energética. Sin embargo el litio metálico es inestable con algunos electrolitos orgánicos, lo que genera problemas de seguridad en las baterías recargables. A continuación serán descritos los ánodos de litio metálico comúnmente usados en las baterías Li-S, así como sus limitaciones y otras alternativas al mismo.

❖ *Ánodos de litio metálico*

Como se ha descrito en apartados anteriores, el litio metálico presenta una alta capacidad específica de $3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, pero presenta inconvenientes como la formación de dendritas que pueden producir problemas de estabilidad y seguridad en las baterías.

La formación de dendritas de litio se debe a la inestabilidad de la interfase sólida formada entre la superficie del ánodo de litio y el electrolito (Solid Electrolyte Interface, SEI) [66,67]. Esta SEI inestable no puede amortiguar los cambios de volumen y forma producidos por el electrodo de litio durante el ciclado, provocando el crecimiento dendrítico del mismo. En la **Fig 2.13**, muestra de forma esquemática el crecimiento dendrítico del litio e imágenes de microscopía del crecimiento de las dendritas con el tiempo.

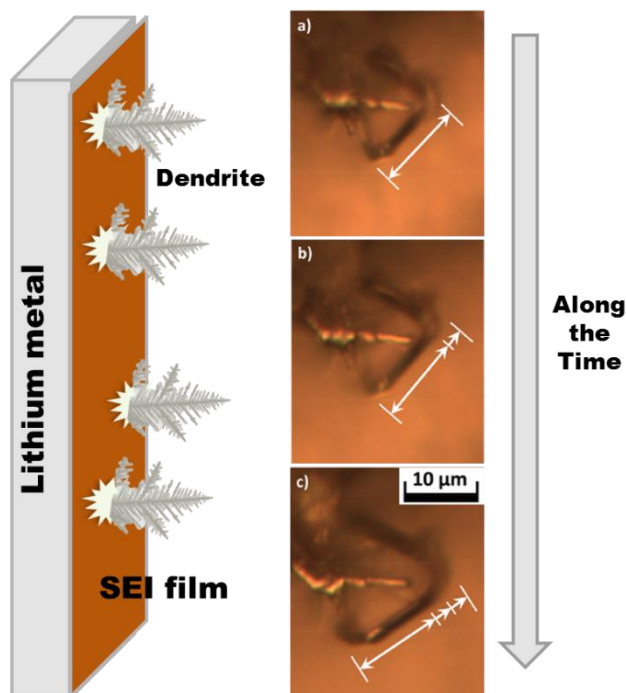


Figura. 2.13. Crecimiento de dendritas de Litio. Adaptada de [66]

En las baterías Li-ión la SEI se forma por reacción del electrolito con el litio metálico, y en las baterías Li-S entran en juego además la reacción con los polisulfuros formados durante el proceso de ciclado provocando aún más reacciones parásitas en la superficie del ánodo de litio metálico. Por tanto, en las baterías Li-S resulta más complicado la formación de una SEI estable [64,68]. Por ello en estas baterías es necesario más cantidad de litio para reaccionar con el cátodo de azufre.

Resulta fundamental en las baterías Li-S la utilización de un ánodo de Li metálico que dependerá, en gran parte, de la estabilidad de la capa pasivante que se forme en su superficie y que puede conseguirse mediante la incorporación en el electrolito de ciertos aditivos, como se describirá en apartados posteriores de esta Tesis.

También mediante modificaciones en la configuración del electrodo y de la celda pueden conseguirse mejoras para obtener ánodos de litio metálicos protegidos y seguros. Actuaciones como el uso de sustratos basados en fibra de carbón con partículas de SiO_2 o SiC [67], o basados en grafeno, mitigan el desarrollo de las dendritas de litio [69].

❖ **Ánodos de Silicio y Silicio-Carbón**

El Si es una prometedora alternativa al litio metálico como ánodo para baterías Li-S debido a su alta capacidad teórica de $3579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (derivada del proceso de formación de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Sin embargo la utilización de ánodos de Si en baterías recargables ha traído consigo una serie de inconvenientes, ya que durante el ciclado de la batería se producen grandes cambios estructurales y de volumen cifrados aproximadamente en un 300%, provocando la pulverización del electrodo y un mal contacto entre partículas [70,71]. Este problema se ha solucionado disminuyendo el tamaño de las partículas de Si mediante la utilización de Si nanométrico, consiguiendo controlar los cambios de volumen que tienen lugar además de disminuir la distancia de difusión de los iones litio [72,73]. Sin embargo hay que tener en cuenta que la energía gravimétrica asociada al par $\text{Li}_{15}\text{Si}_4\text{-S}$ es un 50% menor que la asociada al par Li-S, asumiendo un voltaje para el primero de 1.8 V [74-77].

Para poder utilizar electrodos de silicio como ánodo en baterías Li-S, es imprescindible introducir el litio en uno de los

electrodos, ya sea en el cátodo, mediante la utilización de Li_2S [78] o en el ánodo de Si, mediante un proceso de litación previo [74].

Los resultados más atractivos y prometedores son los obtenidos por Hassoun y col. [76], mostrados en la **Fig.2.14a**. Para mejorar la estabilidad de la celda y solucionar los problemas derivados de falta de conductividad y grandes cambios de volumen, han confinado el silicio nanométrico en una matriz de carbón, como electrodo anódico, y lo han enfrentado a un cátodo composite S/C utilizando un electrolito basado en glicol. La capacidad obtenida en la batería es de $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ tras 100 ciclos, con un voltaje nominal de 2 V.

❖ *Ánodos de Estaño y Estaño-Carbón.*

Al igual que ocurre con el Si, el Sn se presenta como alternativa para ser utilizado como ánodo en baterías Li-S. La capacidad teórica del Sn es de $993 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (derivada del proceso de formación de $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$). Al igual que ocurre con el Si, su utilización en baterías recargables también presenta problemas derivados de grandes cambios de volumen durante el ciclado y de conductividad, solucionándose mediante rutas similares.

Los resultados más destacados utilizando un ánodo de Sn-C nanométrico en baterías Li-S han sido también descritos por Hassoun y col. [79], mostrado en la **Fig.2.14.b**. En este caso el cátodo utilizado fue un composite $\text{Li}_2\text{S-C}$ y un electrolito tipo gel, obteniendo una capacidad de $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (basado en la masa de Li_2S) durante 30 ciclos, con un voltaje nominal de la batería de 1.9 V.

❖ *Ánodos basados en Carbón.*

La utilización de grafito como ánodo en baterías de azufre ha sido estudiada con éxito recientemente [80]. Hasta ahora solo se habían obtenido resultados en baterías de Li-S utilizando un ánodo híbrido Li-grafito [81], **Fig.2.14.c**. Estos resultados resultan muy relevantes, ya que los electrolitos utilizados en estas baterías presentan incompatibilidad con las partículas de grafito. Este hecho se debe a que las fuerzas entre las láminas son débiles y la co-intercalación de iones litio y de disolvente puede producir una deslaminación del grafito [82].

Brückner y col. [68] han publicado interesantes resultados utilizando un ánodo basado en un carbón duro para baterías Li-S, obteniendo una buena estabilidad durante un número prolongado de ciclos (más de 550).

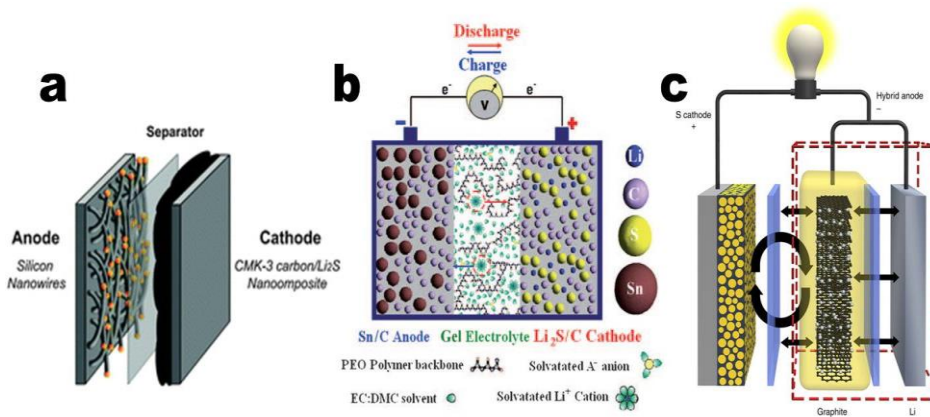


Figura 2.14. Configuraciones de baterías Li-S utilizando distintos ánodos.

2.4.4.2 Electrolitos y separadores

La función primaria de un electrolito en una batería Li-S, así como en cualquier otra celda electroquímica, es servir de medio para transportar de forma eficiente los iones entre los electrodos.

El electrolito es uno de los principales responsables del tiempo de vida de una batería Li-S, por tanto debe cumplir con una serie de requerimientos [83]:

- (i) La necesidad de una alta conductividad iónica en la temperatura de operación de la batería.
- (ii) Estabilidad química en el intervalo de voltaje de trabajo. Una de las principales diferencias entre los electrolitos utilizados en baterías Li-S con respecto a los utilizados en baterías Li-ión, reside en la estabilidad química dentro de la ventana de potencial de trabajo. Para las baterías Li-S esta ventana es de $\approx 2.5V$ frente a los $\approx 4V$ en las baterías Li-ión. Esta ventaja permite la posibilidad de utilizar un mayor rango de disolventes.
- (iii) Otro requerimiento es que el electrolito tenga una buena solubilidad de los polisulfuros de bajo orden $S_n^-(n < 4)$, producidos en la reacción electroquímica de la batería y preferiblemente una limitada solubilidad de polisulfuros de alto orden $S_n^-(n \geq 4)$ que puedan migrar hacia el ánodo y reaccionar con él de forma parásita.

Entre los electrolitos utilizados en las baterías Li-S podemos distinguir: electrolitos líquidos, electrolitos poliméricos y sólidos.

Los separadores aíslan físicamente el ánodo y el cátodo y son los materiales en los que se impregna el electrolito. Los usados en baterías Li-ión fundamentalmente están fabricados con fibra de vidrio o membranas poliméricas porosas y permiten el movimiento de iones en el electrolito que tienen absorbido. En las baterías Li-S el separador debe cumplir los mismos requerimientos que en las baterías Li-ión y además debe ser selectivo a los iones con el fin de reducir el efecto Shuttle.

A continuación se describirán los electrolitos y separadores más utilizados en las baterías Li-S.

❖ ***Electrolitos líquidos***

Propiedades como la convección, la baja tensión superficial y la baja viscosidad de los electrolitos líquidos son fundamentales para un buen contacto entre el electrolito y los electrodos, permitiendo al electrolito penetrar en el cátodo poroso y humedecer la superficie del ánodo. Además, junto con el buen transporte de iones y su fácil preparación hacen que estos sean extensamente utilizados. Sin embargo, en las baterías Li-S estas propiedades tienen sus desventajas ya que los electrolitos líquidos favorecen la disolución y transporte de los polisulfuros generados durante el ciclado de la batería [83].

Solventes

La electroquímica de las baterías Li-S, el equilibrio dinámico y la cinética del azufre y de los polisulfuros se ven afectados por el tipo de solvente elegido [45], afectando al rendimiento electroquímico de la batería.

Los dos tipos de solventes apróticos más utilizados en las baterías Li-S son los basados en éteres y en carbonatos (**Fig.2.15**).

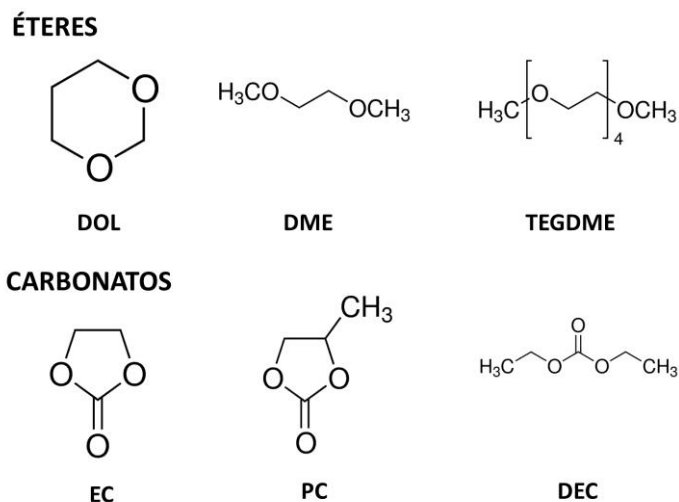


Figura 2.15. Solventes más utilizados en baterías Li-S

Los primeros esfuerzos se centraron en la utilización de solventes que presentaran una alta solubilidad de polisulfuros. Estos eran principalmente solventes que presentaban una alta basicidad como 1,3-Dioxolano (DOL) [47], 1,2-Dimetoxietano (DME) y Tetraetilenglicoldimetiléter (TEGDME) [59]. Actualmente lo más común es utilizar una mezcla de estos solventes, combinando una buena solubilidad de polisulfuros y una baja viscosidad, ya que una alta viscosidad del electrolito puede provocar la formación de una capa pasivante en la superficie del electrodo de azufre debido a la baja difusión de los polisulfuros.

Las mezclas binarias más utilizadas son DME:DOL y DME:TEGDME [84] en proporciones 1:1 y 1:4 (v:v), respectivamente. Se ha demostrado que los electrolitos que tienen en su formulación DOL favorecen la disolución de los polisulfuros en la meseta superior

de descarga, mientras que la meseta inferior de descarga es dependiente de la proporción de la mezcla binaria de solventes, ya que factores como la viscosidad y conductividad del electrolito son muy influyentes en la actividad del azufre.

Los solventes basados en carbonatos (**Fig.2.16**) han sido extensamente utilizados en baterías Li-ión y raramente se han utilizado para baterías Li-S. Estos no son apropiados ya que los polisulfuros generados pueden reaccionar con los solventes produciendo una pérdida irreversible del material [85]. No obstante, algunos de ellos como Carbonato de etileno (EC), Carbonato de propileno (PC) y Carbonato de dietilo (DEC) han sido estudiados con electrodos que contienen azufre de cadena corta con buenos resultados electroquímicos [86, 87].

Sales

Las sales de litio comúnmente utilizadas para baterías Li-S son Perclorato de Litio, LiClO_4), Hexafluorofosfato de Litio (LiPF_6), Trifluorometanosulfonato de Litio (LiCF_3SO_3 , LiTFS) y Bistrifluorometanosulfonimida de Litio (LiTFSI), cuya estructura de Lewis está representada en la **Fig. 2.16**.

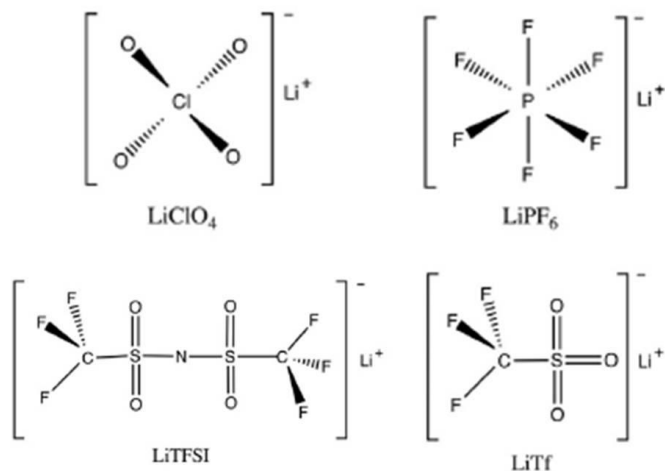


Figura 2.16 Representación de Lewis de las sales de Litio más utilizadas en baterías Li-S.

Las dos sales más utilizadas en la actualidad son LiTFS y LiTFSI debido a su mayor estabilidad térmica e hidrolítica en comparación con LiPF_6 , sal tradicionalmente usada en baterías Li-ión. A diferencia de los solventes sobre la electroquímica de la batería, la utilización de las sales no parecen influenciar de forma clara el comportamiento electroquímico de la batería [85].

Sin embargo, un factor influyente de forma clara al rendimiento electroquímico es la concentración de la sal de litio en la mezcla binaria de disolventes orgánicos. Concentraciones elevadas de la sal e.g 7M LiTFSI en DME:DOL inhibe la disolución de polisulfuros de litio y estabiliza el ánodo de litio [88]. La posible razón de la mejora electroquímica puede encontrarse en la cercanía de la concentración de la sal con la saturación de la disolución electrolítica, dificultando la disolución de polisulfuros, mitigando parcialmente el efecto Shuttle y evita daños en el ánodo de litio.

A voltajes de 3.0V y 3.55V, las sales LiTFS y LiTFSI respectivamente pueden disolver el sustrato de aluminio [89,90] y los colectores de corriente de acero inoxidable [91], debido a la posible reacción de los aniones TFS⁻ y TFSI⁻ con el aluminio, por lo que es importante limitar el rango de voltaje de operación.

Aditivos

La utilización de aditivos en los electrolitos líquidos resulta de gran utilidad para pasivar y proteger la superficie del ánodo de Litio de la reacción con el electrolito y los polisulfuros.

Uno de los más utilizados es el **LiNO₃**, un aditivo oxidante, que se añade al electrolito para estabilizar el ánodo de litio metálico por la formación in situ de una capa protectora en la superficie del mismo. Aunque su mecanismo de actuación aún no está completamente definido, el LiNO₃ es reducido a especies insolubles del tipo Li_xNO_y y oxida a los sulfuros de la disolución y de la superficie del ánodo a Li_xSO_y, pasivando el ánodo de litio metálico y evitando la continua reacción entre el litio y los polisulfuros [92].

Otro aditivo que ha sido probado es el **P₂S₅** que puede reaccionar con Li₂S_x (1≤x≤8) para formar complejos solubles. Podría convertir las especies menos solubles como Li₂S y Li₂S₂ en complejos solubles. Este proceso evitaría la precipitación de Li₂S y Li₂S₂ en el ánodo de litio [93].

También se ha estudiado la adición al electrolito de una pequeña cantidad de polisulfuros de litio de alto orden [94]. Con ello se persigue producir un efecto buffer, siguiendo el principio de

LeChatelier, y así evitar la disolución de los polisulfuros generados durante el proceso de descarga.

Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos constituyen una interesante alternativa como solventes en baterías Li-S ya que son no inflamables, presentan una buena estabilidad química y una alta conductividad iónica.

Entre ellos podemos encontrar el compuesto PP13-TFSI, un solvente viscoso que puede contrarrestar la alta solubilidad y difusión de los polisulfuros en solventes como DME. [95]. Otro líquido iónico utilizado ha sido Py₁₄TFSI, el cual puede mitigar la corrosión del ánodo de litio metálico por los polisulfuros y mejorar el ciclado, la eficiencia y la estabilidad de la batería [96].

Aunque los avances en baterías Li-S utilizando como electrolito líquidos iónicos son muy prometedores, existen una serie de inconvenientes de peso para su utilización. Por un lado, presentan mayor viscosidad que los solventes orgánicos utilizados, lo que produce una disminución de la conductividad y movilidad de los iones. Por otro lado estos líquidos iónicos son mucho más caros que la mayoría de los solventes orgánicos. Por estos motivos, no han sido objeto de estudio de la presente Tesis Doctoral.

❖ *Electrolitos basados en geles poliméricos y sólidos*

Los electrolitos poliméricos y sólidos ofrecen una mayor capacidad de reducir la solubilidad de los polisulfuros y bloquear el efecto Shuttle que los electrolitos líquidos en baterías Li-S. Además estos electrolitos podrían proteger el ánodo de litio metal

minimizando la formación de dendritas, lo cual mejora la seguridad de operación de las baterías así como su tiempo de vida. Sin embargo, estos electrolitos presentan una baja conductividad iónica debido a la alta viscosidad de los polímeros y a la elevada barrera energética para el transporte de iones litio en los electrolitos sólidos.

Un electrolito basado en un gel polimérico estará compuesto por un polímero, una sal de litio y un agente plastificante. Algunos de los usados en baterías Li-S están basados en Fluoruro de polivinilideno (PVDF) [97] o en Óxido de polietileno (PEO) [98].

Los electrolitos sólidos que están siendo investigados en baterías Li-S, como los electrolitos cerámicos, están basados en tiosilicatos [99,100] y los resultados preliminares obtenidos han sido prometedores.

Aunque estos electrolitos pueden solucionar algunos de los inconvenientes generados en las baterías Li-S, su implementación a gran escala supone un problema, ya que presentan una baja conductividad a temperatura ambiente, son mucho más complejos de preparar que los electrolitos líquidos y su coste es muy elevado.

❖ *Separadores*

Aunque los separadores no son una parte intrínseca de los electrolitos líquidos, estos son necesarios para mantener la integridad física de la celda.

Los separadores comúnmente usados en las baterías Li-S provienen de casas comerciales especializadas y siguen la estela de los utilizados en baterías Li-ión. En este sentido la empresa Celgard [101] suministra membranas poliméricas basadas en Poliolefinas

como polipropileno o polietileno. Otros separadores también utilizados son los de fibra de vidrio de diferente porosidad, como los que provee la empresa Whatman [102].

Estos tipos de separadores tienen una habilidad limitada para bloquear el movimiento de los polisulfuros a no ser que sean funcionalizados. En este sentido, recientemente se ha recurrido a la utilización de membranas de NAFION litiadas [103] mucho más selectivas a los iones litio.

2.4.4.3 Materiales catódicos

Como se ha descrito en apartados anteriores, el cátodo de estas baterías está compuesto por S. El azufre elemental es uno de los no metales más antiguos de la tierra y fue descubierto por Antoine Lavoisier en 1777. Inicialmente fue usado como “ingrediente” principal en la pólvora y recientemente está tomando otros papeles importantes en el desarrollo del almacenamiento de energía y sistemas de conversión. Debido a su bajo número atómico y su capacidad de intercambiar más de un electrón con el litio metálico, el azufre presenta los valores teóricos más altos de capacidad específica y energía específica entre los cátodos sólidos existentes, como se ha señalado. [37] Además el azufre puede obtenerse como subproducto del refinamiento del petróleo y a partir de fuentes de azufre como minerales sulfurados, es decir, es un elemento abundante con un bajo impacto medioambiental.

El cátodo de azufre es el componente principal en las baterías Li-S, ya que es el que hace posible la alta densidad energética de la

batería, pero no está exento de problemas. La utilización directa del azufre como cátodo en la batería no resulta práctica debido a su naturaleza poco conductora y al acusado efecto Shuttle que presenta, que termina derivando en un bajo rendimiento electroquímico de la batería. Por tanto para superar estos inconvenientes es necesario un segundo componente que actúe como matriz conductora y hospede al azufre. Esta matriz hospedadora debe cumplir una serie de requisitos:

- (i) Una alta afinidad por el azufre, para asegurar su incorporación estable.
- (ii) Alta conductividad eléctrica para favorecer la reacción electroquímica del azufre.
- (iii) Una microestructura adecuada y accesible para que el electrolito llegue al azufre y los polisulfuros puedan retenerse.
- (iv) Que amortigüe los cambios de volumen producidos durante el proceso de ciclado.

Dentro de las matrices utilizadas para formar cátodos composites con azufre, podemos distinguir tres tipos: matrices poliméricas, matrices de compuestos inorgánicos y matrices basadas en carbón.

❖ **Composites Azufre-polímero**

En las baterías Li-S, los polímeros pueden jugar otro papel que no sea únicamente su uso como aglomerante en los electrodos. Pueden ser utilizados como matriz en cátodos composites S-polímero.

Ya que los polímeros pueden ser sintetizados por métodos variados y el S debe ser sintetizado a baja temperatura, se han desarrollado una variedad de composites que tienen por objetivo la reducción de la disolución y del efecto Shuttle de los polisulfuros, la mejora de la conductividad, y el control de la morfología del electrodo.

Se han estudiado diferentes composites como S-Poliacrilonitrilo (S-PAN)[104,105], S-Polipirrol (S-PPy)[106,107] y S-Polianilina (S-PANI)[108,109].

Para el diseño de los composites de S-polímero se han empleado distintas estrategias para hospedar el S y confinar los polisulfuros. La más popular es la basada en el concepto “*core-shell*” [110], esquematizada en la **Fig.2.17.a**. Esta estrategia aporta mejoras en la conductividad y asegura una alta utilización del azufre. Además las partículas que forman el *core-shell* actúan como pequeños reactores para confinar los polisulfuros en su interior evitando la pérdida irreversible de material activo. Asimismo la cubierta polimérica evita la aglomeración del S asegurando un contacto íntimo de este con el polímero.

Modificaciones en la estrategia *core-shell* también han sido estudiadas, como la síntesis de una cubierta polimérica hueca, mostrada en la **Fig.2.17.b**. Esta cubierta permite amortiguar los cambios de volumen producidos durante el ciclaje de la batería [111]. Recientemente se está analizando otra modificación del *core-shell* conocida como *yolk-shell*, cuyo concepto se esquematiza en la **Fig.2.17.c**. En este caso, el espacio interior de la cubierta polimérica es aún mayor, amortiguando en mayor medida los cambios de volumen producidos. [112]

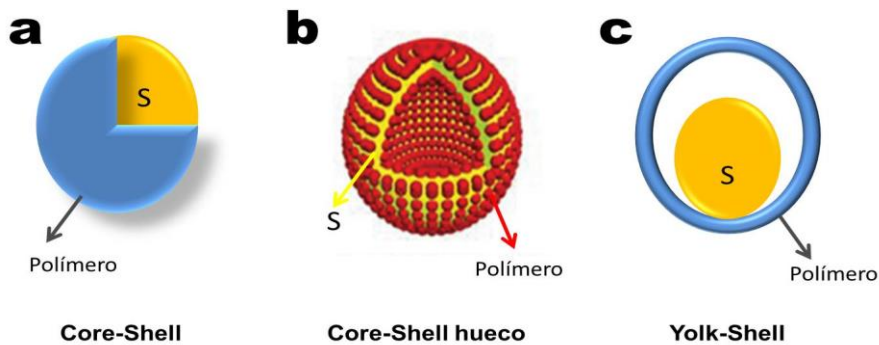


Figura 2.17. Estrategias de síntesis para la obtención de composites S-polímero.

❖ *Composites Azufre-Compuestos inorgánicos.*

Algunos materiales inorgánicos tales como óxidos metálicos, metal-organic frameworks (MOFs) y tamices moleculares mesoporosos se han empleado como aditivos o matrices en la configuración de composites con S.

Compuestos como $Mg_{0.8}Cu_{0.2}O$, La_2O_3 , TiO_2 y Al_2O_3 [112-118] han sido añadidos como aditivos en forma de nanopartículas. Estos materiales permiten una mayor utilización del S ya que aumentan el área superficial y evitan la aglomeración de las partículas, logrando además absorber los polisulfuros formados. Esta introducción de nanopartículas en el composite puede aumentar la capacidad liberada por la batería y por tanto mejorar el su rendimiento electroquímico. Sin embargo, en muchos de las investigaciones publicadas, el porcentaje de azufre en el electrodo es inferior al 50%, considerando toda la masa del cátodo, lo cual es una desventaja en términos de densidad energética frente a las baterías Litio-ión convencionales.

Uno de los óxidos metálicos más estudiado ha sido el TiO_2 [117,118]. Sin embargo, su utilización como matriz está

condicionada debido a su baja superficie específica y su pequeño volumen de poro que limitan la cantidad de azufre que puede confinarse. Para solventar estos inconvenientes, Cui y col. [119] se han basado en la estrategia *yolk-shell* para preparar composites TiO_2 -S, como se muestra en la **Fig.2.18.a**. Este diseño les ha permitido ciclar la batería durante un elevado número de ciclos.

Actualmente han irrumpido con fuerza el uso de *metal-organic frameworks* (MOFs) en baterías Li-S. La ventaja de los MOFs puede resumirse en dos propiedades: por un lado su porosidad y su posibilidad de interacción con el azufre; y por otro lado la posibilidad de formar fuertes interacciones con los polisulfuros generados debido a la polaridad en superficie que presentan. Algunos MOFs utilizados están basados en metales como el Cr, MIL-100(Cr)[120] y el Ni, $\text{Ni}_6(\text{BTB})_4(\text{BP})_3$ [121] en los cuales el azufre es hospedado para formar composites, como muestra la figura **Fig.2.18.b**.

Más reciente ha sido la innovación en este tipo de composites formados con óxidos utilizando la fase Ti_4O_7 , como muestra la **Fig.2.18.c** [122]. Este material presenta una mayor conductividad que el TiO_2 y al igual que el TiO_2 afinidad por los polisulfuros.

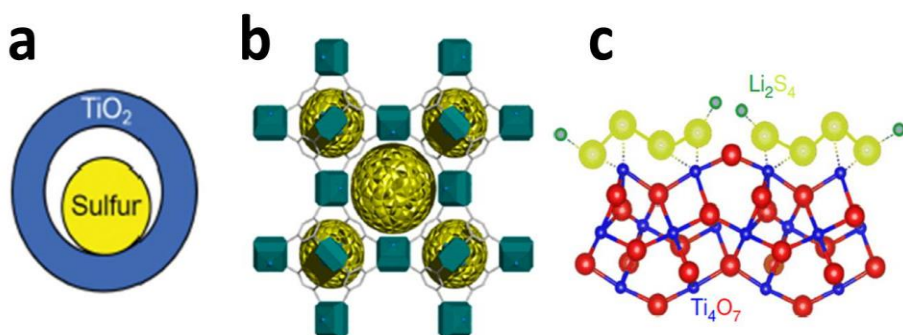


Figura 2.18. a) Yolk-shell, b) MOF-S, c) Interacción con PS en Ti_4O_7 .

❖ *Composites Azufre-Carbón*

El material más popular utilizado para la preparación de composites con azufre es el C. El carbón presenta una serie de propiedades que lo convierten en una matriz idónea para alojar el azufre:

- (i) Una alta conductividad eléctrica comparada con los polímeros.
- (ii) Estructura porosa, propiedad esencial para poder acomodar el azufre y mejorar la conductividad en el cátodo procurando una mayor infiltración del electrolito.
- (iii) Posibilidad de sintetizar morfologías diferentes, permitiendo un mejor transporte de carga.
- (iv) En general un bajo coste, comparado con otros sistemas.

Ya que el objeto de la presente Tesis Doctoral es el estudio de diferentes tipos de carbones como matriz en baterías Li-S, en apartados posteriores se describirá detalladamente su utilización en cátodos composites con azufre.

2.5 Materiales catódicos basados en Carbón para baterías Li-S.

Los materiales basados en carbón han sido estudiados con anterioridad para sistemas de almacenamiento de energía, ya sea

para baterías Li-ión, supercondensadores, celdas de combustible, así como para almacenamiento de hidrógeno.

La utilización de materiales basados en carbón está motivada principalmente por la conductividad, estabilidad química y adaptabilidad a diferentes procesos que presentan los carbones sólidos con hibridación sp^2 , exhibiendo una gran diversidad cristalina, distinta morfología, porosidad y textura. La optimización de estos parámetros resulta fundamental para un correcto rendimiento electroquímico cuando son utilizados como electrodos en baterías. Esta motivación ha promovido la síntesis de carbones con diferentes estructuras y porosidad, además de la elección de distintos precursores y diferentes condiciones de síntesis y posteriores activaciones.

Estas variedades de carbones son susceptibles de ser utilizados para alojar el S y proporcionar la conductividad necesaria y evitar la disolución del material activo. Carbones nanoestructurados porosos, con una elevada superficie específica y que permitan el acceso al azufre, resultan excelentes candidatos para su utilización en cátodos.

Los carbones nanoestructurados, mostrados en la **Fig.2.19**, podemos clasificarlos según su dimensionalidad en: (i) 1D, como los nanotubos, nanohilos, nanofibras; (ii) 2D, como el grafeno o el óxido de grafeno y (iii) 3D, como aerogeles, esponjas y otras estructuras. Además dentro de estos carbones nanoestructurados podemos distinguir, en función de su porosidad y siendo D, el tamaño de poro:

(i) carbones microporosos, $D < 2\text{nm}$, (ii) carbones mesoporosos, $2\text{nm} < D < 50\text{nm}$ y (iii) carbones macroporosos $D > 50\text{nm}$.

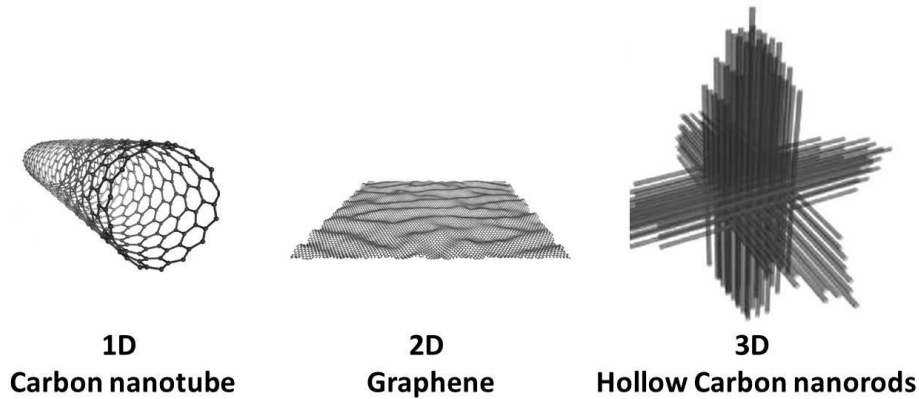


Figura 2.19. Geometría de materiales basados en carbón.

Para la adición de S en este tipo de carbones se pueden seguir dos estrategias: (i) “*surface coating*”, mediante la cual el S queda recubierto por el material de carbón y (ii) “*sulfur loading*”, mediante la cual el azufre se aloja en la estructura del material de carbón. La configuración de composites siguiendo ambas estrategias será descrita con detalle a continuación.

2.5.1 *Métodos de síntesis para la preparación de composites Carbón-Azufre.*

Para la preparación de composites C-S existen varias rutas de síntesis que permiten una adecuada encapsulación del S en la matriz de carbón, consiguiendo una mejor utilización del material activo. Los métodos de síntesis que se detallan a continuación son utilizados en las dos estrategias anteriormente mencionadas, *surface coating* y *surface loading* y pueden dividirse en: (i) métodos de mezcla

mecánica, (ii) métodos de tratamiento con calor y (iii) métodos basados en el uso de disolventes.

❖ **Mezcla mecánica**

Podemos hacer una distinción en función del modo de mezcla utilizada, ya que podemos diferenciar entre molienda mecánica estándar y molienda mecánica de alta energía.

La **molienda mecánica estándar** se ha utilizado para la preparación de cátodos convencionales de S donde el elemento es mezclado con un agente conductor y un aglomerante de partículas. Este método presenta grandes inconvenientes ya que no se consigue buen contacto entre las partículas del carbón y las de azufre y por tanto no se logra una buena utilización del material activo. Este método raramente es utilizado en la actualidad y ha quedado relegado a la preparación de mezclas (*slurries*) para la obtención de los electrodos. En cambio, la utilización del método de **molienda mecánica de alta energía** mediante un molino de bolas permite aplicar una mayor energía en el proceso de mezcla y así obtener una mejor conexión entre el carbón y el azufre. [123]

❖ **Tratamientos térmicos**

Esta ruta de síntesis tiene como objetivo fundir o sublimar el S sólido para ser infiltrado en la matriz de carbón. Durante el proceso de calentamiento, el S fundido o sublimado puede difundir dentro de los poros de la matriz de carbón obteniéndose materiales electródicos con elevados y estables valores de capacidad. Estos tratamientos necesitan la utilización de una atmósfera inerte de N₂,

Ar y en ocasiones vacío, para poder llevar a cabo los diferentes calentamientos. Podemos distinguir tres tipos de tratamientos térmicos: (i) **tratamiento térmico en dos etapas**, (ii) **fundido del S sólido** y (iii) **sublimación del S sólido**.

El **método de tratamiento térmico en dos etapas** se realiza calentando el composite C-S a una temperatura comprendida entre 150°C y 200 °C. El S funde y puede difundir por la estructura porosa del carbón. Posteriormente la temperatura es aumentada considerablemente para evaporar, y así eliminar, el exceso de azufre que cubre la superficie externa del carbón. Este método consigue un fuerte contacto C-S y por tanto una buena utilización del material activo. [124,125,]

El **método de fundido del S sólido** se realiza en una única etapa calentando el composite a 150-155°C. A esta temperatura el Azufre funde y presenta una baja viscosidad permitiéndole difundir fácilmente en los poros de la matriz de carbón.[126,127]

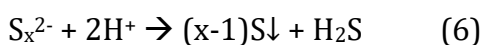
Finalmente, el **método de sublimación del S sólido** se realiza calentando el azufre por encima de 300°C provocando su transformación a fase gaseosa, quedando impregnado en la matriz de carbón.[128-130]

El tratamiento térmico en los dos primeros métodos, suele realizarse en hornos provistos de atmósfera inerte. El último método descrito requiere de un tubo de vidrio o de cuarzo segmentado con dos compartimentos, el cual puede acondicionarse con atmósfera inerte.

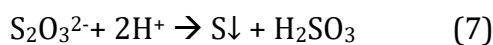
❖ *Síntesis basada en disolventes*

Esta ruta de preparación de composites está basada en la preparación de una disolución de S que posteriormente es mezclada con el material de carbón. Siguiendo una nucleación heterogénea, el S precipitado es fuertemente retenido o adsorbido en el substrato de carbón. Los disolventes más utilizados son (i) **Disulfuro de Carbono (CS₂)**, (ii) **Sulfuro de Sodio (Na₂S)** y (iii) **Agua**.

La utilización de **CS₂** implica la preparación de una disolución de S/CS₂ a la cual se le añade el carbón para posteriormente evaporar el disolvente. [131,132] En cambio para la utilización de **Sulfuro de sodio** [133,134] es necesario preparar una disolución en agua de esta sal junto con azufre elemental para posteriormente, mediante tratamiento ácido, producir una deposición química (ver reacción (5 y 6)).



La utilización de **H₂O como disolvente** para la preparación de composites [135,136] sigue el mismo principio que el anteriormente descrito. De forma que a partir de una disolución de una sal de azufre en agua, como tiosulfato sódico (Na₂S₂O₃), se produce la precipitación del azufre con tratamiento ácido, permitiendo incorporarlo al carbón (ver reacción (7)).



La utilización de las diferentes rutas de síntesis para preparar composites C-S depende en cierta medida del tipo de material de carbón con el que sea preparado. Los tratamientos térmicos son la mejor ruta para encapsular el S y proveer un buen contacto C-S, pero su utilización a mayor escala no sería económicamente viable, ya que es necesario alta temperatura y al mismo tiempo una atmósfera inerte. La mezcla mecánica resulta la ruta de preparación más sencilla y económica, pero es la que peor contacto C-S reporta. La síntesis con disolventes como el CS_2 permite una buena infiltración del azufre, pero la utilización de este disolvente tóxico rompe con la idea de obtener baterías con bajo impacto ambiental basadas en S. El uso de Na_2S trae aparejados inconvenientes muy parecidos, pero en este caso debido al producto generado (H_2S) que presenta alta toxicidad. Finalmente, el uso de sales como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ disueltas en agua resulta la vía más atractiva, segura y con menor impacto ambiental para la preparación de composites C-S, procurando una buena infiltración del material activo y un buen contacto C-S.

2.5.2 Surface Coating

El carbón es un excelente material para preparar recubrimientos debido a su alta conductividad, su densa estructura y su naturaleza elástica. Esta estrategia ha sido utilizada para mejorar el rendimiento electroquímico de electrodos en baterías Li-ión. Sin embargo, las técnicas de recubrimiento para estas baterías, como la deposición en fase de vapor (CVD) [137], síntesis hidrotermal [86,138], solvotermal e ionotermal [139] normalmente requieren de elevada temperatura ($>500^\circ\text{C}$) con objeto de incrementar la

conductividad iónica de la capa de recubrimiento. Utilizar una elevada temperatura no es adecuado para sintetizar composites C-S, ya que el punto de ebullición del azufre es de 445°C. Por tanto se necesitan materiales de carbón que puedan utilizarse a baja temperatura para la formación de los composites.

Esta estrategia de preparación de composites con S permite un mejor confinamiento de los polisulfuros formados y adaptabilidad a los cambios de volumen producidos durante la reacción electroquímica. Aunque también entraña inconvenientes, ya que el tamaño de las partículas de S suele ser relativamente grande (de tamaños superiores a 500 nm) lo que puede dificultar el transporte de electrones en las partículas provocando una peor utilización del material activo. Además, la producción de un recubrimiento perfecto en las partículas de S resulta muy complicada, provocando que los polisulfuros no sean eficazmente retenidos y por tanto afecte al rendimiento electroquímico de la celda. Algunas posibles soluciones a estos inconvenientes podrían consistir en la disminución del tamaño de las partículas de S o producir recubrimientos capa a capa (*layer-by-layer*).

❖ ***Composites Azufre-Grafeno y Azufre-Óxido de grafeno.***

El grafeno es un material de carbón cuyo espesor es de un átomo y se engloba dentro de los carbones 2D. Este material presenta una extraordinaria conductividad eléctrica, una alta superficie específica y una estabilidad estructural extraordinaria, permitiendo la transferencia de electrones a través de su plano basal

[140]. La síntesis de grafeno se lleva a cabo, principalmente, a través de tres métodos: (i) método de crecimiento epitaxial, (ii) exfoliación micromecánica y (iii) exfoliación micromecánica asistida por disolventes [141]. Por otro lado el óxido de grafeno (GO), es un material de carbón, oxígeno e hidrógeno rico en distintos grupos funcionales como epóxidos, fenoles, hidroxilos o carbonilos, cuya estructura y propiedades depende del método de síntesis y del grado de oxidación. De forma general para su síntesis se siguen los métodos de Brodie, Staudenmaier y Hummers, los cuales implican la oxidación del grafito en polvo. El GO es hidrofílico y por tanto fácilmente dispersable en agua permitiendo sintetizar de forma sencillas composites con S.

Debido a la excepcional conductividad eléctrica, la resistencia mecánica y flexibilidad, los materiales basados en grafeno resultan apropiados para integrar en ellos S [142,143]. Los dos métodos de síntesis seguidos para la preparación de estos composites, esquematizados en la **Fig. 2.20**, son el tratamiento térmico y la síntesis basada en disolventes.



Figura 2.20. Esquema de síntesis de composites azufre-grafeno.

❖ *Composites Azufre-Carbon Black.*

El negro de carbón (carbon black) es un material que se produce por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo. Se trata de un carbón amorfo con una alta relación superficie/volumen y es un nanomaterial ampliamente usado en la industria.

En el ámbito de las baterías, el Carbon black es usado como un aditivo conductor en los electrodos, pero sus propiedades físico-químicas lo convierten en un adecuado candidato para formar parte de electrodos composites en baterías Li-S. En estos composites el carbón forma un recubrimiento sobre las partículas de S obteniéndose una gran área de contacto entre los clústers de carbón y el azufre. Esta configuración permite que el carbón actúe como agente adsorbente de polisulfuros, obteniéndose interesantes resultados [136]. El método de preparación comúnmente usado para estos composites, **Fig.2.21**, suele ser la síntesis basada en disolventes.

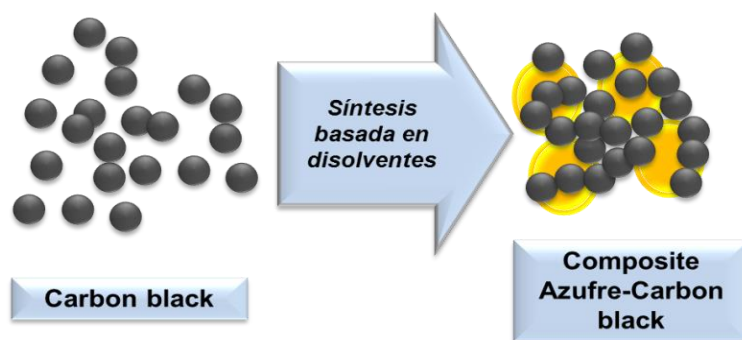


Figura 2.21. Esquema de síntesis de composites azufre-Carbón black.

❖ *Composites Azufre-esferas de Carbón huecas.*

Las esferas de carbón huecas (hollow carbon spheres, HCFs) son un material basado en carbón sintetizado por el método “Hard-template” y por síntesis hidrotérmal. Estas esferas presentan un gran espacio interior y una pared mesoporosa de pequeño grosor. El tamaño de las esferas suele encontrarse entre 200-500 nm cuando son sintetizadas por métodos de plantilla y aún más pequeñas (de 80 nm) si son sintetizadas por vía hidrotérmal.

En la preparación de composites con S, el espacio interior de las esferas permite encapsular el azufre y los polisulfuros formados. Adicionalmente la pared mesoporosa permite el paso de iones Li y la impregnación por parte del electrolito [129,144,145]. Los métodos de preparación de estos composites, **Fig.2.22**, suelen ser los basados en tratamientos térmicos.

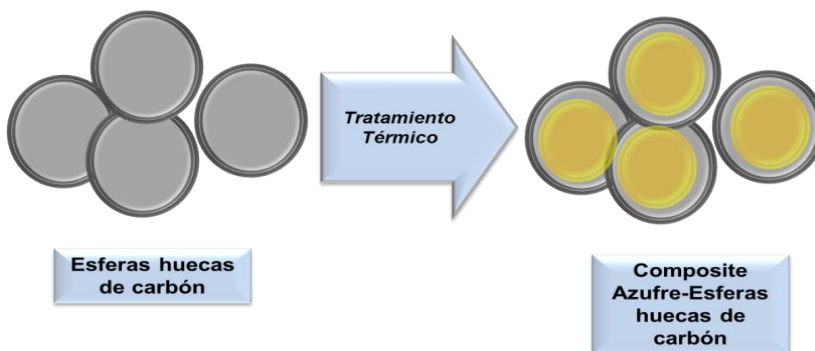


Figura 2.22. Esquema de síntesis de composites azufre-esferas huecas de carbón.

❖ *Composites Azufre-Nanotubos de Carbón y Azufre-Nanofibras de Carbón*

La estructura de un Nanotubo de carbón (CNTs) puede describirse a partir del el enrollamiento de una lámina (SWCNT) o varias (MWCNT) de grafeno. Son materiales ligeros, huecos y porosos con una alta resistencia mecánica apropiados para configurar composites con S. La función de los nanotubos en los composites con S es similar a la descrita para otros tipos de carbón: formar una red conductora que facilite el transporte de los electrones, adsorber los polisulfuros como consecuencia de la alta superficie y mitigar los cambios de volumen sufridos por el S durante la reacción electroquímica.

Las Nanofibras de carbón (CNFs) presentan una forma similar a los nanotubos, pero normalmente no presentan un hueco en su interior. Son materiales que presentan una buena conductividad eléctrica y resistencia mecánica y también tienden a formar redes conductoras. Los resultados obtenidos con los Nanotubos de carbón parecen ser más prometedores que los obtenidos con las Nanofibras de carbono, donde se experimenta una mayor pérdida de capacidad frente al número de ciclos. [132,134] Ambos composites, **Fig.2.23**, se preparan siguiendo métodos basados en tratamiento térmico y empleo de disolventes.

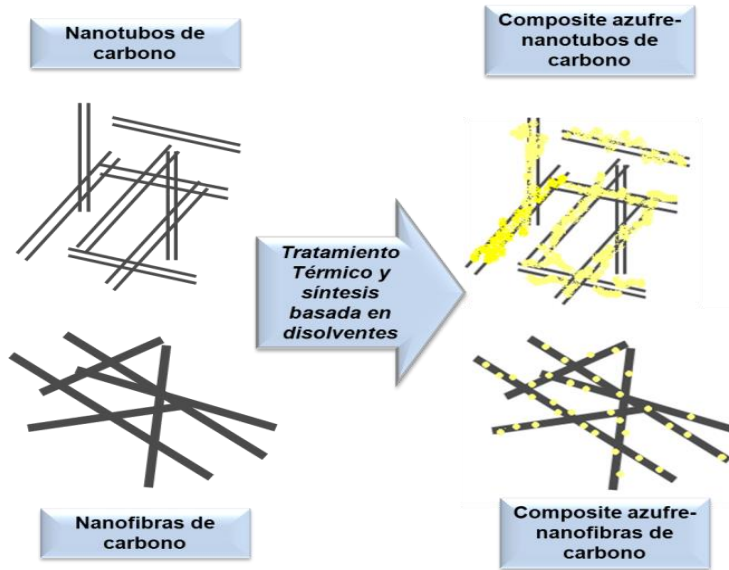


Figura 2.23. Esquema de síntesis de composites azufre-Nanotubos de carbono y azufre-Nanofibras de carbono.

2.5.3 Sulfur Loading

La utilización de carbones porosos resulta una interesante alternativa para alojar S. Una matriz de carbón poroso presenta una serie de propiedades físico-químicas adecuadas para obtener composites que presenten un buen rendimiento electroquímico en electrodos para baterías Li-S:

- (i) Presentan una gran área superficial y gran volumen de poro.
- (ii) Son buenos conductores eléctricos y son químicamente inertes.
- (iii) Permiten alojar e inmovilizar el azufre, que actuará como material activo.

- (iv) Mitiga la disolución de polisulfuros de litio, formados durante la reacción electroquímica, en el electrolito.
- (v) Permiten un transporte de carga más rápido
- (vi) Permiten una mejor impregnación del electrolito en el material activo.

La síntesis de materiales basados en carbón con una determinada porosidad se basa en dos estrategias que implican la utilización de una plantilla, denominadas: “**Hard-template**” y “**Soft-template**”, como muestra la **Fig. 2.24**.

El método **Hard-template** [146-149] es el más utilizado para la síntesis de carbones porosos. Las plantillas inorgánicas (*templates*) comúnmente usadas son sílices y zeolitas. En este método, la plantilla se recubre con un precursor de carbón (sacarosa, brea de petróleo...), para posteriormente y en dos etapas, primero carbonizar el material y después eliminar la plantilla inorgánica con tratamiento ácido (HF, HCl...). Este método de síntesis limita la producción a gran escala de materiales de carbón ya que consume mucho tiempo y conlleva la utilización de tratamientos agresivos para la eliminación de la plantilla.

En el método **Soft-template** [150-152], las plantillas utilizadas son surfactantes (Pluronic F-127, Pluronic F-123...), los cuales mediante un autoensamblaje cooperativo con los precursores de carbón (resinas fenólicas) y su posterior carbonización, permiten la obtención de materiales porosos basados en carbón. Este método de síntesis resulta más viable a gran escala ya que es rápido, de bajo coste y no es necesaria la utilización de tratamientos agresivos para la eliminación de la plantilla.

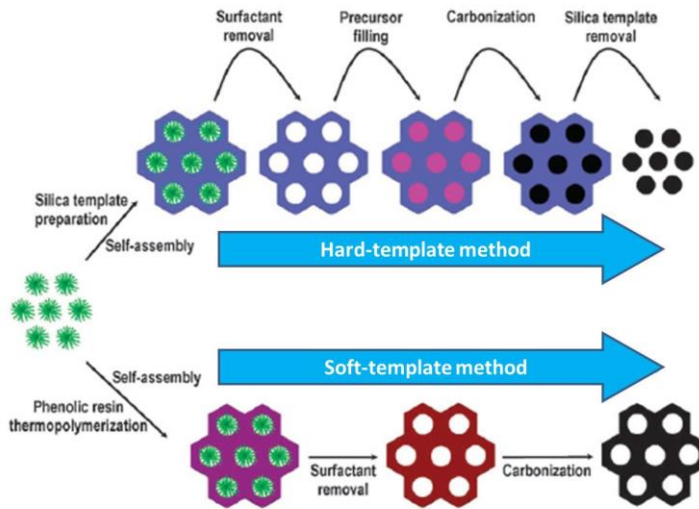


Figura 2.24. Métodos de Hard-template y Soft-template.

La estrategia de *Sulfur Loading* para la preparación de composites permite un mejor contacto entre las partículas de carbón y azufre. La utilización de sustratos porosos genera varios efectos positivos: se mitiga la disolución de polisulfuros en el electrolito, se favorece el transporte de electrones en la matriz de carbón, se acelera el movimiento de los iones de Li y se favorece una mejor impregnación del electrolito, mejorando considerablemente el rendimiento electroquímico de las baterías Li-S.

❖ *Composites Azufre-Carbón macroporoso.*

Un carbón macroporoso es aquel cuyo diámetro medio de poro es superior a 50 nm. Aunque estos materiales presentan un gran diámetro y volumen de poro, requisito indispensable para poder alojar azufre en su estructura, su uso en composites resulta complicado ya que la arquitectura de estos carbonos es demasiado

abierta y no resulta efectiva para retener los polisulfuros formados.[153]

El uso de carbones macroporosos en composites con S conllevan problemas de disolución de polisulfuros (efecto Shuttle) afectando considerablemente al tiempo de vida de las baterías Li-S. Estos composites suelen prepararse, **Fig.2.25**, siguiendo síntesis basadas en disolventes y mediante tratamiento térmico.

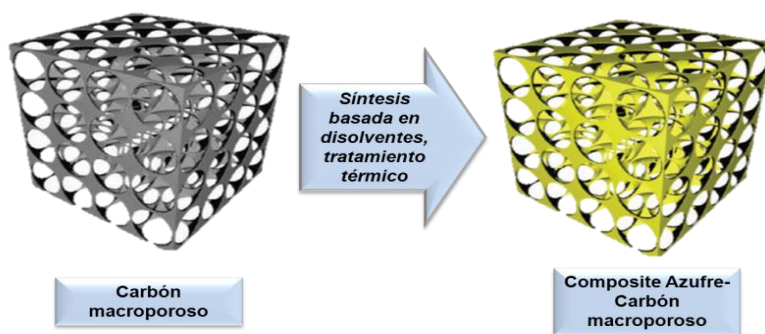


Figura 2.25. Esquema de síntesis de composites azufre-carbon macroporoso.

❖ *Composite Azufre-Carbón mesoporoso*

Un carbón mesoporoso es aquel cuyo diámetro medio de poro está comprendido entre los 2 nm y 50 nm. Estos carbones pueden presentar gran variedad de tamaño y volumen de poro y en general altos valores de área superficial. Además se pueden encontrar con distintos grados de ordenamiento de la mesoestructura.

Un carbón mesoporoso con un tamaño de poro adecuado permite alojar una gran cantidad de azufre obteniéndose un buen rendimiento electroquímico en las baterías. Sin embargo, si el llenado de los poros por parte del azufre no es total, se optimiza el contacto eléctrico de las partículas de carbón y de azufre, limitando

la disolución de los polisulfuros en el electrolito y manteniendo un suministro estable de iones Litio [154-156]. El trabajo pionero en el uso de estos carbones fue el publicado por Nazar y col. [38] donde se utilizó un carbón mesoporoso ordenado, CMK-3, para configurar un composite con S, obteniéndose valores de capacidad específica de $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ estables durante 20 ciclos.

Estos composites suelen prepararse, **Fig.2.26**, siguiendo síntesis basadas en disolventes y mediante tratamiento térmico.

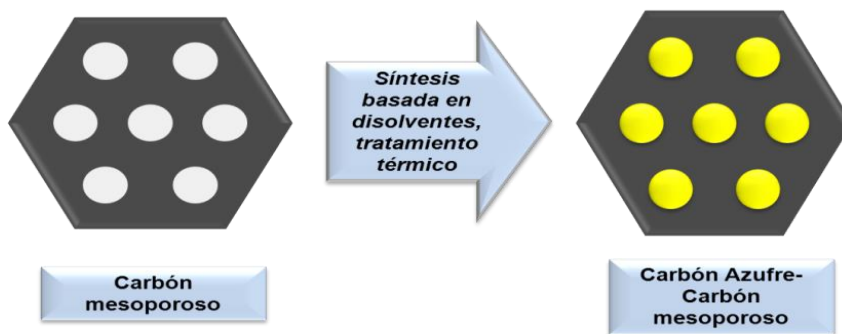


Figura 2.26. Esquema de síntesis de composites azufre-carbon mesoporoso.

❖ *Composite Azufre-Carbón microporoso*

Un carbón microporoso es aquel cuyo diámetro medio de poro es inferior a 2 nm. Estos materiales están considerados como una de las mejores matrices para confinar S, ya que facilitan el uso de moléculas pequeñas de S como material activo, evitando la transición de S_8^{2-} a S_4^{2-} , donde se produce la formación de los polisulfuros solubles. En los estrechos microporos del carbón se confinan las pequeñas moléculas de azufre que evitan la transición a polisulfuros solubles de alto orden. En las curvas de potencial del proceso de descarga se observa únicamente la meseta inferior [86,125,157]. Sin embargo, la preparación de composites que utilizan carbones

microporosos como matriz conductora que contengan un alto contenido de S, resulta complicado ya que el volumen de poro no es muy elevado.

Estos composites suelen prepararse, **Fig.2.27**, siguiendo síntesis basadas en disolventes y mediante tratamiento térmico.

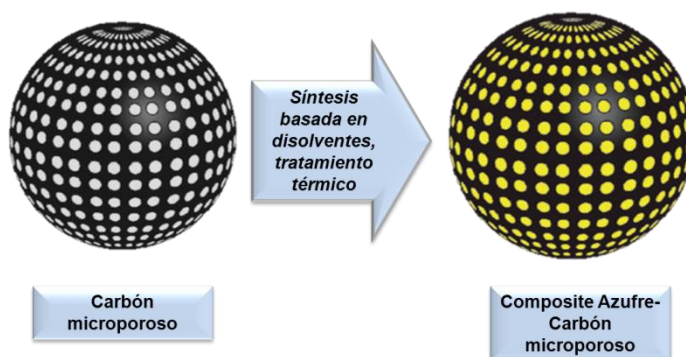


Figura 2.27. Esquema de síntesis de composites azufre-carbon microporoso.

❖ **Composite Azufre-Carbón poroso jerárquico.**

Tras describir las ventajas e inconvenientes de la utilización de carbones porosos en composites con S, resulta lógico pensar que la utilización de una matriz de carbón que combinara los distintos tipos de poros, aportaría grandes beneficios para el confinamiento de azufre y evitaría los problemas aparejados a cada tipo de porosidad.

Para cumplir estas expectativas se están estudiando carbones porosos jerárquicos (Hierarchical porous carbons). Se pueden basar en un diseño bimodal de poros, comúnmente carbones micro/mesoporosos [126,158,161], aunque más recientemente se han analizado diseños trimodales de poros, asociados a carbones o estructuras carbonosas tridimensionales (carbones 3D), donde coexisten micro, meso y macroporos. De esta forma, la

microporosidad se diseña para encapsular e inmovilizar el material activo mejorando la estabilidad electroquímica, la macroporosidad facilita el rápido transporte de iones Li y de electrolito, y la mesoporosidad actúa como un refuerzo de la microporosidad y de la red macroporosa para alojar el azufre. Además, si se trata de mesoporosidad de pequeño tamaño, permitirá alojar las moléculas de S y además evitará la disolución de polisulfuros alargando el tiempo de vida de las baterías [38,127,159,161]. Por el contrario, si se trata de mesoporosidad de tamaño superior, permitirá una mejor transferencia de carga y mejor penetración del electrolito al S alojado en la estructura de carbón, resultando una mayor utilización del material activo [127,154,155,160,161].

2.6. Referencias

- [1] www.energizer.com.pr/learning-center/battery-history.
- [2] P. Gallone, *Electrochim. Acta.* 31, 1986, 148.
- [3] A. Volta, *Phil. Tans. Roy. Soc.* 90, 1800, 403
- [4] G. Planté, “Nouvelle pile secondaire d’une grande puissance” *Compt. Rend.* 50, 1860, 640. Rechercher sur l’électricité, Gauthier-Villars, París, 1883, Capítulo II.
- [5] C.A. Vincent, B. Scrosati: “Modern Batteries”. Segunda Edición. Elsevier. Ltda Oxford, 1997.
- [6] F. Beck, P. Rüetschi. *Electrochim Acta*, 45, 2000, 2467
- [7] T. Naguara, K. Tazawa, *Prog. Battery. Mater*, 10, 1990, 218
- [8] D. Guyonard, J-M. Tarascon, *Adv. Mater.* 6, 1994, 408,412.
- [9] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* 10, 1998, 725-763.
- [10] C.M. Hayner, X. Zhao, H.H. Kung, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3, 2012, 445
- [11] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Higher, *Adv. Energy Mater.* 2, 2012, 922.
- [12] B.L. Ellis, K. T. Lee, L.F. Nazar. *Chem. Mater.* 22, 2010, 691.
- [13] T.H. Kim, J. S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, H. K. Song, *Adv. Energy Mater.* 2, 2012, 860

- [14] M. Saiful Islam and Craig A.J.Fisher, *Chem. Soc. Rev*, 2014, 43, 185.
- [15] W. J. Zhang. *J. Power Sources*. 196, 2011, 13.
- [16] P. G. Bruce, *Solid State Ionics*, 179, 2008, 752.
- [17] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 404, 2001, 359.
- [18] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, j. Berhole, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 2002, 787.
- [19] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, 40, 2002, 1775.
- [20] Z. Yang, H. Q. Wu and B. Simard, *Electrochem. Commun.*, 4, 2002, 574.
- [21] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.* 21, 2009, 2664
- [22] H. Ikeda, T. Saito, H. Tamura, in *Proc. Manganese Dioxide Symp.* Vol. 1 (eds Kozawa, A. & Brodd, R.H.) (IC sample Office, Cleveland, OH, 1975).
- [23] B. C. H. Steele. H. in *Fast Ion Transport in Solids* (ed. Van Gool, W.) 103–109 (North-Holland Amsterdam, 1973).
- [24] M. B. Armand. in *Fast Ion Transport in Solids* (ed. Van Gool, W.) 665–673 (North-Holland Amsterdam, 1973).
- [25] M. S. Whittingham. *Science* 192, 1976, 1226.
- [26] M.S. Whittingham., Chalcogenide battery. US Patent 4009052.
- [27] B. M. L. Rao, R. W. Francis, H.A. Christopher. *J. Electrochem. Soc.* 124, 1977, 1490

- [28] Y. Oumellal, A. Rougier, G. A. Nazri, J.-M. Tarascon, L. Aymard, *Nat. Mater*, 7, 2008, 916.
- [29] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon. *Nature Materials*, 11, 2012,19.
- [30]M. Armand, S. Grugeon, H. Vezin, S. Laurelle, P. Ribiere, P. Poizot, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* 8, 2009, 120.
- [31] <http://www.oxisenergy.com/>
- [32] <http://www.sionpower.com/>
- [33] <https://www.basf.com>
- [34] <http://www.samsung.com/>
- [35]J. T. Ellefson, *Nature*. 456, 2008, 436.
- [36]S. Evers, L. F. Nazar, *Acc. Chem. Res.*, 46, 2013, 1135.
- [37]X. Ji, L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.*,20, 2010, 9821.
- [38]X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater*, 8, 2009, 500.
- [39]A. Manthiram, Y. Fu, Y.-S. Su, *Acc. Chem. Res.* 46, 2013,1125.
- [40]B. C. Melot, J.-M. Tarascon, *Acc. Chem. Res.* 46, 2013, 1226.
- [41] H. Chen, M. Armand, G. Demailly, F. Dolhem, P. Poizot, J.M. Tarascon, *ChemSusChem*, 1, 2008, 348.
- [42] D. Herbert, J. Ulam, U.S. Patent 3043896, 1962
- [43]M. L. B. Rao,. Organic Electrolyte Cells. U.S Patent 3413154, 1966
- [44]D. A. Nole, V. Moss. Battery employing Lithium-Sulfur Electrodes with Non-Aqueous Electrolyte. U. S. Patent 3532543, 1970
- [45]R. D. Rauh, K. M. Abraham, G.F. Pearson, J. K. Suprenant, S. B. Brummer, *J. Electrochem. Soc.* 126, 1979, 523.
- [46]H. Yamin, E. Peled. *J. Power Sources*, 9, 1983, 281.
- [47]E. Peled, Y. Sternberg, A. Gorenshtein,, Y. Lavi. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1989,1621.

- [48] E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, Y. Sternberg. *J. Power Sources*, 26, 1989, 269.
- [49] Y.-X. Yin, S. X., Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed*, 52, 2013, 13186
- [50] C. Dahl, A. Prange, R. Steudel. *Metabolism of Natural Polymeric Sulfur Compounds*. Biopolymers Online, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005.
- [51] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, 231, 2013, 153.
- [52] S. E. Cheon, K.S. Ko, J. H. Kim, S.W. Chin, H.T. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 150, 2003, A796
- [53] S. E. Cheon, K.S. Ko, J. H. Kim, S.W. Chin, H.T. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 150, 2003, A800
- [54] S. E. Cheon, S. S. Choi, J.-S. Han, Y.-S. Choi, B.-H. Jung, H.S. Lim, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 2004, A2067
- [55] X.M. He, W.H. Pu, J.U. Ren, L. Wang, J.L. Wang, C.Y. Jiang, C.R. Wan, *Ionics*, 14, 2008, 335.
- [56] H.-S. Ryu, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, K.-K. Cho, T.-H. Nam, J.-U. Kim, G.-B. Cho, *J. Power Sources*, 163, 2006, 201.
- [57] R. D. Rauh, F.S. Shuker, J.M. Marston, S.B. Brummer. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1977, 1761.
- [58] Y.V. Mikhaylik, J.R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 2004, A1969.
- [59] J. Shim, K. A. Striebel, E.J. Cairns. *J. Electrochem. Soc.*, 149, 2002, A1321.
- [60] B.M.L. Rao, J.A. Shropshire, *J. Electrochem. Soc.*, 128 1981, 942.
- [61] J.R. Akridge, Y. V. Mikhaylik, N. White, *Solid State Ionics*, 175, 2004, 243

- [62] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su., *Chem. Rev.*, 114, 2014, 11751.
- [63] J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. J. Liu, H.L. Wang, H. J. Dai, j. C. Andrews, Y. Cui, M. F. Toney. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 2012, 6337.
- [64] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.* 156, 2009, A649.
- [65] Y. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu, J. Affinito, *ECS trans.* 25, 2010, 23.
- [66] J. Steiger, D. Kramer, R. Mönig. *J. Power Sources*, 261, 2014, 112
- [67] X. Ji, D.-Y. Liu, D.G. Prendiville, Y. Zhang, X. Liu, G. D. Stucky. *Nano Today*, 7, 2012, 10.
- [68] J. Brückner, S. Thieme, F. Böttger-Hiller, I. Bauer, H.T. Grossmann, P. Strubel, H. Althues, S. Sange, S. Kaskel. *Adv. Funct. Mater.* 24, 2013, 1284.
- [69] A. Zhamu, G. Chen, C. Liu, D. Neff, Q. Fang, Z. Yu, W. Xiong, Y. Wang, X. Wang, B.Z. Jang. *Energy environ. Sci.* 5, 2012, 5701.
- [70] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn. *Chem. Soc. Rev.* 39, 2010, 3115.
- [71] X. Huang. *J. Adv. Mater.* 21, 2009, 4593.
- [72] A. Magasinski, P. Dixon, P. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nat. Mater.* 9, 2010, 353
- [73] L.F. Cui, R. Ruffo, C.K. Chan, H.L Peng, Y. Cui. *Nano Lett.* 9, 2009, 491.
- [74] N. Liu, L. B. Hu, M. T. McDowell, A. Jackson, Y. Cui. *ACS Nano*, 5, 2011, 6487
- [75] R. Elazari, G. Salitra, G. Gershin sky, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach. *Electrochem. Commun.* 14, 2012, 21.

- [76] J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati. *J. Power Sources*, 202, 2012, 308.
- [77] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, J. Su, Y.-G. Guo, L.-J. Wan. *Electrochim. Acta*, 91, 2013, 58.
- [78] Y. Yang, M. T. McDowell, A. Jackson, J.J. Cha, S.S. Hong, Y. Cui. *Nano Lett.* 10, 2010, 1486
- [79] J. Hassoun, B. Scrosati. *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 2010, 2371
- [80] M. Agostini, B. Scrosati, J. Hassoun. *Adv. Energy. Mater.*, 2015, 1500481.
- [81] C. Huang, J. Xiao, Y. Shao, J. Zheng, W. D. Bennett, D. Lu, S. V. Laxmikant, M. Engelhard, L. Ji, J. Zhang, X. Li, G. L. Graff and J. Liu, *Nat. Commun.*, 5, 2014, 3015
- [82] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli. *Electrochim. Acta*, 45, 1999, 67.
- [83] J. Scheers, S. Fantini, P. Johansson. *J. Power Sources*, 255, 2014, 204
- [84] D.-R. Chang, S.-H. Lee, S.-W. Kim, H.-T. Kim. *J. Power Sources*, 112, 2002, 452
- [85] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruça, *J. Phys. Chem. C*, 115, 2011, 25132
- [86] S. Xin, L. Gu, N.-H. Zhao, Y.-X. Yin, L.-J. Zhou, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2012, 18510.
- [87] D.-W. Wang, G. Zhou, F. Li, K.-H. Wu, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, I.R. Gentle. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 2012, 8703.
- [88] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, L. Chen, *Nat. Commun.* 4, 2013, 1481.
- [89] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Power Sources* 68, 1997, 320.

- [90] H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine, J. W. Evans, *J. Electrochem. Soc.* 147, 2000, 4399
- [91] H. S. Ryu, H. J. Ahn, K.W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, E. J. Cairns, *J. Power Sources*, 140, 2005, 365
- [92] Y. V. Mikhaylik, U.S. Pat. 7,352,680, 2008.
- [93] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney, C. Liang, *Adv. Funct. Mater.*, 23, 2013, 1064.
- [94] D-J. Lee, M. Agostini, J-W. Park, Y-K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati. *ChemSusChem*, 6, 2013, 2245.
- [95] L. Wang, H.R. Byon. *J. Power Sources*, 236, 2013, 207.
- [96] J. C. Guo, Z. C. Yang, Y. C. Yu, H. D. Abruña, L. A. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 2013, 763
- [97] K. Jeddi, M. Ghaznavi and P. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 1, 2013, 2769.
- [98] J. Hassoun, B. Scrosati. *Adv. Mater.* 22, 2010, 5198.
- [99] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.* 5, 2003, 701.
- [100] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, T. Tatsumi. *J. Power Sources* 182, 2008, 621.
- [101] <http://www.celgard.com/>
- [102] <http://www.whatman.com/>
- [103] Z. Jin, K. Xie, X. Hong, Z. Hu, X. Liu. *J. Power Sources*, 218, 2012, 163
- [104] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimminger, A. Andresen, M. R. Buchmeiser. *Chem. Mater*, 23, 2011, 5024
- [105] L. Wang, X. He, J. Li, J. Gao, J. Guo, C. Jiang, C. J. Wan. *Mater. Chem*, 22, 2012, 22077

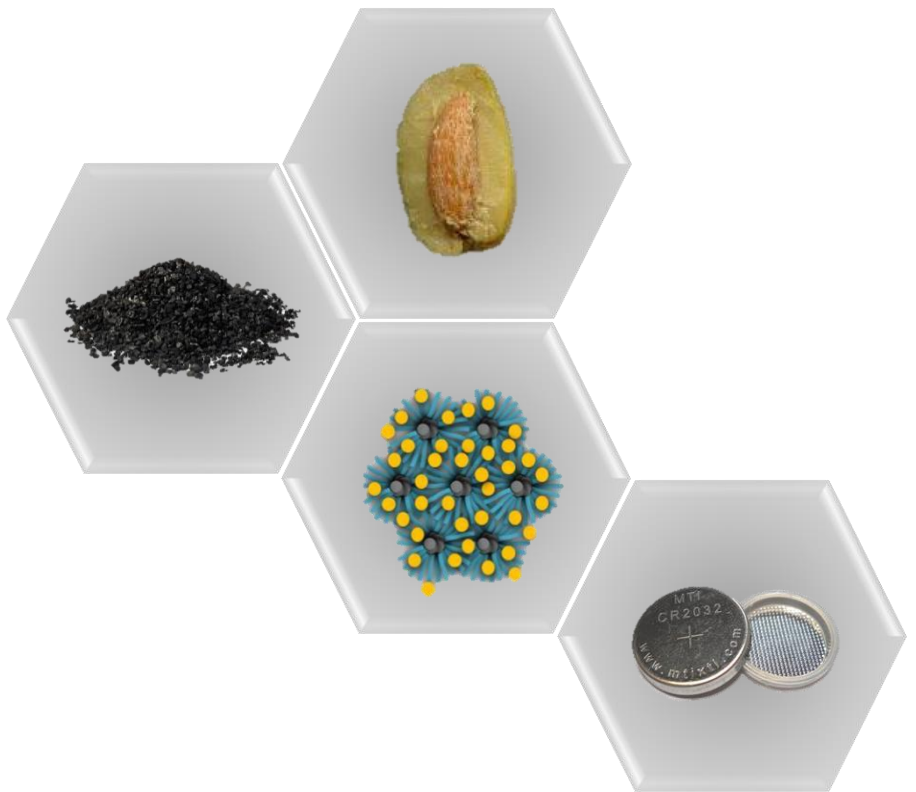
- [106] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G. X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu. *Electrochim. Acta*, 51, 2006, 4634.
- [107] Y.-Z. Fu, Y-S. Su, A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.*, 159, 2012, A1420.
- [108] F. Wu, J. Chen, L. Li, T. Zhao, R. Chen. *J. Phys. Chem. C*, 115, 2011, 24411
- [109] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 2013, 16736.
- [110] F. Wu , J. Chen , R. Chen , S. Wu , L. Li , S. Chen , T. Zhao , *J. Phys,Chem. C*, 115, 2011, 6057
- [111] W. Li , G. Zheng , Y. Yang , Z. W. Seh , N. Liu , Y. Cui , *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2013 , 110 , 7148 .
- [112] W. Zhou , Y. Yu , H. Chen , F. J. DiSalvo , H. D. Abruna , *J. Am. Chem. Soc.* 135, 2013 , 16736 .
- [113] W. Zheng , X. G. Hu , C. F. Zhang , *Electrochem. Solid-State Lett.* 9, 2006, A364
- [114] Y. Zhang , X. Wu , H. Feng , L. Wang , A. Zhang , T. Xia , H. Dong , *Int. J. Hydrogen Energy.* 34, 2009 , 1556 .
- [115] Y. J. Choi , B. S. Jung , D. J. Lee , J. H. Jeong , K. W. Kim , H. J. Ahn , K. K. Cho , H. B. Gu , *Phys. Scr.* 129, 2007 ,62
- [116] K. Dong , S. Wang , H. Zhang , J. Wu , *Mater. Res. Bull.* 48, 2013 , 2079
- [117] B. Ding , L. Shen , G. Xu , P. Nie , X. Zhang , *Electrochim. Acta.*, 107, 2013, 78.
- [118] Q. Li , Z. Zhang , K. Zhang , L. Xu , J. Fang , Y. Lai , J. Li , *J. Solid State Electrochem.* 17, 2013 , 2959
- [129] Z. W. Seh , W. Li , J. J. Cha , G. Zheng , Y. Yang , M. T. McDowell , P. C. Hsu , Y. Cui , *Nat. Commun.* , 4, 2013 , 1331 .

- [120] R. D. Cakan , M. Morcrette , F. Nouar , C. Davoisne , T. Devic , D. Gonbeau , R. Dominko , C. Serre , G. Férey , J. M. Tarascon , *J. Am. Chem. Soc.* 133, 2011, 16154
- [121] J. Zheng , J. Tian , D. Wu , M. Gu , W. Xu , C. Wang , F. Gao , M. H. Engelhard , J. Zhang , J. Liu , J. Xiao , *Nano Lett.* 14, 2014 , 2345 .
- [122] Q. Pang , D. Kundu , M. Cuisinier , L. F. Nazar , *Nat. Commun.* 5, 2014, 4759
- [123] J.-J. Chen, Q. Zhang, Y.-N. Shi, L.-L. Qin, Y. Cao, M.-S. Zheng, Q.-F. Dong. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 2012, 5376
- [124] B. Zhang, X. Qin, G.R. Li, X. P. Gao,. *Energy Environ. Sci.*, 3, 2010, 1531
- [125] D. Li, F. Han, S. Wang, F. Cheng, Q. Sun, W.C. Li. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 2013, 2208
- [126] S.-R. Chen, Y.-P. Zhai, G.-L. Xu, Y.-X. Jiang, D.-Y. Zhao, J.-T. Li, L. Huang, S.-G. Sun. *Electrochim. Acta.*, 56, 2011, 9549
- [127] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G-L. Xu, P. Nie, X. Zhang. *Chem.Eur. J.* 19, 2013, 1013
- [128] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer. *Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 2011, 5904
- [129] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai. *Nano Lett.* 11, 2011, 2644
- [130] S.S. Zhang. *Frontiers in Energy Research.* 1, 2013, 1
- [131] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L.V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J. G. Zhang, B. Schwenzer, J. Liu. *J. Mater. Chem. A.*, 21, 2011, 16603.
- [132] J. Guo, Y. Xu, C. Wang. *Nano Lett.*, 11, 2011, 4288.
- [133] L.W. Ji, M. M. Rao, S. Aloni, L. Wang, E. J. Cairns, Y. G. Zhang,. *Energy Environ. Sci.*, 4, 2011, 5053
- [134] M. Rao, X. Song, E. J. Cairns,. *J. Power Sources.*, 205, 2012, 5053.

- [135] C. Wang, J. Chen, Y. Shi, M.-S. Zheng, Q.-F. Dong, *Electrochim. Acta.*, 55, 2010, 7010
- [136] Y.-S. Su, A. Manthiram, *Electrochim. Acta.*, 77, 2012, 272.
- [137] J. Su, X.-L. Wu, J.-S. Lee, J. Kim, Y.-G. Guo, *J. Mater. Chem. A* 1, 2013, 2508.
- [138] W.-M. Zhang, X.-L. Wu, J.-S. Hu, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Adv. Funct. Mater.* 18, 2008, 3941.
- [139] Y. Yan, Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Chem. Commun.* 48, 2012, 10663.
- [140] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* 22, 2010, 3906
- [141] Y. W. Zhu, S. Murali, W. W. Cai, X. S. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, 22, 2010, 3906.
- [142] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, *Nano Lett.* 11, 2011, 2644.
- [143] H. Xu, Y. Deng, Z. Shi, Y. Qian, Y. Meng, G. Chen, *J. Mater. Chem. A.*, 1, 2013, 15142
- [144] C. Zhang, H. B. Wu, C. Yuan, Z. Guo, X. W. Lou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 2012, 9592.
- [145] N. Brun, K. Sakaushi, L. Yu, L. Giebeler, J. Eckert, M.M. Titirici, M. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 2013, 6080.
- [146] R. Ryoo, S.H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1999, 7743.
- [147] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S.M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.*, 1999, 2177
- [148] J.S. Yu, S. Kang, S.B. Yoon and G. Chai, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 2002, 9382.
- [149] T. T. Baumann and J. H. Satcher, *Chem. Mater.*, 15, 2003, 3745.

- [150] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira and K. Ueyama, *Chem. Commun.*, 2005, 2125.
- [151] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu and D. Zhao, *Angew. Chem, Int. Ed.*, 44, 2005, 7053.
- [152] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, 13508.
- [153] N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J.-W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.* 47, 2011, 8157.
- [154] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem.* 123, 2011, 6026
- [155] G. He, X. Ji, L. Nazar, *Energy Environ. Sci.* 4, 2011, 2878
- [156] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, L. F. Nazar, *Angew. Chem.* 124, 2012, 3651;
- [157] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.* 23, 2011, 5641
- [158] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K.T. Lee, T. Bein, L. F. Nazar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 2012, 3591
- [159] C. Liang, N.J. Dudney, J. Y. Howe. *Chem. Mater.* 21, 2009, 4724
- [160] S. Wei, H. Zhang, Y. Huang, W. Wang, Y. Xia, Z. Yu, *Z. Energy Environ. Sci.* 4, 2011, 736
- [161] K. Xi, S. Cao, X. Peng, C. Ducati, R. V. Kumar, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* 49, 2013, 2192

3. Materiales y Métodos



En la presente Tesis Doctoral se pueden distinguir dos etapas comunes en la preparación de todos los materiales: (i) una síntesis previa del carbón que actuará como matriz y (ii) una síntesis de composites S-C. En este sentido, se ha pretendido llevar a cabo la obtención de diferentes tipos de carbones con variada morfología y preparación, abordando para ello procedimientos de bajo coste y rapidez, así como síntesis más sofisticadas y rigurosas de los mismos. Además, siguiendo los objetivos enmarcados en la línea de investigación en baterías del grupo FQM-175, para la preparación de los composites se han utilizados métodos sencillos y rápidos que permiten obtener compuestos con un alto rendimiento electroquímico. Asimismo se desarrolla una completa caracterización estructural y textural de los mismos, consiguiendo un amplio conocimiento de las muestras para poder establecer una correlación entre sus propiedades físico-químicas con su comportamiento electroquímico.

Los reactivos utilizados para las distintas síntesis son todos de calidad analítica y fueron suministrados por diferentes proveedores como Merck [1], Sigma-Aldrich [2] o Panreac [3].

3.1 Preparación de las muestras.

En la presente Tesis se estudiaron diversos tipos de carbones utilizados para la preparación de composites con S y su comportamiento como electrodos en baterías Li-S. Se prepararon los siguientes carbones:

- (i) Carbón activado de hueso de oliva,

(ii) Carbón activado de hueso de oliva con nanopartículas de TiO_2 (híbrido),

(iii) Carbón mesoporoso ordenado y su posterior activación,

(iv) Carbón 3D (morfología en forma de flores) y posterior activación.

Con estos carbones se sintetizaron diferentes composites con azufre:

(i) Composites de carbón activado de hueso de oliva-azufre,

(ii) Composites de carbón activado de hueso de oliva con nanopartículas de TiO_2 -azufre,

(iii) Composites de carbón mesoporoso ordenado activado y no activado-azufre,

(iv) Composites de carbón 3D (morfología en forma de flores) activado y no activado-azufre.

3.1.1 Preparación de Carbones

❖ Carbón activado de hueso de oliva.

El carbón activado obtenido de huesos de oliva se preparó en la planta bioenergética S.C.A. El Tejar, Córdoba (España). Esta planta recoge los residuos obtenidos en las industrias de producción de aceite de oliva (almazaras), con objeto de producir energía eléctrica a partir de su combustión.

En la almazara, mediante una extracción en dos fases se obtiene por una parte el aceite comercial y por otra el residuo principal, el *alpeorujo*. En las instalaciones de El Tejar, los huesos de aceituna fueron separados de este alpeorujo mediante procesos de ventilación y tamización. A continuación, se sometieron a un proceso de lavado y posterior secado en un horno tubular a 200°C, seguido de una etapa de calcinación a 700°C. Posteriormente el carbón fue activado bajo corriente de vapor de agua. El proceso específico descrito para la obtención del carbón se llevó a cabo en la planta de producción de Ibérica de Carbones S.A., sita en las propias instalaciones de El Tejar.

El producto sintetizado fue sometido a un proceso de molienda, obteniéndose un carbón activo en forma de polvo fino de color negro, tras dejarlo secar a 120°C. En la **Fig. 3.1** se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la preparación del carbón activado de hueso de oliva.

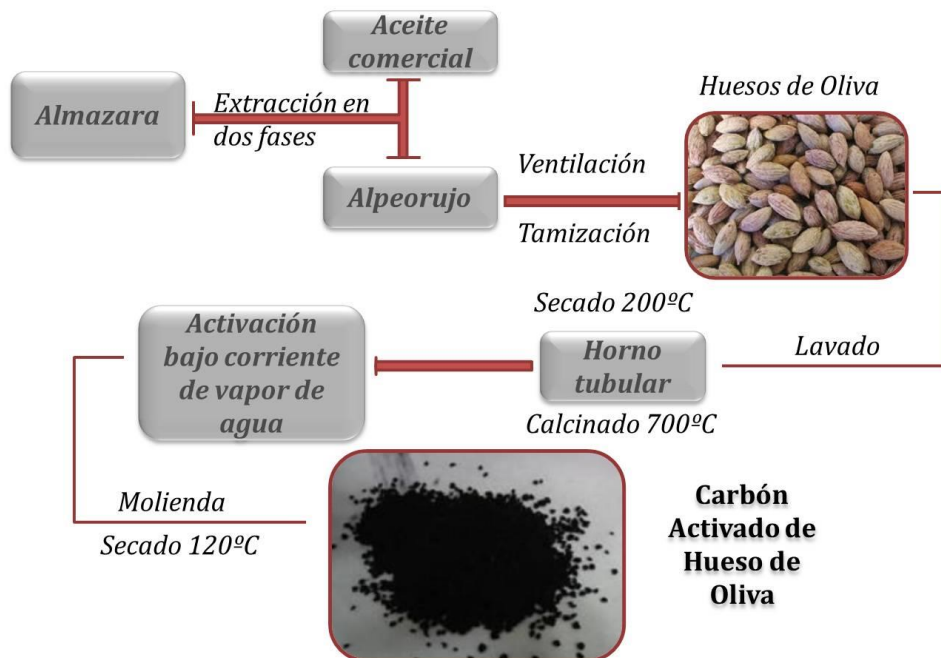


Figura 3.1 Diagrama de flujo de la síntesis del Carbón Activado de Hueso de Oliva.

❖ *Carbón activado de hueso de oliva con TiO_2 NPs*

El Carbón activado de hueso de oliva, obtenido como se ha descrito con anterioridad, fue añadido a una disolución de Tetraisopropil ortotitanato (TTIP) en Etanol. La mezcla se sometió a ultrasonidos durante 2 horas y posteriormente cierta cantidad de agua destilada fue añadida gota a gota, con ayuda de una bomba peristáltica, durante dos horas. Una vez añadida el agua, el sistema fue sometido de nuevo a ultrasonidos durante una hora, con el fin de obtener una dispersión homogénea. La dispersión obtenida, de color negro, fue filtrada y lavada repetidas veces con agua destilada y etanol respectivamente.

El sólido lavado se secó en estufa a 100°C durante 12 horas y posteriormente fue calcinado en un horno tubular a 500°C en atmósfera de Nitrógeno, durante 5 horas, con una rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹. En la **Fig. 3.2** se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la preparación del carbón activado de hueso de oliva con nanopartículas de TiO₂.

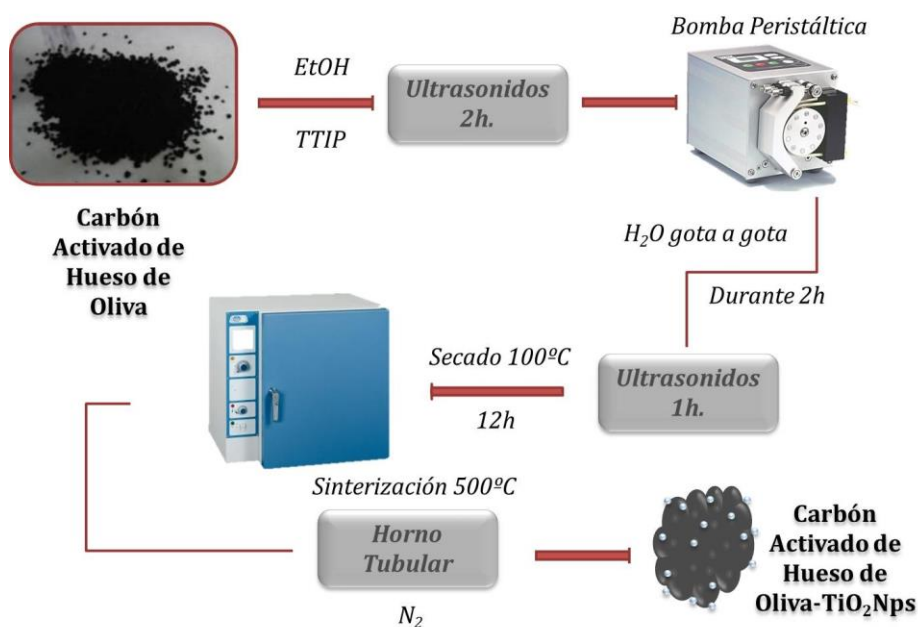


Figura 3.2 Diagrama de Flujo de la síntesis del Carbón Activado de Hueso de Oliva con TiO₂NPs

❖ **Carbón Mesoporoso Ordenado y su posterior activación.**

La síntesis del Carbón Mesoporoso Ordenado se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento: una pequeña cantidad de Na₂CO₃ se disolvió en una solución de Formaldehído (37%) con

agitación magnética, en un baño de agua a 18°C. Cierta cantidad de Resorcinol fue añadida posteriormente para producir la prepolimerización. Tras una hora se añadió a la disolución anterior una nueva disolución compuesta por una mezcla de Pluronic F-127 disuelto en etanol/agua, seguido de la adición de HCl 2M. Tras mantener el sistema con agitación vigorosa durante 1 min, la mezcla se tornó de color blanco, lo cual es una indicación de la fase de separación. La mezcla obtenida se mantuvo en agitación durante 1 hora y posteriormente se dejó en reposo durante 10 horas a temperatura ambiente para obtener el gel polimérico.

Una vez terminado el proceso de reposo, el gel polimérico fue sometido a un proceso de curado durante 24 horas en estufa a 80°C. El sólido naranja transparente obtenido fue calcinado en un horno tubular a 800°C durante tres horas con atmósfera de Nitrógeno (50 mL min⁻¹) utilizando una rampa de temperatura de 1°C min⁻¹ para obtener el Carbón Mesoporoso Ordenado, que posteriormente fue molido con un molino de bolas a 300 rpm durante 1 hora.

La activación del carbón se realizó mediante un método físico consistente en un tratamiento térmico en un horno tubular a 900°C durante tres horas en atmósfera de CO₂ (50 mL min⁻¹) y con una rampa de temperatura de 1°C min⁻¹. En la **Fig. 3.3** se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la preparación del Carbón Mesoporoso Ordenado con y sin activación.

Cabe mencionar que variando las condiciones de síntesis, se obtuvo un tercer carbón mesoporoso tipo “Agujero de gusano”(Wormhole-like).

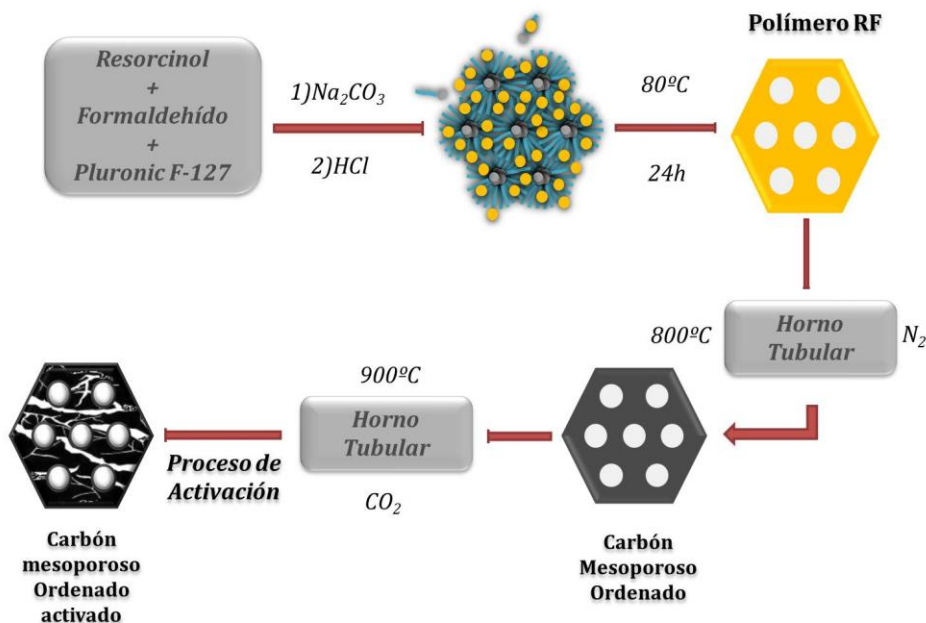


Figura 3.3 Diagrama de flujo de la síntesis del Carbón Mesoporoso Ordenado sin y con activación

❖ *Carbón 3D (morfología en forma de flores) y posterior activación*

La síntesis se realizó en dos etapas: en la primera se obtuvo la plantilla de ZnO en forma de flores y en la segunda etapa, el carbón 3D también en forma de flores, utilizando como fuente de carbón la resina fenólica anteriormente descrita y eliminación de la plantilla.

Para la preparación de la plantilla de ZnO, se disolvieron en agua destilada nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) y citrato sódico ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$). Posteriormente se añadió lentamente una disolución de NaOH 1.25 M para precipitar químicamente el ZnO, con agitación magnética durante dos horas. La disolución fue filtrada y secada en un horno a 100°C durante 12 horas.

Para la obtención del carbón, cierta cantidad de plantilla fue dispersada en Tetrahidrofurano con agitación magnética. A continuación la resina de Resorcinol-Formaldehído fue disuelta en el mismo disolvente y sometida a ultrasonidos durante una hora. Transcurrido este tiempo la disolución fue añadida lentamente a la dispersión, tornándose de color rosa pálido, y manteniéndose el sistema durante cinco horas con agitación magnética. Finalmente el disolvente fue evaporado a 60°C y la pasta resultante calcinada en un horno tubular a 800°C, con atmósfera de N₂, durante tres horas. El sólido de color negro obtenido fue lavado con HCl concentrado para eliminar la plantilla.

En una etapa final se procedió a la activación de este carbón 3D. Para ello se calentó en un horno tubular provisto de atmósfera de CO₂ a 900°C durante tres horas. En la **Fig. 3.4** se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la preparación del carbón 3D con y sin activación.



Figura 3.4 Diagrama de flujo de la síntesis del carbón (morfología en forma de flores) sin y con activación

3.1.2 Preparación de Composites

Todos los composites preparados en la presente Tesis Doctoral han sido sintetizados siguiendo el mismo método: mediante la deposición in situ de S a partir de la desproporción del Tiosulfato sódico en medio ácido, adecuando en cada caso las cantidades de reactivos utilizadas a las propiedades físico-químicas de cada carbón.

De forma general, se preparó una dispersión del carbón correspondiente en agua y se sometió a ultrasonidos durante una hora. Adicionalmente, una cantidad adecuada de $Na_2S_2O_3$ se disolvió en agua destilada junto con cierta cantidad de surfactante, Tritón X-100 al 1%, con agitación magnética. Transcurrida la hora, la suspensión de carbón en agua se añadió a la disolución de tiosulfato y el sistema se calentó en baño de aceite a $70^\circ C$. A continuación, y con

el fin de producir la desproporción de la sal, una cantidad adecuada de HCl concentrado se añadió a la mezcla lentamente manteniendo el sistema con agitación magnética durante 24 horas adicionales.

Finalmente la mezcla se filtró a vacío lavando repetidas veces con agua destilada, etanol y acetona. El sólido de color negro obtenido se secó en estufa durante 12 horas a 80°C. En la **Fig. 3.5** se muestra un diagrama de flujo general donde queda resumida la síntesis seguida para la preparación de todos los composites. Siguiendo este protocolo los composites que se sintetizaron son:

- *Composite Azufre-Carbón activado de hueso de oliva (CAHO/S)*
- *Composite Azufre-Carbón activado de hueso de oliva con nanopartículas de TiO_2 (OSAC@ TiO_2 -S)*
- *Composite Azufre-Carbón mesoporoso ordenado (OMC/S)*
- *Composite Azufre-Carbón mesoporoso ordenado activado (AOMC/S)*
- *Composite Azufre-Carbón mesoporoso tipo "agujero de gusano" (WMC/S)*
- *Composite Azufre-Carbón 3D (FPC-S)*
- *Composite Azufre-Carbón 3D activado (AFPC-S)*



Figura 3.5 Diagrama de flujo general para la síntesis de composite.

3.1.3 Otras muestras no sintetizadas

Adicionalmente a los materiales sintetizados, en los estudios realizados en la presente Tesis, se han utilizado otros materiales que han sido sintetizados en laboratorios de investigación de grupos colaboradores.

Ya que el objetivo de la presente Tesis es el estudio de carbones en cátodos de baterías Li-S, para el estudio de celdas que utilizan un ánodo alternativo al Li metálico, se ha utilizado un material anódico sintetizado por el grupo de investigación del Dipartimento di Chimica de la Universidad de la Sapienza en Roma (Italia). A continuación se describe su síntesis.

❖ *Composite nanoestructurado Estaño-Carbón*

La síntesis del composite nanoestructurado de Sn-C se llevó a cabo mediante la infiltración de un compuesto precursor organometálico de Sn en un gel polimérico de Resorcinol-Formaldehído, seguida de calcinación en atmósfera de Ar. El gel de Resorcinol-Formaldehído fue preparado mezclando el Resorcinol y el Formaldehído en agua. Se añadió Na_2CO_3 como catalizador y la mezcla se agitó durante dos horas a 70°C . El hidrogel de color naranja oscuro obtenido se dejó durante una noche a temperatura ambiente para crear porosidad. Transcurrido este tiempo, el gel se molió y lavó con agua para quitar el exceso de Na_2CO_3 . A continuación, las partículas del gel fueron inmersas en tertiobutanol y filtradas. Este proceso se repitió varias veces. La impregnación del compuesto organometálico de Sn, Tributylfenilestaño (TBPT), se llevó a cabo mediante la agitación de las partículas del gel con una solución de TBPT en Tertiobutanol durante una noche.

Tras la evaporación del disolvente, el gel obtenido se calentó en atmósfera de Ar a 700°C durante dos horas.

3.2 Caracterización estructural, textural, morfológica y química.

A fin de conocer las características y propiedades de los materiales sintetizados, se han utilizados diferentes técnicas de caracterización que aportan información relacionada con la

estructura: difracción de Rayos X (XRD), difracción de electrones, espectroscopía Raman y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS); con la textura y morfología: isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM); y con la composición química: análisis termogravimétrico (TGA), microanálisis de dispersión de energía de Rayos X (EDAX).

❖ *Difracción de Rayos X (XRD)*

Esta técnica es uno de los mejores métodos para obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en un material cristalino, así como la medida de las dimensiones, simetría y posiciones de los átomos en la celda unidad. Se trata de una técnica no destructiva, es decir, permite recuperar la muestra analizada, que suministra información sobre la estructura cristalina del compuesto en cuestión. En la modalidad de difracción en polvo, un haz de rayos X incide sobre una muestra en polvo finamente dividida que posee sus cristales orientados al azar en todas las direcciones del espacio, produciéndose así las interacciones posibles. La difracción de rayos X puede interpretarse mediante un modelo de reflexión de los fotones por los planos cristalográficos del material [4].

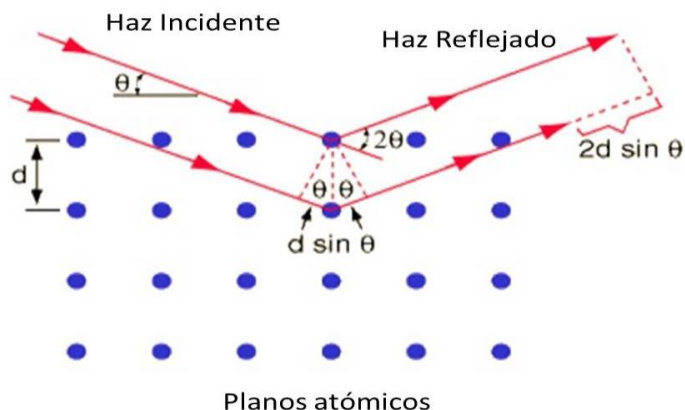


Figura 3.6 Esquema del proceso de Difracción

La condición para que los haces reflejados se encuentren en fase, es decir, para que se produzca interferencia constructiva, viene dada por la ley de Bragg [5]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado entre los planos cristalográficos de la red cristalina, n un número entero y θ es el ángulo que forma el haz incidente y el plano de reflexión.

Los diagramas de difracción obtenidos terminan siendo una huella dactilar de la muestra analizada. Los difractogramas de Rayos X se registraron en un equipo Siemens modelo D5000, con un monocromador de grafito y detector de tipo proporcional. La radiación empleada fue $K\alpha_{1,2}$ ($\lambda_1 = 1.54056$ y $\lambda_2 = 1.54439$), las condiciones de registro fueron 40kV y 30mA en la modalidad de barrido por pasos, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ cada 0.5 segundos, entre 5° y 90° (2θ). La identificación de las fases presentes

en la muestra se realiza mediante la comparación con patrones (fichas JCPDS) contenidos en la biblioteca del software que acompaña al equipo, empleando el programa DiffracPlus BASIC 4.0.

En el presente trabajo se han utilizado dos modalidades de difracción de Rayos X: de ángulo alto (WAXS), anteriormente descrito, y de ángulo bajo (SAXS). Este segundo modo de trabajo es empleado para la identificación del ordenamiento de poros de los carbones mesoporosos. Los difractogramas de Rayos X de ángulo bajo se registraron en un equipo BrukerD8 Advance X-ray diffractometer. La radiación empleada fue $K\alpha_{1,2}$ ($\lambda_1= 1.54056$ y $\lambda_2=1.54439$), las condiciones de registro fueron 40kV y 40mA en la modalidad de barrido por pasos, con un tamaño de paso de $0,015^\circ$, entre $0,2$ y 4° (2θ), siendo la duración de la medida de 1min.

❖ *Espectroscopía Raman*

La Espectroscopía Raman [6] es una técnica fotónica no destructiva de alta resolución que proporciona información química y estructural del material. La técnica está basada en hacer incidir un haz de luz monocromática, normalmente una fuente láser, sobre una muestra, examinando la luz que se dispersa. La mayor parte de la luz dispersada por la muestra presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente, no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra y se conoce como dispersión Rayleigh. La luz dispersada con frecuencias distintas a la luz incidente, sí aporta información sobre la

composición de la muestra y la que se conoce como dispersión Raman. Las variaciones de frecuencia observadas en Raman son equivalentes a variaciones de energía. Los átomos que forman las redes cristalinas están en constante movimiento vibracional, estas oscilaciones se producen a frecuencias determinadas por su masa y el comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada movimiento vibracional le corresponderá un valor determinado de energía.

En el caso de carbones [7], esta técnica puede aportar información importante sobre estructura e incluso propiedades electrónicas. En cuanto a otro tipo de materiales, resulta interesante para la identificación de distintas fases. Los espectros Raman de la presente Tesis fueron obtenidos en un espectrómetro WITEC UHTS 300 spectrometer utilizando una radiación láser de 532 nm.

❖ *Difracción de electrones*

La difracción de electrones se utiliza comúnmente para estudiar la estructura cristalina de sólidos y las medidas se realizan en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) [8]. En esta técnica, un haz de electrones incide a través de una película delgada de la muestra pudiéndose observar el patrón de difracción resultante, manipulando la lente magnética del microscopio. Este fenómeno ocurre gracias a la dualidad onda-partícula, estableciendo que los electrones incidentes pueden ser descritos como una onda. La estructura periódica del sólido cristalino actúa como una red de difracción dispersando los electrones en determinadas direcciones. De la posición de los puntos (o círculos) del difratograma es posible

sacar información sobre propiedades estructurales de la partícula (o partículas) que lo produce.[9]

Los diagramas de difracción de electrones se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión, modelo Jeol 2100.

❖ *Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno*

Las medidas de adsorción de gases, son ampliamente empleadas para la determinación del área superficial y de la distribución del tamaño de poro de una gran variedad de sólidos. La IUPAC establece una clasificación del tamaño de poros en función de su diámetro promedio, de en tres tipos: microporos, poros con diámetros inferiores a 2 nm; mesoporos, poros con diámetros comprendidos entre 2-50 nm; y macroporos, poros con diámetros superiores a 50 nm. La contribución de los distintos tipos de poros en la superficie específica es diferente, ya que cuanto menor sea la dimensión del poro, mayor será el valor de la superficie específica. De esta forma los microporos determinarán principalmente el valor de la superficie específica que tenga un sólido poroso.

La representación gráfica de la cantidad de gas adsorbida, a temperatura constante en función de la presión del adsorbato, se denomina isoterma de adsorción. La idea básica del método BET [10], propuesto en 1940 por Brunauer, Emmett y Teller, consiste en que conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área superficial de un sólido. De la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, se puede calcular el volumen total

de los poros midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido a su presión de saturación [11]. Los autores del método BET propusieron una clasificación de las isothermas obtenidas, conocida como BDDT [12]

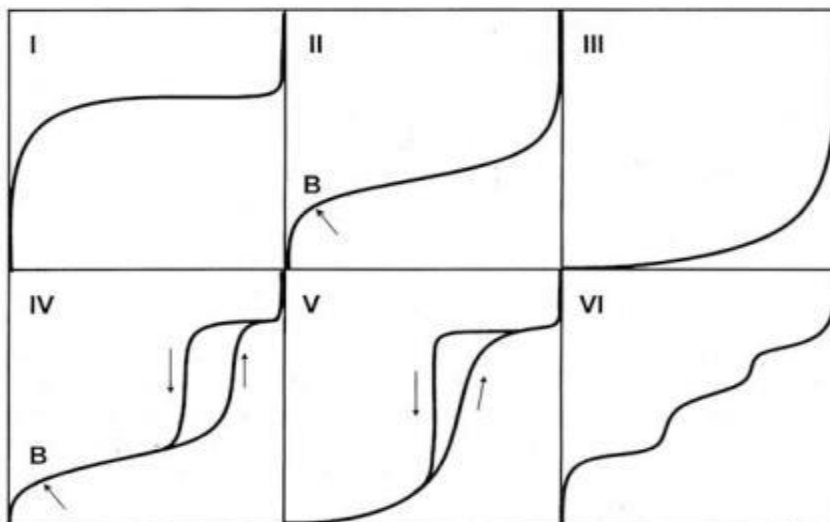


Figura 3.7. Clasificación BDDT de isothermas de Adsorción-Desorción.

- Tipo I o tipo Langmuir: Característico de sólidos microporosos.
- Tipo II: Característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos.
- Tipo III: Característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos donde la interacción adsorbente-adsorbato es débil.
- Tipo IV: Presencia de ciclos de histéresis. Característico de sistemas mesoporosos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros.

- *Tipo V:* Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros.
- *Tipo VI:* Es característico de la adsorción en multicapa sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada etapa al llenado de una capa.

Las medidas de área superficial y textura se llevaron a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases Micromeritics ASAP 2020, usando N₂ gaseoso como adsorbato. Antes del análisis, las muestras de carbón fueron calentadas a una velocidad de 5°C min⁻¹ hasta 150°C, manteniendo la temperatura durante 240 minutos, y desgasificadas hasta 50 µmHg a una velocidad de 1.0 mmHg s⁻¹. En el caso de los composites la desgasificación se llevó a cabo con un leve calentamiento a una velocidad de 5°C min⁻¹ hasta 25°C, manteniendo esta temperatura durante 24 horas desgasificando hasta 30 µmHg a una velocidad de 10 mmHg s⁻¹. Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas muestran la cantidad de N₂ adsorbido en función de la presión relativa (P/P₀). Para el cálculo del área superficial se utilizó el método BET y DFT.

❖ *Microscopía electrónica*

La microscopía electrónica se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la materia. Al hacer incidir un haz focalizado de electrones sobre un material, parte de los electrones son adsorbidos o transmitidos incluso otros dan lugar a diversas radiaciones que aportan información de la microestructura y

composición de la muestra [13]. En la Figura 3.8 se muestran las diversas radiaciones producidas al incidir un haz de electrones sobre la muestra: electrones retrodispersados, secundarios, Auger, transmitidos, absorbidos, luz visible y emisión de rayos X.

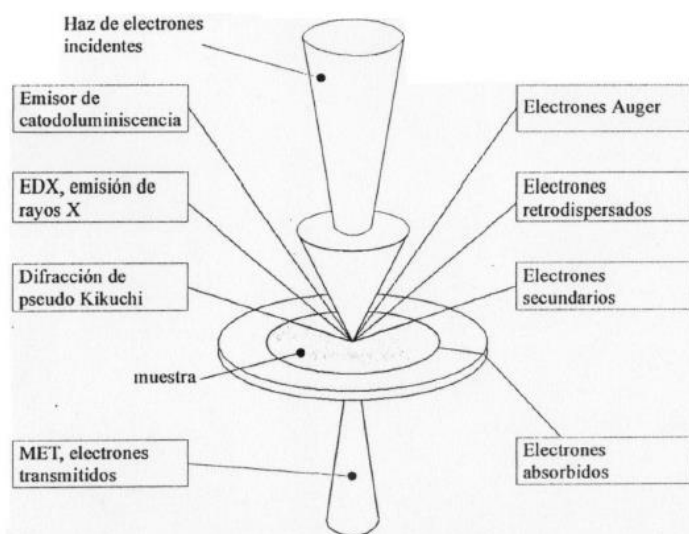


Figura 3.8. Partículas y radiación producida al incidir un haz de electrones con la materia.

El empleo de los electrones transmitidos, da lugar a la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y el de los electrones secundarios o retrodispersados a la microscopía electrónica de barrido (SEM)

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este tipo de microscopía resulta una útil herramienta para la caracterización morfológica de las muestras. La microscopía SEM [14] utiliza un haz de electrones entre 5 y 50 keV de energía y

focalizado en una sección de alrededor de 10 nm², barriendo esta área en tramos paralelos.

El microscopio utilizado fue un Jeol JMS 6400 empleando un voltaje de aceleración del haz de electrones de 20 kV. Las muestras fueron depositadas sobre una cinta de cobre adherida a un portamuestras del mismo material. Las muestras no conductoras fueron recubiertas con una fina capa de oro mientras que las conductoras no fueron sometidas a dicho recubrimiento. También se utilizó un microscopio Jeol Jem JSM 6300 para completar ciertos análisis.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Como se ha descrito anteriormente, el empleo de los electrones transmitidos da lugar a la microscopía electrónica de transmisión (TEM) [15] con la cual se alcanza mayor poder de resolución, permitiendo la visualización de partículas con un tamaño más pequeño. En el microscopio electrónico de transmisión, la muestra es irradiada con un haz de electrones de corriente uniforme. La energía de los electrones se encuentra en el intervalo de 100-200 kV. La imagen se forma en dos etapas, en una primera el haz de electrones incidente atraviesa la muestra y se dispersa en varios haces que llegan separados al plano focal posterior de la lente objetivo, y en una segunda etapa, al pasar por el resto de lentes, estos haces divergentes vuelven a converger y forman la imagen ampliada.

La obtención de las imágenes se llevaron a cabo en dos microscopios electrónicos: JEOL JEM 2100 trabajando a una tensión de aceleración de 200kV y JEOL JEM 1400 con voltaje de aceleración

de 80kV Para la preparación de las muestras, se utilizó como agente dispersante n-hexano y se sometieron a ultrasonidos para evitar la aglomeración de las partículas. Transcurridos cinco minutos, y con el uso de una pipeta Pasteur, la dispersión se deposita sobre una rejilla de cobre con recubrimiento de carbón.

Microanálisis de dispersión de energía de Rayos X (EDAX)

Esta técnica se lleva a cabo en un espectrómetro de Rayos X de dispersión de energía. Las diferentes longitudes de ondas emitidas por la muestra son separadas en base a su energía, por medio de un contador de silicio y un analizador multicanal.

La técnica está ligada a la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), ya que ambas técnicas comparten la fuente de excitación y el compartimento de muestra, siendo el mismo instrumento utilizado para las técnicas [17].

Al excitar la muestra con un haz de electrones de alta energía, se arrancan electrones de las capas internas de los átomos presentes, los cuales emiten una radiación X característica para cada elemento. Los pulsos de radiación son detectados por el contador de silicio y separados en pulsos para cada longitud de onda por el analizador multicanal. De esta forma, se obtiene un espectro en el que la posición de los picos permite identificar los elementos presentes en la muestra, y las áreas de los mismos permiten hacer un análisis cuantitativo de los elementos. También es posible realizar un mapeo de los elementos presentes en la muestra, de forma que pueden obtenerse imágenes de diferentes zonas de la muestra con su distribución de los distintos elementos presentes.

Las medidas de EDAX se obtuvieron en los microscopios electrónicos citados anteriormente, los cuales presentan acoplados sondas para análisis EDAX de la marca INCA.

❖ *Análisis termo-gravimétrico (TGA)*

En las técnicas de análisis térmico, se realiza la medida de una propiedad física de un material en función de la temperatura, mientras la muestra es sometida a calentamiento en condiciones controladas.

La técnica de termo-gravimetría [16] permite registrar de manera continua la variación de peso del material, en atmósfera controlada, en función de la temperatura de calentamiento. De esta forma es posible identificar y cuantificar los procesos implicados en las reacciones sólido-gas. La representación de la pérdida o ganancia de peso en función del tiempo se denomina termograma.

Las medidas de TGA se realizaron en un equipo Mettler Toledo-TGA/DSC Star System. Las condiciones empleadas en las medidas dependen de la muestra a analizar y del tipo de información que se pretende obtener. Por ello, estas condiciones son indicadas convenientemente en el capítulo para cada análisis realizado. De forma general, para la obtención del porcentaje de S en los composites, las experiencias se llevaron a cabo en atmósfera de N₂ (100mL min⁻¹) en un rango de temperatura comprendida entre los 25 y 600°C, con una rampa de calentamiento de 5°C. Para la composición de las muestras de carbón, las experiencias se llevaron a cabo en atmósfera de O₂ (100mL min⁻¹) en un rango de

temperatura comprendido entre los 25 y 800°C con una rampa de calentamiento de 5°C.

❖ ***Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)***

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es actualmente la técnica analítica de superficie más ampliamente usada. La técnica también es denominada bajo las siglas ESCA (espectroscopía electrónica para el análisis químico), pero esta denominación hoy en día resulta demasiado general ya que existen multitud de espectroscopías electrónicas de superficie.

En esta técnica, la superficie de un material es irradiada con un haz de rayos X, siendo analizada la energía cinética de los fotoelectrones que salen del material. Estos fotoelectrones son emitidos por los átomos de las capas más externas después de que tenga lugar una transferencia de energía del fotón al nivel electrónico inferior del átomo. Para la detección y análisis de los fotoelectrones se utiliza un detector de energía cinética, obteniéndose un espectro del número de electrones detectados frente a la energía cinética o de ligadura (BE).

Es una técnica de superficie esencialmente, no destructiva de la misma que puede utilizarse para detectar composición y estado de oxidación de las capas más externas de los materiales. Presenta una capacidad de penetración en la superficie de la muestra de unos 10 nm, de forma que los fotoelectrones generados dentro de estas capas de muestras pueden dejar la superficie sin pérdida de energía, siendo estos fotoelectrones los que producirán los picos de los espectros, el

resto de ellos sufren pérdidas energéticas por dispersión inelástica mientras emergen del material, contribuyendo a la formación del fondo [18,19].

Para registrar un espectro de XPS, la muestra se coloca en el interior de una cámara de alto vacío y se irradia con rayos X. En una primera etapa, se realiza un barrido en un amplio intervalo de energías y se identifican las señales registradas. En una segunda etapa, se realiza un análisis más detallado a intervalos de energía más pequeños en los que se registran las señales de emisión de electrones correspondientes a los elementos presentes en la muestra.

Un análisis de XPS de una superficie, proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en la muestra, a excepción de H y He, además de información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

Los espectros presentados en la Tesis se obtuvieron en un espectrómetro Physical Electronics PHI 5700 spectrometer, usando una radiación no monocromática correspondiente a Mg K α (300 W, 15 kV, 1253.6 eV) y un detector multicanal. Para la adquisición de los datos se utilizó el software CA PHI ACCESS ESCA-V6.0 F.

3.3 Preparación de los electrodos.

Las muestras de composites S-C obtenidas siguiendo el proceso de síntesis del apartado 3.1.2 y las muestras no sintetizadas

descritas en el apartado 3.1.3, se mezclan con dos aditivos, uno aglomerante y otro conductor, a fin de obtener la mezcla eléctrica. Como aditivo aglomerante se añadió fluoruro de polivinilideno (PVDF, suministrado por MTI) [20], cuyo objetivo es mejorar las propiedades mecánicas del electrodo y mantener las partículas unidas evitando la pulverización. El aditivo conductor añadido fue carbón black Super P (suministrado por Timcal) [21], para mejorar la conductividad de la mezcla.

La proporción en masa de los distintos componentes de la mezcla eléctrica fue: 80%, de composite catódico/anódico; 10%, de aditivo conductor carbón black Super P; y 10%, de aglomerante PVDF. Esta mezcla sólida fue homogeneizada en un mortero de ágata para posteriormente añadir unas gotas de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP, suministrado por Sigma Aldrich) [2] para formar una suspensión espesa (*slurry*) que se dejó agitando durante 24 horas, para asegurar una buena homogeneidad de la muestra.

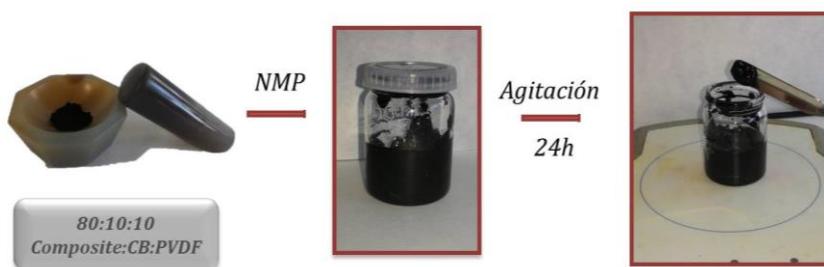


Figura 3.9 Esquema de preparación de mezcla eléctrica (*slurry*).

Los *slurries* obtenidos fueron depositados sobre un sustrato de Al (para el cátodo) y de Cu (para el ánodo), mediante la técnica de Doctor Blade. Con esta técnica, gracias a una cuchilla micrométrica se deposita la mezcla eléctrica sobre el sustrato a vacío, como

muestra la **Fig. 3.10**. Una vez depositado el material, se dejó secar en estufa de vacío a 50°C durante 24 horas para favorecer la evaporación del NMP y eliminar la humedad superficial.

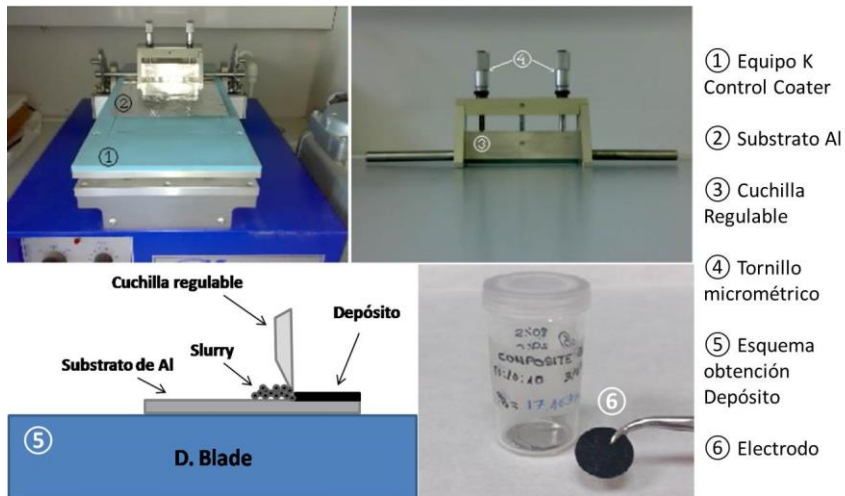


Figura 3.10. Preparación de electrodos mediante D. Blade

Para utilizar los materiales como electrodos, los depósitos se cortaron con una troqueladora en discos de 13 mm de diámetro, como muestra la **Fig. 3.10**.

Para el análisis electroquímico de los electrodos, las celdas se ensamblaron en una caja de guantes de atmósfera inerte (Argón), MBraun 150 en condiciones de humedad y oxígeno inferiores a 1 ppm.

3.4 Celdas electroquímicas.

La caracterización electroquímica de los electrodos se llevó a cabo en dos modos: potencioestático y galvanostático. Estos estudios se realizaron en celdas tipo Swagelok de dos electrodos y en celdas tipo botón, diseño comercial.

Celdas Swagelok

Este tipo de celdas, mostrado en la **Fig. 3.11**, está formado por dos colectores cilíndricos de acero que se sitúan en los extremos y conectan con el cableado de los canales de los equipos. El cuerpo central de la celda consta de un conjunto de arandelas de teflón y roscas donde se introducen cátodo, separador con el electrolito y ánodo. El cierre hermético en la celda se consigue gracias a las arandelas de teflón que al roscar el cuerpo central compactan los electrodos manteniendo el interior aislado del medio externo evitando así la entrada de aire. El diseño de esta celda, mostrado en la **Fig.3.9.a**, resulta de gran utilidad cuando se quiere recuperar algún electrodo para su caracterización posterior. Las celdas fueron suministradas por la empresa Swagelok.

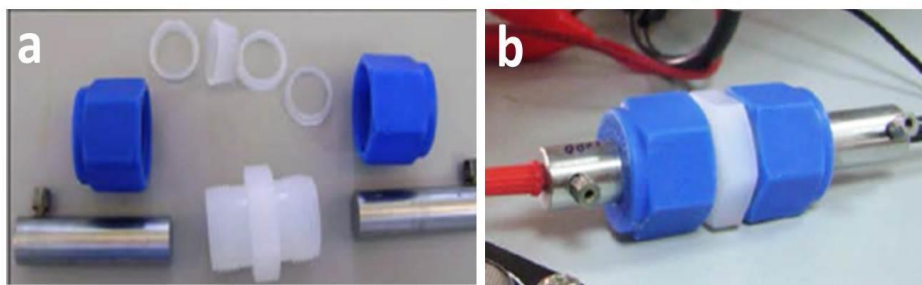


Figura 3.11. Celda Swagelok: a) componentes y b) celda montada.

Celdas tipo botón

Las celdas que han sido utilizadas son del modelo CR2032, con dimensiones estándar de 20 mm de diámetro y 3.2 mm de grosor. Este tipo de celdas, cuyos componentes se muestran en la **Fig. 3.12.a**, consisten en dos carcasas de acero, una superior y otra inferior, que actúan como colectores de corriente que se ajustan a un zócalo, mostrado en la **Fig. 3.12b**, conectado al canal del equipo de medida. Ambas carcasas están aisladas por un aro de teflón que permite su unión y cierre hermético. Para una mejor conducción se utilizan dos discos de acero como colectores adicionales y un muelle de acero que fija la posición de los componentes internos. Todo el conjunto se cierra con ayuda de una prensa adaptada para este tipo de celdas. Los componentes de las celdas botón fueron suministrados por la empresa MTI [20].

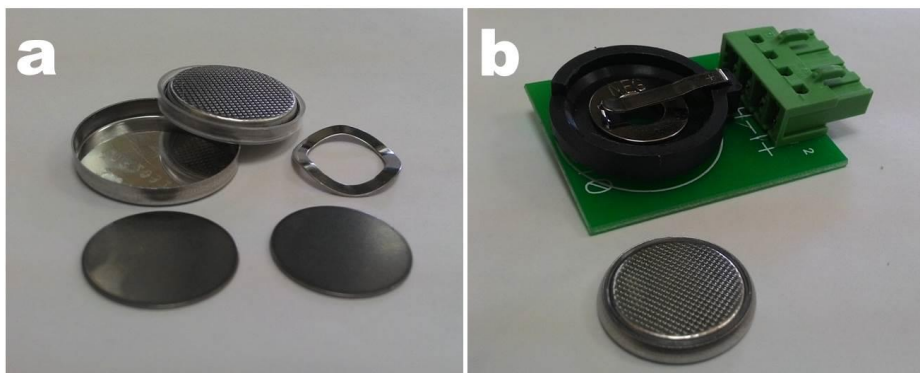


Figura 3.12. Celdas tipo botón (CR2032): a) componentes y b) zócalo de conexión y celda montada.

3.5 Técnicas electroquímicas

Las reacciones electroquímicas dependen de tres variables: Potencial (V), intensidad (A) y tiempo (s). En función de la variable que se pretenda modificar se estudiará la respuesta del material a dicho cambio. El empleo de las diferentes técnicas electroquímicas en la presente Tesis ha sido de gran utilidad para determinar las propiedades de los electrodos preparados.

Las técnicas potenciostáticas [22] han sido utilizadas para estudiar propiedades como la reversibilidad de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en las celdas y el potencial al que se producen. Por otro lado, las técnicas galvanostáticas [23] se han utilizado para estudiar propiedades como la capacidad suministrada por la celda, su retención durante el ciclaje, etc. Las medidas electroquímicas se han realizado en las celdas descritas en el apartado 3.4 con los electrodos preparados de los diferentes composites estudiados.

3.5.1 Técnicas Potenciostáticas

En estas técnicas se controla el voltaje de la celda electroquímica y se registra la variación de la intensidad de corriente. Las técnicas potenciostáticas, también se denominan cronoamperométricas ya que la intensidad viene determinada como una función del tiempo. El registro de la intensidad en función del tiempo se denomina cronoamperograma.

En las técnicas potencioestáticas se le aplica al electrodo de trabajo un voltaje constante o pequeños saltos de voltaje. La información obtenida mediante estas técnicas procede directamente de la medida experimental y no de un cálculo matemático.

❖ *Voltametría cíclica (CV)*

En esta técnica la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, como se muestra en la **Fig. 3.13**. El potencial varía linealmente desde V_0 hasta V_f , cuando se ha alcanzado este último, el barrido se invierte y el potencial vuelve hasta V_0 , este ciclo puede ser repetido tanta veces lo requiera la experiencia.

Esta técnica resulta muy útil para el estudio de las reacciones electrónicas, obteniendo de forma rápida información sobre el comportamiento reversible de los procesos redox que tienen lugar en la celda.

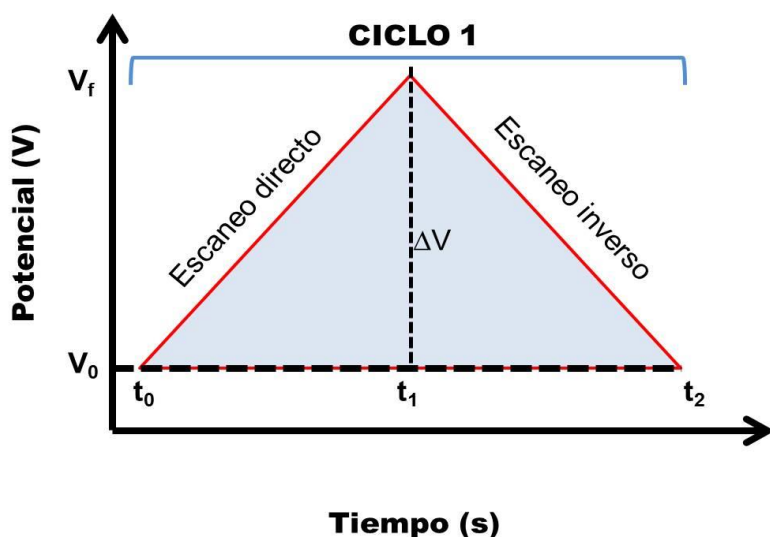


Figura 3.13 Señal de excitación triangular potencial-tiempo usada en CV.

Al realizar un ciclo completo y representar la variación de intensidad respecto al potencial, obtenemos un voltamperograma que describe el perfil de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción),

3.5.2 Técnicas galvanostáticas

En estas técnicas se controla la intensidad de la celda electroquímica y se registra la variación de potencial experimentado. A las técnicas galvanostáticas, también se les denomina técnicas cronopotenciométricas ya que el potencial viene determinado como una función del tiempo, aplicándole al electrodo de trabajo una corriente constante. La variación del voltaje real medido en la celda

electroquímica, teniendo en cuenta las pérdidas por polarización existentes en la celda viene dada por:

$$\Delta E_{\text{celda}} = \Delta E_{\text{circuito abierto}} - \Delta E_{\text{polarización}} \quad (1)$$

Donde:

$\Delta E_{\text{polarización}}$, representa las pérdidas por polarización debidas a la resistencia existente en la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito y la caída ohmica en la disolución de electrolito; $\Delta E_{\text{circuito abierto}}$, viene dado por la ecuación de Nernst:

$$\Delta E_{\text{circuito abierto}} = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reac}}} \quad (2)$$

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{cátodo}} - E^{\circ}_{\text{ánodo}} \quad (3)$$

Las expresiones anteriores predicen una caída lineal del potencial de la celda con el tiempo de descarga cuando la concentración de productos y reactivos varía con el transcurso de la reacción.

Las baterías pueden fallar de forma prematura o mostrar una pérdida gradual de alguna de sus propiedades, en este segundo caso el tiempo de vida de la batería puede definirse como el tiempo total de uso de la misma o bien por el número de cargas y descargas que ha realizado, es decir, por el número de ciclos electroquímicos.

En la presente Tesis se han realizado diferentes medidas galvanostáticas de los electrodos como la capacidad liberada de la batería, en términos de capacidad gravimétrica ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) y cómo se mantiene con el número de ciclos a diferentes densidades de corriente. Esta velocidad de corriente se referencia con la capacidad

nominal del material activo, de forma que definimos la velocidad 1C como la corriente necesaria para liberar la capacidad nominal del material activo en una hora de descarga.

3.5.3 Equipos utilizados en las medidas electroquímicas

Para la obtención de las propiedades electroquímicas de los electrodos estudiados en la presente Tesis se han utilizado los siguientes equipos:

- ***McPile Biologic II***, con una tarjeta de adquisición de datos de potencial e intensidad controlada por un ordenador Apple Macintosh Imac. Consta de 8 canales potencioestáticos y otros 8 galvanostáticos, permitiendo medir en un rango de corriente de $\pm 10\text{mA}$.
- ***Arbin BT 2000***, multicanal controlado por un PC. Este instrumento permite realizar medidas galvanostáticas y potencioestáticas. Consta de 8 canales con un fondo de escala de 1 A de intensidad y otros 4 con un fondo de escala de 4 A, permitiendo trabajar con baterías prototipo de mayor potencia.
- ***Solartron 1470***, multicanal controlado por PC. Permite la aplicación de etapas de control de potencial, control de intensidad, pulsos de corriente triangulares o cuadrados así como combinados entre ellos.
- ***Maccor series 4000 battery tester***, controlado por un PC. Posee 32 canales y puede operar en modo de multi-corriente

y de corriente sencilla. El rango de voltaje tiene el máximo en 180 V, la corriente puede operar hasta 2000 A (corriente sencilla). En el modo de multicorriente los intervalos de operación son de 0.15 mA, 5 mA, 150 mA y 5000 mA, el potencial puede variarse entre -5 a 5 V o de 0 a 10 V.

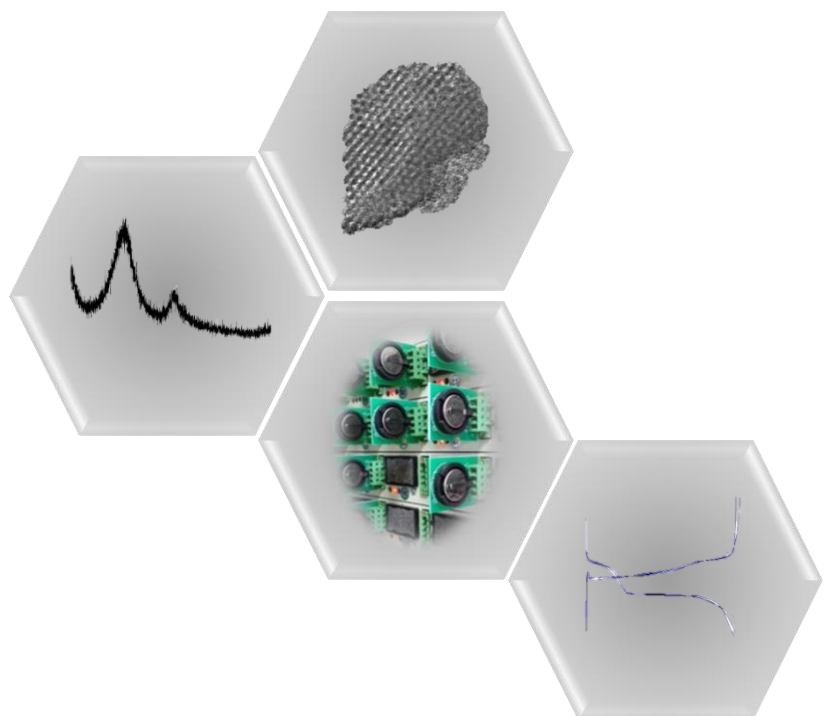
- **Arbin BT 2143**, multicanal controlado por un PC. Permite realizar medidas potencioestáticas y galvanostáticas. Consta de 32 canales con fondo de escala de 1 A.

3.6. Referencias

- [1] www.merck.com
- [2] www.sigma-aldrich.com
- [3] www.panreac.es
- [4] I. C. Noyan, J. B. Cohen. Residual stress: Measurement by diffraction and interpretation., Spinger, New York, 1987.
- [5] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer. Structure Determination by X-Ray Crystallography, Plenum Press NY, 1985
- [6] Challa. S, S.R. Kumar. Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization. Springer-Verlag. Heidelberg 2012.
- [7] Ferrari A.C, Robertson J. Phys. Rev. B ,2000,61,14095.
- [8] G. Thomas, M. J. Garinge. Transmission Electron Microscopy of Materials. John Wiley, 1979.
- [9] X. Zou, S. Hovmöller, P. Oleynikov. Electron Crystallography: Electron Microscopy and Electron Diffraction. OUP Oxford 2011.
- [10] S. Brunnauer, L.S. Deming, W.W. Deming, E. Teller. J. Am. Chem. Soc, 1938, 60.
- [11] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **37** (1915).
- [12] K.S. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moskou, R Pierotti, J. Rouquerol, T. Sieminiewka, *IUPAC* **57** (1985) 603

- [13] I.M. Watt, *The principles and practice of electron microscopy*, Cambridge University Press, 1985
- [14] L. Reimer, *Scanning electron microscopy*, Springer Verlag, 1985
- [15] L. Reimer, *Transmission electron microscopy*, Springer Verlag, 1984.
- [16] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*, Chapman and may, UK, (1988).
- [17] D. C. Bell, A. J. Garrat-Reed. *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*. Garland Science, 2003
- [18] J.C. Vickerman, *Surface Analysis. The principal Techniques*, J. Wiley & Sons (1997)
- [19] B.P. Straughan, S. Walker, *Spectroscopy Vol.3*, Chapman and Hald Ltd. (1976)
- [20] www.mtixtl.com
- [21] www.imerys-graphite-and-carbon.com
- [22] J.M. Pingaron, P. Sánchez, *Química electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones*, Ed. Síntesis (1999).
- [23] J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, J. Willey USA (1980).

4. Results and Discussion



4.1 Lithium-sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones

A lithium-sulfur battery, using activated carbon obtained from olive stones as the sulfur host, is reported. The microporous texture allows large amounts of sulfur to be infiltrated into the host (sulfur loading 80%). The resulting composite material possesses a high capacity, about $670\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, excellent capacity retention on cycling and good rate capability. We believe that activated carbons derived from biomass could be an alternative source for the preparation of the cathode for Li-S batteries.

Published Paper in Carbon, 2014, 70, 241

4.1.1 Introduction

The ability of sulfur to react reversibly with Li in an electrochemical cell to yield Li_2S is the basis of the Li-S battery, the theoretical capacity of which is $1672\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. This exceeds the capacity of Li-ion batteries [1-3]; and is the focus of increasing interest [4]. Although there are numerous problems to be overcome [5,6], there is a general consensus for the use of carbon as the matrix to disperse S and increase its conductivity. In this context, numerous carbons with variable particle morphology and porosity have been tested [7-49]. The presence of either a microporous and/or mesoporous system is recognized as a valuable property to facilitate the homogeneous dispersion of sulfur on the carbon surface and enhance the connectivity between both components. Nevertheless, the most immediate conclusion is the large dispersion seen for the average reversible specific capacity values, the differences being due both to internal (carbon nature) and external factors (composite preparation, current density, cycle number, sulfur loading and the electrolyte nature among others). These values range from below 400mAh g^{-1} [7,12,15,20,23,38,44] to above $900\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [9,16,18,29,40] with most values between 400 and $800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. In general, most of these carbons require complex synthesis conditions that make their application on a large scale difficult.

In the last few years, activated carbons (AC) obtained from biomass have been proposed for use as electrodes in Li-ion batteries. Carbons obtained from biomass residues as diverse as sugar [50], cotton wool [51], husk rice [52,53], peanut shells [54], coffee shells and banana fibers [55,56], cherry stones [57], and algae [58] have

been compared to a Li electrode (half cell) with variable success. Moreover, this alternative to more conventional raw material (such as graphite) has additional advantages as they provide an alternative method of waste management and inexpensive preparation. Besides these advantages, these carbons are microporous, a valuable requisite for applications in a Li-S battery, as the microcavities allow sulfur to be encapsulated, ensuring good electrical contact between sulfur and the conductive carbon framework [46].

Olive stones are by-products of olive oil production and available in large amounts in Spain and other Mediterranean countries. Activated carbons obtained from these residues have been proposed as industrial absorbents for the purification of water and air, among other applications [59,60]. Recently, we demonstrated ability of olive stones, after an appropriate processing, to act as an anode in a Li-ion battery using LiMn_2O_4 as the cathode [61].

In this work, we explore the use of these carbons to prepare a sulfur impregnated electrode for use in a Li-S battery. Sulfur/AC composites have also been tested as the electrode (see Table 4.1.1 for a summary of specific capacity values and experimental conditions). Although five references satisfy the definition of an activated carbon (carbon produced from different sources and further subjected to a physical or chemical reactivation process) [7,21,37,40,42], we have included others articles related with microporous carbons obtained by different synthetic procedures. As shown below, the performance of AC obtained from agricultural wastes is comparable with other activated and microporous carbons obtained by more complex and sophisticated methods.

Initial capacity ^a	Final capacity ^a	Cycle number	Rate ^b	%S	Carbon type	Ref
1600	750	50	250	11	Mesoporous carbon activated with KOH	[7]
800	250	50		52		
1180	800	100	40	42	Microporous carbon spheres	[11]
540	330	50		51		
1000	800	80	167		Activated carbon fiber cloths (commercial)	[21]
1265	645	100	400	63	Hierarchical porous carbon derived from pig bones	[22]
1400	730	145	335	75	Hollow carbon nanofiber	[24]
1050	750	100	83	53	Microporous carbon derived from PAN-PMMA	[26]
750	450	100	200	65	Highly porous exfoliated graphene nanosheets	[34]
960	600	10	85	41	Mesoporous carbon activated with KOH	[37]
980	600	70	167	67	Hierarchically porous carbon obtained hydrothermally with the help of silica monoliths	[39]
1400	1100	20	167	58	Carbon obtained from fish scales activated with KOH	[40]
1370	850	50	418	54	Activated carbon (commercial)	[42]
1200	450	40	167	58	Hierarchically pore carbon S Crystalline (58%) S	[43]
1800	700	50		39	Amorphous (39%)	
1200	800	50	167	55	Hierarchically porous carbon derived from metal organic framework	[46]
1500	700	40	400	55	Carbon with hierarchical pores from carbonized metal organic framework	[47]
1050	600	110	167	53	Micro-mesoporous carbide-derived carbon	[48]
1674	850	50	167	33	Micro-mesoporous carbon spheres derived from	[49]
1420	750	100	167	50	hydrothermal treatment of glucose and activated with KOH	

^a Specific capacity: mAh tg⁻¹.
^b Rate: mA tg⁻¹.

Table 4.1.1. Selected properties of Li-S cells made from different activated and microporous carbons (as reported in the literature)

4.1.2 Experimental

4.1.2.1 Carbon-sulfur composite synthesis

The activated carbon was obtained from olive stones at bioenergy plant of S.C.O. El Tejar, Córdoba (Spain) and details of its synthesis are described elsewhere [62]. The sulfur/carbon composite was prepared by in situ sulfur deposition from an aqueous solution of sodium thiosulfate acidified with hydrochloric acid under the following conditions: Na₂S₂O₃·5H₂O (10g, Sigma Aldrich) was dissolved in H₂O (500mL) containing 1% Triton X-100 (15mL, Sigma Aldrich). Under magnetic stirring, the solution was heated to 70°C in an oil bath and HCl (12M, 50mL) was slowly added. The solution lost its transparency due to the formation of sulfur according to the reaction.



The system was kept at this temperature for 5min, and the suspension of activated carbon with was added into the sulfur particle suspension under vigorous magnetic stirring. After 10min, the system was cooled to room temperature, the product filtered and washed several times with water (Fig.4.1.1). Finally, the collected sulfur-carbon composite was dried in an air-oven at 80°C overnight.

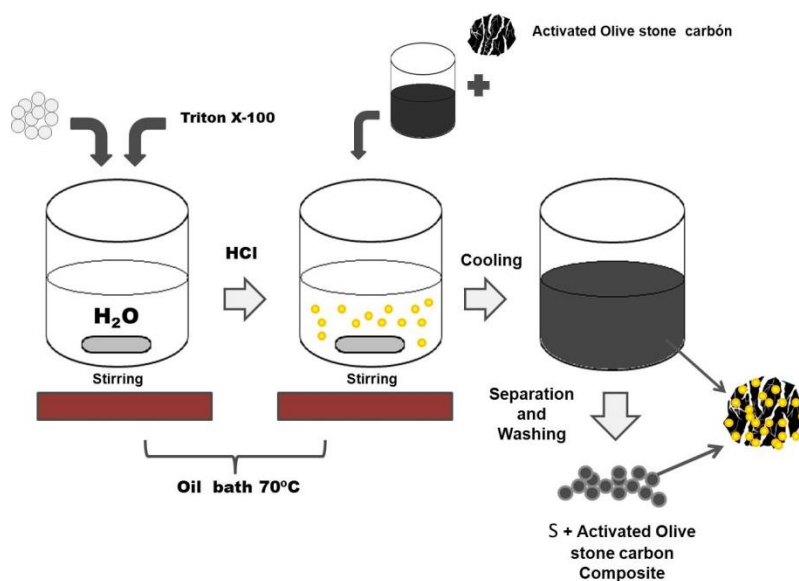


Figure 4.1.1. Preparation process of sulfur/carbon composite.

4.1.2.2 Composite characterization

The structural properties of the composite were examined with a Siemens D5000 X-ray diffractometer and sulfur content determined by thermogravimetric analysis with a Mettler Toledo-TGA/DSC at heating rate of 5°C min^{-1} from 25 to 600°C under nitrogen atmosphere. The morphology of samples was examined with JEOL JSM 6300 scanning electron microscope (SEM). The

textural properties were determined with a Micrometitics ASAP 2020, using nitrogen as adsorbent.

4.1.2.3 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 Li metal foil as the counter and reference electrode. To prepare the electrode, sulfur-carbon composites were mixed with Super P carbon black and polyvinylidenedifluoride (PVDF) binder with mass ratio 80:10:10 in N-methyl-pyrrolidone (NMP) solution. The slurry was coated onto an aluminum foil current collector using the Dr. Blade technique, then heated in an air-oven at 140°C for 5min. Disks 13 mm diameter with a loading of 2-2,5mg were dried in a vacuum oven at 50°C for 1h before assembling the cell. The electrolyte was LiCF₃SO₃ (1M, Sigma Aldrich) in 1,3 Dioxolane (DOL, Sigma Aldrich) and 1,2 Dimethoxyethane (DME, Sigma Aldrich)(1:1 v/v). The cyclic voltammetry (CV) curves were recorded with a Solartron 1470 at scan rate of 0,05mV·s⁻¹ between 3,0V and 1,0V. The cycling test were performed on McPile II-Biologic potentiostat-galvanostat system within the potential window 1,6-2,7V at a current density of 100mA g⁻¹.

4.1.3 Results and discussion

4.1.3.1 Structural and textural properties of carbon and composites

The XRD pattern for the activated carbon is shown in Fig.4.1.2. The two peaks at 24,6° and 43,36° 2θ can be assigned to the (002) and (100) crystallographic planes of graphite, respectively.

The low peak intensity/background ratio and the high peak broadening were typical of highly disordered carbons. By contrast, the XRD pattern of the bulk composite exhibited well-defined peaks assigned to the orthorhombic sulfur polymorph. The presence of crystalline sulfur in our composites was consistent with many other reports, independent of the nature of the matrix carbon used [9,14,15,17,18,27,28,35,45]. However, other groups report composites where sulfur is undetectable by XRD even with a S content as high as 70% [10,11,13,20,21,29,34,39,40,42,48]. This suggests that elemental sulfur could also be deposited in an amorphous state rather than highly dispersed inside the pores. The factors responsible of this behavior are unclear and outside the scope of this work.

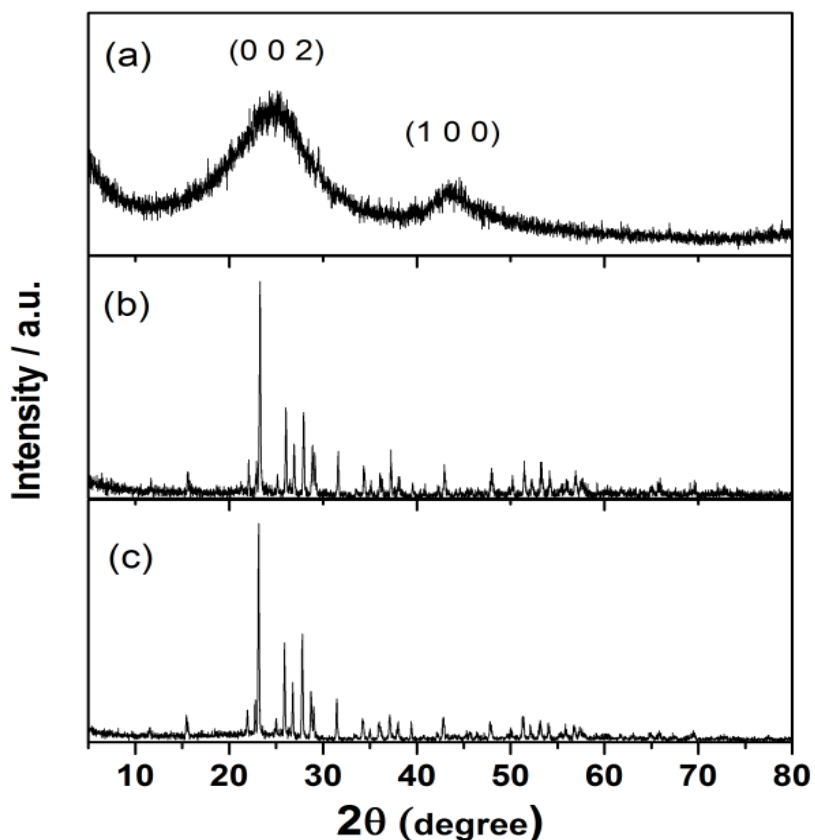


Figure 4.1.2. XRD patterns for (a) Carbon, (b) sulfur and (c) S/C composite.

The sulfur content was determined from TG data such as those shown in Fig. 4.1.3. The 80% weight loss that occurred between 200 and 350°C was associated with sulfur evaporation. The single step of this process suggested that all the deposited sulfur was bound to the carbon surface through the same interaction [10,14,16-19,25,26,31,33-35,38,42,44]. This contrasted with other observations, where S is lost at two different temperature ranges [20,28], with the majority occurring at the lower temperature releasing surface S while S confined within the particle carbon

residual was lost at higher temperatures. In this study, these two S types were not observed and the behavior was consistent with a homogeneous affinity of our carbon particles towards S. The high sulfur content blurred the detection of carbon by XRD (see Fig.4.1.2c)

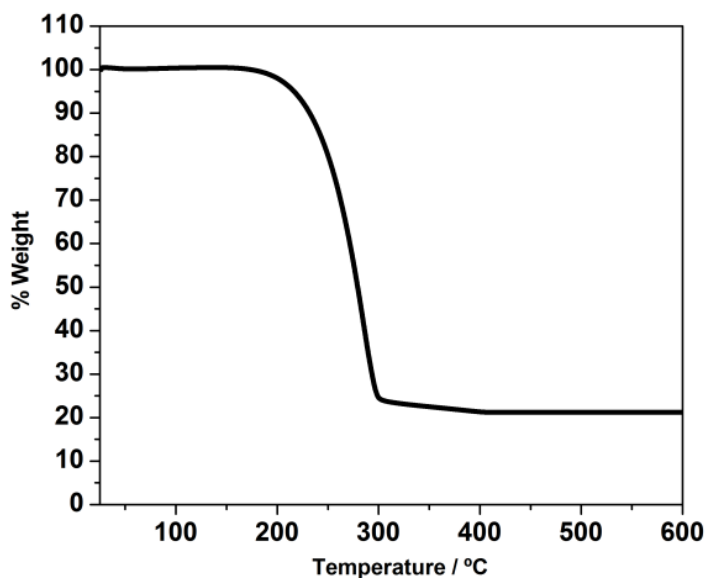


Figure 4.1.3. TG for the S/C composite

SEM images (Fig.4.1.4a) revealed a complex morphology for the carbon particles, tending to be aggregated with a spongy appearance. After sulfur loading (Fig.4.1.4b), the pores vanished behind a cloud of submicronic sulfur particles. During the thermal treatment in contact with Al foil, a portion of bulk S on the external surface of the activated carbon could melt and diffuse into the porous texture of the carbon due to the strong adsorption properties and the high surface area. In other words, sulfur was fully infiltrated

into and homogenously distributed on the porous carbon. Fig.4.1.4c shows the elemental map of sulfur for the sulfur/carbon composite and confirmed that the element was homogenously distributed in the framework of the porous carbon.

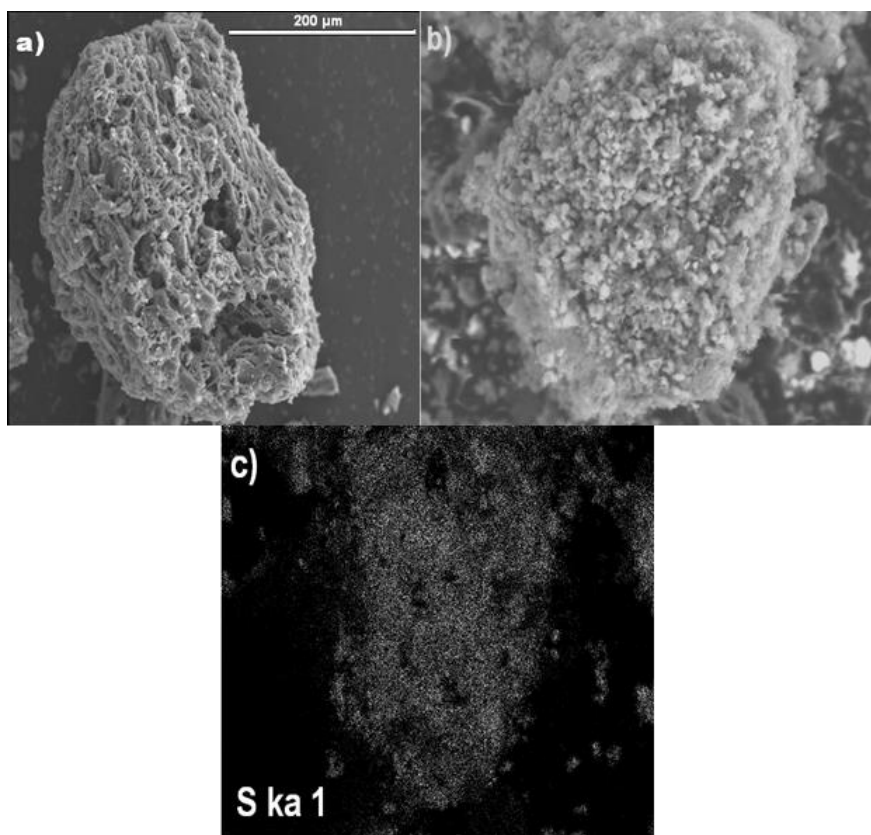


Figure 4.1.4. SEM images of (a) activated carbon, (b) S/C composite and (c) elemental map of sulfur

The Figure.4.1.5a shows the nitrogen adsorption isotherms of the activated carbon and the sulfur/carbon (S/C) composite. The

shape of this curve for the activated carbon was between those of type I (typical of micropore systems) and IV (at high relative pressures) in the BDDT classification. The presence of a small hysteresis loop (Type H4 in the IUPAC classification) in the desorption branch was indicative of a mesoporous system. Table 4.1.2 shows selected textural properties of the activated carbon and the composite. The pore size distribution calculated by the Density Functional Theory (DFT) method, Fig. 4.1.5b, confirms the micro-/mesoporous structure of our carbon. The peaks at 1.5 and 3nm are consistent with the presence of micropores and mesopores, respectively. The t-plot analysis indicated that a significant fraction of the carbon surface area ($587\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) was associated with the presence of micropores. Upon sulfur loading, the shape of the nitrogen adsorption isotherms changed to type II, typical of non-porous systems, and the surface area values underwent a drastic decrease to only $2\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. This result was not surprising since pure sulfur had an intrinsically low surface area (below $1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Therefore, both the mesoporous and the microporous system were fully occupied by sulfur, consistent with the electron microscopy images. The pore volume, $0.33\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, is insufficient to accommodate all the sulfur content which is consistent with the orthorhombic S phase detected in the X-ray diffraction pattern.

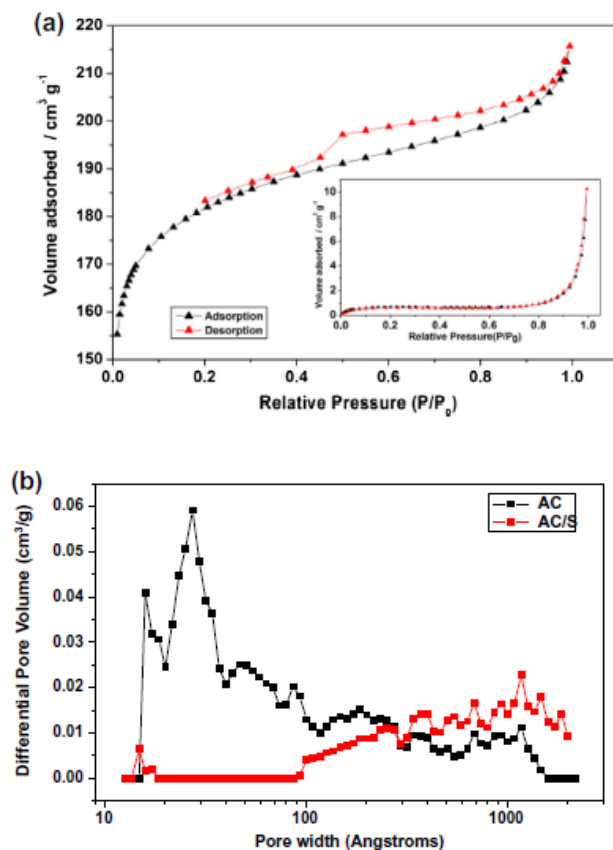


Figure 4.1.5. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the carbon with an inset of composite curve, (b) DFT pore distribution method of AC and AC/S

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a
Carbon	587	0.333	0.23 ^a	469
Composite	2	<0.01	-	-

^a Values obtained from t-plot.
^b Values obtained from DFT.

Table.4.1.2. Textural properties of the activated carbon and S/C composite

4.1.3.2 Electrochemical properties

Fig. 4.1.6 shows the cyclic voltametry (CV) curves for the S/AC electrode. During the cathodic scan, two broad reduction peaks (2.25

and 1.78V) were observed. The first reaction step, defined by the high voltage peak, has been ascribed to the formation of lithium polysulfides (Eq. (1)) whereas the second step to the transformation of lithium polysulfides in lithium sulfide (Eq. (2))[5,6].

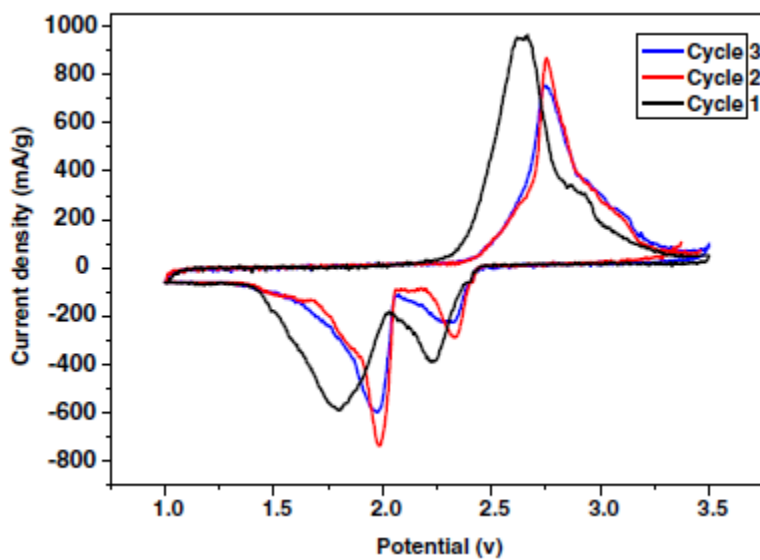
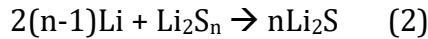
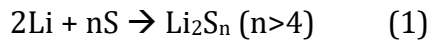


Figure 4.1.6. CV of the S/AC composite

No small peak, assigned to the formation of low-order polysulfides (S_6^- or S_4^-) from S_8^- , was observed between these two strong peaks as sometime reported in the literature [15,18]. A strong oxidation peak was observed at 2.67V together with a shoulder at higher voltage in the anodic scan. The peak and the shoulder were assigned of reaction (2) and (1), respectively. In the subsequent cycles, the two reduction peaks were maintained but their voltage has a tendency to increase and to get narrower. The reduction in the peak intensity, particularly between the first and second scan, was

equivalent to a decrease in the specific capacity as shown below. The oxidation peak shifted also to also to higher voltage, 2.75V, but the potential difference between the oxidation and reduction processes, ΔE_p , especially for reaction (1), decreased from 0.89 to 0.75V, a positive effect to facilitate the reversibility of the Li intake and release.

The discharge/charge curves of the S/carbon composite are shown in Fig. 4.1.7. Two well-defined voltage plateaus at 2.4 and 2.1V were observed for the discharge curves and were consistent with the two peaks described for the CV curves.

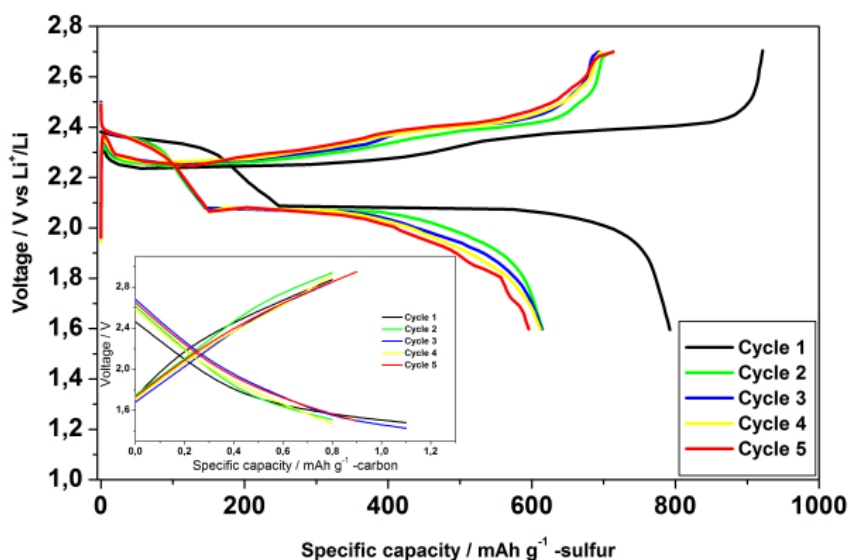


Figure 4.1.7. Discharge/charge curves of the S/C composite (electrolyte without LiNO_3)

Since the activated carbon in the composite was electrochemically inert in the potential region used (Fig.4.1.7, inset), the redox signals were attributed to sulfur. Cycling affected the plateau length (particularly from the first to the second discharge)

but not the voltage, an additional indication of reversibility for the reactions above. The charge curves were also characterized by two plateaus at ca. 2.2 and 2.4V, the lengths of which were different from those of the discharge curve. Also, the low voltage plateau (assigned to Eq (2)) was strongly polarized, commonly observed in carbon-based composites [12,16,19,23,24,28,33,38,41]. The small differences between the voltages of these two peaks were consistent with the asymmetry observed for the oxidation peak in the CV curve.

The first discharge capacity was 800mAh g⁻¹, on the basis of sulfur mass. Although this value is approximately half of the theoretical capacity (1675mAh·g⁻¹), the irreversible capacity of the cell (rather low around 200mAh·g⁻¹), and the good retention of capacity on cycling (as shown below), are two remarkable properties when compared with the cells shown in Table 4.1.1.

Fig.4.1.8 shows the cycling performance of the S/C composite. After the first cycle, the capacity delivered by the electrode was ≈600mAh·g⁻¹, with excellent capacity retention over the cycles tested. However, the charge values notably exceed those of discharge, behavior frequently noted in the literature but rarely discussed [12,16,19,24,28,32-34,38,42]. This means a coulombic efficiency (charge/discharge capacity) for the cell above 100%, and 200% around cycle 50, where the difference between the discharge and charge values was greater.

The striking shape of the charge values, increased and further decreased on cycling, have also been observed [19]. The overcharge

was probably due to the intrinsic shuttle mechanism caused by the solubility of the Li_2S_n species.

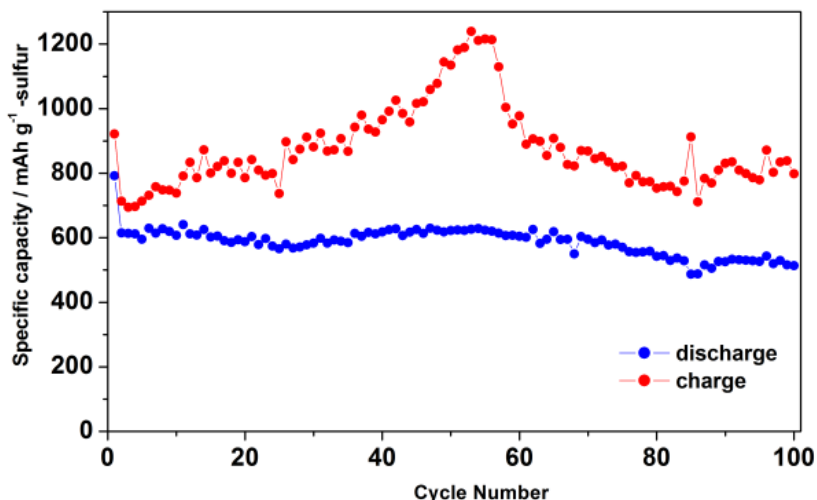


Figure 4.1.8. Cycling performance of the S/C composite without LiNO_3

Changes in the electrolyte formulation have been suggested to mitigate this shortcoming. One of the proposed additives is LiNO_3 , which has the ability to passivate the surface of the lithium anode and thus reduce the shuttle effect [21,24,32,35,40,45]. The presence of the salt clearly reduced the value of the charge capacity (Fig.4.1.9,) and the first discharge capacity increased ($930\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) which caused a lower capacity drop at the 2nd cycle (680 vs $600\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ without LiNO_3). Moreover, as the cycling stability of the cell was similar to that without the LiNO_3 additive (Fig 4.1.8 and 4.1.10), the capacity delivered was higher ($670\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). In other words, the additive improved the cell performance. Interestingly, after the first few cycles, the coulombic efficiency values approached the ideal

value of 100% indicating an insignificant loss of active material due to the dissolution of lithium polysulfides during the discharge processes and prevention of the shuttle mechanism.

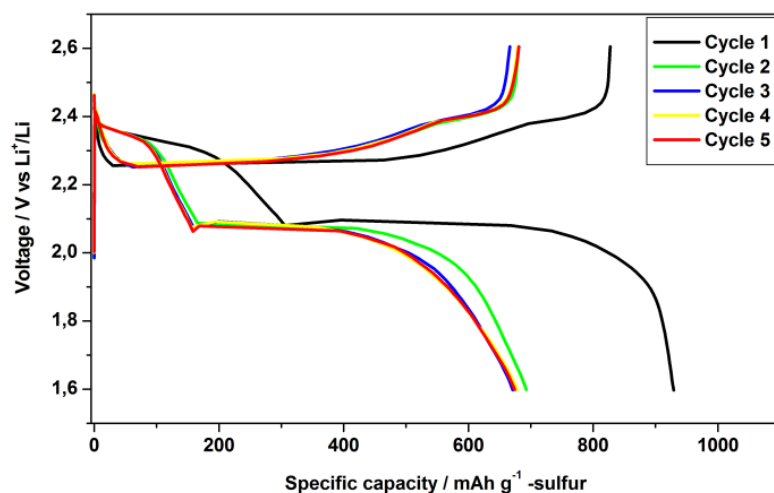


Figure 4.1.9. Discharge/charge curves of the S/C composite with LiNO_3

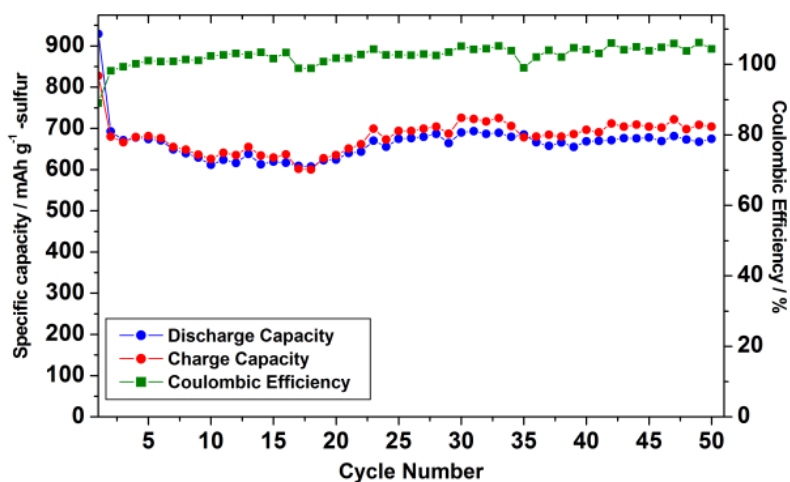


Figure 4.1.10. Cycling performance of the S/C composite with LiNO_3

The electrochemical properties of the activate carbon (AC) used in this study were comparable to those of described in Refs. [7] and [37] (Table 4.1.1), obtained by complex and tedious hard template-based methods. With regards to commercial AC [21,42], they deliver a somewhat higher capacity, though there is not a convincing explanation for the high capacity delivered by AC obtained from fish scales [40]. The shape of the discharge and charge curve are similar to those of Fig. 4.1.9, and the electrolyte used was the same, with exception of the LiNO_3 additive. However, there was a significant difference in the textural properties as the specific surface area and pore volume of fish scale carbon were notably higher ($2441\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and $1.69\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, respectively). Nevertheless, synthetic [37] and commercial [21,42] AC have also high specific surface areas ($1450\text{-}2000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and their capacities are in the range of our carbon, despite its lower specific surface area ($587\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, see Table 4.1.2). This was a simple example of the difficulty in correlating the performance of Li/S cells, as multiple factor (not always known) may play a role. One of these factors is sulfur loading (Refs. [7] and [11] from Table 4.1.1), where in general, the lower the sulfur loading the higher the capacity of the cell as electrolyte accessibility (within pores) and electronic contact are improved [25]. However, this was detrimental for practical applications, as a high carbon content reduced the energy density per gram of cathode. Our cell possessed high sulfur content as different authors recommend to retain the advantage of sulfur high energy density[63], even higher than those listed in Table 4.1.1. This could be one of the reasons for its lower capacity compared with those of Refs. [21,42]. When compared with other microporous carbons (Table 4.1.1) obtained by alternative

procedures [11,22,24,34,39,43,46,47], some of the above comments are valid, particularly those which referred to specific capacity values.

Fig. 4.1.11 shows the rate capability of the carbon/sulfur composite recorded at different current densities. The good retention capacity between $400\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ and $1000\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ should be noted, though capacities of $\approx 350\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ could still be obtained under a current rate of $1000\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$. The rate performance also improved if the electrolyte formulation incorporated LiNO_3 . Certainly, the micro/mesoporous carbon structure plays a major role in the electrochemical performance of the C/S composite as recently suggested by Ye et al [49]. Micropores can store short chain sulfur molecules, coming from the breakup of the S_8 crown like structure [29], which assures good cycling stability. On the other hand, the mesoporous system facilitates the Li^+ mobility and thus enhancing the rate capability of the composite.

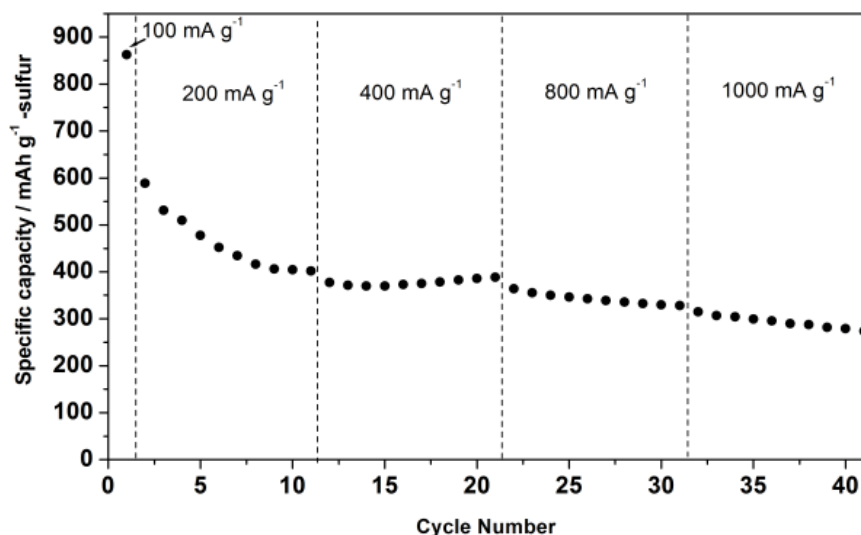


Figure 4.1.11. Rate capability of the S/C composite with LiNO₃

4.1.4 Conclusion

In summary, activated carbons obtained from agricultural wastes, in this case from olive stones, have been used to fabricate a sulfur/carbon composite used as cathode material for lithium/sulfur batteries. The microporous structure of this carbon can trap elemental S and Li polysulfides during cycling. Although the polysulfide shuttle phenomenon was observed, due to the soluble polysulfide diffusion from open mesopores into the bulk electrolyte, which resulted in overcharge to some extent, the presence of LiNO₃ in the electrolyte eliminated this shortcoming. The cell had an excellent capacity retention, a good rate capability and the capacity delivered over extended cycling of $\approx 670 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ was comparable to that reported for other activated or microporous carbons (Table 4.1.1). Interestingly, the carbon preparation was simpler and the

sulfur loading higher than most of composites shown in Table 4.1.1, parameter which were beneficial in the construction of high energy batteries. Moreover, the composite was not heated to $\approx 300^\circ\text{C}$, as was commonly done for other carbons, which improved sulfur infiltration into the carbon but without the generation of toxic volatile sulfur compound observed at the high temperatures.

4.1.5 References

- [1] Novak P, Muller K, Santhanam KSV, Haas O. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chem Rev* 1997;97:207–81.
- [2] Joongpyo S, Striebel KA, Cairns EJ. The lithium/sulfur rechargeable cell: effects of electrode composition and solvent on cell performance. *J Electrochem Soc* 2002;149(10):A1321–5.
- [3] Thackeray MM, Wolverton C, Isaacs ED. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci* 2012;5:7854–63.
- [4] Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nat Mater* 2012;11:19–29.
- [5] Song MK, Cairns EJ, Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. *Nanoscale* 2013;5:2186–204.
- [6] Yang Y, Zheng G, Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem Soc Rev* 2013;42:3018–32.
- [7] Wang J, Chew SY, Zhao ZW, Ashraf S, Wexler D, Chen J, et al. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel

ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. *Carbon* 2008;46:229–35.

[8] Liang C, Dudney NJ, Howe JY. Hierarchically structured sulfur/carbon nanocomposite material for high-energy lithium battery. *Chem Mater* 2009;21:4724–30.

[9] Chen JJ, Jia X, She QJ, Wang C, Zhang Q, Zheng MS, et al. The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance. *Electrochim Acta* 2010;55:8062–6.

[10] Wang C, Chen JJ, Shi YN, Zheng MS, Dong QF. Preparation and performance of a core-shell carbon/sulfur material for lithium/sulfur battery. *Electrochim Acta* 2010;55:7010–5.

[11] Zhang B, Qin X, Li GR, Gao XP. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ Sci* 2010;3:1531–7.

[12] Wang H, Yang Y, Liang Y, Robinson JT, Li Y, Jackson A, et al. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. *Nano Lett* 2011;11:2644–7.

[13] Wang JZ, Lu L, Choucair M, Stride JA, Xu X, Liu HK. Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources* 2011;196:7030–4.

[14] Cao Y, Li X, Aksay IA, Lemmon J, Nie Z, Yang Z, et al. Sandwich-type functionalized grapheme sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. *Phys Chem Chem Phys* 2011;13:7660–5.

[15] Yin L, Wang J, Yang J, Nuli Y. A novel pyrolyzed polyacrylonitrile-sulfur@MWCNT composite cathode material for high-rate

rechargeable lithium/sulfur batteries. *J Mater Chem* 2011;21:6807–10.

[16] Jayaprakash N, Shen J, Moganty SS, Corona A, Archer A. Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed* 2011;50:5904–8.

[17] Li X, Cao Y, Qi W, Saraf LW, Xiao J, Nie Z, et al. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium–sulfur battery applications. *J Mater Chem* 2011;21:16603–10.

[18] Ji L, Rao M, Aloni S, Wang L, Cairns EJ, Zhang Y. Porous carbon nanofiber-sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:5053–9.

[19] Ji L, Rao M, Zheng H, Zhang L, Li Y, Duan W, et al. Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/ sulfur cells. *J Am Chem Soc* 2011;133:18522–5.

[20] Chen SR, Zhai YP, Xu GL, Jiang YX, Zhao DY, Li JT, et al. Ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposite of high performances as cathode for lithium–sulfur battery. *Electrochim Acta* 2011;56:9549–55.

[21] Elezari R, Salitra G, Garsuch A, Panchenko A, Aurbach D. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder free cathode for rechargeable Li–S batteries. *Adv Mater* 2011;23:5641–4.

[22] Wei S, Zhang H, Huang Y, Wang W, Xia Y, Yu Z. Pig bone derived hierarchical porous carbon and its enhanced cycling performance of lithium–sulfur batteries. *Energy Environ Sci* 2011;4:736–40.

[23] He G, Li X, Nazar L. High, “C” rate Li–S cathodes: sulfur imbided bimodal porous carbons. *Energy Environ Sci* 2011;4:2878–83.

- [24] Zheng G, Yang Y, Cha JJ, Hong SS, Cui Y. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries. *Nano Lett* 2011;11:4462–7.
- [25] Ever S, Nazar L. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: a cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content. *Chem Commun* 2012;48:1233–5.
- [26] Rao M, Li W, Cairns EJ. Porous carbon–sulfur composite cathode for lithium/sulfur cells. *Electrochem Commun* 2012;17:1–5.
- [27] Su YS, Manthiram A. A facile in situ sulfur deposition route to obtain carbon-wrapped sulfur composite cathodes for lithium–sulfur batteries. *Electrochim Acta* 2012;77:272–8.
- [28] Kim J, Lee DJ, Jung HG, Sun YK, Hassoun J, Scrosati B. An advanced lithium–sulfur battery. *Adv Funct Mater* 2012;23:1076–80.
- [29] Xin S, Gu L, Zhao NH, Yin YX, Zhou LJ, Guo YG, et al. Smaller sulfur molecules promise better lithium–sulfur batteries. *J Am Chem Soc* 2012;134:18510–3.
- [30] Su YS, Manthiram A. Lithium–sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nat Commun* 2012;3:1166–70.
- [31] Rao M, Song X, Cairns EJ. Nano-carbon/sulfur composite cathode materials with carbon nanofiber as electrical conductor for advanced secondary lithium/sulfur cells. *J Power Sources* 2012;205:474–8.
- [32] Dörfler S, Hagen M, Althues H, Tübke J, Kaskel S, Hoffmann MJ. High capacity vertical aligned carbon nanotube/sulfur composite cathodes for lithium–sulfur batteries. *Chem Commun* 2012;48:4097–9.

- [33] Schuster J, He G, Mandlmeier B, Yim T, Lee KT, Bein T, et al. Spherical ordered mesoporous carbon nanoparticles with high Porosity for lithium–sulfur batteries. *Angew Chem Int Ed* 2012;51:3591–5.
- [34] Li N, Zheng M, Lu H, Hu Z, Shen C, Cang X, et al. High-rate lithium–sulfur batteries promoted by reduced grapheme oxide coating. *Chem Commun* 2012;48:4106–8.
- [35] Ahn W, Kim KB, Jung KN, Shin KH, Jin CS. Synthesis and electrochemical properties of a sulfur-multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries. *J Power Sources* 2012;202:394–9.
- [36] Liang X, Wen Z, Liu Y, Zhang H, Jin J, Wu M, et al. A composite of sulfur and polypyrrole-multi walled carbon combinatorial nanotube as cathode for Li/S battery. *J Power Sources* 2012;206:409–13.
- [37] Sun XG, Wang X, Mayer RT, Dai S. Lithium–sulfur batteries based on nitrogen-doped carbon and an ionic-liquid electrolyte. *ChemSusChem* 2012;5:2079–85.
- [38] Weng W, Pol VG, Amine K. Ultrasound assisted design of sulfur/carbon cathodes with partially fluorinated ether electrolytes for highly efficient Li/S batteries. *Adv Mater* 2013;25:1608–15.
- [39] Yu L, Brun N, Sakaushi K, Eckert J. Hydrothermal nanocasting: synthesis of hierarchically porous carbon monoliths and their application in lithium–sulfur batteries. *Carbon* 2013;61:245–53.
- [40] Zhao S, Li C, Wang W, Zhang H, Gao M, Xiong X, et al. A novel porous nanocomposite of sulfur/carbon obtained from fish scales for lithium–sulfur batteries. *J Mater Chem A* 2013;1:3334–9.

- [41] Zhou X, Xie J, Yang J, Zou Y, Tang J, Wang S, et al. Improving the performance of lithium–sulfur batteries by grapheme coating. *J Power Sources* 2013;243:993–1000.
- [42] Ryu HS, Park JW, Park J, Ahn JP, Kim KW, Ahn JH, et al. High capacity cathode materials for Li–S batteries. *J Mater Chem A* 2013;1:1573–8.
- [43] Wang X, Fang X, Guo X, Wang Z, Chen L. Sulfur in hierarchically pore-structured carbon pillars as cathode material for lithium–sulfur batteries. *Electrochim Acta* 2013;97:238–43.
- [44] Ding B, Yuan C, Shen L, Xu G, Nie P, Lai Q, et al. Chemically tailoring the nanostructure of grapheme nanosheets to confine sulfur for high-performance lithium–sulfur batteries. *J Mater Chem A* 2013;1:1096–101.
- [45] Wang YX, Chou SL, Liu HK, Dou SX. The electrochemical properties of high-capacity sulfur/reduced graphene oxide with different electrolyte system. *J Power Sources* 2013;244:240–5.
- [46] Xu G, Ding B, Nie P, Han J, Zhang X. Sulfur embedded in metal organic framework-derived hierarchically porous carbon nanoplates for high performance lithium–sulfur battery. *J Mater Chem A* 2013;1:4490–6.
- [47] Xi K, Cao S, Peng X, Ducati C, Kumar RV, Cheetham AK. Carbon with hierarchical pores from carbonized metalorganic frameworks for lithium sulfur batteries. *Chem Commun* 2013;49:2192–4.
- [48] Thieme S, Brückner J, Bauer I, Oschatz M, Borchardt L, Althues H, et al. High capacity micro-mesoporous carbon– sulfur nanocomposite cathodes with enhanced cycling stability prepared by a solvent-free procedure. *J Mater Chem A* 2013;1:9225–34.

- [49] Ye H, Yin Y, Xin S, Guo YG. Tuning the porous structure of carbon hosts for loading sulfur toward long lifespan cathode materials for Li-S batteries. *J Mater Chem A* 2013;1:6602–8.
- [50] Xing W, Xue JS, Dahn JR. Optimizing pyrolysis of sugar carbons for use as anode materials in lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc* 1996;143:3046–52.
- [51] Peled E, Eshkenazi V, Rosenberg Y. Study of lithium insertion in hard carbon made from cotton wool. *J Power Sources* 1998;76:153–8.
- [52] Fey GT, Chen C. High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk. *J Power Sources* 2001;97–98:47–51.
- [53] Zhang F, Wang KX, Li GD, Chen JS. Hierarchical porous carbon derived from rice straw for lithium ion batteries with high rate performance. *Electrochem Commun* 2009;11:130–3.
- [54] Fey GT, Lee DC, Lin YY, Kumar TP. High-capacity disordered carbons derived from peanut shells as lithium-intercalating anode materials. *Synth Met* 2003;139:71–80.
- [55] Hwang YJ, Jeong SK, Nahm KS, Shin JS, Stephan AM. Pyrolytic carbon derived from coffee shells as anode materials for lithium batteries. *J Phys Chem Solids* 2007;68:182–8.
- [56] Stephan AM, Kumar TP, Ramesh R, Thomas S, Jeong AK, Nahm KS. Pyrolytic carbon from biomass precursors as anode materials for lithium batteries. *Mater Sci Eng. A* 2006;430:132–7.
- [57] Arrebola JC, Caballero A, Hernán L, Morales J, Olivares-Marín 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:A791–7.

- [58] Wu XL, Chen LL, Xin S, Guo YG, Kong QS, Xia YZ. Preparation and Li storage properties of hierarchical porous carbon fibers derived from alginic acid. *ChemSusChem* 2010;3:703–7.
- [59] Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F, Lopez-Ramón MV, Alvarez-Merino MA. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* 2001;39:1415–20.
- [60] Olivares-Marín M, Petre V, García-Moruno E, Fernández-González C, Macías-García A, Gomez-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.
- [61] Caballero A, Hernán L, Morales J. Limitations of disordered carbons obtained from biomass as anodes for real lithium ion batteries. *ChemSusChem* 2011;4:658–63.
- [62] Caballero A, Hernán L, Morales J, Olivares-Marín M, Gómez-Serrano V. Suppressing irreversible capacity in low cost disordered carbons for Li-ion batteries. *Electrochem Solid State Lett* 2009;12:A167–70.
- [63] Zhang SS. Does the sulfur cathode require good mixing for a liquid electrolyte lithium/sulfur cell? *Electrochem Commun* 2013;31:10–2.

4.2 Improved performance of electrodes based on carbonized olive stones/S composites by impregnating with mesoporous TiO₂ for advanced Li/S batteries

Carbons obtained from biomass have attracted a lot of attention for use as electrodes for Li-ion batteries. Less attention has been paid to their used in Li/S batteries in spite of the higher energy densities. Here, we optimize the electrochemical properties of an activated carbon (AC) obtained from olive stones with the help of mesoporous TiO₂. The AC@TiO₂/S hybrid composite exhibited improved electrochemical performance compared with AC/S composite. The presence of TiO₂ significantly increased the delivered capacity by the cell, to more than 60 %, and the rate capability was notably improved. The cell can operate at current densities of 3350 mA·g⁻¹ (2C), releasing an average capacity of 500 mAh·g⁻¹ with a coulombic efficiency close to 100%. This amelioration of the electrochemical performances is attributed to the absorbent properties of TiO₂ towards Li polysulfides and its facility to insert Li, which enhances the electronic and ionic conductivity of the hybrid composite.

4.2.1 Introduction

The new emerging technologies such as hybrid electric vehicles (HEVs), electric vehicles (EVs) and smart grids required the development of alternative power sources able to efficiently store and deliver energy beyond lithium ion batteries. Lithium-sulfur batteries could satisfy the future demand, offering higher energy density and lower cost [1]. Sulfur is considered the most promising cathode candidate due its high theoretical specific capacity, i.e. 1675 mAh·g⁻¹, and gravimetric and volumetric energy density of about 2600 Wh·kg⁻¹ and 2800 Wh·L⁻¹, respectively, versus lithium anodes. Moreover, this element is abundant and environmentally benign [2,3].

However, these promising characteristics are not sufficient for commercial development since lithium-sulfur batteries have inherent problems such as the insulator nature of sulfur, the low active material utilization, volume changes upon conversion into Li₂S and self-discharge, restrict its practical applications [4-6]. One of the main problems is the soluble polysulfides generated in the cathode that could react with lithium anodes, producing the “Shuttle effect”, which is detrimental for the cycling stability of the cell. [7-9]. The use of carbons with different texture and morphology, such as mesoporous [10-17], microporous [18-24] carbons, graphenes [25,26] and carbon fibers [27,28], among others, has been proposed to alleviate this effect based on their ability to physically trap the polysulfides ions in the cavities and simultaneously increase the electrode electronic conductivity. The use of electrolyte additives such as P₂S₅ [29], LiNO₃ [30], Li₂S₈ [31] can also help to diminish the

polysulfides shuttle effect and at the same time passivate the lithium metal surface.

Another strategy is the use of metal oxides as polysulfide species adsorbents, such as Al_2O_3 [32], La_2O_3 [33] and SiO_2 [34], among others. Special attention has been focused on TiO_2 owing to its high absorption ability towards sulfur and polysulfides [35-43]. The pioneering work of Evers et al. [35] demonstrated the suitability of this oxide as an additive of S-carbon composites for improving the long-term cycling performance of Li-S cells. Later on, different reports demonstrated that TiO_2 itself mixed with S yielded a good electrochemical performance, being the first examples of sulfur cathodes using carbon-free hosts [39-43].

Here, we report a hybrid structure formed by S-impregnated with TiO_2 nanoparticles and a microporous carbon obtained from agricultural residues, specifically olive stone activated carbon (OSAC), as a cathode for Li-S batteries. Carbons obtained from biomasses are an attractive option to be used as electrodes in Li batteries for several reasons [44], namely (i) an alternative method of waste management; (ii) low cost of raw materials; and (iii) good electrochemical performance against Li metal. In fact, this OSAC has been used as an electrode in full Li-ion [45] and Li-S [24] batteries with promising prospects. The presence of TiO_2 enhances the electrochemical performance of the electrode owing to its capacity to adsorb polysulfides and thus limiting polysulfide dissolution in the electrolyte.

4.2.2 Experimental

4.2.2.1 Synthesis of olive stone activated carbon@TiO₂ (OSAC@TiO₂) and sulfur composites

The olive stone activated carbon was obtained at the bioenergy plant of S.C.O. El Tejar, Córdoba (Spain); details of its synthesis are described elsewhere [24]. The OSAC@TiO₂ composite was prepared as follows. First, OSAC (0.5g) was added to ethanol (400 mL) and tetraisopropyl orthotitanate (4.35 mL, Sigma Aldrich), and the mixture was ultrasonicated for 2 h. Then, 10 mL of distilled water was added dropwise into the above solution with continuous stirring for 2 h and subjected to ultrasonication again for 1h to obtain a homogeneous black dispersion. Finally, the product was filtered and washed with deionized water followed with ethanol. The solid was dried at 100°C for 12 h and then heated at 500°C for 5 h with a heating rate of 5°C min⁻¹ in a tubular furnace under nitrogen atmosphere.

To synthesize OSAC@TiO₂-S and OCAC-S composites, sulfur was *in situ* deposited from an aqueous solution. Firstly, Na₂S₂O₃ 5H₂O (3.90g, Sigma Aldrich) was dissolved in distilled water (200mL) containing 1% Triton X-100 (6mL Sigma Aldrich). The solution was heated to 70°C in an oil bath and OSAC@TiO₂/water suspension (500mg/300mL) previously sonicated for 1h was added with magnetic stirring. Then, HCl (12M, 20 mL) was slowly added. The system was kept for 15min under vigorous magnetic stirring, cooled down to room temperature and stirred for 24h. Finally the product was filtered and washed several times with water, ethanol

and acetone. The solid obtained was dried at 80°C overnight. The same procedure was followed for the preparation of OSAC-S composite. The sulfur content in both composites was of 47% w:w, determined by thermo-gravimetric analysis.

4.2.2.2 Materials characterization.

The structural properties of carbon, carbon hybrid and composites were examined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XRD patterns were recorded with a Siemens D5000 X-ray diffractometer. The SEM images were obtained with a Jeol Jem JSM 6300 electron microscope and the Raman analysis was performed on a WITEC UHTS 300 spectrometer using 532 nm laser irradiation. XPS spectra were obtained on a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer using non-monochromatic Mg K α radiation (300 W, 15 kV, 1253.6eV) and a multi-channel detector. Spectra for the samples were recorded in the constant pass energy mode at 29.35 eV, using a 720 μ m diameter analysis area. Binding energy (BE) values were referred to the C 1s peak at 284.8 eV. The CA PHI ACCESS ESCA-V6.0 F software package was used for data acquisition and processing. A Shirley-type background was subtracted from all signals. Recorded spectra were always fitted using Gauss-Lorentz curves to more accurately determine the binding energy of the different element core levels. The error in BE was estimated to be ca. \pm 0.1 eV. The cycled electrodes were dried inside the glove-box under vacuum, collected in an Eppendorf vessel and sealed for transfer to the XPS instrument.

The sulfur content was determined by thermo-gravimetric analysis using a Mettler Toledo-TGA/DSC at heating rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ from 25 to 600°C under nitrogen atmosphere and the TiO_2 content in the hybrid composite at the same heating rate from 25 to 800°C under oxygen atmosphere. The textural properties were measured with a Micromeritics ASAP 2020, using nitrogen as adsorbent.

4.2.2.3 Electrode preparation and electrochemical tests.

Electrochemical experiments were performed on CR2032 coin cell assembled inside an Ar-filled glove box (M-Braun 150 model) under 1ppm water and oxygen conditions, using Li metal foil as a counter and reference electrode. To prepare the electrode, the composites were mixed with Super P carbon black and polyvinylidenedifluoride (PVDF) binder in mass ratio 80:10:10 in N-methylpyrrolidone (NMP) solution. The slurry was coated onto an aluminum foil current collector using Dr. Blade technique and dried 12h at 50°C . Here, 13mm disks with a 2 mg loading of sulfur were cut and dried in a vacuum oven at 50°C for 1h before assembling the cell. The electrolyte was LiTFSI 1M (Sigma Aldrich) and LiNO_3 0.4M (Sigma Aldrich) in 1,3-dioxolane (DOL, Sigma Aldrich) and 1,2-dimethoxyethane (DME, Sigma Aldrich) (1:1 v/v) soaked in a Celgard polyethylene membrane as a separator. The cyclic voltammograms (CV) were recorded with an Arbin BT2143 at 0.1 mV s^{-1} between 3.5 and 1V. The cycling tests were performed in the potential window 1.8-2.8 V using the same potentiostat-galvanostat.

4.2.3 Results and discussion

4.2.3.1 Structural and textural properties of carbon and composites.

The XRD pattern of OSAC, OSAC@TiO₂, OSAC-S and OSAC@TiO₂-S are shown in Fig. 4.2.1a. The OSAC sample exhibited two peaks at 24.5 and 43.4 ° 2θ, assigned to (002) and (100) crystallographic planes of graphite, respectively. The high broad peaks and their low intensity were typical of a highly disordered carbon. The OSAC@TiO₂ hybrid showed broad and low-intensity peaks illustrative of the anatase structure (JCPDS, n° 21-1272), further confirmed by the Raman spectrum. The pattern suggests a small crystallite size, which is consistent with the result from SEM images and the textural properties obtained. Well-defined peaks of orthorhombic sulfur were observed in both composites, the anatase structure being also identified in the OSAC@TiO₂-S composite.

The Raman spectrum of the OSAC@TiO₂, confirmed the presence of anatase, as shown in Fig. 4.2.1b. This phase has six Raman active modes, A_{1g}+2B_{1g}+3E_g [46], with five being observed in our sample and located at 157cm⁻¹(E_g), 210cm⁻¹(E_g), 400cm⁻¹(B_{1g}), 520cm⁻¹(B_{1g}) and 630cm⁻¹(E_g). Two additional bands were recorded at 1348cm⁻¹ and 1593cm⁻¹ assigned to D and G bands of carbon, respectively.

The TiO₂ content in the OSAC@TiO₂ was determined by TG analysis under oxygen atmosphere (Fig. 4.2.1c). The weight loss occurred between 400 and 550°C in one step and was assigned to the OSAC oxidation, with the percentage of TiO₂ in the hybrid being ca. 73%. The sulfur content was also determined by the same technique,

but the curve was recorded under nitrogen atmosphere as shown in Fig 4.2.1d. The weight loss of the OSAC-S composite occurs in two steps, the first one between 175 and 275°C, assigned to S strongly bound to the surface; while the second extends over 275 to 450°C and is assigned to S located inside the micropores. A single step describes the sulfur evaporation for OSAC@TiO₂-S, probably due to the occupation of micropores by TiO₂. The sulfur content was similar in the two composites of around 47%.

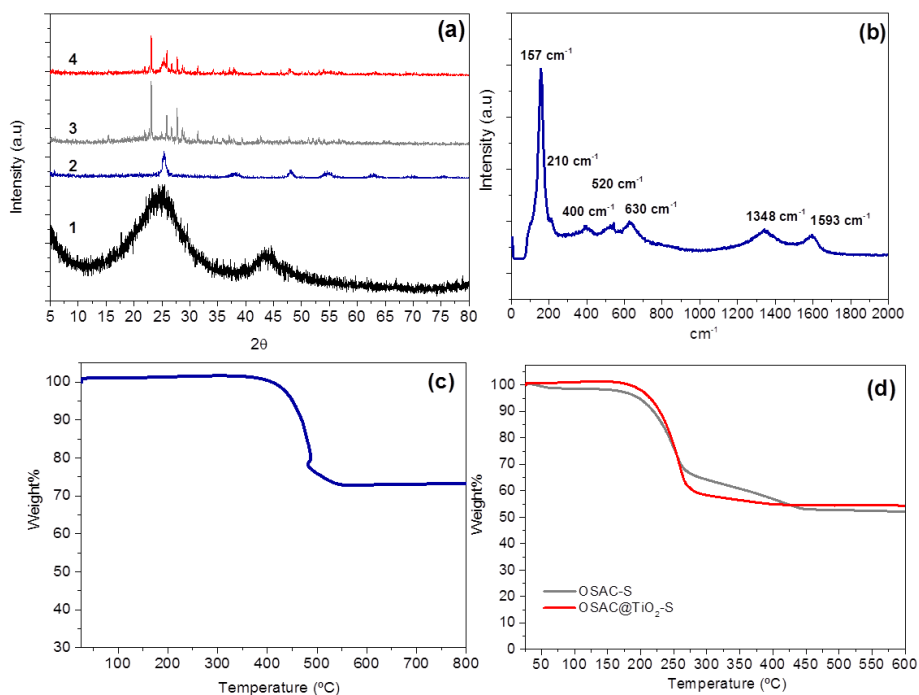


Figure 4.2.1. a) X ray diffraction patterns (XRD) of the OSAC, OSAC@TiO₂, OSAC-S and OSAC@TiO₂-S composites b) Raman spectra of OSAC@TiO₂ c) thermo-gravimetric analysis (TGA) of OSAC@TiO₂ and d) OSAC@TiO₂-S and OSAC-S composites.

SEM images of OSAC, Fig. 4.2.2a, revealed a complex particles morphology. Pseudo-spherical secondary particles of a large size,

several hundred microns in diameter, were formed by the agglomeration of primary submicronic particles adopting a spongy appearance. In the hybrid composite, Fig. 4.2.2b, the carbon particles were decorated by small TiO_2 aggregated particles. After sulfur loading, Fig 4.2.2c and 4.2.2d, the composites showed a homogeneous sulfur distribution in the pores and surface of carbon and hybrid particles.

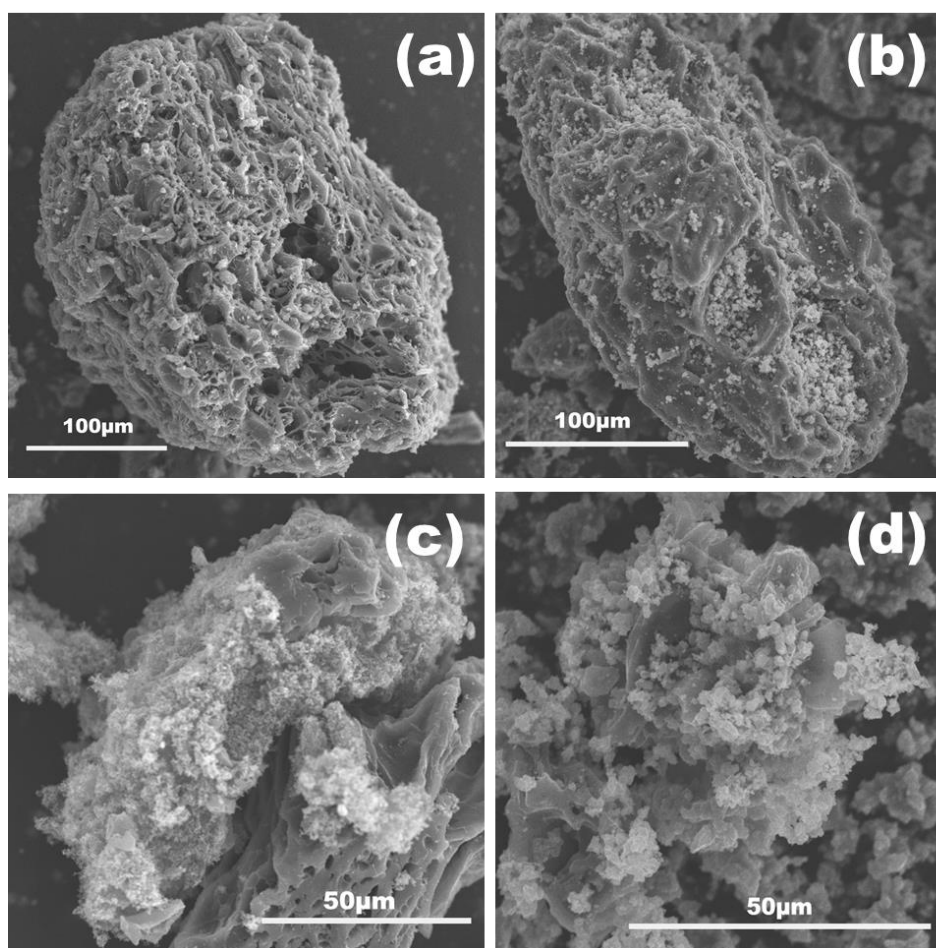


Figure 4.2.2. SEM images of a) OSAC, b) OSAC@ TiO_2 , c) OSAC-S and d) OSAC@ TiO_2 -S.

The N_2 adsorption/desorption isotherms for OSAC and OSAC/S and OSAC@ TiO_2 and OSAC@ TiO_2 /S are shown in Fig. 4.2.3.

The shape of the OSAC curve was between those of type I (typical of micropore systems) and IV (at high relative pressures) in the BDDT classification. The shape of the nitrogen adsorption isotherms for OSAC/S changed to type II typical of non-porous systems. In contrast, the OSAC/TiO₂ curve shows a stepwise multilayer quite similar to that obtained by Evers et al. [39] for pure α -TiO₂ (anatase). The presence of S also modified the isotherm shape to type II. Table 4.1.1 shows some textural parameters of the samples. The BET surface area of OSAC was 588 m²·g⁻¹ and the pore volume was 0.33 cm³·g⁻¹. As revealed by the *t*-plot analysis, a significant fraction of the surface area is due to the presence of micropores. Taking into account the pore volume and the S density, 47% of S can be hosted by the carbon, in good agreement with the content measured. As expected, the presence of S caused a large decrease in the surface area and pore volume of OSAC-S composite, an indirect probe of the full occupancy of the pores by element. The presence of TiO₂ in the carbon notably decreased both the BET surface area and the pore volume, particularly micropore volume, thus suggesting their occupancy by TiO₂ nanoparticles. The amount of sulfur determined, ca. 46%, exceeds that which was calculated (22%). Nevertheless, S amounts close to 70% have been reported for CNF@TiO₂/S composites [42] with a pore volume somewhat lower than that of our composite (0.12 cm³·g⁻¹). Although special TiO₂/S interactions cannot be discarded, at present we have no strong arguments for their demonstration, as shown below.

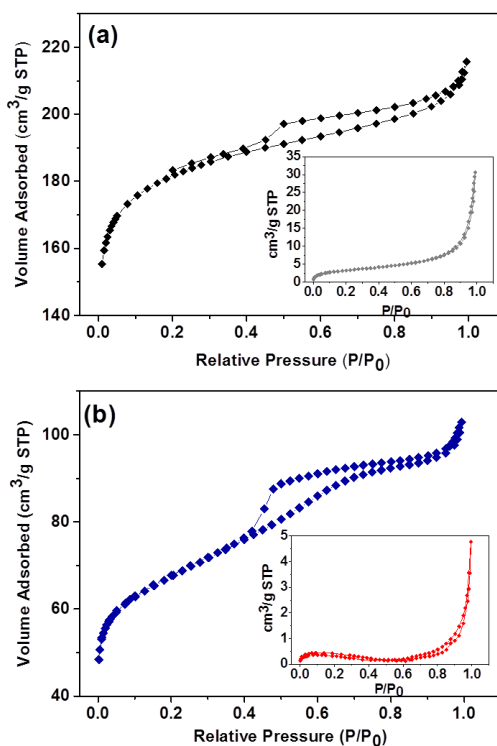


Figure. 4.2.3. N_2 adsorption/desorption isotherms for a) OSAC and OSAC/S and b) OSAC@TiO₂ and OSAC@TiO₂/S

Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_T ($cm^3 g^{-1}$)	V_{MICRO} ($cm^3 g^{-1}$)	S_{MICRO} ($m^2 g^{-1}$)
OSAC	588	0.33	0.23	469
OSAC@TiO ₂	221	0.16	0.06	119
OSAC-S	11	0.04	0.0002	0.68
OSAC@TiO ₂ -S	1	0.0073	0.0011	2.18
Values obtained from t-plot method				

Table 4.2.1. Brunauer-Emmett-Teller (BET) details of the OSAC, OSAC@TiO₂ and composites

3.2 Electrochemical properties

The first three CV curves for the two cells made from the electrodes without and with TiO_2 are shown in Figs. 4.2.4a and 4.2.4b, respectively. Both cells exhibited a pair of peaks in the cathodic scan at 2.25V and 2.0V, consistent with the two usual steps of sulfur reduction from S_8 to Li_2S . In the anodic scan, the two expected oxidation peaks overlap and an asymmetric peak is formed at 2.6 V due to the high overvoltage for the conversion of Li_2S to S_8 . Minor differences are the asymmetry of the low voltage reduction peak for the OSAC@ TiO_2 /S composite (Fig. 4.2.4b) which is transformed on cycling into an extra weak peak at ca. 1.7V and also a weak oxidation peak at ca. 1.9V. These peaks are associated with Li^+ ions intercalation/de-intercalation in TiO_2 . This side reaction might play a significant role on the improved performance of this composite, as discussed below.

To further investigate the beneficial effect of adding TiO_2 in the composites, their electrochemical performances were examined from galvanostatic charge/discharge curves recorded between 1.8 and 2.8 V and at a current of $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. The first five discharge/charge curves for OSAC/S and OSAC@ TiO_2 /S composites are shown in Figs. 4.2.4c and 4.2.4d, respectively. For the two composites, the first discharge curve showed two well-defined voltage plateaus, consistent with the two peaks observed in the CV curve, and ascribed to the two reduction steps of S by Li. The main difference is observed below 2 V, where the voltage drop is less pronounced for OSAC@ TiO_2 -S, suggesting a further reduction process which is attributed to the beginning of the Li insertion in

TiO₂ (as commented above, identified in the right hand side asymmetry of the low potential peak of the CV curve). The two plateaus in the charge curve are less well defined than those of the discharge, also consistent with the difficulty of their identification in the broad peak for the CV anodic scan (Fig. 4.2.4b). The shape of the subsequent discharges and charges was quite similar, however the length of the discharge and charge curves of the cell made from OSAC@TiO₂-S composite were higher than that of the cell made from OSAC-S composite.

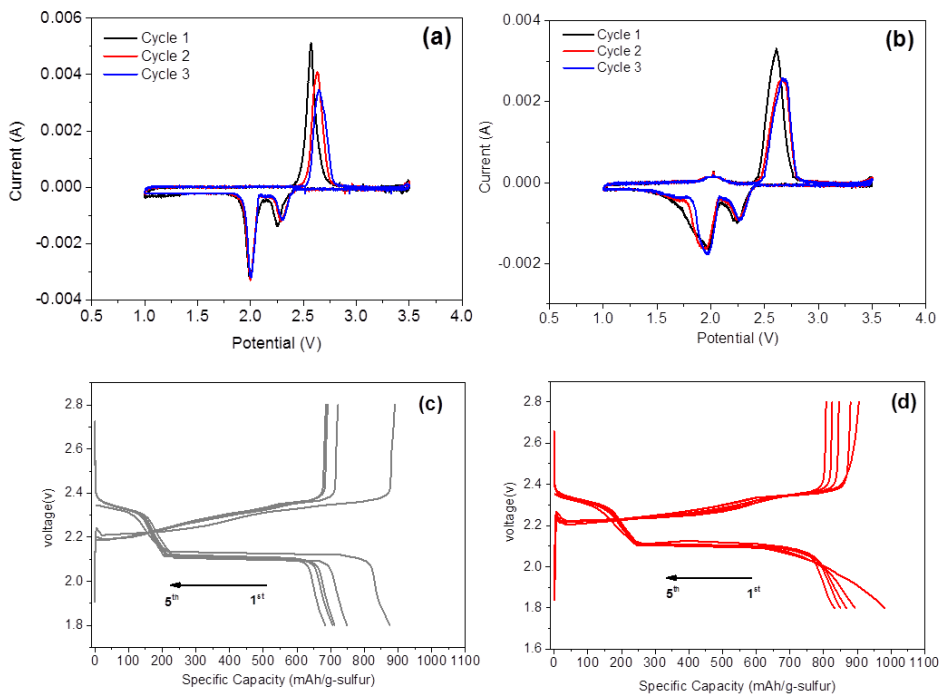


Figure 4.2.4. Electrochemical characteristics of cells: CV behavior at 0.1 mVs⁻¹ of a) OSAC-S, b) OSAC@TiO₂-S, and cycling behavior at 100 mA g⁻¹(s) of c) OSAC-S and d) OSAC@TiO₂-S.

The capacity values for both cells referred to the sulfur and composite weight as a function of the number of cycles are shown in Fig. 4.2.5a. It can be seen that the cell with TiO_2 exhibited higher discharge capacity values and capacity retention during cycling compared to the cell without TiO_2 . The capacity delivered after 100 cycles by the composite with TiO_2 was $700 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ compared to $450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ delivered by the composite without TiO_2 . Furthermore, the capacity delivered and the capacity retention, based on total composite weight, was also better for the composite with TiO_2 .

Rate capability measurements of the cells with OSAC-S and OSAC@ TiO_2 -S cathodes were also carried out at different currents from 100 (C/16) to 1675 (1C) $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, as shown in Fig. 4.2.5. It is worth noting that the composite with TiO_2 delivered the highest capacity values, around $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1C compared with $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, delivered by the composite without TiO_2 under the same rate. When the composite with TiO_2 nanoparticles was directly tested at very high rates such as 1C, 2C and 4C, the capacities delivered after some previous activation cycles were 600, 480 and $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, and the coulombic efficiency was close to 100%.

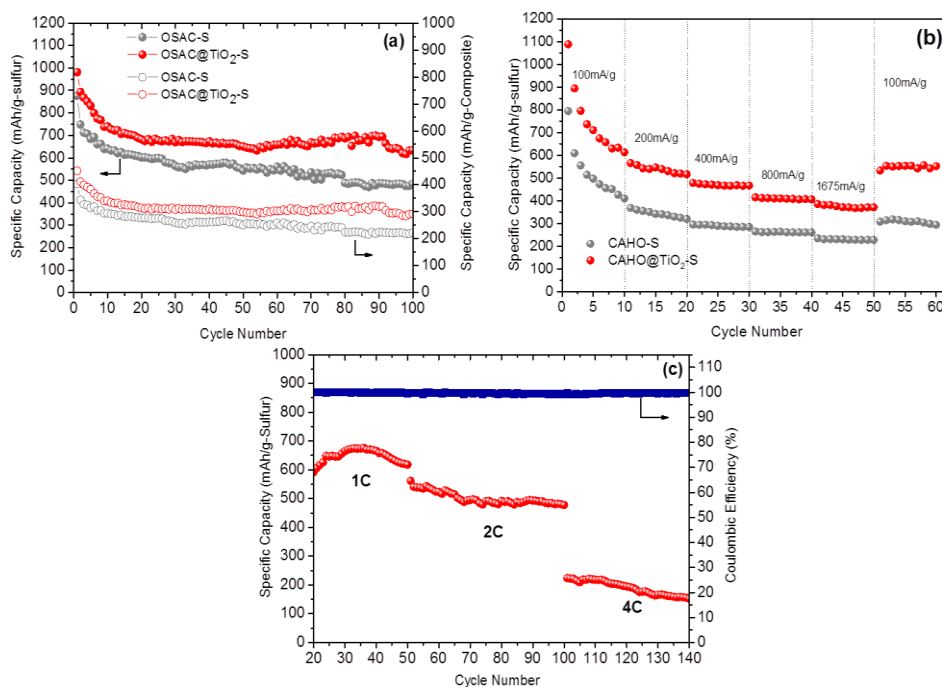


Figure 4.2.5. a) Capacity values as function of number of cycles for the composites and b) C-rate for the composites and c) Capacity values as function of number of cycles at very high currents

These electrochemical experiments showed the beneficial use of TiO₂ nanoparticles in the electrochemical performance of sulfur composites due to its synergic effect as an adsorbing agent of polysulfides in the sulfur cathodes, as shown in the scheme in Fig. 4.2.6, which improves the performance and coulombic efficiency in Li-S cells.

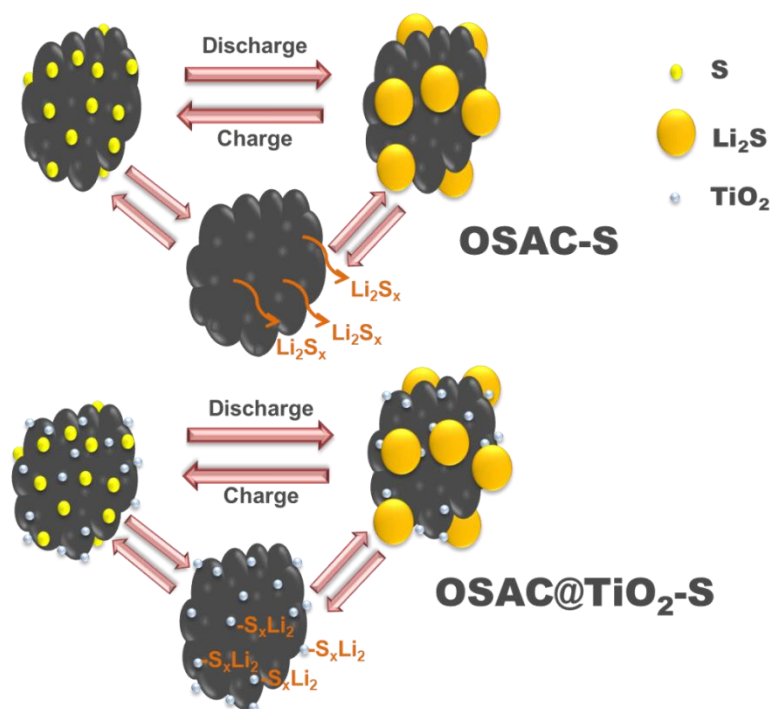


Figure 4.2.6. Schematic explanation of Discharge and charge process in composites cathodes

The origin of the beneficial effect of mesoporous TiO₂ has been associated with blocking polysulfide dissolution during the electrochemical process. To demonstrate this assumption, Evers et al. [39] examined a TiO₂/Li₂S₄ mixture by FTIR and Raman spectroscopy to identify some S-Ti interactions. They detected small changes in the peak position of Ti-O vibration in the Raman spectra, assigning these observations to an interaction between sulfur and titania (S-Ti-O). A different approach was used by Zhou et al. [47] using TiO₂ mixed with graphene as a hybrid membrane in direct contact with a polysulfide (Li₂S₆) that operates as the cell catholyte. As in ref. [39], an undefined peak at 522 cm⁻¹ observed in FTIR

spectrum was assigned to an S-Ti-O band. With regard to Raman spectra, there is some controversy between the results of Evers et al. [39] and Zhou et al. [47] since there are significant differences both in the peak positions of pristine TiO_2 and in the changes undergone by the oxide (see Table 4.2.2). In this Table, we have included the peak positions of the Raman spectra of pristine@ TiO_2/S electrode and which dismantled from cells at the second charge (at 2.8V). The values of our pristine electrode are more similar to those of Zhou et al. [47], although the shifts undergone by the electrode are smaller.

Modes	TiO_2^*	$\text{TiO}_2/\text{Li}_2\text{S}_6^*$ (after cycling)	TiO_2^{**}	$\text{TiO}_2/\text{Li}_2\text{S}_4^{**}$	OSAC@- TiO_2/S (before cycling)	OSAC@- TiO_2/S (after cycling)
B1g	398	390	470	410	395	398
A1g	518	509	525	510	515	515
Eg	636	628	---	---	634	636

Table 4.2.2 TiO_2 vibration modes (in cm^{-1}) obtained from Raman spectra

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) can be another suitable technique with which to identify the environment of chemical species at a level surface and shed light on the lithium polysulfides and TiO_2 interactions. The S 2p XPS spectra of OSAC/S and OSAC@ TiO_2/S electrodes before and after cycling are shown in Fig. 4.2.7. For a better understanding of the changes induced by the presence of TiO_2 and its influence on the electrochemical properties, the binding energies (BE) for $\text{S}2p_{3/2}$ are collected in Table 4.2.3. Values for some related systems recently published by Zhou et al.

[47] and Pang et al. [48] have also been included for comparison. The S2p spectrum for pristine OSAC/S and OSAC@TiO₂/S was well fitted to one component with S2p_{3/2} contribution at 164.13 and 164.41 eV, respectively. In other words, TiO₂ shifts the peak position only 0.28 eV. This result disagrees with that of Pang et al. [48] who found very much higher shifts, in between 1.7-2.7 eV, on mixing Li₂S₄ with Ti₄O₇ (see Table 4.2.3) and suggesting a very strong interaction between both species. Unfortunately, Zhou et al. [47] does not report BE for pristine membranes, but taking into account the changes observed in the Raman spectra (see Table 4.2.2) the interaction between S and TiO₂ must be weak. The shape of the S 2p photoemission peak for the two electrodes is altered on cycling the cell (see Fig.4.2.7) and the peak fitting requires two components, commonly assigned to terminal (S_T) and bridging sulfur (S_B) of polysulfides [49]. This behavior is comparable to that of Zhou et al. [47] after cycling the cells in the range of 161-165 eV (see Fig.4.2.7). However, no peaks below this BE were detected, in contrast with that observed by Zhou et al. [47], who reported a peak at 160.0 eV assigned to Li₂S. The reason for this may be the differences in the cycling potential. We charged to 2.8 V, above the stability potential of this phase, whereas Zhou et al. reported a lower result, 2.3 V, at the charge plateau where Li₂S is transforming into Li₂S_x. The BE values of OSAC/S electrode after charging were similar to those found by Pang et al. [48] for Li₂S₄ and by Zhou et al. for a graphene/Li₂S₆ membrane after charging. The BE values of the OSAC@TiO₂/S electrode after cycling were similar to those of OSAC/S electrode, the differences being less than 0.15 eV. In contrast, Zhou et al. [47] detected a slight increase of around 0.8 eV in a cycled TiO₂/graphene/S membrane compared

with the non-containing TiO₂ membrane. In any case, these shifts are much lower than those reported by Pang et al. [48] in a simple mixture of a Ti-containing oxide and Li₂S₄. More pronounced shifts are observed in the peak intensity of S_T and S_B peaks, suggesting a variation in the chain polysulfide length. The presence of TiO₂ seems to lengthen the polysulfide chain, also consistent with the observations of Zhou et al. [47]. This means that TiO₂ enhances the conversion of Li₂S, probably by hindering the polysulfide dissolution and hence mitigating the shuttle effect.

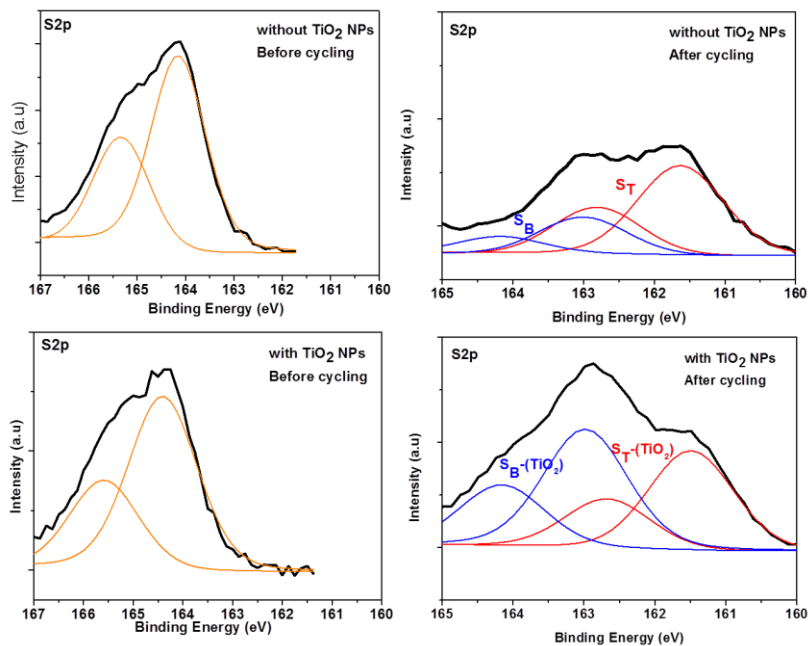


Figure 4.2.7. S 2p XPS spectra of OSAC/S and OSAC@TiO₂/S electrodes after cycling

Sample	S _{ring}	Bridging sulfur(S _B)	Terminal sulfur (S _T)	Li ₂ S
OSAC/S (b c)	164.13	-	-	-
OSAC/S (a c)	-	163.01	161.63	-
OSAC@TiO ₂ /S (b c)	164.41	-	-	-
OSAC@TiO ₂ /S (a c)	-	162.98	161.49	-
Graphene/Li ₂ S _x [*] (b c)	-	163.0	161.5	160.0
TiO ₂ NW/Graphene/Li ₂ S _x [*] (b c)	-	163.8	162.3	160.9
Li ₂ S ₄ ^{**}	-	163.1	161.6	-
Li ₂ S ₄ /Ti ₄ O ₇ ^{**}	-	164.8	164.3	-

Table 4.2.3. Binding energies (eV) for S2p_{3/2} photoemission peak

SEM images of the two electrodes after changing are shown in Fig. 4.2.8. The electrode without TiO₂ is more porous, owing to the sulfur dissolution in the electrolyte, thus originating many cracks and holes. In contrast, the electrode surface with TiO₂ is quite different. The surface is smoother with a glassy aspect. We believe that the absorbing properties of the mesoporous TiO₂ are the cause of this morphology. It can effectively trap polysulfides, hindering their dissolution; the reversibility of the electrochemical reaction is enhanced as a result.

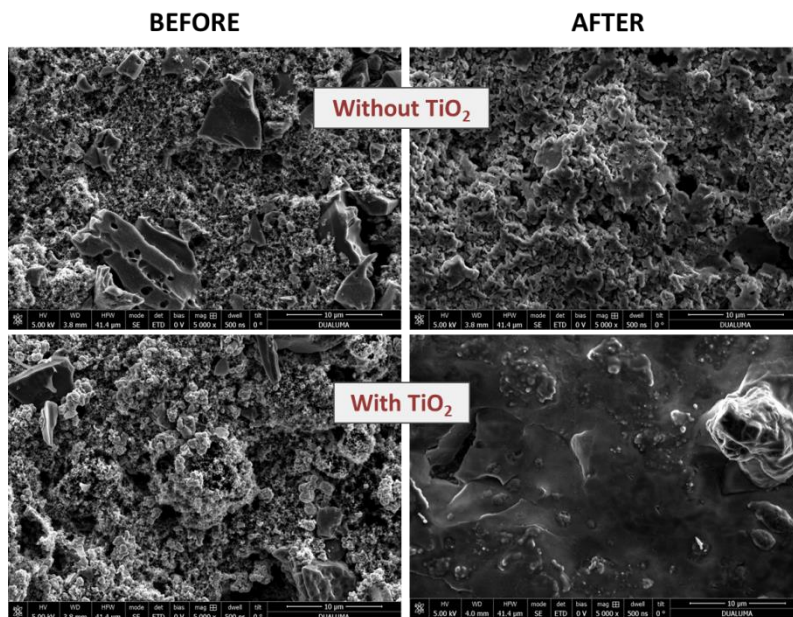


Figure 4.2.8. SEM images of the OSAC/S and OSAC@TiO₂/S electrodes after charging

In addition to explaining the beneficial role of TiO_x oxides based on their absorbent properties towards the lithium polysulfides, some authors have also pointed out the significant role played by the reactivity of TiO₂ in Li cells [35,37,38,41]. The formation of Li_xTiO₂, a mixed electronic/ionic conductor should decrease the cell impedance and improve the cycling performance of the TiO₂-containing electrode.

4.2.4 Conclusions

Mesoporous TiO₂ has been successfully used to improve the electrochemical properties of activated carbons obtained from olive stones in Li/S cells. The obtained OSAC@TiO₂/S hybrid composite exhibited a much better electrochemical performance than that of the OSAC/S composite as revealed by (i) an increase in the reaction

reversibility, the result of which is a better capacity retention on prolonged cycling and a higher capacity delivered by the cell; and (ii) an enhancement in the reaction kinetics reflected in a superior rate capability; the hybrid composite electrode is able to maintain a discharge capacity of ca. $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a rate of 2C approaching the coulombic efficiency to 100%. The absorption properties of the mesopore system could mitigate the dissolution of the polysulfides, which is one of the main factors originating the reversibility loss of the electrochemical reaction and thus the capacity fading of the cell on cycling. On the other hand, the electrochemical formation of Li_xTiO_2 on discharging the cell, with improved electronic and ionic conductivity, can play a major role in accelerating the electrochemical reaction displayed in a better rate capability of the electrode.

4.1.5 References

- [1] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **2012**, *11*, 19-29.
- [2] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 3018-3032.
- [3] A. Manthiram, Y. Fu, Y.S. Su, *ACC. Chem. Res.*, **2012**, *46*, 1125-1134.
- [4] D. Bresser, S. Passerini, B. Scrosati, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10545-10562.
- [5] G. Xu, B. Ding, J. Pan, P. Nie, L. Shen, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A.*, **2014**, *2*, 12662-12676.

- [6] X. Fang, H. Peng, *Small.*, **2014**, *11*, 1488-1511.
- [7] S. Evers, L.F. Nazar, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 1135-1143.
- [8] G.M. Zhou, S. Pei, L. Li, D.W. Wang, S. Wang, K. Huang, L.C. Ying, F. Li, H.M. Cheng, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 625-631.
- [9] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su., *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 11751-11787.
- [10] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 500-506.
- [11] Y. Yang, G. Yu, J.-J. Cha, H. Wu, M. Vosgueritchian, Y. Yao, Z. Bao, Y. Cui, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 9187-9193.
- [12] G. He, X. Li, L. Nazar, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 2878-2883.
- [13] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K.-T. Lee, T. Bein, L. Nazar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 3591-3595.
- [14] J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y.-K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, *23*, 1076-1080.
- [15] W. Weng, V.-G. Pol, K. Amine, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1608-1615.
- [16] L. Yu, N. Brun, K. Sakaushi, J. Eckert, *Carbon*, **2013**, *61*, 245-253.
- [17] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, J. Canales-Vazquez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 17332-17340.
- [18] B. Zhang, X. Qin, G.-R. Li, X. P. Gao, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 1531-1537.
- [19] M. Rao, W. Li, E.-J. Cairns, *Electrochem. Commun.*, **2012**, *17*, 1-5
- [20] S. Zhao, C. Li, W. Wang, H. Zhang, M. Gao, X. Xiong, A. Wang, K. Yua, Y. Huang, F. Wang, *J. Mater. Chem.A*, **2013**, *1*, 3334-3339.
- [21] X. Wang, X. Fang, X. Guo, Z. Wang and L. Chen, *Electrochim. Acta*, **2013**, *97*, 238-243.
- [22] K. Xi, S. Cao, X. Peng, C. Ducati, R. V. Kumar and A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2192-2194.

- [23] S. Thieme, J. Brückner, I. Bauer, M. Oschatz, L. Borchardt, H. Althues, S. Kaskel, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 9225-9234.
- [24] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, *Carbon.*, **2014**, *70*, 241-248.
- [25] Y. L. Cao, X. L. Li, I. A. Aksay, J. Lemmon, Z. M. Nie, Z. G. Yang, J. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 7660-7665.
- [26] B. Ding, C.Z. Yuan, L.F. shen, G.Y. Xu, P. Nie, Q.X. Lai, X. G. Zhang, *J. Mater. Chem. A.*, **2013**, *1*, 1096-1101.
- [27] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 5641-5644.
- [28] L. W. Ji, M. M. Rao, H. M. Zheng, L. Zhang, Y. C. Li, W. H. Duan, J. H. Guo, E. J. Cairns, Y. G. Zhang, *Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18522-18525.
- [29] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N.J. Dudney, C. Liang, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 1064-1069.
- [30] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, g. Salitra, C. S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A694-A702.
- [31] D -J. Lee, M. Agostini, J-W. Park, Y-K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati, *ChemSusChem.*, **2013**, *12*, 2245-2248
- [32] Y.J. Choi, B.S. Jung, D.J. Lee, J. H. Jeong, K. W. Kim, H.J. Ahn, K.K. Cho, H. B. Gu, *Phys. Scr.*, **2007**, *129*, 62-65.
- [33] F. Sun, J. Wang, D. Long, W. Qiao, L. Ling, C. Lv, R. Cai, *J. Mater. Chem. A.*, **2013**, *1*, 295-301.
- [34] X. L. Ji, S. Evers, R. Black, L. F. Nazar, *Nat. Commun.*, **2011**, *2*, 325-331.

- [35] J. Li, B. Ding, G. Xu, L. Hou, X. Zhang, C. Yuan, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 5743-5746.
- [36] Z. W. Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P. C. Hsu, Y. Cui, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1331-1336
- [37] B. Ding, L. Shen, G. Xu, P. Nie, X. Zhang, *Electrochim. Acta.*, **2013**, *107*, 78-84.
- [38] X. Z. Ma, B. Jin, H. Y. Wang, J. Z. Hou, X. B. Zhong, H. H. Wang, P. M. Xin, *J. Electroanal.Chem*, **2014**, *736*, 127-131.
- [39] S. Evers, T. Yim, L. F. Nazar, *J. Phys. Chem. C.*, **2012**, *116*, 19653-19658.
- [40] Q. Li, Z. Zhang, K. Zhang, L. Xu, J. Fang, Y. Lai, J. Li, *J Solid State Electrochem.*, **2013**, *17*, 2959-2965.
- [41] B. Ding, G. Xu, L. Shen, Ping. Nie, P. Hu, H. Dou, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 14280-14285.
- [42] Z. Zhang, Q. Li, S. Jiang, K. Zhang, Y. Lai, J. Li, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 1-8.
- [43] H. Wang, S. Li, D. Li, Z. Chen, H. K. Liu, Z. Guo, *Energy.*, **2014**, *75*, 597-602.
- [44] J. C. Arrebola, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, M. Olivares-Marín, V. Gómez-Serrano, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A791-A797.
- [45] A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, *ChemSusChem*, **2011**, *4*, 658-663.

- [46] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fuji, *J. Raman Spectroscopy*, **1978**, 7, 321-324.
- [47] G. Zhou, Y. Zhao, C. Zu, A. Manthiram, *Nano Energy*, **2015**, 12, 240-249.
- [48] Q. Pang, D. Kundu, M. Cuisinier, L.F. Nazar, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4759-4765.
- [49] G. Zhou et al. *ACS Nano* **2013**, 7, 5367-5375.

4.3 Sulfur infiltrated in three dimensional flower-like hierarchical porous carbons.

A three dimensional flower-like hierarchical porous carbon (FPC) has been tested as sulfur matrix for Li-S batteries. The synthesized composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption measurements and electrochemical methods such as galvanostatic charge/discharge and electrochemical impedance spectroscopy. At room temperature, the FPC-S composite exhibited a good cycling stability after the first few cycles but with a moderate delivered capacity ($677 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the 50th cycle at $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). No significant improvement of the cell performance was observed by activating the carbon with CO_2 , in spite of a significant increase in the surface area and pore volume. A successful alternative was to increase the cell temperature to $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Under these conditions, the FPC-S composite delivered capacity values of $950 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) and $550 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) after 50 cycles. The combination of the decrease in the electrolyte viscosity on increasing temperature and the special carbon texture and structure can be responsible for the improvement of the electrochemical performance.

4.3.1 Introduction

Although Li-ion batteries have transformed the portable electronic market, their stored energy is too low to meet the energetic demands of other technologies such as the electric vehicles (EV). The Li-S battery is an alternative to this shortcoming since in theory they can pack in five times more energy than Li-ion. The reason is the high theoretical capacity ($1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) and energy density ($2500 \text{ Wh}\cdot\text{g}^{-1}$) of sulfur calculated on the basis of Li metal anode. Furthermore, sulfur presents other advantages such as its abundance, low cost and environmental friendly. However, the insulating nature of sulfur ($\sim 5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C) and other drawbacks such as the intermediate polysulfides dissolution in the organic electrolytes and volume changes during the cell operation are the main obstacles that hinder so far its commercialization.

The use of conductive matrices to confine sulfur is the common solution to overcome its poor electronic conductivity. Porous carbon materials have good conductive and mechanical properties and can accommodate variable sulfur amounts depending on the pore volume. [1-8]. Moreover, they can also trap the polysulfide molecules in their cavities mitigating the shuttle effect. Many porous carbons have been tested such as microporous carbons [9-11], mesoporous carbons [12-17] and hierarchical porous carbons [18-22] prepared following hard and soft template methods [23,24]. Recently three-dimensional hierarchical porous carbon materials have attracted great attention in other energy systems such as supercapacitors due their high specific surface area and structure consisting of interconnected micropores, mesopores and

macropores [25-28]. This special texture may have potential applications in Li/S batteries [29-31]. Among these, 3D flower-like hierarchical porous carbon materials possess a high specific surface area and excellent interconnected pore structure that ensure not only intimate contact between the active material and the electrolyte, but also facilitate ions transport.

To our knowledge, two methods have been reported to prepare 3D flower-like hierarchical porous carbons (FPC), via the use of ZnO as template [26] and nickel acetate as catalyst of graphitization and pore-forming agent [27], aimed to test their ability as electrodes in supercapacitors with good performance as a result. These results have stimulated us to test this type of carbon in Li/S cells, the main objective of this article. We choose the ZnO template method to prepare the 3D flower-like carbons since their performance in supercapacitors was better than those synthesized by the nickel acetate route. The carbons were further activated with CO₂, a milder and less tedious method than the treatment with KOH. The 3D flower porous carbon-sulfur composite with a high sulfur loading exhibited stable, high reversible capacities above 900 mAh·g⁻¹ at 100 mA·g⁻¹ over 50 cycles and good rate capability working at 35 °C.

4.3.2 Experimental

4.3.2.1 Synthesis of the FPC and AFPC

All chemical used were analytical grade. The carbon sample was synthesized by a template method using flower-like ZnO as template and resorcinol-formaldehyde resin (RF) as carbon source.

The synthesis method was similar to that used by Wang et al. [26] with some modifications, particularly in the carbon source. The flower-like ZnO template was prepared as follows: 0.74 g of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 1.76 g of $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 50 mL of water. Then 10 mL of NaOH 1.25M was added slowly and stirred for 2h. The solution lost its transparency and became a white suspension. The flower-like ZnO was obtained after filtration and drying the precipitated in oven at 100°C for 12 h. To obtain the porous carbon, 0.4 g of flower-like ZnO template was dispersed in 60 mL of tetrahydrofuran (THF) under strong stirring. Then 0.05 g of RF resin was dissolved in 20 mL of THF by sonication for 1 h and was added slowly and stirred 5 h. The mixture was evaporated at 60 °C to remove the solvent, followed by heating at 800 °C in a tubular furnace for 3 h in a N_2 atmosphere. The carbon was obtained after to remove the ZnO with HCl and labeled FPC. It was further activated in a tubular furnace at 900 °C for 3 h under CO_2 atmosphere (50 mL min^{-1}) using a ramp rate of 1 °C min^{-1} . The resulting carbon was labeled AFPC.

4.3.2.2 Synthesis of the carbon -sulfur composites.

The C-S composites were prepared by in situ sulfur deposition from an aqueous solution of sodium thiosulfate acidified with hydrochloric acid in a mass ratio of 1:2 (C:S) under the following conditions: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.55 g) was dissolved in H_2O (80 mL) containing 1% Triton X-100 (2.5 mL). Simultaneously, the carbon (0.1 g) was suspended in 100 mL H_2O and soaked 1h, then was added into above solution under magnetic stirring. The mixture was heated to 70°C in an oil bath and HCl (8 mL, 12 M) was slowly added. The

system was cooled to room temperature and kept under magnetic stirring for 24 h. The product was filtered and washed several times with water, ethanol and acetone. Finally the carbon-sulfur composites were dried in an air-oven at 80°C overnight. The synthesis scheme of carbons and composites is shown in Fig.4.3.1

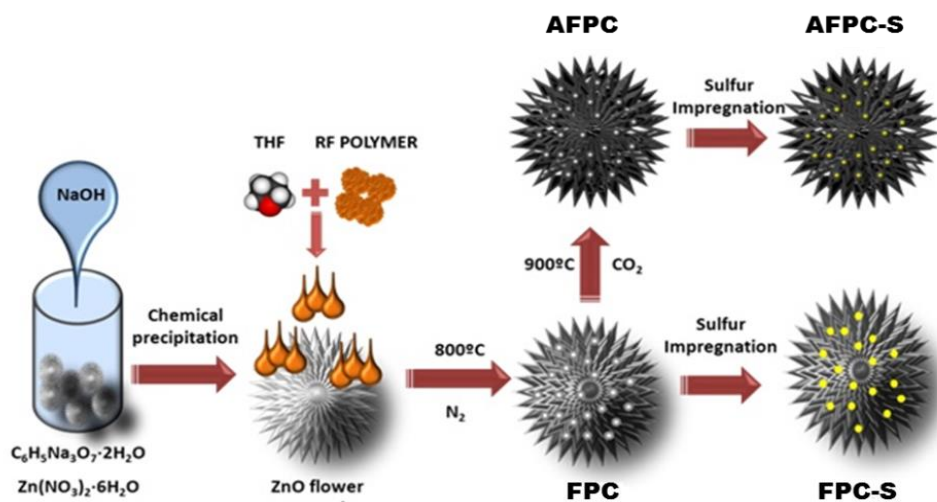


Figure 4.3.1. Scheme of the different steps followed to obtain the FPC, AFPC samples and composites

4.3.2.3 Characterization of carbons and composites

The structural properties of carbon flowers and composites were examined with a Siemens D5000 X-ray diffractometer. The percentage of sulfur was determined by thermogravimetric analysis with a Mettler Toledo-TGA/DSC at heating rate of $5^\circ C \text{ min}^{-1}$ from 25 to 600 °C under nitrogen atmosphere. The morphology and EDAX analysis of the samples were examined with JEOL JSM 6300 scanning electron microscope (SEM) equipped with microanalysis system Inca energy 250. The textural properties were determined with a

Micromeritics ASAP 2020, using nitrogen as adsorbent. Pore size distribution was calculated by the density functional theory (DFT) method applied to the adsorption branch of the isotherms.

4.3.2.4 Cell assembly and electrochemical characterization

The cathodes were prepared by mixing the composite with Super P carbon black and polyvinylidenedifluoride (PVDF) binder (80:10:10 mass ratio) in N-methylpyrrolidone (NMP) solution. The slurries were coated onto an Al foil current collector by a doctor blade method. Disks of 14 mm in diameter ($\approx 1.5 \text{ mg cm}^{-2}$) were cut and dried in a vacuum oven at 50 °C 3 h before assembling the cell. The electrochemical measurements were performed on CR2032 coin cells assembled inside an Ar-filled glove box (M-Braun, H₂O and O₂ below 1 ppm) with Li metal foil as the counter electrode. The electrolyte used was LiTFSI 1M and LiNO₃ 0.4 M in 1,3-dioxolane (DOL) and 1,2-dimethoxyethane (DME) (1:1 v/v) soaked in a Celgard polyethylene separator. The cycling tests were performed on Maccor Series 4000 Battery Test System and an Arbin BT2143 within the potential window 1.8-2.8 V at different current rates.

4.3.3 Results and discussion

4.3.3.1 Structural properties of FPC, AFPC and FPC-S, AFPC-S composites.

The XRD patterns for flower-like ZnO template, FPC, AFPC and the respective S composites are shown in Fig. 2. The XRD pattern for flower-like ZnO template confirmed a crystalline structure and well defined peaks which could be indexed to hexagonal P63mc ZnO phase (JCPDS 36-1451) (Fig. 2 a). The XRD pattern for the FPC

showed two broad and low intensity peaks centered at 25° and 44° that could be assigned to (0 0 2) and (1 0 0) crystallographic planes of graphite and also confirmed the absence of ZnO in the sample (Fig.4.3.2b). The low peak intensity/background ratio and the high peak broadening were typical of highly disordered carbons. No significant changes were produced by the CO_2 activation. The sulfur composites (Fig.4.3.2c) exhibited well-defined peaks of orthorhombic sulfur indicating that elemental sulfur is crystalline.

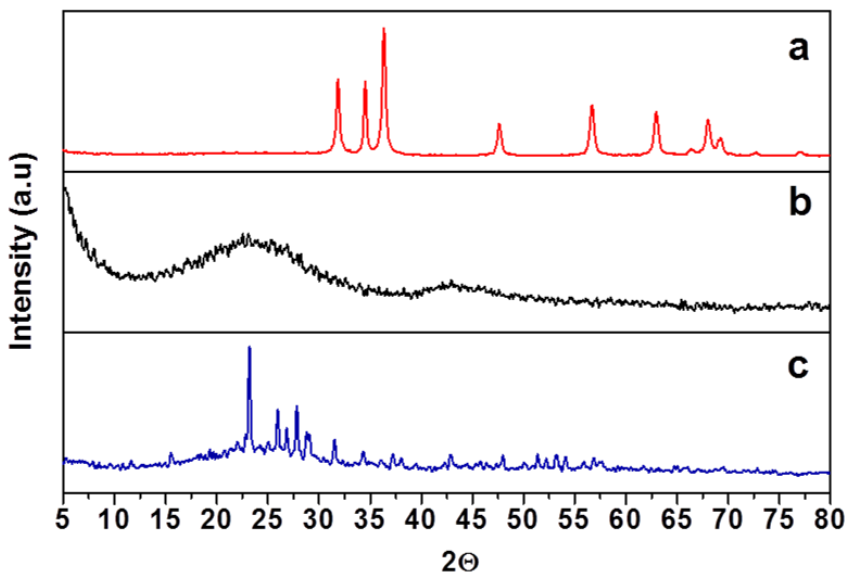


Figure 4.3.2. XRD patterns of a) ZnO template; b) FPC; c) FPC/S composite

The SEM images for the ZnO template (see the inset in Fig.4.3.3a) exhibited a flower-like structure with a uniform diameter of $5\mu\text{m}$ composed by interleaved nanopetals. The morphology and the particles size of flower-like structure was maintained in the FPC and AFPC samples. The as-prepared FPC (Fig. 4.3.3a) showed a

uniform 3D flower-like structure which is built from numerous nanopetals that form an interconnected network of macropores. After CO₂ activation, the AFC (Fig.4.3.3b) maintained the flower-like shape morphology but a greater surface roughness was observed that could be attributed to the micropores formation. After sulfur impregnation (Fig.4.3.3c) a flower-like shape similar to the original sample was observed but the nanopetals structure was not well defined. The EDAX spectrum of the composite confirmed the sulfur presence in the sample (Fig.4.3.3d).

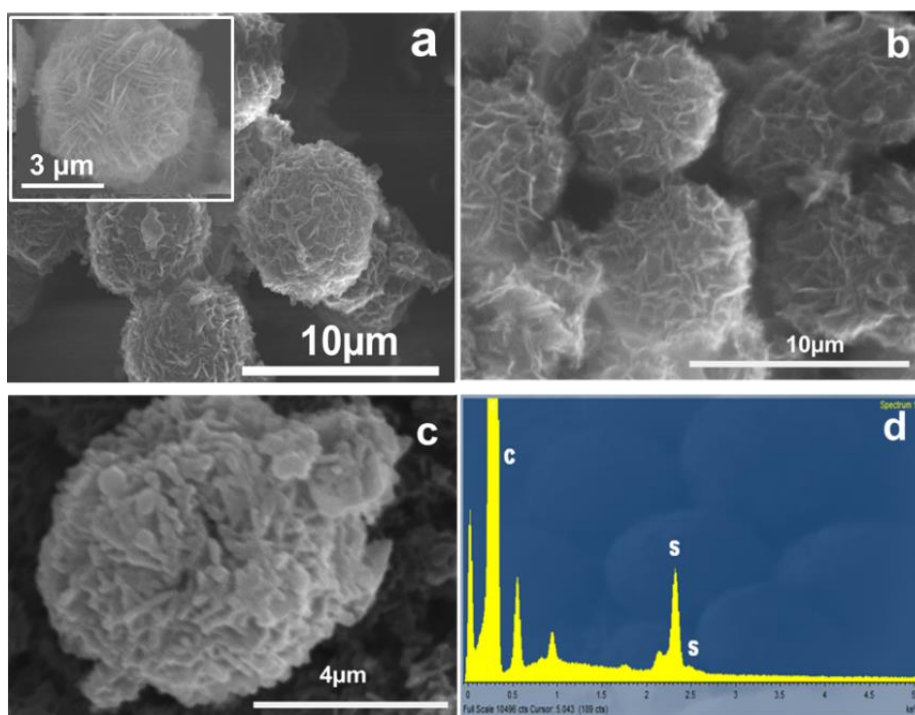


Figure 4.3.3. a) SEM image of a) FPC sample (inset: ZnO particles); b) AFC sample; c) FPC/S composite and d) its EDAX spectrum .

The nitrogen adsorption-desorption isotherms of flower-like carbons are shown in Fig. 4.3.4a, together with those for the FPC-S composite (the isotherms for the APFC-S composite were very similar). Both carbons exhibited a combined type I (typical of micropore system, particularly the AFPC sample) and IV (above 0.4 relative pressure) adsorption-desorption isotherm in BDDT classification. The presence of a small hysteresis loop in the desorption curve is related with the mesoporous structure of these carbons. In addition a sharp increase of adsorption quantity at the relative pressure of P/P_0 of 0.8-1.0 can be observed, assigned to the macropore system formed by the special sheet assembly. Upon sulfur loading, the shape of the nitrogen adsorption isotherms approached to type II, typical of non-porous system and with the virtual vanishing of the hysteresis loop. Figure 4.3.4b shows the pore size distribution by DFT method of the FPC, AFPC, FPC-S samples. The shape of the pore size distribution of the FPC, AFPC samples was quite similar, the same as that observed for the isotherm shape (Fig.4.3.4a). At low pressures, the pore size distribution plots point out the presence of micropores, with average size below 2 nm and more pronounced for the activated carbon (AFPC sample). The mesopores exhibited a wide size distribution, from 10 to 25 nm, the maximum located around 17 nm for both carbons. The impregnation with sulfur virtually annihilated the micro and mesopore system, a direct proof that sulfur is deposited on the cavities defined by these systems.

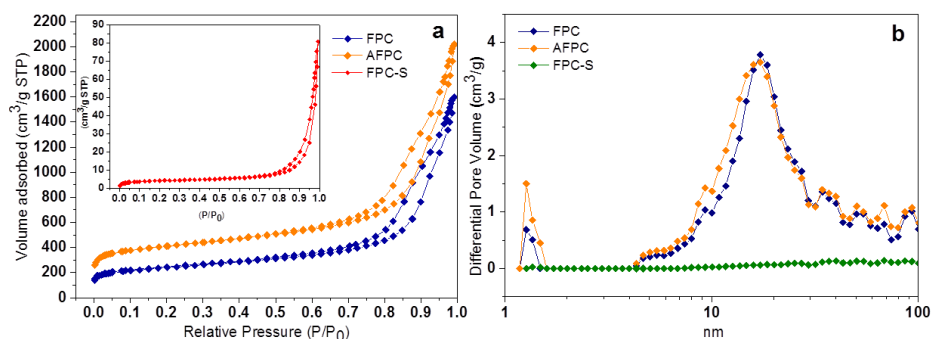


Figure 4.3.4. a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm for FPC, AFPC (inset: FPC/S composite). b) Pore size distribution calculated by the DFT model.

Table 4.3.1 shows some textural properties of the carbons and composites. A significant increase of the BET surface area and pore volume was observed after CO₂ activation, from 811 m²·g⁻¹ and 2.47 cm³·g⁻¹ for FPC to 1365 m²·g⁻¹ and 3.13 cm³·g⁻¹ for AFPC, respectively. Our values are notably higher than those obtained by Wang et al. [26], 375 m²·g⁻¹, 0.45 cm³·g⁻¹ and 761 m²·g⁻¹, 0.49 cm³·g⁻¹, before and after activation, respectively. Although the distinct carbon sources and the activation method might be the origin of this difference, this explanation is questionable since Zhou et al. [33] have recently prepared flower-like carbons by an identical method to that of Wang et al. [26] but with significant differences in the surface area and volume pore values, 1117 m²·g⁻¹, 1.16 cm³·g⁻¹ and 2539 m²·g⁻¹, 1.49 cm³·g⁻¹, before and after activation, respectively. On activating with CO₂ the surface area and volume of micropores, calculated from the *t*-plot, increased by a factor of 2.46 and 1.27, respectively. Referred to the total surface area, the surface area of the micropores accounts for a 70% of the increase observed, whereas only a 27% of the total pore volume. This should be consistent with the role played by the special carbon morphology

responsible of the high pore volume value, and the maintenance of this morphology after the carbon activation. After the sulfur infiltration in both carbons, the specific surface areas and pore volumes were reduced in between 94-98% and 85-95, respectively, consistent with the occupancy of micro- and meso-pores by sulfur, the main factors responsible of the specific surface area.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{MICRO}^* ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{MICRO}^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
<u>FPC</u>	811 (1117)	261	2.47 (1.16)	0.132
<u>AFPC</u>	1365 (2539)	643	3.13 (1.49)	0.325
FPC-S	14 (below 50)	6	0.12 (-)	0.003
AFPC-S	82 (below 50)	12	0.45 (-)	0.005
(*) Values obtained from <i>t</i> -plot. Values in parenthesis obtained from ref. [33]				

Table 4.3.1. Textural properties of FPC, AFPC and Composite.

The sulfur content of both composites was rather similar, around 66%, as revealed by TG curves shown in Fig.4.3.5. Although the temperature range of the sulfur loss was also quite similar, in between 180 and 400 °C, for the AFPC-S composite the sulfur loss is slower, reflecting a somewhat stronger interaction with the carbon particles through the strengthened micropore system upon carbon activation.

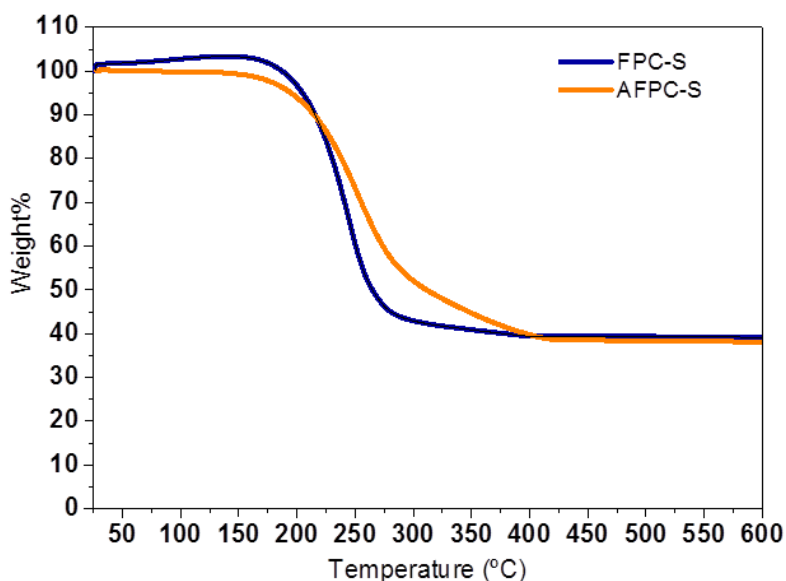


Figure 4.3.5. TG curve of FPC/S and AFPC/S composites

4.3.3.2 Electrochemical properties

To evaluate the electrochemical performance of the composites, the electrochemical measurements were carried out under galvanostatic regime. Figures 4.3.6a and 4.3.6b display conventional charge-discharge profiles of the FPC-S and AFPC-S composites, respectively. The cells are discharged and charged at $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ between 1.8 - 2.8 V and at room temperature. The two electrodes showed quite similar profiles, both in discharge and charge. In the discharge profiles, two plateaus were observed at ca. 2.3 V and 2.1 V, the former assigned to the formation of the higher-order polysulfides (Li_2S_8 , Li_2S_6) (region R_1 in the Figure) and the later to the formation of the low-order polysulfides, particularly the solid phases Li_2S_2 and Li_2S (region R_2). The first discharge curve has an additional peculiarity, the appearance of a third plateau that begins to develop below 1.9 V. So far, the origin of this step is

unclear. Its assignation to the nitrate reduction is questionable as it takes place at lower potentials [32]. Anyway, on cycling the cell, the contribution of this step to the overall capacity is drastically reduced. The two well-known plateaus were somewhat blurred in the charge process due the electrode polarization (ΔV). As can be seen, the discharge capacity in the R_1 region is quite similar in both composites (it varies from around $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the first cycle to $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the fifty cycles). This means that the activation process barely affects to the long-chain sulfides formation and their dissolution into electrolyte. A similar reasoning is appropriate for the R_2 region of both electrodes, where the long-chain polysulfides are converted in Li_2S , the scarce influence exerted by the carbon activation in these reactions. Neither the over potential between the charge and discharge curves of the two composites (ΔV) undergoes significant changes by the activation process.

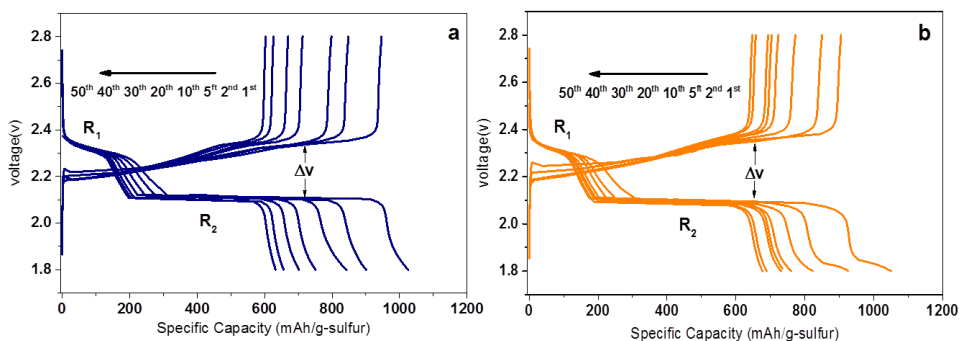


Figure 4.3.6. Galvanostatic charge/discharge profiles at different cycles (a) FPC/S composite; (b) AFPC/S composite.

The capacity and the Coulombic efficiency values of the two composites as function of number of cycles are shown in Fig.4.3.7. The initial capacities were 1025 and $1051 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for the FPC-S and

AFPC-S composites, respectively, with a pronounced decrease in the first few cycles. Then, the capacity retention showed a clear improvement and the capacity values vary from 750 mAh·g⁻¹ (FPC-S) and 760 mAh·g⁻¹ (AFPC-S) at the 10th cycle to 609 (FPC-S) and 677 mAh·g⁻¹ (AFPC-S) at the 50th cycle. As regards the coulombic efficiency, the differences are insignificant and from the second cycle, its value exceeds 95%. Thus, the activation with CO₂, in spite of the notably increase in the surface area and the micropore content (see Table 4.3.1) does not considerably improve the cell performance. These results are similar to those found in mesoporous carbons activated with CO₂ [17], where the improvement of the cell performance neither was outstanding.

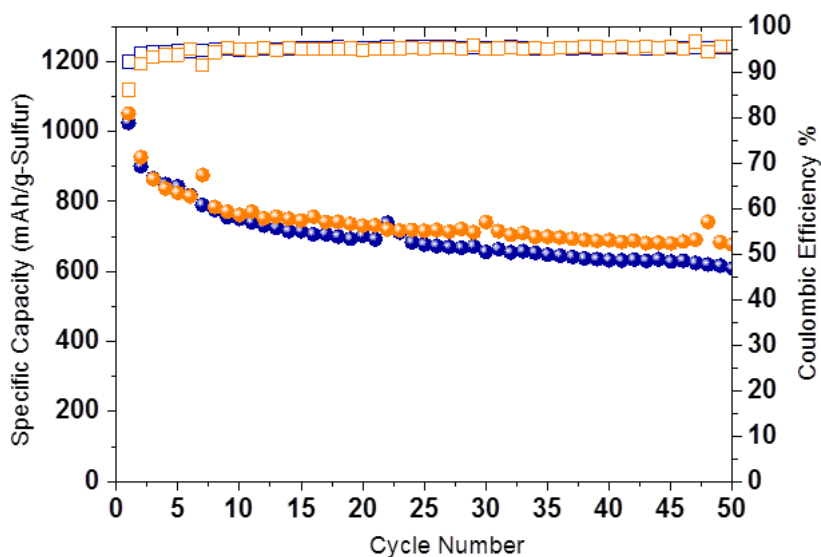


Figure 4.3.7. Cycling performance at a current density of 100 mA·g⁻¹ (room temperature)

When the electrochemical studies of these carbons were finishing, Zhou et al. [33] reported the electrochemical properties of flower-shape carbon in Li/S batteries. They used also ZnO as template but pitch as carbon source; KOH was used as chemical to activate the carbon. In spite of a similar sulfur content of their composites, 60%, somewhat lower than that of our composites, the electrochemical properties and the influence exerted by the activation process were quite different. To facilitate the comparison, we have collected in Table 2 some capacity values of our composites and those of Zhou et al. [33] at different cycles.

Composite	1st	50th	
FPC-S	1025	609	This work
AFPC-S*	1051	677	This work
PC-S	822	400	[33]
FA-PC/S*	1388	800	[33]
(*)Activated carbon			

Table 4.3.2. Discharge capacity values of Flower-like porous carbon-S composite at different cycles (mAh g⁻¹). Current density 100mAh g⁻¹

The first difference worth of noting is the lower capacity of the non-activated carbon, more than a 30% in relation to our values. The textural properties seem not to be the origin of this difference.

The flower-shaped carbons prepared by Zhou et al. [33] possess a higher surface area than ours (see Table 4.3.1), so this property that frequently is directly related with the electrode capacity, is excluded. We believe that the shape of the discharge/charge profiles can be one of the reasons, particularly the shape of the charge profiles, where there is not any trace of two-plateaus due the fast polarization at low capacity values. The second difference is the outstanding role played by the activation process in the cell performance that doubles the capacity delivered by the cell made from the pristine carbon. The increase in the capacity may be the result of a significant change in the galvanostatic curves, particularly in the charge curves. The anomalous strong polarization is eliminated and the curve profiles are those commonly observed in the electrochemical reaction between Li and S. As regards the higher value obtained by Zhou et al. on the carbon activation, its origin must be associated to the wider potential window (from 3.0 to 1.0 V compared with that used here, from 2.8 to 1.8 V) rather than to differences in the surface area values (see Table 4.3.1). In fact, the potential of the discharge curve below 2.0 V slowly decreases. In the 2nd discharge from 2.0 to 1.0 V the capacity delivered by the cell was around 300 mAh·g⁻¹, notably higher than that calculated from the discharge curve of Fig. 4.3.6b, around 100 mAh·g⁻¹.

Since the increase in the micropore content of our flower-like carbon hardly improved the cell performance, we made use of other variable, the temperature. We choose 35 °C and the cells were galvanostatic cycle at three different current densities 100, 300 and 500 mA·g⁻¹. The cycle performance of the FPC/S electrode under

these conditions is shown in Fig. 4.3.8. At current of $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ the reversible capacity delivered by the composite was $950 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 50 cycles (57% of the theoretical capacity) and with the increase of the current at $300 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ and $800 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ the reversible capacities delivered were $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (48% of the theoretical capacity) and $550 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (33% of the theoretical capacity), respectively.

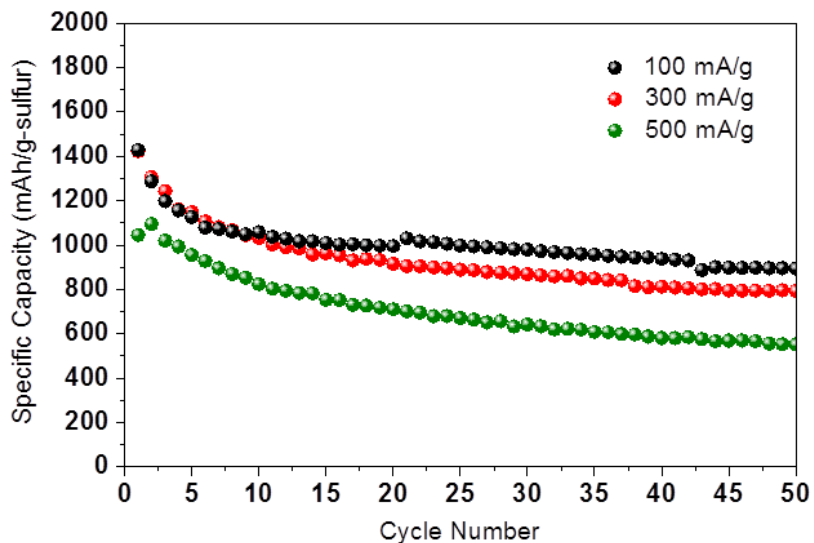


Figure 4.3.8. Cycling performance of the FPC/S composite at different current densities (temperature $35 \text{ }^\circ\text{C}$).

The improvement in the cell performance at 35°C may be explained by assuming that the temperature increase causes a decrease in the viscosity of the electrolyte enhancing the ions mobility. The higher and stable capacities delivered by the composite at high rates may be attributed to 3D porous flower shape of the carbon since the meso-macroporous structure offers short diffusion distances for Li-ion and enables its fast migration and facilitates the

rapid transport of electrolyte ions to the bulk of material. Furthermore, the especial morphology of this carbon, origin of its high surface area and pore volume and suitable for hosting the active material, besides to ameliorate the electrode conductivity, also can mitigate the polysulfides dissolution in the electrolyte. In other words, the 3D network ensures the stability and integrity of the electrode during the cycles. Thus, a small increase in the test temperature is enough to obtain performances comparable or even better to those obtained by a previous activation with KOH, a tedious and time-consuming treatment, together with an enlargement of the potential window (with the subsequent decrease in the average cell potential, and hence a decrease in the energy delivered by the cell).

4.3.4 Conclusions

In summary, the use of a three dimensional flower-like porous carbon is an effective matrix for trapping sulfur as cathode for Li/S batteries. Two alternatives were used for improving the electrochemical performance of the C/S composite, namely (i) by activating the carbon by CO₂, less tedious and aggressive than the use of KOH and (ii) by increasing the temperature of the cell operation. The former yielded a limited improvement, in spite of a significant increase in the micropore content and an increase of the surface area and pore volume as a result. The increase of temperature from room to 35 °C gave better issue both in the capacity values delivered by the electrode and in the rate capability.

In parallel to this investigation, Zhou et al. [33] reported a worse performance for a cell made from a flower-shaped porous carbon obtained by a similar synthesis procedure. In this case the activation with KOH notably improved the performance. However, other differences mainly in the shape of the charge/discharge profiles of the cells and the potential window used (from 3.0 to 1.0 V compared with ours, from 2.8 to 1.8 V) make difficult to explain the origin of this disparity. Anyway, a small temperature increase for improving the performance is an easier method than the carbon activation. Moreover, the enlargement of the potential window is detrimental for the average energy delivered by the cell.

4.3.5 References

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 2001, 414, 359.
- [2] B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 2419.
- [3] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon. *Nature Materials*, 2012, 11, 19.
- [4] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 3018.
- [5] D. Bresser, S. Passerini, B. Scrosati. *Chemical Communications*, 2013, 49, 10545
- [6] Y. Yin, S. Xin, Y. Guo, L. Wan. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52, 13186
- [7] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. *Chemical Reviews*, 2014.
- [8] L. Chen, L.L Shaw. *Journal of Power Sources*, 2014, 267, 770

- [9] B. Zhang, X. Qin, G.R. Li, X.P. Gao. *Energy and Environmental Science*. 2010, 3, 1531
- [10] S. Xin, L. Gu, N. H. Zhao, Y.X. Yin, L.J. Zhou, Y. G. Guo, L.J. Wan. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 18510.
- [11] S. Zhao, C. Li, W. Wang, H. Zhang, M. Gao, X. Xiong, A. Wang, K. Yua, Y. Huang, F. Wang. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1, 3334
- [12] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar. *Nature Materials*, 2009, 8, 500
- [13] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, A. Archer. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50, 5904
- [14] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. W. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J. G. Zhang, B. Schwenzer, J. Liu. *Journal of Material Chemistry*, 2011, 21, 16603.
- [15] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, L. Nazar. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51, 3591
- [16] J. Kim, D. J. Lee, H. G. Jung, Y. K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati. *Advanced Functional Materials*, 2012, 23, 1076
- [17] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, J. Canales-Vázquez, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 17332
- [18] C. Liang, N.J. Dudney, J.Y. Howe. *Chemistry of Materials*, 2009, 21, 4724.
- [19] G. He, X. Li and L. Nazar, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 2878
- [20] S. Wei, H. Zhang, H.Y. Huang, W. Wang, Y. Xia, Z. Yu. *Energy and Environmental Sciences* 2011, 4, 736
- [21] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G.L. Xu, P. Nie, X. Zhang. *Chemistry-A European Journal*. 2013, 19, 1013
- [22] Y. Qu, Z. Zhang, X. Xiang, G. Ren, X. Wang, Y. Lai, Y. Liu, J. Li. *Electrochimica Acta*, 2014, 137 439
- [23] H. Nishihara, T. Kyotani. *Advanced Materials*, 2012, 24, 4473

- [24] Y. Xia, X. Yanng, R. Mokaya. *Nanoscale*, 2010, 2, 639
- [25] L. Qie, W.Chen, H. Xu, X. Xiaoqin, Y. Jiang, F. Zou, X. Hu, Y. Xin, Z. Zhang, Y. Juang. *Energy and Environmental Science*, 2013, 6, 2497
- [26] Q. Wang, J. Yan, Y. Wang, T. Wei, M. Zhang, X. Jing, Z. Fan. *Carbon*, 2014, 67, 119
- [27] J. Liang, S. Chen, M. Xie, Y. Wang, X. Guo, X. Guo, W. Ding. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 16884
- [28] Y. Han, S. Liu, D. Li, X. Li. *Electrochimica Acta*, 2014, 138, 193
- [29] X. Wang, X. Fang, X. Guo, Z. Wang, L. Chen. *Electrochimica Acta*, 2013, 97, 238
- [30] S. Chen, X. Huang, H. Liu, B. Sun, W. Yeoh, K. Li, J. Zhang, G. Wang. *Advanced Energy Materials*, 2014, 1301761
- [31] C. Xu, Y. Wu, X. Zhao, X. Wang, G. Du, J. Zhang, J. Tu. *Journal of Power Sources*, 2015, 275, 22
- [32] L. Carbone, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, J. Hassoun. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015,7, 13859.
- [33] L. Zhou, T. Huang, A. Yu. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2, 2442.

4.4 Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizer for lithium-sulfur cells.

Carbon materials with ordered mesoporous structures were synthesized using soft template methods and then activated by CO₂ treatment. Sulfur was incorporated in these carbons via a simple chemical deposition method in aqueous solutions and the resulting composites were tested as electrodes in Li-S cells. The electrochemical results showed that well-ordered mesoporous carbons perform better than those with a random mesopore arrangement (wormhole-like mesoporous structure). The mesopore ordering yields a framework of well-connected empty sites that results in an enhancement of both the charge carrier mobility and the reversibility of the electrochemical reaction. Although the activation with CO₂ partially destroys the mesopore arrangement, which adversely affects the electrode performance, it notably increases the surface area and the micropore content which improves the connectivity between the mesopores. The final observation was an irrelevant effect of the activation process at low current densities. However, at higher rates the activated carbon composite delivered higher capacities. The hierarchical pore structure formed by micro- and mesopores should guarantee the required fast mobility of the Li⁺

Published Paper in Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 17332.

4.4.1 Introduction

Today, lithium-ion batteries play an important role as the primary power source in small-scale applications such as portable electronics. However, their limited energy storage [1] restricts their potential use in applications with larger energetic demands as is the case of electric vehicles or grid scale energy storage systems. For these applications, the reversible chemical reaction of the battery must supply a higher energy density.

Sulfur is a promising candidate to meet this requirement as it has the ability to react reversibly with two Li atoms per mole. In other words, its theoretical capacity ($1675\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) and specific energy density ($2600\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) are notably higher than those of Li-ion batteries based on conventional insertion compound cathodes (around $500\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Another advantage of sulfur is its abundance in addition to its low cost and toxicity. All these promising prospects have attracted a great deal of research efforts to overcome the large problems that affect the electrodes and electrolytes in the search for satisfactory cell performance [2-4].

One of the main problems of sulfur-based electrodes relates to electronic insulation which severely affects the cell operation. There is a general agreement to mitigate this shortcoming, namely the use of a carbon matrix where S is dispersed. The beneficial effect of carbon is not limited to merely improving the electronic conductivity but it also buffers the volume changes undergone by S and reduces the loss of the active material by encapsulating the soluble polysulfides within a pore texture. As a consequence there exists a

large number of research articles focused on the use of different porous carbons in Li-S batteries. [5-47] In this context, after the pioneering work by Nazar et al., [5] ordered mesoporous carbons offer promising prospects due to their suitable textural properties such as tunable and uniform pore size, large surface area, and regular pore arrangement. Table 1 summarizes specific capacity values and experimental conditions of different mesoporous carbons used as electrodes for LSB. Most of them have been synthesized by hard template methods using an inorganic matrix as the porous system generator (SiO_2 , [5,7,15,19,31,38,47], TiO_2 [35] or Al_2O_3 [22,42]) and the subsequent removal by a chemical treatment, which is a serious drawback as the multiple steps required make the procedure complex and tedious. Regarding the capacity values reported, they oscillate in between 500 and 900mAh·g⁻¹, depending on the current density among other parameters.

Recently Xu et al. have described a simple and cleaner synthesis method to produce ordered mesoporous carbon (OMC) through an organic-organic self-assembly strategy using resorcinol and triblock copolymer Pluronic F-127 [48]. Moreover, its activation by CO₂ treatment, which is cleaner and less aggressive than KOH treatment, may further increase the surface area and pore volume. Based on these attractive characteristics, herein we examine their applicability to prepare sulfur impregnated electrodes for Li-S batteries. These composites exhibited stable, high, reversible capacities ($\approx 800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) with good cycling efficiency. Furthermore, the activation with CO₂, in addition to maintaining good capacity retention, enhances the electrode rate capability.

Carbon type	Ref.	Initial capacity ^a	Final capacity ^a	Cycle number	Rate ^b
Highly ordered nanostructured carbon (hard template)	5	1000	750	35	167
Mesoporous carbon further activated with KOH	7	800	250	50	250
Mesoporous carbon coated with a conductive polymer	14	1180	600	160	167
Porous hollow carbon capsules with mesoporous shell structure (hard template)	15	1071	974	100	837
Mesoporous carbon (hard template)	16	1150	600	50	167
Ordered mesoporous carbon prepared from Pluronic F-127 and resol	19				
- Without a silica matrix		400	250	80	167
- With a silica matrix		1138	800	80	167
Hollow carbon nanofiber prepared from anodic aluminum oxide (AAO)	23	1400	730	145	335
Spherical ordered mesoporous carbon prepared from PMMA and silica template	31	1200	720	100	167
Mesoporous carbon prepared from a hard template method with high temperature chlorination titania	35	1038	736	80	167
Mesoporous nitrogen-doped carbon	36	960	600	10	85
Hierarchically porous carbon obtained hydrothermally with the help of silica monoliths	38	980	600	70	167
Highly mesoporous carbon foams prepared from the template free Pechini method	41	1217	800	50	84
Hierarchically porous carbon obtained from Al-based porous polymers	42	1200	450	40	167
Hierarchically porous carbon derived from a metal organic framework	45	1200	800	50	167
Micro-mesoporous carbide-derived carbon (hard template)	47	1050	600	110	167

^a Specific capacity: mA h g⁻¹. ^b Rate: mA g⁻¹.

Table 4.4.1. Summary of Li-S cells made from different meso and microporous carbons (as reported in the literature)

4.4.2 Experimental

4.4.2.1 Mesoporous carbon (MC) synthesis

A detailed description of the method can be found elsewhere [48]. Na₂CO₃ was dissolved in a formaldehyde solution (37%wt) under stirring in a water bath at about 18°C. Resorcinol was then added for pre-polymerization and after 1h the solution was mixed with Pluronic F-127 dissolved in ethanol/water followed by the addition of 2M HCl solution. After vigorous stirring for 1min, the mixture turned white turbid which is an indication of the phase separation. The mixture was stirred for 1h and then left to stand for 10h to obtain the polymer gel. The polymer gel was dried at room temperature overnight and then was cured at 80°C for 24h in an air oven. Two different phases were observed in the gel: the phase in the

bottom was an orange transparent solid and the phase in the top was red dust, which was discarded.

The orange transparent solid was carbonized in a tubular furnace at 800°C for 3h under N₂ atmosphere (50mL·min⁻¹) using a ramp rate of 1°C min⁻¹, to get the ordered mesoporous carbon, which was subsequently ball-milled at 300rpm for 1h. Two mesoporous carbon samples were obtained. The first, named OMC (ordered mesoporous carbon), was obtained by using the same amounts of chemicals as done in ref. 48. The second, named WMC (wormhole-like mesoporous carbon), was obtained by calcination a larger amount, maintaining the same proportions of chemicals. Then the OMC sample was subsequently activated in a tubular furnace at 900°C for 3h under a CO₂ atmosphere (50mL·min⁻¹) using a ramp rate of 1°C·min⁻¹. The resulting carbon was named AOMC.

4.4.2.2 Preparation of carbon-sulfur composites

All composites were prepared by in situ sulfur deposition from an aqueous solution of sodium thiosulfate acidified with hydrochloric acid under the following conditions: Na₂S₂O₃·5H₂O (8.97g, Sigma Aldrich) was dissolved in H₂O (500mL) containing 1% Triton X-100 (15mL, Sigma Aldrich). The solution was mixed with a suspension of carbon under magnetic stirring. The mixture was heated to 70°C in an oil bath and HCl (12M, 50mL) was slowly added. The system was kept at this temperature for 15min under vigorous magnetic stirring, cooled to room temperature and stirring for 24h. The product was filtered and washed several times with water, ethanol and acetone. Finally, the composites were dried in an air-

oven at 80°C overnight. Fig.4.4.1 shows a scheme of the different steps followed to obtain the carbon matrix and the composite. They were heated at 18°C under N₂ flow (50mL min⁻¹) for 3h at a heating rate of 5°C min⁻¹ to facilitate the diffusion of sulfur in the porous system and remove the excess thereof. The composites were named by using the carbon terminology followed by a subscript (h, heated; u, Unheated) and the sulfur content.

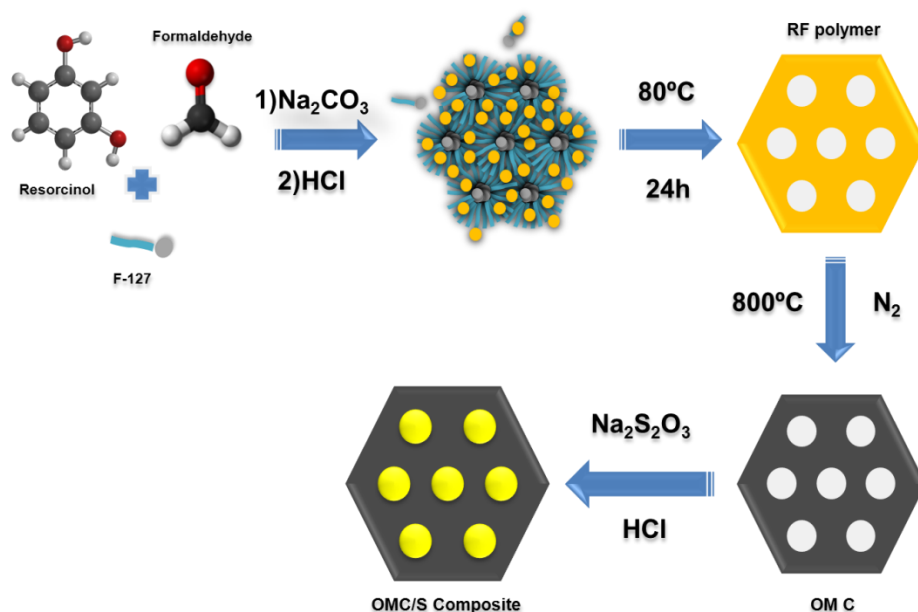


Figure4.4.1. Scheme of the different steps followed to obtain the carbon matrix and the composite.

4.4.2.3 Characterization of carbons and composites

The structural properties of carbons and composites were examined by XRD and TEM. XRD patterns were recorded with a BrukerD8 Advance X-ray diffractometer and the TEM images with a

Jeol 2100 electron microscope operating at 200kV and equipped with an Orius Gatan CCD camera. The sulfur content was determined by thermogravimetric analysis with a Mettler Toledo-TGA/DSC under a nitrogen atmosphere in the 25 to 600°C temperature range using a ramp rate of 5°C·min⁻¹. The textural properties were determined with a Micromeritics ASAP 2020, using nitrogen as an adsorbent.

4.4.2.4 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 Li metal foil as the counter electrode. To prepare the electrode, sulfur-carbon composites were mixed with Super P carbon black and polyvinylidenedifluoride (PVDF) binder in an 80:10:10 mass ratio in N-methylpyrrolidone (NMP) solution. The slurry was coated onto an aluminum foil current collector using the Dr Blade technique, and then dried in a vacuum oven at 50°C for 24h. 13mm diameter disks with a 1.5mg loading were also dried in a vacuum oven at 50°C for 1h before assembling the cell.

The electrolyte was LiCF₃SO₃ 1M (Sigma Aldrich) and LiNO₃ 0.25M (Sigma Aldrich) in 1,3-dioxolane (DOL, Sigma Aldrich) and 1,2-dimethoxyethane (DME, Sigma Aldrich) (1:1 v/v) impregnated in a Celgard polyethylene membrane as a separator. The cyclic voltammetry (CV) curves were recorded with Arbin BT2143 at a scan rate of 0.10mV·s⁻¹ between 3.5V and 1.0V. The cycling tests were performed on Arbin BT2143 within the potential window 1.6-2.7V at a current density of 100mA·g⁻¹.

4.4.3 Results and discussion

4.4.3.1 Structural and textural properties of carbons and composites.

The structural characterization of the three carbons was inferred from XRD and electron microscopy images. No significant differences were found in the XRD patterns (WAXS mode) (Fig. 4.4.2). The two broad weak peaks at ca. 24.5 and $43.4^\circ 2\theta$ are typical of highly structurally disordered carbons. The low angle region of the patterns (SAXS mode) was more relevant. The OMC showed a strong peak at $0.84^\circ 2\theta$ ($d = 10.5$) associated with porous ordering. This peak was consistent with the results of Xu et al [48]. But insufficient to establish the ordering symmetry. By increasing the y-scale of the plot, the weak peaks may help to identify more accurately the mesopore structure symmetry. These peaks can be assigned to reflections belonging to hexagonal and cubic symmetry. By indexing the intense diffraction peak at $2\theta = 0.84$ as the (110) reflection of the body-centered structure ($Im3m$ space group), the (200) and (211) reflections are also identified [48]; on the other hand, if the strong peak is indexed as the (100) reflection of a hexagonal structure ($p6mm$ space group), the (110) and (200) reflections are distinguished (see the inset of Fig. 4.4.2.2).

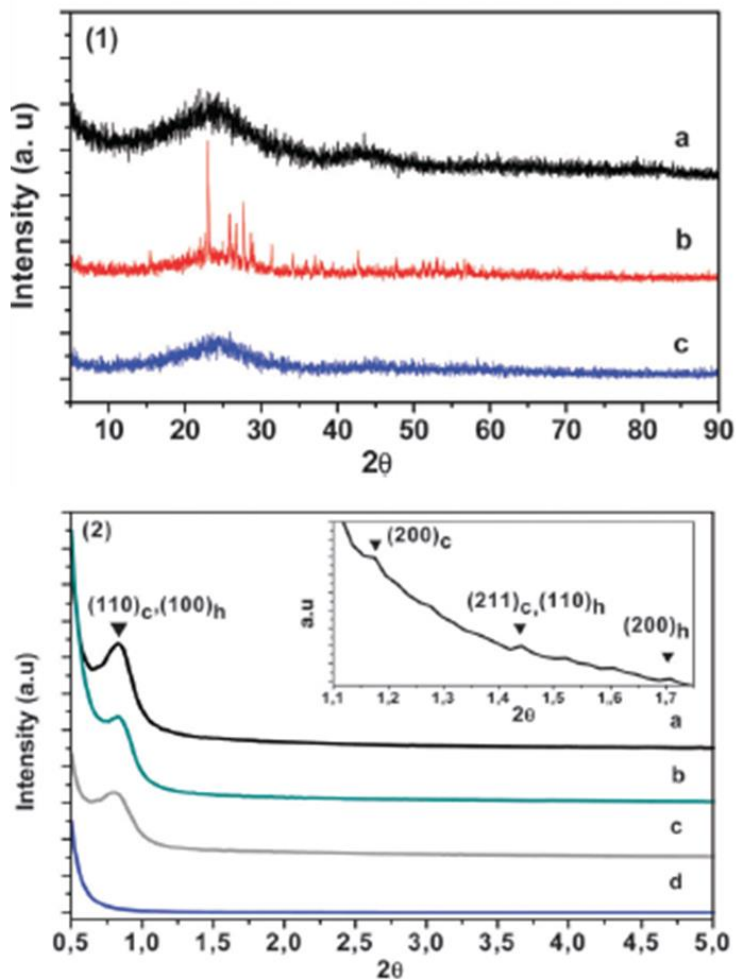


Figure 4.4.2. (1) WAXS for (a) OMC; (b) OMC/Su-46; (c) OMC/Sh-36. (2) SAXS for (a) OMC; (b) AOMC; (c) WMC; (d) OMC/Sn-36

Thus, the XRD pattern suggests that both cubic and hexagonal mesostructures have been formed, in contrast to the results reported by Xu et al. which only described the formation of a hexagonal 2D array [48]. As shown below the two mesostructures can be observed by TEM. The strong diffraction peak of the OMC sample remained in the WMC and AOMC samples but its intensity was lowered,

especially for the former sample, which explains the very low intensity reflections, i.e. the scale must be enlarged to detect them, and therefore the two symmetries still coexist. In any case, these results suggested that the mesopore ordering in these samples is lowered.

HRTEM images provided a more accurate perspective of the pore arrangement. The images of a significant fraction of particles corresponding to the OMC sample, Fig. 4.4.3a and 4.4.3b, showed the typical stripe-like and hexagonally arranged structure along [110] and [001], respectively, and clearly demonstrate the hexagonal mesostructure of this carbon [49]. The cell parameter calculated from the fast Fourier transform (FFT) images, $a=11.8\text{nm}$, is consistent with the (100) reflection in the XRD patterns (Fig.4.4.2). The micrographs also demonstrate that the pore structure is formed by cylindrical mesopores of ca. 3.5nm in diameter and a carbon wall of ca. 7.0nm in thickness.

Nevertheless, a minority of particles showed images like that of Fig. 4.4.3c with pore arrangement consistent with cubic symmetry. In some particles the two arrangements coexist (see Fig. 4.4.3d, right side of the arrow, hexagonal arrangement; left side, cubic arrangement). Although the coexistence of both cubic and hexagonal mesostructures has been previously suggested [50], no further evidence was reported to prove this. Therefore, TEM images nicely confirm the results obtained from the XRD patterns. By contrast, the pore arrangement of WMC was quite different as observed in Fig. 4.4.3e, where most of the particles do not show ordered pores. The micrograph reveals that the mesoporous structure consists of

spherical pores that form short wormhole-like mesoporous channels with a random orientation. The pore size was estimated to be around 3.4nm. The random arrangement of the mesopores and the uneven wall thickness may cause the single broader diffraction peak in the XRD pattern, compared with the OMC sample. Similarly, the spacing obtained from the diffuse scattering ring of the FFT image (lower inset of Fig 4.4.3e), ca. 10.6nm, is consistent with the spacing of the diffraction peak of Fig. 4.4.2b. To date we do not have a clear explanation for the origin of the different pore structures of OMC and WMC samples. Further work is ongoing to establish the mechanism. However the TEM images revealed a significant difference in the WMC sample, namely, the presence of pseudo-spherical particles of about 50nm in diameter (see Fig. 4.4.3e on the right hand side). On increasing the magnification, upper inset of Fig. 4.4.3e, these particles were identified as disordered graphitized carbon coming from the precursor systems. This means that the mesoporous arrangement requires very restricted experimental conditions. Unhomogeneities in the chemical distribution and more probably in the calcination temperatures may explain the difference between the OMC and WMC samples.

The morphological changes that originated from the activation with CO₂ were not as drastic as those reported from chemical procedures [51]. A significant fraction of particles lost pore ordering and the images were similar to those of the WMC sample. A minority fraction maintained either the porous ordering or more commonly ordered and disordered regions (see Fig. 4.4.3f). As a consequence one may assume that the carbon particles were not

equally attacked and hence this explains the presence of a weaker peak in the XRD pattern compared to the OMC sample (Fig .4.4.2c and 4.4.2d),

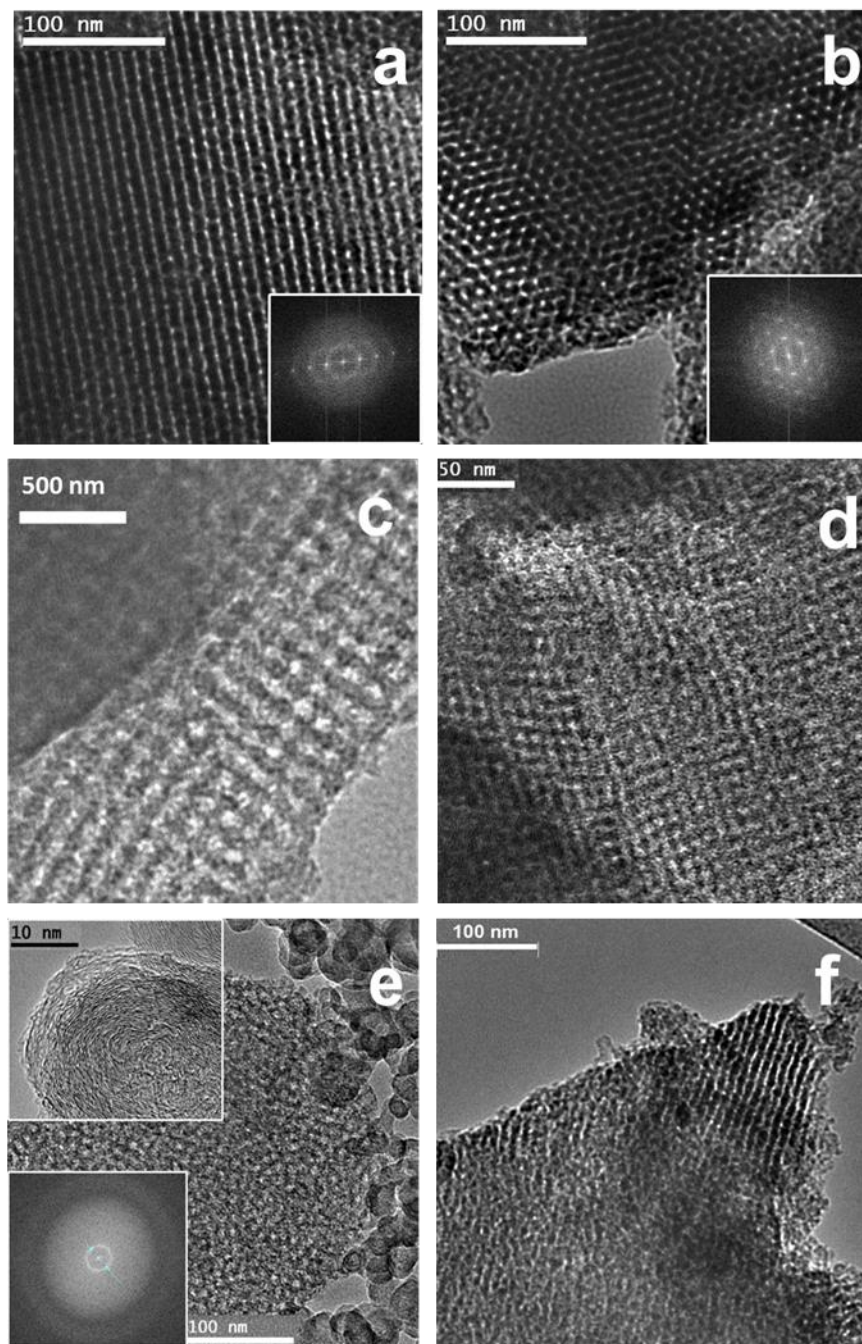


Figure 4.4.3. (a) HRTEM and FFT for OMC along the [100] and (b) [001]; (c) HRTEM for the OMC spot array with cubic symmetry; (d) HRTEM for OMC with two arrangements; (e) HRTEM for WMC and (inset) of pseudo-circular particles and FFT for WMC; (f) HRTEM for AOMC.

The sulfur content in the composites prepared with mesoporous carbons was determined from thermo-gravimetric data as shown in Fig. 4.4.4. The small weight loss observed in pure carbons, more pronounced below 150°C, was due to sample moisture. The weight loss for the composites occurred between 180 and 425°C and was assigned to sulfur evaporation. For the unheated composites, sulfur was lost in three steps, with the first two steps barely distinguishable. The weight loss of the higher temperature step was less pronounced and extended over a larger temperature range. Sulfur loss in this step is more strongly bound to the surface [27]. After thermal treatment, the sulfur content decreased between 5 and 10% and its origin was associated with the sulfur loss of the first step as revealed by the TG curves. The sulfur contents will be used to label the composites (for example OMC/Su-46, unheated composite made from ordered mesoporous carbon with 46% of sulfur).

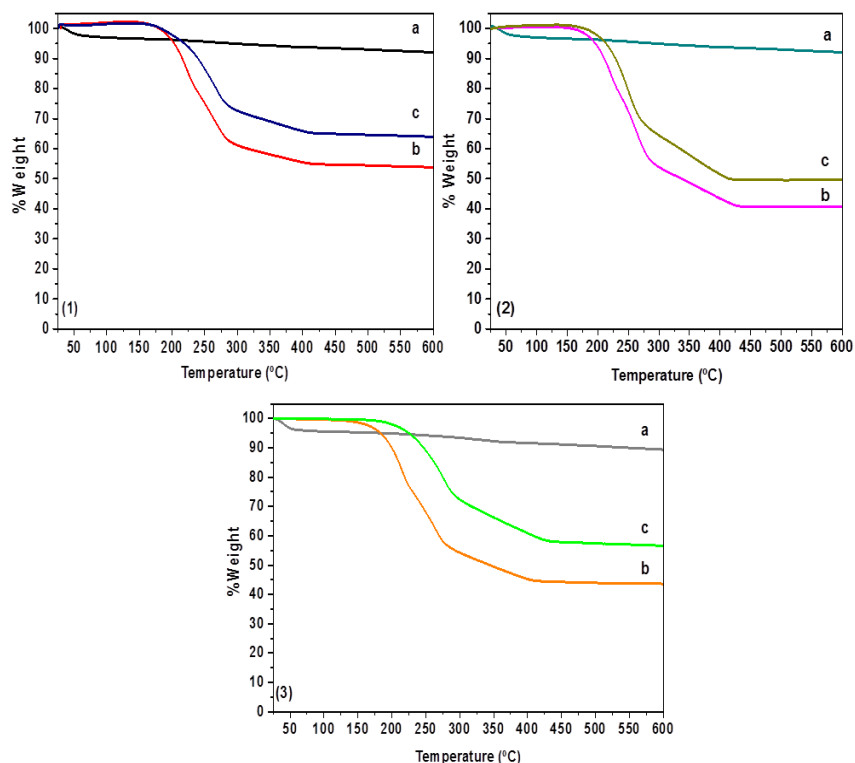


Figure 4.4.4 ATG for (1)(a)OMC;(b)OMC/S_u-46;(c)OMC/S_h-36. (2)(a)AOMC;(b)AOMC/S_u-60; (c) AOMC/S_h-50. (3) (a)WMC; (b) WMC/S_u-56; (c)WMC/S_h-43

The heating treatment also caused a significant change in the sulfur structure. The XRD pattern of the unheated composite OMC/S exhibited well-defined peaks of orthorhombic sulfur (see Fig. 4.4.1b). Nevertheless, the carbon maintained the ordered mesoporous structure (see Fig.4.4. 2d). On heating the composites, the sulfur (Fig. 4.4.2c) and low angle carbon peaks (Fig. 4.4.2d) disappeared, which is a direct proof of sulfur amorphization and dispersion into the pores. EDAX analyses of the heated composites were consistent with these results as they revealed a homogeneous distribution of sulfur thorough the carbon particle surface (Fig.4.4.5).

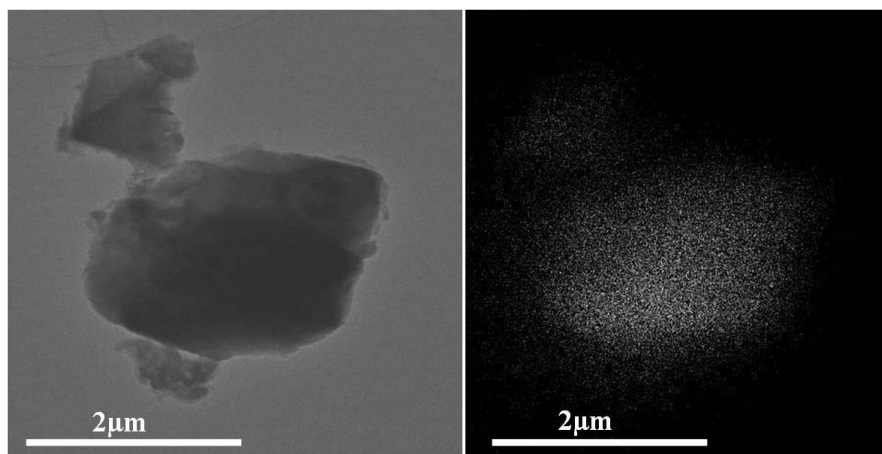


Figure 4.4.5. STEM image and elemental map of sulfur in the OMC/S_h-36 sample.

Fig.4.4.6 shows the nitrogen adsorption isotherms of the three carbons (in the inset the adsorption isotherm of the composites OMC/S_h-36 is shown as an example). All carbons exhibited a type IV isotherm in the BDDT classification with absorption increasing as OMC < WMC < AOMC. The presence of a hysteresis loop in the desorption curve relates to the mesoporous structure of these carbons. The hysteresis shape, between type H1 and H2, reveals some degree of connectivity between the independent pores via smaller pores (often referred to as an ink-bottle pore). This is consistent with the large volume adsorbed at low pressures (from 0.0 to 0.1), associated to the presence of micropores and more pronounced for AOMC as expected. A narrow pore size distribution of 3.6 to 4.1 nm for OMC and AOMC samples, respectively, was calculated from the adsorption curve based on the BJH model. At low relative pressure, the pores size distribution plots point out the presence of micropores, particularly for the AOMC

sample, with average size below 2nm. The DFT model (not shown here) corroborated this observation.

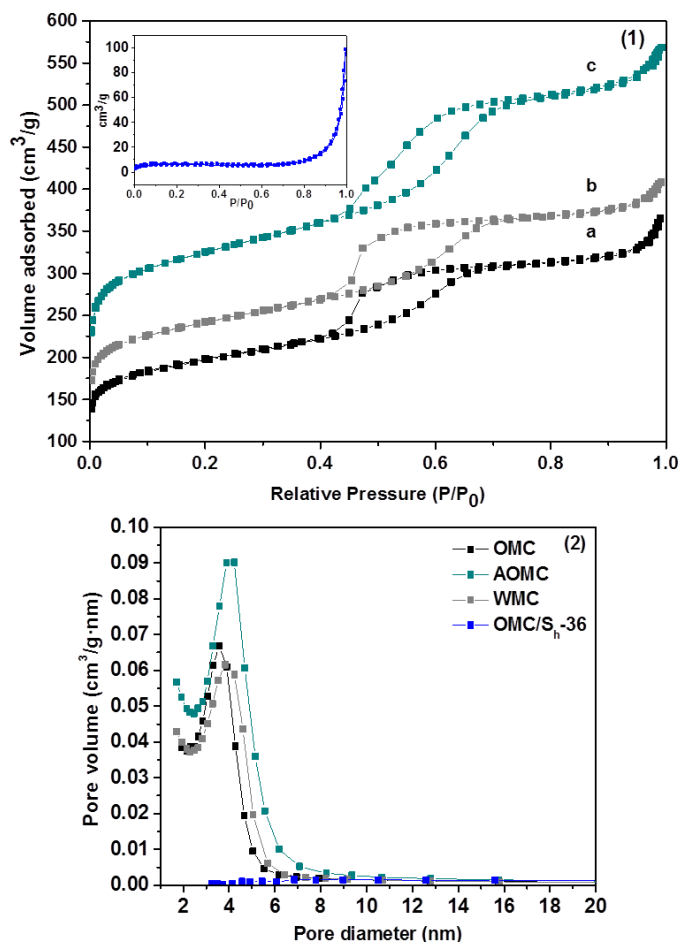


Figure 4.4.6. (1) Nitrogen adsorption-desorption isotherm for (a) OMC; (b) WMC; (c) AOMC and (inset) of OMC/S_h-36. (2) Pore size distribution based on the BJH method.

Table 4.4.2 shows selected textural properties of the carbons and the composites. A significant increase of the BET surface area and pore volume was observed on carbon dioxide activation. The t-plot analysis indicated that a significant fraction of the carbon

surface area was associated with the presence of micropores, this values being more pronounced upon carbon dioxide activation. On sulfur loading, the shape of the nitrogen adsorption isotherms changed to type II, typical of non-porous systems, and the surface area values underwent a drastic decrease. This result was not surprising as pure sulfur had an intrinsically low surface area (below $1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Therefore, both the mesoporous and the microporous system were fully occupied by sulfur, consistent with the electron microscopy images.

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{MICRO} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{MICRO} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)*
<u>OMC</u>	644	0,565	0,174	343
<u>AOMC</u>	1049	0,878	0,322	631
<u>WMC</u>	781	0,631	0,234	457
OMC/S _u -46	6	0,032	-	-
OMC/S _h -36	18	0,153	-	-
AOMC/S _u -60	6	0,031	-	-
AOMC/S _h -50	26	0,121	-	-
WMC/S _u -56	4	0,027	-	-
WMC/S _h -43	9	0,042	-	-

(*) Values obtained from *t*-plot

Table 4.4.2. Textural properties of OMC, WMC, AOMC and Composites

4.4.3.2 Electrochemical properties

Fig.4.4.7 shows the CV curves for OMC/S_u-46 and OMC/S_h-36 with a scan rate of 0.1mV s^{-1} . The first cathodic scan of both composites are characterized by the presence of a pair of strong peaks at around 2.2

and 1.9V, consistent with the two steps of sulfur reduction [2-5]. The first peak is assigned to the conversion of the S_8 molecule into Li_2S_n ($4 \leq n \leq 8$) and the second to the rupture of the sulfur chain and eventually to the formation of Li_2S . In the first anodic process the two expected oxidation peaks overlap and an asymmetric peak is formed centered around 2.7V due to the high overvoltage needed for the conversion of Li_2S in Li polysulfide [13]. In the next scan, the reduction peaks tend to shift to lower potentials, somewhat more pronounced for the unheated composite, and the oxidation peaks to somewhat higher potentials. The slight increase in the cell polarization together potentials. The slight increase in the cell polarization together with the decrease in the peak intensities indicates a deterioration of the electrode reversibility in the first few cycles, displayed by a decrease in the capacity values as shown below. Similar comments are valid for the CV curves of the other composites.

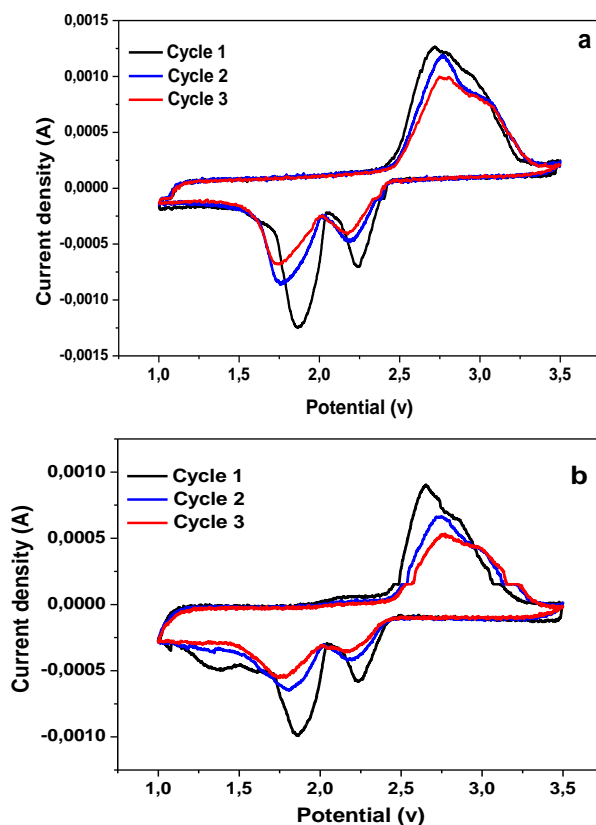


Figure 4.4.7. CV of (a) OMC/Su-46 and (b) OMC/Sh-36 composites measured under the potential window of 1.0-3.5V at a scan rate of 0.1mV s^{-1}

To further investigate the electrochemical performance of carbon composites, we carried out galvanostatic cycling performance experiments in coin cells with Li metal as the anode. All the capacity values are referred to the mass of S.

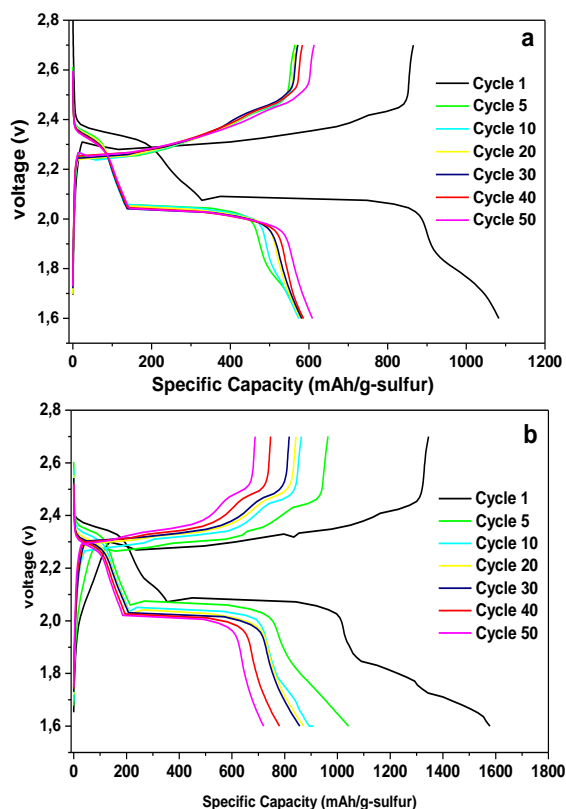


Figure 4.4.8. Galvanostatic discharge-charge profiles of OMC/S_u-46 (a) and OMC/S_h-36 (b) composite electrodes at 100mA g⁻¹.

Fig.4.4.8a and 4.4.8b show the discharge-charge profiles of the OMC/S_u-46 and OMC/S_h-36 composites between 1.6 and 2.7V for different cycles. The shape of the discharge-charge curves of the other four composites made from WMS and AOMC both unheated and heated was quite similar. The main characteristic of the first discharge curve was the presence of two voltage plateaus ascribed to the two-step reaction of S with Li during the discharge process. On

charging the cell a strong polarization was observed and the plateaus associated to the two reduction steps are worse defined and they overlap, which is consistent with the wide and asymmetric peak that describes the oxidation process in the CV (see Fig.4.4.7). Since pure carbons were electrochemically inert in the potential region used (results not shown), the redox signals were attributed to sulfur. The shape of the subsequent discharge and charge curves was quite similar, except a reduction of the plateau lengths (related to the cell capacity as shown below) and a subtle change in the voltage of both processes, the latter being more cycling dependent for the heated sample. The cell made from the heated composite (OMC/S_h-36) delivered a discharge capacity of about 1580mAh·g⁻¹, close to the theoretical capacity of S and notably higher than that of the cells made from the other composites.

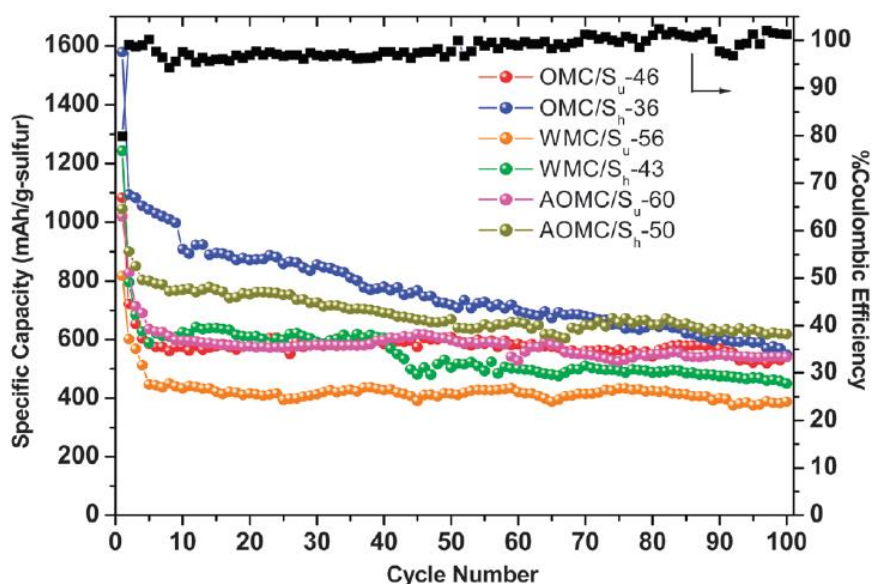


Figure 4.4.9. Capacity values as a function of the number of cycles for all the composites studied.

The capacity values as a function of number of cycles are shown in Fig. 4.4.9 for all the composites studied, together with the coulombic efficiency of the OMC/S_h-36 composite, taken as an example. To ensure the significance of these values they were made in triplicate. After the second cycle, the average value of the coulombic efficiency was around 98%, independent of the composite tested. For a better comprehension of this plot, some values of the discharge capacity are collected in Table 4.4.3. As a general comment the cells made from the unheated composites performed worse than those made from the heated composites. Sulfur melting improves the connectivity between sulfur and carbon, enhancing the charge carrier mobility and the delivered capacity increases as a result. However this beneficial effect is offset by sulfur loss (around 10%). All composites showed a significant capacity loss in the first five cycles, except in the case of OMC/S_h-36 where the capacity abruptly faded in the second cycle. Nevertheless, progressive decrease on further cycling causes the leveling of capacity values with those of the AOMV/S_h-50 composite around 80 cycles. After 100 cycles the capacity delivered by the latter composite was somewhat higher (618 vs. 550mAh·g⁻¹). The composite made from the disordered mesoporous carbon, WMC/S_h-43 performed worse since the capacity hardly exceeded 450mAh·g⁻¹ after 100 cycles.

The increase of sulfur amount (43 versus 36%), which might block the electron transport paths and the volume to uptake Li⁺, does not seem to be the origin of the performance deterioration since the AOMC/S_h-50 composite with 50% of sulfur even slightly improved the performance. Moreover an increase in the surface area does not

appear to be a key factor to enhance the electrochemical properties of the mesoporous carbon as the WMC carbon with a higher surface area performs worse than OMC. Nevertheless, both carbons have another significant difference, which is the ordering of the mesoporous system that plays a significant role in sulfur activation. The mesopore ordering builds a framework of well-connected empty sites available for lodging the sulfur nanoparticles. In addition to the large contact area, this OMC framework facilitates the transport of both electrons and ions, improving the reversibility of the electrochemical reaction. By contrast, a random mesopore distribution hinders the mobility of the charge carriers and the electrode performance decreases despite the slight increase in the surface area. The activation with CO₂ also partially collapses the mesopore ordering and therefore its effect on the electrochemical properties of the AOMC/S_h-50 composite should be prejudicial. However, this process causes a significant increase in microporosity, responsible for two beneficial features for the composite performance. The first is the increase in the surface area and pore volume. In addition to hosting more activated sulfur, it may induce better contact between the electrolyte and the active cathode material. The second is a better connectivity between the mesopores across the microporous system. All these features lead to a better utilization of the active sulfur which alleviates the capacity loss due to the decrease in the mesopore ordering. Compared to the OMC/S_h-36 composite, the AOMC/S_h-50 composite shows a lower capacity up to 70 cycles but its better capacity retention makes the capacity equal. On further cycling, this electrode delivers a somewhat higher

capacity than that made from OMC/S_h-36 (see Fig.4.4.9 and Table 4.4.3)

Composite	1st	5th	20th	40th	50th	100th
OMC/S _h -36	1578	1042	871.5	780.5	720	550
AOMC/S _h -50	1045	800	756	691	670	618
OMC/S _u -46	1082	586	578	586	609	548
AOMC/S _u -60	1018	636	577	598	560	538
WMC/S _h -43	1243	589	610	606	503	450
WMC/S _u -56	817	447	416	428	416	388

Table 4.4.3. Electrochemical performance of composites (mAhg⁻¹-sulfur)

The performance of our OMC/S_h-36 and AOMC/S_h-50 composites is a good as that most of the mesoporous carbons prepared by hard template methods, using either a silica, alumina or titania matrix (see Table 4.4.1). The ordered mesoporous carbons of ref. 19 deserve a special comment since they were obtained with methods similar to those of the present study, but with and without a silica matrix. The electrochemical results were quite unexpected, particularly the low capacity value delivered by the carbon obtained without a silica source. Apparently, the mesopore ordering in this case seems to play a minor role against other properties such as internal surface or porosity. Anyway, our results are closer to those obtained with tetraethyl orthosilicate as a silica source. Independently of pore ordering, other properties such as special morphologies [14,40] may lead to a better utilization of sulfur. Regarding the activation of mesoporous carbons, the use of CO₂ yields better results than using KOH [7,36].

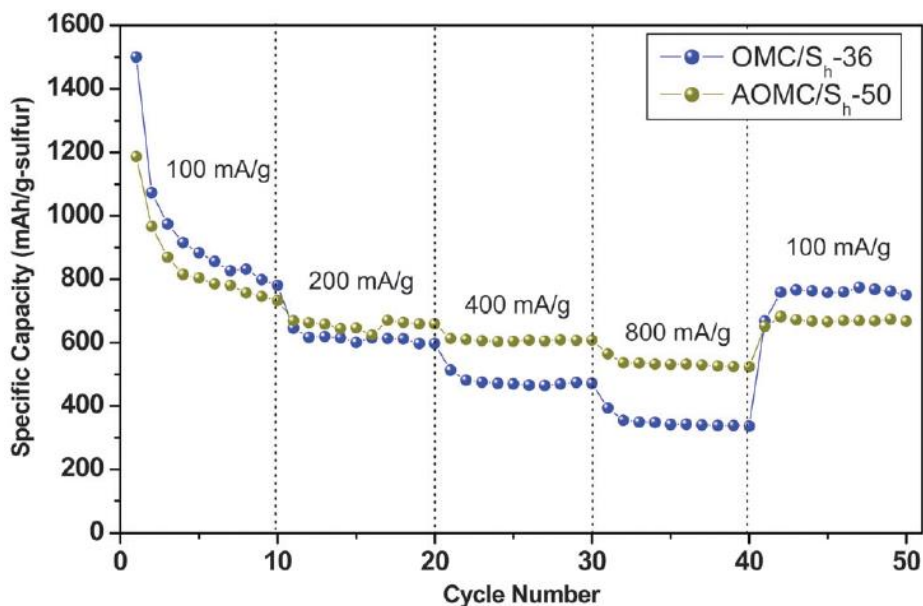


Figure 4.4.10. C-rate of OMC/S_h-36 and AOMC/S_h-50.

The rate capability was tested in OMC/S_h-36 and AOMC/S_h-50 composites which delivered the highest capacity values. The dependence of the capacity upon the current density is shown in Fig.4.4.10. At low rates, it should be noted that the performance of both composites is fairly similar (The observed behavior in prolonged cycling tests). However, at higher rates, the composite made from the activated carbon delivered higher capacities, around 500mAh·g⁻¹ at 800mA·g⁻¹ compared with 300mAh·g⁻¹ delivered by the pristine OMC carbon under the same rate. To the best of our knowledge, the activation of mesoporous structures with KOH, the conventional method to obtain hierarchically ordered micro/mesoporous carbons, improves the electrochemical properties [7]. The main argument used to explain this behavior is

based on the assumption of the confinement of short chain-like sulfur molecules (S_{2-4}) in the micropores. Compared with the well known S_8 crown, which should be accommodated in mesopores, these smaller molecules should exhibit a high activity towards lithiation, the origin of the improved performance. At least at low rates, our data do not match with this model, as the mesoporous ordering is also a beneficial factor for the Li-S reaction. However at high rates a fast Li^+ migration is necessary to ensure good cell performance. Micropores may favor this condition as they can interconnect the mesopores forming a channel framework to ensure fast mobility of Li^+ . When the current rate returns to $100mA \cdot g^{-1}$, the electrodes recovered the same capacity values without undergoing a drastic decline, showing again a similar performance at low current rates.

4.4.4 Conclusions

A rapid synthesis method, which avoids the use of an inorganic matrix as template and the subsequent tedious steps to remove it, has been used to prepare ordered mesoporous carbons. By carefully fixing the experimental conditions, highly ordered mesoporous carbons were obtained with complex structures (both hexagonal and cubic mesostructures). The ordering is collapsed by subtle changes in the experimental conditions and the pore system adopts a wormhole-like morphology. Also the activation by CO_2 partially destroys the mesopore arrangement but both the surface area and the micropore content significantly increase. An in situ

sulfur deposition route was used for preparing sulfur-carbon composites as electrodes for lithium-sulfur batteries. The composites improved their performance on heating at 180°C, above the sulfur melting point, due to the better contact between carbon and sulfur. The carbons with a well-defined mesopore arrangement yielded better electrochemical responses than those with a random mesopore distribution, attributed to a better connectivity of the empty sites available for lodging the sulfur nanoparticles. The performance of the electrode made from the activated carbon was quite similar to that of the ordered carbon despite the partial collapse of the mesopore arrangement after activation. The substantial increase in the surface area and micropore content not only offsets the detrimental effect exerted by the ordering loss but also enhances the electrode rate capability. On the other hand, the capacity values are as good as those reported in the literature for mesoporous carbons obtained by hard template methods. Therefore, the soft template method used here is an easy strategy to prepare highly ordered porous carbons with good electrochemical properties for lithium-sulfur cells.

4.4.5 References

- [1] R. V. Noorden, *Nature*, 2014, **507**, 26.
- [2] M. K Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 2186.
- [3] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3018.

- [4] D. Bresser, S. Passerini, B. Scrosati, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10545.
- [5] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 500.
- [6] J. Wang, S. Y. Chew, Z. W. Zhao, Ashraf, D., Wexler, J. Chen, S. H. Ng, S. L. Chou, H. K. Liu, *Carbon*, 2008, **46**, 229.
- [7] C. Liang, N. J. Dudney, J. Y. Howe, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4724.
- [8] J. J. Chen, X. Jia, Q. J. She, C. Wang, Q. Zhang, M. S. Zheng, Q. F. Dong, *Electrochim. Acta.*, 2010, **55**, 8062.
- [9] C. Wang, J. J. Chen, Y. N. Shi, M. S. Zheng, Q. F. Dong, *Electrochim. Acta.*, 2010, **55**, 7010.
- [10] B. Zhang, X. Qin, G. R. Li, X. P. Gao. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1531.
- [11] H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, *Nano Lett.* 2011, **11**, 2644.
- [12] J. Z. Wang, L. Lu, M. Choucair, J. A. Stride, X. Xu, H. K. Liu, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 7030.
- [13] Y. Cao, X. Li, I. A. Aksay, J. Lemmon, Z. Nie, Z. Yang Liu, Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 7660.
- [14] Y. Yang, G. Yu, J. J. Cha, H. Wu, , M. Vosgueritchian, Y. Yao, Z. Bao, Y. Cui, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9187.
- [15] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, A. Archer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 5904.
- [16] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. W. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J. G. Zhang, B. Schwenzer, J. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 16603.
- [17] L. Ji, M. Rao, S. Aloni, L. Wang, E. J. Cairns, Y. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2011, **4**, 5053.

- [18] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, Y. Zhang, *J. Amer. Chem. Soc.* 2011, **133**, 18522.
- [19] S. R. Chen, Y. P. Zhai, G. L. Xu, Y. X. Jiang, D. Y. Zhao, J. T. Li, L. Huang, S. G. Sun, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 9549.
- [20] R. Elezari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 5641.
- [21] S. Wei, H. Zhang, Y. Huang, W. Wang, Y. Xia, Z. Yu, *Energy. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 736.
- [22] G. He, X. Li, L. Nazar, *Energy. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2878.
- [23] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. Hong, Y. Cui, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 4462.
- [24] S. Ever, L. Nazar, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1233.
- [25] M. Rao, W. Li, E. Cairns, *J. Electrochem. Commun.*, 2012, **17**, 1.
- [26] Y. S. Su, A. Manthiram, *Electrochim. Acta*, 2012, **77**, 272.
- [27] J. Kim, D. J. Lee, H. G. Jung, Y. K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **23**, 1076.
- [28] Y. S. Su, A. Manthiram, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 1166.
- [29] M. Rao, X. Song, E. J. Cairns, *J. Power Sources*, 2012, **205**, 474.
- [30] S. Dörfler, M. Hagen, H. Althues, J. Tübke, S. Kaskel, M. J. Hoffmann, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4097.
- [31] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, L. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 3591.
- [32] N. Li, M. Zheng, H. Lu, Z. Hu, C. Shen, X. Cang, G. Ji, J. Cao, Y. Shi, *Chem. Commun*, 2012, **48**, 4106.
- [33] W. Ahn, K. B. Kim, K. N. Jung, K. H. Shin, C. S. Jin, *J. Power Sources*, 2012, **202**, 394.
- [34] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, H. Zhang, J. Jin, M. Wu, X. Wu, *J. Power Sources*, 2012, **206**, 409.

- [35] M. Oschatz, S. Thieme, L. Borchardt, M. R. Lohe, T. Biemelt, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5832.
- [36] X. G. Sun, X. Wang, R. T. Mayer, S. Dai, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 2079.
- [37] W. Weng, V. G. Pol, K. Amine, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1608.
- [38] L. Yu, N. Brun, K. Sakaushi, J. Eckert, *Carbon*, 2013, **61**, 245.
- [39] S. Zhao, C. Li, W. Wang, H. Zhang, M. Gao, X. Xiong, A. Wang, K. Yua, Y. Huang, F. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3334.
- [40] X. Zhou, J. Xie, J. Yang, Y. Zou, J. Tang, S. Wang, L. Ma, Q. Liao, *J. Power Sources*, 2013, **243**, 993.
- [41] X. Tao, X. Chen, Y. Xia, H. Huang, Y. Gan, R. Wu, F. Chen, W. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 3295.
- [42] X. Wang, X. Fang, X. Guo, Z. Wang, L. Chen, *Electrochim. Acta*, 2013, **97**, 238.
- [43] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu, P. Nie, Q. Lai, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 1096.
- [44] Y. X. Wang, S. L. Chou, H. K. Liu, S. X. Dou, *J. Power Sources*, 2013, **244**, 240.
- [45] G. Xu, B. Ding, P. Nie, J. Han, X. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 4490.
- [46] K. Xi, S. Cao, X. Peng, C. Ducati, R. V. Kumar, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2192.
- [47] S. Thieme, J. Brückner, I. Bauer, M. Oschatz, L. Borchardt, H. Althues, S. Kaskel, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 9225.
- [48] J. M. Xu, A. Wang, T. Zhang, *Carbon*, 2012, **50**, 1807.
- [49] P. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11652.

[50] D. Long, W. Qiao, L. Zhan, X. Liang, L. Ling, *Microp. Mesop. Mater.*, 2009, **121**, 58.

[51] Y. Chen, C. Liu, H.M. Cheng, *J. Porous Mater.*, 2006, **13**, 141

4.5 A Long-life Lithium-ion Sulfur Battery exploiting High Performance Electrodes.

A novel lithium-ion sulfur battery is formed by coupling activated ordered mesoporous carbon-sulfur (AOMC-S) cathode and a nanostructured tin-carbon anode. The lithium-ion cell has improved reversibility, high energy content and excellent cycle life.

Published Paper in Chem. Comm, 2015, 51, 14540

4.5.1 Introduction

The expected large-scale diffusion of hybrid electric vehicles (HEVs) and electric vehicles (EVs) triggered the fast development of advanced energy storage systems characterized by outstanding characteristics. Lithium-ion battery represented the most promising and appealing candidate to meet the market targets due to its high specific energy i.e., around $150\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. However, the lithium intercalation chemistry driving the present battery in portable electronics, scarcely meets the severe targets of the electric transportation field.

New, high-energy systems are required to meet the requirements of the emerging electric automotive market [1,2]. Lithium sulfur battery is considered the most suitable candidate to meet this target, in view of the high theoretical capacity of the sulfur cathode, i.e., $1675\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, reflecting a theoretical specific energy as high as $2600\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Furthermore, sulfur is an abundant, environmental friendly and low cost element, thus a suitable candidate in replacement of the lithium metal oxide materials used as the cathode in conventional lithium battery. However, several issues limit the practical use of the sulfur cathode in lithium cell, including low conductivity, remarkable volume changes and lithium polysulfide dissolution during the electrochemical process that lead to shuttle reactions, internal resistance increase and consequent cell failure [3,4]. These drawbacks have been efficiently mitigated by developing mesoporous [5-8] and microporous [9-11] carbon matrixes encapsulating sulfur [12-14] to enhance the conductivity and decrease the solubility of the Li-S reaction products within the

electrolyte [15]. The severe polysulfide shuttle reaction affecting the lithium sulfur battery can be hindered by including a lithium nitrate salt within the electrolyte composition in order to form a stable layer at the lithium surface inhibiting this side process [16-21].

The conventional Li-S battery combines usually sulfur cathode and lithium metal anode, in an organic liquid electrolyte. This simple configuration suffers, however, by possible dendrites formation at the metal surface an cell short-circuit during operation, with consequent safety hazards, possible heating and fire evolution [22,23]. Indeed, the replacement of lithium metal by alternative, high capacity, anode materials such as Li-alloying silicon (Si) and tin (Sn), appears very promising approach to enhance the cell safety [22]. However, the use of alternative anodes that are generally within the lithium-free configuration, requires the employment of a discharged sulfur cathode i.e. Li_2S , instead of sulfur. [24-27]. Li_2S electrode is almost insulator and reactive with moisture, hence it requires articular care during preparation and manipulation. Therefore, the S-C cathode is the preferred choice in order to allow easy handling, in particular during electrode casting and preparation that may be performed under air. However, the employment of sulfur electrode, instead of Li_2S , in full lithium-ion cell requires a lithium source that is efficiently provided by using *pre-lithiated* anode, such as Li_xSn or Li_xSi [28-30].

In this work, we report a long life lithium ion battery employing a composite cathode formed by impregnating sulfur by chemical reduction into activated ordered mesoporous carbon (shortened by the acronym AOMC-S). The carbon matrix enhances

the electrode performances, mitigates its dissolution during cycling an allowed a sulfur content as a high as 60% w:w. The full cell, combining the AOMC-S cathode and a nanostructured tin carbon anode in this lithiated state, has a theoretical specific energy as high as $450\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. The cell practically operates, in average, at about 1,7V and delivers a stable capacity of about $600\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ over 300 cycles. These values allow the achievement of an estimated practical specific energy of about $280\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. The high energy, in addition to the long cycle life, the low cost of the employed materials and the expected safety suggest the battery here reported as suitable candidate for advanced energy storage applications.

4.5.2 Experimental

4.4.2.1 Synthesis of activated ordered mesoporous carbon-sulfur (AOMC-S) composite

Activated ordered mesoporous carbon (AOMC) was synthesized as follows: 0.0056g of Na_2CO_3 (Sigma Aldrich) was completely dissolved in 1.04ml of formaldehyde (Aldrich, 37%wt) in a water bath about 18°C , following added by 1.10g of resorcinol (Sigma Aldrich) and stirred for 1h.

The resulting solution was mixed with other solution formed by dissolving 0.8g of Pluronic F-127 (Sigma Aldrich) in ethanol/water (6:4 ratio), and following by 1mL of HCl solution (2M). After vigorous stirring for 1min, the mixture turned white turbid which is an indication of phase separation. The mixture was stirred for 1h and then left to stand for 10h for gel polymerization. The obtained gel polymer was dried at room temperature overnight

and then cured at 80°C for 24h in an air oven. The orange transparent solid gel was annealed in a tubular furnace at 800°C for 3h under N₂ atmosphere using a flow of 50mL·min⁻¹ and a rate of 1°C·min⁻¹, to obtain the ordered mesoporous carbon. The powder was ball-milled at 300rpm for 1h using a planetary milling system (Retsch PM 100). Finally, the OMC sample was activated in a tubular furnace at 900°C for 3h under CO₂ atmosphere using a 50mL·min⁻¹ flow and a ramp of 1°C·min⁻¹ to obtain the activated ordered mesoporous carbon (named by the acronym AOMC) [31].

The Sulfur-Carbon composites were prepared by in-situ sulfur deposition from an aqueous solution of sodium thiosulfate acidified with hydrochloric as following: 4.22g of Na₂S₂O₃·5H₂O was dissolved in 200mL of H₂O containing 1% Triton X-100. The obtained solution was mixed with a suspension of 0.3g of AOMC in 200mL of H₂O under magnetic stirring. The mixture was heated to 70°C in an oil bath and 20mL of HCl (12M) was slowly added. The system was kept at 70°C for 15min under vigorous magnetic stirring, cooled down to room temperature and stirred for 24h. The composite was filtered and washed several times with water, ethanol and acetone and finally dried in an air-oven at 80°C overnight. The sulfur content of the activated ordered mesoporous carbon-sulfur composite (named by the acronym AOMC-S) determined by thermogravimetric analysis was of 60% w:w. The sulfur mass loading of the AOMC-S electrode (13 mm-diameter) was of about 3mg·cm⁻².

4.5.2.2 Sn-C composite anode

The nanostructured Sn-C electrode (35% Sn:C w:w) was prepared according to a procedure described in previous papers [32,33]. Prior to use in a lithium-ion cell, the nanostructured Sn-C composite was chemically lithiated by direct contact with a lithium foil wet by a 1M LiPF₆ solution in EC: DMC, for 8 h under 1Kg·cm⁻² of pressure to reach a composition approaching Li₄Sn-C corresponding to an overall capacity of about 400mAh·g⁻¹ [32-34]. The Sn-C electrode (16mm-diameter) mass loading was of about 4mg cm⁻².

4.5.2.3 Electrolyte preparation

The electrolyte was prepared in argon-filled glove box by dissolving 1mole of LITFSI (Sigma Aldrich) in 1L of DME (Dimethoxyethane, Sigma Aldrich)/DOL (Dioxolane, Aldrich) with a 1:1 volume ratio. LiNO₃ was added to the DME-DOL-LITFSI solution above described to reach the final electrolyte configuration, i.e. 1M LITFSI, 0.4M LiNO₃ in DME/DOL (1:1 =v/v).

4.5.2.4 Materials characterization

The structural properties of carbons and composite cathode were examined by XRD, STEM, TEM, EDX and HRTEM. The XRD (WAXS mode) patterns were recorded with a Siemens D5000 X-ray diffractometer and Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (SAXS mode). The STEM, TEM and EDX images were obtained with a Jeol Jem 1400 electron microscope and HRTEM images with a Jeol Jem 2100 electron microscope. The sulfur content was determined by thermogravimetric analysis using a Mettler Toledo-TGA/DSC at heating rate of 5°C·min⁻¹ from 25 to 600°C under nitrogen

atmosphere. The textural properties were determined with a Micromeritics ASAP 2020, using nitrogen as adsorbent.

4.5.2.5 Electrode preparation and electrochemical tests

The sulfur electrode was prepared by dispersing active material (AOMC-S), Super P carbon (Timcal) and polyvinylidene difluoride (PVdF,6020,Solvay) binder in an 80:10:10 mass ratio, in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). The slurry was coated on an aluminum foil current collector, the electrodes cut as 14-mm diameter disks and dried in a vacuum oven at 50°C for 24h. The nanostructured Sn-C electrode was prepared according to previous work [32,33], by mixing active material, super P carbon and PVdF in the weight ratio of 80:10:10. The slurry was coated on a Cu foil current collector, cut as 15-mm diameter disks and dried in a vacuum oven at 110°C for 24h.

The cycling tests were performed using a Maccor Series 4000 Battery Test System within the potential window of 1.9-2.8V for the Li/AOMC-S half-cell, and 1-3.0V for the Sn-C/AOMC-S Li-ion battery. All the electrochemical measures were performed using a coin-type cell (CR2032) assembled in an Ar-filled glove box, with H₂O and O₂ content less than 1 ppm.

4.5.3 Results and discussion.

Figure 4.5.1 reports the structural and morphological characteristics of the activated ordered mesoporous carbon (AOMC) and of the sulfur loaded sample (AOMC-S) revealed by X-ray

diffraction analysis (XRD). The XRD pattern of the AOMC (black line) shows two low intensity broad-peaks, at 24.5° and 43.4° , respectively, assigned to the (002) and (100) crystallographic planes of graphite. Furthermore, the XRD pattern of the AOMC-S sample (orange line) still reveals the amorphous carbon profile and, in addition, well-defined peaks associated to the orthorhombic sulfur. The Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) measurement reported in inset of Fig. 4.5.1 shows the presence of a peak at 0.84° 2θ ($d=10.5\text{nm}$), associated to porous ordering of the carbon.

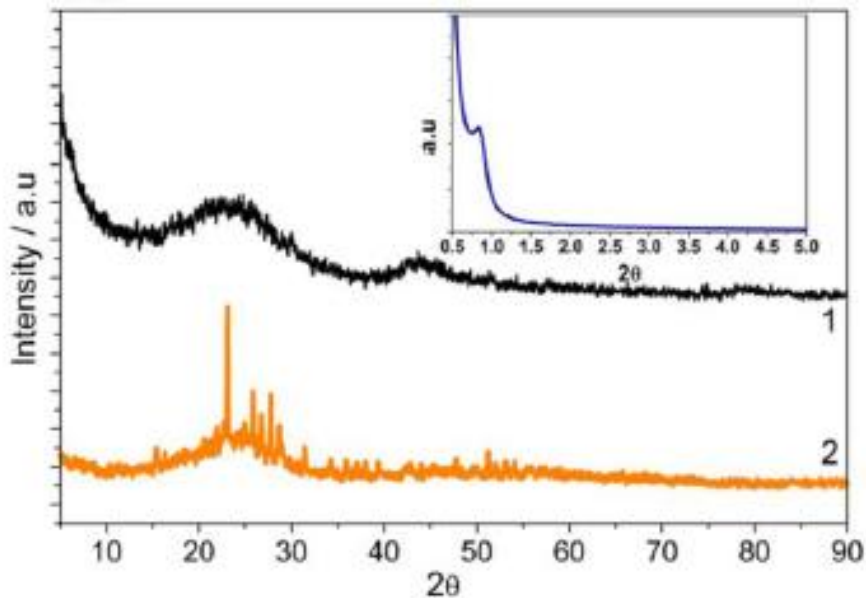


Figure 4.5.1. X ray diffraction patterns (XRD) of the AOMC precursor and AOMC-S composite and inset SAXS of AOMC-S composite.

The high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Figure 4.5.2, shows the typical stripe-like structure along

[110] of the ordered mesoporous carbon and amorphization due to the OMC activation process.

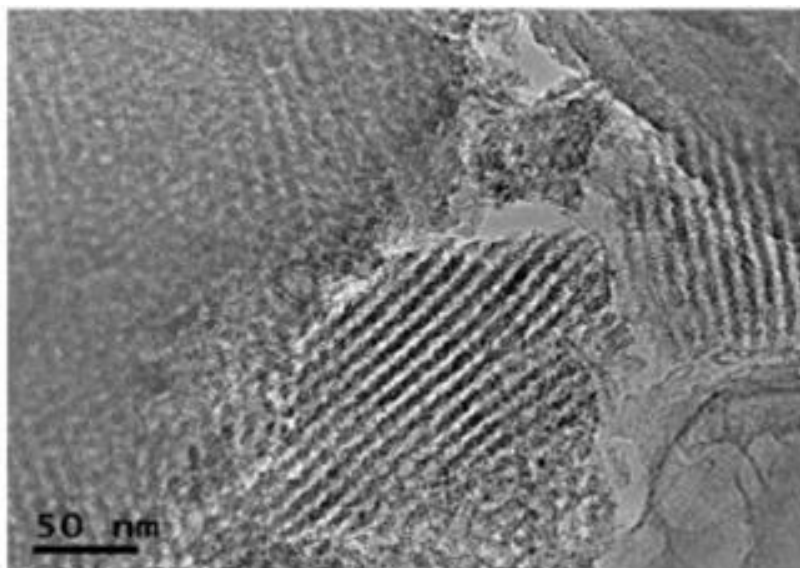


Figure 4.5.2.HRTEM images of the AOMC precursor.

The morphology of the AOMC-S composite is evaluated by the scanning transmission electron microscopy (STEM) and the corresponding sulfur elemental mapping, as measured by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), see Figures 4.5.3a and 4.5.3d respectively. The images reveal homogeneous distribution of sulfur within the submicrometric carbon particles.

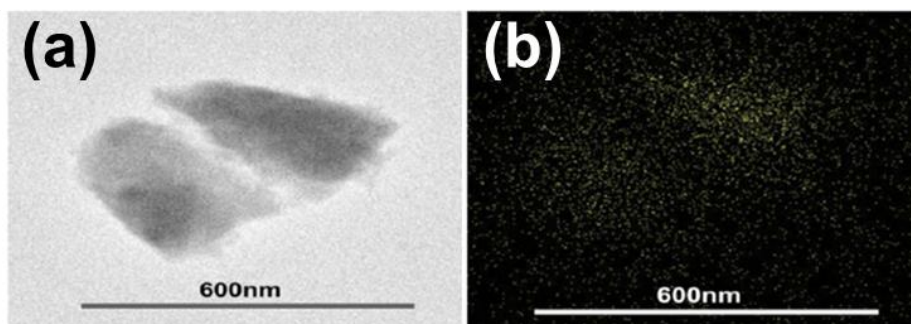


Figure 4.5.3 A) STEM image and B) sulfur elemental mapping (EDX)

The thermogravimetric curve of the AOMC-S sample recorded under N_2 is shown in Fig. 4.5.4, and illustrates a sulfur loss evolving through two consecutive steps between $180^\circ C$ and $425^\circ C$. The first step, at the lower temperature, is due to the Sulphur located at the external shell of the composite, while the second, at the higher temperature, is due to inner-S trapped into the bulk of the carbon [5].

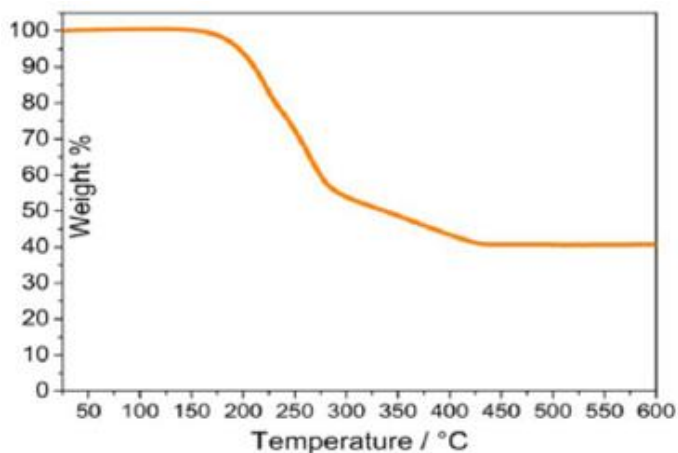


Figure 4.5.4. TGA curve of AOMC-S

Despite creating partial disorder, the activation process leads to a surface area increase, revealed by Brunauer-Emmett-Teller (BET) details of the AOMC reported in Table 4.5.1. Indeed, the Table indicates a surface area of $1049\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and a pore volume of $0.88\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. These remarkable values allow a sulfur loading as high as 60% w: w, as indeed demonstrated by the TGA data of Fig. 4.5.4, thus increasing the practical energy density of the Li-S cell employing the AOMC-S electrode. On sulfur loading, the surface area and pore volume values drastically decreased (see Table 4.5.1). This result (i.e., a surface area below $1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) indicates that both mesoporous and microporous are filled by sulfur (see Fig. 4.5.5)

Sample	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{T}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{MICRO}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{MICRO}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
AOMC	1049	0,88	0,32	631
AOMC/S 60	6	0,031	-	-
Values obtained from t-plot method				

Table 4.5.1 Textural properties of the AOMC precursor and the AOMC-S composite cathode

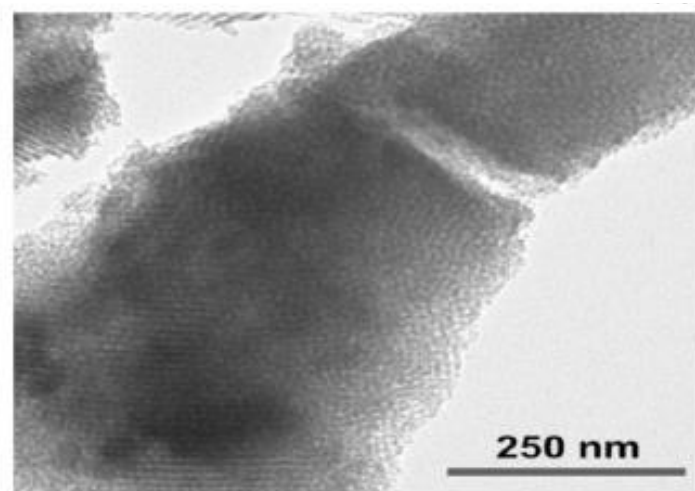


Figure 4.5.5. TEM image of the AOMC-S composite

The above reported analysis suggest for the AOMC-S composite an easy electrons and ions transport, together with a mitigated sulfur dissolution during cycling, hence enhanced Li-S cell performances. Indeed, Figure 4.5.6a shows the galvanostatic cycling of the AOMC-S composite in lithium cell and being noteworthy the very stable capacity of about 650mAh gs^{-1} over 100 cycles at $100\text{mA}\cdot\text{gs}^{-1}$. The corresponding voltage profiles from the 1st to the 100th cycle, reported in Figure 4.5.6b, reveal a cycle characterized by two plateaus, at 2.3V and 2.1V, during discharge and merged plateaus at about 2.3V during charge, corresponding to the Li-S redox process. The reversible capacity, of about $750\text{mAh}\cdot\text{g s}^{-1}$ during the first cycles, decreases to about $650\text{mAh}\cdot\text{g s}^{-1}$ upon 100 charge discharge cycles, with a capacity retention of about 90% (Fig 4.5.6a). The low charge-discharge polarization as well as the excellent capacity retention point to the enhanced characteristics of the

AOMC-S electrode. The AOMC-S electrode is further characterized in lithium sulfur half-cell in terms of rate capability.

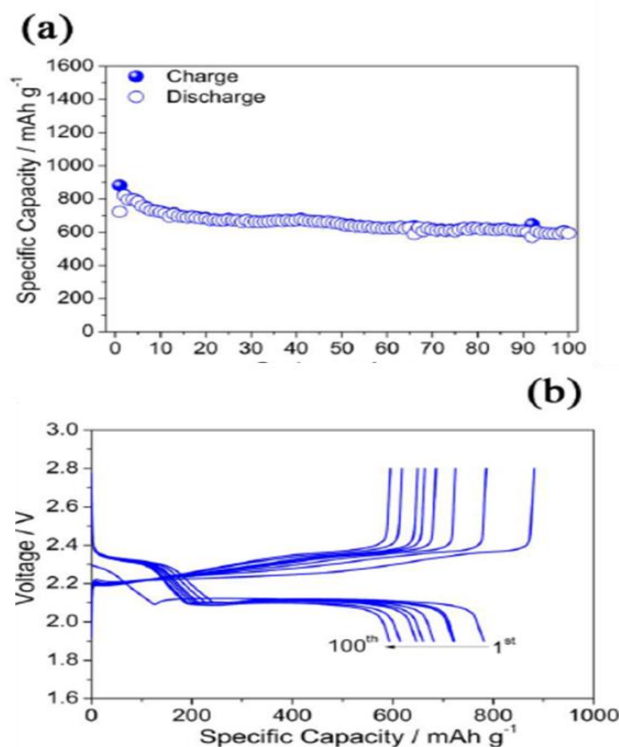


Figure 4.5.6. (a) Electrochemical characteristics of half-cell, cycling behavior at 100 mA g^{-1} and (b) corresponding voltage profile, respectively

Figures 4.5.7a and 4.5.7b, respectively, report the cycling behavior and the corresponding voltage profiles collected at increasing C-rates, i.e., 100, 200, 300, 500 and $1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. The cell delivers a capacity of $900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ and still high value of $550\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current rate as high as $1000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, with a capacity retention of about 88% in respect to the maximum capacity by lowering back the current to the initial value (Fig. 4.5.7b). In addition, the voltage profiles of figure 4.5.72b show a limited

increase of the cell polarization by rising the current from 100 to 500mA·g⁻¹ that becomes remarkable only at a current of 1000mA·g⁻¹.

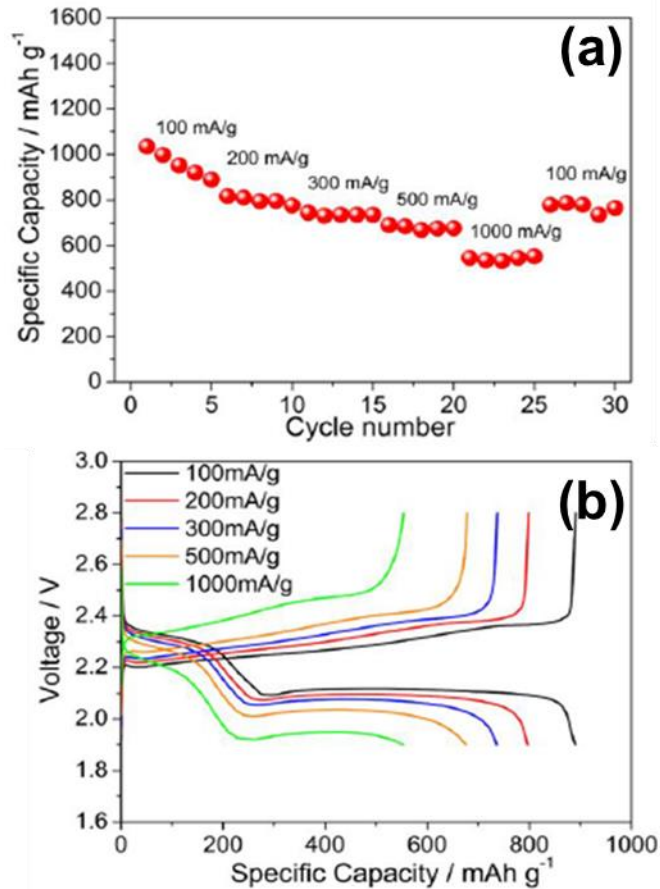


Figure 4.5.7.(a)and (b). Rate capability measurement and corresponding voltage profiles performed at a current of 100; 200; 500; and 1000mA g⁻¹ of half cell, respectively.

The excellent behavior in half-cell suggested the AOMC-S electrode as suitable cathode materials for application in a lithium-ion cell, in which lithium metal is replaced by an alternative anode characterized by higher safety content. In this work we selected a

nanostructured $\text{Li}_4\text{Sn-C}$ composite able to deliver a stable capacity of about $400\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ as the preferred lithium-ion anode [30]. The performance of the Sn-C anode has been evaluated in a Li-half cell configuration by using the DME:DOL (1:1) LiTFSI 1M LiNO_3 0.4M electrolyte solution. The voltage profiles and the cycling behavior of this half cell, is shown in Figure 4.5.8. The cell delivers a stable capacity of about $400\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, ie., the approaching the theoretical value for the Sn-C composite anode here studied, with an average working voltage of about 0.5V.

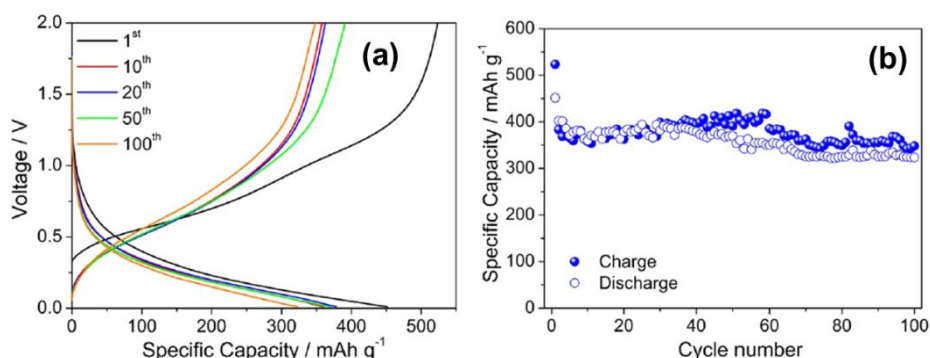


Figure 4.5.8. (a) Voltage profiles at the 1st, 10th, 20th, 50th, 100th cycle and (b) cycling response of a Li/DME:DOL (1:1) LiTFSI 1M, LiNO_3 0.4M/Sn-C cell cycled using a current-rate of 100mA g^{-1} and a voltage ranging between 0.01V and 2V; temperature 25°C.

Indeed, the electrochemical process of the $\text{Li}_4\text{Sn-C/AOMC-S}$ full cell may be reported as following:



Figure 4.5.9 reports the galvanostatic response of the Li-ion cell cycled using a current of $300\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$. The steady state voltage profiles of the cell reported in Figure 4.5.9a reflect the combination of the two plateau of the Li-sulfur cell (compare with Fig. 4.5.6) and the sloppy-shape profile of the Li-Sn-C [28,30]. The cell operates within 1V and 3V, with average working voltage of about 1,7V, a capacity of about $600\text{mA}\cdot\text{g}_s^{-1}$ for over 300 cycles and a Coulombic efficiency approaching 100%. Comparing to the cycling response of the sulfur half-cell in Fig.4.5.6, the full cell shows a reduction of the capacity of about 25%, at the same current rate ($300\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$). This reduction may be ascribed to a higher discharge cutoff in respect to one corresponding to the full discharge state of the cell.

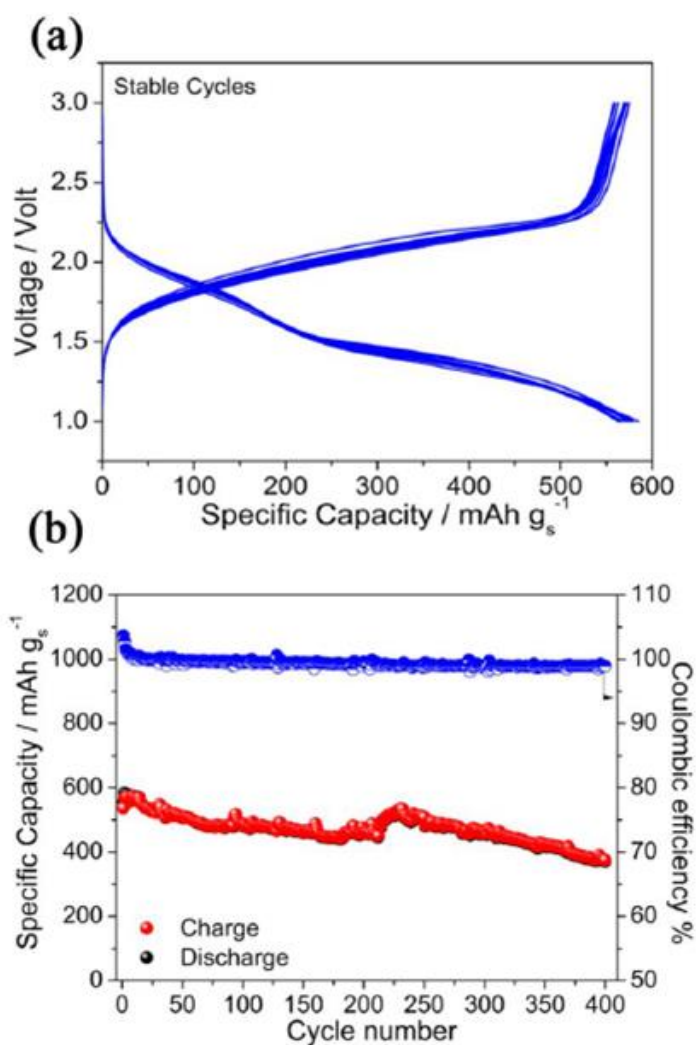


Figure 4.5.9. (a) Voltage profiles and corresponding cycling behavior (b) of the Li₄Sn-C/DME:DOL (1:1) LITFSI 1M, LiNO₃ 0.4M/AOMC-S lithium ion cell. Voltage limits: 1-3V. Current-rate 300mA g⁻¹.

4.5.4 Conclusions

In this work, we studied an advanced Li-ion cell formed by the combination of a high performance sulfur cathode exploiting an

activated ordered mesoporous carbon matrix (AOMC-S) and a lithiated tin-carbon nanostructured anode (Li₄Sn-C). The excellent cycle life in addition to an estimated practical energy of about 280Wh kg⁻¹ indicate the cell here reported as competing candidate in respect to the technology presently available. Additional bonuses of our cell are the expected high safety content due to the replacement of the Li-metal anode with nanostructured Li-Sn-C alloy, and the low cost of the raw materials, thus suggesting it as a very promising energy storage system.

4.5.5 References

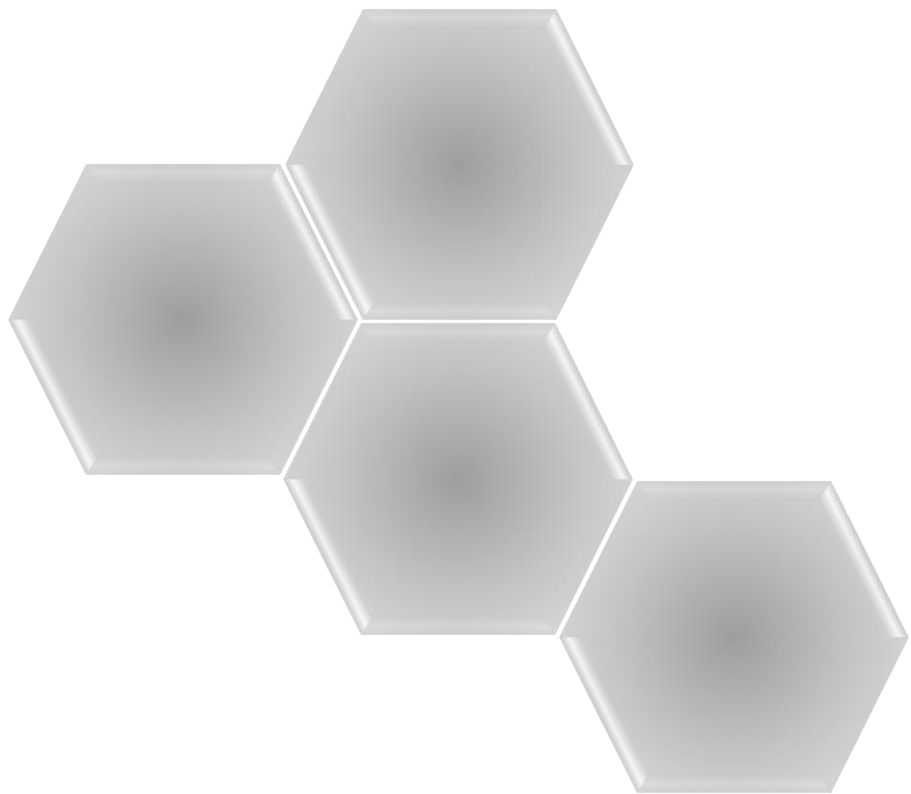
- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359.
- [2] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 2419.
- [3] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3018.
- [4] A. Manthiram, Y. Fu, S. Chung, C. Zu, Y. Su., *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11751.
- [5] X. Ji, K.-T. Lee, L.-F. Nazar, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 500.
- [6] Y. Yang, G. Yu, J.-J. Cha, H. Wu, M. Vosgueritchian, Y. Yao, Z. Bao, Y. Cui, *ACS Nano*, 2011, **5**, 9187.
- [7] J. Kim, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y.-K. Sun, J. Hassoun, B. Scrosati, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **23**, 1076.
- [8] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, J. Canales-Vazquez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 17332.
- [9] S. Zhao, C. Li, W. Wang, H. Zhang, M. Gao, X. Xiong, A. Wang, K. Yua, Y. Huang, F. Wang, *J. Mater. Chem.A*, 2013, **1**, 3334.
- [10] X. Wang, X. Fang, X. Guo, Z. Wang, L. Chen, *Electrochim. Acta*, 2013, **97**, 238.

- [11] N. Moreno, A. Caballero, L. Hernan, J. Morales, *Carbon*, 2014, **70**, 241.
- [12] S. Zheng, Y. Chen, Y. Xu, F. Yi, Y. Zhu, Y. Liu, J. Yang, C. Wang, *ACS Nano*, 2013, **7**, 10995.
- [13] J. Guo, Z. Yang, Y. Yu, H.-D. Abruna, L.-A. Archer, *J Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 763.
- [14] Z. Yang, J. Guo, S.-K. Das, Y. Yu, Z. Zhou, H.-D. Abrua, L.-A. Archer, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 1433.
- [15] S. Zhang, *J. Power Sources*, 2013, **231**, 153.
- [16] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, X. Hong, *Electrochim. Acta*, 2012, **83**, 78.
- [17] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C.-S. Kelley, J. Affinito, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A694.
- [18] C. Barchasz, J.-C. Lepretre, F. Alloin, S. Patoux, *J. Power Sources*, 2012, **199**, 322.
- [19] M. Agostini, D.-J. Lee, B. Scrosati, Y.-K. Sun, J. Hassoun, *J. Power Sources*, 2014, **265**, 14.
- [20] L. Carbone, M. Gobet, J. Peng, M. Devany, B. Scrosati, S. Greenbaum, J. Hassoun, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 13859.
- [21] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, M. Wu, J. Jin, H. Zhang, X. Wu, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 9839.
- [22] H. Kim, G. Jeong, Y. Kim, J. Kim, C. Park, H. Sohn, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9011.
- [23] A. Zhamu, G. Chen, C. Liu, D. Neff, Q. Fang, Z. Yu, W. Xiong, Y. Wang, X. Wang, B.Z. Jang, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 5701.
- [24] J. Hassoun, B. Scrosati, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 2371.

- [25] J. Hassoun, Y.-K. Sun and B. Scrosati, *J. Power Sources*, 2011, **196**, 343.
- [26] Y. Yang, M.-T. McDowell, A. Jackson, J.-J. Cha, S.-S Hong and Y. Cui, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 1486.
- [27] 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.
- [28] M. Agostini, J. Hassoun, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 7591.
- [29] J. Hassoun, J. Kim, D.-J. Lee, H. Jung, S. Lee, Y.-K Sun, B. Scrosati, *J. Power Sources*, 2012, **202**, 308.
- [30] G. Derrien, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2336.
- [31] J.-M. Xu, A. Wang, T. Zhang, *Carbon*, 2012, **50**, 1807.
- [32] J. Hassoun, G. Derrien, S. Panero, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3169.
- [33] G. Derrien, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2336.
- [34] J. Hassoun, J. Kim, H.-G. Jung, S.-M. Lee, Y.-K. Sun, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2012**,

5. Resumen Global

Summary



En la presente Tesis Doctoral se aborda la temática de las Baterías Li-S, uno de los sistemas de almacenamiento de energía más estudiados en los últimos años en campos de investigación como la Química, la Ciencia de los Materiales, la Ingeniería y la Energía, como muestra la **Fig.5.1**

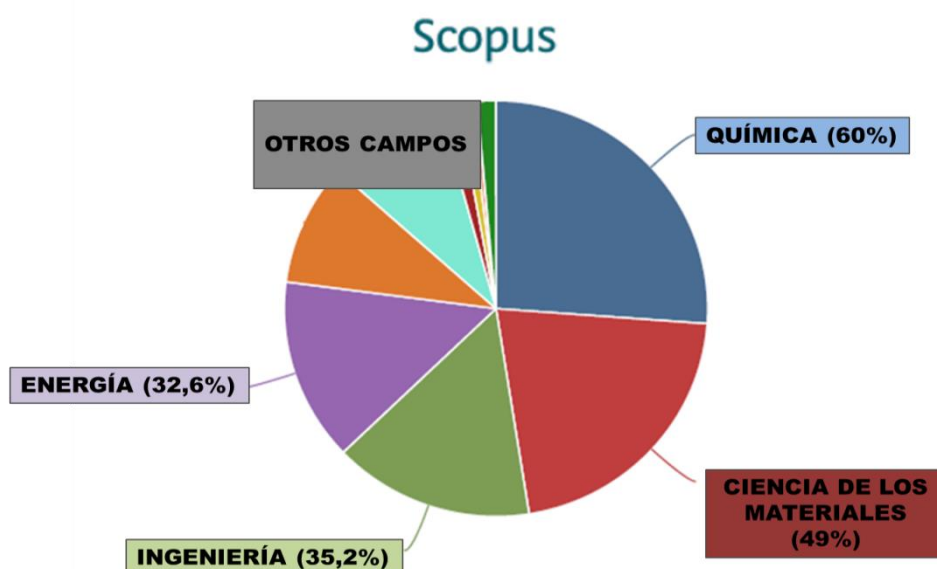


Figura 5.1. Publicaciones en baterías Li-S en diversos campos de investigación desde el año 1966 hasta el año 2016 obteniendo un total de 1978 resultados.

Aunque su descubrimiento se remonta al siglo pasado (1962), no es hasta el año 2000 cuando la investigación en estas baterías comienza a experimentar un mayor desarrollo. Las baterías Li-S se presentan como una de las mejores alternativas para poder suplir la demanda energética creciente de nuestra sociedad, siendo la tecnología más prometedora para vehículos eléctricos e híbridos y

para sistemas de almacenamiento de energías renovables. En términos de densidad energética, presentan un valor teórico de $2500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (en base a un cátodo de azufre y un ánodo de Litio), estimándose su densidad energética práctica entre $500\text{-}700\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, tres veces superior a la densidad energética práctica de las baterías Li-ión.

En esta Tesis Doctoral se lleva a cabo la preparación y estudio de diferentes materiales avanzados basados en carbón, para su utilización como material catódico en baterías Li-S. Adicionalmente, se procede a la optimización de algunos de estos materiales mediante la configuración de esta batería sin Li metálico, una alternativa para hacerla más seguras, aspecto importante a tener en cuenta en su futura comercialización.

Los resultados obtenidos en la presente memoria se han dividido en diferentes secciones, en función del tipo de carbón utilizado y de la configuración de la celda:

❖ *Carbón activado de hueso de oliva*

Para el estudio del carbón activado del hueso de oliva, se prepararon composites con azufre, siguiendo el método de síntesis detallado en el apartado 3.1.2, del capítulo de Materiales y Métodos de la presente Tesis. El S se depositó in situ a partir de una disolución de tiosulfato en medio ácido.

Los datos estructurales del carbón, obtenidos de difractogramas de rayos X, indicaron una estructura típica de carbones desordenados. En cambio, los composites C-S presentaron

difractogramas en los que se observa con claridad la presencia de picos intensos y bien definidos, asignables a azufre cristalino (sistema ortorrómbico).

El contenido de azufre en los composites se determinó mediante análisis termo-gravimétrico. La pérdida de peso tiene lugar en una única etapa, entre 200 y 350°C, y corresponde a la evaporación del azufre. El porcentaje calculado para este elemento fue de un 80%.

La morfología del carbón activado de hueso de oliva se determinó mediante microscopía electrónica de barrido. Las imágenes mostraron la presencia de agregados porosos, recubiertos de micropartículas de azufre tras el proceso de impregnación con el elemento. Las medidas de energías dispersivas de rayos X confirmaron la distribución homogénea del azufre en la matriz de carbón.

La caracterización del carbón y composite se completó con la evaluación de sus propiedades texturales a partir de las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno. El carbón presentó altos valores de superficie específica, $587\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, y un volumen de poro de $0,33\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, insuficiente para acomodar un 80% de Azufre, si tenemos en cuenta su densidad, $2,07\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La distribución del tamaño de poro siguiendo el método DFT, confirmó la estructura micro-mesoporosa del carbón. Al depositarse del azufre, la superficie específica y el volumen de poro disminuyeron drásticamente debido a la total ocupación del sistema de poros del carbón por las partículas del calcógeno.

Las propiedades electroquímicas de los electrodos preparados a partir de los composites, de acuerdo con las especificaciones recogidas en la página 127, se estudiaron frente al Li metal en celdas tipo botón. Las curvas de voltametría cíclica mostraron dos picos en el proceso de reducción a 2,25 y 1,78V, correspondientes al proceso global, $S_8 \rightarrow Li_2S$, que tiene lugar en dos etapas. La ausencia de picos adicionales elimina reacciones secundarias que pudieran afectar al carbón del composite, por lo que en la ventana de potencial utilizada solo el S es electroquímicamente activo. En la curva de oxidación, asociada con el proceso inverso $Li_2S \rightarrow S_8$, se observó un pico intenso asimétrico en torno a 2,68V, indicativo de que, también el proceso electroquímico se desarrolla en dos etapas, entre sí menos polarizadas que las etapas del proceso de reducción.

Las medidas galvanostáticas de la celda, realizadas entre 1,6 y 2,6V, fueron consecuentes con las medidas de voltametría cíclica. La curva de descarga del composite, asociada al proceso de reducción del azufre, presentó dos mesetas de voltaje a 2,4 y 2,1V, equiparables a los picos de reducción de la curva voltamétrica. La curva de carga presentó también dos mesetas a 2,2 y 2,4 V, y al igual que en la curva voltamétrica, la separación entre ambas mesetas es menos nítida que en el proceso de descarga. La capacidad liberada en la primera descarga fue de $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, manteniéndose en $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ tras 100 ciclos a una densidad de corriente de $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Sin embargo, los valores de la capacidad específica medidos en la carga exceden notablemente a los obtenidos en la descarga, consecuencia de la solubilidad de los polisulfuros formados en el

electrolito (efecto Shuttle). Cuando en la formulación del electrolito se introduce LiNO_3 , el rendimiento electroquímico del composite mejora considerablemente, liberando una capacidad específica en la primera descarga de $930 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Después de los primeros ciclos la retención de la capacidad mejora claramente suministrando la celda una capacidad promedio en torno a $700 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ después de 100 ciclos registrados a una densidad de corriente $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. La presencia de la sal en el electrolito disminuyó significativamente los valores de carga. Al someter el electrodo a densidades de corriente superiores, se observó una buena retención de la capacidad específica, siendo esta de $350 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

❖ Carbón activado de hueso de oliva con nanopartículas de TiO_2

Con el objetivo de mejorar las propiedades electroquímicas del carbón activado, se hizo uso de la adición de nanopartículas de óxidos metálicos capaces de interactuar con los polisulfuros, más fuertemente que el carbón. El óxido elegido fue TiO_2 en forma de anatasa, dada su tendencia a adquirir una textura mesoporosa. La síntesis del nuevo material híbrido y del composite con S se describe en los apartados 3.1.1 y 3.1.2 respectivamente. También se preparó un composite con S, sometido al mismo tratamiento que el anterior pero desprovisto de nanopartículas de TiO_2 .

En los difractogramas de rayos X del material híbrido, además de las reflexiones asignables al carbón, se pudieron identificar también picos anchos y de poca intensidad atribuibles

a TiO_2 en fase tipo anatasa. Estas características sugieren que el óxido está formado por partículas de tamaño muy pequeño. La existencia de la fase anatasa en el material híbrido también se confirmó por espectroscopía Raman. El azufre depositado en el composite también es cristalino en su fase ortorrómbica.

El contenido de TiO_2 en el material híbrido se determinó mediante análisis termo-gravimétrico en atmósfera de oxígeno. La pérdida de peso asociada al contenido en carbón tiene lugar en una sola etapa, comprendida entre 370 y 550 °C; el porcentaje en peso calculado para el TiO_2 fue del $\approx 70\%$. La curva termogravimétrica para la evaluación de contenido de azufre se registró en atmósfera de nitrógeno. La pérdida de peso también se produce en una sola etapa comprendida entre 180 y 400°C y se asigna a la evaporación del azufre del composite; el porcentaje en peso calculado para el elemento fue del 47%.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido mostraron los aglomerados de las partículas del carbón activado recubiertas de agregados de pequeñas partículas de TiO_2 . El azufre se depositó de manera homogénea sobre carbón/ TiO_2 .

Las medidas de adsorción-desorción de nitrógeno del material híbrido carbón/ TiO_2 mostraron una disminución de la superficie específica con respecto al carbón original y un aumento del contenido de los mesoporos. El origen de este comportamiento lo asignamos a un alojamiento de las nanopartículas de TiO_2 en los microporos y a la textura mesoporosa del óxido. La adición del azufre dio lugar a una

disminución aún más drástica de la superficie y del volumen de poro, como consecuencia de la ocupación del sistema de poros presente en el material híbrido por las partículas de azufre.

Al igual que en los diferentes capítulos de la memoria, las medidas electroquímicas se realizaron en celdas de dos electrodos tipo botón. En estas celdas el composite actúa como cátodo y Li metal como ánodo.

Las curvas de voltametría cíclica del composite C/TiO₂/S no mostraron grandes diferencias con las descritas en la sección anterior para el sistema C/S, apareciendo claramente los picos de reducción y oxidación característicos de este tipo de baterías. Como diferencias a tener en cuenta, la presencia de TiO₂ origina dos picos de pequeña intensidad a 1,7 y 1,9 V en la curva de reducción y oxidación, respectivamente, asociados con las reacciones de intercalación y desintercalación de Li⁺ en el TiO₂, respectivamente.

Al igual que lo comentado para las curvas voltamétricas, la presencia de TiO₂ apenas afectó a la forma de las curvas de carga/descarga, caracterizadas por las dos mesetas de potencial, mejor resueltas en el proceso de descarga que en el de carga debido a las diferencias de polarización ya comentadas. La presencia de TiO₂ solo se manifestó en la curva de descarga por debajo de 2 V con una caída de voltaje menos pronunciada que la observada para el electrodo sin TiO₂, atribuible al comienzo del proceso de intercalación de Li⁺ en el TiO₂. Mayores diferencias se observaron en el rendimiento electroquímico de los electrodos

evaluado de los valores numéricos de la capacidad suministrada por la celda al variar el número de ciclos. Los valores de capacidad del electrodo con nanopartículas de TiO_2 fueron en torno a $\approx 700 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a los 100 ciclos y a una densidad de corriente de $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, notablemente superiores a los $\approx 450 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ del electrodo sin TiO_2 sometido al mismo tratamiento para su preparación. Además, la presencia de TiO_2 también mejora la respuesta de electrodo a densidades de corriente más altas (Rate Capability). Al someter el electrodo con TiO_2 a densidades de corriente elevadas de $1,675 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$; $3,35 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ y $6,7 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, se obtuvieron valores de capacidad altos y constantes de $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $480 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Con el fin de obtener información del efecto beneficioso del TiO_2 sobre el rendimiento electroquímico del material, atribuido a su posible interacción con los polisulfuros formados, a ambos electrodos se les registraron los espectros de Raman y de XPS. La información se completó registrando imágenes de microscopía electrónica de barrido de los electrodos, tras un determinado número de ciclos. En el espectro Raman, la presencia de TiO_2 produjo cambios muy tenues en las posiciones de los picos asignados a la vibraciones de los enlaces Ti-O al ciclar electrodo. Esto significa que la interacciones Ti-S o son muy débiles o apenas afectan al enlace Ti-O. En cualquier caso existe cierta discrepancia en la bibliografía tanto en lo referente a la posición de los picos del espectro del TiO_2 como la variación que sufre al actuar como componente del cátodo de la batería Li/S.

En los espectros de XPS de los electrodos antes de ciclar, se obtuvo una única componente para la fotoemisión $Sp_{3/2}$ del S cuya energía fue similar para ambos electrodos (con y sin TiO_2). En cambio, al ciclarlos se observaron dos componentes para la señal $Sp_{3/2}$ con la misma energía de ligadura, asignables a dos tipos de azufre diferentes, el terminal de la cadena del polisulfuro, S_T y los enlazados dentro de la cadena, S_B . No obstante, la información suministrada fue más valiosa, ya que en el espectro del electrodo con TiO_2 , se observó un aumento en la intensidad de la componente S_B , consecuencia de la interacción del TiO_2 con los polisulfuros.

Finalmente, las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los electrodos registradas antes y después del proceso de ciclado, revelaron una mayor integridad estructural del electrodo con TiO_2 después del ciclado, en comparación con el electrodo desprovisto de TiO_2 . Las propiedades adsorbentes del TiO_2 son la causa de la diferencia en la morfología de los electrodos.

El modelo que se propone para la actuación de las nanopartículas de TiO_2 es su interacción con los polisulfuros generados al reaccionar el Li con el S, atrapándolo en el sistema de poros y obstaculizando su disolución en el electrolito. Con ello se mitiga el efecto Shuttle, dando lugar a una mejora en el rendimiento electroquímico de los electrodos.

❖ Carbones 3D (morfología en forma de flores)

Los carbones y sus respectivos composites con azufre, se sintetizaron siguiendo los procesos descritos en la sección 3.1.1 y 3.1.2 respectivamente, del capítulo de Materiales y Métodos,

Los datos estructurales de los carbones, sin activar y activados, obtenidos de los datos de difracción de rayos X, indicaron una estructura típica de carbones desordenados. Para los composites con azufre, se obtuvieron difractogramas con picos intensos y estrechos que fueron asignados al azufre ortorrómbico. El contenido de azufre de los composites se obtuvo por análisis termo-gravimétrico de las muestras en atmósfera de nitrógeno, observándose una pérdida de azufre, en una única etapa, atribuible a su evaporación. El principal rasgo diferencial de los termogramas de los composites preparados con carbón sin activar y activado, fue el rango de temperatura de pérdida de azufre, entre 180 y 350 °C para el carbón sin activar y entre 200 y 425°C, para el activado. Esta mayor temperatura es atribuible a la ocupación de los microporos formados, por el azufre tras el proceso de activación con CO₂. En ambos composites el porcentaje en peso de azufre fue de un 66%.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido, mostraron una morfología en forma de flores (morfología 3D) que se mantuvo tras el proceso de activación con CO₂. Las imágenes de los composites, confirmaron el mantenimiento de la morfología y los espectros de EDAX obtenidos permitieron identificar la presencia de carbón y azufre.

El proceso de activación con CO_2 aumentó de manera considerable tanto el valor de la superficie específica del carbón original, de 811 a 1365 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, como del volumen de poros, de 2,47 a 3.13 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Al añadirle el azufre, los valores de superficie específica y volumen de poro, disminuyeron drásticamente, debido a la ocupación de la superficie y porosidad de los carbones por parte de las partículas de azufre.

El comportamiento electroquímico se evaluó con las medidas galvanostáticas de los composites. Para el obtenido con carbón sin activar, el valor de capacidad específica fue de 607 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ después de 50 ciclos a una densidad de corriente de 100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$. Un 10% inferior al obtenido para el composite formado por el carbón activado, 677 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. En consecuencia, la activación con CO_2 , no afectó de forma considerable al rendimiento electroquímico del electrodo. Mejores propiedades electroquímicas se observaron al ciclar la batería a 35°C, obteniéndose valores de 950 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a una densidad de corriente de 100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

❖ Carbón mesoporoso ordenado

Para el estudio de estos carbones, se sintetizaron dos carbones mesoporosos con distinto grado de ordenamiento: ordenados, los cuales se activaron con posterioridad, y tipo agujero de gusano (wormhole-like), siguiendo el proceso de síntesis descrito en la sección 3.1.1 del capítulo de Materiales y Métodos. Algunos de los composites sintetizados fueron sometidos a un proceso de calentamiento para favorecer la infiltración del azufre en la matriz de carbón.

La información estructural sacada de los difractogramas de rayos X, tanto para los carbones como sus composites, es común a la deducida en anteriores apartados, carbones desordenados y azufre depositado de naturaleza cristalina con celda unidad del sistema ortorrómbico. En estos carbones mesoporosos, los difractogramas registrados a bajo ángulo mostraron un conjunto de reflexiones asociado al ordenamiento de la mesoestructura y cuya indexación condujo a la coexistencia de un ordenamiento hexagonal y cúbico. Al activar el carbón mesoporoso ordenado, se obtuvo una única reflexión en la región de bajo ángulo, comportamiento también observado para el carbón que hemos denominado tipo agujero de gusano. Por consiguiente, estos dos carbones poseen un menor grado de ordenamiento en la estructura. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y de difracción de electrones, confirmaron los resultados obtenidos por difracción de rayos X y las medidas de energías dispersivas, la homogénea distribución del azufre en los composites estudiados.

El contenido de azufre en los composites se obtuvo mediante análisis termo-gravimétrico en atmósfera de nitrógeno, obteniéndose de forma generalizada para todos los composites una pérdida de azufre entre 180°C y 425°C. El porcentaje en peso de azufre dependió de la etapa de calentamiento. Así para los composites del carbón mesoporoso ordenado, el contenido fue del 36% y 46% para el calentado y sin calentar, respectivamente. Para los composites del carbón mesoporoso ordenado activado, los valores encontrados fueron 50% (calentado) y 60% (sin calentar)

Finalmente para los composites del carbón tipo agujero de gusano, los contenidos fueron 43% (calentado) y 56% (sin calentar).

Las isotermas de adsorción-desorción de todos los carbones presentaron una forma similar, con un claro bucle de histéresis típico de sólidos mesoporosos. Los métodos de cálculo empleados para evaluar la distribución del tamaño de poro (métodos BJH y DFT) confirmaron la presencia de microporos en el carbón mesoporoso ordenado activado con CO₂. Al igual que lo observado en los otros carbones, los altos valores de superficie específica y volumen de poro disminuyeron drásticamente tras la adición de azufre.

Los voltagramas de los composites calentados y sin calentar presentaron la misma forma, obteniéndose dos picos en el proceso de reducción y uno asimétrico en el proceso de oxidación, típicos en este tipo de baterías. La principal diferencia se observó después de sucesivos ciclos, una clara disminución de intensidad más acusada en los picos obtenidos en los electrodos sin calentar.

Los perfiles de carga y descarga registrados a 100mA·g⁻¹ de los composites sin calentar y calentados, presentaron dos mesetas de voltaje en el proceso de reducción y otras dos, peor definidas, en el proceso de carga. La principal diferencia entre los composites se observó en la primera descarga, donde la pérdida de capacidad al pasar de la primera a la segunda descarga, fue más acusada en los composites calentados. Del estudio comparativo del rendimiento electroquímico de todos los composites estudiados, extraído de la representación de los valores de descarga frente al número de ciclos,

se concluye que los composites con mayor grado de orden y calentados presentaron valores de capacidad más altos y estables.

Los composites que mostraron mejor rendimiento electroquímico, se eligieron para estudiar su comportamiento a diferentes densidades de corriente (Rate Capability). El composite preparado a partir del carbón mesoporoso activado y calentado, con un porcentaje de azufre del 50%, fue el que presentó valores de capacidad específica más altos y estables a altas densidades de corriente.

❖ Configuración de una batería de S libre de Li metálico

A diferencia de las celdas descritas en los apartados anteriores, basadas en un composite C/S como cátodo y Li metal como ánodo, en este apartado se resumen los principales resultados de una celda donde el Li metal se ha sustituido por una fuente reversible de iones Li^+ . De esta manera se puede mejorar la seguridad de la batería al sustituir el Li metal por esta fuente de iones Li^+ , menos reactivo que el metal. El ánodo de Li fue reemplazado por un composite nanoestructurado de estaño y carbón, cuya síntesis se describe en la sección 3.1.3 del apartado de Materiales y Método, pre-litiado por el método de contacto. En esta celda se utilizó como cátodo el composite carbón mesoporoso activado con CO_2 , con un contenido de azufre del 60%, y que tan buen rendimiento electroquímico había mostrado frente al Li.

El voltaje nominal de la celda fue de $\approx 1.7\text{V}$, liberando valores de capacidad específica estables de $600 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a una densidad de

corriente de $300\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ durante 300 ciclos. Con estos valores se calcula una densidad de energía real de $\approx 280\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.

This Thesis deals with Li-S batteries, one of the topics on storage energy more studied, particularly in the last few years, as can be checked in reviewing journals guided to Chemistry, Materials Science, Engineering and Energy (see Fig.5.1)

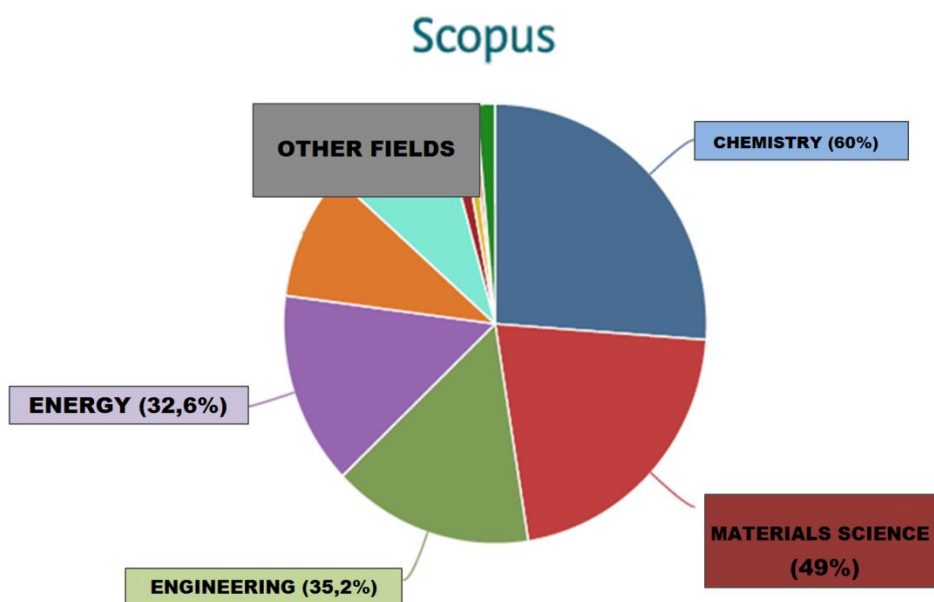


Figure 5.1. Li-S published papers in different research fields from 1966 to 2016 referred to a total of 1978 results.

Although, the discovery of these batteries dates back to 1962, is not until 2000 when the research on these batteries gains increasing interest until today.

The Li-S battery is one of the better alternatives to face to the increasing energy demand of our society, being the most promising technology for Electric Vehicles (EVs) and Hybrid Vehicles (HVs) and for renewable energy systems. In terms of the theoretical energy density, it displays a very high value, $2500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (based on sulfur

as cathode and lithium as anode), being its practical energy density 500-700 Wh·kg⁻¹, in any case, three times higher than that of the Li-ion battery.

In this memory, we carry out the study of different advance materials based on carbon for their utilization as cathode material in Li-S batteries. Additionally, we optimize some of these materials for their use through a battery modified configuration by substituting the Li metal electrode by an alternative Li⁺ source. These batteries are safer, an important issue to consider for their future commercialization.

The results are structured in different sections, depending on the type of carbon studied and the cell configuration.

❖ **Activated carbon derived from olive stones**

For the study of this carbon, different S/C composites were prepared according with the synthesis method described in section 3.1.2 of Materials and Methods. Sulfur was in situ deposited from an aqueous solution of thiosulfate in acid medium.

The carbon structural data, obtained from the X-ray diffraction patterns, pointed out to a typical structure of disordered carbon. By contrast, the X-ray patterns of the composites exhibited strong and well-defined peaks assigned to crystalline S (orthorhombic phase).

The S content in the Composite was obtained from thermogravimetric analysis. The TG curves showed a single step weight loss,

between 200 and 300 °C, due to S evaporation. The calculated S content was 80%.

The SEM images revealed for the C sample, a spongy-like morphology. After S impregnation, the images showed porous aggregates coated by micrometric sulfur particles. The EDS mapping of the composite confirmed a homogeneous sulfur distribution on the carbon matrix.

The carbon and composites characterization was supplemented with the evaluation of their textural properties from the N₂ adsorption-desorption isotherms. The pristine carbon showed high specific surface value, 587m²·g⁻¹, but a pore volume value of 0,33cm³·g⁻¹, insufficient to host 80% of S. The pore size distribution calculated from DFT model confirmed the micro-mesoporous carbon texture. After sulfur impregnation, the specific surface and pore volume drastically decreased due the total occupation of carbon pore system by the sulfur particles.

The electrochemical properties of the electrodes made from the composite according with the specification described in page 127 were studied against Li metal in coin cells. The cyclic voltammetric measurements showed two reduction peaks at 2,25V and 1,78V corresponding to the global process S₈ → Li₂S. The absence of additional peaks discards side reactions due to carbon. The oxidation curve, linked to the reverse reaction Li₂S → S₈, showed an intense and asymmetric peak around 2,68V, indicative that the electrochemical process takes place in two steps, less polarized than those of the reduction process.

The galvanostatic measurements of the cells, made in the potential window of 1,6 and 2,6V, were consistent with the cyclic voltammetry measurements. The discharge curve of the composite, associated to the S reduction, showed two plateaus at 2.4 and 2.1 V, equivalent to the two reduction peaks of the cyclic voltammetric curve. The charge curve also showed two plateaus at 2,2 and 2,4V, and the same as the cyclic voltammetric curve, the separation between the two plateau is less pronounced than that of the discharge process. The delivered capacity for the first discharge was $800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and $600\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles (current density $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$). However, the specific capacity values delivered in the charge process notably exceed to those of the discharge. This observation could be attributed to the internal mechanism of polysulfide dissolution ("Shuttle effect"). When the electrolyte formulation includes LiNO_3 , the electrochemical performance of the composite notably enhances, delivering a specific capacity in the first discharge of $930\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. After the first few cycles the capacity retention notably improves and the average capacity delivered after 100 cycles was around $700\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the above current density. The presence of the salt in the electrolyte formulation significantly decreased the charge values. When the electrode was cycled at higher current densities, good capacity retention was observed; values around $350\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ were obtained at $1000\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

❖ Activated carbon derived from olive stones and TiO₂ nanoparticles

With the aim to improve the electrochemical properties of the carbon we made use of oxide nanoparticles which have the ability to trap polysulfides with more efficacy than carbon. We choose TiO₂ in anatase form due to its tendency to adopt a mesoporous texture. The synthesis of the hybrid material and composite is described in sections 3.1.1 and 3.1.2 of Materials and Methods. We also prepared under the same experimental a composite with S but without TiO₂ nanoparticles.

The X-ray diffraction patterns of the hybrid material showed broad and low intensity peaks belonging to the TiO₂ anatase phase. These features suggest a very small particle size (nanometric size). The anatase phase was also confirmed by Raman spectroscopy. The deposited sulfur was also crystalline with an orthorhombic structure.

The TiO₂ content in the hybrid material was determined by TG analysis in oxygen atmosphere. The weight loss associated to the carbon content occurs in single step between 370 and 550 °C; the calculated TiO₂ content ≈70% (w/w). S content was also obtained from TG data recorded under N₂ atmosphere. Its evaporation also takes place in a single step, in between 180 and 400 °C and the content was 47% (w/w).

The SEM images showed the carbon aggregates coated by small TiO₂ particles clusters. S was homogeneously deposited on the C/TiO₂ matrix.

The N₂ adsorption-desorption measurements of the hybrid material (C/TiO₂) showed a decrease of the S_{BET} and an increase in the microporous content compared with the pristine carbon. We assign the origin of this behavior to the microporous occupation by the TiO₂ nanoparticles and the mesoporous texture of the TiO₂ itself. The S deposition produced a drastic decrease both in the surface values and pore content due to the occupancy of the pore system the S particles.

The shape of cyclic voltammetric curves of the C/TiO₂/S composite were quite similar to those described in the above section for the C/S system, two well defined peaks for the cathodic wave and an asymmetric peak for the anodic wave. A difference worth noting in the electrode with TiO₂ is the presence of small extra peaks, one in the reduction scan at 1,7 V and other in the oxidation scan at 1,9 V that could be associated to intercalation/desintercalation process of Li⁺ in the TiO₂.

As the same as commented for the voltametric curves, the presence of TiO₂ in the electrode hardly affected to the charge/discharge profiles, characterized by two plateaus better resolved for the discharge than for the charge. The presence of TiO₂ was only revealed in the discharge curve by a less pronounced potential fall below 2 V, assigned to the beginning of the Li⁺ into the oxide. Bigger differences were observed for the electrode

performance. Thus, the TiO_2 containing electrode delivered a capacity of ca. $700\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, compared with de electrode without TiO_2 of only $450\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 cycles. Moreover, the presence of TiO_2 also improves the rate capability. The electrode supports higher current densities. Cycled at $1,675\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$; $3,35\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ and $6,7\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$, the electrode delivered good capacity values, $600\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $480\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and $160\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

In order to obtain information about the beneficial effect of TiO_2 on the electrochemical performance of the material due a possible interaction with polysulfides, both electrodes (with and without TiO_2) were characterized by Raman spectroscopy, XPS and SEM images after cycled. The presence of TiO_2 produced subtle changes in the Ti-O vibrations after cycling. This means that the Ti-S interactions are very weak and the Ti-O bond is hardly affected. Anyway, there is some discrepancy in literature concerning the peaks position for the TiO_2 spectrum as well as the variation undergone after the Li/S cell operation.

The XPS spectra before cycling showed only a single component for the $\text{Sp}_{3/2}$ photoemission peak the energy of which was similar for both electrodes. After cycling two components were observed for this peak with the same binding energy, attributed to two different types of S labeled S_T (terminal sulfur) and S_B (sulfur inside the chain). Nevertheless, the information supplied by this technique was more valuable as the spectrum of the sample with TiO_2 showed an increase in the intensity of the S_B component due to the TiO_2 interaction with polysulfides

Finally the SEM images of both electrodes before and after cycling revealed a better structural integrity of the electrode with TiO_2 after cycling compared with the electrode without TiO_2 . Its adsorbing properties towards polysulfides are the origin of the difference in the electrode morphology.

The propose model for explaining the role played by TiO_2 is its interaction with polysulfides formed when Li reacts with S, trapping them in the pore system, hindering their dissolution in the electrolyte and mitigating the shuttle effect as a result.

❖ 3D carbons (flower-like morphology).

The carbons and their sulfur composites were synthesized following the procedures described in sections 3.1.1 and 3.1.2 respectively of Materials and Methods.

The structural data of carbons (with and without activation) obtained from X-Ray diffraction indicated a typical structure of disordered carbons. The sulfur composites pattern showed well defined intense peaks that could be assigned to orthorhombic crystalline sulfur. The sulfur content was obtained by TG analysis under N_2 atmosphere. The main differential feature between both thermograms was the weight loss temperature range, 180-350°C, for the pristine carbon and 200-425°C for the activated carbon with CO_2 , attributed to the microporosity increase. The sulfur weight percentage for both composite was 66%.

The SEM images of carbons showed a 3D flower-like morphology that remained after CO₂ activation. The EDAX data allowed the identification of sulfur and carbon.

The activation process considerably increased the S_{BET} from 811 to 1365 m²·g⁻¹ and the pore volume, from 2,47 to 3,13 cm³·g⁻¹. After sulfur impregnation a drastic decrease in the specific surface area and pore volume occurred due the occupation of the surface and the pore system of carbons by the sulfur particles.

The electrochemical behavior of the electrodes was evaluated from galvanostatic measurements. The capacity values for the pristine carbon was 607 mAh·g⁻¹ after 50 cycles (current 100 mA·g⁻¹), ca. a 10% less to those obtained for the composite made from activated carbon, 677 mAh·g⁻¹. Thus, the activation with CO₂ didn't produce a significant electrochemical improvement. Better electrochemical properties were obtained. A clearer improvement was observed by increasing the operation temperature of the cell to 35°C. Under these conditions the specific capacity values obtained were 950 mAh·g⁻¹ at 100 mA·g⁻¹.

❖ Ordered mesoporous carbons

For the study of these carbons, two mesoporous carbons with different ordering degree of their mesopores were synthesized: highly ordered and wormhole-like morphology according with the synthesis conditions described in sections 3.1.1. The ordered carbon was further activated with CO₂. Some of the sulfur composites were heated to facilitate the sulfur infiltration in the carbon matrix.

The structural information deduced from the X-Ray patterns both for carbons and composite were similar to already commented in the preceding sections, disordered carbon and crystalline sulfur (orthorhombic system). However, the X-ray patterns recorded at low angles showed different peaks associated the mesoporous ordering. The peaks indexation led to the coexistence of two structures, one cubic and the hexagonal. The X-ray patterns of the activated and the wormhole-like carbons showed a single peak, indicative of a less mesoporous ordering.

The SEM images and electron diffraction pattern were consistent the X-ray diffraction results. EDAX spectra revealed a homogeneous distribution of sulfur in all the composites studied.

The sulfur content was obtained by TG analysis under N₂ atmosphere. All the composites showed a weight loss between 180 and 425°C, assigned to sulfur evaporation. The sulfur content was affected by the heating step. Thus, for the composites made from ordered carbon, the sulfur content was 36% (heated) and 46% (no heated); 50% (heated) and 60% (no heated) for that made from the activated carbon and 43% (heated), 56% (no heated) for that made from wormhole-like carbon.

The N₂ adsorption-desorption isotherms showed a similar shape, with a clear hysteresis loop typical of mesoporous solids. The models used to calculate the pore size distribution (BJH and DFT models) confirmed the presence of micropores in the ordered mesoporous carbon activated with CO₂. As the same observed for

other carbons, the S_{BET} and pore volume values drastically decreased after sulfur infiltration.

The cyclic voltammetric curves of heated and unheated composites showed a similar shape, two peaks for the reduction scan and single asymmetric peak for the oxidation scan. The main difference was observed after successive cycles, a clear decrease in the intensity, more pronounced for the electrodes made from unheated composites.

The charge and discharge profiles of the composites (with and without heating), recorded at $100\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, showed two voltage plateaus in the reduction and oxidation processes, less defined in the later process, common in this kind of batteries. The main difference between the composites was observed for the first discharge, where the capacity loss from the first to the second discharge was more pronounced for the heated composites. The heated composite made from carbon with high ordering exhibited the higher and more stable specific capacity values. As regards the rate capability, the composite made from the activated carbon and heated, with a 50% of sulfur yielded the best results.

❖ Lithium free sulfur battery configuration

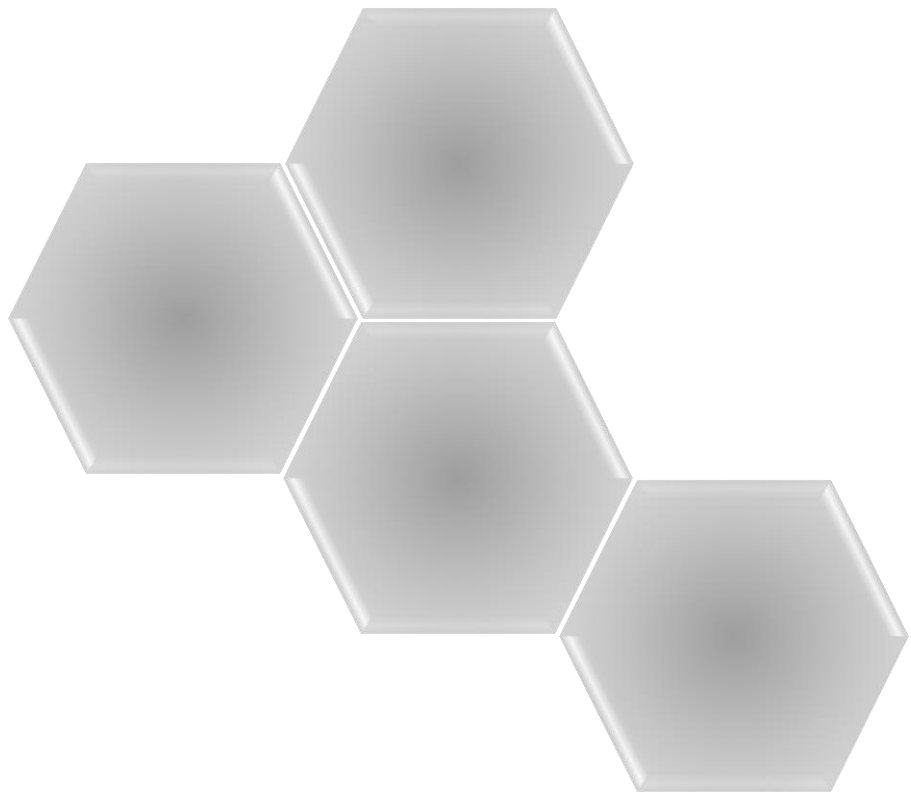
Unlike the cells in the preceding sections based on C/S composites as cathode and Li metal as anode, in this part we summarize the main results of a cell where Li metal has been replaced by a reversible source of Li ions. In this way, one can improve the battery safety by substituting Li metal by an alternative Li source less reactive. As the Li source, a pre-lithiated tin-carbon

nanostructured composite was used, the synthesis is described in section 3.1.3 of Materials and Methods. In this cell the, composite made from the activated mesoporous carbon with a 60% of sulfur, with very good electrochemical properties as described in the earlier section, was used as cathode.

The nominal voltage of the cell was 1,7V and the delivered stable specific capacity $600\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at $300\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ during 300 cycles. From these values, the real energy is around $280\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.

6. Conclusiones Generales

General Conclusions



En esta Sección se han resumido las principales conclusiones que se han obtenido del trabajo desarrollado. Destacar la obtención de materiales carbonosos con diversas morfologías mediante variados métodos de síntesis, así como el conocimiento adquirido sobre sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y químicas y de los composites con azufre. En la presente memoria se ha profundizado en sus propiedades como materiales avanzados para almacenamiento de energía, específicamente para su uso como cátodos en baterías de Li-S.

Mención especial merece su utilización en celdas completas frente a ánodos libres de Litio metálico, suponiendo un importante avance y aproximando las celdas a una futura batería comercial más segura, ya que son escasos los trabajos encontrados al respecto en bibliografía.

Las conclusiones generales derivadas de la presente memoria se describen a continuación:

1. Se han obtenido carbones con diversas morfologías siguiendo diferentes rutas de preparación: a partir de residuos agrícolas y empleo de métodos basados en plantillas. Estos carbones presentaron propiedades idóneas para la preparación de composites con azufre para su utilización como cátodos en baterías Li-S.

2. Las diferentes técnicas de caracterización estructural y textural utilizadas han puesto de manifiesto propiedades comunes. La técnica de difracción de Rayos X mostró que todos

los materiales de carbón poseen una estructura desordenada y las medidas de termo-gravimetría confirmaron un alto grado de pureza de los carbones estudiados. Las medidas de adsorción-desorción de N_2 , demostraron una alta superficie específica y un gran volumen de poro, propiedades indispensables para mantener un contacto íntimo con el azufre y para su eficiente utilización electroquímica.

3. Los carbones son “electroquímicamente inertes” hacia el Li en la ventana de voltaje de trabajo utilizada, no originando reacciones adicionales a las que tienen lugar entre el Li y el S. Su principal función es actuar eficazmente como matriz conductora de electrones, logrando mitigar problemas intrínsecos de las baterías Li-S. La preparación de los composites se realizó mediante un método deposición del azufre in situ. Las medidas electroquímicas confirmaron la viabilidad del uso de estos carbones como cátodos en este tipo de baterías, obteniéndose valores de capacidad específica estables durante un número elevado de ciclos. Los valores de energía liberada gracias a estos carbones son aproximadamente el triple de los obtenidos en baterías Li-ión convencionales.

4. Se ha demostrado el alto rendimiento electroquímico de estos materiales cuando son utilizados en baterías Li-S libres de litio metálico, evitando problemas de seguridad y abriendo una posible vía para un futuro uso comercial.

Teniendo en cuenta los objetivos planteados y para facilitar una mejor comprensión de las correlaciones entre las características físico-química de todos los carbones estudiados con su comportamiento electroquímico, hemos preferido redactar la conclusiones específicas de acuerdo con los capítulos en los que se ha dividido la memoria.

Del capítulo 4.1 se pueden extraer las siguientes conclusiones específicas:

1. Se ha utilizado un carbón activado obtenido de residuos agrícolas, concretamente del hueso de oliva, cuyas propiedades estructurales, texturales y químicas han resultado idóneas para la preparación de composites carbón-azufre.
2. La textura de este carbón, esencialmente microporosa, permite una buena impregnación por el azufre y atrapar en las cavidades los polisulfuros generados durante el proceso de ciclado de la batería, paliando así su disolución en el electrolito orgánico y por tanto la pérdida progresiva del material electroquímicamente activo.
3. Se ha comprobado la eficacia de la adición de aditivos como LiNO_3 en la formulación del electrolito orgánico, para hacer frente también al efecto Shuttle. La acción protectora de esta sal está basada en la creación de una capa pasivante en el ánodo de litio metálico que evita la reacción indeseada de los polisulfuros con el metal.

4. La celda basada en este material composite presenta excelentes valores de capacidad de $\approx 670 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a C/16, y cercanos a los $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a velocidades de corriente elevadas de 2C/3.

5. El composite formado por carbón activado de hueso de oliva y azufre, cuyo contenido en peso de S es del 80%, es capaz de suministrar valores de capacidad específica superiores a los obtenidos en baterías Li-ión, abriendo una vía plausible al uso de carbones activados de origen agrícola en sistemas de almacenamiento de energía.

Del capítulo 4.2 podemos extraer las siguientes conclusiones específicas:

1. La adición de nanopartículas de TiO_2 mesoporoso en fase anatasa al composite S/carbón activado de hueso de oliva, permite la obtención de un nuevo material híbrido con un contenido en peso de azufre del 47 %.

2. La presencia de nanopartículas de TiO_2 en el composite mejora la retención de la capacidad del electrodo con el ciclaje. Además, el composite híbrido mostró un excelente rendimiento electroquímico a altas densidades de corriente $\approx 500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 2C y $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 4C.

3. El efecto beneficioso observado al añadir nanopartículas de TiO_2 al carbón activado se ha asociado a la retención de los polisulfuros de Li en el sistema de mesoporos y a una mejora en la conductividad iónica y electrónica del electrodo por la formación electroquímica de Li_xTiO_2 .

Del capítulo 4.3 de la Tesis Doctoral podemos obtener las siguientes conclusiones específicas:

1. Se han sintetizado carbones con morfología 3D en forma de flores (FPC) mediante el uso de una plantilla inorgánica de óxido de cinc (ZnO), fácilmente eliminable mediante tratamiento ácido. Como fuente de carbón se ha utilizado una resina Resorcinol-Formaldehído la cual fue impregnada en la plantilla inorgánica para su posterior carbonización. Los carbones 3D obtenidos fueron activados con CO_2 .

2. El tratamiento con CO_2 no altera la peculiar morfología del carbón, pero si origina un aumento considerable de la superficie específica y del volumen de poros, en principio propiedades beneficiosas para la mejora de las propiedades electroquímicas de los composites con azufre (AFPC-S).

3. A temperatura ambiente, el composite FPC-S exhibió una buena estabilidad durante el ciclaje de la celda pero la capacidad liberada fue solo moderada, ($607 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ en el ciclo 50 a $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). La activación del carbón con CO_2 solo produjo

una leve mejoría de la capacidad suministrada por el electrodo ($677 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

4. Una mejoría más notoria del rendimiento del composite se logró aumentando levemente la temperatura de trabajo de la celda ($35 \text{ }^\circ\text{C}$). En estas condiciones el electrodo es capaz de liberar valores de capacidad en torno a $950 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ tras 50 ciclos y a densidades de corriente de $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ suministrando también altas capacidades a mayores valores de corriente. La singular morfología del carbón permite una fácil interconexión del sistema de poros del material (micro- meso- y macroporos), lo que facilita la interacción con el electrolito y la movilidad de los portadores de corriente (Li^+/e^-).

Del capítulo 4.4 de la Tesis Doctoral podemos obtener las siguientes conclusiones específicas:

1. Se han sintetizado carbones mesoporosos ordenados sin el uso plantillas inorgánicas, evitando tediosos procesos multi-etapa con tratamientos ácidos para su posterior eliminación. Mediante la carbonización de una resina Resorcinol-Formaldehído como fuente de carbón y un agente surfactante como plantilla, se han obtenido carbones mesoporosos con una mesoestructura ordenada (hexagonal y cúbica). Adicionalmente, variando las condiciones de síntesis se han obtenido carbones mesoporosos con un menor grado de ordenamiento, tipo agujero de gusano (wormhole-like). Para ambos carbones se ha llevado a cabo su activación física con CO_2 , evitando de este modo

activaciones agresivas con bases o ácidos fuertes. De las medidas de adsorción de los carbones mesoporosos se obtuvieron altos valores de superficie específica y volumen de poro, características apropiadas para su uso en baterías Li-S.

2. Comprobada la idoneidad físico-química de los carbones mesoporosos, se prepararon composites con azufre en diferente porcentaje en peso y se calentaron a 180°C para una mejor infiltración del azufre en la estructura del carbón.

3. Los carbones con un alto grado de ordenamiento de la mesoestructura presentaron una mejor respuesta electroquímica que los que poseen un menor ordenamiento. Además, el calentamiento del composite aumenta la capacidad específica liberada por la celda.

4. La activación de los carbones mesoporosos con CO₂ provocó un incremento de la microporosidad ejerciendo un efecto beneficioso sobre el rendimiento electroquímico de la batería a altas densidades de corriente, permitiendo una rápida movilidad de iones Litio entre los mesoporos interconectados de la estructura.

Del capítulo 4.5 de la Tesis Doctoral podemos obtener las siguientes conclusiones específicas:

1. Se ha estudiado una batería de azufre avanzada formada por la combinación de un cátodo basado en un

composite de carbón mesoporoso ordenado-azufre, con un alto porcentaje del elemento (60%), y un ánodo libre de Li metálico, formado por un composite nanoestructurado de carbón-estaño, pre-litiado por el método de contacto.

2. La celda suministró una capacidad específica de 500 mAh·g⁻¹ a una velocidad de corriente de 300 mA·g⁻¹ durante 300 ciclos, siendo el voltaje nominal de la batería de ≈2 V. En términos de densidad energética práctica, la batería proporciona 250 Wh·kg⁻¹ considerando su peso total, valor que supera al actual de las baterías Li-ion.

3. Se demuestra que el uso de composite nanoestructurado de C-Sn permite eliminar el Li metálico de baterías de azufre y mejorar sus condiciones de seguridad. La energía de la batería con carbón mesoporoso ordenado como matriz del S excede considerablemente a la de las baterías actuales Li-ion.

The main conclusions obtained from this work are summarized in this Section. Carbons with appropriate morphology and texture are key materials for having a good electrochemical response of the sulfur electrode for Li/S batteries. In this Thesis different carbons have been synthesized and characterized paying special attention to the study of their use as advanced materials to store energy, specifically as cathode component for Li/S batteries.

Special mention has their use in full cells vs. lithium metal free anodes. It represents a great breakthrough for obtaining batteries with a safer configuration.

General conclusions derived from this memory are described below:

1. We have obtained carbons with different morphologies following several synthesis routes and sources: from agricultural waste, Soft and Hard-template methods.... These carbons showed suitable properties for the preparation of composite cathodes with sulfur and their use in Li/S batteries.
2. The different structural and textural characterization techniques used showed common properties. X-Ray diffraction showed that all carbons have a disordered structure. TG analysis confirmed a high purity degree. The N₂ adsorption/desorption isotherm revealed high values of specific surface area and pore volume, both properties necessary for a close contact with sulfur and for a higher electrochemical sulfur utilization.
3. The electrochemical activity of carbons in the voltage window used is negligible but they act as efficient conductive

electrons matrix, mitigating the insulator properties of S. The composites were prepared by in situ S deposition method. The electrochemical data of composite confirmed the viability of these carbons for their use as cathodes in this type of batteries, with high specific capacity values during extended number of cycles. The energy density delivers by these batteries triples that of conventional Li-ion batteries.

4. It has been demonstrated a high electrochemical performance of some of these carbons materials when they are used in lithium metal free batteries avoiding safety problems and opening a new way for a future commercialization.

Taking into account the objectives and for making easier a better comprehension of the correlations between the physic-chemical characteristics of all carbons with their electrochemical behavior we have preferred to write specific conclusions according with the memory chapters.

The specific conclusions derived from section 4.1 are:

1. We have use activated carbon derived from agricultural waste, concretely from olive stones. Their structural, textural and chemical properties have been suitable for preparing sulfur-carbon composites
2. The carbon texture showed a microporous structure that allowed to be used as a matrix to host sulfur in its structure and trap the polysulfides generated during the battery cycling. In this way, their dissolution is mitigated in the organic electrolyte and the loss of active material is reduced.

3. We have tested the efficacy of additive addition, as Lithium Nitrate (LiNO_3), in the organic electrolyte formulation to mitigate the shuttle effect. The protective effect of this salt is based on the formation of a passivating film on the Li surface that avoids the undesired reaction of polysulfides with the metal.
4. The cell delivered high capacity values, around $670 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at C/16 and $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at higher current densities (2C/3). The olive stone activated carbon/sulfur composite containing 80% of sulfur, delivered higher capacity values than those of Li-ion batteries opening a new route for the use of activated carbon derived from agricultural wastes for store energy.

The specific conclusions derived from section 4.2 are:

1. A new hybrid material was obtained from the addition of mesoporous TiO_2 , anatase polymorph, to the C (obtained from olive stone)/S composite, with a sulfur content of 47%.
2. The presence of TiO_2 nanoparticles (NPs) in the composite improves the capacity retention of the electrode on cycling. Moreover, the hybrid composite showed an excellent performance at high current densities around $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 2C y $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 4C.
3. The beneficial effect of TiO_2 NPs added to the C/S composite has been assigned to the polysulfide retention in the mesopores system together with a better ionic and electronic conductivity due to the Li_xTiO_2 formation during the electrochemical reaction.

The specific conclusions derived from section 4.3 are:

1. We have synthesized 3D flower-like carbon materials (FPC) by the use of an inorganic template (ZnO), easily removed by acid treatment. As carbon source we have used a resorcinol-formaldehyde resin impregnated in the inorganic template for subsequent carbonization. The 3D flower-like carbon obtained was activated with carbon dioxide, CO₂.
2. The CO₂ treatment didn't alter the singular morphology of the pristine carbon but originated a significant increase in the surface area and pore volume, in principle beneficial properties for the electrochemical properties of the C/S composite.
3. At room temperature, the cell made from the FPC/S composite exhibited a good cycling stability, but the delivered capacity was moderate (607 mAh·g⁻¹ at the 50th, current density 100 mA·g⁻¹). The carbon activation with CO₂ only yielded a small increase in the capacity delivered by the electrode (677 mAh·g⁻¹ at the 50th, current density 100 mA·g⁻¹).
4. A more clear improvement of the FPC/S composite was achieved by slightly increases the operation temperature of the cell (35 °C). Under these conditions, the composite is able to deliver capacity values around 950 mAh·g⁻¹ at the 50th, current density 100 mA·g⁻¹. Also the performance was proper at high current densities.

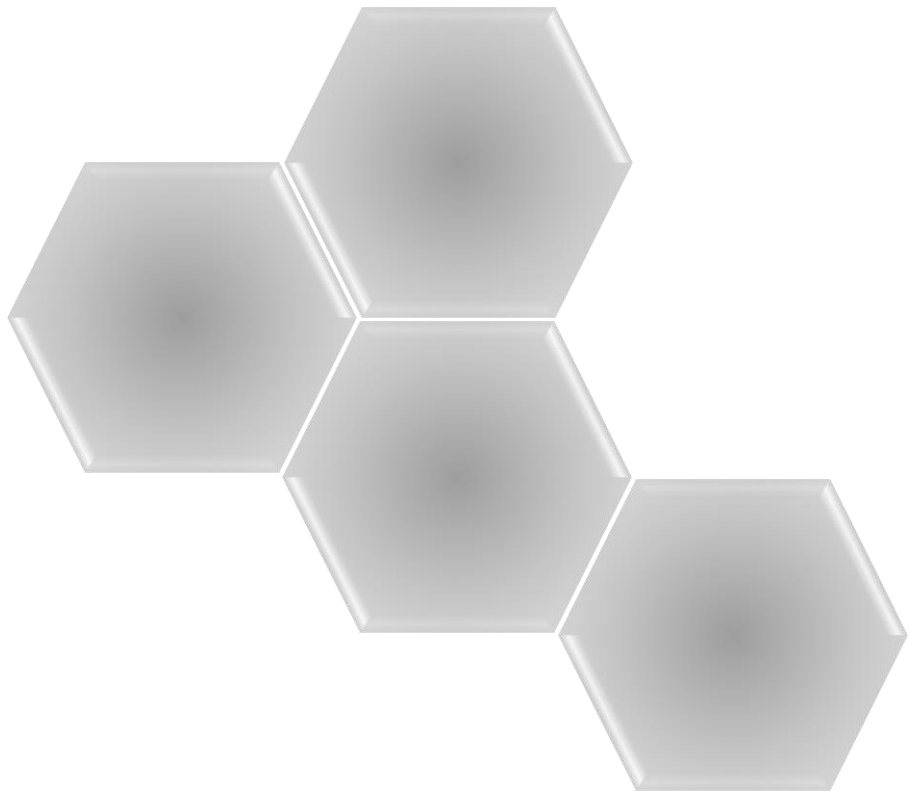
The specific conclusions derived from section 4.4 are:

1. We have synthesized ordered mesoporous carbons without the use of inorganic templates avoiding tedious multi steps process with acid treatment for the template removal. By resorcinol-formaldehyde resin carbonization, as carbon source, and a surfactant as template, ordered mesoporous carbons with hexagonal and cubic mesostructured was obtained. Additionally, modifying synthesis conditions, we have obtained mesoporous carbons with a less ordering with wormhole-like structure. Both carbons were physically activated with CO₂ avoiding aggressive activation processes, typically silica matrices, which require with strong bases or HF acid to eliminate them. These carbons have high specific surface area and pore volume values, appropriate properties for their use in Li-S batteries.
2. Once checked the suitability of the physical and chemical properties of carbons, S-C composites were prepared with different percentage of sulfur. The composites were heated at 180°C for improving the sulfur infiltration in the carbon structure.
3. The electrochemical performance of highly order mesoporous carbons was better than that of worm-like carbons. Furthermore, the heating of composites led to higher specific capacity values delivered by the cell.
4. The carbons activation with CO₂ caused a micropore increase which exerts a beneficial effect in the cell performance at higher current densities thus allowing a fast Li⁺ mobility through the interconnected mesoporous as a result.

The specific conclusions derived from section 4.5 are:

1. We have studied an advanced sulfur battery assembled with a combination of ordered mesoporous carbon-sulfur composite as cathode (60% sulfur) and a metal free anode based on a nanostructured Sn-C composite, previously pre-lithiated by a contact method.
2. The cell delivered a specific capacity of $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 300 mA g^{-1} after 300 cycles with a battery nominal voltage of $\approx 2 \text{ V}$. In terms of practical energy density, the battery delivered $250 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ taking into account its total weight. This value is higher than that of current Li-ion batteries.
3. It has been demonstrated that the use of a nanostructured Sn-C composite as anode and ordered mesoporous carbon-sulfur composite as cathode is a good proposal for designing a battery with improved safety due to the elimination of Li metal. This approach probably helps to a future commercialization of batteries based on S and a Li source different to the metal.

7. Producción científica derivada de la Tesis



Publicaciones en Revistas Científicas

A continuación quedan recogidos los artículos científicos derivados de la presente Tesis Doctoral, su estado en el momento de la redacción de esta memoria, así como el índice de impacto y el cuartil en el que se clasifican las revistas de los artículos científicos aceptados, de acuerdo con la relación registrada por el **Journal Citation Reports**

Título: *Lithium-sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones.*

Autores: Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Lourdes Hernán, Julián Morales.

Revista: Carbon 70 (2014) 241-248.

DOI: 10.1016/j.carbon.2014.01.002

Área temática en la base de datos de referencia: Chemistry, Physical and Materials Science, multidisciplinary

Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo o en su defecto del último año registrado: 6.196 (2014)

Lugar que ocupa/Nºrevistas del área temática:

Chemistry, Physical: 24/139 Q1

Materials Science, multidisciplinary: 26/259 Q1

Título: *Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizers for lithium-sulfur cells*

Autores: Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Lourdes Hernán, Julián Morales and Jesús Canales-Vázquez.

Revista: Phys. Chem. Chem. Phys 16 (2014) 17332-17340.

DOI: 10.1039/c4cp02829e

Área temática en la base de datos de referencia: Chemistry, Physical and Physics, Atomic, molecular and Chemical

Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo o en su defecto del último año registrado: 4.493 (2014)

Lugar que ocupa/Nºrevistas del área temática:

Chemistry, Physical: 32/139 Q1

Materials Science, multidisciplinary: 6/34 Q1

Título: *A Long-life Lithium-ion Sulfur Battery exploiting High Performance Electrodes*

Autores: Noelia Moreno, Marco Agostini, Álvaro Caballero, Julián Morales and Jusef Hassoun.

Revista: Chem. Commun.51 (2015) 14540-14542

DOI: 10.1039/c5cc05162b

Área temática en la base de datos de referencia: Chemistry, Multidisciplinary

Índice de impacto de la revista en el año de publicación del Artículo o en su defecto del último año registrado: 6.834 (2014)

Lugar que ocupa/Nºrevistas del área temática:

Chemistry, Multidisciplinary: 20/157

Q1

Comunicaciones en Reuniones Científicas

A continuación se recogen las contribuciones realizadas en diferentes congresos científicos:

Título: *Carbones Procedentes del Hueso de Oliva para electrodos Composites en baterías Li-Azufre*

Autores: Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Lourdes Hernán, Julián Morales.

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del Congreso: Nanouco IV

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se Realiza la Comunicación: Español.

Lugar de Celebración: Córdoba, España.

Fecha: 7 y 8 de Febrero 2012

Título: *Carbones mesoporosos ordenados como base de electrodos composites en baterías Litio-Azufre.*

Autores: Noelia Moreno, Álvaro Caballero, Lourdes Hernán, Julián Morales, Jesús Canales-Vázquez.

Tipo de Comunicación: Oral

Nombre del Congreso: Nanouco V

Ámbito del Congreso: Nacional

Lengua en la que se Realiza la Comunicación: Español.

Lugar de Celebración: Córdoba, España.

Fecha: 5 y 6 de Febrero 2015

Título: *Study of Lithium-free sulfur batteries base on Activated Ordered Mesoporous Carbon-Sulfur and nano-Tin-Carbon composites.*

Autores: Noelia Moreno, Marco Agostini, Álvaro Caballero, Julián Morales y Jusef Hassoun.

Tipo de Comunicación: Póster

Nombre del Congreso: ABAA8-8th International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications.

Ámbito del Congreso: Internacional

Lengua en la que se Realiza el póster: Inglés.

Lugar de Celebración: Bilbao, España.

Fecha: 30 de Septiembre a 2 de Octubre 2015