MATERIAL PARA CÁTODO CON ALTA ENERGÍA PARA BATERÍAS RECARGABLES DE ION-LITIO

Por

Moisés Miguel Gallozzo Cárdenas

Tesis sometida en cumplimento parcial de los requerimientos para el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

EN

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ 2018

Aprobada por:

Armando Rúa de la Asunción, Ph.D. Presidente, Comité Graduado

Félix E. Fernández, Ph.D. Miembro, Comité Graduado

Héctor J. Jiménez González, Ph.D. Miembro, Comité Graduado

O. Marcelo Suárez, Dr. Representante de Estudios Graduados

Rafael A. Ramos, Ph.D. Director del Departamento Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

ABSTRACT

Particles consisting of sulfur and carbon were synthesized and structurally characterized by means of X-Ray Diffraction and a scanning electron microscope. The results show a trigonal crystal structure with the sulfur particles dispersed on a carbon surface, with a variety of sizes ranging between 2-5 μ m. The resulting material was tested as a cathode in Lithium-ion batteries. Coin cell batteries were fabricated to study the electrochemical behavior using the synthesized material as a cathode. 1M of LiCF3SO3 dissolved in 1,3-Dioxane (DOL) and Dimethoxymethane (DME), on a 1:1 ratio, was used for the electrolyte and Lithium was used as an anode. The batteries were electronically characterized by discharging and re-charging techniques, the results showed a high specific capacity of 900 mAh/g without an attenuation for up to 80 cycles.

RESUMEN

Se sintetizó un material compuesto de partículas de azufre y carbón, el cual fue caracterizado estructuralmente mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados mostraron una estructura cristalina trigonal y una dispersión de las partículas de azufre en una superficie de carbón, con tamaños que están entre 2-5µm. El material resultante se estudió como cátodo de baterías recargables de ion-litio. Se fabricaron baterías del tipo *celdas de moneda* con la finalidad de estudiar el comportamiento electroquímico, colocando como cátodo el material sintetizado. 1M de LiCF₃SO₃ disuelto en 1,3- Dioxano (DOL) y Dimetoxietano (DME), a razón de 1:1, se usó como electrolito y litio como ánodo. Las baterías fueron caracterizadas electrónicamente mediante las técnicas de carga y descarga. Los resultados mostraron una alta capacidad especifica de 900 mAh/g y sin atenuación hasta 80 ciclos.

Copyright © 2017 por Moisés Miguel Gallozzo Cárdenas

Dedicatoria

A mis padres Elena y Moisés. A mi Hermana Jessica.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Puerto Rico, Recinto de Mayagüez, Departamento de Física, por darme la oportunidad de ser parte del Programa de Maestría.

A mi consejero de tesis por su orientación.

A todos mis compañeros en el programa graduado.

A mis amigos del proyecto AFAMaC Ciencias por su apoyo, orientación y guía en cada momento de mis estudios de maestría.

TABLA DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN1
CAPÍTULO 2 – CONCEPTOS Y TRABAJOS PREVIOS4
2.1 BATERÍA4
2.1.1 Materiales Inactivos
2.1.2 Materiales Activos
2.2 TIPOS DE BATERÍA11
2.2.1 Baterías primarias11
2.2.2 Baterías secundarias o recargables11
2.3 PRINCIPIOS Y REACCIONES
2.3.1 Funcionamiento de una celda o batería12
2.3.2 Reacción Cinética13
2.3.3 Capacidad Teórica16
2.4 BATERÍAS SULFURO DE LITIO17
2.5 RETOS ACTUALES

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 SÍNTESIS DE AZUFRE/CARBÓN	22
3.2 FABRICACIÓN DE CELDA	24
3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	25
3.3.1 Ciclo de Carga y Descarga	25
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	27
4.1.1 Resultados de Difracción de Rayos X	27
4.1.2 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido	
4.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	31
4.2.1 Resultados de Ciclos de Carga y Descarga	31
4.3 DISCUSIÓN	40
CAPÍTULO 5 – CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS	42
REFERENCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 Estructura de capas de LiCoO ₂
Figura 2. 2 Estructura de capas de pentóxido de vanadio
Figura 2. 3 Estructura de espinal de LiMn ₂ O ₄ 9
Figura 2. 4 Estructura de olivina de LiFePO ₄ 10
Figura 2. 5 Proceso electroquímico de carga y descarga en una celda13
Figura 2. 6 Curva del Proceso de descarga de una batería bajo la influencia de los diferentes tipos de polarización16
Figura 2. 7 Curva del Proceso de descarga de una batería de Li ₂ S19
Figura 2. 8 Curva del Proceso de carga de una batería de Li ₂ S20
Figura 3. 1. Diagrama del proceso de síntesis del compuesto de partículas de azufre/carbón23
figura 3. 2. Sección transversal de una batería circular25
figura 3. 3. Ensamblaje de la batería tipo celda de moneda25
figura 3. 4. Diagrama esquemático de un sistema un potenciostato <i>gamry instruments</i> g/pc1426

Figura 4. 1. Diagrama de Rayos X de azufre/carbón por diferentes métodos 27
Figura 4. 2. Diagrama de Rayos X de azufre/carbón
Figura 4. 3. Diagrama de Rayos X de azufre/carbón y carbón y ampliación de rango entre 20 y 30 grados
Figura 4. 4. Imágenes de MEB de azufre/carbón y mapeo por EDS
Figura 4. 5. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante
Figura 4. 6. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante
Figura 4. 7. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante
Figura 4. 8. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante
Figura 4. 9. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante
Figura 4. 10. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante 35
Figura 4. 11. Proceso de descarga a diferentes densidades de corriente
Figura 4. 12. Ciclabilidad de baterías con cátodo de azufre/carbón con densisad de corriente constante
Figura 4. 13. Capacidad específica de baterías con cátodo de azufre/carbón con diferentes densidades de corriente
Figura 4. 14. Comparación de Ciclabilidad de baterías con cátodo de azufre/carbón con corriente constante

GLORARIO DE TÉRMINOS

CO_2	Dióxido de Carbono.
DOL	1,3 Dioxano.
DME	Dimetoxietano.
e	Carga del Electrón.
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
Fcc	Estructura Cúbica Centrada en las Caras.
fw	Peso Molecular.
Li	Litio.
Li/S	Litio/Azufre.
Li/SC	Litio/Azufre y Carbón
Li ₂ S	Sulfuro de Litio
mAh/g	miliamperio-hora por gramo
PS	Polisulfuro.
RedOx	Reducción – Oxidación.
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido.
DRX	Difracción de Rayos X.

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN

Más del 80% del suministro mundial de energía proviene de los combustibles fósiles como petróleo, gas natural y carbón. Debido a su agotamiento e impacto negativo a la ecología, se están buscado alternativas en los dispositivos de almacenamiento de energía. Un ejemplo de esto se da en los supercapacitores [1]. Estos funcionan similar a los capacitores convencionales. La principal diferencia son las placas que están hechas de un metal recubierto con una sustancia porosa llamada carbón activado con lo cual se obtiene una mayor área que le permite almacenar una gran cantidad de carga. Aunque la distancia entre ellas es menor, un supercapacitor puede almacenar una carga de miles de faradios y liberarla instantáneamente [2]. Esto se debe a que funciona mediante el almacenamiento de cargas eléctricas depositadas en materiales sólidos. Como en la vida diaria es necesario almacenar energía durante períodos prolongados, los supercapacitores presentan una desventaja a la hora de ser aplicados. Por el contrario, las baterías pueden suplir esa necesidad debido a que almacenan energía por un tiempo más prolongado, pues su funcionamiento se basa en las pérdidas y ganancias de cargas debido a reacciones electroquímicas.

Las reacciones electroquímicas de Reducción-Oxidación (RedOx) que ocurren en las baterías proporcionan la generación de energía eléctrica a partir de la conversión de energía química en el ánodo y el cátodo[3]. Actualmente las baterías de ion-litio se utilizan en una gran cantidad de dispositivos electrónicos portátiles como teléfonos celulares, computadora, grabadoras y vehículos eléctricos e híbridos. Esto es debido a las ventajas que presentan en tamaño, capacidad de almacenamiento, tiempo de carga, energía específica y densidad de energía [4]–[8]. A pesar de estas ventajas, las baterías de litio presentan problemas relacionados a la seguridad, el costo y el rendimiento a baja temperatura [9]. Las baterías son ensambladas con estricta protección para evitar reacciones con el medio ambiente, pues contienen compuestos químicos volátiles, inflamables e inestables cuando se exponen al medio ambiente. En el proceso de carga y descarga de las baterías se genera calor el cual, de no ser controlado adecuadamente, puede causar que los compuestos en la batería se incendien o exploten [10]. Un ejemplo reciente lo fue la batería del celular Samsung note7, donde el sobrecalentamiento producía un corto circuito en la batería.

Una de las principales candidatas a cubrir la mayor parte de los problemas que se presentan en las baterías recargables son las baterías de litio/azufre con una capacidad específica teórica de 1100 mAh/g[18], [68] siendo casi 5 veces más que otras que tienen capacidades de: LiCoO₂ ~140mAh/g[8], [54], y LiMn₂O₄ 148mAhg⁻¹ [61], [62]. De igual forma la densidad de energía de las baterías de litio/azufre es de 2600 Wh/Kg, que son 3-5 veces más altos que las de baterías de ion-litio de última generación [7]–[9], [11]–[14]. Aunque el estudio sobre este tema ha estado en curso durante tres décadas, su corto ciclo de vida, baja eficiencia de carga, generación de calor, dilatación de las baterías, y alta tasa de auto-descarga siguen presentado un problema de comercialización para las baterías Li/S. Estos problemas han sido relacionados con la disolución del polisulfuro de litio, la reducción de azufre en el electrolito líquido y las reacciones resultantes [13].

Por otro lado, la disolución del polisulfuros de litio (PS) es esencial para el rendimiento de una batería de Li/S pues el azufre y productos de reducción no son conductores (Ver Sección 2.4). La reducción de azufre y PS solamente puede tener lugar sobre las superficies de carbono conductor. El PS se disuelve en la solución electrolítica y

deja el azufre restante expuesto al carbono conductor de manera que la reducción avanza progresivamente. La mayor parte de los esfuerzos recientes se han centrado en la reducción de los efectos adversos causados por la disolución de PS. Estos incluyen la eliminación de la difusión del PS disuelto fuera del cátodo y la reacción que se puede producir entre el ánodo de litio con el PS disuelto [12]. Los compuestos de azufre/carbón han demostrado ser eficaces para suprimir la difusión del PS disuelto fuera del cátodo [13]–[18]. Tales mejoras se hacen a expensas de la densidad de energía debido a la introducción de carbón extra, el cual es electroquímicamente inactivo. Incluso utilizando estos materiales compuestos, que contienen una gran cantidad de carbón, la batería Li/S en el proceso de carga y descarga tiene una fase liquida en la que el PS disuelto está absorbido en las superficies y poros del carbón. Teniendo en cuenta el efecto de la resistencia eléctrica de PS (transporte), el enfoque más eficaz para mejorar la cantidad de ciclos y la seguridad de las baterías Li/S es la protección del ánodo de Li contra las reacciones RedOx y evitar la formación de PS disueltos.

En este trabajo se sintetizó un material compuesto de carbón y azufre para material de cátodo de una batería de litio con la finalidad de mejorar la capacidad específica, la conductividad y evitar la disolución y/o formación de compuestos. El Material resultante fue estudiado con las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, ciclos de carga y descarga. Al final se realizó una comparación de los resultados con trabajos existentes en la literatura.

CAPÍTULO 2 – CONCEPTOS Y TRABAJOS PREVIOS

En esta sección se presenta una breve revisión de la literatura relacionada con el funcionamiento, análisis físico, químico, materiales utilizados y factores importantes relacionados con las baterías de ion litio.

2.1 BATERÍA

Una batería es un dispositivo que almacena energía química la cual posteriormente convierte en energía eléctrica, mediante una reacción electroquímica de oxidación y reducción (reacción RedOx). Una batería consiste de una o más celdas, las que se encuentran conectadas en serie, paralelo o ambos, dependiendo del voltaje y capacidad necesitada [19]–[22]. A continuación de detallaran los componentes de una celda o batería

2.1.1 Materiales Inactivos

a. Separador

El separador es un factor importante en la seguridad de las baterías. Está hecho de un polímero eléctricamente aislante que evita que los electrones fluyan directamente desde el ánodo al cátodo, permitiéndoles viajar sólo a través del circuito externo. Estos separadores son generalmente de forma laminar y porosos para permitir que los iones de litio pasen a través de éste. La mayoría de las baterías de litio comerciales utilizan separadores de polipropileno o polietileno [23].

Para seleccionar el separador, varias propiedades del material son tomadas en consideración: debe ser fácilmente humedecido por el electrolito, poseer uniformidad en espesor, ser buen aislante electrónico, mínima resistencia a los electrólitos, producir buena estabilidad mecánica y ser eficaz en prevenir la migración de partículas, especies coloidales o solubles entre los dos electrodos.

b. Electrolito

El electrolito es un factor importante en el rendimiento de la batería. Al ser el medio por el cual viajan los iones de un electrodo a otro dentro de la celda, este debe tener buena conductividad iónica y no ser electrónicamente conductivo. El deterioro de alguna de estas propiedades puede producir un cortocircuito. En adición, para elegir un electrolito se debe considerar la no reactividad con los materiales del electrodo, tener escasas variaciones en las propiedades con cambio de temperatura, seguridad en el manejo y el bajo costo.

Cada electrodo tiene una contribución a la impedancia de la batería debido a la interfaz electrodo-electrolito, así como una contribución separada debido a la impedancia del propio electrolito. Existen varios electrolitos fiables sólidos y en fase líquida que se usan actualmente y su selección depende de la batería a ensamblar. El más utilizado en dispositivos electroquímicos son los electrolitos poliméricos, pues, son una membrana compuesta por una disolución de sales en una matriz polimérica de alto peso molecular. Este sistema sólido sin disolventes posee buenas propiedades de conducción iónica [24]–[30]. Algunos inconvenientes actuales en el funcionamiento de la batería debido a los componentes del electrolito se detallan a continuación:

Solvente: el solvente se prepara comúnmente partiendo de la combinación de dos componentes: Dimetoxietano (DME) y 1,3- dioxano (DOL). DME ofrece mayor reacción cinética y mayor solubilidad del cátodo. Por otro lado, DOL ofrece una interfase sólida de electrolito brindando mayor estabilidad y menor solubilidad del cátodo promoviendo una

reacción cinética más lenta [25]. Al ser combinados, llevan a efectos sinérgicos en la capacidad específica y en la retención del cátodo. Los solventes, al estar en reacción con los componentes de la batería, suelen ir degradándose en los ciclos de carga y descarga resultando en un menor rendimiento de la batería. Un efecto adicional es la formación de gases, estos hacen que la batería se deforme.

Sales: Para la selección de las sales se debe tener en consideración la compatibilidad entre el material de cátodo y el solvente utilizado. En adición, las sales no deben oxidar los electrodos ya que alteran, de manera negativa, el almacenamiento de la batería [12].

2.1.2 Materiales Activos

a. Ánodo

El ánodo es el electrodo negativo y el componente que se oxida en la reacción electroquímica, donando electrones al circuito externo. Para el ánodo en particular, se debe tener en cuenta la eficiencia como agente reductor, salida de alto volumen (Ah/g), buena conductividad, que no se degrade fácilmente, facilidad de fabricación y bajo costo [31], [32].

La composición de materiales de ánodo es diversa y puede incluir metales de transición, metales de post-transición y diferentes elementos no metálicos en sólidos con diferentes estequiometrías. Estos materiales deben funcionar bien en las reacciones de intercalación, aleación y conversión [4], [7],[33]–[38].

El carbono fue utilizado en las primeras baterías comerciales de ion-litio debido a su bajo costo, buena disponibilidad y posibilidades de modificación. La capacidad específica limitada del grafito y su bajo potencial frente al litio promueve la búsqueda de materiales alternos que muestren una mayor capacidad. Entre las opciones exploradas son los óxidos metálicos de transición, fluoruros, nitruros, aleaciones de litio, entre otros [42]– [52]. Estos materiales poseen buena conductividad y una estructura que facilita el movimiento de iones en los procesos de carga y descarga.

b. Cátodo

El cátodo es el electrodo oxidante en la celda que acepta electrones del circuito externo, reduciéndose durante la reacción electroquímica [36]. El material para cátodo debe ser un agente oxidante eficaz, ser estable cuando está en contacto con el electrolito, tener un voltaje de trabajo útil y permitir la movilidad de iones de litio dentro de él. Se investiga un gran número de materiales de cátodo para baterías de litio. Sin embargo, el número de compuestos diferentes que son adecuados como huéspedes de cátodo es bastante limitado ya que no todos tienen un rendimiento adecuado.

Entre los materiales comúnmente utilizados como cátodo se encuentran los óxidos metálicos, oxihidróxidos metálicos y polímeros con potenciales RedOx positivos. Estos materiales poseen diversas estructuras cristalinas que permiten la extracción o inclusión de litio en la estructura huésped. El añadir litio en la estructura conlleva un cambio en el espaciado de ésta. La energía requerida para estos cambios estructurales se suministra a partir de una reacción de RedOx en la estructura receptora [36]. En los cátodos de baterías recargables, la desintercalación o intercalación reversible de ion-litio conduce a la oxidación/reducción reversible catión "electroquímicamente de un activo". respectivamente. Tanto para ánodo como cátodo los materiales comúnmente utilizados poseen tres tipos de estructuras cristalográficas relacionados a sólidos. Estas son la estructura en capas, espinal y olivina [33]–[35].

7

Materiales de Estructura de Capas

La estructura en capas de materiales para cátodo de baterías de ion-litio tienen la fórmula general LiMO₂ (M = Co, Ni, Mn) con grupo de espacial R $\overline{3}$ m. Esta estructura de capas es cúbica centrada en las caras con cationes de metal de transición situados en el sitio octaédrico de 6 coordenadas donde quedan capas vacías que presentan un espacio intersticial bidimensional, facilitando la inserción/extracción de Li⁺. En la figura 2.1 se muestra a LiCoO₂ el cual es material más utilizado y posee una capacidad especifica teórica de 140 mAh/g [8], [54].



Figura 2. 1 Estructura de capas de LiCoO₂[53].

Otros materiales utilizados para el cátodo de baterías de litio que presenta la estructura en capas lo son algunos óxidos de vanadio como V_2O_5 y V_6O_{13} . Estos son económicos, existen en gran abundancia, son fáciles de sintetizar y presentan alta densidad de energía. En adición, poseen una buena estabilidad termodinámica y pueden albergar iones de Li haciéndolos muy adecuados para su inserción y desinserción. En la figura 2.2 mostramos la estructura de V_2O_5 [55]–[60].



Figura 2. 2 Estructura de capas de pentóxido de vanadio[60].

Material de Estructura de Espinal

Actualmente LiCoO₂ es el material de cátodo más utilizado para baterías de ionlitio, pero este material es costoso, más tóxico y no es muy seguro en condiciones no controladas de sobrecarga. Otro material con esta estructura utilizado para el cátodo es el óxido de manganeso litio LiMn₂O₄. Este es económico y menos contaminante [24], [61], [62] posee una capacidad específica teórica de 148 mAhg⁻¹, tiene un grupo espacial Fd $\overline{3}$ m, el cual se muestra en la figura 2.3.



Figura 2. 3 Estructura de espinal de LiMn₂O₄[63].

Material de Estructura de Olivina

LiMPO₄ (M = Co, Fe, Mn) presenta una estructura olivina. El compuesto es usado como material catódico para baterías de litio recargables. Este tipo de fosfatos de metal de transición LiMPO₄ es de más interés debido a su naturaleza menos tóxica. LiMPO₄ pertenece a los ortofosfatos de litio con estructura olivina y grupo espacial Pnma. Los iones de óxido forman una estructura hexagonal (hcp), mientras que los iones de hierro forman cadenas en zigzag de octaedros puenteados por los grupos fosfato tetraédrico (PO₄), como se observa en la figura 2.4. Los átomos de litio ocupan sitios octaédricos situados en los planos basales restantes [64], [65].



Figura 2. 4 Estructura de olivina de LiFePO₄[66].

2.2 TIPOS DE BATERÍA

Las celdas electroquímicas o baterías, basándose en la reversibilidad de las reacciones electroquímicas, se clasifican en primarias y secundarias.

2.2.1 Baterías primarias

En las baterías primarias los materiales activos experimentan una reacción química irreversible por lo que son usadas una sola vez y luego descartadas. Estas se fabrican con materiales similares que las baterías secundarias. A pesar de esto, los procesos de diseño y de fabricación no son los mismos pues algunas, en lugar de electrolito, contienen un material absorbente o separador.

Sus usos más comunes son en linternas, radios, juguetes, instrumentos, entre otros. Este tipo de batería tiene un electrolito que se encuentra contenido por un material absorbente por lo que se le denominan *celdas secas*. Las baterías primarias tienen como ventaja su facilidad de uso, requieren de poco mantenimiento, facilidad de reemplazo y un costo aceptable.

2.2.2 Baterías secundarias o recargables

A diferencia de las baterías primarias, las baterías secundarias o recargables pueden retornar a su estado inicial mediante un proceso electroquímico invertido una vez realizada la descarga. El proceso de carga se realiza aplicando una corriente continua de una fuente externa en la dirección opuesta a la de la corriente de descarga. Las baterías secundarias son utilizadas en electrónica de consumo portátil como celulares, computadoras, tabletas, herramientas eléctricas, entre otros. Debido a su habilidad de ser reusadas y su largo período de degradación, estas permiten un ahorro en costos de reemplazo y una disminución en la contaminación ambiental. En adición, las baterías secundarias se caracterizan por tener una alta densidad de potencia, alta velocidad de descarga y, en la mayoría de los casos, un buen rendimiento a bajas temperaturas. Aunque su retención de carga es pobre, esta se puede restaurar recargando.

2.3 PRINCIPIOS Y REACCIONES

En el funcionamiento de una batería se realizan procesos físicos, químicos y electroquímicos. A continuación, se presenta un resumen de procesos y términos de baterías.

2.3.1 Funcionamiento de una celda o batería

a. Proceso de Descarga de una celda o batería

En este proceso la celda se conecta a cualquier dispositivo electrónico, siendo este la vía por donde los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo produciendo la oxidación y reducción, respectivamente. Simultáneamente, los aniones y cationes comienzan a viajar a través del electrolito para llegar al ánodo y cátodo. La ecuación química que indica el proceso de descarga está dada como:

Ánodo o electrodo negativo: $X \rightarrow X_{0x} + me^{-1}$

Cátodo o electrodo positivo: $Y + ne^- \rightarrow Y_{Red}$

b. Proceso de Carga de una celda o batería

El flujo de corriente se invierte al conectar la batería a una fuente de potencia externa, produciéndose la oxidación en el cátodo y la reducción en el ánodo. La ecuación química que nos indica el proceso de carga está dada como:

Ánodo o electrodo negativo: $X + me^- \rightarrow X_{Red}$

Cátodo o electrodo positivo: $Y \rightarrow Y_{0x} + ne^{-1}$

Los procesos de carga y descarga se muestran en la Figura 2.5



Figura 2. 5 Proceso electroquímico de carga (rojo) y descarga (azul) en una celda.

2.3.2 Reacción Cinética

El mecanismo cinético que ocurre en reacciones entre los electrodos de la batería se da en una serie de etapas físicas, químicas y electroquímicas, incluyendo reacciones de transferencia de carga y transporte de carga. La cinética del electrodo y la celda son determinadas por las velocidades de estos pasos de carga y la polarización de activación, óhmica y de concentración [3], [19]–[22].

Polarización de Activación

La polarización de activación se encuentra relacionada con la cinética de las reacciones de transferencia de carga electroquímicas que se dan tanto en el ánodo como en el cátodo [19]. La polarización de activación es descrita por la ecuación de Tafel:

$$\eta_A = \mathbf{a} - \mathbf{b} \log(I/I_0)$$

$$\mathbf{a} = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log I_0 \text{ y } \mathbf{b} = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$
(2.1)

donde R es la resistencia interna característica de la batería, T es la temperatura en la cual se realiza el proceso de carga o descarga, \propto es el coeficiente de transferencia, n es el número de carga iónica y F es la constante de Faraday (96,487 Coulombs).

Polarización Óhmica

La polarización óhmica es la caída de voltaje debido a la resistencia interna que existe entre los lugares anódico y catódico de un proceso electroquímico. Las resistencias envueltas en esta polarización son de naturaleza óhmica, y siguen la ley de Ohm, con una relación lineal entre la corriente y la caída de tensión. Para muchas situaciones en que estos lugares son adyacentes entre sí y la caída óhmica es despreciable, existen condiciones especiales en las que la separación de los lugares anódicos y catódicos puede ser un factor importante en la reacción RedOx. Esto particularmente ocurre cuando el

propio entorno es un buen conductor electrolítico. Esta polarización se expresa mediante la ley de Ohm:

$$\eta_0 = \mathbf{IR} \tag{2.2}$$

donde I es la corriente utilizada en el proceso de carga y descarga de la batería, y R es la resistencia interna de la celda [19], [76].

Polarización de Concentración

La polarización de concentración esta ocurre debido a limitaciones en procesos de transferencia de masa de la batería en los que se requiere el transporte de especies hacia y desde los lugares de reacción para el mantenimiento del flujo de corriente [19]. La polarización de concentración, η_c , está dada por:

$$\eta_c = E_{OCV} - E_T \tag{2.3}$$

donde E_{OCV} es el voltaje de circuito abierto de la celda y E_T es el voltaje terminal de la celda. En la Figura 2.6 se muestra la influencia de los tipos de polarización en el proceso de descarga de una batería.



Figura 2. 6 Curva del Proceso de descarga de una batería bajo la influencia de los diferentes tipos de polarización [3].

2.3.3 Capacidad Teórica

La capacidad teórica está definida como la carga que la batería libera bajo condiciones dadas [67]. Depende de la cantidad de materiales activos en la celda, temperatura interna de la batería, tiempo de almacenamiento y número de ciclos de descarga. Teóricamente, un gramo equivalente de materia se altera químicamente en cada electrodo de una celda por 96,487 Coulombs, de electricidad que pasa a través del electrólito [19], y se denomina la constante de Faraday:

 $1F = e \times N_A = 96,487 C/mol = 26.8 Ah/mol$

donde *e* es la carga del electrón (1.602×10^{-19} C) y N_A el número de Avogadro (6.023×10^{23} átomos/mol), A es unidad en Amperios y h es unidades en horas.

En trabajos sobre baterías de ion-litio se utiliza la capacidad teórica expresada en mAhg⁻¹ y está dada por:

$$\mathbf{C} = \frac{\mathbf{N}\,\mathbf{F}}{\mathbf{M}\mathbf{W}} \tag{2.4}$$

donde N es la valencia del material, F la constante de Faraday y MW es el peso atómico del electrodo en $\text{gmol}^{-1}[19]$.

2.4 Baterías Sulfuro de Litio

El azufre, además de ofrecer una alta capacidad teórica (1675 mAh/g) [18], es uno de los elementos más abundantes en la tierra [68]. Su alta capacidad se basa en la reacción de conversión del azufre y litio para formar sulfuro de litio (Li₂S) mediante la incorporación reversible de dos electrones por átomo de azufre. Durante el proceso de descarga ideal de una batería de azufre, los iones de litio se mueven hacia el cátodo usando como medio el electrolito, y los electrones fluyen mediante el circuito externo hacia el cátodo. Tanto los iones de litio como los electrones que llegan al cátodo intervienen en la reacción y formación de sulfuros de litio, que en un caso ideal debe cumplir la reacción electroquímica general en el proceso de descarga dada por:

$$S_8 + 16Li \rightarrow 8Li_2S \tag{2.5}$$

Para que el proceso de descarga alcance este resultado se realizan diferentes reacciones durante los estados de descarga, los cuales se detallan a continuación.

Reacciones en el ánodo

El ánodo sufre una oxidación, en esta reacción el ánodo da electrones al circuito externo e iones de litio fluyen hacia el cátodo. Dicha reacción es descrita por:

$$2Li \rightarrow 2e^- + 2Li^+ \tag{2.6}$$

Reacciones en el cátodo

En el proceso de descarga el cátodo se reduce, ganando iones desde el ánodo y electrones del circuito externo. Este proceso consta de cuatro etapas como se muestra en

la figura 2.7, iniciando con reducción sólido/líquido, realizando que el azufre elemental (S_8) y los iones de litio formen Li_2S_8 en la primera etapa.

$$S_8(sol.) + 2Li^+(liq.) + 2e^- \rightarrow Li_2S_8(liq.)$$
 (2.7)

En la segunda etapa se da un proceso de reducción líquido/líquido, cambiando de Li_2S_8 hacia $Li_2S_n (4 \le n \le 8)$.

$$\begin{array}{c} Li_{2}S_{8} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow Li_{2}S_{7} + Li_{2}S \\ Li_{2}S_{8} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow Li_{2}S_{6} + Li_{2}S_{2} \\ Li_{2}S_{8} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow Li_{2}S_{5} + Li_{2}S_{3} \\ Li_{2}S_{8} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow Li_{2}S_{4} + Li_{2}S_{4} \end{array}$$

$$(2.8)$$

Posteriormente se realiza un proceso de reducción sólido/líquido, dando como resultado Li_2S_2 y Li_2S .

$$\begin{array}{c} Li_{2}S_{7} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow Li_{2}S_{4} + Li_{2}S_{3} \\ Li_{2}S_{6} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow Li_{2}S_{3} + Li_{2}S_{3} \\ Li_{2}S_{5} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow Li_{2}S_{2} + Li_{2}S_{3} \\ Li_{2}S_{4} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2Li_{2}S_{2} \\ Li_{2}S_{4} + 6Li^{+} + 6e^{-} \rightarrow 4Li_{2}S \\ Li_{2}S_{3} + 2Li^{+} + 2e^{-} \rightarrow Li_{2}S_{2} + Li_{2}S \end{array}$$

$$(2.9)$$

Y finalizando en la cuarta fase con un proceso de reducción sólido/sólido donde

 Li_2S_2 cambian hasta llegar a Li_2S .

$$Li_2S_2 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow 2Li_2S$$
 (2.10)



Figura 2. 7 Curva del Proceso de descarga de una batería de Li₂S y las respectivas reacciones.

Las curvas de descarga de la batería suelen tener dos mesetas características (Figura 2.7). La primera meseta se encuentra en el rango 2.4-2.1 V, la cual corresponde a la transformación del azufre elemental al estado soluble de alta valencia de los iones PS. En la segunda meseta corresponde a la transformación del estado de alta valencia de los iones PS al bajo estado de valencia de los iones PS, $Li_2S_2y Li_2S$, encontrándose en el rango 2.1-1.5 V.

En el proceso de carga conta de tres etapas importantes (Ver figura 2.8), en la primera etapa primero se ve una meseta que representa la oxidación de Li_2S_2 y Li_2S a cadenas más largas de azufre que son solubles. Además, se observa un pequeño pico, el cual confirma una polarización reducida durante este proceso es causada por la disolución de Li_2S_2 y Li_2S . En la segunda etapa se realiza una combinación de reacciones inversas a las que se daban en las etapas (II) y (III) en el proceso de descarga, predominando la

formación de Li_2S_3 . Finalmente, en la última etapa se muestra una meseta de carga superior la cual indica las reacciones de polisulfuros de cadena larga a azufre sólido.



Figura 2. 8 Curva del Proceso de carga de una batería de Li₂S.

El proceso de carga ideal debe ser reversible al proceso de descarga, Li_2S se convierte en S_8 realizando la formación de polisulfuros de litio intermedias, llevándonos a reacciones inversas a las mostradas en el proceso de descarga. Sin embargo, la realidad muestra que la reacción de conversión presenta un cambio debido a la solubilidad de los polisulfuros en el electrolito, baja conductividad de los polisulfuros y sobre todo el estancamiento en las etapas del proceso de carga y descarga. Causándolo la migración de azufre hacia el ánodo y la baja conductividad del azufre [78].

La migración de azufre hacia el ánodo, durante los procesos de carga y descarga, se da para la formación de sulfuros de litio, que posteriormente regresan hacia el cátodo, esto conlleva a un desgaste del ánodo afectando la eficiencia y cantidad de ciclos de vida de la batería. Para suprimir este fenómeno se utiliza aditivos electrolíticos o capas de protección en los electrodos [18]. La baja conductividad de los polisulfuros es otro factor importante que altera el rendimiento de las baterías de litio/azufre, realizando una incorporación de aditivos conductores como carbón en el cátodo, llevando a solucionar de este problema. La formación de una red conductora de carbón y la conexión con el azufre aumenta la conductividad y la utilización de material activo del cátodo de azufre, facilitando a las reacciones de las etapas de los procesos de carga y descarga [11], [15].

2.5 RETOS ACTUALES

La vida útil, ciclos de carga y descarga, y la fiabilidad de los sistemas de baterías son algunos de los tópicos en el campo de almacenamiento de carga que quedan por mejorar. En adición, la formación de sustancias 'parasitarias' afectan el rendimiento y ciclo de vida debido a la poca estabilidad termodinámica que presentan los materiales utilizados en la construcción de pilas. Por si fuera poco, el avance tecnológico permite que los dispositivos portátiles sean más compactos obligando que las baterías contengan una mayor capacidad de almacenamiento en una menor área. Recientemente se ha explorado la posibilidad de utilizar electrolitos en estado líquido porque son más fáciles de combinar para poder optimizar la conductividad iónica en ambientes donde varía la temperatura y tensión [69].

21

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se presenta las síntesis de partículas de azufre esparcidas en carbón para el estudio como material de cátodo de baterías recargables de ion-litio. Una vez fabricado, el material se caracterizó mediante Difracción de Rayos X y Microscopio Electrónico de Barrido. Posteriormente se ensamblaron baterías de ion-litio usando el material obtenido como cátodo para ser caracterizadas mediante ciclos de carga y descarga.

3.1 SÍNTESIS DE AZUFRE/CARBÓN

Síntesis mediante la técnica de Coprecipitación

Mediante la técnica de coprecipitación se obtuvo el compuesto de azufre y carbón, disolviendo 5g de azufre elemental (Sigma Aldrich, 99.998%, peso molecular 32,06) en 50 ml de etanol por 2 hrs. en ultrasonido. Por otro lado, se suspendió 1g de carbón en 20ml de ácido sulfúrico por 30 min. en ultrasonido a temperatura ambiente. Posteriormente, se combinaron las dos soluciones y se expusieron en el sonicador por 12 horas. A continuación, se realizó la limpieza de la muestra con agua destilada. Finalmente se secó la muestra a 100°C durante 12 horas y se realizó un molido del material obtenido.

Síntesis mediante la técnica de Molienda

Para la obtención de partículas de azufre/carbón se utilizó la técnica de molienda, utilizando azufre elemental (Sigma Aldrich, 99.998%, peso molecular 32,06) y carbón a razón de 4:1. Dicha mezcla se mantuvo moliendo por 7 días con un mortero a baja presión. Síntesis mediante la técnica de Sol-Gel

Para sintetizar partículas de azufre/carbón se utilizó la técnica de Sol-Gel. disolviendo 0.5g de azufre elemental (Sigma Aldrich, 99.998%, peso molecular 32,06) en 10 ml de tolueno por 30 min en ultrasonido. Por otro lado, se disolvió 0.5g Sulfuro de sodio (Na₂S•xH₂O, Sigma Aldrich, 99.8%, 78,04 de peso molecular) en 50 ml de hexano, 50 ml de etanol por 1 hora en ultrasonido a temperatura ambiente. Posteriormente, se combinaron las dos soluciones y se expusieron en el sonicador por 12 horas. A continuación, se le añadió carbón en partículas en 5, 10, 15, 20 y 25% de su masa total a la solución precursora, obteniendo un mejor resultado cuando se usó 20% de carbón, manteniéndolo en el ultrasonido para obtener una solución homogénea. Por último, se eliminó los solventes calentando la muestra a 100°C durante 12 horas y se realizó un molido del material obtenido para uniformizar el tamaño. La Figura 3.1 muestra un diagrama que resume el proceso de síntesis del material compuesto de partículas de azufre y carbón.



Figura 3. 1. Diagrama del proceso de Síntesis del material compuesto de partículas de azufre/carbón.

3.2 FABRICACIÓN DE CELDA

Una vez obtenido el material con las condiciones deseadas pasamos a realizar la caracterización electroquímica. Para esto se ensamblaron baterías del tipo celda de moneda (CR2032). El cátodo fue preparado combinando 80 wt % de polvo de azufre/carbón (Material activo) con 10 wt % carbón conductor y 10 wt % Politetrafluoroetileno (PTFE) binder. Esta mezcla se realizó mediante molido usando N-Metilo-2-Pirrolidona para mejorar la consistencia del material, y luego fue empastada sobre papel de aluminio (Alfa Aesar 99.999%). Posteriormente, el papel aluminio y el empastado fueron secados a 50C° durante 12 horas. Luego de ser secados, se cortaron electrodos circulares de 0.64 cm² de área. Como ánodo se usó papel de litio con un espesor de 0.75 mm (Sigma Aldrich 99.99%), y membrana de Polipropileno (Celgard 2500, 25µm de espesor) como separador. Como electrolito líquido se utilizó 1M de LiCF₃SO₃ disuelto en 1,3- Dioxano (DOL) y Dimetoxietano (DME) a razón de 1:1. El ensamblaje de la batería se realizó en un glove-box (UNIlab Glove-box workstarion, MBraun) bajo atmósfera de Argón para evitar las reacciones en los componentes de la batería debido al oxígeno.

En un recipiente para ensamblar baterías circulares se coloca el cátodo en la parte inferior, luego el separador y se le aplicó el electrolito líquido. Posteriormente se colocó el ánodo de litio en la parte superior y luego un espaciador de acero con un aro en forma de onda el cual ayuda a mantener la celda compacta cuando sea sellada. Finalmente, se sella la celda aplicándole presión entre la capa superior e inferior. En la figura 3.2 y 3.3 se muestran el esquema de la batería antes y después de ensamblarse, con sus respectivas partes.



Figura 3. 2. Sección transversal de una batería circular [76].



Figura 3. 3. Ensamblaje de la batería tipo celda de moneda [76].

3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

3.3.1 Ciclo de Carga y Descarga

Es una técnica de caracterización empleada para estudiar las reacciones electroquímicas, el rendimiento y el ciclo de vida (carga y descarga) de una batería. Esta consiste en encontrar la densidad de corriente característica a la que se le aplicara a la celda durante el proceso de almacenamiento de carga. El proceso es considerado como el rendimiento dinámico de almacenamiento de una batería en el proceso de carga y descarga. El ciclo de las baterías se puede caracterizar por mediciones de voltajes en función de capacidad especifica bajo una corriente constante, la cual depende directamente de la corriente y el tiempo en completar el ciclo, por esto las gráficas tienen la capacidad especifica positiva. La cantidad de ciclos que se puedan realizar con la celda o variación en la capacidad especifica ~ $\pm 20\%$ provee una medida de la utilidad de la celda.

El perfil y los protocolos de prueba para los ciclos de carga y descarga están diseñados para medir la capacidad máxima (o carga) que una celda puede suministrar entre dos límites de voltaje predefinidos. Estos límites dependen de los materiales utilizados en el ánodo y cátodo. Para las baterías discutidas en este trabajo, las pruebas de ciclo de carga y descarga se llevaron a cabo con un potenciostato *Gamry Instruments G/PC14*. La batería se coloca sobre el porta-baterías conectado a una computadora a través de un cable de celda y el potenciostato (Figura 3.4). Las baterías del tipo celda de monedas fueron caracterizadas a las densidades de corriente 10 mA/g, 30 mA/g y 100mA/g y a corriente de 0.0048mA para ciclos con un voltaje entre 1.5 y 2.5 V.



Figura 3. 4. Diagrama esquemático de un sistema un potenciostato Gamry Instruments G/PC14.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

4.1.1 Resultados de Difracción de Rayos X

Los patrones de rayos X obtenidos de las muestras de azufre/carbón mediante tres diferentes técnicas de síntesis, se observa en la Figura 4.1. En estos patrones se puede observar que el patrón obtenido de la muestra de Coprecipitación muestra un comportamiento correspondiente al carbón, esto se debe a que al realizar el lavado de la muestra se elimina las partículas de azufre. Con la técnica de Molienda existe una buena formación del material, pero es necesario aumentar el tiempo de molido para obtener uniformidad en el material. Mientras que al usar la técnica de Sol-Gel muestra mejor formación de los picos de azufre.



Figura 4. 1. Diagrama de Rayos X de azufre/carbón por diferentes métodos

El patrón de rayos X obtenido para la muestra fabricada de azufre/carbón mediante la técnica de Sol-Gel, se observa en la Figura 3.3. Este patrón es similar al del azufre (PDF 01-083-2284), el cual corresponde al grupo espacial $R\bar{3}m$, con estructura cristalina trigonal. Al verificar el grupo espacial en la base de datos de *Material Project* [77], nos indica que el azufre está formando una estructura de capas, la cual, es útil como material de cátodo, debido a la facilidad que presenta en el transporte de iones y en los procesos de carga y descarga. Además, este patrón corrobora que la adherencia del carbón mejora la conductividad e impide la formación de algunos polisulfuros.



Figura 4. 2. Diagrama de Rayos X de azufre/carbón y su respectivo patrón PDF.

En la figura 3.4 se realiza la comparación del diagrama de rayos X de la muestra con el patrón del carbón (PDF 75-1621). Se puede notar un pico característico del carbón en ~26° grados, correspondiente a la orientación del plano [002]. En el diagrama de azufre/carbón no se ve a simple vista debido la intensidad de los picos del azufre, en comparación con el fondo. Por lo tanto, las partículas de carbón tienen un tamaño relativamente pequeño. Basado en estos resultados, la presencia de partículas de azufre y carbón en nuestro material fue obtenido exitosamente.



Figura 4. 3. Diagrama de Rayos X de azufre/carbón y carbón y ampliación de rango entre 20 y 30 grados.

4.1.2 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido

Se utilizó la microscopia electrónica de barrido para corroborar la morfología y topología del material sintetizado mediante la técnica de Sol-Gel, logrando establecer alguna relación entre las características y el comportamiento electroquímico. La imagen del SEM de azufre/carbón que se muestra en la figura 3.6 tiene un rango de 120 µm y una ampliación de 1000x y el análisis de EDS para azufre/carbón. Se observa una distribución de partículas de azufre dispersas en la superficie del carbón. Los tamaños de las partículas de azufre están entre 2-5µm. El carbón se encuentra recubriendo las zonas entre las partículas de azufre como se puede observar en las figuras del análisis por EDS.



Figura 4. 4. Imágenes de (a) SEM de azufre/carbón, (b) y (c) mapeo por EDS para detectar azufre y carbón respectivamente.

El recubrimiento de carbón es necesario para mejorar la conductividad del cátodo de azufre. Debido a que es conductor y el azufre proporcionaría electrones extra, los enlaces azufre/carbón son un canal eficaz para el transporte de más ion-litio en el cátodo con las consecuencias de obtener una alta capacidad y una gran cantidad de ciclos.

4.2 **RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

4.2.1 Resultados de Ciclos de Carga y Descarga

Mediante esta técnica se logró realizar ciclos de carga y descarga de baterías de litio con azufre/carbón como material de cátodo. En las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 se presentan los primeros ciclos de distintas baterías ensambladas, estos ciclos se realizaron a densidad de carga de 100mA/g. En las que podemos observar un comportamiento erróneo de los procesos de carga y descarga pues presentan valores amplios en el proceso de carga y el proceso de descarga corto, además que los valores de las capacidades de descarga son pequeños comparados con los de trabajos previos. Este comportamiento se atribuye al mal ensamblaje de las baterías, pues al realizar dicho proceso se debe tener cuidado con ciertos factores como: el tamaño del separador, cantidad de electrolito aplicado en la celda y sobre todo la posición en las que se coloca cada parte de la batería.



Figura 4. 5. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante (100mA/g).



Figura 4. 6. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante (100mA/g).



Figura 4. 7. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante (100mA/g).



Figura 4. 8. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante (100mA/g).





En la figura 4.10 se muestran los resultados de carga y descarga. En la primera parte de la prueba (Figura 4.9), la celda comienza el proceso de carga a partir de aproximadamente 1.7V luego de una fase de reposo. Se observa que la celda no alcanza el umbral de voltaje superior de 2.5V porque primero se alcanza el tiempo máximo de carga. La celda se comienza a descargar desde 2.4V hasta 1.5V. En adición, las mesetas de reducción y oxidación permanecieron relativamente constantes durante 80 ciclos, como se muestra en las curvas de descarga/carga. En la tabla 4.1 se muestran valores de voltajes de carga y descarga donde se observa pequeñas variaciones en los valores. Esto implica que la polarización en la celda es mínima ya que afecta el proceso de carga y descarga en la celda.



Capacidad Específica(mAh/g)

Figura 4. 10. Proceso de carga y descarga a con densidad de corriente constante (100mA/g).

Numero de	Carga		Descarga	
ciclos	Voltaje Inicial	Voltaje Final	Voltaje Inicial	Voltaje Final
	(V)	(V)	(V)	(V)
1	1.696	2.358	2.358	1.482
20	1.634	2.324	2.324	1.519
40	1.479	2.322	2.322	1.5
60	1.470	2.322	2.322	1.48
80	1.419	2.321	2.321	1.44

Tabla 4. 1. Condiciones iniciales y finales de carga y descarga para la celda de cátodo de azufre/carbón en diferentes ciclos a corriente constante.

En la figura 4.11 se muestran los resultados de carga y descarga densidades de corriente 10 mA/g, 30 mA/g y 100mA/g. Similar a las anteriores las curvas características de reducción y oxidación permanecen durante 80 ciclos. En la tabla 4.2 se muestran los voltajes iniciales y finales, en las que se puede ver que pequeñas variaciones de voltajes iniciales y finales de los procesos de carga y descarga. Esto se adjudica a influencia de la polarización en los procesos de carga y descarga de la celda. Se obtuvo capacidades específicas de descarga con valores de 913mAh/g, 437mAh/g y 413mAh/g

correspondientes a las densidades de corriente 10 mA/g, 30 mA/g y 100mA/g, respectivamente.



Figura 4. 11. Proceso de descarga a diferentes densidades de corriente.

Numero de	Carga		Descarga	
ciclos	Voltaje Inicial	Voltaje Final	Voltaje Inicial	Voltaje Final
	(V)	(V)	(V)	(V)
1	1.696	2.358	2.358	1.5
14	1.528	2.297	2.300	1.471
50	1.488	2.306	2.307	1.389
80	1.519	2.246	2.247	1.475

 Tabla 4. 2. Condiciones iniciales y finales de carga y descarga para la celda de cátodo de azufre/carbón en diferentes ciclos a diferentes velocidades de barrido.

El estrecho contacto electroquímico entre las nanopartículas de azufre y el carbón permite obtener un cátodo de alta conducción, dando como resultado una batería de Li/S con capacidades de descarga reversibles de al menos ~900mAh/g después de 80 ciclos, como se muestra en la figura 4.12. Además, el estado de las partículas de azufre (según los resultados de SEM) en contacto cercano con las de carbón, impiden la disolución del azufre en polisulfuros durante el uso del cátodo [72], [73]. Las partículas de azufre

proporcionan vías cortas para el transporte de iones y electrones. obteniendo capacidades específicas de descarga con valores de 900mAh/g, 913mAh/g, 437mAh/g y 413mAh/g a corriente constante y a densidades de corriente 10 mA/g, 30 mA/g y 100mA/g, respectivamente.



Figura 4. 12. Ciclabilidad de baterías con cátodo de azufre/carbón con densidad de corriente constante (100mA/g).



Figura 4. 13. Capacidad específica de baterías con cátodo de azufre/carbón con diferentes densidades de corriente (10 mA/g, 30 mA/g y 100 mA/g).

Las altas capacidades de descarga iniciales corroboran la utilización del material activo en el cátodo de azufre/carbón pues se ve un buen funcionamiento de la celda durante los procesos de carga y descarga. Esto se atribuye a que el compuesto permite la penetración completa del electrolito. Además, las partículas de azufre dispersadas sobre la superficie de carbón proporcionan un contacto suficiente entre el azufre y la matriz conductora, en contraste con las baterías de litio/azufre cuya capacidad especifica de descarga decae desde un valor de ~1166mAh/g hasta ~500mAh/g en unos 50 ciclos [11],[12],[17]. Este decaimiento es atribuido directamente al desgaste del material de cátodo durante su uso, generando mayor resistencia interna, aumento de la polarización de concentración. El carbón ayuda a aumentar y mantener constante la capacidad

especifica en gran cantidad de ciclos de carga en baterías de litio/azufre como se muestra en trabajos previos, donde obtuvieron ~440mAh/g, ~630mAh/g y ~800mAh/g [11],[13],[18]. Sin embargo, aun presenta cierto decaimiento atribuido a la manera de recubrimiento del carbón a las partículas de azufre. En dichos trabajos se han realizado recubrimiento por el método núcleo-capa y adherencia y además se utilizaron diferentes materiales para ensamblar la celda. A partir de los resultados de MEB se puede concluir obtuvimos azufre sobre una superficie de carbón logrando evitar casi en la totalidad el desgaste del material del cátodo, el aumento de la polarización óhmica y de concentración de la batería.



Figura 4. 14. Comparación de Ciclabilidad de baterías con cátodo de azufre/carbón con corriente constante[18].

La figura 4.14 muestra que la capacidad específica de descarga de una batería de litio-azufre no permanece constante durante los ciclos de descarga. Este problema en la baterías de litio-azufre es atribuido al desgaste del material de cátodo durante su uso [17]. Al sufrir este desgaste conlleva a que los procesos de carga y descarga no den resultados de capacidad específica similares durante todos los ciclos. Para mejorar esta deficiencia se ha realizado síntesis de carbón y azufre la cual ayuda a mantener constante la capacidad específica gran cantidad de ciclos de carga y descarga. Es recomendable realizar el recubrimiento total del cátodo de azufre para evitar su desgaste y mejorar la duración de uso en una batería durante los procesos de carga y descarga [74]–[76].

4.3 DISCUSIÓN

Debido al problema de baja conductividad en el cátodo de azufre de baterías recargables de litio-azufre (LiS), se añadió carbón conductor. Sintetizando un compuesto de azufre y carbón mediante las técnicas de Coprecipitación, Molienda y Sol-Gel, obteniendo mejores resultados en los patrones de difracción de rayos X con la técnica de Sol-Gel. En la técnica de Coprecipitación se utilizó ácido sulfúrico para suspender el carbón y combinarlo con el azufre, posteriormente sr realiza un lavado de la muestra con la finalidad de limpiar los solventes utilizados, al realizar este lavado también se extrajo azufre. Quedando una mínima cantidad partículas de azufre en una superficie de carbón. Para el procedimiento de molienda es necesario realizarlo continuamente y homogeneizar el material por lo que es recomendable realizarlo en un *Ball Milling*. Posteriormente se fabricó el cátodo utilizando el material obtenido en la técnica de Sol-Gel, el cátodo contiene partículas de azufre amorfas distribuidas en una superficie de carbón. El estrecho contacto electroquímico

entre las partículas de azufre y el carbón, que es altamente conductivo, permite la formación de cátodos que, cuando se colocaron en una batería LiS, mostraron capacidades de descarga reversibles de al menos 913 mAh/g después de 80 ciclos.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

En este trabajo se sintetizó partículas de azufre y carbón con el fin de mejorar las propiedades electroquímicas de baterías Li/S. La caracterización de difracción por rayos X confirmó que la estructura cristalina fue del tipo trigonal con grupo espacial $R\bar{3}m$. La morfología del compuesto de azufre/carbón se estudió mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y espectrometría de dispersión de energía de rayos X, corroborando que se logró sintetizar las partículas de azufre y carbón. Además, se encontró que los tamaños de las partículas de azufre varían entre 2-5 µm, observamos en la caracterización electroquímica que estos tamaños no afectaron en el funcionamiento de la batería. Pues se logró un considerable funcionamiento de las celdas y valores de la capacidad especifica de descarga de ~900mAh/g, que comparado con trabajos previos en los que muestran valores iniciales de ~1100mAh/g disminuyendo hasta ~400mAh/g a ~50 ciclos se puede decir que el tipo de recubrimiento de carbón realizado mejoró el funcionamiento de la celda, manteniendo el comportamiento en las curvas de carga y descarga características de baterías de Li₂S.

El proceso de síntesis es rentable y fácil de realizar para una gran cantidad de compuestos de azufre/carbón. En este trabajo se sintetizó partículas de azufre y carbón para mejorar la capacidad específica, la conductividad y evitar la disolución y/o formación de compuestos aislantes en baterías de Li/S. Pues esto representa un problema para este tipo de baterías, ya que algunos compuestos formados alteran el proceso de carga y descarga y desde luego la capacidad específica. Se ensambló con éxito baterías del tipo con el fin de probar el comportamiento electroquímico de los materiales de electrodo sintetizado. Se realizaron pruebas de ciclo de carga y descarga variando el voltaje entre

2.5 y 1.5 V durante 80 ciclos mostrando gran rendimiento en comparación con las baterías de Li/S que solamente llegan hasta 50 ciclos con una capacidad especifica de ~1166mAh/g hasta ~500mAh/g. A partir de los ciclos de descarga se obtuvieron las capacidades de descarga para distintas densidades de corriente mostrando estabilidad durante todo el proceso de caracterización. También reveló el rendimiento de la batería ensamblada con la mayor capacidad de densidad de corriente sin atenuar hasta 80 ciclos con ~900 mAh/g. El carbón entre las partículas de azufre dio como resultado el aumento de la capacidad específica y estabilidad en la misma en mayor cantidad de ciclos en comparación con baterías de Li/S. Al realizar dicho recubrimiento mejora la conductividad y evitan la formación de polisulfuros perjudiciales para los procesos de carga y descarga. Estas inician con una capacidad específica de ~800 mAh/g y decae, durante los ciclos de carga y descarga, hasta un mínimo de ~500mAh/g. Para lograr que el cátodo aumente la capacidad específica y el tiempo de vida, se puede avanzar hacia el estudio de mejorar el recubrimiento del cátodo de azufre con carbón tal que las partículas de azufre logren una uniformidad en su tamaño y se encuentren completamente recubiertas por el carbón, pues la capacidad teórica de baterías de Li/S es de 1675 mAh/g en comparación con otras: LiCoO₂ que tienen capacidad teórica ~140mAh/g, y LiMn₂O₄ 148mAh/g.

REFERENCIAS

- [1] S. A. Needham, *Development of advanced electrode materials for use in rechargeable lithium batteries*, PhD Thesis, Engineering Department, University of Wollong, Wollong, Australia (2007).
- [2] M. Vangari, T. Pryor and L. Jiang, *Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods*, J. Energy Eng., **139**, 72 (2013).
- [3] M. Winter and R. J. Brodd, *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?*, Chem. Rev., **104**, 4245 (2004).
- [4] J. M. Tarascon and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries.*, Nature, **414**, 359 (2001).
- [5] W. Van Schalkwijk and B. Scrosati, *Advances in lithium-ion batteries*, First Edit., Washington, USA. Kluwer Academic Publishers (2002).
- [6] G.-A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries*, First Edit., Rome, Italy. Springer (2009).
- [7] P. G. Bruce, *Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries*, Solid State Ionics, **179**, 752 (2008).
- [8] O. Kazunori, *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, First Edit., Tokyo, Japan. Wiley(2009).
- [9] T. M. Bandhauer, S. Garimella, and T. F. Fuller, *A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries*, J. Electrochem. Soc., **158**, R1 (2011).
- [10] S. Fowler and P. Mozur, "Samsung's Recall," 2016. [Online]. Available: https://www.nytimes.com/2016/09/03/technology/samsungs-recall-the-problem-with-lithium-ion-batteries.html.
- [11] B. H. Jeon, J. H. Yeon, K. M. Kim and I. J. Chung, Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries, J. Power Sources, 109, 89 (2002).
- [12] S. S. Zhang, Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions, J. Power Sources, **231**, 153 (2013).
- [13] W. Bao, Z. Zhang, Y. Gan, X. Wang and J. Lia, *Enhanced cyclability of sulfur cathodes in lithium-sulfur batteries with Na-alginate as a binder*, J. Energy Chem., 22, 790 (2013).

- [14] R. Dominko, R. Demir-Cakan, M. Morcrette and J. M. Tarascon, *Analytical detection of soluble polysulphides in a modified Swagelok cell*, Electrochem. commun., **13**, 117 (2011).
- [15] Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge, *Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system*, J. Electrochem. Soc., **151**, A1969 (2004).
- [16] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, and J. Chen, *Functional materials for rechargeable batteries*, Adv. Mater., **23**, 1695 (2011).
- [17] B. Scrosati, J. Hassoun and Y.-K. Sun, *Lithium-ion batteries*. *A look into the future*, Energy Environ. Sci., **4**, 3287 (2011).
- [18] C. Zhang, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, Y. Yang and Y. Lu, *Effect of Carbon Core Grafting on the Properties of Carbon-Sulfur Composite for Lithium/Sulfur Battery*, J. Electrochem. Soc., **162**, A1067 (2015).
- [19] T. Reddy and D.Linden, *Lindens Handbook of Batteries 4th Edition*, Fourth Edit., New York, USA. Mc Graw Hill (2015).
- [20] H.A.Kiehne, *Battery Technology Handbook*, Second Edit. New York, USA. Marcel Dekker (2003).
- [21] C. A. Vicent and B. Scrosati, *Modern Batteries*, Second Edit. Burlington, USA. Butterworth Heinemann (1997).
- [22] A. Kumar, *Chemical, Structural, and Electrochemical Characterization of 5 V Spinel and Complex, PhD Thesis, Graduate School, University of Texas at Austin,* Tiruvannmalai, India (2007).
- [23] P. Arora and Z. Zhang, *Battery separators*, Chem. Rev., **104**, 4419 (2004).
- [24] J. M. Tarascon and D. Guyomard, New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Lil + xMn204 / carbon Li-ion cells, Solid State Ionics, 69, 293 (1994).
- [25] F. M. Gray, Solid Plymer Electrolytes- Fundamentals and Technological Applications, Adv. Mater., 4, 1 (1992).
- [26] N. Patin, *Power Electronics Applied to Industrial Systems and Transports, Volume* 2, Fifth Edit., London, England. ISTE Press Ltd. and Elevier Ltd. (2015).
- [27] K. S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh and J. C. Juan, *A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications*, Ionics (Kiel)., **22**, 1259 (2016).

- [28] J.-Y. Sanchez, F. Alloin and C. P. Lepmi, *Polymeric Materials in Energy Storage and Conversion*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **324**, 257 (1998).
- [29] S. Megahed and B. Scrosati, *Lithium-ion rechargeable batteries*, J. Power Sources, **51**, 79 (1994).
- [30] M. Datta and T. Osaka, *Energy storage systems for electronics*, First Edit., Tokyo, Japan. Gordon & Breach (1999).
- [31] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi and O. Yamamoto, *Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells*, J. Power Sources, **26**, 535 (1989).
- [32] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji and Y. Maekawa, *Tin-Based Amorphous Oxide:* A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material, Miyasaka Source Sci. New Ser., 276, 1395 (1997).
- [33] X. Yuan, H. Liu and J. Zhang, *Lithium Ion Batteries Advanced Materials and Technologies*, First Edit., Ohio, USA. CRC Press (2011).
- [34] B. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr and P. Novµk, *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, Adv. Mater., **10**, 725 (1998).
- [35] J. L. Tirado, Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries : state-of-the-art and future prospects, Mater. Sci. Eng., 40, 103 (2003).
- [36] H. Li, Z. Wang, L. Chen and X. Huang, *Research on advanced materials for Li-ion batteries*, Adv. Mater., **21**, 4593 (2009).
- [37] J. B. Goodenough and Y. Kim, *Challenges for rechargeable Li batteries*, Chem. Mater., **22**, 587 (2010).
- [38] B. Scrosati and J. Garche, *Lithium batteries : Status , prospects and future*, J. Power Sources, **195**, 2419 (2010).
- [39] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, *Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials*, Science, **270**, 590 (1995).
- [40] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi and Y. Ein-Eli, On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries, Electrochim. Acta, 45, 67 (1999).
- [41] S. Flandrois and B. Simon, *Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries*, Carbon N. Y., **37**, 165 (1999).

- [42] Y. Nishi, *Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future,* J. Power Sources, **100**, 101 (2001).
- [43] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen and H. Teller, A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions, Solid State Ionics, **148**, 405 (2002).
- [44] N. A. Kaskhedikar and J. Maier, *Lithium storage in carbon nanostructures*, Adv. Mater., **21**, 2664 (2009).
- [45] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff and J. Liu, Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review, J. Power Sources, 192, 588 (2009).
- [46] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon, *Searching for new anode materials for the Li-ion technology: Time to deviate from the usual path,* J. Power Sources, **97**, 235 (2001).
- [47] M. J. Aragón, B. León, C. P. Vicente, J. L. Tirado, A. V. Chadwick, A. Berko and S. Y. Beh, *Cobalt oxalate nanoribbons as negative-electrode material for lithiumion batteries*, Chem. Mater., 21, 1834 (2009).
- [48] D. H. Gregory, *Lithium nitrides as sustainable energy materials*, Chem. Rec., **8**, 229 (2008).
- [49] M. G. Kim and J. Cho, *Reversible and high-capacity nanostructured electrode materials for li-ion batteries*, Adv. Funct. Mater., **19**, 1497 (2009).
- [50] Y. Wang and G. Cao, *Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries*, Adv. Mater., **20**, 2251 (2008).
- [51] C. Vogler and J. Garche, *Aging mechanisms of lithium cathode materials*, J. Power Sources, **127**, 58 (2004).
- [52] M. S. Whittingham, *Lithium Batteries and Cathode Materials*, Chem. Rev., **104**, 4271 (2004).
- [53] Y. Shao-horn, L. Croguennec, C. Delmas, E. C. Nelson and M. A. O. Keefe, *Atomic resolution of lithium ions in LiCoO2*, Letters, **2**, 2 (2003).
- [54] B. Xu, D. Qian, Z. Wang and Y. S. Meng, *Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries*, Mater. Sci. Eng., **73**, 51 (2012).
- [55] Rao MC, Vanadium Pentoxide Cathode Material for Fabrication of All Solid State Lithium-Ion Batteries -A Case Study, Res. J. Recent Sci., 2, 67 (2013).

- [56] J. Mendialdua, R. Casanova and Y. Barbaux, XPS studies of V2O5, V6O13, VO2 and V2O3, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, 71, 249 (1995).
- [57] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen and S. Atlung, *V6O13 As cathode material for lithium cells*, J. Power Sources, **14**, 235 (1985).
- [58] K. West, B. Zachau-Christiansen and T. Jacobsen, *Electrochemical properties of* non-stoichiometric V6013, Electrochim. Acta, **28**, 1829 (1983).
- [59] Y.-L. Ding, Y. Wen, C. Wu, P. A. van Aken, J. Maier and Y. Yu, "3D V6013 Nanotextiles Assembled from Interconnected Nanogrooves as Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries, Nano Lett., 15, 1388 (2015).
- [60] C. Cai, V205 -W03 Composite films and surace-coated LiCoO2 for enhanced Liion intercalation properties, M.S. Thesis, Mechanical Engineering Department, University of Science and Technology of China, Hefei, China (2008).
- [61] A. Manthiram and J. Kim, *Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries*, Chem. Mater., **10**, 2895 (1998).
- [62] Y. Xia, Y. Zhou and M. Yoshiot, *Capacily Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn2O4 Cells*, J. Electrochem. Soc., **144**, 4 (1997).
- [63] M. Hirayama, N. Sonoyama, M. Ito, M. Minoura, D. Mori, A. Yamada, K. Tamura, J. Mizuki, and R. Kanno, *Characterization of Electrode/Electrolyte Interface with X-Ray Reflectometry and Epitaxial-Film LiMn2O4 Electrode*, J. Electrochem. Soc., 154, A1065 (2007).
- [64] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc., 144, 1188 (1997).
- [65] M. S. Islam, *Recent atomistic modelling studies of energy materials: batteries included.*, Philos. Trans. R. Soc. A., **368**, 3255 (2010).
- [66] A. Yogasingam, Power source innovation-- batteries included / EE Times, 2009.
 [Online]. Available: http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1271811.
 [Accessed: 09-Mar-2017].
- [67] T. Huria and M. Ceraolo, *Rechargeable lithium battery energy storage systems for vehicular applications*, PhD Thesis, Engineering Department, Universidad of Pisa, Pisa, Italy (2012).
- [68] P. A. Mosier-Boss, S. Szpak, J. D. Fontana and U. R. M. Hillyer, *Electrochemical*

Systems with High Power Density: An Overview, First Edit., Panama City, Panama. Naval Ocean Systems Center (1989).

- [69] A. Manthiram, Y. Fu, S. H. Chung, C. Zu and Y. S. Su, *Rechargeable lithium-sulfur batteries*," Chem. Rev., **114**, 11751 (2014).
- [70] P. Harrop and H. Zervos, *Batteries*, *Alternative Storage for Portable Devices*. Cambridgeshire, England. IDTechEx Ltd. (2009).
- [71] M. B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V Biradar, D. Peng, R. Zboril and R. S. Varma, *Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis*, Chem. Soc. Rev., **44**, 7540 (2015).
- [72] L. Jin, Q. Liu and W. Sun, An introduction to synthesis and application of nanoscale metal carboxylate coordination polymers, Cryst Eng Comm., **16**, 3816 (2014).
- [73] P. Rai, S. M. Majhi, Y.-T. Yu and J.-H. Lee, *Noble metal@metal oxide* semiconductor core@shell nano-architectures as a new platform for gas sensor applications, RSC Adv., **5**, 76229 (2015).
- [74] A. A. Bunaciu, E. G. Udristioiu and H. Y. Aboul-Enein, *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*, Crit. Rev. Anal. Chem., **45**, 289 (2015).
- [75] J. Renau-Piqueras and M. Faura, *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*, First Edit., Valencia, España. (1965).
- [76] R. R. Nazario, High Energy Density LIMnNiO Cathode System for Lithium-ion Rechargeable Batteries, M.S Thesis, Physics Department, University of Puerto Rico- Mayaguez Campus, Mayaguez, Puerto Rico (2013).
- [77] The Materials Project *Materials Explorer*. [Online]. Available: https://materialsproject.org/about. [Accessed: 30 Sep 2014 21 Jan 2018].
- [78] M. Barghamadi, A. Kapoor and C. Wen, A Review on Li-S Batteries as a High Efficiency Rechargeable Lithium Battery, J. Electrochem. Soc., 160, A1256 (2013).