



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"CÁTODO DE BATERÍA DE IONES DE LITIO BASADO
EN COMPOSITOS DE LiFePO_4 Y S: ALTA
CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO Y ALTA
VELOCIDAD DE CARGA"**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

**(EN LA ESPECIALIDAD EN CIENCIA DE
MATERIALES)**

PRESENTA

M.C. JUAN DAVID GARAY MARÍN

DIRECTORES DE TESIS:

DR. ENRIQUE QUIROGA GONZÁLEZ

DRA. LORENA LETICIA GARZA TOVAR

DICIEMBRE 2020

© 2020 - Juan David Garay Marín

Derechos Reservados

Agradecimientos

Al Dr. Enrique Quiroga González, director de esta tesis, por su tiempo, apoyo y sobre todo por enseñarme en esta etapa de mi formación como investigador que con menos se puede hacer más.

A la Dra. Lorena L. Garza Tovar, co-directora de esta tesis, por su apoyo incondicional durante el desarrollo de este proyecto.

Al comité de revisión de tesis, al Dr. M. Marino Dávila, a la Dra. Ana Lilia González, al Dr. Enrique Sánchez y al Dr. Edilso F. Reguera, por su contribución con cada una de las observaciones y recomendaciones hechas para la mejora de mi tesis doctoral.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”, mi casa de estudios de posgrado. A todo el personal técnico, administrativo y de servicios que hacen que día a día se trabaje con armonía en las instalaciones y equipos de laboratorio de este instituto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico a través de la beca de Doctorado 603570.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del programa IV. Investigación y posgrado. Apoyar a los programas de posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el plan de desarrollo

A la red de almacenamiento de energía, por el apoyo en la participación y organización eventos que contribuyen al desarrollo científico del país y especialmente a mi formación como investigador.

Al Instituto Fraunhofer IWS, por la estancia de investigación realizada que contribuyó sólidamente al trabajo de investigación de esta tesis. Se agradece en particular al Dr. Holger Althues, al Dr. Stefan Kaskel, a Florian Reuter, a Christian Kensy y a Tom Boenke, por la colaboración con nuestro equipo de investigación en la segunda publicación derivada de este trabajo.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio de Energía del IFUAP, por todos los días de trabajo juntos con sus momentos amenos, los retos que tomamos como equipo y el aprendizaje en conjunto en los seminarios de todos los viernes por la mañana.

A mis padres y a mi hermano, por el apoyo que siempre me han brindado especialmente en esta última etapa de mi formación académica.

A las personas más importantes en mi vida, a mi esposa Lihtsue, por creer en mí y apoyarme en todos mis proyectos de vida. A mi hijo Iván David, mi motivación, por enseñarme a ver las cosas de una manera diferente, por llegar a nuestras vidas y llenar aún más de alegría esta mi amada familia.

A Dios, por bendecirme con mi familia y permitirme lograr una meta más en mi vida.

Resumen

Para satisfacer la creciente demanda de energía de aplicaciones a gran escala, como el almacenamiento de energía de fuentes renovables y la movilidad eléctrica, se requieren materiales electroactivos avanzados para las tecnologías de almacenamiento de energía. El objetivo de este trabajo fue desarrollar un nuevo concepto de cátodo para baterías de iones de litio. Sin embargo, es un desafío considerando la reactividad entre el LiFePO_4 y el S. Este trabajo incluye algunas estrategias para optimizar un compuesto que contiene dos materiales, con diferente comportamiento electroquímico, en el mismo electrodo en la batería “dos cátodos en uno”.

Este reporte de nuevos materiales compuestos mixtos catódicos muestra resultados prometedores para el desarrollo de nuevas baterías de iones de litio. El compuesto mixto consta de LiFePO_4 (alta velocidad) y S (alta capacidad), permitiendo altas velocidades de descarga, así como altas capacidades gravimétricas que son especialmente atractivas para aplicaciones como en los vehículos eléctricos e híbridos de rango extendido.

Adicionalmente, en este trabajo se analiza el uso de diferentes electrolitos basados en Bistrifluorometanosulfonimida de Litio (LiTFSI), pero con diferentes mezclas de solventes; esto con el propósito de reducir los efectos de la migración de polisulfuros. Las baterías ensambladas con la mezcla de solventes tetrametilsulfona y 1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropil éter (TMS/TTE) mostraron significativamente mejor desempeño que con la composición típica de electrolitos usados para las baterías de litio-azufre. Además, diferentes tipos de carbón, con diferente distribución de tamaño de poro (carbones comerciales y de biomasa), fueron mezclados con azufre para obtener un electrodo compuesto con dos materiales activos (LiFePO_4 y S) obteniendo altas capacidades de descarga (72% de la capacidad teórica del compuesto) y una eficiencia coulombica estable (CE) del 99%. Se observa un mejor aprovechamiento de los dos materiales activos, así como mayor retención de capacidad utilizando el electrolito con solvente TMS/TTE, y con un soporte de carbón mesoporoso para el azufre. Este concepto optimizado es un buen candidato para ser usado en baterías comerciales.

Abstract

In order to satisfy the growing energy demand of large-scale applications such as energy storage for renewable sources and for electromobility, advanced electroactive materials are required for energy storage technologies. The aim of this work is to develop a new cathode concept for Li-ion batteries. However, it is a challenge considering the reactivity of both materials. This work includes some strategies to optimize a composite containing two materials, with different electrochemical behavior, in the same electrode in the battery “two cathodes in one”.

This report of novel cathode composite materials shows promising results for the development of new lithium-ion batteries. The composite consists of LiFePO_4 (high rate capability) and S (high capacity), allowing high discharging rates as well as high gravimetric capacities, which are especially attractive for electric and plug-in hybrid electric vehicles. Additionally, this report deals with the use of different electrolytes based on LiTFSI, but with different solvent mixtures; this, with the purpose of reducing polysulfide shuttling effects. Batteries which were assembled with a mixture of tetramethylsulfone and 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (TMS/TTE) electrolyte showed significantly better performance than that obtained with the typically used electrolyte composition for Lithium-Sulfur batteries. Moreover, various types of carbons with different pore size distributions (biomass and commercial carbons) were mixed with sulfur to obtain a composite electrode with to active materials (LiFePO_4 and sulfur) reaching high discharge capacities (72% of theoretical capacity of the composite) and stable Coulombic efficiency (CE) of 99%. An enhanced active material utilization as well as capacity retention is observed using the electrolyte with TMS/TTE solvent, and a mesoporous carbon scaffold for sulfur. This optimized concept is a good candidate to be used in commercial batteries.

Publicaciones

Two Cathodes in One for Lithium-Ion Batteries: Voltammetric Study of a Composite Cathode of Sulfur and LiFePO₄, J. David Garay-Marín, E. Quiroga-González, L. Leticia Garza Tovar, *ChemistrySelect*, 2020, 5, 6172.

High performing Li ion battery with “two cathodes in one” of sulfur and LiFePO₄ by strategies of mitigation of polysulfide shuttling, J. David Garay-Marín, E. Quiroga-González, L. Leticia Garza Tovar, Florian Reuter, Christian Kensy, Holger Althues, Stefan Kaskel, *Batteries and Supercaps*, artículo aceptado. <https://doi.org/10.1002/batt.202000238>

Participación en eventos

Lithium ion battery cathode based on composites of LiFePO₄ and S, looking for high capacity and high charging speed, J.D. Garay-Marín, E. Quiroga-González, “Energy Storage Discussions”, Puebla, México, (2017).

Composite of sulfur and carbon obtained from corncobs at a high temperature, as cathode of Li-S batteries, J.D. Garay-Marín, E. Quiroga-González, “XXVII International Materials Research Congress” Cancún, México, (2018).

Cathode of lithium-ion battery based on LiFePO₄ and S composites: high storage capacity and high charging rates, J.D. Garay-Marín, E. Quiroga-González, Lorena L. Garza-Tovar, “Evento baja dimensionalidad”, Puebla, México, (2018).

Compositos de LiFePO₄ y S como cátodo de batería de iones de litio, J.D. Garay-Marín, E. Quiroga-González, “LXI Congreso Nacional de Física”, Puebla, México, (2018).

Cátodo de batería de iones de litio basado en compositos de LiFePO₄ y S: alta capacidad de almacenamiento y alta velocidad de carga, J.D. Garay-Marín, E. Quiroga-González, Lorena L. Garza-Tovar, “Evento baja dimensionalidad”, Puebla, México, (2019).

Lithium ion battery cathode based on composites of LiFePO₄ and S, for high gravimetric capacity and high charging speed, J.D. Garay-Marín, E. Quiroga-González, Lorena L. Garza-Tovar, “XXVIII International Materials Research Congress”, Cancún, México, (2019).

CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS	3
OBJETIVO GENERAL	3
OBJETIVOS PARTICULARES.....	3
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Fundamentos de baterías	5
2.1.1 Definición de capacidad en una batería	5
2.1.2 Densidad de energía.....	7
2.2 Batería de litio	8
2.3 Batería de ion-litio.....	8
2.4 Batería de litio-azufre.....	10
2.4.1 Comportamiento electroquímico y funcionamiento de las baterías Li-S	10
2.4.2 La función del electrolito en la química de la batería Li-S.	13
2.4.3 Sales en baterías Li-S	14
2.4.4 El efecto “Shuttle” de los polisulfuros de litio	14
2.4.5 Solventes	15
2.4.6 Aditivos	16
2.4.7 Separadores	17
2.4.8 Compositos azufre-carbón.....	17
2.4.9 Carbones activados.....	18
2.5 Batería de Litio con cátodo de LiFePO_4	19
2.5.1 Estructura tipo olivino	19
2.5.2 Electroquímica del LiFePO_4	20
2.5.3 Evolución del LiFePO_4	20
2.5.4 Electrolito para baterías iones de litio.	21
2.6 Técnicas de caracterización.....	21
2.6.1 Voltamperometría cíclica	21
2.6.2 Ciclado galvanostático	23
2.6.3 Espectroscopia Raman	24
2.6.4 Difracción de rayos X	26
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
3.1 Preparación de materiales.....	28
3.1.1 Síntesis de carbón corncob.....	28

3.1.2 Difusión de azufre en carbón corncob.....	28
3.1.3 Preparación compositos de azufre con otros materiales carbonosos.....	29
3.1.4 LiFePO ₄ - recubierto con carbón.....	30
3.2 Preparación de electrodos y baterías para pruebas de voltametría cíclica y ciclado de carga/descarga preliminar	30
3.3. Preparación de electrodos para pruebas de rendimiento con procedimientos similares a los utilizados en la industria.....	32
3.4 Pruebas de rendimiento del composito LiFePO ₄ -S	33
3.5 Pruebas de resistividad e impedancia de los materiales preparados.....	33
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
4.1 Caracterización del carbón obtenido de biomasa	35
4. 1. 1 Análisis de Micrografías SEM del carbón corncob.....	35
4. 1. 2. Isotermas de fisorción, distribución de tamaño de poro y análisis del área superficial	36
4. 1. 3. Análisis del espectro Raman	37
4.2 Estudio de voltamperometría del composito de azufre y LiFePO ₄	38
4.2.1 Reacciones entre los materiales activos	42
4.3 Mejora del rendimiento de los cátodos de compositos de S-C y LiFePO ₄ -C mediante estrategias de mitigación de la migración de polisulfuros	49
4.3.1 Caracterización electroquímica de los compositos LiFePO ₄ -S-Corncob con diferentes composiciones de electrolito.	49
4.3.1.1 Pruebas con un electrolito estándar para baterías de Li-S.....	49
4.3.1.2 Pruebas con el composito LiFePO ₄ -S-Corncob con un electrolito de alta densidad en una mezcla de solventes (TMS/TTE).....	52
4.3.2 Pruebas con diversos soportes carbonáceos para azufre.	55
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS	63
APÉNDICES.....	71
Apéndice A: Pruebas de rendimiento en baterías con cátodos de S y compositos LiFePO ₄ - S	71
Apéndice B: Artículos publicados.....	71
B-1: Two Cathodes in One for Lithium-Ion Batteries: Voltammetric Study of a Composite Cathode of Sulfur and LiFePO ₄	55
B-2: High performing Li ion battery with “two cathodes in one” of sulfur and LiFePO ₄ by strategies of mitigation of polysulfide shuttling.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS USADAS

CB	Negro de carbón
CE	Eficiencia Coulómbica
CMC	Carboximetilcelulosa
CNT	Nanotubos de carbono
C-rate	Velocidad de descarga
DME	1, 2- Dimetoxietano
DOL	Dioxolano
DRX	Difracción de rayos X
EPD	Donadores de Par de electrones
HTC	Carbonización Hidrotermal
LIB	Baterías de ion litio
LiTFSI	Bistrifluorometanosulfonimida de litio
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
QSS	Conversión de cuasi estado sólido
SBR	Caucho-estireno-butadieno
SEI	Interfase solida de electrolito
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEGDME	Tetraetilenglicoldimetiléter
TGA	Análisis termogravimétrico
TMS	Tetrametilsulfona
TTE	1,1,2,2-tetrafluoroetil-2,2,3,3-tetrafluoropropil éter

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

A medida que aumenta el desarrollo tecnológico de dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y almacenamiento de energía a gran escala, también lo hace la demanda de baterías de almacenamiento de energía con alta densidad de energía y larga vida útil. El desarrollo de las baterías tradicionales de iones de litio está permitiendo llevarlas a sus límites teóricos de densidad de energía [1].

La tecnología de la batería de ion litio, utilizada actualmente, puede no ser suficiente para satisfacer las necesidades energéticas de aplicaciones a gran escala como vehículos eléctricos y almacenamiento de fuentes de energía renovable [1-2]. No hay una batería comercial con alta densidad de energía y que al mismo tiempo entregue rápidamente toda su energía. Por ejemplo, cuando es necesario almacenar alta densidad de energía y en ciertos momentos entregarla rápidamente al motor del automóvil o a la red eléctrica.

Una buena alternativa son las baterías de litio-azufre (Li-S), que reciben cada vez mayor atención debido a su alta capacidad gravimétrica teórica 1675 mAhg^{-1} , mayor que cualquier batería comercial de ion de Li. Sin embargo, su rápida pérdida de capacidad ha sido uno de los principales inconvenientes para su amplio desarrollo. El mecanismo de funcionamiento de las baterías de Li-S no ha sido completamente establecido porque involucra una serie de reacciones químicas y electroquímicas, así como la formación de polisulfuros de litio solubles en el electrolito [3-6]. Durante el ciclo de carga, el efecto *Shuttle* que se relaciona con la migración de ida y vuelta de los polisulfuros es uno de los fenómenos más adversos para el rendimiento en la batería. Este proceso ocurre cuando los polisulfuros de litio de alto orden se difunden a través del electrolito, conducidos al ánodo por un gradiente de concentración, donde posteriormente se reducen formando polisulfuros de bajo orden [4] [7].

Además, como el azufre es un material aislante, esto es con baja conductividad electrónica e iónica, la transferencia de carga desde y hacia el material es lenta y, por esta razón, no es posible una alta potencia instantánea. Una forma de superar los problemas intrínsecos de los cátodos de azufre es combinando sus propiedades con otros materiales mediante la obtención de un compuesto. El carbón es comúnmente utilizado como soporte mecánico, aditivo conductor y para confinar el S para minimizar la cantidad de polisulfuros que migran del cátodo [8-9]. Para inmovilizar los polisulfuros, se han probado compuestos de azufre con otros materiales como LiCoO_2 [10], TiO_2 [11] y MoS_2 [12]. Con el mismo objetivo, también se han desarrollado compuestos de azufre con polímeros [13]. Sin embargo, no existen reportes sobre compuestos de azufre con otros materiales activos (materiales que también almacenan cargas). En el presente trabajo, el objetivo principal es combinar azufre con un material que pueda ofrecer alta potencia instantánea (LiFePO_4).

El LiFePO_4 ha atraído gran atención de los investigadores como un material catódico con potencial aplicación para las baterías de ion de Li debido a su rentabilidad, seguridad, aspectos ambientales y alta potencia instantánea. Además, su perfil electroquímico es muy plano (se mantiene a voltaje constante durante la carga y descarga), ubicado cerca de 3.45 V vs Li/Li^+ [1]. Sin embargo, su capacidad teórica es baja (170 mAhg^{-1}) [14-15]. Para satisfacer las nuevas necesidades de almacenamiento de energía para aplicaciones como la movilidad eléctrica, en este trabajo se propone utilizar compuestos funcionales de $\text{LiFePO}_4 / \text{S}$ como cátodo de baterías de ion de Li. Se espera que cada uno de los materiales del compuesto contribuya con las ventajas de su desempeño característico en esta nueva generación de baterías. Esta es la primera vez que se reporta la combinación de estos dos materiales, con el objetivo de usarlos como materiales activos; en un trabajo previo, el azufre ha sido usado como dopante, cambiando las propiedades de LiFePO_4 [16].

Por otro lado, recientemente se reportó una composición innovadora de electrolito para baterías de Li-S y baterías de iones de litio [17]. El aislamiento intrínseco del electrolito, LiTFSI en (TMS/TTE), proporciona una tecnología excelente y práctica que suprime la disolución de polisulfuros de alto orden, pero aún proporciona una solubilidad razonable de la sal de litio y, en consecuencia, mejora la vida útil de la batería.

En este trabajo se presenta evidencia electroquímica de los dos materiales participando activamente como materiales de almacenamiento de Li en un solo cátodo. El estudio de voltamperometría realizado permitirá el desarrollo de baterías de ion de Li de alto rendimiento con este concepto de cátodo “dos cátodos en uno”. Además, se han probado diferentes estrategias utilizadas en baterías de Li-S para controlar la difusión de polisulfuros de alto orden (separadores, aditivos conductores, aglutinantes, etc.) y diversas composiciones de electrolito, así como diferentes estructuras de carbón para mejorar el rendimiento de este nuevo material catódico. En este trabajo se busca demostrar que este nuevo composito mixto funcione como cátodo de una batería comercial, ofreciendo beneficios que las baterías comunes no pueden ofrecer.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar un nuevo cátodo composito mixto para baterías de ion-Li, que permita tanto cargas/descargas a alta velocidad, como altas capacidades específicas: Un cátodo que consista de LiFePO_4 y S en un composito. Se pretende aprovechar las características principales de ambos materiales, poniendo en operación a la batería en los potenciales específicos de trabajo de cada uno de los materiales (aproximadamente 3.5 y 2.1 V respectivamente).

OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar electrodos mezclando S - carbón (obtenido de biomasa) y LiFePO_4 comercial

- Preparar electrodos obtenidos por carbonización hidrotermal con contenido de S y LiFePO_4
- Caracterizar la estructura de los materiales obtenidos por medio de Microscopia electrónica de barrido, Difracción de rayos X y Espectroscopia Raman
- Realizar un análisis electroquímico de los materiales preparados mediante voltamperometría cíclica y ciclado galvanostático
- Realizar pruebas de rendimiento de baterías de media celda con materiales preparados por diferentes métodos (difusión de azufre en carbón y recubrimiento con carbón hidrotermal del LiFePO_4)
- Realizar pruebas a los cátodos bajo condiciones de alta potencia o carga

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Fundamentos de baterías

Una batería es un dispositivo que transforma la energía química contenida en los materiales activos en energía eléctrica. Está constituida normalmente por la asociación, en serie y /o paralelo, de unidades básicas denominadas celdas electrolíticas. Cada celda está constituida por unos componentes básicos que son los electrodos, el electrolito, el separador y el colector de corriente.

En general, las baterías se pueden clasificar en baterías primarias o pilas, las cuales tras su montaje son capaces de suministrar energía de forma inmediata en una sola descarga, y en baterías secundarias o acumuladores, que pueden ser recargadas varias veces a través de una fuente externa de alimentación eléctrica.

El colector de corriente canaliza la corriente generada y la dirige hacia el circuito externo que esté conectado a la batería. Hay colectores conectados a ambos electrodos. Estos deben ser materiales conductores (metales) para transportar la corriente a la carga conectada [18].

Los materiales catódicos determinan el rendimiento electroquímico de las baterías, debido a que la energía específica de los materiales anódicos generalmente es mayor a la de los materiales catódicos. Se han dedicado grandes esfuerzos en investigación y desarrollo materiales catódicos con alta energía específica y alto voltaje de trabajo.

2.1.1 Definición de Capacidad en una batería

El término capacidad de una batería se relaciona con la cantidad de electricidad disponible para ser entregada por una batería cargada. El termino puede ser también aplicado a un

electrodo o para un material activo.

La unidad en el SI para medir la cantidad de electricidad es el Coulomb (C). Sin embargo, por requerimientos y usos en la industria, es usado el producto de la intensidad (en A o mA) para una duración por número de horas (Ah). Para baterías pequeñas de dispositivos móviles se usan los miliamperios-hora (mAh).

2.1.1.1 Capacidad teórica

La capacidad teórica C_T es la cantidad de carga que puede ser entregada por una batería completamente cargada, durante el proceso completo de descarga, en donde se utiliza todo el material activo. Por lo tanto, la capacidad teórica no depende de las condiciones de descarga sino únicamente de la cantidad de material [18].

2.1.1.2 Capacidad práctica

Es la cantidad de electricidad entregada por una batería completamente cargada, durante el proceso completo de descarga, con un voltaje final definido, considerando la velocidad de descarga y la temperatura. La capacidad práctica C_P es la integral de la corriente de descarga en función del tiempo de duración de ésta. Si la descarga se realiza a corriente constante, es simplemente el producto de la intensidad de corriente por la duración de la descarga.

Por ejemplo, una batería que entrega 3 A por 5 horas tiene una C_P de 15 Ah. La capacidad práctica siempre será menor a la capacidad teórica, ya que depende esencialmente de las condiciones de descarga.

2.1.1.3 Capacidad gravimétrica teórica

La capacidad gravimétrica teórica es la relación entre la cantidad de electricidad que

teóricamente puede liberarse, utilizando todo el material activo de un electrodo o una batería, y la masa de ese material activo. Este valor tiene que ser calculado [18].

Como ejemplo podemos calcular la capacidad gravimétrica teórica (en mAh g⁻¹) del S, con la fórmula derivada de la ley de Faraday en la Ec. 2.1.

$$C_T = \frac{(1000)(n)(F)}{(3600)(M)}, \quad (2.1)$$

En donde,

n es el número de electrones intercambiados (por un átomo de Azufre)

F la constante de Faraday

M la masa molecular molar

Sustituyendo,

$$C_T = \frac{(1000)(2)(96485)}{(3600)(32)} = 1675 \text{ mAh g}^{-1}$$

2.1.2 Densidad de energía

Aunque la unidad de energía en el SI es el Joule (J), normalmente en baterías se prefiere usar la unidad Wh para trabajar en Watts sobre el tiempo en que dura la descarga, regularmente expresado en horas. Si el voltaje que se entrega en las terminales de la batería es constante, entonces se puede decir que la energía en una batería es el producto del voltaje por su capacidad. Por ejemplo, una batería con voltaje nominal de 4.0 V y una capacidad de 3 Ah puede almacenar 12 Wh de energía.

Por lo tanto, las baterías con mayor energía serán aquellas que trabajen a un alto voltaje y tengan la mayor capacidad. Si nos referimos específicamente a la *densidad de energía gravimétrica* entonces es la relación de la energía suministrada (a una corriente determinada)

y la masa de la batería, la cual es expresada en Wh/kg.

2.2 Batería de litio

Los principales inconvenientes de las baterías secundarias más comunes (Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-MH), aparte de la toxicidad de sus materiales activos (el cadmio y el plomo son dos metales muy tóxicos), son sus bajas capacidades y energías específicas. En la búsqueda de nuevos materiales más amigables con el medio ambiente y más eficientes se encuentra el litio, el más ligero de los metales, que no es tóxico y, además, posee un elevado potencial de reducción de -3.045 V en disolución acuosa a 25 °C, medido respecto al electrodo estándar de hidrógeno y con una capacidad específica alta de 3860 mAh g^{-1} . Estas baterías de Li son muy atractivas por las propiedades antes descritas, pero tienen problemas de seguridad por el crecimiento de dendritas (generadas por la deposición electroquímica de los iones litio en el ánodo); en el proceso de carga/descarga crecen pequeñas estructuras sólidas en forma de agujas durante el ciclado y pueden causar corto circuito al perforar el separador de la batería. El Li es el elemento metálico con mayor potencial de reducción que permite además obtener baterías con voltaje de trabajo de aproximadamente $4-5$ V y de elevada densidad de energía. Su pequeño tamaño permite a los iones Li^+ introducirse fácilmente en electrodos de intercalación e inserción.

2.3 Batería de ion-litio

La necesidad de mejorar las condiciones de seguridad de las baterías recargables de litio fue el motivo de que se planteara la sustitución del ánodo de litio metálico por otro material, sin mermar su densidad de energía. El ánodo de litio se sustituyó por un material capaz de intercalar y desintercalar los iones litio de una manera reversible [19], por lo que este tipo de baterías están constituidas por dos sólidos anfitriones como electrodos. La principal diferencia entre las baterías de iones de litio y las Li-metal está en que el litio no se encuentra en su forma metálica.

Los materiales de carbono son los compuestos de inserción anódica más utilizados, mientras que los cátodos son óxidos de litio y un metal de transición.

Las baterías de ion-litio tienen larga duración de ciclos, son ligeras y trabajan con un voltaje de aproximadamente 4V. El arreglo convencional de una batería de iones de Li está formado por un cátodo de un óxido de metal de transición de litio con estructura LiMO_2 (normalmente LiCoO_2), un ánodo de grafito, y un electrolito de una sal de litio (LiPF_6) disuelta en una mezcla de solventes orgánicos, carbonato de etileno y carbonato de dimetilo (EC-DMC), impregnado en un separador. La Figura 2.1 muestra la configuración típica de una batería ion litio en 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 [20].

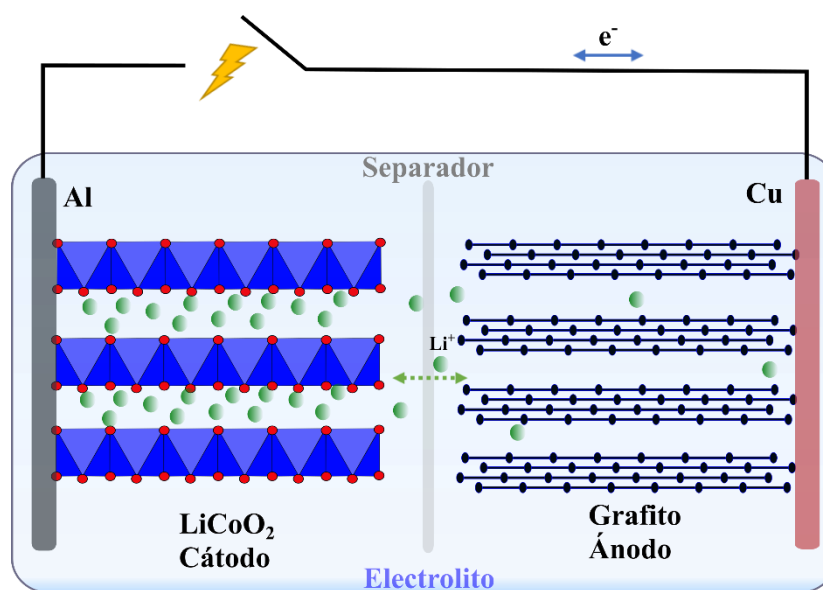


Figura 2.1 Esquema de funcionamiento de una batería de ion-litio convencional.

El problema de este material reside en una desestabilización de la estructura por la evolución del O_2 durante la delitaci3n, limitando la carga a 4.2 V, potencial en el cual el material contiene aproximadamente la mitad de la cantidad original de litio ($\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$) [21]. Esto conlleva a una p3rdida de capacidad, ya que s3lo el 50% del litio puede ser extra3do de la estructura, limitando su capacidad pr3ctica a aproximadamente 140 mAhg^{-1} de la capacidad te3rica del material de 280 mAhg^{-1} [22]. Adem3s, este compuesto presenta un elevado costo y alta toxicidad [23].

2.4 Batería de litio-azufre

La batería de litio-azufre está recibiendo un gran interés porque su densidad de energía teórica excede la de las baterías de iones de litio a un costo mucho más bajo, pero las aplicaciones prácticas aún se ven obstaculizadas por la disminución de capacidad causada por la “migración” de polisulfuros [24-25]. Aún existen serios inconvenientes no resueltos que limitan el desarrollo práctico de la batería Li-azufre:

- Cambios de volumen y estructurales significativos durante la reacción.
- La baja conductividad eléctrica del azufre y del sulfuro formado.
- Durante el proceso de carga/descarga se generan polisulfuros de litio solubles en el electrolito orgánico, produciendo pérdida de material activo en el cátodo.
- Estos polisulfuros solubles pueden depositarse en la superficie del ánodo produciendo problemas de corrosión y un aumento de la resistencia interna.

El rendimiento de la batería se ve limitado por la baja conductividad eléctrica del azufre; este problema es necesario resolverlo y por ello es esencial mejorar la estructura del cátodo para aumentar la densidad de energía de la batería.

Se han hecho enormes esfuerzos para resolver los problemas mencionados anteriormente mediante el desarrollo de materiales compuestos avanzados para cátodos. Una estrategia efectiva es la encapsulación de azufre para evitar la pérdida de materiales activos y suprimir el efecto de “migración” de polisulfuros de litio, Li_2S_x de alto orden [26].

2.4.1 Comportamiento electroquímico y funcionamiento de las baterías

Li-S

Una batería Li-S típica está compuesta de un ánodo de Li metálico, de un cátodo de S y un electrolito orgánico impregnado en un separador que es colocado entre ambos electrodos. Cuando la batería se encuentra en circuito abierto el voltaje, 2.15 V, es directamente

proporcional a la diferencia entre los potenciales electroquímicos del ánodo de Li y el cátodo de S. Una batería de azufre comienza operando con el proceso de descarga, ya que se encuentra en estado de carga, 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, la reacción completa de carga y descarga puede resumirse en la ecuación 2.2.



Esta reacción suministra su capacidad teórica de 1672 mAh g^{-1} , haciendo del azufre un material muy atractivo. De hecho, a pesar de su bajo voltaje de descarga de aproximadamente 2.1 V vs Li/Li^+ , la energía específica de una batería de Li-S de $\sim 2600 \text{ Wh kg}^{-1}$ es sustancialmente mayor que las baterías de ion litio. A pesar de la simplicidad de la reacción general de la celda, el azufre presenta un complejo mecanismo de reducción multifase [27-28].

En este proceso se generan una serie de compuestos intermedios de polisulfuro de Li (Li_2S_x , donde $x = 2-8$). En el proceso de carga, 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.

La figura 2.2 muestra esquemáticamente el perfil de voltaje de un electrodo de azufre durante la descarga. La curva de descarga se caracteriza por dos mesetas, que puede subdividirse en cuatro regiones, una corta meseta de alto voltaje alrededor de 2.3 V contra Li/Li^+ y una larga meseta de bajo voltaje alrededor de 2.1 V vs Li/Li^+ . Entre estas dos mesetas está presente otra región menor e inclinada. La naturaleza exacta de las reacciones aún no se comprende completamente, y es una cuestión de intenso debate en la literatura. Sin embargo, se ha llegado a un acuerdo con respecto a los principios del mecanismo del proceso de reacción.

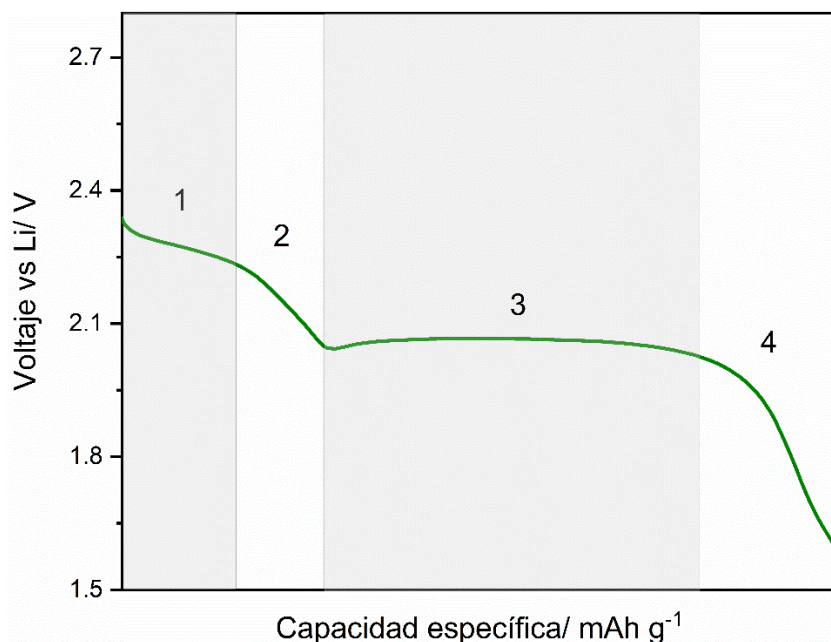
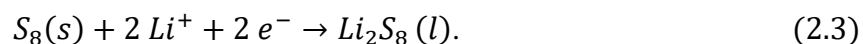
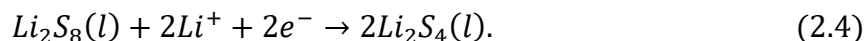


Figura 2.2 Perfil de voltaje durante la descarga de una batería Li-S.

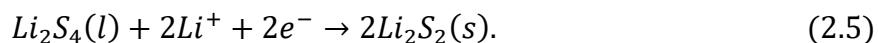
La meseta de potencial superior de 2.4 a 2.2 V corresponde a la transformación del azufre elemental S_8 en un polisulfuro disuelto (Li_2S_8) de acuerdo con la siguiente reacción (ecuación 2.3):



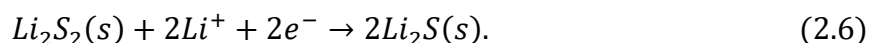
La segunda región, se presenta en el perfil de descarga como una etapa de pendiente descendente, corresponde a la reducción de Li_2S_8 a polisulfuros de litio de cadena más corta, como se puede ver en la ecuación 2.4. Lo anterior, provoca un aumento en la concentración de aniones de polisulfuro por lo que la viscosidad paulatinamente aumenta. Al finalizar esta etapa la viscosidad de la disolución alcanza el máximo.



En la tercera región, la formación de los productos sólidos de descarga se produce Li_2S_2 , debido a la reducción de los polisulfuros de bajo orden, como se muestra en la ecuación (2.5). Este proceso se manifiesta en la meseta de voltaje inferior en torno a 2.1-1.9 V.



Finalmente, la cuarta región corresponde a la reducción de Li_2S_2 a Li_2S , ecuación 2.6. Este proceso es cinéticamente lento y generalmente sufre una alta polarización debido a la naturaleza no conductora e insoluble de los productos de la descarga final, una mezcla formada de Li_2S_2 y Li_2S .



Por otro lado, durante la carga de la batería (oxidación) tienen lugar los procesos opuestos a los ocurridos en la descarga, hasta nuevamente la conversión de azufre sólido S_8 [29].

2.4.2 La función del electrolito en el proceso electroquímico de la batería Li-S

Dado que las reacciones de conversión del cátodo implican la disolución y la precipitación de especies de materiales activos, el electrolito tiene un papel más activo que simplemente proporcionar transporte entre ánodo y cátodo. 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 [30-32]. El electrolito es un elemento clave que dicta el comportamiento de las baterías de azufre y es uno de los principales responsables del tiempo de vida de una batería Li-S, por tanto, debe cumplir con los siguientes requerimientos:

- Alta conductividad iónica en la temperatura de operación de la batería.
- Estabilidad química en el intervalo de voltaje de trabajo. Como el voltaje de trabajo es bajo permite la posibilidad de utilizar un mayor rango de disolventes.

- Buena solubilidad de los polisulfuros de bajo orden $S_n=(n<4)$, y preferible 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 (sin aportar capacidad a la batería).

2.4.3 Sales en baterías Li-S

Las dos sales más utilizadas en la actualidad son trifluorometanosulfonato de litio (LiTFS) y LiTFSI debido a su mayor estabilidad térmica e hidrolítica en comparación con el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), que es la sal tradicionalmente usada en baterías de iones de litio. A diferencia de los solventes sobre la electroquímica de la batería, la utilización de las sales no parece influenciar de forma clara el comportamiento electroquímico de la batería [36].

2.4.4 El efecto “Shuttle” de los polisulfuros de litio

Cuando se utilizan electrolitos líquidos se presenta un fenómeno particular de las baterías de Li-S llamado “efecto Shuttle”, relacionado con los polisulfuros de litio. El fenómeno está relacionado con la alta movilidad de las especies de azufre y produce una precipitación no controlada de Li_2S_2 y Li_2S . Esta rápida movilidad afecta significativamente el desempeño de las baterías de Li-S. La alta migración del azufre provoca auto-descarga de la celda, y la precipitación de las especies anteriormente mencionadas fuera del cátodo que lleva a la pérdida de material activo [50-51]. 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 [52-53]. Pero, la solubilidad y movilidad de los polisulfuros en los electrolitos orgánicos provoca la aparición del efecto “Shuttle” durante el proceso de carga [50] [54].

Los polisulfuros de alto orden que se producen en el cátodo generan un gradiente de concentración en la celda, la cantidad de estos polisulfuros es mayor en el cátodo que en el ánodo, de forma que se produce la difusión hacia el ánodo de litio reaccionando químicamente con éste, formándose polisulfuros de bajo orden. 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” representado en la Figura 2.3 por la curva de carga en color negro. Este efecto puede producir una carga “infinita”, resultando en una baja eficiencia de la batería.

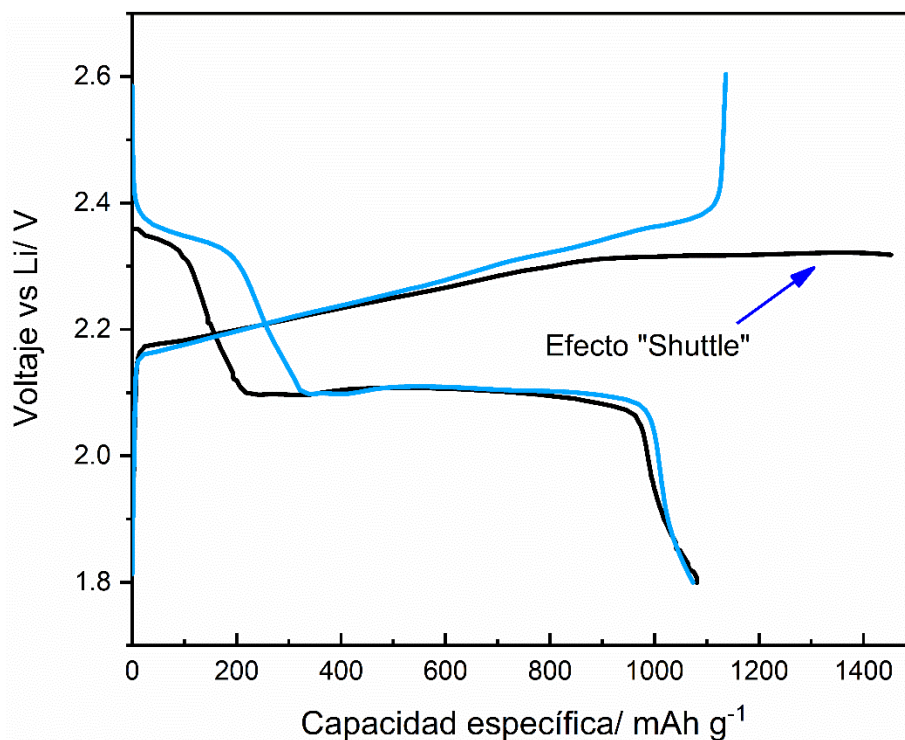


Figura 2.3 Perfil de carga-descarga de una batería de Li-S en donde se presenta el efecto Shuttle durante el proceso de carga.

2.4.5 Solventes

Las moléculas del solvente contribuyen a la solvatación de polisulfuros de litio y la composición del electrolito determina la solubilidad de las diferentes especies de polisulfuro. Los solventes de éter con un alto número de donadores de par de electrones (EPD, por sus siglas en inglés) se utilizan a menudo con el fin de proporcionar una alta capacidad de solvatación de polisulfuros de cadena larga. Un alto grado de disolución es beneficiosa para una conversión eficiente del material activo, mejorando el desempeño del azufre con este concepto de electrolito. Un exceso de electrolito podría ser necesario para reducir la viscosidad de éste y mejorar la movilidad iónica hasta cierto grado, ya que la disolución de

polisulfuros en altas concentraciones lleva a la obtención de fluidos altamente viscosos. Además, aumentará la vida útil de la batería, ya que el agotamiento durante el ciclado es el mecanismo de degradación más relevante [33]. En las baterías de Li-S el rendimiento electroquímico depende en gran medida de los componentes del electrolito.

Mejoras destacables fueron logradas cuando el 1,3-Dioxolano (DOL) fue usado como solvente, ya que ayudó a la electroquímica del azufre mediante la disminución de la viscosidad resultando en un aumento de la conductividad iónica del electrolito y favoreciendo la disolución de los polisulfuros en la meseta de mayor voltaje en la litación [34]. Además, se forma una capa estable interfase sólida de electrolito SEI. Posteriormente, se utilizaron como solventes 1,2-Dimetoxietano (DME) y Tetraetilenglicoldimetiléter (TEGDME). En la actualidad, utilizar una mezcla binaria establecida de estos solventes es ampliamente usado, DME:DOL y DME:TEGDME [35], favorece una buena solubilidad de polisulfuros y una baja viscosidad [36-37].

La meseta de menor voltaje en la descarga (~ 2.0 V, ver figura 2.2) es dependiente de la proporción de la mezcla binaria de solventes, la viscosidad y conductividad del electrolito son factores que determinan en gran parte la actividad del azufre. Los solventes basados en carbonatos han sido extensamente utilizados en baterías de iones de litio 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 [36].

2.4.6 Aditivos

La utilización de aditivos, como LiNO_3 , P_2S_5 o LiI , en los electrolitos líquidos resulta de gran utilidad para mejorar aún más la capa de pasivación formada y proteger la superficie del ánodo de litio de la reacción con el electrolito y los polisulfuros. Entre ellos, el LiNO_3 es definitivamente el más utilizado, cuando está presente en el electrolito, se forman especies reducidas nitrogenadas (como Li_3N y LiN_xO_y) que crean una interfase de electrolito sólida (SEI, por sus siglas en inglés) más compacta e impermeable, 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 [38-40]. El SEI mejorado tiene

un impacto positivo en la ciclabilidad del cátodo, ya que disminuye la pérdida de azufre debido a las reacciones con el ánodo.

2.4.7 Separadores

Los separadores usados en las baterías Li-S son necesarios para mantener la integridad física de la celda. Son normalmente membranas poliméricas basadas en poliolefinas como polipropileno o polietileno. Estos tipos de separadores tienen una habilidad limitada para bloquear el movimiento de los polisulfuros a menos que sean funcionalizados. En este sentido, recientemente se ha recurrido a la utilización de membranas de NAFION (copolímeros de politetrafluoroetileno PTFE) litiadas mucho más selectivas a los iones litio [41]. Los separadores aíslan físicamente el ánodo y el cátodo y son los materiales en los que se impregna el electrolito. Los separadores usados en baterías ion litio 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 de iones de litio y además debe reducir el efecto Shuttle. Por lo tanto, durante el proceso de carga-descarga, el separador debe ser selectivo con los iones en el electrolito, permitiendo el paso de los cationes de litio y suprimiendo el paso de los polisulfuros de litio (con carga opuesta), suprimiendo la difusión de éstos al ánodo [41].

2.4.8 Compositos Azufre-Carbón

Las baterías Li-S presentan una variedad de problemas intrínsecos al comportamiento electroquímico del material, por lo que el uso directo del azufre como cátodo en la batería no resulta práctico. Los principales problemas son la baja conductividad electrónica tanto del azufre como de sulfuro de litio, lo que dificulta alcanzar completamente a la capacidad teórica, además de la disolución de los polisulfuros, que drenan el material activo del electrodo al electrolito. Una estrategia ampliamente utilizada para minimizar estos inconvenientes es mezclar el azufre con diferentes tipos de materiales que sirven como matriz anfitriona [42-45]. El carbón activado es un material ideal para este tipo de aplicación debido

a su alta área superficial específica, alta conductividad electrónica para favorecer la actividad electroquímica del azufre, así como la posibilidad de presentar una morfología adecuada para que el electrolito tenga acceso al azufre y a su vez los polisulfuros puedan retenerse (ver Figura 2.4). La función de los materiales carbonáceos en el cátodo de azufre es proveer una estructura estable y conductiva para la conversión electroquímica de las especies de azufre con la finalidad de impactar positivamente en el desempeño del electrodo [46].

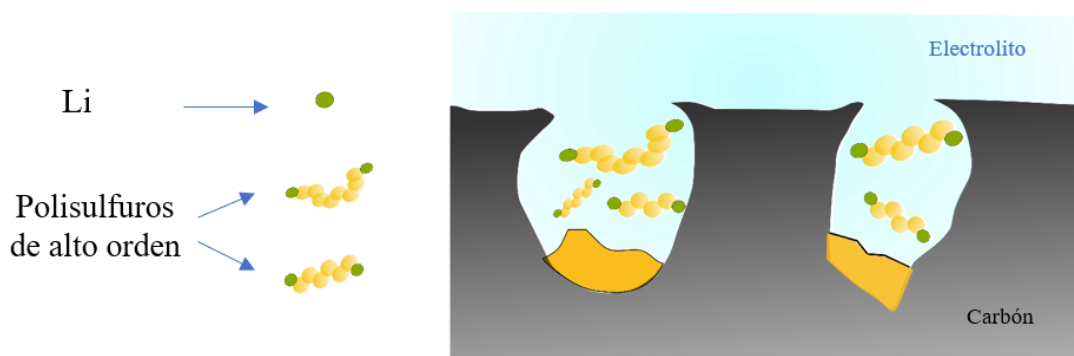


Figura 2.4 Representación gráfica de la retención de los polisulfuros de alto orden en el carbón.

2.4.9 Carbones activados

En la mayoría de los casos, los carbones activados tienen una forma granular y una gran cantidad de poros abiertos. Ambos factores influyen en su área superficial específica, así como en la distribución del tamaño de poro. Microporos con un diámetro menor a 2 nm, de acuerdo con la IUPAC, generalmente se logran mediante la "activación" de carbón obtenido a partir de plantas o biomasa (madera, cáscaras de coco, etc.) durante un proceso de carbonización. Macroporos (con un diámetro mayor a 50 nm) no son importantes en aplicaciones de adsorción de gas, pero su presencia tiene una influencia positiva en la transferencia de masa. Los mesoporos (con un diámetro de 2–50 nm) forman vías para la adsorción de moléculas u otras especies que necesitan migrar a los microporos.

La estructura de los carbones activados típicos se compone de una combinación de micro, meso, y macroporos. Los poros con una apertura estrecha permiten la penetración de N_2 , O_2 , y H_2O , y en algunos casos, no se permite el acceso para los iones o las moléculas de los electrolitos [47-48]. La activación química se basa en agentes oxidantes como el ácido fosfórico, el cloruro de zinc o el hidróxido de potasio inducidos por un tratamiento térmico [49].

2.5 Batería de Litio con cátodo de LiFePO_4

En general, los materiales de cátodo de tipo inserción han sido los más investigados en los últimos años y, como resultado, una de las tecnologías más establecidas. Un resultado directo de esto es que, en varios casos, su capacidad práctica se acerca a la teórica, dejando un margen limitado para mejorar. En la mayoría de los casos, su electroquímica está restringida al intercambio de un electrón por átomo, lo que limita la cantidad de carga que pueden retener. Además, los metales de transición poseen un alto peso atómico y deben estar unidos con un anión, lo que disminuye la capacidad específica [60].

El interés mostrado en el LiFePO_4 reside en que la reacción de delitaci3n del mismo, asociada a la oxidaci3n del Fe^{+2} a Fe^{+3} , genera una amplia meseta a 3.45V y es en gran medida reversible. Adem3s, para una delitaci3n completa, el sistema proveer3a una capacidad de 170 mAh g^{-1} .

2.5.1 Estructura tipo olivino

Una estructura tipo olivino consiste en una disposici3n distorsionada de 3tomos de ox3geno en un empaquetamiento hexagonal compacto, donde un octavo de los huecos tetra3dricos se encuentra ocupado por 3tomos de f3sforo y la mitad de los huecos octa3dricos est3n ocupados por 3tomo de hierro y litio. En esta estructura los octaedros de FeO_6 comparten v3rtices en el plano bc, mientras que los octaedros de LiO_6 comparten aristas en paralelo al eje b. Ambos tipos de octaedros est3n enlazados por tetraedros de fosfato formando una estructura tridimensional estable, que se muestra en la figura 2.5 [55].

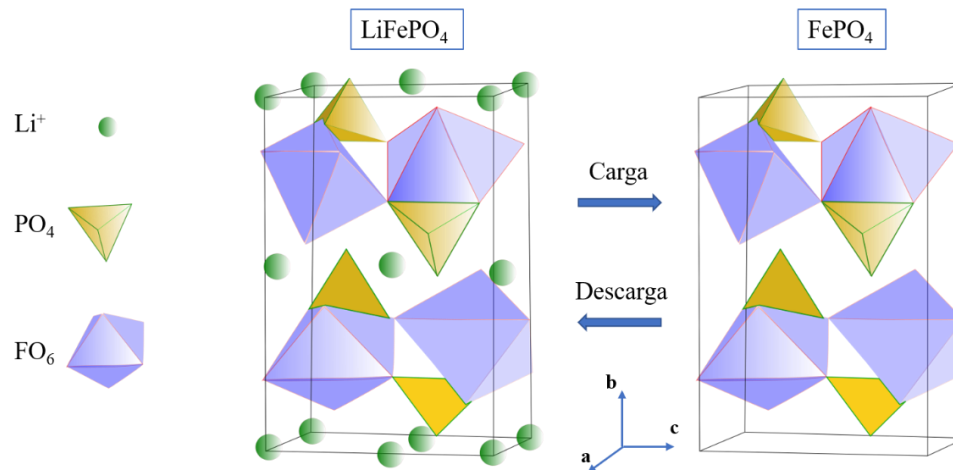


Figura 2.5 Estructura tipo olivino del LiFePO_4 mostrando la fase cargada y descargada.

2.5.2 Electroquímica del LiFePO₄

Los materiales que recientemente han atraído el interés como cátodo de inserción son los fosfolivinos con fórmula general LiMPO₄, en donde M es un metal de transición. El primer material de este tipo que se empleó con éxito en las baterías de iones de litio (LIB, por sus siglas en inglés) fue el LiFePO₄ (LFP) [56]. La reacción completa se muestra en la ecuación 2.6.



LFP contiene una capa de metal de transición, en forma de octaedro de FeO₆. Sin embargo, tales capas están separadas por otra que contiene iones de litio y fosfato, siendo la difusión de litio mayoritariamente unidimensional [57]. La descarga también es característica porque ocurre a través de la formación de dos fases, una compuesta de LiFePO₄ y una de solo FePO₄ que produce una meseta de descarga muy estable [56] [58-59]. A pesar de tener una buena capacidad teórica de 170 mAh g⁻¹, el LFP muestra una conductividad iónica y electrónica intrínsecamente pobres, que requiere el uso de aditivos conductores para resolver estos inconvenientes, como recubrimientos de carbono y reducción del tamaño de las partículas, consiguiendo mejoras para llegar por completo a la capacidad esperada [60]. Además, el potencial de descarga de trabajo relativamente bajo de 3.3 V vs. Li/Li⁺ afecta la densidad de energía de la LIB, en comparación con la de LiCoO₂. Sin embargo, la baja toxicidad, la facilidad de síntesis y la disponibilidad de las materias primas a bajo costo hacen de éste un cátodo atractivo para aplicaciones comerciales.

2.5.3 Evolución del LiFePO₄

En 1997, J.B. Goodenough informa en el Journal of the Electrochemical Society bajo el título “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries” los primeros resultados del LiFePO₄ como material catódico para baterías de ion litio. Desde entonces, hasta su comercialización actual por las empresas más importantes de baterías de ion litio (YokEnergy, Fullriver, Tongy, Enerland, A123Systems, LifeBatt, etc.), se han llevado a cabo estudios de cómo afecta la síntesis del material, la introducción de dopantes, la presencia de recubrimientos y la morfología de las partículas en las propiedades de dicho

compuesto. Asimismo, se ha procedido a estudiar no solo los mecanismos de reacción con el litio sino también la degradación de éste debido al contacto con la atmósfera [57].

2.5.4 Electrolito para baterías iones de litio

El electrolito más común consiste en una mezcla de 1:1 de carbonato de etileno (EC) y carbonato de dimetilo (DMC), con (LiPF_6) disuelto en ella [61]. Este electrolito es muy estable frente a la oxidación por altos potenciales electroquímicos, generalmente hasta 5 V frente a Li/Li^+ , [62]. Esta propiedad lo hace específicamente adecuado para el cátodo de LiCoO_2 , el cual opera a un voltaje mucho menor. Por otro lado, este potencial de oxidación tan alto del electrolito disminuye la estabilidad catódica, desplazando la activación a potenciales más altos y haciéndolo más propenso a reducirse. Además, las especies reducidas son insolubles en el electrolito y forman la interfase de electrolito sólida SEI. Un buen SEI es tanto un aislante electrónico como un conductor iónico, lo que permite la difusión de iones de litio al tiempo que evita una mayor descomposición del electrolito por el bajo potencial del ánodo. También restringe a los iones de litio a perder su capa de solvatación antes de llegar a las partículas de grafito, evitando la intercalación de litio solvatado en el grafito, lo que puede conducir a la exfoliación del electrodo negativo.

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Voltamperometría cíclica

Una de las técnicas más recomendadas al inicio de un estudio electroquímico es la voltamperometría cíclica, ya que es posible determinar la ventana de potencial en la cual se observan procesos faradáicos electroquímicos (litiación/delitiación, redox, etc.) representados como picos de corriente [63] [64]. El cambio de potencial con respecto al tiempo se define como velocidad de barrido cuyas unidades son V/s [65]. A las curvas de corriente contra voltaje obtenidas se les conoce como voltamogramas. En una voltamperometría cíclica, el potencial aplicado al electrodo de trabajo en ambos sentidos varía linealmente entre un valor predeterminado mínimo y uno máximo, durante un número

definido de ciclos como se puede ver en la Figura 2.6 (a). Es una técnica potenciodinámica, en donde la variación en el potencial conduce a una respuesta en variaciones de corriente:

A velocidades de barrido lo suficientemente bajas, menores a 2 mV/s, las interfases se comportan como si estuvieran en el régimen de estado cuasi-estacionario, donde las corrientes de difusión tienen tiempo suficiente para igualar el gradiente de concentración y asegurar que se produzcan los procesos químicos. A estas velocidades también se minimiza la corriente de desplazamiento dada por procesos capacitivos que generan corriente no faradámica. La respuesta en corriente de voltamperometría cíclica está limitada por la concentración de precursores que intervienen en el proceso faradámico, por la difusividad y velocidad de reacción de estos [66]. Como se muestra en la Figura 2.6 (b), los voltamogramas muestran picos en ambas direcciones de barrido, primero cuando se va de potencial de circuito abierto potenciales bajos, posteriormente a voltajes altos, y finalmente cuando se realiza el barrido de potenciales altos a bajos.

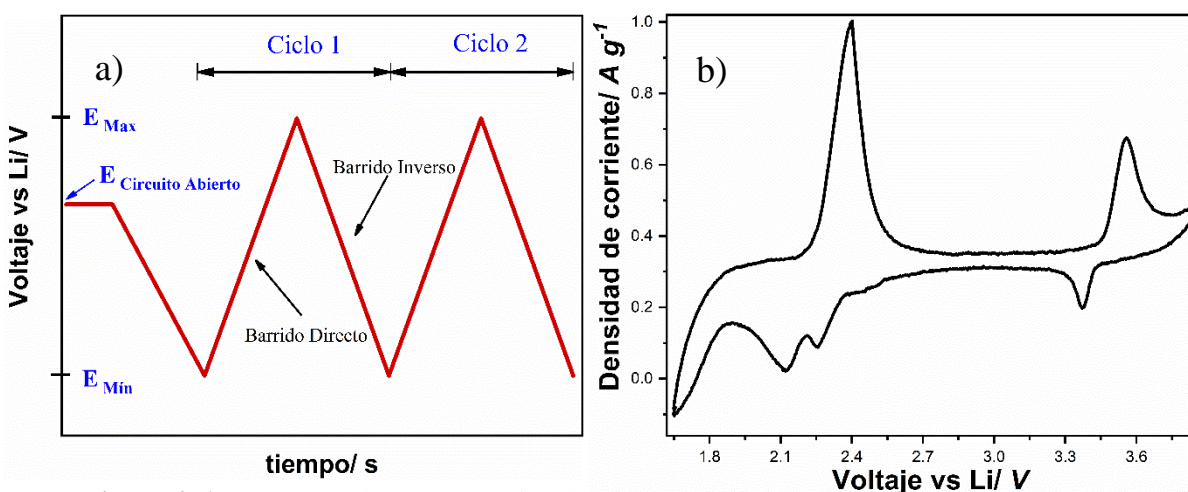


Figura 2.6 Representación esquemática del a) proceso de la voltamperometría cíclica y b) voltamograma del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ desarrollado en este trabajo.

Cuando se estudian procesos electroquímicos a altas velocidades de barrido, la corriente antes de los picos está limitada por la cinética de la reacción. Además, la corriente antes del pico también estaría limitada si la cinética de la reacción electroquímica es lenta. Esto significa que la concentración de las especies electroactivas en la superficie está dictada por la rapidez con que la reacción electroquímica puede consumir a éstas. A medida que aumenta la velocidad de barrido, el tiempo permitido para que ocurra la reacción disminuye, y es necesario un sobrepotencial más alto para que se consuman todas las especies en la superficie

del electrodo. Esto significa que los picos se desplazan aún más a medida que aumenta la velocidad de barrido. Una reacción que es reversible a bajas velocidades de barrido puede llegar a convertirse en irreversible a velocidades altas de barrido [67].

Esta combinación de control cinético y de difusión sobre la respuesta en corriente del electrodo es lo que hace que la voltamperometría cíclica sea una herramienta versátil para analizar reacciones electroquímicas.

2.6.2 Ciclado galvanostático

Uno de los experimentos electroquímicos más simples es permitir que fluya una corriente constante a través de la celda y medir el cambio de voltaje en el sistema en función del tiempo. Durante el ciclado galvanostático de las baterías, la corriente de carga y descarga frecuentemente se expresa como velocidad “C-rate”, calculada a partir de la capacidad gravimétrica de la batería. El C-rate es una medida de la velocidad a la que se carga o descarga una batería en relación con su capacidad máxima. Por ejemplo, un “C rate” de 1C significa que se aplica o drena la corriente necesaria de la batería para cargarla o descargarla completamente en una hora. En la investigación de baterías, es común usar un C rate de (C/10), para cargar y descargar una batería en diez horas.

Los perfiles de voltaje también ofrecen información relevante relacionada con la electroquímica del material en estas condiciones, y pueden utilizarse para comprender mejor el sistema. El perfil de voltaje cambia según las condiciones experimentales que se utilizan y el material que se investiga. Es una función tanto de la cinética de las reacciones del electrodo como de la corriente aplicada [67].

El ciclado galvanostático es una técnica en donde el material activo es utilizado como uno de los electrodos, en una celda que contiene un material que funciona como electrodo de referencia preferentemente constante, por ejemplo, Li metálico. La celda está sometida a cargas y descargas a una corriente constante, revirtiendo la corriente cuando el potencial de la celda alcanza los límites predeterminados. La corriente aplicada para cargar y descargar los materiales usados como electrodos depende del “C-rate” requerido y de la capacidad del electrodo.

Las curvas de carga/descarga se obtienen midiendo el voltaje contra el tiempo a una corriente constante. Un separador empapado con el electrolito es colocado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, posteriormente tanto corriente negativa como positiva son convencionalmente aplicadas sucesivamente para insertar y retirar al Li del material huésped respectivamente.

Las curvas obtenidas permiten calcular la capacidad gravimétrica, que se traduce en la cantidad de electricidad almacenada en un gramo de material. Actualmente la capacidad reversible es considerada como la cantidad de electricidad necesaria para extraer la totalidad de los iones de Li previamente insertados [68]. Es posible tener una buena idea de la ciclabilidad de un material al graficar su capacidad gravimétrica en función del número de ciclos.

2.6.3 Espectroscopia Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica no destructiva de alta resolución que proporciona información química y estructural del material [69]. En la espectroscopía Raman, la excitación es indirecta. Se utiliza luz con mucha más energía que la requerida para la transición vibracional, generalmente en la parte ultravioleta-visible del espectro, lo que lleva al compuesto a un estado virtual muy por encima de la energía de los estados vibracionales. Luego libera esta energía también en forma de luz. En su mayor parte, la molécula volverá al estado vibracional fundamental, y la luz que fue absorbida se libera con la misma energía, a través de un proceso llamado dispersión de Rayleigh.

Algunas de las moléculas, sin embargo, volverán a un estado excitado, y la energía de la luz emitida será igual a la luz absorbida menos la energía requerida para hacer la transición vibracional, que es el proceso clave que permite la espectroscopía Raman, Figura 2.7. Este proceso también se llama dispersión de Stokes y tiene una prevalencia mucho menor que la dispersión de Rayleigh. Finalmente, algunas de las moléculas están naturalmente en un estado excitado. Esas moléculas también pueden absorber la radiación, volver al estado fundamental y emitirla con más energía que la original, correspondiente a la energía de la

radiación original más la energía de la transición. Este proceso se llama dispersión anti-Stokes y tiene una prevalencia aún menor que la dispersión de Stokes [70].

En el caso de la espectroscopía Raman, el enfoque es más directo y similar a otros métodos espectroscópicos dispersivos. La luz de una fuente láser ilumina a través de un filtro *notch* “muesca”, que actúa como un espejo y un filtro, redirigiendo la luz a una lente antes de ir a la muestra. La muestra absorbe la luz y la emite de regreso en muchas direcciones, y la lente la enfoca nuevamente en el camino apropiado para que pueda volver al filtro notch. En este caso, el filtro elimina la luz de una longitud de onda específica, generalmente la longitud de onda del láser de excitación.

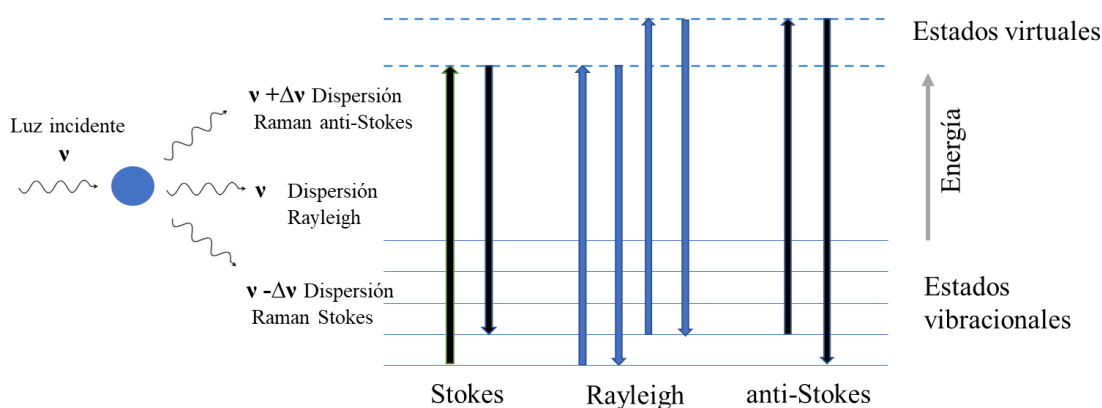


Figura 2.7 Representación esquemática de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.

Esto se hace para eliminar la señal proveniente de la dispersión de Rayleigh, que generalmente es mucho más intensa que la de la dispersión de Stokes. Finalmente, la señal filtrada pasa a través de un monocromador (generalmente una rejilla), que separa la señal entrante de acuerdo con la longitud de onda, y se analiza mediante un dispositivo acoplado. Un aspecto interesante de la espectroscopía Raman es que la lente de enfoque puede ser la de un microscopio, lo que permite obtener el espectro Raman desde un único punto de la muestra, es decir, el espectro puede obtenerse para diferentes puntos en el espacio de la muestra permitiendo un mapeo.

En el caso de carbones, esta técnica puede aportar información importante sobre estructura e incluso propiedades electrónicas [71]. La espectroscopía Raman puede distinguir diferentes formas de materiales de carbón, con hibridación sp^2 (presente en estructuras de grafito de

carbones), con hibridación sp^3 (en una estructura de diamante) y mezclas de átomos de carbono hibridados sp^2 y sp^3 .

2.6.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización de materiales, la cual permite determinar la estructura cristalina o la naturaleza amorfa de los materiales. Esta técnica no destructiva 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, posiciones atómicas de la celda unidad y tamaño de cristalito.

Además, proporciona información sobre la composición química y propiedades físicas de los materiales que se analizan, en donde se pueden medir los cambios de la estructura cristalina de una muestra conocida por un nuevo método de síntesis, tratamiento térmico o inclusive después de llevar a cabo un proceso electroquímico. En la modalidad de difracción en polvo, un haz de rayos X de energía definida incide sobre una muestra en polvo de partículas finas que tiene sus cristales orientados en todas las direcciones, produciéndose así las posibles interacciones.

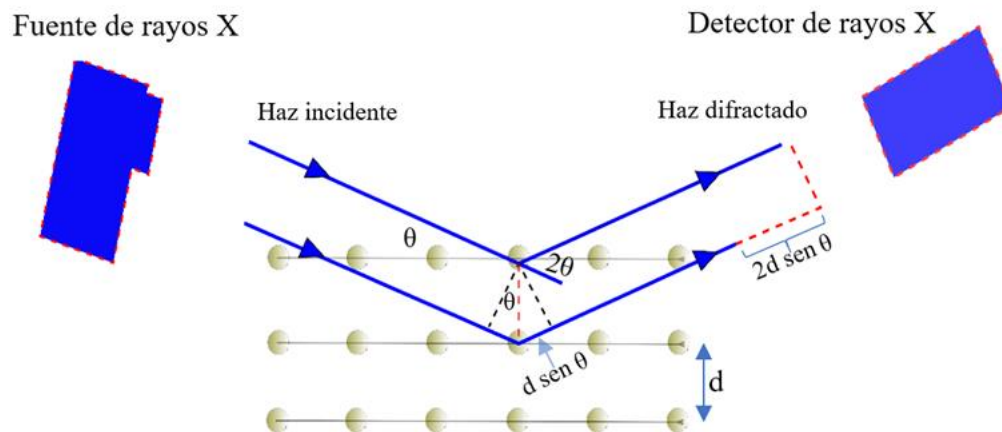


Figura 2.8 Representación gráfica del proceso de difracción de rayos X.

La Figura 2.8 muestra los fundamentos de difracción, se usa radiación electromagnética en el mismo orden de magnitud que de las distancias interatómicas de la red cristalina, como la de los rayos X. La radiación difractada por cada plano viaja en todas las direcciones e interactúa con la de los otros planos. 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 (Ec. 2.7).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta. \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado entre los planos cristalográficos de la red cristalina, ambos expresados en nm, n un número entero y θ es el ángulo que forma el haz incidente y el plano de reflexión. A un ángulo dado θ , la radiación difractada tiene que viajar un incremento en distancia $2 d \sin \theta$ en comparación con la radiación difractada en un plano un lugar arriba de él. Si se presenta esta distancia teniendo un número entero de longitud de onda, las dos ondas interactúan constructivamente una vez que se encuentren de nuevo, y la señal se intensifica, haciendo posible la detección de la radiación difractada [72]. Sin embargo, para todos los demás ángulos, esta distancia extra no será un múltiplo entero de la longitud de onda. Para esos casos, la interacción será destructiva y la radiación no será detectada.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de materiales

A continuación, se presentan los resultados de preparación y caracterización del carbón obtenido a partir de biomasa de olotes de maíz.

3.1.1 Síntesis de carbón corncob

El carbón poroso se obtuvo usando olotes de maíz, impregnados con ácido fosfórico (50:50 v/v) en agua, que se carbonizaron en un horno tubular con trampas de agua usando un programa de temperatura, Figura 3.1; una velocidad de calentamiento inicial de 3° C/min hasta 600 °C seguido de una segunda rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta la temperatura final de 1100 °C, que se mantuvo constante durante 3 h en presencia reducida de oxígeno (se selló el tubo con trampas de agua) . Después de que terminó el programa de calentamiento, el horno se apagó y el carbón producido se retiró después de que la temperatura fuera inferior a 50 °C. Posteriormente, el carbón fue analizado realizando mediciones de fisisorción de nitrógeno a 77 K utilizando el equipo de análisis textural (Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System). El carbón resultante presentó baja resistividad (4.42 Ω cm) y alta área superficial (1745 m² g⁻¹). Para poder usar azufre como material activo, fue necesario preparar un compuesto de carbono-azufre. En este trabajo, el carbón poroso sirve como soporte mecánico y aditivo conductor del azufre.

3.1.2 Difusión de azufre en carbón corncob

El azufre se difundió en la matriz de carbono (S/C) por el método “melt diffusion” (difusión de fundido), figura 3.2, como se reporta en la literatura [73]. Los materiales de carbono resultantes y azufre elemental (Karal 99.9% pureza) se mezclaron en proporción 1: 4 en peso

y se colocaron en un mortero de ágata para producir una mezcla negra. Posteriormente se trataron térmicamente a 155 °C durante 48 h en un reactor de autoclave con revestimiento de teflón para difundir el azufre en los poros del carbón. Después se realizó un tratamiento térmico en ambiente de nitrógeno a 300 °C para eliminar el exceso de azufre. El composito S/C contiene aproximadamente 56 % en peso de S (determinado por gravimetría, pesando el carbón antes y después de la incorporación del azufre).



Figura 3.1 Diagrama de flujo general para la carbonización de olote activado con ácido fosfórico.



Figura 3.2 Azufre difundido en la estructura de carbón de olote poroso por el método “*melt diffusion*”.

3.1.3 Preparación compositos de azufre con otros materiales carbonosos

3.1.3.1 Composito Azufre/Micropore

El carbón Supercap YP50F, fue adquirido de la compañía Kuraray Chemical Co., Ltd, el cual es usado en aplicaciones como super capacitores y tiene un área superficial específica de 1523 m² g⁻¹ así como un volumen total de poro de 0.81 cm³ g⁻¹ (presenta solo

microporosidad). El azufre se infiltró en la matriz de carbón por el método “*melt filtration*”. El composito S-C (micropore) contiene 50 % en peso de S. La caracterización del carbón y procedimiento de infiltrado de S en el carbón fueron realizados por el Fraunhofer Institute IWS.

3.1.3.2 Composito Azufre/Ketjen

Ketjenblack EC-600JD, fue adquirido de la compañía Akzonobel, es un carbón usado frecuentemente como referencia en baterías Li-S, así como un aditivo conductor debido al alto grado de grafitización, con alta conductividad, y tiene un área superficial específica de $1340 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con un volumen total de poro de $2.77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (presenta micro y meso-porosidad). El azufre se infiltró en la matriz de carbón por el método “*melt filtration*”. El composito S-C (ketjent) contiene 67 % en peso de S. La caracterización del carbón y procedimiento de infiltrado de S en el carbón fueron realizados por el Fraunhofer Institute IWS.

3.1.4 LiFePO_4 - recubierto con carbón

Para evitar las reacciones entre el LiFePO_4 y los productos de reacción derivados del S, durante el ciclado, fue necesario recubrir el LiFePO_4 con carbón. Esto se logró mediante la carbonización hidrotermal de sacarosa, 30% (m/v) de la disolución, a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ en un reactor hidrotermal durante 21 h, seguido de un tratamiento térmico a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno. El carbón hidrotermal fue preparado usando ácido acético como medio de reacción. El producto final $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ contiene alrededor de 50 y 50 % en peso, respectivamente. El LiFePO_4 utilizado para los experimentos fue adquirido de la compañía MTI Corp. El tamaño promedio de partícula es de $6 \text{ }\mu\text{m}$. El material contiene 1,3 % en peso de carbón.

3.2 Preparación de electrodos y baterías para pruebas de voltamperometría cíclica y ciclado de carga/descarga preliminar

Los electrodos se prepararon mezclando el LiFePO_4 , material compuesto de S-C, carboximetilcelulosa (CMC) como aglutinante y negro de carbón “*carbon black*” (CB) como

aditivo conductor. Se añadió agua gota a gota a la mezcla mientras se homogeneizaba en un mortero, hasta formar una pasta. La composición del electrodo de CB: LiFePO_4 : S-C : CMC fue de 40: 25: 25: 10 relación en porcentaje en peso (p/p). Es claro que la composición no es ideal para baterías reales considerando su bajo porcentaje de material activo. Esta etapa del trabajo se basa en un estudio de voltamperometría. La gran cantidad de negro de carbón que se usó tuvo el objetivo de evitar limitaciones en el transporte electrónico hacia y desde los materiales compuestos, y para poder asignar cualquier limitación de transporte al material compuesto. El material en forma de pasta “*slurry*” se depositó sobre una lámina de aluminio, y el electrodo preparado se secó a 80 °C durante 15 h en un horno de aire caliente. La lámina de Al actúa como el colector de corriente. Para el ensamblaje de la batería, se usó litio metálico como contraelectrodo y un filtro marca Whatman (vidrio de borosilicato grado GF/F para alta capacidad de carga y retención de partículas de hasta 0.7 μm), como separador.

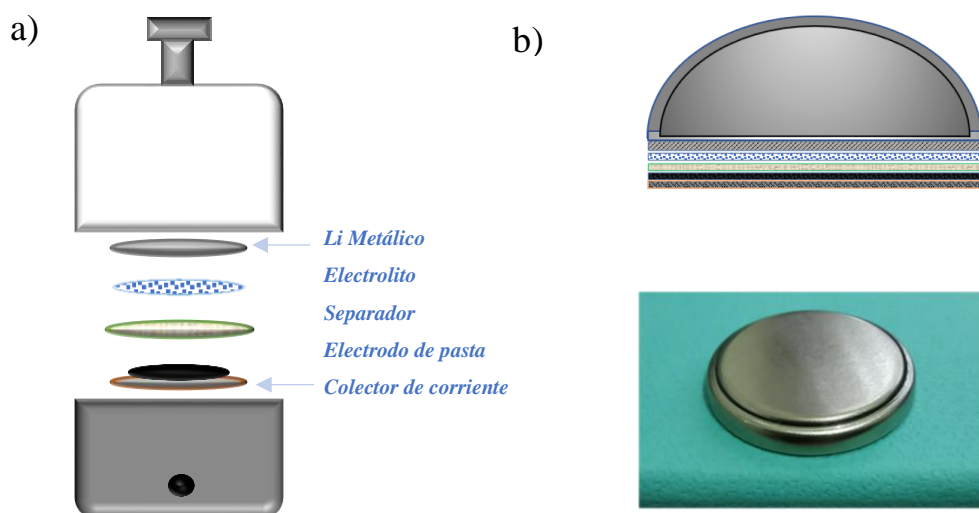


Figura 3.3 Representación de ensamblaje en baterías: a) tipo Swagelok y b) tipo moneda.

En la Figura 3.3 se muestra una representación del ensamblaje de la celda. Todas las celdas se ensamblaron en una caja de guantes y en atmósfera de argón. El ciclado en modo galvanostático, de todas las baterías de media celda, se realizó a una velocidad constante de 0.1 C. En la Figura 3.4 a, se muestra el analizador de baterías MTI modelo BST8-MA (10 mA) de ocho canales donde se realizaron los experimentos de carga y descarga. El análisis

de voltamperometría cíclica se realizó con la estación de trabajo Zennium modelo Zahner de la Figura 3.4 b.

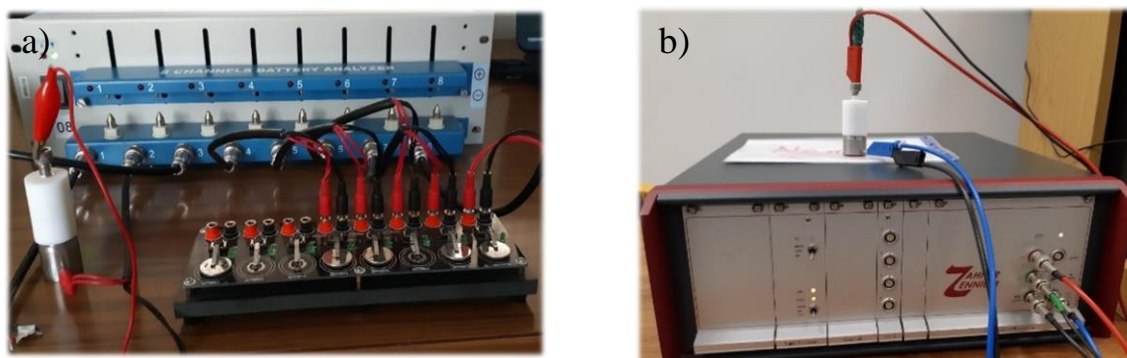


Figura 3.4 Instrumentación y equipos para pruebas de a) ciclabilidad y b) voltamperometría cíclica.

3.3. Preparación de electrodos para pruebas de rendimiento con condiciones similares a las utilizadas en la industria

Los electrodos se prepararon mezclando $\text{LiFePO}_4\text{-C}$, el compuesto de S-C, carboximetilcelulosa y caucho-estireno-butadieno (CMC/SBR) como aglutinante y nanotubos de carbono (CNT) como aditivo conductor. Se añadió 1 mL de agua a la mezcla antes de agitar, para formar una pasta, la mezcla se molió durante 10 min en un molino de vibración MM400 de la marca Retsch.

La composición del electrodo CNT : ($\text{LiFePO}_4\text{-C}$)-(S-C) : CMC fue 15 : 80 : 5 en porcentaje en peso. Una capa de la pasta se depositó sobre una lámina de papel de aluminio recubierta con una película de carbón, mediante la técnica del Dr. Blade (una cuchilla nivela 200 μm de espesor de película húmeda), como se puede ver en las figuras 3.5 a y b, después los electrodos preparados se secaron a 80 °C durante 10 min en un horno de aire caliente. Posteriormente, se cortaron los electrodos catódicos con un diámetro de 15 mm (ver figura 3.5 c). Las baterías de media celda se ensamblaron en una caja de guantes MBraun en atmósfera de argón con < 0.1 ppm (O_2 y H_2O). Antes del ensamble de la batería, los electrodos se secaron nuevamente durante 2 h a 50 °C en un horno de vacío.

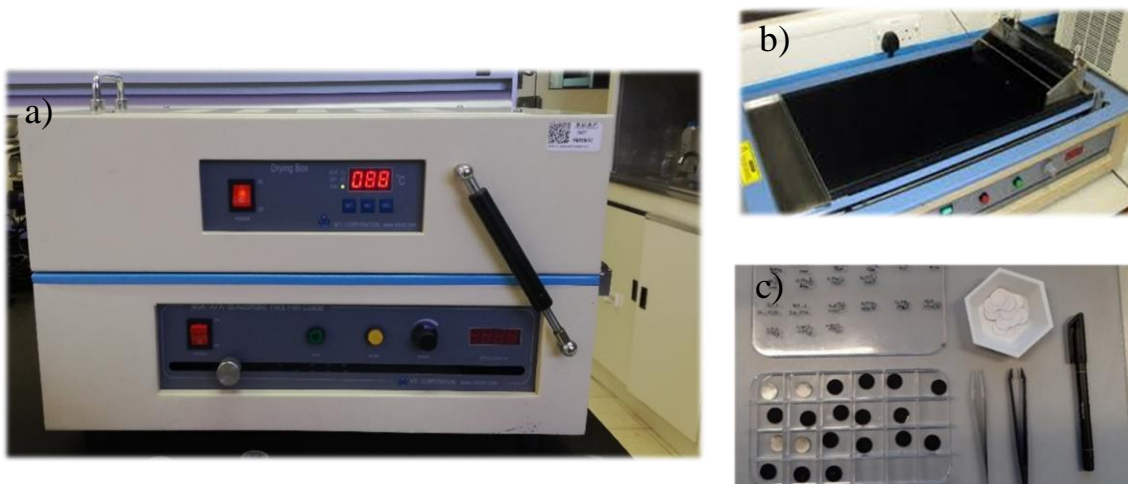


Figura 3.5 Preparación del electrodo mediante la técnica del Dr. Blade, en donde se puede ver a) el equipo automatizado para recubrimiento de película delgada b) la película húmeda del electrodo y c) los electrodos terminados para el ensamble de la celda.

3.4. Pruebas de rendimiento del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$

La caracterización electroquímica se realizó en celdas tipo moneda CR2016. Las celdas se ensamblaron utilizando membranas de Polietileno (PE) y Polipropileno (PP) como separadores y una lámina de litio (MTI Corp., 16.5 mm de diámetro y 250 μm de espesor) como contraelectrodo. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando como electrolito de 7 $\mu\text{L mg}^{-1}_{\text{composito}}$ de una solución 1 M LiTFSI + 0.25 M LiNO_3 en DME/DOL (v:v = 1:1) o 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE. Los experimentos de ciclabilidad galvanostática de todas las medias celdas se realizaron con el sistema BASYTEC CTS. Las celdas de $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ fueron probadas a una velocidad de C/10 ($1\text{C} = 972 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{composito}}$) en un rango de voltaje de 1.8 - 3.85 V (DME/DOL) o 1.6 - 3.85 V (TMS/TTE). La capacidad gravimétrica total se calculó considerando el promedio de la capacidad teórica del LiFePO_4 y el azufre. La capacidad gravimétrica del LiFePO_4 , en el cátodo compuesto, se calculó desde el inicio de la meseta del LiFePO_4 para cada una de las curvas del perfil de voltaje. La eficiencia

coulómbica (CE) se calculó dividiendo la capacidad de descarga (litiación) por la capacidad de carga (delitiación).

3.5 Pruebas de resistividad e impedancia de los materiales preparados

Para la medición de la resistividad e impedancia, se utilizó un dispositivo con dos electrodos en paralelo entre los cuales se forma un contenedor en donde se coloca y compacta la muestra que será analizada, como se muestra en la figura 3.6.



Figura 3.6 Arreglo para medición de impedancia eléctrica a carbón de olote.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización del carbón obtenido de biomasa

A continuación, se presentan los resultados de caracterización del carbón obtenido a partir de biomasa de olotes de maíz.

4.1.1 Análisis de Micrografías SEM del carbón corncob

La figura 4.1 muestra las micrografías SEM obtenidas del carbón derivado de biomasa de olote que fue activado con ácido fosfórico y con un tratamiento térmico de 1100 °C, la morfología del carbón muestra que la macroestructura del olote se conserva como se puede ver en la figura 4.1(a), lo anterior debido a que el tratamiento térmico se llevó a cabo inicialmente a muy baja velocidad de calentamiento. En la figura 4.1 (b) a mayor magnificación, se puede observar que en ciertas regiones el carbón mostró un grado de transparencia, que puede ser relacionada con la porosidad que existe en la estructura del carbón, y se confirma con los datos texturales e isotermas de la figura 4.2.

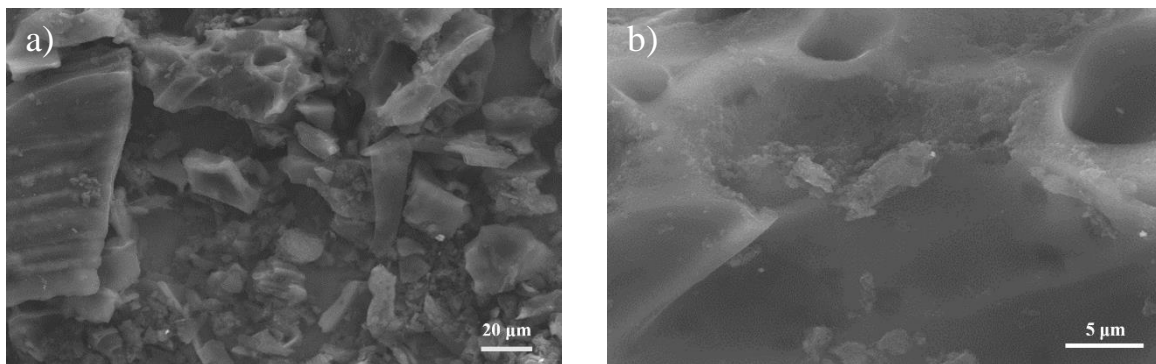


Figura 4.1 Micrografías SEM del carbón de olote activado con ácido fosfórico y calcinado a 1100°C.

4. 1. 2. Isotermas de fisisorción, distribución de tamaño de poro y análisis del área superficial

Las Figuras 4.2 (a) y (b) muestran la isoterma de adsorción de N_2 y la gráfica de distribución de tamaño de poro, respectivamente, para el carbón de olote activado con ácido y calcinado.

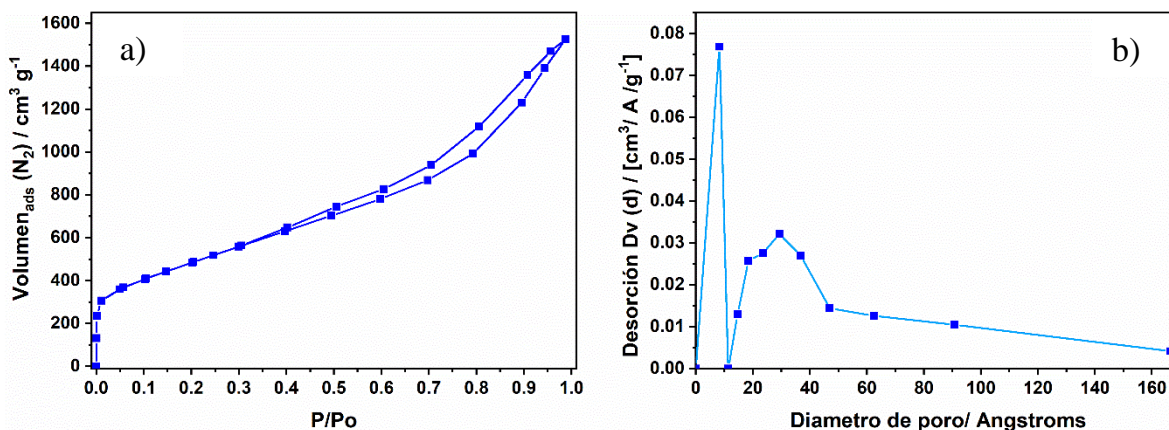


Figura 4.2 a) Isotherma de adsorción desorción de N_2 b) distribución del tamaño de poro del carbón de olote activado.

El área de superficie específicas se calculó con base en el método multipunto Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro fue estimada por el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). De acuerdo con los datos de fisisorción en la figura 4.2 (a), el carbón muestra una isoterma tipo IV, esto representa alta porosidad y volumen de poro del tamaño mayormente mesoporoso, con una histéresis tipo H3 de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [74], dicho comportamiento es característico de agregados con estructura tipo laminar, como las presentes en el carbón de olote. Se determinó una alta área superficial específica BET de $1745 m^2 g^{-1}$ y un volumen total de poro de $2.36 cm^3 g^{-1}$. En la figura 4.2 (b) presenta la distribución de tamaño de poro en donde se puede ver la presencia de microporos menores a 2 nm (20 Angstroms) y posteriormente en mayor medida la presencia de mesoporos menores a 100 nm.

Los microporos, presentes en menor medida en el carbón, son necesarios para restringir la migración efectiva del azufre y de los polisulfuros en el lado del cátodo; los mesoporos permiten hacer accesible el electrolito para el Azufre.

4. 1. 3. Análisis del espectro Raman

La Figura 4.3 corresponde al espectro Raman obtenido para el carbón activado de olote. Se puede observar en el espectro Raman normalizado, la presencia de las bandas D y G del carbón derivado del olote de maíz y tratado a 1100 °C. En la Tabla 4.1 se muestran tanto la posición como intensidad normalizada de las bandas Raman del carbón de olote. Al realizar una comparación con un trabajo previo del grupo de investigación con referencia a un carbón de olote carbonizado a menor temperatura (800 °C) [75], no se observó un aumento significativo en la intensidad de la banda G, en relación con la banda D, dicho comportamiento era esperado debido al aumento del tratamiento térmico provocando un mayor grado de carbón grafitico. Sin embargo, como se puede observar en la Tabla 4.2, cuando se usa un tratamiento térmico de 1100 °C ayuda a disminuir la resistividad en aproximadamente un orden de magnitud.

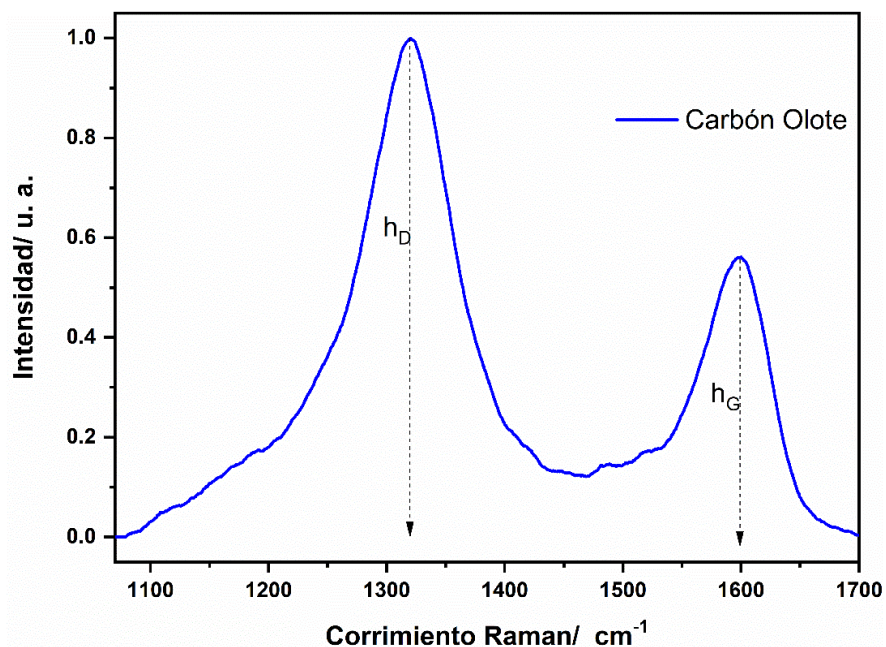


Figura 4.3 Espectro Raman del carbón de olote tratado térmicamente a 1100 °C.

Tabla 4.1 Posición e intensidad normalizada de las bandas Raman del carbón de alote.

Posición [cm ⁻¹]		Intensidad [u. a]	
Banda D	Banda G	h _D	h _G
1320.2	1597.9	1	0.559

Tabla 4.2 Datos de resistencia y resistividad del carbón del olote tratados a diferentes temperaturas. Calculados en muestras con un área de sección transversal de 0.36 cm² y una profundidad de 0.3 cm.

Carbón	R _p (Ω)	ρ (Ω -cm)	Densidad (g cm ⁻³)
800 °C [a]	26.06	31.2	0.289
1100 °C	3.25	4.42	0.262

[a] Los resultados del carbón a 800 °C son reportados por G.G.L. [75]

4.2 Estudio de voltamperometría del compuesto de azufre y LiFePO₄

Los compositos se han probado en baterías utilizando en primer lugar un electrolito con concentración 1 M de LiPF₆ como sal de litio en carbonato de etileno: disolventes de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo (EC:DMC) en una relación 1:1 en volumen. Este electrolito se utilizó en las primeras pruebas ya que se usa comúnmente para probar electrodos de LiFePO₄ en baterías de iones de litio. Sin embargo, es ampliamente conocido también que los electrolitos a base de carbonato no son adecuados para las baterías de Li-S. La voltamperometría cíclica se realizó a una velocidad de barrido de 100 μVs⁻¹ en un rango de voltaje de 1.3 a 4.0 V durante tres ciclos. En la Figura 4.5 se presenta el voltamograma obtenido para el compuesto/electrodo/celda LiFePO₄- (S-C)||Li^o en LiPF₆.

En el voltamograma cíclico de la Figura 4.5 se pueden observar claramente los picos bien definidos relacionados con la litiación (↓) y delitiación (↑) de LiFePO₄, situados a 3,3 y 3,5 V respectivamente, de forma similar a los reportados en estudios anteriores en los que se utilizó LiFePO₄ como material de cátodo [14]. Por otro lado, se observan señales anchas y pequeñas entre 1,8 y 2,8 V asociadas a las reacciones de litiación y delitiación de S [76]. Los polisulfuros de alto orden (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8) se forman alrededor de 2,2 V en el barrido de voltaje negativo, mientras que los polisulfuros de litio de bajo orden (Li₂S₂, Li₂S) se forman entre 2,2 y 2,0 V [4] [76-77].

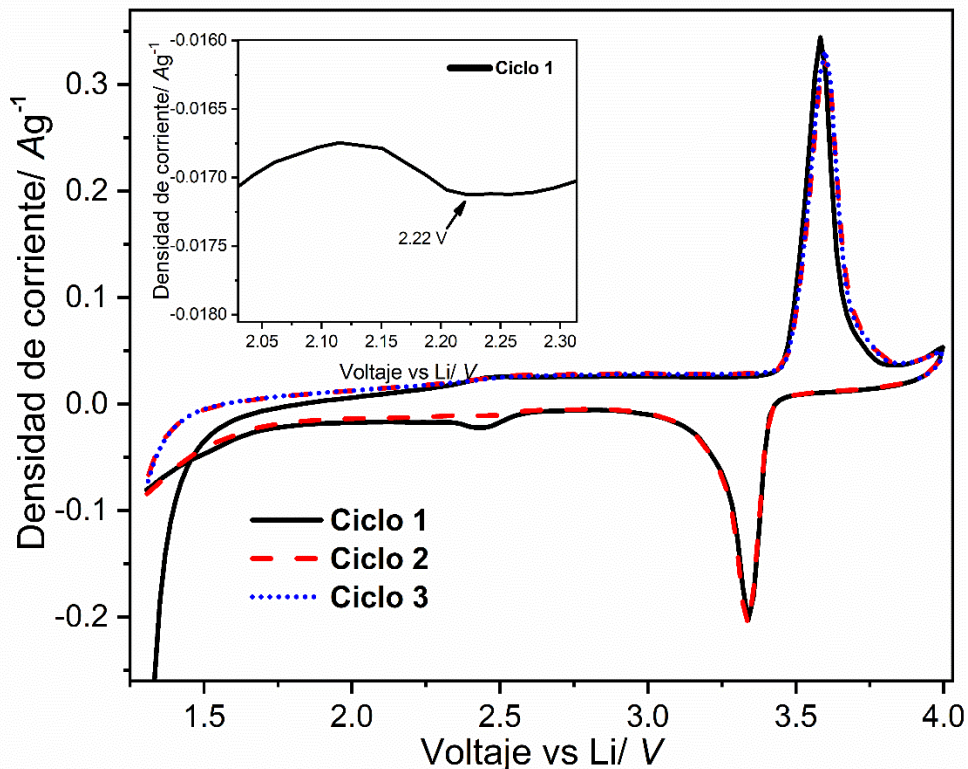


Figura 4.5 Voltamperometría cíclica del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-(S-C)}$ con el electrolito LiPF_6 . Se presenta además un inserto de la ampliación en la ventana de potencial de litiación del azufre del ciclo 1 de esta misma figura.

Sin embargo, en la Figura 4.5 se puede ver claramente que los picos en ese rango de voltaje son de muy baja intensidad, lo que indica que la activación del azufre no fue significativa. El pequeño pico cercano a 2,4 V podría estar relacionado con la formación de una interfase de electrolito sólido (SEI) en la superficie del compuesto S-C durante el primer ciclo, como se ha reportado en las baterías de Li-S que utilizaron electrolitos a base de carbonato [78]. El pico correspondiente a la litiación del azufre sólo se observa al realizar una ampliación (inserto de la Figura 4.5) en la región cercana a 2.2 V, que se observó en el primer ciclo. Por otro lado, se puede observar un pico de baja intensidad relacionado con la delitiación de S a 2,46 V. Aparece en un potencial más alto al que comúnmente es reportado [4] [77], probablemente debido a una mayor impedancia de transferencia de carga relacionada con la disolución incompleta de polisulfuros. Además, se ha reportado previamente que los polisulfuros reaccionan con los electrolitos a base de carbonato a través de adición

nucleofílica o reacciones de sustitución que conducen a una extensa degradación del electrolito [79-80].

Posteriormente, el composito se probó en baterías de media celda utilizando un electrolito comúnmente usado en baterías Li-S [4] [73], que contiene 0.7 M LiTFSI como sal de litio en solventes DME:DOL (1:1 v:v). Las pruebas de voltamperometría cíclica se realizaron con este electrolito a una velocidad de barrido de $80 \mu\text{Vs}^{-1}$ en un intervalo de voltaje de 1.4 V a 4.0 V.

En la Figura 4.6 correspondiente al voltamograma se puede observar claramente la activación de los dos materiales catódicos, pero sólo para el primer ciclo; los picos disminuyen rápidamente después del primer ciclo de voltamperometría. Sin embargo, hay una mejora comparando este resultado en el que se utilizó el electrolito a base de carbonatos. Durante el proceso de delitiación, el voltamograma muestra una señal de oxidación alrededor de 2.6 V, que indica la existencia de un proceso de reacción reversible de Li con S [81]. Los picos relacionados con la litiación y delitiación del LiFePO_4 también están presentes. Los picos tienden a desaparecer en el progreso de ciclado, probablemente debido a la reacción de LiFePO_4 con los polisulfuros de litio que son solubles en el electrolito.

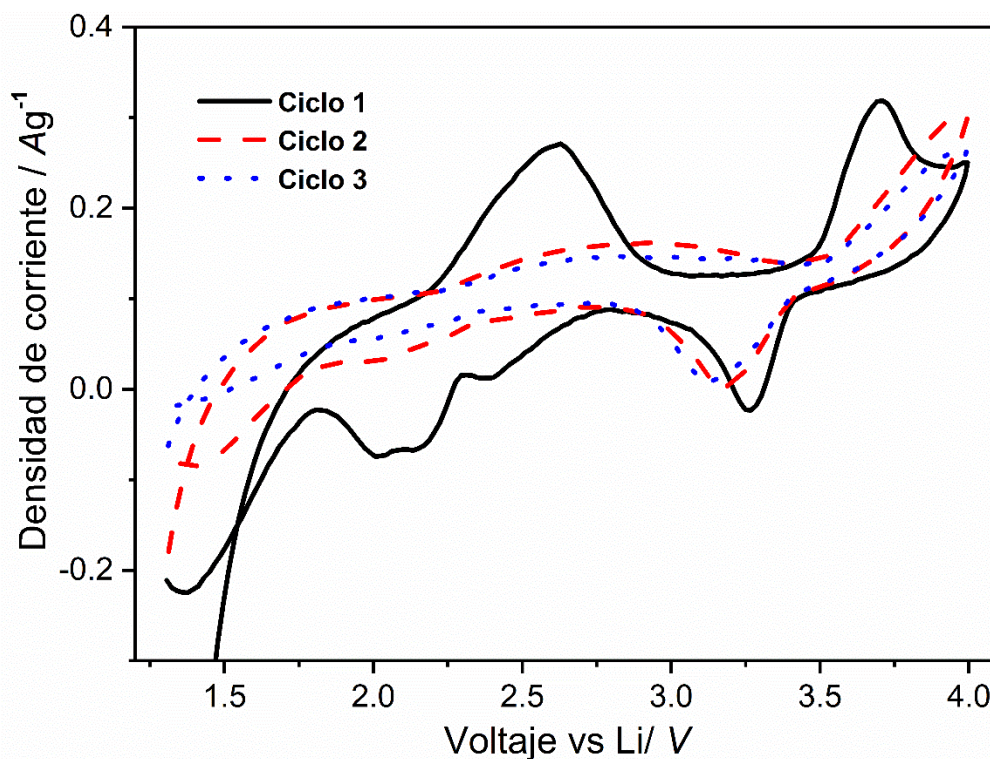


Figura 4.6 Voltamperometría cíclica del composito $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ con el electrolito LiTFSI.

Para obtener una mejor perspectiva de los potenciales en los que se producen los procesos electroquímicos, se recurrió a realizar las curvas dQ/dV para esta batería. En la Figura 4.7 se presentan las curvas dQ/dV , estas fueron calculadas a partir de curvas de carga/descarga de voltaje (V) frente a capacidad (Q). Para este propósito, las celdas de la batería fueron cargadas/descargadas durante 5 ciclos a $C/15$. Las curvas dQ/dV son análogas a las de voltamperometría cíclica, con la diferencia de que cada ciclo dura el tiempo total para litiar o delitiar el electrodo en estudio. Por lo tanto, son más apropiadas que la voltamperometría cíclica para determinar la presencia de procesos electroquímicos en el ciclado de carga/descarga. La Figura 4.7 (a) y (c) corresponden a la litiación y delitiación del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-C}$ durante el tercer ciclo, mientras que las gráficas (b) y (d) corresponden al quinto ciclo. Los picos relacionados con LiFePO_4 y azufre se pueden observar en potenciales similares a los de la prueba de la voltamperometría cíclica de la Figura 4.6, pero con un pico adicional (Z^*) a aproximadamente 3.4 V durante el proceso de delitiación en la Figura 4.7 (c) y (d). El pico adicional podría estar asociado con la formación de fluorosulfatos ($\text{LiFeSO}_4\text{-F}$), reportados en literatura en potenciales similares [82-83]. Esto puede atribuirse probablemente a la sustitución del polianión $(\text{PO}_4)^{3-}$ por $(\text{SO}_4)^{2-}$, en donde el anión sulfato tiene una menor carga negativa que el anión fosfato por lo que se necesita balancear la estructura con la adición de un anión cargado (el F^- que proviene de la descomposición del electrolito) para hacer el intercambio de electrones reversible en el ciclado [82]. Proceso que cambia la estructura cristalina tipo olivino. Esto podría ser ocasionado por la migración de polisulfuros, que reaccionan con el LiFePO_4 . En consecuencia, los picos asociados con la litiación y delitiación del azufre tienden a desaparecer, y los picos relacionados con la litiación y delitiación de LiFePO_4 sufren un corrimiento en voltaje.

La diferencia de potencial entre los picos del ciclo 3 y el ciclo 5 se muestra en la Tabla 3. Los picos de litiación (en el barrido de voltaje inverso) se mueven a potenciales más bajos (mayores potenciales vs circuito abierto), mientras que los picos de delitiación (en el barrido de voltaje directo) se mueven a mayores potenciales frente al Li, como resultado del incremento global en la resistencia eléctrica de la batería.

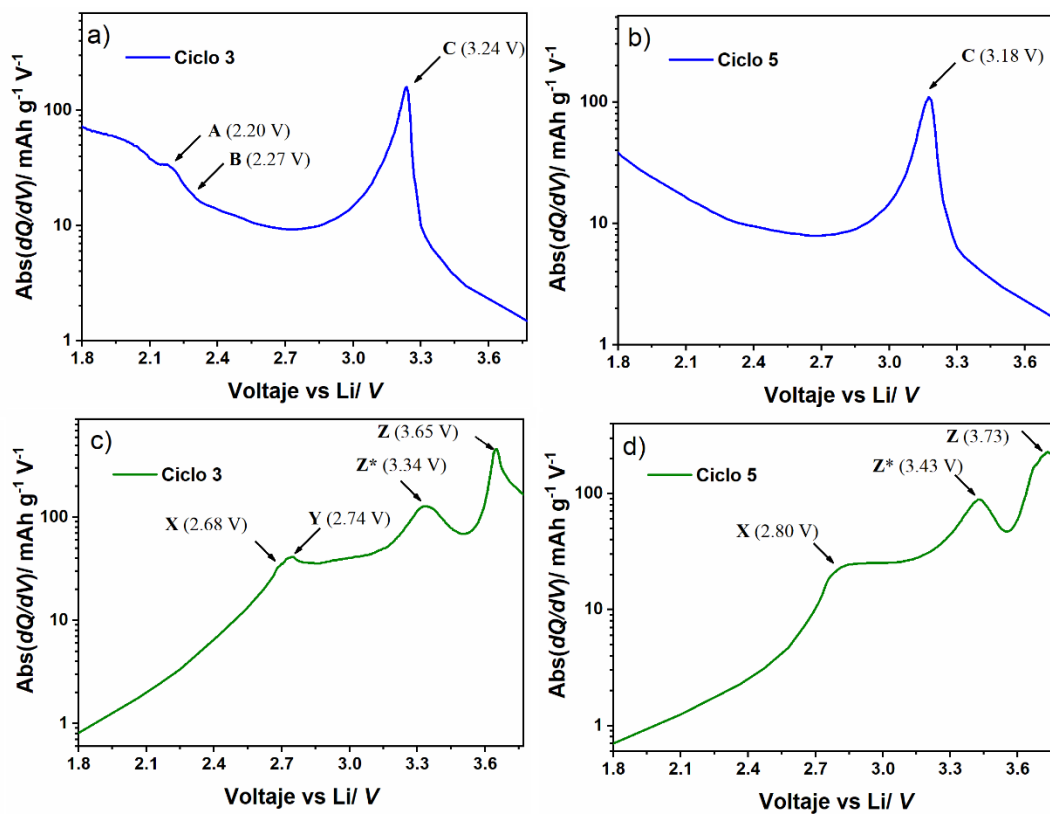


Figura 4.7 Curvas dQ/dV calculadas a partir de los datos del ciclado de carga/descarga del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-C}$ con el electrolito LiTFSI : litación en el ciclo 3 (a) y ciclo 5 (b), y delitación en el ciclo 3 (c) y ciclo 5 (d).

Tabla 3. Diferencia de potencial entre los picos dQ/dV de los ciclos 3 y 5 de carga/descarga de baterías con el compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$.

<i>Litiación</i>		<i>Delitiación</i>			
ΔV_A	ΔV_B	ΔV_C	ΔV_X	ΔV_Y	ΔV_Z
--	--	0.06	0.12	--	0.08

4.2.1 Reacciones entre los materiales activos

Para evitar reacciones entre el LiFePO_4 y los productos derivados del azufre, se propuso recubrir el LiFePO_4 con carbón. Esto se logró mediante la carbonización hidrotérmica de

sacarosa a 180°C en un reactor hidrotérmico durante 21 h. Seguido de un tratamiento térmico a 650°C en atmósfera de nitrógeno. Para llevar a cabo el tratamiento térmico, fue necesario realizar previamente un análisis termogravimétrico (TGA) para determinar si la estructura del material había sido afectada por el proceso hidrotérmico. El análisis se realizó empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de N₂ y con un flujo 100 mL/min. La figura 4.8a muestra una pérdida de peso del compuesto de alrededor de 23%, en su mayoría se puede asignar a la descomposición orgánica del carbón y la pérdida de H₂O al principio de la prueba. Para confirmar, se analizaron el reactivo de LiFePO₄ y el carbón hidrotérmico por separado. En las Figuras 4.8 (b) y (c) se puede observar que solo en el carbón muestra pérdida en peso relacionada con su descomposición, por lo que puede decir que después del tratamiento térmico a 650 °C, la estructura del LiFePO₄ permanece estable.

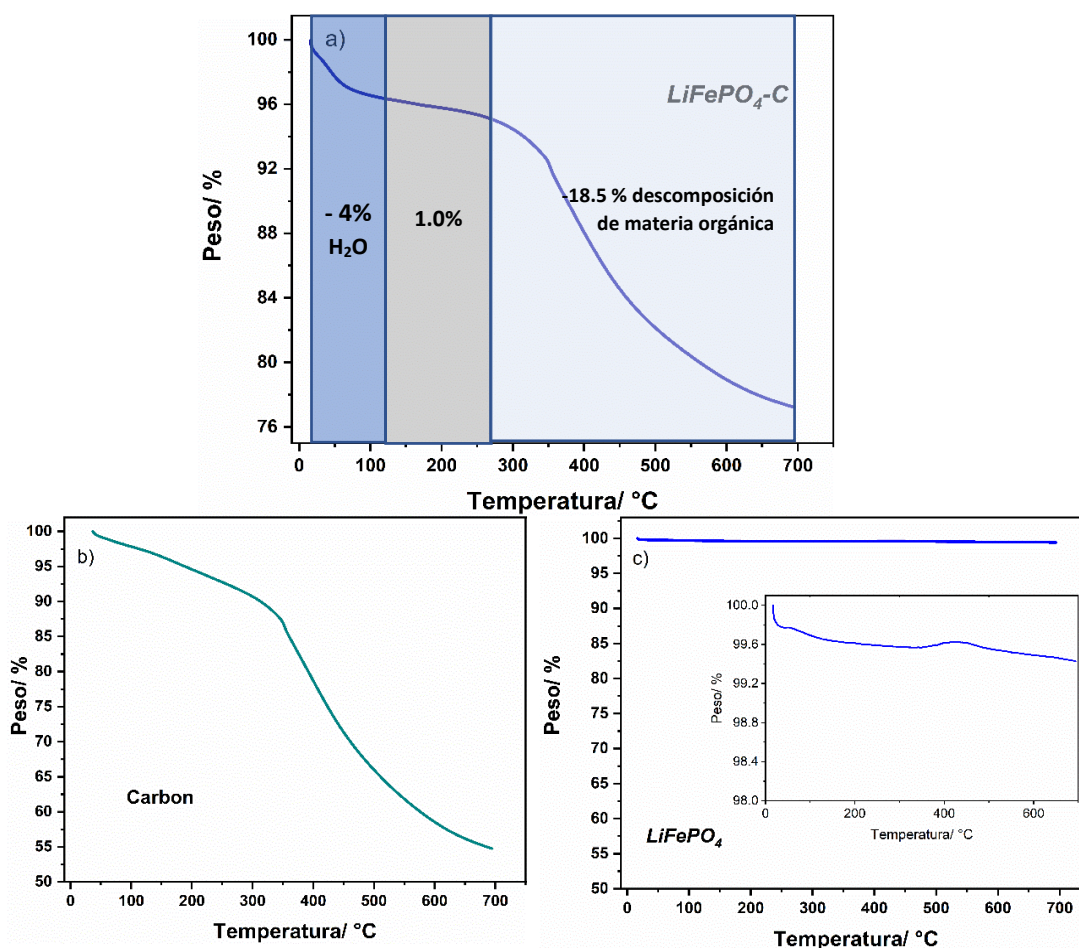


Figura 4.8 Análisis TGA realizado inicialmente para a) el compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ y los materiales individuales b) carbón hidrotérmico (derivado de sacarosa) y c) LiFePO_4 reactivo, respectivamente.

Adicionalmente, se realizó un estudio comparativo de impedancia del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ antes y después del tratamiento térmico. La Figura 4.9 (a) muestra el diagrama de Bode del compuesto sin tratamiento térmico, en donde se obtuvo un valor de resistencia (en función de la frecuencia) de 730 Ohm a frecuencia bajas (100-1 Hz), mientras que para el compuesto con tratamiento térmico se obtuvo una mejora significativa en el valor de resistencia menor de 98 Ohm (sin cambios en la fase de 500 kHz-1 Hz), como se observa en la Figura 4.9 (b). La mejora en la conductividad se puede atribuir a la carbonización hidrotérmal previa, que incluso cuando se utiliza un tratamiento térmico a bajas temperaturas (pero con presiones autógenas), ayuda a romper enlaces fuertes como el de la lignina en los materiales celulósicos, mejorando el grado gráfitico del C con menor uso de energía en tratamientos térmicos posteriores.

El compuesto final $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ contiene 50 % de carbón en total (el LiFePO_4 se pesó antes y después del recubrimiento de carbón). El carbón hidrotérmal se prepara comúnmente utilizando H_2SO_4 como medio de reacción [84] [85] [86]; sin embargo, debido a la naturaleza oxidante del ácido sulfúrico y la posibilidad de descomposición del LiFePO_4 y/o la formación de LiFeSO_4 , en su lugar se utilizó ácido acético.

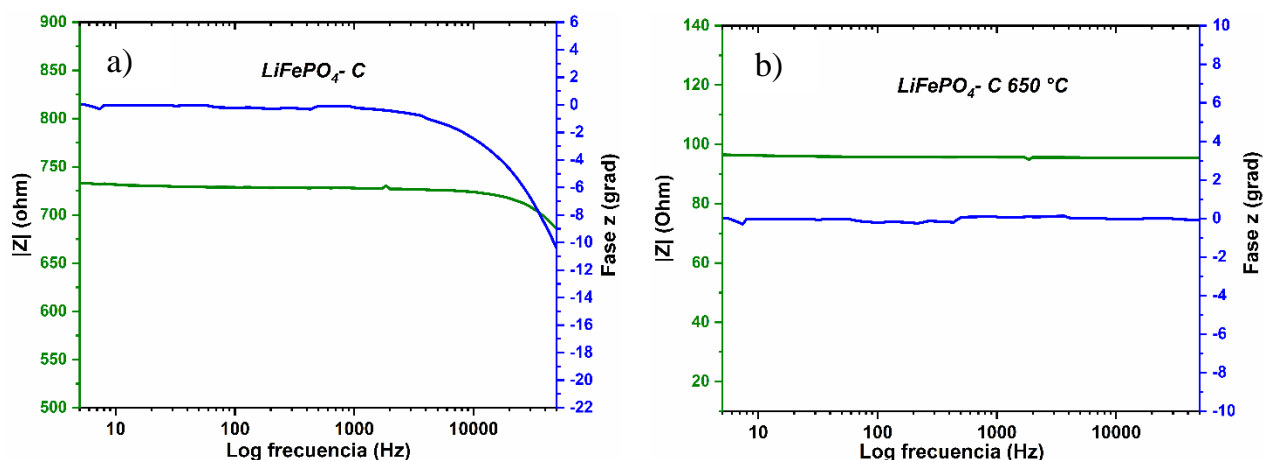


Figura 4.9 Diagrama de Bode, resistencia en función de la frecuencia del $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico de 650°C .

La Figura 4.10 muestra la morfología del $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ después de la carbonización hidrotermal y el tratamiento térmico. A partir del análisis fue posible identificar agregados de partículas claras del LiFePO_4 embebido en una matriz semitransparente (carbón).

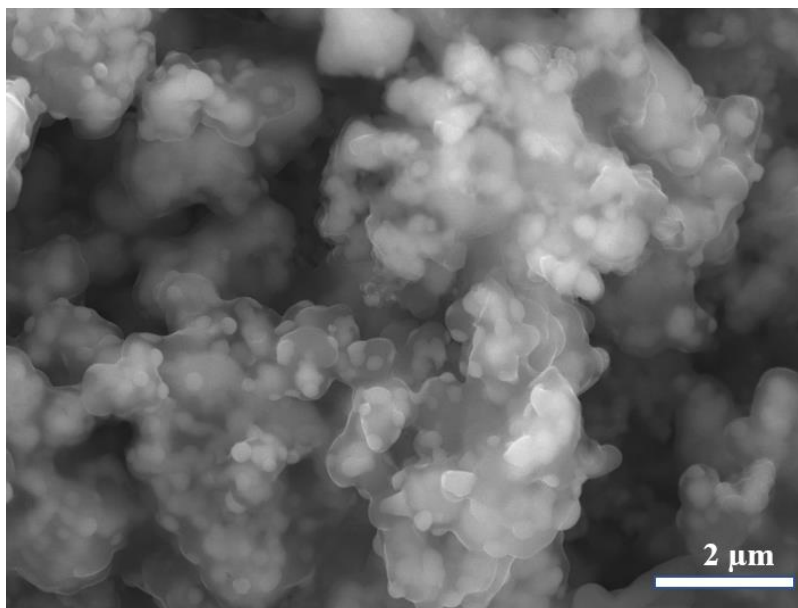


Figura 4.10 Micrografía SEM del compuesto carbón hidrotermal - LiFePO_4 preparado en ácido acético con un tratamiento térmico adicional de $650\ ^\circ\text{C}$.

De acuerdo con el patrón de DRX mostrado en la Figura 4.11, no hubo reacción entre el LiFePO_4 y el medio de reacción, la estructura de LiFePO_4 no presentó cambios detectables por esta técnica.

Además, se pudo observar un pico en un ángulo $2\theta \sim 27^\circ$, relacionado con el carbono gráfico (tarjeta ICDD PDF-2 00-056-0159), antes y después del tratamiento térmico. Es importante mencionar que el reactivo de LiFePO_4 utilizado para los experimentos contenía granulados de carbono. Para demostrar la adición de carbono por la reacción hidrotermal, se utilizó espectroscopía Raman. Es bien sabido que el carbono presenta las bandas de desplazamiento Raman D y G alrededor de los 1300 y $1600\ \text{cm}^{-1}$. La banda G se origina a partir de un orden gráfico (laminar), y la banda D se origina a partir de un orden 3D, llamado "desordenado", cuando se trata de materiales gráficos [87]. Como se puede observar en la Figura 4.12, LiFePO_4 antes y después del proceso de carbonización también presenta estas dos bandas.

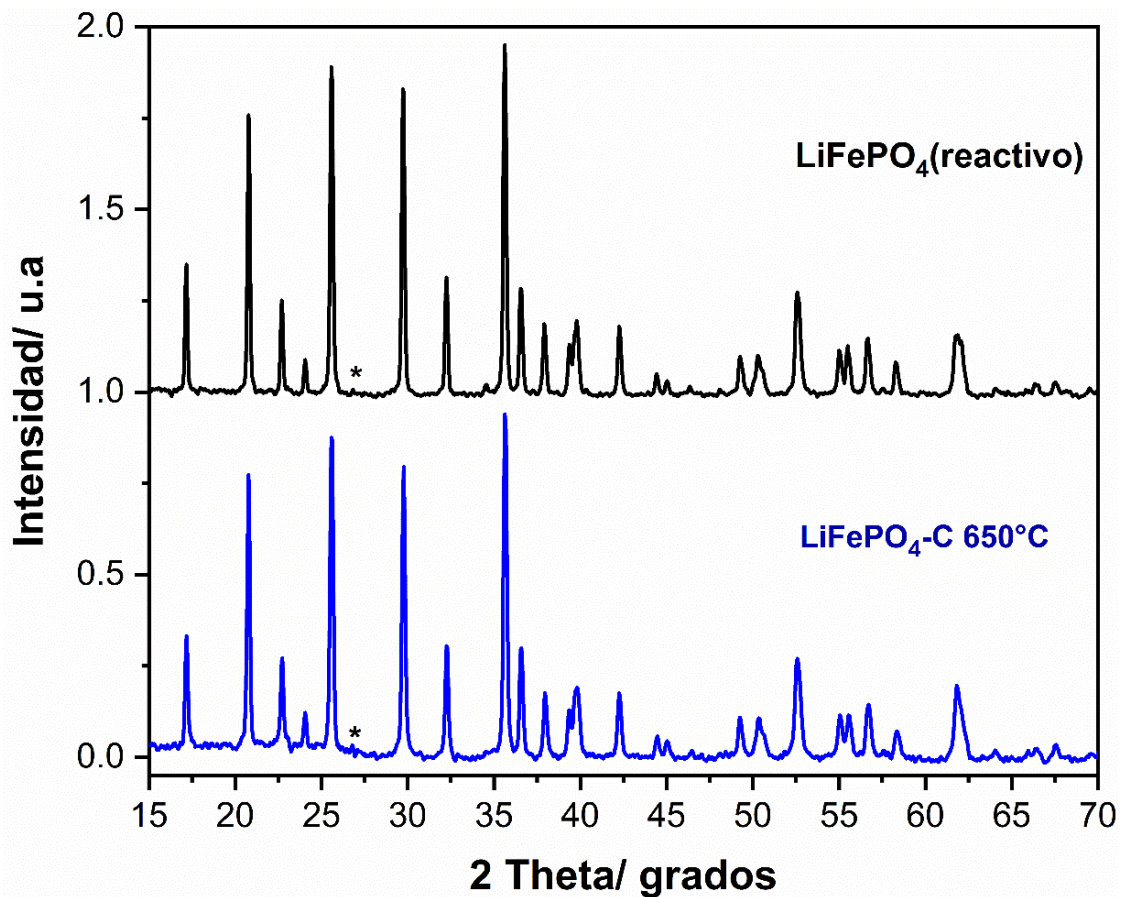


Figure 4.11 Patrón de DRX del compuesto carbón hidrotermal - LiFePO_4 preparado en ácido acético. El patrón de LiFePO_4 sin recubrimiento de carbón es mostrado como una referencia. * Pico correspondiente a carbón gráfico.

Esta figura muestra una mejora de la banda gráfica en la muestra carbonizada. La relación entre las áreas de las bandas G y D ($R = A_G/A_D$) se calculó para tener una medida relativa del orden gráfico; valores de R más grandes se pueden entender como un orden gráfico más alto en un material carbonáceo. R asciende a 0,33 para la muestra sin cobertura de carbono, mientras que se observó un valor de 0,4 para LiFePO_4 cubierto con carbono hidrotermal.

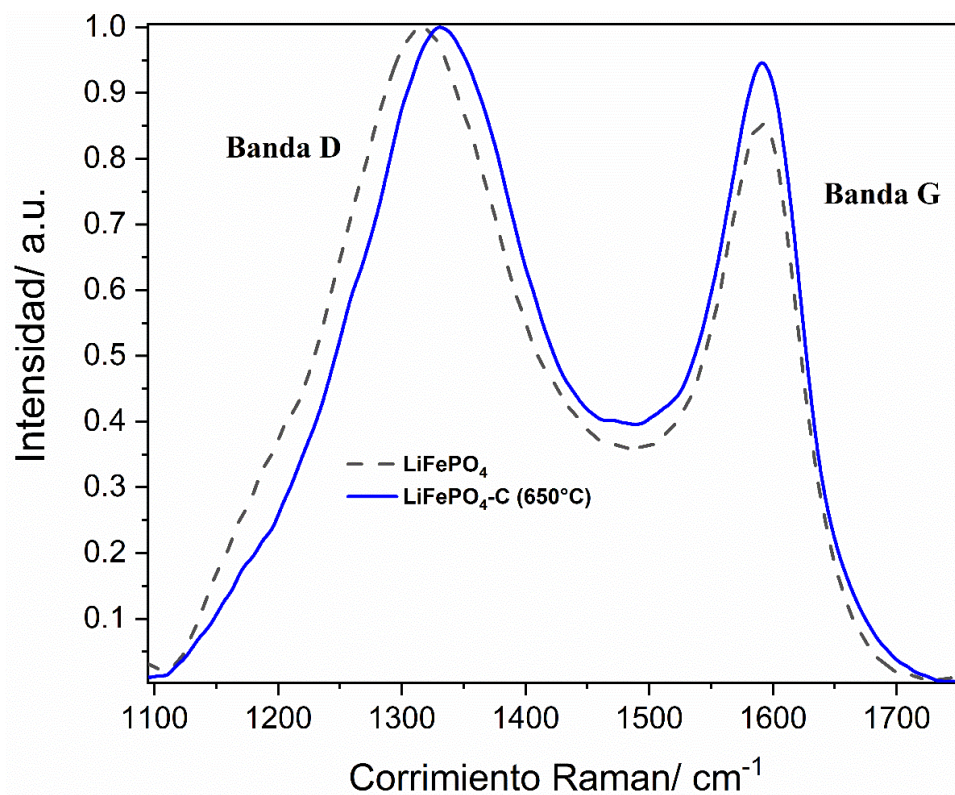


Figura 4.12 Espectro Raman del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ después de un tratamiento térmico de 650°C . El espectro Raman del LiFePO_4 reactivo sin recubrimiento de carbón hidrotermal es mostrado como referencia.

En la Figura 4.13 se muestran las curvas dQ/dV obtenidas de las pruebas de ciclado de carga/descarga de los composites de S-C y $\text{LiFePO}_4\text{-C}$. Como se puede observar, los picos de litiación A-B de la Figura 4.13 (a) y (b), que están relacionados con el azufre, aparecen incluso durante el ciclo 5. Por lo tanto, el azufre presenta litiación y delitiación al menos durante 5 ciclos, en contraste con solo 1 ciclo de la batería que contiene LiFePO_4 sin recubrimiento de carbón. Además, no existe un pico relacionado con la formación de compuestos de fluorosulfato. Sin embargo, hay una reducción en la intensidad de los picos relacionados con el azufre (pérdida de capacidad) durante el ciclado, lo que indica que el azufre no se retiene completamente en la matriz carbonácea, un problema común en las baterías de Li-S.

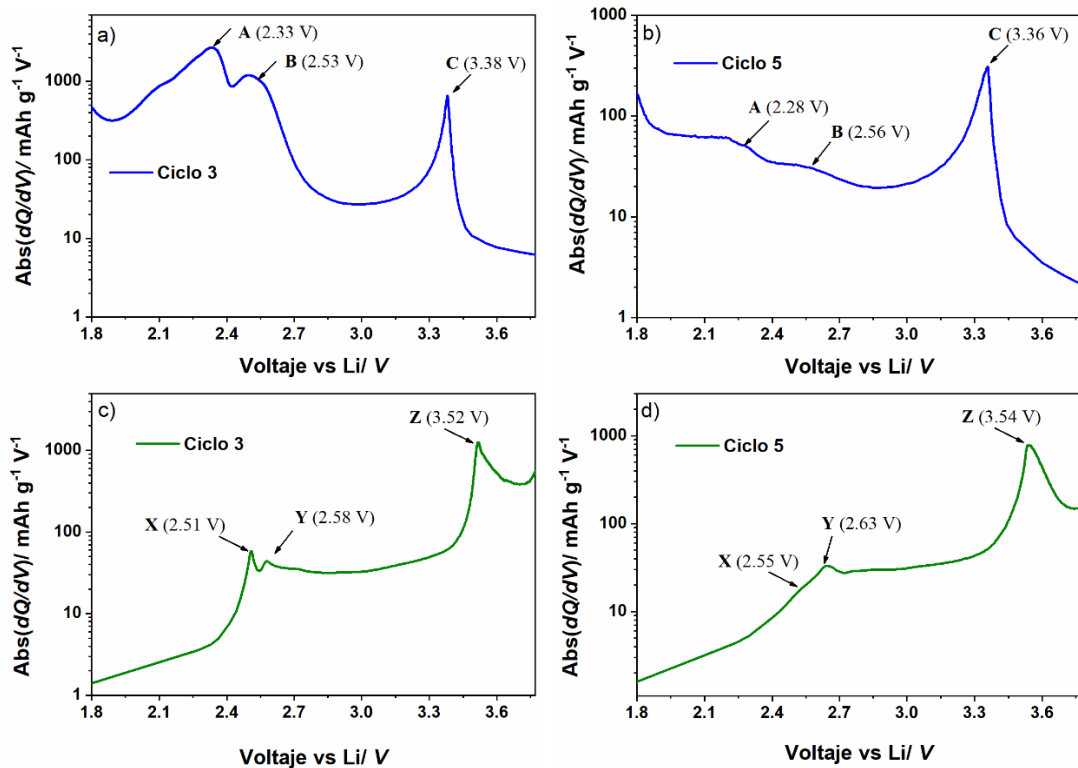


Figura 4.13 Curvas dQ/dV calculadas de los datos del ciclado de carga/descarga del compuesto de $LiFePO_4-C$ y S-C infiltrado. Las figuras 4.13 (a) y (b) presentan la litiación del compuesto en el ciclo 3 y el ciclo 5, respectivamente; mientras que en las figuras 4.13 (c) y (d) se presenta la delitiación en los ciclos 3 y 5.

Tabla 4. Diferencia de potencial entre los picos dQ/dV de los ciclos 3 y 5 de carga/descarga de baterías con el compuesto $LiFePO_4-C$ y S-C.

<i>Litiación</i>			<i>Delitiación</i>		
ΔV_A	ΔV_B	ΔV_C	ΔV_X	ΔV_Y	ΔV_Z
0.05	0.03	0.02	0.04	0.05	0.02

Este problema también produce un incremento en la resistencia de la batería, de modo que las reacciones de Li-S se producen a mayores potenciales de lo esperado [88-89]. Sin embargo, se reduce considerablemente el incremento de la diferencia de potencial durante el

ciclado (ver Tabla 4) en comparación con el composito donde el LiFePO_4 no está recubierto (ver Tabla 3), probablemente porque el recubrimiento de carbón disminuye la reacción del LiFePO_4 con los polisulfuros y mejora su conductividad electrónica. Un electrolito estable en toda la ventana potencial del cátodo composito, que además minimice la difusión de polisulfuros debido a su viscosidad, es altamente deseable para mejorar el rendimiento de las baterías.

4.3 Mejora del rendimiento de los cátodos de compositos de S-C y LiFePO_4 -C mediante estrategias de mitigación de la migración de polisulfuros

Para mejorar el rendimiento de la batería de compositos “dos cátodos en uno”, se utilizaron diferentes estrategias para mitigar la migración de polisulfuros, diferentes composiciones de electrolito, así como diferentes soportes de carbón fueron estudiados utilizando como base para el composito el LiFePO_4 recubierto con carbón.

4.3.1 Caracterización electroquímica de los compositos LiFePO_4 -S-Corncob con diferentes composiciones de electrolito

4.3.1.1 Pruebas con un electrolito estándar para baterías de Li-S

Inicialmente, los dos materiales activos se probaron individualmente con 1.0 M LiTFSI en DME/DOL como electrolito y una membrana de polipropileno como separador, los perfiles de carga/descarga de LiFePO_4 -C y S-C (azufre infiltrado en carbón derivado de biomasa) se muestran en la Figura 4.14. En las medias celdas de S-C, Figura 4.14 (a) se observan dos mesetas características durante el proceso de descarga, la primera correspondiente a la conversión de azufre sólido S_8 a polisulfuros de litio de alto orden (Li_2S_x , $6 \leq x \leq 8$) formada aproximadamente a 2.35 V y la segunda, corresponde a la transición de polisulfuros de litio de bajo orden (Li_2S_x , donde $x=4-2$) a Li_2S situada en 2.1 V. Durante el proceso de delitiación,

el perfil de voltaje muestra una meseta cercana a 2.3 V, que indica un proceso de reacción reversible de Li con S [3-5] [76]. Además, las mesetas de litiación y delititación del LiFePO_4 se presentaron con un potencial similar al reportado en trabajos anteriores, ~ 3.4 y 3.45 V respectivamente [90-91]. Durante el ciclado, la capacidad incrementa entre el primer ciclo y el ciclo 30 a más de 140 mAh g^{-1} y se mantiene constante hasta el ciclo 50, como se muestra en la figura 4.14 (b). Estos resultados indican que se pueden alcanzar capacidades modestas y una estabilidad relativamente buena cuando ambos materiales activos se prueban individualmente con DME/DOL.

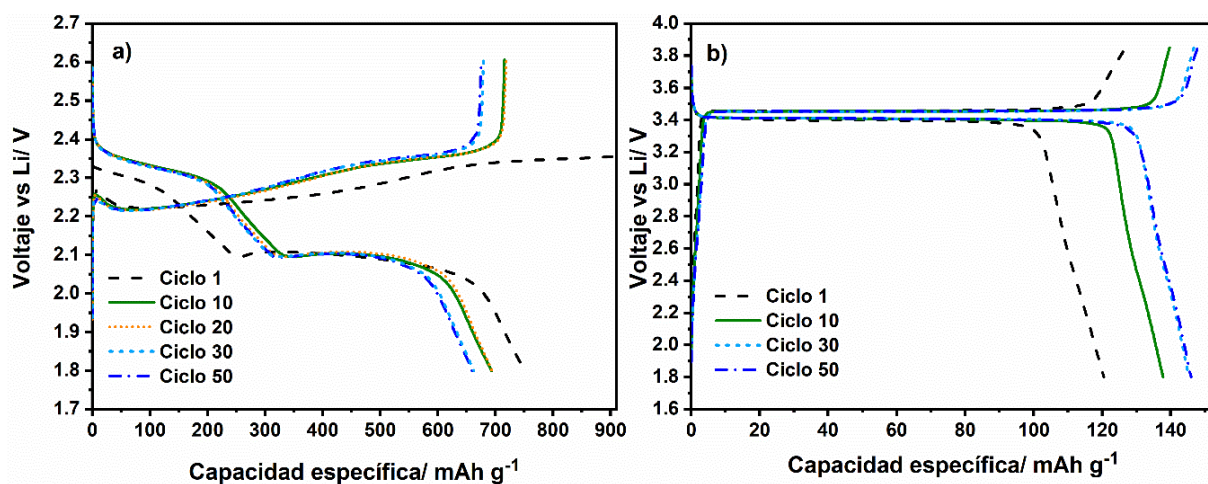


Figura 4.14 Curvas Carga/descarga de a) compuesto S-Corncob (carbón de olote) y b) $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ con 1.0 M LiTFSI en DME/DOL y 0.25 M LiNO_3 como aditivo.

Con el propósito de probar estos dos materiales juntos como un solo cátodo, un electrodo de pasta del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-Corncob}$ fue preparado y posteriormente probado utilizando como electrolito el LiTFSI con solventes DME/DOL, con condiciones similares al primer estudio de voltamperometría, pero en estos experimentos se utilizaron condiciones prácticas para baterías Li-S, 80 % en peso de material activo y una membrana de polipropileno.

Las celdas muestran una pobre estabilidad en el ciclado galvanostático, como se puede observar en la Figura 4.15, inesperadamente la capacidad crece y decrece (por ejemplo, en el ciclo 30). Se ha reportado en la literatura un comportamiento similar relacionado con el efecto “Shuttle” de los polisulfuros de litio cuando se utilizan electrolitos con alta solubilidad de

estos en celdas de Li-S [92]. Además, en algunos ciclos el voltaje de delitaci3n del LiFePO_4 (3.45 V) se alcanza y en otros no, pero esto no explica la reducci3n en capacidad total de cerca de 300 mAhg^{-1} . Por lo tanto, resulta difi3cil explicar completamente los fen3menos que generaron estos problemas con las condiciones experimentales utilizadas para probar el composito.

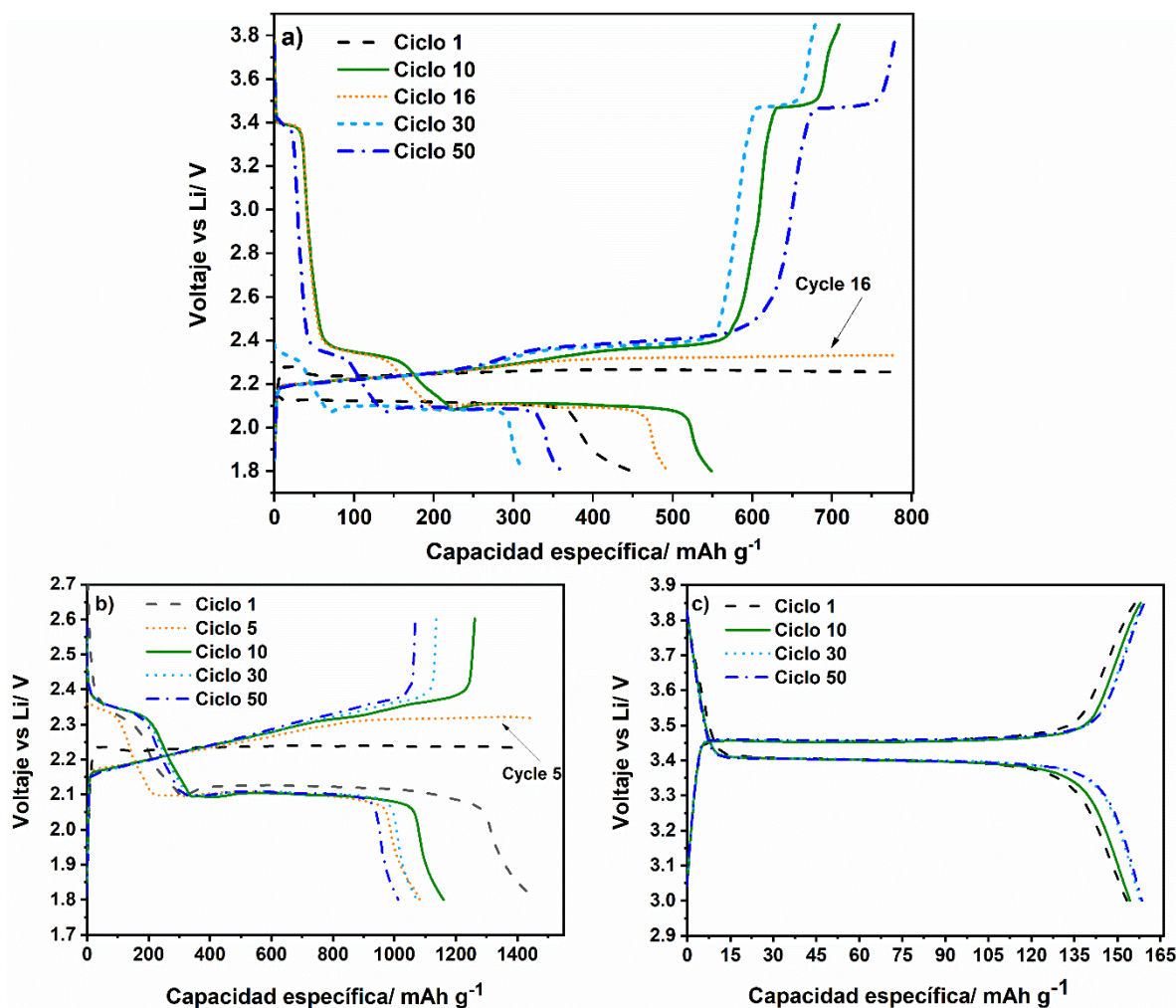


Figura 4.15 Curvas Carga/descarga del composito LiFePO_4 -S utilizando electrolito con 1.0 M LiTFSI en solventes DME/DOL y 0.25 M LiNO_3 , ciclado en diferentes ventanas de voltaje: a) 1.8-3.85 V, b) 1.8-2.6 V (intervalo de voltaje de trabajo del azufre) y c) 3-3.85 V (intervalo de voltaje de trabajo del LiFePO_4).

Con el prop3sito de identificar los fen3menos exhibidos, se obtuvo el perfil de voltaje del composito LiFePO_4 -S en diferentes ventanas de voltaje, los materiales se activaron de forma independiente. Las figuras 4.15 (b) y (c) muestran las curvas carga/descarga del composito LiFePO_4 -S-Corncob entre 1.60-2.80 V (litiaci3n/delitaci3n del azufre) y 3.00-3.85 V

(litiación/delitiación del LiFePO_4) respectivamente durante varios ciclos. Ambos materiales activos presentaron una mejora en su capacidad gravimétrica, particularmente en el azufre por la mejora del transporte electrónico con la adición del LiFePO_4 , pero un fuerte efecto “Shuttle” sigue presentándose en los primeros ciclos. Curvas de carga infinita aproximadamente a voltaje constante puede verse en la figura 4.15 b (el proceso de carga fue terminado por un límite de capacidad preestablecido), desde el ciclo 1 hasta el ciclo 5, después el efecto “Shuttle” es menos significativo y se hace evidente por la presencia de mesetas de carga extendidas en relación con la meseta de descarga correspondiente. Finalmente, su rendimiento es casi estable después del ciclo 10. Investigaciones recientes en baterías Li-S han reportado un comportamiento similar al descrito [3] [92-94]. El problema parece ser independiente de la presencia de nanopartículas de LiFePO_4 , ya que se presenta también cuando el azufre en carbón de olote es probado por separado. La estructura característica del carbón corncob no es suficiente para retener al azufre dentro de los poros, por lo que el efecto de la migración de polisulfuros es observado.

La capacidad gravimétrica fue calculada usando solo el peso del material que fue activado, con la intención de comparar estos resultados con los obtenidos cuando fueron probados por separado.

4.3.1.2 Pruebas con el composito LiFePO_4 -S-Corncob con un electrolito de alta densidad en una mezcla de solventes (TMS/TTE)

En la búsqueda de un electrolito que mejore el desempeño del composito LiFePO_4 -S, se propuso investigar el electrolito LiTFSI en diferentes disolventes. Los electrolitos con inhibición intrínseca de la migración de polisulfuros de litio tienen altas densidades (1.51 g cm^{-3}), la sal LiTFSI en una mezcla de solventes TMS/TTE proporcionan una solubilidad reducida para polisulfuros de litio de alto orden (0.033 M para Li_2S_8 considerando $5 \mu\text{L}$ de electrolito por cada gramo de azufre) [17], lo que resulta en una alta eficiencia coulombica (CE). El TTE es un excelente solvente para suprimir la disolución de los polisulfuros con un punto de ebullición de $93 \text{ }^\circ\text{C}$ [17]. El solvente de sulfolano (TMS) tiene baja toxicidad y una permitividad $\epsilon = 42.12$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ [95], el número de donadores de par de electrones es 14.7,

en donde la permitividad dieléctrica del solvente determina la capacidad de disolver los polisulfuros de litio [96].

Ambos materiales activos se probaron individualmente, ahora usando una membrana de polietileno como separador con LiTFSI como electrolito. En la figura 4.16, se observan los perfiles de carga/descarga de LiFePO₄-C y S-C (azufre infiltrado en carbón derivado de biomasa), trabajando con el electrolito 1.5 M LiTFSI en solventes TMS/TTE. En la Figura 4.16 (a), se muestra el rendimiento del S-C, se puede observar claramente un sobre potencial en la litiación durante 50 ciclos, la pendiente de la curva está cambiando drásticamente en donde su activación debería estar a voltaje constante. El azufre ha presentado baja capacidad gravimétrica en las curvas de carga y descarga. Esto podría atribuirse a una deficiente humectabilidad en el cátodo compuesto debido a la alta viscosidad del TMS/TTE provocando una alta polarización y un incremento en la resistencia en la celda [17].

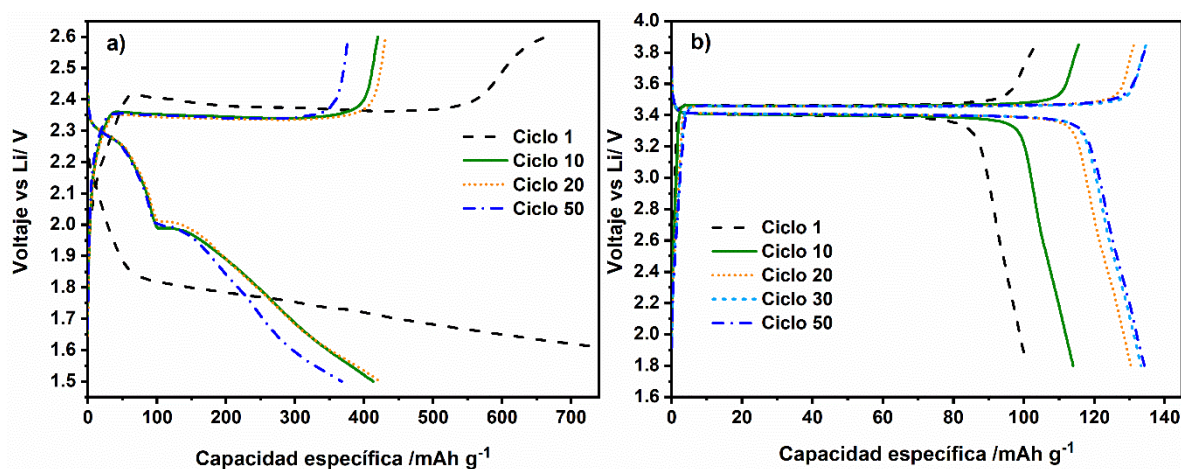


Figura 4.16 Curvas Carga/descarga de a) S-Corncob (carbón derivado de olote) y b) LiFePO₄-C, ciclados con el electrolito 1.5 M LiTFSI en los solventes TMS/TTE.

Por el otro lado, en la figura 4.16 (b), el LiFePO₄-C ha presentado un desempeño y una estabilidad relativamente buenos de acuerdo con su capacidad teórica de 170 mAh g⁻¹. Además, se muestra un comportamiento de aumento de la capacidad durante el progreso de los ciclos en LiFePO₄, las mesetas de litiación y delititación se observan a los potenciales reportados en la literatura [90-91]. Este aumento de capacidad podría estar asociado con la estabilización de la batería de media celda durante el ciclado mejorando la humectabilidad en el cátodo.

La Figura 4.17 (a) muestra las curvas de carga/descarga del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-Corncob}$ con los solventes TMS/TTE, antes de la prueba electroquímica, se realizó un pretratamiento a $32\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas a las celdas tipo moneda con el objetivo de mejorar la humectabilidad del cátodo (disminuyendo la viscosidad del electrolito). En los primeros ciclos la capacidad total del compuesto es de aproximadamente 700 mAh g^{-1} y se puede observar que tanto las mesetas de litiación como de delitiación del S están en el potencial esperado ($\sim 2.3\text{ V}$ y 2.1 V).

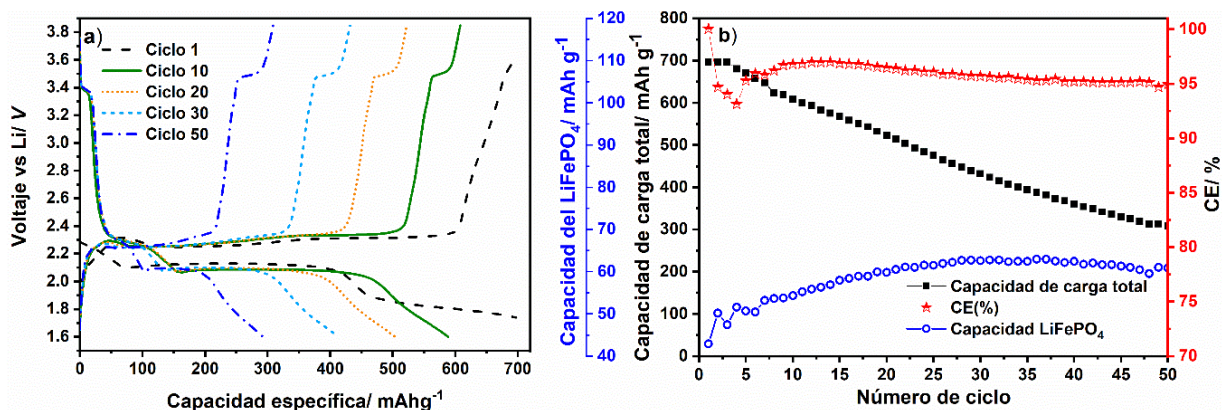


Figura 4.17 a) Curvas carga/descarga y b) Rendimiento del ciclado galvanostático del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ (azufre difundido en carbón de olote) con el electrolito 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE. La capacidad del LiFePO_4 fue calculada como se indica en la sección experimental.

El LiFePO_4 está electroquímicamente localizado, pero se puede observar un ligero exceso de potencial de delitiación a $\sim 3.45\text{ V}$ en contraste con su característico voltaje de activación constante. Por otro lado, el azufre tiene un buen rendimiento y más estabilidad en los primeros ciclos comparado con los resultados de la prueba anterior con solventes DME/DOL (Figura 4.15). La Figura 4.17 (b) muestra una CE estable de 95% después de 10 ciclos. La capacidad alcanzada al principio del ciclado resulta prometedora considerando una capacidad gravimétrica promedio del compuesto de $972\text{ mAhg}^{-1}_{\text{Comp}}$. La primera meseta de descarga relacionada con la transformación de polisulfuros de cadena larga es reducida debido a la restringida solubilidad de los polisulfuros del electrolito con TMS/TTE. La capacidad obtenida en los primeros ciclos es menor en comparación con otros solventes usados en baterías Li-S, la baja solubilidad resulta beneficiosa para suprimir la degradación por migración de estos polisulfuros de cadena larga [17]. Sin embargo, la pérdida de capacidad por ciclo se presenta de manera significativa después del ciclo 10, probablemente porque la

estructura natural del carbono derivado de la biomasa no es suficiente para confinar los productos de reacción secundaria del azufre.

4.3.2 Pruebas con diversos soportes carbonáceos para azufre

Para mejorar el rendimiento de la batería debido a que todavía se presenta la migración de polisulfuros, diferentes soportes de carbón fueron estudiados con el compuesto utilizando baterías de botón. En primer lugar, se realizaron pruebas con un carbón comercial comúnmente utilizado en super capacitores dentro del cual solo están presentes microporos en la estructura (Micropore). La Figura 4.18 (a) ilustra las curvas de carga/descarga del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-Micropore}$ con solventes TMS/TTE.

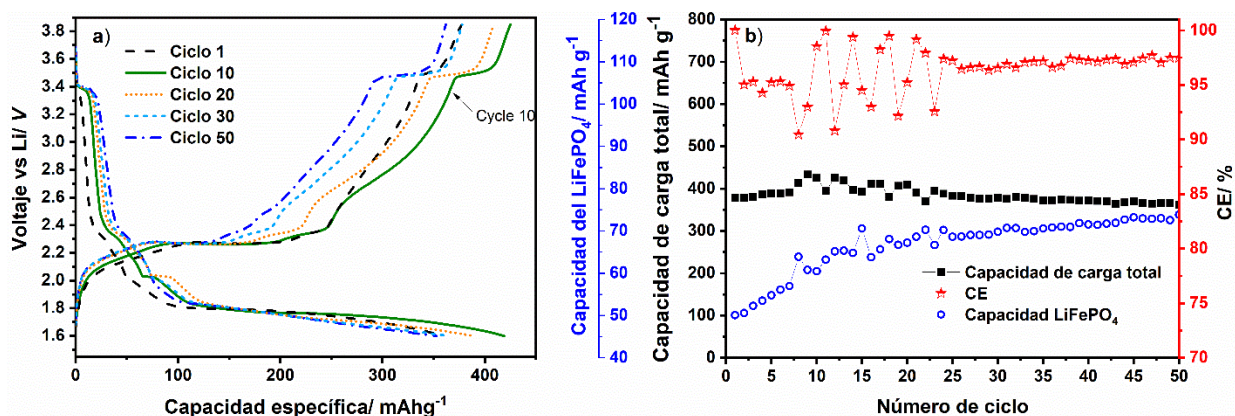


Figura 4.18 a) Curvas carga/descarga y b) Rendimiento del ciclado galvanostático del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-C(Micropore)}$ (Azufre infiltrado en carbón con microporos) con el electrolito 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE.

Se pueden observar tres mesetas diferentes en el proceso de descarga, la primera y segunda meseta ~ 2.3 y 2.0 V muestran baja capacidad gravimétrica y la tercera la meseta ~ 1.8 V proporciona el resto de la capacidad total. Además, se observa un mayor potencial de litación de azufre debido probablemente a el efecto de polarización generado por el electrolito. Además, la contribución de capacidad de LiFePO_4 en la capacidad total del compuesto está aumentando hasta los 50 ciclos, sus mesetas están presentes sin sobrepotencial significativo para activarlo y presenta más del 97% de CE, como se puede ver en la figura 4.18 (b).

Adicionalmente, el Ketjenblack, un material de uso frecuente como carbón de referencia, se usó como soporte para confinar los productos del S en la batería de media celda. En la Figura 4.19 (a), se muestra el perfil de carga/descarga del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-Ketjen}$. En contraste con los materiales analizados previamente, se puede observar una mejora el desempeño de la ciclabilidad del cátodo. Sin embargo, un ligero aumento en el potencial es necesario para las mesetas de descarga del S determinadas a ~ 2.20 V y 2.0 V, un proceso de polarización está claramente presente. La primera meseta relacionada a los polisulfuros de cadena larga es más grade de lo esperado (mayor capacidad gravimétrica), posiblemente por la adición del LiFePO_4 en el compuesto, considerando que solo el 50 % en peso de S es usado [17]. Se presentan diferencias mínimas entre la primera descarga de alta capacidad y las descargas de los ciclos posteriores, la estabilidad permanece hasta el ciclo 50 con una excelente CE de 99.0 %, como se puede observar en la figura 4.19 (b). El alto aprovechamiento del S como material activo se debe a la porosidad del carbón Ketjenblack (partículas de CB son aglomeradas y generan mesoporos inter-partículas) y una posible mejora de la humectabilidad al agregar nanopartículas de LiFePO_4 al cátodo compuesto. Se mejora la disolución de polisulfuros de alto orden sin una notable pérdida de capacidad por ciclo. Por lo tanto, una estructura de poros jerárquica parece ser prometedora para el mejor aprovechamiento de material activo.

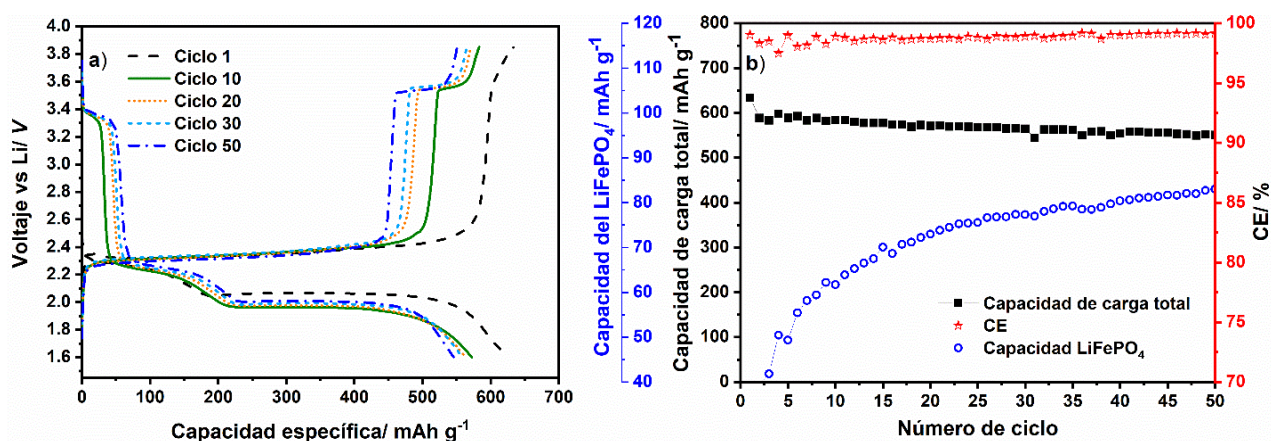


Figura 4.19 a) Curvas carga/descarga y b) Rendimiento del ciclado galvanostático del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-Ketjen}$ con el electrolito 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE.

La figura 4.20 ilustra las curvas dQ/dV de los composites $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ probados en diferente composición de electrolito. Se calcularon a partir de las curvas de carga / descarga de voltaje (V) frente a la capacidad (Q), reportado anteriormente en esta investigación en las Figuras 4.15 (a), 4.17 (a), 4.18 (a) y 4.19 (a), considerando el ciclo 10 para todas las celdas analizadas. Los procesos electroquímicos de la batería se pueden ver en detalle con la ayuda de este análisis, para determinar la existencia de fenómenos en los ciclos de carga/descarga, incluso con más precisión que la voltamperometría cíclica, debido a que se puede realizar la evaluación de los procesos completos de cualquier ciclo seleccionado. La Figura 4.20 (a) corresponde a la litiación y delititación del composite $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ - Corncob (con soporte de carbón de olote), probado con el solvente DME/DOL.

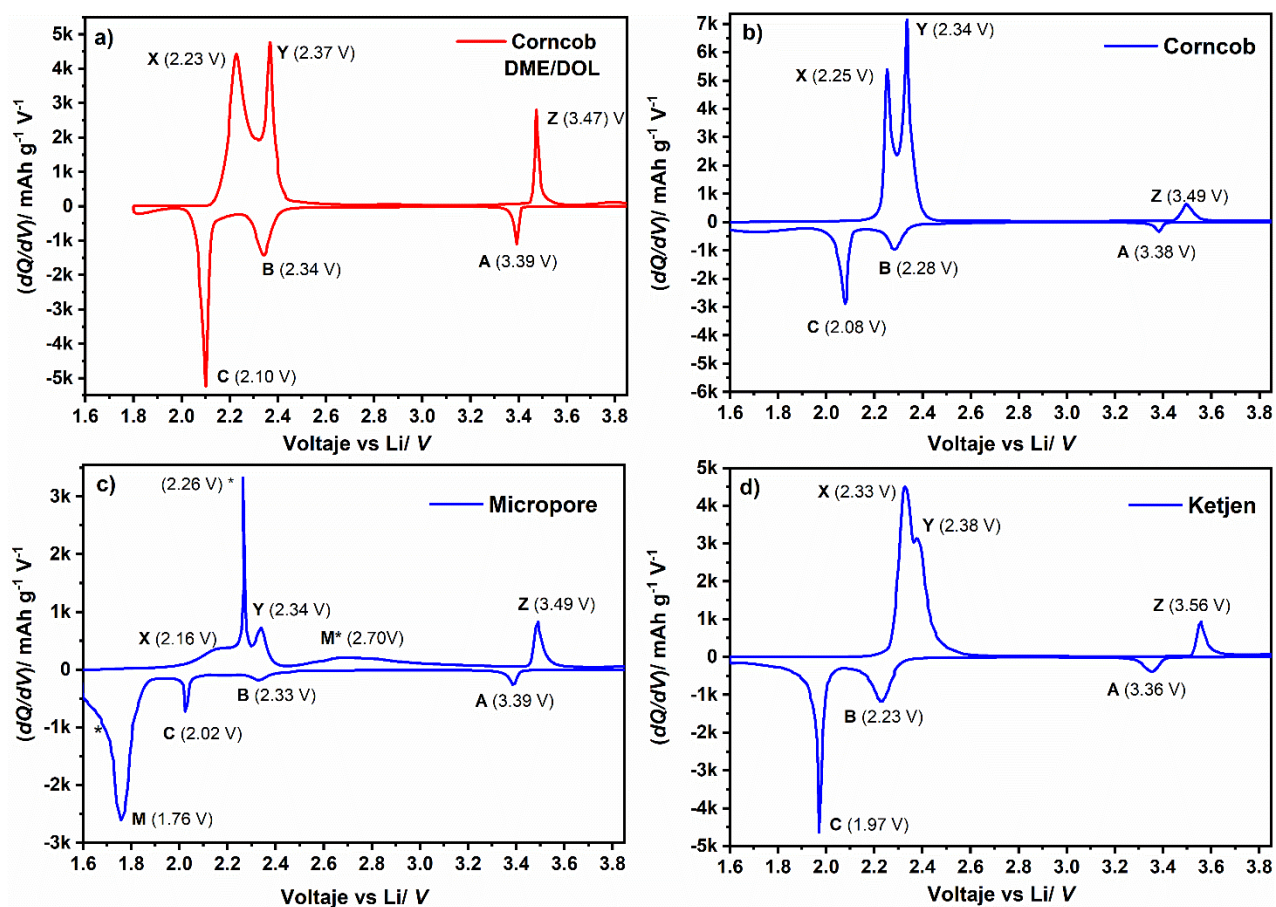


Figura 4.20 Curvas dQ/dV calculadas de los datos de ciclado de carga/descarga del cátodo composite $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ con el electrolito 1.0 M LiTFSI en DME/DOL con carbón a) corncob y con el electrolito 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE con los carbones b) corncob, c) micropore y d) Ketjen.

Los picos relacionados con LiFePO_4 y el azufre se pueden observar a potenciales comparables a los reportados en la literatura. Los picos atribuidos a la litiación del azufre se presentan a 2.34 y 2.10 V y los correspondientes a la delitaci3n a 2.23 y 2.37 V, en este ciclo seleccionado no se observaron problemas de capacidad inestable o carga infinita. Es interesante observar que el pico b \sim 2.34 V, relacionado con los polisulfuros de alto orden, se encuentra a un potencial m1s bajo en el barrido de voltaje inverso en comparaci3n con otras muestras con diferentes solventes de electrolito. Adem1s, los picos agudos relacionados con la carga y descarga de LiFePO_4 est1n bien definidos en 3.47 V y 3.39, respectivamente. Como todas las se1ales de ambos materiales activos est1n bien determinadas, en los potenciales esperados, esta celda es usada como referencia para el an1lisis del c1todo composito en los siguientes materiales carbonosos.

Las Figuras 4.20 (b), (c) y (d) corresponden a los procesos de litiaci3n y delitaci3n del composito $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ probado en el electrolito con solvente TMS / TTE y diferentes soportes de carb3n. En la Figura 4.20 (b), se observan picos del material composito $\text{LiFePO}_4\text{-S-Corncob}$, en una posici3n similar en comparaci3n con la muestra probada con solventes DME/DOL tomada como referencia, pero se puede observar un ligero incremento del potencial durante la litiaci3n para el azufre a 2.28 V y 2.08 V comparados con los 2.34 V y 2.10 V en DME/DOL. Es interesante ver que los picos relacionados con la delitaci3n de S no muestran polarizaci3n, se encuentran a una distancia relativamente corta a 2.25 y 2.34 V. Por otro lado, los picos asociados a la utilizaci3n del LiFePO_4 son un poco m1s anchos.

La Figura 4.20 (c) muestra los picos del composito $\text{LiFePO}_4\text{-S-Micropore}$, las primeras dos se1ales para el S est1n en posiciones similares a las de la 1ltima muestra, pero se observa un pico adicional para el proceso de litiaci3n (M a 1.76 V) as1 como para la delitaci3n (M* a 2.70 V) del azufre. El composito S/C presenta dos mecanismos de conversi3n, el t1pico s3lido-l3quido-s3lido (perfiles de voltaje con dos mesetas) y la conversi3n de cuasi estado s3lido (QSS, por sus siglas en ingl3s) que presenta una sola meseta en la descarga. Este comportamiento mixto puede ser asignado a una humectabilidad relativamente buena en microporos entre 1-2 nm y a condiciones deficientes para el ingreso del electrolito a los

microporos agudos menores a 1 nm (conversión QSS) [97-99]. Un mayor potencial es necesario para activar el S que se encuentra en los microporos de menor tamaño debido a la insuficiente humectabilidad del electrolito en el cátodo. Además, se observa un intenso pico de oxidación (*) a 2.26 V, probablemente relacionado con la alta polarización de carga producida por los efectos en los microporos mencionados anteriormente, antes del inicio del segundo pico de delitiación ubicado a 2.34 V.

Finalmente, la curva dQ/dV del material compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-Ketjen}$ se presenta en la figura 4.20 (d), todos los picos de ambos materiales activos se presentan a potenciales más altos (en barrido de voltaje directo e inverso) comparados con los compuestos evaluados con los otros carbones. Además, se observa una alta polarización entre la litiación y la delitiación de los picos de azufre C (1.97 V) y X (2.33 V). Durante el proceso de delitiación de LiFePO_4 el pico Z se mueve hasta 3.56 V, probablemente afectado por el incremento de la resistividad total de la celda durante el ciclado. Sin embargo, como podemos observar en la tabla 5, $\text{LiFePO}_4\text{-S-Ketjen}$ es la muestra de compuesto con mejor rendimiento después de 50 ciclos con una CE del 99% y una pérdida de capacidad por ciclo de aproximadamente 0.264%, que resulta en la mayor capacidad gravimétrica final entre todas las muestras (particularmente después del ciclo 10 la pérdida de capacidad por ciclo se reduce a 0,129%).

Tabla 5. Datos de caracterización de las muestras del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ (con diferentes soportes de carbón) con 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE.

Muestra	Max. Cap. ^a (mAhg ⁻¹)	Max. Cap. ^b (mAhg ⁻¹)	Fading/ ciclo (%)	CE (%) (50 ciclos)	S Carga Plateau (V)	LiFePO ₄ Carga Plateau (V)
Corncob	698	405	1.115	94.9	2.25	3.49
Micropore	433	217	0.108	97.5	2.26	3.49
Ketjen	634	424	0.264	99.0	2.33	3.56

a) Considerando sólo la masa de los materiales activos

b) Considerando la masa total del slurry

Después del análisis de los resultados, la muestra $\text{LiFePO}_4\text{-S-Micropore}$ mostró resultados similares a los encontrados en la literatura [98-99], con 0,108% de pérdida de capacidad por ciclo debido a una buena retención física de los polisulfuros de litio en la estructura de carbón completamente microporosa, pero con una capacidad gravimétrica inicial relativamente baja. Por otro lado, es interesante observar un desempeño diferente entre las muestras $\text{LiFePO}_4\text{-S-Corncob}$ y $\text{LiFePO}_4\text{-S-Ketjen}$ cuando tienen los tres diferentes tipos de poros (micro, meso y macroporos) [100], pero con diferente distribución de poros. El compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$, cuando se usa con azufre difundido en carbón de olote, presenta la capacidad gravimétrica inicial más alta, pero con alta pérdida de capacidad por ciclo de 1.115%, de acuerdo con la tabla 5.

La naturaleza del carbón de olote de maíz (estructura en forma laminar) mejora la humectabilidad en el cátodo y reduce el potencial de delitiación de ambos materiales activos (2.25 y 3.49 V), como se puede observar en la tabla 5, pero esta morfología probablemente no sea beneficiosa para controlar la migración de los polisulfuros. Se ha reportado un comportamiento similar cuando este carbón derivado de la biomasa se usa en baterías de Li-S [101]. A pesar de su alta capacidad gravimétrica inicial y un bajo potencial de activación requerido, existe una importante pérdida de capacidad por ciclo, debido posiblemente a la morfología natural ya mencionada anteriormente. La distribución homogénea de los micro y mesoporos en el ketjenblack comercial resulta en un mejor rendimiento, reflejado en una eficiente utilización de S y LiFePO_4 durante el proceso de ciclado del compuesto, incluso cuando se presenta alta polarización.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se propuso y probó un nuevo cátodo composito mixto de batería, denominado “dos cátodos en uno”. Es la primera vez que se juntan dos materiales activos (LiFePO_4 y azufre) de naturalezas diferentes en un solo cátodo de baterías de ion Li. A partir del presente estudio se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- La activación del azufre no es significativa cuando se utiliza LiPF_6 como electrolito.
- El recubrimiento con carbón del LiFePO_4 es necesario para minimizar las reacciones químicas entre ellos.
- Un proceso alternativo de carbón hidrotermal para recubrir el LiFePO_4 ha sido desarrollado, evitando su descomposición química. El carbón obtenido por HTC aumenta considerablemente su grado grafitico con un tratamiento térmico de baja temperatura (650°C).
- El composito $\text{LiFePO}_4\text{-S-Corncob}$ trabaja apropiadamente, utilizando como electrolito LiTFSI en la mezcla de solventes (DME/DOL), activando el S y mostrando parcialmente sus propiedades en los primeros ciclos de carga/descarga de la batería.
- Las curvas dQ/dV demuestran que la litación y delitación del composito $\text{LiFePO}_4\text{-S-Corncob}$ se lleva a cabo de manera independiente, con relativa estabilidad, sin que suceda la reacción de sustitución del anión $(\text{PO}_4)^{3-}$ por el $(\text{SO}_4)^{2-}$ en el LiFePO_4 .

Posteriormente, se buscó la mejora del rendimiento de los cátodos compositos de S y LiFePO_4 a través de estrategias de mitigación de la migración de polisulfuros. Con la caracterización realizada se llega a las siguientes conclusiones:

- El ciclado galvanostático de las baterías ensambladas con electrolitos de alta densidad (1.5 M LiTFSI en Solventes TMS/TTE) mejora significativamente el desempeño de

la batería con cátodo de composito $\text{LiFePO}_4\text{-S}$, trabajando adecuadamente como cátodo de batería de iones de litio.

- El $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ mejora su desempeño en la batería a medida que transcurren los ciclos, indicando que los dos materiales pueden trabajar de manera sinérgica sin reaccionar entre ellos.
- La más alta capacidad gravimétrica fue obtenida cuando se usó carbón Ketjenblack como estructura para confinar los productos de reacción del azufre en los compositos $\text{LiFePO}_4\text{-S}$. Una alta retención de capacidad del 70% y una CE del 99% fue lograda después de 50 ciclos.

RECOMENDACIONES

- La optimización del desempeño de este nuevo composito catódico puede ser alcanzada modulando la distribución del tamaño de poro del carbón y la composición del electrolito y solventes.
- Determinar la cantidad de recubrimiento de carbón óptima para el LiFePO_4 , de tal forma que se pueda maximizar la cantidad de energía obtenida de la batería, sin reaccionar éste con el S.
- Utilizar diferentes electrolitos/solventes para utilizar en el nuevo cátodo composito en condiciones de alta potencia.
- Realizar caracterización química del cátodo composito por técnicas como XPS.

Referencias

- [1] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick y J. M. Tarascon, «Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage,» *Nat. Mater.*, vol. 11, pp. 19-29, 2012.
- [2] J. Hwang, G. Kumar, S. Lee, T. You y D. Kim, «Improvement of Li-Sulfur Cell Cycling Performance by Use of Fe_{1-x}S@NC as a Functional Additive for Chemical Confinement of Lithium Polysulfides,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, p. A5201, 2019.
- [3] C. S. Kim, A. Guerfi, P. Hovintog, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Vijh, K. Z. M. Armand, M. Armand y K. Zaghib, «Facile dry synthesis of sulfur-LiFePO₄ core-shell composite for the scalable fabrication of lithium/sulfur batteries,» *Electrochem. Commun.*, vol. 32, pp. 35-38, 2013.
- [4] A. Berger, A. T. S. Freiberg, A. Siebel, R. Thomas, M. U. M. Patel, M. Tromp, H. A. Gasteiger y Y. Gorlin, «The Importance of Chemical Reactions in the Charging Process of Lithium-Sulfur Batteries,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, p. A1288, 2018.
- [5] W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z. W. Seh, N. Liu y Y. Cui, «High-performance hollow sulfur nanostructured battery cathode through a scalable, room temperature, one-step, bottom-up approach,» *Proc. Mont. Acad. Sci.*, vol. 110, pp. 7148-7153, 2013.
- [6] S. Risse, N. A. Cañas, N. Wagner, E. Härk, M. Ballauff y K. A. Friedrich, «Correlation of capacity fading processes and electrochemical impedance spectra in lithium/sulfur cells,» *J. Power Sources*, vol. 323, pp. 107-114, 2016.
- [7] J. D. McBrayer, T. E. B. B. R. Perdue, C. A. Apblett y F. H. Garzon, «Polysulfide Speciation in the Bulk Electrolyte of a Lithium Sulfur Battery,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, p. A876, 2018.
- [8] S. Li, B. Jin, X. Zhai, H. Li y Q. Jiang, «Review of Carbon Materials for Lithium-Sulfur Batteries,» *ChemistrySelect*, vol. 3, p. 2245, 2018.
- [9] X. Li, Y. Z. Jiang, X. K. Li, H. X. Jiang, J. L. Liu, J. Feng, S. B. Lin y X. Guan, «Electrochemical property of LiFePO₄/C composite cathode with different carbon sources,» *Rare Met.*, vol. 37, pp. 743-749, 2018.
- [10] Q. X. R. M. 2. 3. 9. W. Ma, «Lithium cobaltate: a novel host material enables high-rate and stable lithium-sulfur batteries,» *Rare Met.*, vol. 37, pp. 929-935, 2018.
- [11] Z.-Z. Yang, H.-Y. Wang, L. Lu, C. Wang, X.-B. Zhong, J.-G. Wang y Q.-C. Jiang, «Hierarchical TiO₂ spheres as highly efficient polysulfide host for lithium-sulfur batteries,» *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 22990, 2016.
- [12] Y. Liu, C. Cui, Y. Liu, W. Liu y J. Wei, «Application of MoS₂ in the cathode of lithium sulfur batteries,» *RSC Adv.*, vol. 10, pp. 7384-7395, 2020.

- [13] Y. He, Z. Shan, T. Tan, Z. Chen y Y. Zhang, «Ternary Sulfur/Polyacrylonitrile/SiO₂ Composite Cathodes for High-Performance Sulfur/Lithium Ion Full Batteries,» *Polymer*, vol. 10, p. 930, 2018.
- [14] S. B. Lee, S. H. Cho, V. Aravindan, H. S. Kim y Y. S. Lee, «Improved Cycle Performance of Sulfur-Doped LiFePO₄ Material at High Temperatures,» *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 30, n° 10, pp. 2223-2226, 2009.
- [15] J. Yan, X. Liu y B. Li, «Capacity Fade Analysis of Sulfur Cathodes in Lithium–Sulfur Batteries,» *Adv. Sci.*, vol. 3, p. 1600101, 2016.
- [16] K. Okada, I. Kimura y K. Machida, «High rate capability by sulfur-doping into LiFePO₄ matrix,» *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 5848-5853, 2018.
- [17] C. Weller, S. Thieme, P. Härtel, H. Althues y S. Kaskel, «Intrinsic Shuttle Suppression in Lithium-Sulfur Batteries for Pouch Cell Application,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, p. A3766, 2017.
- [18] Chustian Glaize and Sylvie Genies, «Lithium batteries and others electrochemical storage systems,» London UK: *John Wiley & Sons*, 2013.
- [19] M. Winter, J. Besenhard, M. E. Sparh y P. Novak, «Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries,» *Adv. Mater.*, vol. 10, pp. 725-763, 1998.
- [20] D. Guyomard y J. M. Tarascon, «Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries,» *Adv. Mater.*, vol. 6, pp. 408-412, 1994.
- [21] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon y L. C. Klein, «CoO₂, The End Member of the Li_xCoO₂ Solid Solution,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, p. 1114, 1996.
- [22] K. Ozawa, «Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system,» *S. State Ionics*, vol. 69, pp. 212-221, 1994.
- [23] C. M. Hayner, X. Zhao y H. H. Kung, «Materials for rechargeable lithium-ion batteries,» *Annu Rev Chem Biomol Eng.*, vol. 3, pp. 445-471, 2012.
- [24] X. Liang, C. Hart y Q. Pang, «A highly efficient polysulfide mediator for lithium–sulfur batteries,» *Nat. commun.*, vol. 6, p. 5682, 2015.
- [25] J. Yan, X. Liu y B. Li, «Capacity Fade Analysis of Sulfur Cathodes in Lithium– Sulfur Batteries.,» *Adv. Sci.*, pp. 1-10, 2016.
- [26] X. Tao, J. Wang y C. Liu, «Balancing surface adsorption and diffusion of lithium-polysulfides on nonconductive oxides for lithium–sulfur battery design.,» *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 11203, 2016.
- [27] M. Cuisinier, P. E. Cabelguen, S. Evers, G. He, M. Kolbeck, A. Garsuch, T. Bolin, M. Balasubramanian y L. F. Nazar, «Sulfur Speciation in Li-S Batteries Determined by Operando X-Ray Absorption Spectroscopy,» *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 3227-3232, 2013.

- [28] Q. Wang, J. Zheng, E. Walter, H. Pan, D. Lv, P. Zuo, H. Chen, Z. D. Deng, B. Y. Liaw y X. Yu, «Direct Observation of Sulfur Radicals as Reaction Media in Lithium Sulfur Batteries,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, pp. A474-A478, 2015.
- [29] S. S. Zhang, «Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions,» *J. Power Sources.*, 231, 2013, 153., vol. 231, pp. 153-162, 2013.
- [30] Y. X. Yin, S. Xin, Y. G. Guo y L. J. Wan, «Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects.2013,» *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, pp. 13186-13200, 2013.
- [31] M. Barghamadi, A. S. Best, A. I. Bhatt, A. F. Hollenkamp, M. Musameh, R. J. Rees y T. R  ther, «Lithium-Sulfur Batteries - The Solution is in the Electrolyte, but is the Electrolyte a Solution?,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 3902-3920, 2014.
- [32] J. Scheers, S. Fantini y P. A. Johansson, «Review of Electrolytes for Lithium–sulphur Batteries,» *J. Power Sources*, vol. 255, pp. 204-218, 2014.
- [33] S. Thieme, J. Brückner y A. Meier, «A lithium–sulfur full cell with ultralong cycle life: influence of cathode structure and polysulfide additive,» *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 3808-3820, 2015.
- [34] E. Peled, «Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes.,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, p. 1621, 1989.
- [35] D. Chang, S. H. Lee, S. W. Kim y H. T. Kim, «Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium sulfur batteries,» *J. Power Sources*, pp. 452-460, 2002.
- [36] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya y H. D. Abruna, «Effects of Liquid Electrolytes on the Charge-Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-Ray Absorption Spectroscopic Studies.,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 25132–25137, 2011.
- [37] H. S. Kim y C. S. Jeong, «Electrochemical Properties of Binary Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries.,» *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 32, p. 3682–3686., 2011.
- [38] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, M. Wu, J. Jin, H. Zhang y X. Wu, «Improved Cycling Performances of Lithium Sulfur Batteries with LiNO₃-Modified Electrolyte,» *J. Power Sources*, vol. 196, p. 9839–9843, 2011.
- [39] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N. J. Dudney y C. Liang, «Phosphorous Pentasulfide as a Novel Additive for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries,» *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, pp. 1064-1069, 2013.
- [40] F. Wu, J. T. Lee, N. Nitta, H. Kim, O. Borodin y G. Yushin, «Lithium Iodide as a Promising Electrolyte Additive for Lithium-Sulfur Batteries: Mechanisms of Performance Enhancement,» *Adv. Mater.*, vol. 27, pp. 101-108, 2015.

- [41] Z. Jin, K. Xie, X. Hong, Z. Hu y X. Liu, «Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells,» *J. Power Sources*, vol. 218, pp. 163-167, 2012.
- [42] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, H. Zhang, L. Huang y J. Jin, «Highly Dispersed Sulfur in Ordered Mesoporous Carbon Sphere as a Composite Cathode for Rechargeable Polymer Li/S Battery,» *J. Power Sourc.*, vol. 196, p. 3655–3658, 2011.
- [43] X. Li, Y. Cao, W. Qi, L. V. Saraf, J. Xiao, Z. Nie, J. Mietek, J.-G. Zhang, B. Schwenzer y J. Liu, «Optimization of Mesoporous Carbon Structures for Lithium–sulfur Battery Applications,» *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 16603, 2011.
- [44] S.-R. Chen, Y.-P. Zhai, G.-L. Xu, Y.-X. Jiang, D.-Y. Zhao, J.-T. Li, L. Huang y S.-G. Sun, «Ordered Mesoporous Carbon/Sulfur Nanocomposite of High Performances as Cathode for Lithium–sulfur Battery,» *Electrochim. Acta*, vol. 56, p. 9549–9555, 2011.
- [45] X. Ji, K. T. Lee y L. F. A. Nazar, «Highly Ordered Nanostructured Carbon–sulphur Cathode for Lithium–sulphur Batteries,» *Nat. Mater.*, vol. 8, pp. 500-506, 2009.
- [46] H. Althues, S. Dörfler, S. Thieme, P. Strubel y S. Kaskel, «Sulfur Cathodes,» de *Lithium-Sulfur Batteries*, Hoboken, USA, JohnWiley & Sons Ltd, 2019, pp. 38-42.
- [47] F. Xu, Z. Tang y S. Huang, «Facile synthesis of ultrahigh-surface-area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage,» *Nature Commun.*, vol. 6, p. 7221, 2015.
- [48] H. Zhong, F. Xu y Z. Li, «High-energy supercapacitors based on hierarchical porous carbon with an ultrahigh ion-accessible surface area in ionic liquid electrolytes,» *Nanoscale*, vol. 5, p. 4678–4682., 2013.
- [49] F. Beguin y E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, Boca Raton: CRC press, 2010.
- [50] S. E. Cheon, K. S. Ko, J. H. Kim, S. W. Chin y H. T. Kim, «Rechargeable lithium sulfur batteries I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, p. A796, 2003.
- [51] S. E. Cheon, S. S. Choi, J.-S. Han, Y.-S. han, B.-H. Jung y H. S. lim, «Capacity fading mechanism on cycling a high capacity secondary sulfur cathode,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, pp. A2067-A2073, 2004.
- [52] X. M. He, W. H. Pu, J. U. Ren, L. Wang, J. L. Wang, C. Y. J. y C. R. Wan, «Charge/ discharge characteristics of sulfur composite electrode at different temperature and current density in rechargeable lithium batteries,» *Ionics*, vol. 14, pp. 335-337, 2008.
- [53] H.-S. Ryu, H.-J. Anh, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, K.-K. Cho, T.-H. Nam y J.-U. Kim, «Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature,» *J. Power Sourc.*, vol. 163, pp. 201-206, 2006.

- [54] Y. V. Mikhaylik y J. R. Akridge, «Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. A1969, 2004.
- [55] B. L. Ellis, K. T. Lee y L. F. Nazar, «Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries,» *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 691-714, 2010.
- [56] A. K. Padhi, «Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,» *J. Electrochem. Soc.* 1997, vol. 144, p. 1188, 1997.
- [57] C. A. J. Fisher, V. M. Hart Prieto y M. S. Islam, «Lithium Battery Materials LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into Defect Association, Transport Mechanisms, and Doping Behavior,» *Chem. Mater.* 2008, 20 (18), 5907–5915., vol. 20, pp. 5907-5915, 208.
- [58] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras y F. Weill, «Lithium Deintercalation in LiFePO_4 Nanoparticles via a Domino-Cascade Model,» *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 665-671, 2008.
- [59] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier y J. M. Tarascon, «Study of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy,» *Chem. Mater.*, vol. 18, p. 5520–5529, 2006.
- [60] H. Huang, S.-C. Yin y L. F. Nazar, «Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rates,» *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, p. A170, 2001.
- [61] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci y D. Guyomard, «Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn_2O_4 ,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, p. 1421, 1994.
- [62] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra y D. Aurbach, «Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, p. 3243, 2011.
- [63] E. Barsoukov y J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications., New jersey: John Wiley and sons, 2005.
- [64] J. Wang, Analytical Electrochemistry, USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [65] E. L. y. K. R. W. R. G. Compton, Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes, Singapore: World Scientific, 2013.
- [66] J. Heinze, «Cyclic voltammetry "electrochemical spectroscopy". New analytical methods,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 23, pp. 831-847, 1984.
- [67] A. J. Bard y L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications; Wiley, 2001., USA: Wiley, 2001.
- [68] A. Chagnes, Fundamentals in Electrochemistry and Hydrometallurgy, de Lithium process chemistry: resources, extraction, batteries, and recycling, USA: Elsevier, 2015.
- [69] S. Challa y S. R. Kumar, Raman Spectroscopy for Nanomaterials, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.

- [70] D. A. Long, *The Raman Effect - A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, Bradford: Wiley, 2002.
- [71] A. C. Ferrari y J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,» *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 14095, 2000.
- [72] R. E. Dinnebier, *Powder Diffraction : Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry, 2008.
- [73] X. Ji, K. T. Lee y L. F. Nazar, «A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries,» *Nat. Mater.*, vol. 8, pp. 500-506, 2009.
- [74] T. Matthias, K. Kaneko, A. V. Naymark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reynoso, J. Rouquerol y K. S. W. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),» *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, pp. 1052-1069, 2015.
- [75] G.-G. L., *Carbon derived from biomass for cathode composite materials for Li-S batteries*, México: Tesis, 2016.
- [76] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D. W. Wang, H. M. Cheng y F. Li, «More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects,» *Adv. Mater.*, vol. 29, p. 1606823, 2017.
- [77] Y. Wu, T. Momma, S. Ahn, T. Yokoshima, H. Nara y T. Osaka, «On-site chemical pre-lithiation of S cathode at room temperature on a 3D nano-structured current collector,» *J. Power*, vol. 366, pp. 65-71, 2017.
- [78] D. W. Wang, Q. C. Zeng, G. M. Zhou, L. C. Yin y F. Li, «Carbon–sulfur composites for Li–S batteries: status and prospects,» *J. Mater. Chem.*, vol. 1, pp. 9382-9394, 2013.
- [79] R. Dominko, A. Vizintin, G. Aquilanti, L. Stievano, M. J. Helen, A. R. Munnangi, M. Fichtner y I. Arcong, «Polysulfides Formation in Different Electrolytes from the Perspective of X-ray Absorption Spectroscopy,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, p. A5014, 2018.
- [80] T. Yim, M.-S. P. J.-S. Yu, K. J. Kim, K. Y. Im, J.-H. Kim, G. Jeong, S. G. Woo, K. S. Kang, I. Lee, Y.-J. Kim, S. G. Woo, K. S. Kang, I. Lee y Y.-J. Kim, «Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li–S batteries,» *Electrochim. Acta*, vol. 107, p. 454, 2013.
- [81] J. Y. Hwang, H. M. Kim y Y. K. Sun, «Controlling the Wettability between Freestanding Electrode and Electrolyte for High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, pp. A5006-A5013, 2018.
- [82] Z. Gong y Y. Yang, «Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, p. 3223–3242, 2011.
- [83] N. Reham, J.-N. Chotard, L. Dupont, C. Delacourt, W. Walker, M. Armand y J.-M. Tarascon, «A 3.6 V Lithium-Based Fluorosulphate Insertion Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries,» *Nat. Mater.*, vol. 9, pp. 68-74, 2009.

- [84] Q. Yan, R. Li, H. Toghiani, Z. Cai y J. Zhang, «Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres Obtained by Hydrothermal Carbonization of Wood-derived and Other Saccharides,» *Trends in Renewable Energy*, vol. 1, pp. 119-128, 2015.
- [85] S. Bower, R. Wickramasinghe, N. J. Nagle y D. J. Schell, «Modeling Sucrose Hydrolysis in Dilute Sulfuric Acid Solutions at Pretreatment Conditions for Lignocellulosic Biomass,» *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 7354-7362, 2008.
- [86] C. E. Wymanet, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch y Y. Y. Lee, «Coordinated Development of Leading Biomass Pretreatment Technologies,» *Bioresour. Technol*, vol. 96, pp. 1959-1966, 2005.
- [87] G. Santamaría-Juárez, E. Gómez-Barojas, E. Quiroga-González, E. Sánchez-Mora, M. Quintana-Ruíz y J. D. Santamaría-Juárez, «Safer modified Hummers' method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield,» *Mater. Res. Express*, vol. 6, p. 125631, 2019.
- [88] W. Xu, J. Xiao, J. Zhang, D. Wang y J.-G. Zhang, «Optimization of Nonaqueous Electrolytes for Primary Lithium/Air Batteries Operated in Ambient Environment,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. A773, 2009.
- [89] M. S. Wu, T. L. Liao, Y. Y. Wang y C. C. Wang, «Assessment of the Wettability of Porous Electrodes for Lithium-Ion Batteries,» *J. Appl. Electrochem*, vol. 34, pp. 797-805, 2004.
- [90] S. Franger, C. Bourbon y F. Le Cras, «Optimized Lithium Iron Phosphate for High-Rate Electrochemical Applications,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, pp. A1024-A1027, 2004.
- [91] J. L. L. Z. F. Haifang Ni, H. Ni, J. Liu y L. Zhen Fan, «Carbon-coated LiFePO₄-porous carbon composites as cathode materials for lithium ion batteries,» *Nanoscale*, vol. 5, p. 2164, 2013.
- [92] Y. Matsumae, K. Obata, A. Ando, M. Yanagi, Y. Kamei, K. Ueno, K. Dokko y M. Watanabe, «Effects of Sulfur Loading, Cathode Porosity, and Electrolyte Amount on Li-S Battery Performance with Solvate Ionic Liquid Electrolyte,» *Electrochemistry*, vol. 87, pp. 254-259, 2019.
- [93] X. B. Cheng, J. Q. Huang, H. J. Peng, J. Q. Ni, Q. Zhang y F. Weii, «Polysulfide shuttle control: Towards a lithium-sulfur battery with superior capacity performance up to 1000 cycles by matching the sulfur/electrolyte loading,» *J. Power Sourc.*, vol. 253, pp. 263-268, 2014.
- [94] S. S. Zhang, «Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions,» *J. Power Sourc.*, vol. 231, pp. 153-162, 2013.
- [95] L. Jannelli, A. Inglese, A. Sacco y P. Ciani, «Thermodynamic and Physical Behaviour of Binary Mixtures Involving Sulfolane Viscosity, Dielectric Constant and Solid + Liquid Phase Diagram of mixture of dioxane+sulfolane,» *Naturforsch*, vol. 30, p. 87, 1975.
- [96] Q. Zou y Y. C. Lu, «Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV-vis Spectroscopic Study,» *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, pp. 1518-1525, 2016.

- [97] E. Markevich, G. Salitra, F. Tayosef y F. Chesneau, «Review-On the Mechanism of Quasi-Solid-State Lithiation of Sulfur Encapsulated in Microporous Carbons: Is the Existence of Small Sulfur Molecules Necessary?», *Journal of the Electrochem. Soc.*, vol. 164, p. A6244, 2017.
- [98] S. Xin, L. Gu, N. H. Zhao, Y. X. Yin y L. J. Zhou, «Smaller Sulfur Molecules Promise Better Lithium–Sulfur Batteries», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, 2012.
- [99] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch y A. Panchenko, «Sulfur-Impregnated Activated Carbon Fiber Cloth as a Binder-Free Cathode for Rechargeable Li-S Batteries», *Adv. Mater.*, vol. 23, p. 5641, 2011.
- [100] Christian Kensy, Paul Härtel, Johannes Maschita, Susanne Dörfler, Benjamin Schumm, Thomas Abendroth, Holger Althues, Bettina V. Lotsch, Stefan Kaskel, «Scalable production of nitrogen-doped carbons for multilayer lithium-sulfur battery cells», *Carbon.*, vol. 161, p. 190, 2020.
- [101] J. Guo, J. Zhang, F. Jiang, S. Zhao, Q. Su y G. Du, «Microporous carbon nanosheets derived from corncobs for lithium–sulfur batteries», *Electrochem. Acta*, vol. 176, pp. 853-860, 2015.

APÉNDICES

Apéndice A: Pruebas de rendimiento en baterías con cátodos de S y compositos LiFePO₄- S

Las pruebas de rendimiento son una técnica útil para evaluar el desempeño electroquímico del material activo del electrodo. Se presenta un estudio inicial para un trabajo futuro, en donde se mide la cantidad de carga almacenada dentro del electrodo bajo diferentes condiciones experimentales, aplicadas por etapas, conforme avanzan ciclos. Los experimentos pueden ser controlados de diferentes maneras, en las pruebas con control galvanostático la corriente es determinada y definida para cada una de las etapas. La corriente de carga y descarga es expresada como C-rate, se calcula con la capacidad teórica del material activo de la batería. Para baterías Li-S es común utilizar una velocidad de C/10 para cargar y descargar la batería en 10 horas.

Procedimiento

La tabla 1 muestra los límites de voltaje para cada uno de los electrodos. El plan de prueba para cada uno de los materiales, en donde existe un rango de ciclos para cada etapa del ensayo, se muestra en la tabla 2.

Tabla A1. Límites de voltaje para el ciclado carga/descarga galvanostático

Límites de Voltaje	Muestras
1.8-3.85	Composito LiFePO₄-S
1.8-2.8	Azufre

Tabla A2. Plan de velocidades de ciclado durante la prueba de rendimiento

Ciclos	1-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-30	31-35	36-40	41-45
Velocidad	C/10	C/5	C/2	C	2C	C	C/2	C/5	C/10

Las velocidades (C-rates) del plan de prueba aplican para el composito LiFePO₄-S, ya que para el azufre se calculó la densidad de corriente correspondiente. Los cátodos se prepararon

como se indica en la parte experimental de esta tesis, para las baterías con estrategias para la mitigación de migración de polisulfuros. El electrolito utilizado es 1.0 M LiTFSI en DME/DOL con 0.25 M LiNO₃ como aditivo.

Curvas carga-descarga y pruebas de rendimiento para la celda de Azufre

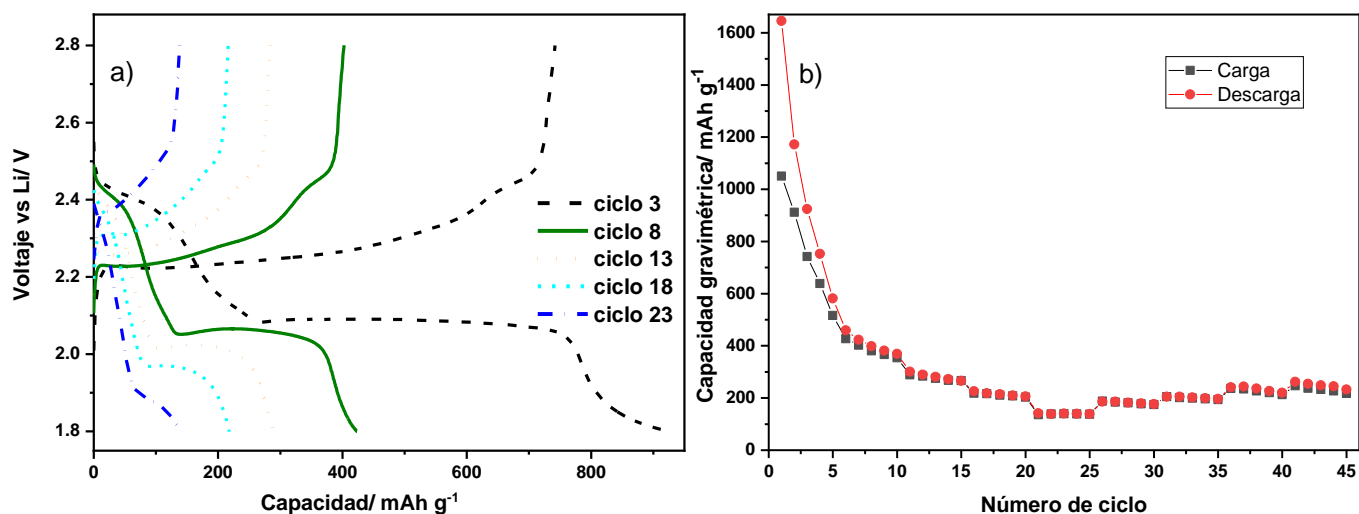


Figura A1. a) Curvas carga/descarga a diferentes C-rates para celdas con electrodo de azufre y b) pruebas de rendimiento, para el cátodo de azufre. La proporción de material en electrodo CNT :

S/C : CMC es 15:80:5

Para el perfil de carga/descarga de la figura 1a, se graficaron los ciclos intermedios para cada etapa de velocidad (ciclos 3, 8, 13, 18 y 23), considerando que ya en estos ciclos se estabiliza el desempeño de la batería después del cambio de velocidad. En los primeros ciclos se llegan a alcanzar más de 1000 mAh g⁻¹, como se puede ver en la Figura 1b. Sin embargo, se puede observar que la capacidad gravimétrica disminuye drásticamente conforme aumenta la corriente aplicada (mayor C-rate), llegando a capacidades menores a 200 mAh g⁻¹ entre los ciclos 21-25 (a una velocidad de 2C). La capacidad obtenida de la meseta relacionada a los polisulfuros de bajo orden, presentada a 2.1 V, disminuye considerablemente ya que como se reporta en literatura es la parte del proceso de conversión de S que necesita más tiempo para desarrollarse.

También, se puede observar que en la etapa donde regresamos a C-rates menores (ciclos 41-45) ya no se puede recuperar la capacidad presentada en los primeros ciclos a igual velocidad de carga/descarga. Lo anterior se puede atribuir a la pérdida de material activo por migración

de polisulfuros, que precipitan formando una capa aislante sobre los electrodos (electrodo y contra electrodo).

En resumen, el desempeño de la batería con cátodo de azufre se ve seriamente afectado cuando ciclamos la batería a velocidades mayores de C/5. Principalmente en la meseta que aporta mayor capacidad del azufre. Por lo anterior, incluso cuando se puede obtener alta densidad de energía de este material, no es conveniente para aplicaciones que necesitan alta potencia para su funcionamiento.

Curvas carga-descarga y pruebas de rendimiento para la celda con cátodo compuesto de S-LiFePO₄

En la figura 2a, es presentado el perfil de las curvas de voltaje del compuesto LiFePO₄-S, se utilizaron igualmente los ciclos intermedios de cada etapa para representarlo en el gráfico. Hasta una velocidad de una C (ciclos 16-20) se puede considerar que la aportación del LiFePO₄ es mayor que la del S en la capacidad gravimétrica total del compuesto, algo que es realmente representativo ya que este último tiene 10 veces mayor capacidad gravimétrica. En la descarga, la meseta relacionada a los polisulfuros de cadena corta ~2.0 V disminuye considerablemente su capacidad.

La capacidad relacionada al azufre decae de manera drástica, se presenta el mismo comportamiento que cuando no está en compuesto, no se recupera al regresar a menores velocidades de carga/descarga, como podemos ver en la figura 2b. Sin embargo, el LiFePO₄ presenta un buen desempeño y solo se puede ver un aumento de voltaje necesario para activarlo a altas velocidades (C y 2C). Este desempeño se debe principalmente a que el electrolito usado no es estable a potenciales altos en donde el LiFePO₄ es activado. Posteriormente, a diferencia del S, la capacidad de este se ve claramente recuperada (ligeramente afectada por posibles capas pasivas de material de S), haciendo del LiFePO₄ en el compuesto el material catódico atractivo para satisfacer las necesidades de aplicaciones que necesitan en ciertos momentos alta potencia.

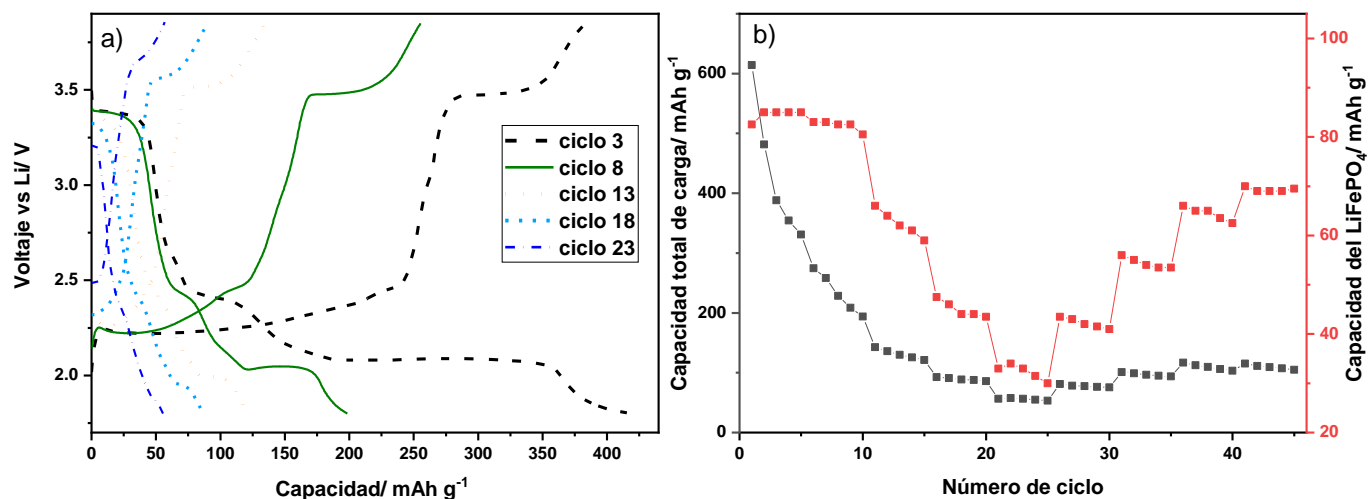


Figura A2. Curvas cargas/descargas a diferentes C-rates para celdas con electrodo compuesto de LiFePO₄-S. La proporción de material en el electrodo CNT : LiFePO₄-S/C : CMC es 15:80:5. La razón de materiales activos LiFePO₄ : S/C es (1:1).

Conclusiones de pruebas de rendimiento

Las pruebas de rendimiento demuestran que utilizando un material de respuesta rápida como el LiFePO₄ en composito con el S, nos daría una batería que atendiera las necesidades de alta capacidad gravimétrica y al mismo tiempo, de acuerdo con la necesidad de la aplicación, alta velocidad de descarga. La estructura del LiFePO₄ es muy estable incluso a C-rates muy altos durante la carga/descarga. El LiTFSI en DME/DOL como electrolito no es estable en altos voltajes y perjudica de manera significativa el transporte iónico para la litación y delitación del LiFePO₄.

Una propuesta de trabajo futuro sería utilizar un electrolito estable, que soporte cambios bruscos de corriente, en una amplia ventana de voltaje. En donde pueda ser evaluado el desempeño electroquímico de las baterías del material catódico en composito, con diferentes C-rates dentro del mismo ciclo de carga o descarga. Con lo anterior, se lograría optimizar el desempeño del cátodo composito LiFePO₄-S, activar al azufre inclusive a menores velocidades de carga y descarga (para obtener su máxima capacidad gravimétrica durante el mayor número de ciclos). Además, cuando se requiera la máxima potencia de la batería, el LiFePO₄ sería el material activo del composito a utilizar para satisfacer la demanda de energía.

Índice de Figuras

Figura 2.1 Esquema de funcionamiento de una batería de ión-litio convencional.....	9
Figura 2.2 Perfil de voltaje durante la descarga de una batería Li-S.....	12
Figura 2.3 Perfil de carga-descarga de una batería de Li-S en donde se presenta el efecto Shuttle durante el proceso de carga.	15
Figura 2.4 Representación gráfica de la retención de los polisulfuros de alto orden en el carbón..	18
Figura 2.5 Estructura tipo olivino del LiFePO_4 mostrando la fase cargada y descargada..	18
Figura 2.6 Representación esquemática del a) proceso de la voltamperometría cíclica y b) voltamograma del composito $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ desarrollado en este trabajo.	22
Figura 2.7 Representación esquemática de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.....	25
Figura 2.8 Representación gráfica del proceso de difracción de rayos X.....	26
Figura 3.1 Diagrama de flujo general para la carbonización de olote activado con ácido fosfórico.	29
Figura 3.2 Azufre difundido en la estructura de carbón de olote poroso por el método “ <i>melt diffusion</i> ”.	29
Figura 3.3 Representación de ensamble en baterías: a) tipo Swagelok y b) tipo moneda	31
Figura 3.4 Instrumentación y equipos para pruebas de a) ciclabilidad y b) voltamperometría cíclica	32
Figura 3.5 Preparación del electrodo mediante la técnica del Dr. Blade, en donde se puede ver a) el equipo automatizado para recubrimiento de película delgada b) la película húmeda del electrodo y c) los electrodos terminados para el ensamble de la celda.	33
Figura 4.1 Micrografías SEM del carbón de olote activado con ácido fosfórico y calcinado a 1100°C	35
Figura 4.2 a) Isoterma de adsorción desorción de N_2 b) distribución del tamaño de poro del carbón de olote activado.	36
Figura 4.3 Espectro Raman del carbón de olote tratado térmicamente a 1100°C . Obtenido con el sistema de microscopía Raman Horiba LabRAM HR con láser de 632.8 nm	37
Figura 4.4 Arreglo para medición de impedancia eléctrica a carbón de olote.	34
Figura 4.5 Voltamperometría cíclica del composito $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ con el electrolito LiPF_6	39
Figura 4.6 Voltamperometría cíclica del composito $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ con el electrolito LiTFSI	40
Figura 4.7 Curvas dQ/dV calculadas a partir de los datos del ciclado de carga/descarga del composito $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ con el electrolito LiTFSI : litiación en el ciclo 3 (a) y ciclo 5 (b), y delitiación en el ciclo 3 (c) y ciclo 5 (d).....	42

Figura 4.8 Análisis TGA realizado inicialmente para a) el compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ y los materiales individuales b) carbón hidrotermal y c) LiFePO_4 reactivo, respectivamente.....	43
Figura 4.9 Diagrama de Bode, resistencia en función de la frecuencia del $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico de 650°C	44
Figura 4.10 Micrografía SEM del compuesto carbón hidrotermal - LiFePO_4 preparado en ácido acético con un tratamiento térmico adicional de 650°C	45
Figura 4.11 Patrón XRD del compuesto carbón hidrotermal - LiFePO_4 preparado en ácido acético. El patrón de LiFePO_4 sin recubrimiento de carbón es mostrado como una referencia. * Pico correspondiente a carbón grafitico.	46
Figura 4.12 Espectro Raman del compuesto carbón hidrotermal- LiFePO_4 después de un tratamiento térmico de 650°C . El espectro Raman del LiFePO_4 reactivo sin recubrimiento de carbón es mostrado como referencia.	47
Figura 4.13 Curvas dQ/dV calculadas de los datos del ciclado de carga/descarga de los composites de LiFePO_4 recubierto con carbón (preparado en ácido acético) y S infiltrado en carbón poroso: Litiación en el ciclo 3 (a) y ciclo 5 (b), y delitiación en el ciclo 3 (c) y ciclo 5 (d).	48
Figura 4.14 Curvas Carga/descarga de a) compuesto S-Corncob (carbón de olote) y b) LiFePO_4 con 1.0 M LiTFSI en DME/DOL y 0.25 M LiNO_3 como aditivo.....	50
Figura 4.15 Curvas Carga/descarga del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ utilizando electrolito con 1.0 M LiTFSI en solventes DME/DOL y 0.25 M LiNO_3 , ciclado en diferentes ventanas de voltaje: a) 1.8-3.85 V, b) 1.8-2.6 V (intervalo de voltaje de trabajo del azufre) y c) 3-3.85 V (intervalo de voltaje de trabajo del LiFePO_4).....	51
Figura 4.16 Curvas Carga/descarga de a) S-Corncob (carbón derivado de olote) y b) $\text{LiFePO}_4\text{-C}$, ciclados con el electrolito 1.5 M LiTFSI en los solventes TMS/TTE.....	53
Figura 4.17 a) Curvas carga/descarga y b) Rendimiento del ciclado galvanostático del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ (azufre difundido en carbón de olote) con el electrolito 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE. La capacidad del LiFePO_4 fue calculada como se indica en la sección experimental.....	54
Figura 4.18 a) Curvas carga/descarga y b) Rendimiento del ciclado galvanostático del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-C}$ (Micropore) (Azufre infiltrado en carbón con microporos) con el electrolito 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE.....	55
Figura 4.19 a) Curvas carga/descarga y b) Rendimiento del ciclado galvanostático del compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S-Ketjen}$ (azufre infiltrado en carbón ketjenblack) con el electrolito 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE.	56
Figura 4.20 Curvas dQ/dV calculadas de los datos de ciclado de carga/descarga del cátodo compuesto $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ con el electrolito 1.0 M LiTFSI en DME/DOL con carbón a) corncob y con el electrolito 1.5 M LiTFSI en TMS/TTE con los carbones b) corncob, c) micropore y d) Ketjen.	57
Figura A1. a) Curvas carga/descarga a diferentes C-rates para celdas con electrodo de azufre y b) pruebas de rendimiento, para el cátodo de azufre. La proporción de material en electrodo CNT : S/C : CMC es 15:80:5	72
Figura A2. Curvas cargas/descargas a diferentes C-rates para celdas con electrodo compuesto de $\text{LiFePO}_4\text{-S}$. La proporción de material en el electrodo CNT : $\text{LiFePO}_4\text{-S/C}$: CMC es 15:80:5. La razón de materiales activos LiFePO_4 : S/C es (1:1).	74

Two Cathodes in One for Li Ion Batteries: Voltammetric Study of a Composite Cathode of Sulfur and LiFePO₄

Juan David Garay-Marín^[a], Enrique Quiroga-González^{*[a]}, Lorena Leticia Garza-Tovar^[b]

[a] Dr. E. Quiroga-González, M.Sc. J.D. Garay-Marín
Institute of Physics
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
72570 Puebla, Mexico.
E-mail: equiroga@ieeee.org

[b] Dr. L.L. Garza-Tovar
Faculty of Chemical Sciences
Universidad Autónoma de Nuevo León
66455 San Nicolás de los Garza N.L., Mexico.

Abstract: In order to satisfy the growing energy demand of large-scale applications such as energy storage for renewable sources and for electromobility, advanced electroactive materials are required for energy storage technologies. The aim of this work is to develop a new cathode concept for Li-ion batteries, which allows high charging/discharging rates as well as high gravimetric capacities. The composite cathode consisting of LiFePO₄ (high rates) and S (high capacity), takes advantage of the benefits of both materials. However, it is a challenge considering the reactivity of both materials, and the electrolytes needed for each of them. This paper deals with some strategies to make the composite work. Promising results for the development of the new lithium-ion batteries are presented, partially solving the problem of having two materials with different electrochemical behavior in the same electrode in the battery.

Introduction

The lithium-ion battery technology currently used may not be enough to fulfill the energy needs of large-scale applications such as electric vehicles and energy storage of renewable energy. ^[1,2] For instance, it is necessary to store a high energy density, and to quickly deliver it to the car engine or to the electric grid at certain times.

A good alternative are the lithium-sulfur (Li-S) batteries, which are receiving ever-increasing attention due to their high theoretical gravimetric capacity 1675 mAhg⁻¹, greater than any commercial lithium-ion battery. However, their rapid capacity fade has been one of the principal drawbacks for their widespread development. The working mechanism of Li-Sulfur batteries has not been completely established because it involves a series of chemical and electrochemical reactions, as well as the formation of soluble polysulfides intermediates. ^[3-6] During the charging cycle, shuttling of the polysulfides is one of the most adverse phenomena for battery performance. This process occurs when polysulfides diffuse through the electrolyte, driven to the anode by a concentration gradient, where they are reduced. ^[4,7] Additionally, as sulfur is a bad electronic and ionic conductor, the charge transfer from/to the material is slow, and for this reason, high instantaneous power is not possible. One way to overcome the intrinsic problems of sulfur cathodes is to mix it with other materials in a composite. The most common material used in composite with sulfur is carbon, serving as a mechanical support, conductive additive, and to enclose S to minimize the amount of polysulfides escaping from the cathode. ^[8,9] In order to immobilize

polysulfides, composites of sulfur with additional materials like LiCoO₂, ^[10] TiO₂ ^[11] and MoS₂ ^[12] have been tested. ^[11, 12] Aiming the same purpose, composites of sulfur with polymers have also been developed. ^[13] However, there are no reports on sulfur composites with other active materials (materials that also store charges). In the present work we aim to combine sulfur with a material that can offer high instantaneous power (LiFePO₄).

LiFePO₄ has attracted great attention of researchers as a potential cathode material for lithium ion batteries due to its cost effectiveness, safety, environmental aspects and high instantaneous power; moreover, its electrochemical profile is very flat, located near 3.45 V versus Li/Li⁺. ^[1] Nevertheless, the theoretical capacity of the compound is low (170 mAhg⁻¹). ^[14, 15] To meet the new energy storage needs for applications like electromobility, in this work it is proposed to use functional composites of LiFePO₄ / S as cathode of Li ion batteries. It is intended that each of the materials of the composite contributes with their characteristic performance advantages in the new generation of lithium ion batteries. This is the first time the two materials are combined aiming to use them both as active materials; in the past, sulfur has just been used as dopant, changing the properties of LiFePO₄. ^[16] Electrochemical evidence of the two materials actively participating as Li storage materials in a cathode is presented in this work. It is a fundamental voltammetry study that could help in the development of new high performing Li ion batteries with the new cathode concept.

Results and Discussion

The composites have been tested in batteries firstly using an electrolyte with concentration 1 M of LiPF₆ as lithium salt in ethylene carbonate: dimethyl carbonate (EC:DMC) solvents in a 1:1 v:v ratio. This electrolyte was used for the first test since it is commonly used for testing LiFePO₄ electrodes in Li-Ion batteries. However, it is widely known that carbonate-based electrolytes are bad for Li-S batteries. Cyclic voltammetry was performed at a scan rate of 100 μVs⁻¹ in a voltage range of 1.3 to 4.0 V for three cycles. The voltammogram obtained is shown in Figure 1.

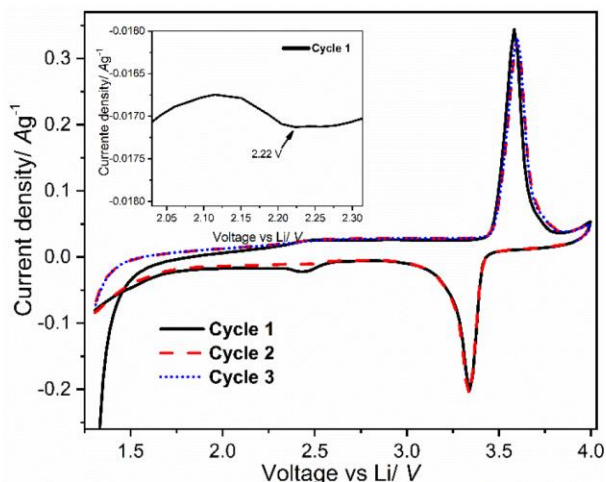


Figure 1. Cyclic Voltammetry of LiFePO₄-S composite with LiPF₆ electrolyte.

Peaks related with lithiation and delithiation of LiFePO₄, at 3.3 and 3.5 V can be clearly observed in the cyclic voltammogram of Figure 1, similarly to those reported in previous studies where LiFePO₄ was used as cathode material.^[14] On the other hand, it is expected to observe peaks between 1.8 and 2.8 V associated to lithiation and delithiation reactions of S.^[17] High-order lithium polysulfides (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8) are formed at about 2.2 V in the negative voltage sweep, while low-order lithium polysulfides (Li₂S₂, Li₂S) are formed between 2.2 and 2.0 V.^[4, 17, 18] However, from Figure 1 it can be clearly seen that the peaks in that voltage range are of very low intensity, indicating that the activation of sulfur was not significant. The small peak close to 2.4 V could be related to the formation of a solid electrolyte interface (SEI) on the surface of the S-C composite during the first cycle, as reported for Li-S batteries using carbonate-based electrolytes.^[19] The peak corresponding to the lithiation of sulfur is only observed with a zoom (inset of Figure 1) at about 2.2 V, just in the first cycle. On the other hand, a low intensity peak related to the delithiation of S can be observed at 2.46 V. It appears at a higher potential than commonly reported,^[4, 18] probably due to a larger charge-transfer impedance due to the incomplete dissolution of polysulfides. Additionally, it has been previously reported that polysulfides react with the carbonate-based electrolytes via nucleophilic addition or substitution reactions leading to extensive degradation of the electrolyte.^[20, 21]

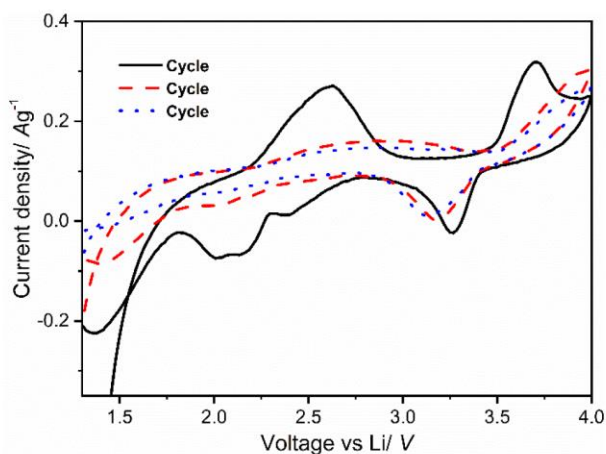


Figure 2. Cyclic Voltammetry of LiFePO₄-S composite with LiTFSI electrolyte.

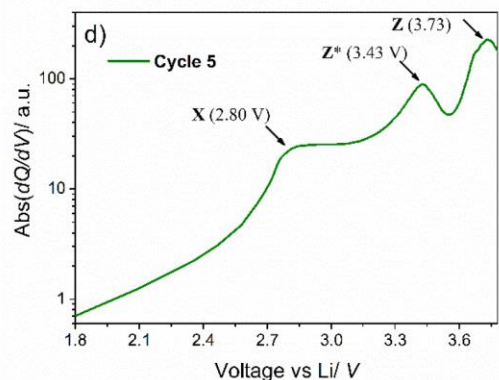
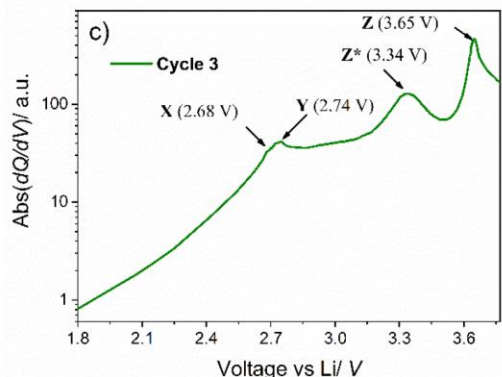
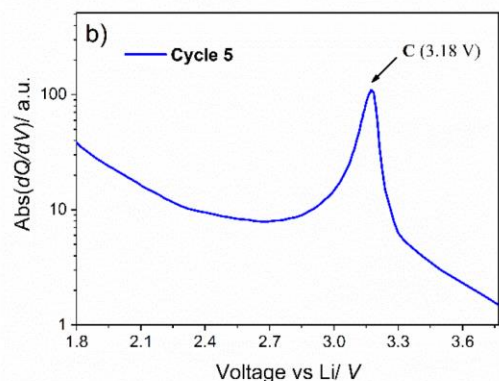
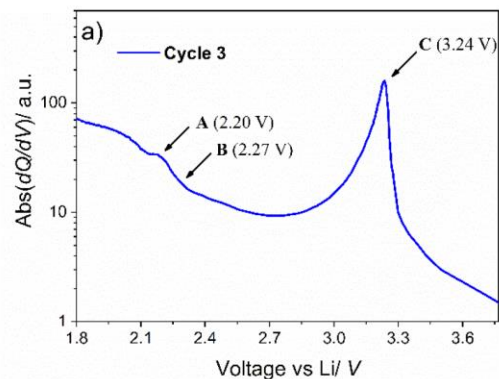


Figure 3. dQ/dV curves calculated from charge/discharge cycling data of the LiFePO₄-S composite cathode with LiTFSI electrolyte: Lithiation in cycle 3 (a) and cycle 5 (b), and delithiation in cycle 3 (c) and cycle 5 (d).

Afterwards, the composites have been tested in half battery cells using an electrolyte commonly used in Li-S batteries, containing 0.7 M lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) as lithium salt in dimethyl ether : 1,3-dioxolane (DME:DOL) solvents in a 1:1 v:v ratio (commonly used in Li-S batteries).^[4, 22] Cyclic voltammetry tests were performed with this electrolyte at a scan rate of 80 μVs^{-1} in a voltage range of 1.4 V to 4.0 V. The resulting voltammogram is shown in Figure 2.

The activation of the two cathode materials can now be clearly observed in Figure 2, but only for the first cycle; the peaks rapidly fade after the first voltammetry cycle. However, there is an improvement comparing this result with the one using the carbonate-based electrolyte. During the delithiation process, the voltammogram shows an oxidation peak at about 2.5 V, indicative of a reversible reaction process of Li with S.^[23] The peaks related with the lithiation and delithiation of LiFePO_4 also appear. The peaks tend to disappear upon cycling, probably due to the reaction of LiFePO_4 with the lithium polysulfides that are soluble in the electrolyte (ether-based).

To have a better insight into the potentials at which the electrochemical processes occur in this last battery, dQ/dV curves presented in Figure 3 were calculated from charge/discharge curves of voltage (V) vs capacity (Q). For this purpose, battery cells have been charged/discharged for 5 cycles at C/15. The dQ/dV curves are analog to cyclic voltammetry, with the difference that every cycle lasts the total time to lithiate or delithiate the electrode under test. Then, they are more appropriate than cyclic voltammetry to determine the existence of processes upon charge/discharge cycling. Figure 3 a and c correspond to the lithiation and delithiation of LiFePO_4 -S/C composite during the third cycle, while graphs b and d correspond to the fifth one. Peaks related to LiFePO_4 and sulfur can be observed at similar potentials as in the cyclic voltammetry test of Figure 2, but with an additional peak (Z^*) at about 3.4 V during the delithiation process (Figure 3 c and d). The additional peak could be related to the formation of fluorosulfates ($\text{LiFeSO}_4\text{-F}$), reported in literature at similar potentials.^[24-25] They are probably produced due to the substitution of the polyanion (PO_4)³⁻ by (SO_4)²⁻, process that changes the olivine crystal structure. This might be caused by the migration of polysulfides, which react with LiFePO_4 . Consequently, the peaks associated with the lithiation and delithiation of sulfur tend to disappear, and the peaks related with the lithiation and delithiation of LiFePO_4 suffer a voltage shift. The potential difference between the peaks of cycle 3 and cycle 5 is shown in Table 1. The lithiation peaks (at reverse voltage sweep) move to lower potentials (higher potentials vs open circuit), while the delithiation peaks (at forward voltage sweep) move to higher potentials vs Li, as a result of the increment in the overall electric resistance of the battery.

Table 1. Potential difference between the dQ/dV peaks of charging/discharging cycles 3 and 5 of batteries with the composite of LiFePO_4 and S/C.

Lithiation			Delithiation		
ΔV_A	ΔV_B	ΔV_C	ΔV_X	ΔV_Y	ΔV_Z
--	--	0.06	0.12	--	0.08

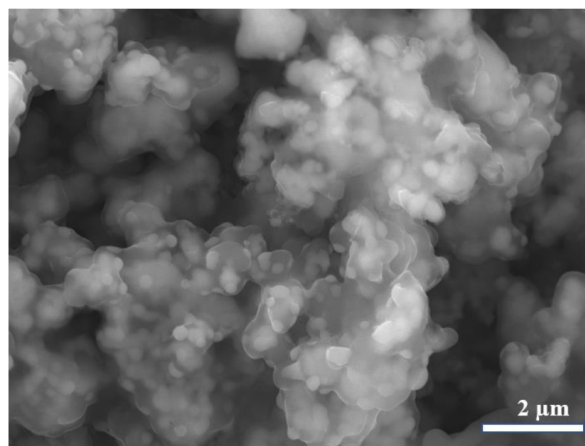


Figure 4. SEM micrograph of hydrothermal carbon - LiFePO_4 composite prepared in acetic acid with a further thermal treatment at 650°C.

Avoiding reactions between active materials

To avoid reactions between LiFePO_4 and sulfur derivatives, it was proposed to cover LiFePO_4 with some carbon. This was achieved by hydrothermal carbonization of sucrose at 180°C in a hydrothermal reactor for 21 h, followed by a thermal treatment at 650°C under nitrogen atmosphere. The final C/ LiFePO_4 composite contains 30 wt% carbon. Hydrothermal carbon is commonly prepared using H_2SO_4 as reaction medium;^[26-28] however, due to the oxidative nature of sulfuric acid and the possibility of LiFePO_4 decomposition or LiFeSO_4 formation, acetic acid was used instead. Figure 4 shows the morphology of the material after hydrothermal carbonization and thermal treatment. It is possible to identify clear particles (LiFePO_4) embedded in an electron beam - semi-transparent matrix (carbon). According to the XRD pattern shown in Figure 5, there was no reaction between LiFePO_4 and the reaction medium (the structure of LiFePO_4 remained intact). Furthermore, an additional peak related to graphitic carbon appears at $27^\circ 2\theta$ (ASTM card index PDF 00-056-0159), before and after the thermal treatment. It is important to mention that the commercial LiFePO_4 used for the experiments contained granulates of carbon. To prove the addition of carbon by the hydrothermal reaction, Raman spectroscopy was used. It is well known that carbon presents the Raman bands D and G at about 1300 and 1600 cm^{-1} . Band G originates from a Graphitic (laminar) ordering, and band D originates from a 3D ordering (called "Disorder", when dealing with graphitic materials).^[29] As can be observed in Figure 6, LiFePO_4 before and after the carbonization procedure also presents these two bands. This figure shows an enhancement of graphitic band in the carbonized sample. The ratio between the areas of the bands G and D ($R = A_G/A_D$) was calculated to have a relative indication of the graphitic ordering; larger R values can be understood as higher graphitic ordering in a carbonaceous material. R amounts 0.33 for the sample without carbon coverage, while it is of 0.4 for LiFePO_4 covered with carbon.

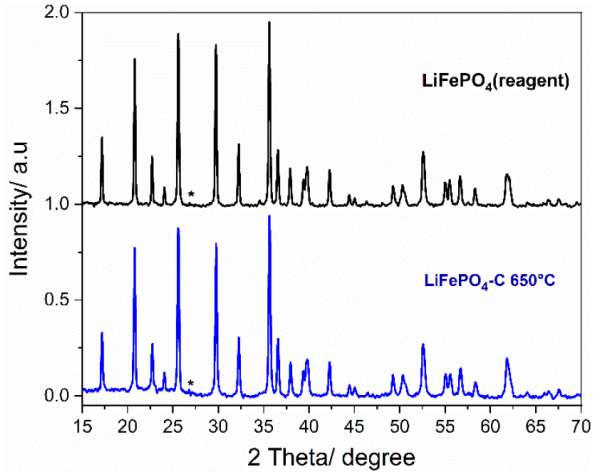


Figure 5. XRD pattern of hydrothermal carbon - LiFePO₄ composite prepared in acetic acid. The pattern of LiFePO₄ without carbon coating is shown as a reference. * Peak corresponding to graphitic carbon.

In Figure 7, dQ/dV curves obtained from charge/discharge cycling tests of composites of S/C with carbon-coated LiFePO₄ are shown. As can be seen, the lithiation peaks A-B of Figure 7 a and b, related to sulfur, appear even during cycle 5. Thus sulfur lithiates and delithiates at least for 5 cycles, in contrast to the 1 cycle of the battery containing LiFePO₄ without carbon coverage. Furthermore, there is no peak related to the formation of fluorosulfate compounds. Nevertheless, there is a reduction in intensity of the sulfur-related peaks (capacity fade) upon cycling, indicating that sulfur is not completely retained in the carbonaceous matrix, a common problem in Li-S batteries. This problem also produces an increment in resistance of the battery, so that the Li-S reactions occur at higher potentials than expected.^[30, 31] However, the increment of the potential upon cycling (see Table 2) is greatly reduced compared to the composite where LiFePO₄ is not coated, most probably because the carbon coating minimizes the reaction of LiFePO₄ with polysulfides and improves its electronic conductivity. A stable electrolyte in the whole potential window of the composite cathode, which additionally minimizes the diffusion of polysulfides due to its viscosity, is highly desirable to improve the performance of the batteries.

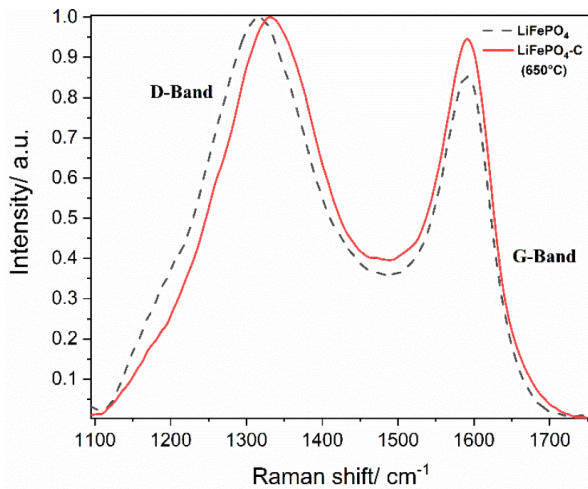


Figure 6. Raman spectrum of hydrothermal carbon-LiFePO₄ composite after thermal treatment at 650 °C. The Raman spectrum of LiFePO₄ reagent without carbon coating is shown as a reference.

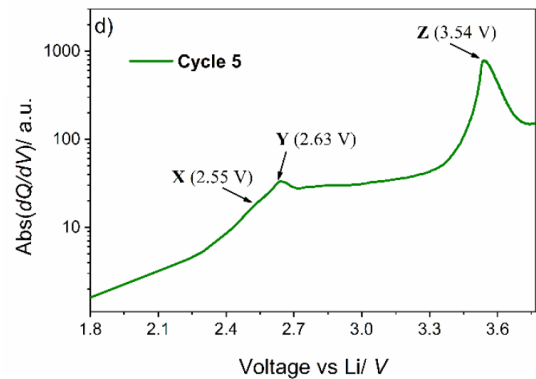
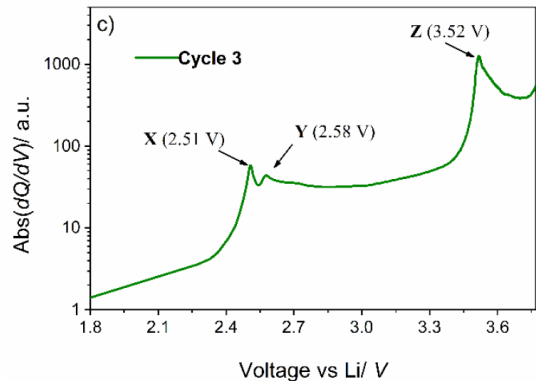
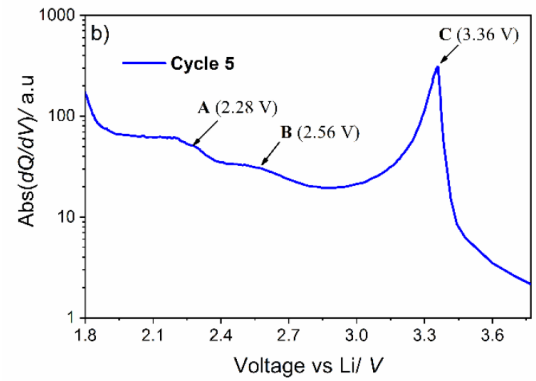
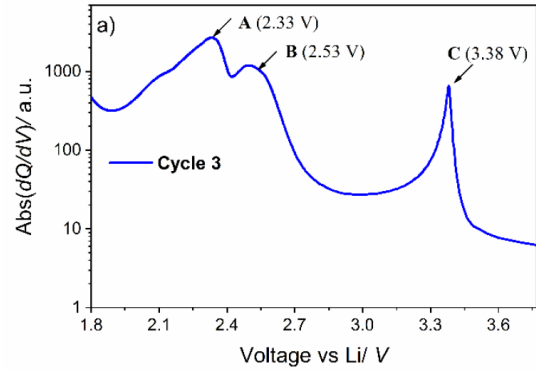


Figure 7. dQ/dV curves calculated from charge/discharge cycling data of composite cathodes of carbon-coated LiFePO₄ (prepared in acetic acid) and sulfur infiltrated in porous carbon: Lithiation in cycle 3 (a) and cycle 5 (b), and delithiation in cycle 3 (c) and cycle 5 (d).

Table 2. Potential difference between the dQ/dV peaks of charging/discharging cycles 3 and 5 of batteries with the composite of carbon coated LiFePO_4 and S/C.

Lithiation			Delithiation		
ΔV_A	ΔV_B	ΔV_C	ΔV_x	ΔV_y	ΔV_z
0.05	0.03	0.02	0.04	0.05	0.02

Conclusion

LiFePO_4 -sulfur composites work appropriately as cathode in Li ion batteries in ether-based electrolytes (electrolytes for sulfur), but coating LiFePO_4 with carbon. An alternative hydrothermal carbonization process to coat LiFePO_4 with carbon has been developed, taking care of avoiding its chemical or thermal decomposition. Testing this material together with sulfur as a battery cathode, it could be seen that the substitution of the polyanion $(\text{PO}_4)^{3-}$ by $(\text{SO}_4)^{2-}$ in LiFePO_4 given by its reaction with S is avoided by the carbon coating. This allows to lithiate/delithiate S and LiFePO_4 independently, as demonstrated by the relatively good stability of the peaks of dQ/dV curves. This may mean that the benefits of both cathode materials, high rates and high gravimetric capacity, can be obtained in a single electrode. However, it is necessary to design new electrolytes for this special battery concept. This is the first time that sulfur is combined with another active material in the same cathode.

Acknowledgements

J.D.G.M. acknowledges the financial support CONACyT through the scholarship number 603570, the Project CB-2014-01-243407 and the Mexican Energy Storage Network.

Keywords: Composite cathode • Hydrothermal synthesis • Electrochemistry • Lithium-Sulfur battery • Lithium-ion battery

Declaration of competing interest

We declare that we do not have any commercial or associative interest that represents a conflict of interest in connection with the work submitted.

Research data for this article

Data of the graphs of this paper are available in a free accessible repository [32].

References

[1] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19.

[2] J. Hwan, G. Kumar, S. M. Lee, T.S. You, D. W. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A5201.

[3] C. S. Kim, A. Guerfi, P. Hovington, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Vijn, M. Armand, K. Zaghib, *Electrochem. Commun.* **2013**, *32*, 35.

[4] A. Berger, A. T. S. Freiberg, A. Siebel, R. Thomas, M. U. M. Patel, M. Tromp, H. A. Gasteiger, Y. Gorlin, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A1288.

[5] W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z.W. Seh, N. Liu, Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 7148.

[6] S. Risse, N. A. Cañas, N. Wagner, E. Härk, M. Ballauff, K. A. Friedrich, *J. Power Sourc.* **2016**, *323*, 107.

[7] J.D. McBrayer, T. E. Beechem, B.R. Perdue, C. A. Appleby, F. H. Garzon, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A876.

[8] S. Li, B. Jin, X. Zhai, H. Li, Q. Jiang, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 2245.

[9] X. Li, Y.Z. Jiang, X.K. Li, H.X. Jiang, J.L. Liu, J. Feng, S.B. Lin, X. Guan, *Rare Met.* **2018**, *37*, 743.

[10] W. Ma, Q. Xu, *Rare Met.* **2018**, *37*, 929.

[11] Z.-Z. Yang, H.-Y. Wang, L. Lu, C. Wang, X.-B. Zhong, J.-G. Wang, Q.-C. Jiang, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22990.

[12] Y. Liu, C. Cui, Y. Liu, W. Liu, J. Wei, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 7384.

[13] Y. He, Z. Shan, T. Tan, Z. Chen, Y. Zhang, *Polymers* **2018**, *10*, 930.

[14] S.B. Lee, S.H. Cho, V. Aravindan, H. S. Kim, Y. S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2223.

[15] J. Yan, X. Liu, B. Li, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1600101.

[16] K. Okada, I. Kimura K. Machida, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 5848.

[17] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.W. Wang, H. M. Cheng, F. Li, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606823.

[18] Y. Wu, T. Momma, S. Ahn, T. Yokoshima, H. Nara, T. Osaka, *J. Power Sourc.* **2017**, *366*, 65.

[19] D. W. Wang, Q. C. Zeng, G. M. Zhou, L. C. Yin, F. Li, H. M. Cheng, I. R. Gentle, G. Q. M. Lu, *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 9382.

[20] R. Dinko, A. Vizintin, G. Aquilanti, L. Stievano, M. J. Helen, A. R. Munnangi, M. Fichtner, I. Arcong, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A5014.

[21] T. Yim, M.-S. Park, J.-S. Yu, K.J. Kim, K.Y. Im, J.-H. Kim, G. Jeong, Y.N. Jo, S.G. Woo, K.S. Kang, I. Lee, Y.-J. Kim, *Electrochim. Acta* **2013**, *107*, 454.

[22] X. Ji, K.T. Lee, L.F. Nazar, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 500.

[23] J. Y. Hwang, H. M. Kim, Y. K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A5006.

[24] Z. Gong, Y. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3223-3242.

[25] N. Recham, J.-N. Chotard, L. Dupont, C. Delacourt, W. Walker, M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2009**, *9*, 68.

[26] Q. Yan, R. Li, H. Toghiani, Z. Cai, J. Zhang, *Trends in Renewable Energy* **2015**, *2*, 119-128.

[27] S. Bower, R. Wickramasinghe, N. J. Nagle, D. J. Schell, *Bioresource Technol.* **2008**, *99*, 7354.

[28] C. E. Wymanet, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, Y.Y. Lee, *Bioresource Technol.* **2005**, *96*, 1959.

[29] G. Santamaría-Juárez, E. Gómez-Barojas, E. Quiroga-González, E. Sánchez-Mora, M. Quintana-Ruiz, J.D. Santamaría-Juárez, *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 125631.

[30] W. Xu, J. Xiao, J. Zhang, D. Wang, J.-G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A773.

[31] M. S. Wu, T. L. Liao, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 797.

[32] E. Quiroga-González, **2020**, LiFePO_4 _S cathode proof 2020_02, *Mendeley Data*, V1.

High performing Li ion battery with “two cathodes in one” of sulfur and LiFePO₄ by strategies of mitigation of polysulfide shuttling

Juan David Garay-Marín^[a], Enrique Quiroga-González*^[a], Lorena Leticia Garza-Tovar^[b], Florian Reuter^[c], Christian Kensy^[c], Holger Althues^[c], Stefan Kaskel^[c]

[a] Dr. E. Quiroga-González, M.Sc. J.D. Garay-Marín
Institute of Physics
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
72570 Puebla, Mexico.
E-mail: equiroga@ieee.org

[b] Dr. L.L. Garza-Tovar
Faculty of Chemical Sciences
Universidad Autónoma de Nuevo León
66455 San Nicolás de los Garza N.L., Mexico.

[c] Dr. H. Althues, Prof. Dr. S. Kaskel, M.Sc. F. Reuter, M.Sc. C. Kensy
Fraunhofer Institute for Material and Beam Technology (IWS)
01277 Dresden, Germany.

Abstract: This work reports on further development of the concept “two cathodes in one” for lithium-ion batteries. The cathodes are composed of LiFePO₄ (high power) and sulfur (high gravimetric capacity), allowing high discharging rates as well as high gravimetric capacities, which are especially attractive for numerous existing applications. In this study, different strategies have been tested to reduce polysulfide shuttling in batteries with these cathodes, greatly improving their performance. Batteries which were assembled with electrolyte mixtures of tetramethylsulfone and 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (TMS/TTE) show significantly better performance than the typical electrolyte composition used for Li-S batteries. Moreover, various carbons with different pore size distributions in the C/S composite were mixed with LiFePO₄ in an electrode reaching high discharge capacities (72% of the theoretical composite capacity) and stable Coulombic efficiency of 99%. As a result, an improved active material utilization is observed, confirming its application as a commercial battery cathode.

1. Introduction

Large-scale applications such as renewable energy storage and effective electromobility (transportation), demand high-tech improvements in storage technology of lithium-ion batteries.^[1, 2] However, there is no commercial battery with high energy density and high power at the same time. In a previous work, LiFePO₄-Sulfur composite have emerged as a promising cathode material, under the concept “two cathodes in one”.^[3] The system worked without reaction between both active materials during the first cycles, when LiTFSI in ether-based solvents was used as electrolyte and LiFePO₄ was coated with carbon. However, it is necessary to develop a stable electrolyte for this specific battery to obtain the advantages of both cathode materials.

Lithium ion batteries with transition metal oxides, such as LiMn₂O₄ and LiCoO₂, have been extensively examined as cathode materials. Lithium iron phosphate, LiFePO₄, is a promising candidate because of its thermal stability at high temperature with a theoretical specific capacity of 170 mAh g⁻¹.^[4, 5] Furthermore, it

has attracted considerable attention in the energy storage industry due to its low cost, environmental attributes, safety and predominantly, its high instantaneous power delivered near to 3.45 V versus Li/Li⁺.^[6-7] Nevertheless, currently the theoretical capacity of the compound is too low to satisfy applications demanding high energy density.^[8, 9] Correspondingly, lithium-sulfur (Li-S) batteries are a promising energy storage technology and could be an option to replace lithium ion batteries due to its gravimetric energy density and lower cost.^[10] However, dissolution of lithium polysulfide intermediates and shuttle effect in conventional Li-S electrolytes need to be addressed for practical application. Polysulfide shuttle is one of the key challenges to the development of Li-S batteries, due to plenty of chemical and electrochemical side-reactions, redistribution and irreversible deposition of Li₂S/Li₂S₂ on the metallic lithium surface which leads to the rapid capacity fading during cycling.^[11-15]

High power and high gravimetric capacity are required by battery systems to satisfy the demands of nowadays advanced technologies, for instance electric/hybrid vehicles (EV/EHV) or for stationary energy storage systems. In the proposed LiFePO₄-S composite, the same issues presented for the Li-S system must be solved as well. Li-S batteries are cycled at very modest C-rates (C/10 in average) to retain the capacity; the reason is primarily limitations of mass transport both in the electrolyte and on the electrolyte/electrode interface.^[16] Despite the fact LiFePO₄ has low gravimetric capacity it could provide the required power when S is limited at high C rates.

This is a novelty work that establishes two materials combined aiming to use both as active materials; in the past, sulfur has been used in small amounts as dopant, changing the properties of LiFePO₄.^[8, 12, 17] Even when there are efforts combining LiFePO₄ and S in a battery, they aimed to use either sulfur or LiFePO₄, with the other material improving certain characteristic (electronic transport, polysulfide retention, ion transport, etc.).^[12, 18, 19, 20] In none of the works, the cathode was conceived with two active materials (LiFePO₄-Sulfur composites as cathode) from the first charge/discharge cycle. The first work on this concept is “Two Cathodes in One for Li ion batteries: voltammetric study of a composite cathode of sulfur and LiFePO₄”.^[3]

Furthermore, preceding studies have discovered that 1,3-dioxolane solutions (DOL) are particularly well suited for Li anodes in secondary batteries, due to the unique surface chemistry of lithium electrodes in these solutions that partially prevent dendrite formation and allow facile Li-ion transport through them.^[21, 22] However, DOL solvent is not adequate for sulfur cathodes, therefore it required electrolyte modifications with different solvents, additives and Li salts. The shuttle mechanism is largely avoided by enhancing the passivation of the Li anodes, using solutions of LiTFSI in DME/DOL with LiNO₃.^[23] Lithium nitrate is commonly used as an additive, which can form a solid electrolyte interface (SEI) on the Li metal anode, thus suppressing side reactions between polysulfides and metallic lithium anode.^[24, 25] However, LiNO₃ is irreversibly consumed during plating of Li metal and finally depleted.^[25]

Recently, an innovative electrolyte composition was introduced for Li-S batteries and Lithium-ion batteries, consisting of 1.5 M LiTFSI, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide in a mixture of TMS/TTE in a ratio of 1:1 by volume. Intrinsic shuttle suppression of the electrolyte provides an excellent and practical technologic advantage by suppressing high order polysulfide dissolution but still providing reasonable solubility of lithium salt and consequently, improving the cycle life of the cell.^[26-27]

Finally, most recent efforts on Li-S batteries are dedicated to developing appropriate host materials structures to reduce the dissolution of polysulfides. Usually, an approach to confine polysulfides within the pores structure is employed. These host materials involve mesoporous carbon, hollow carbon spheres, graphene, hollow carbon nanofibers,^[28-34] transition metal oxides or carbides.^[34-36] Another approach was demonstrated with highly porous nitrogen doped carbons, caused by interaction of nitrogen species with lithium polysulfides intermediates improving the cycle stability by suppression of shuttle mechanism.^[37]

In this work, different strategies used in common Li-S batteries were applied for controlling the diffusion of high order polysulfides (separators, conductive additives, binders, etc.). Moreover, various electrolyte compositions as well as different carbon structures are analyzed to improve the performance of this new cathode material. The cells are utilized in the whole operation potential window of the composite cathode, 1.50 - 3.85 V vs Li/Li⁺. The main objective of this investigation is the application of this novel composite cathode as working electrode of a real-life battery offering benefits that common batteries could not comply.

2. Results and Discussion

2.1. Electrochemical characterization of LiFePO₄-S-Corncob composites with different electrolytes

2.1.1. Tests with standard electrolyte (DME/DOL) for Li-S batteries

Initially in this work, both active materials (LiFePO₄/C and S/C) were examined separately with 1.0 M LiTFSI in DME/DOL electrolyte and LiNO₃ additive, with a polypropylene (PP) separator (Figure 1). In the S-Corncob half cells (Figure 1a) two characteristic plateau profiles are observed during discharge process, first one corresponding to the conversion of solid sulfur S₈ to high-order lithium polysulfides (Li₂S_x, 6 ≤ x ≤ 8) which are formed at approximately 2.35 V and the second one, corresponds to the transition of low-order lithium polysulfides (Li₂S₄₋₂) to Li₂S

located at 2.1 V. The voltage profile shows a plateau around 2.3 V, indicating a reversible reaction of Li with sulfur, in delithiation process.^[12-14, 38, 39]

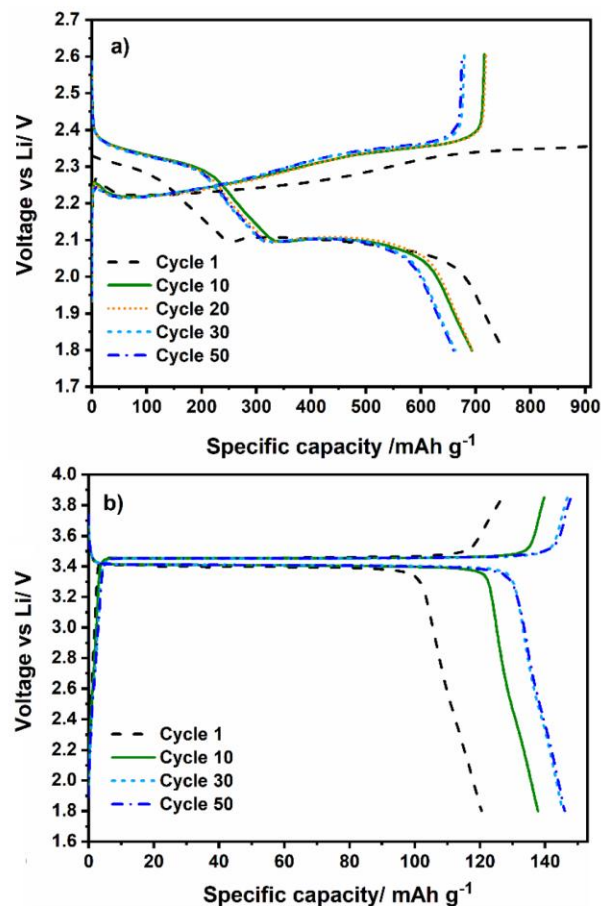


Figure 1. Charge/discharge curves of a) S/Corncob composite with sulfur loading of approx. 2.77 mg cm⁻² (carbon derived from biomass) and b) LiFePO₄ (3.16 mg cm⁻²), with 1.0 M LiTFSI in DME/DOL with 0.25 M LiNO₃ additive.

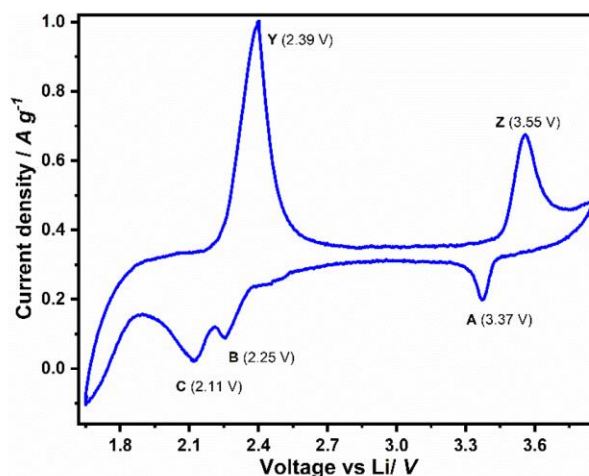


Figure 2. Cyclic voltammetry of LiFePO₄-S cathodes with carbon-coated LiFePO₄ and sulfur infiltrated in porous carbon with 0.7 M LiTFSI in DME/DOL with 0.25 M LiNO₃ additive, at a scan rate of 80 μV s⁻¹.

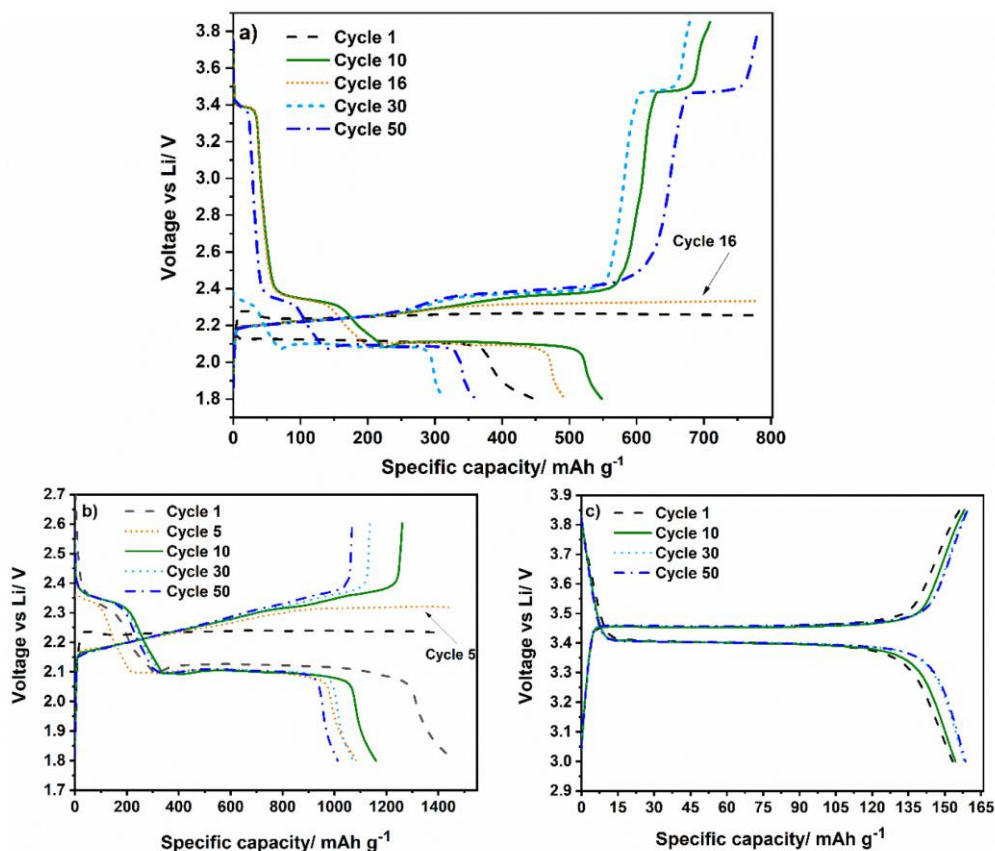


Figure 3. Charge/discharge curves of LiFePO₄-S composite cycled using 1.0 M LiTFSI in DME/DOL with 0.25M LiNO₃ under different voltage windows: a) 1.8-3.85 V, b) 1.8-2.6 V (working voltage range of sulfur) and c) 3-3.85 V (working voltage range of LiFePO₄). Gravimetric capacity of b) and c) were calculated using just the mass of the activated material (2.27 mg cm⁻² of composite loading) with the purpose to compare these results with the obtained when they were tested separately.

Furthermore, LiFePO₄ was tested in the same electrolyte system and showed lithiation and delithiation plateaus at ~3.4 and 3.45 V which are similar to previous reports.^[6, 7] During cycling, the capacity increases between first and 30th cycle to more than 140 mAh g⁻¹ and remains constant until 50th cycle.

With the purpose to test these two materials together as cathode, the composite, a paste electrode of the composite LiFePO₄-S-Corncob with an enhanced active material content (80 w%) was prepared and tested in DME/DOL electrolyte, similarly to the previous publication of the group, where the concept "two cathodes in one" was introduced.^[3] Figure 2 shows a cyclic voltammetry curve (at cycle number 2) of a half-cell of LiFePO₄-S-C (Corncob)|| Li. As can be observed, the lithiation and delithiation peaks of both active materials are present. The peaks B-C are attributed to lithiation of sulfur and peak Y to its corresponding delithiation.^[12-14] On the other hand, peak A relates with the lithiation of LiFePO₄, while the peak Z comes from the delithiation of this material.^[6, 7]

According to the results presented in Figure 1, modest capacities and relatively good stability are observed for individually active material. Nevertheless, if the combination of LiFePO₄ and Sulfur is analyzed as composite in a half cell, it shows poor stability in galvanostatic cycling (Figure 3a) and sudden increases or decreases in capacity (for example in cycle 30). The changing capacity behavior is related to polysulfide shuttle (by using

electrolytes with high polysulfide solubility).^[25] Moreover, in some cycles (Cycle: 1-3, 5-8, 16, 27, 50) the delithiation voltage of LiFePO₄ (3.4 V) is reached in some cycles and in others not, which can be a result of the shuttle effect. However, the non-utilization of LiFePO₄ does not explain the capacity reduction of 300 mAh g⁻¹. Therefore, the experimental conditions, especially the voltage window for the galvanostatic testing is adapted to understand these phenomena (the materials were activated independently). Figures 3b and 3c show voltage profiles of LiFePO₄-S-Corncob composite between 1.60 - 2.80 V (lithiation/delithiation of sulfur) and 3.00 - 3.85 V (lithiation/delithiation of LiFePO₄) during various cycles. Both materials exhibit an enhanced gravimetric capacity, particularly sulfur. The increment of capacity of sulfur may be produced by the enhancement of electronic transport by the addition of LiFePO₄, while the increment in capacity of LiFePO₄ may be originated by the presence of sulfur in the electrolyte, there are reports of improved performance of LiFePO₄ by sulfur doping, the batteries showed an improved electrochemical performance after the increase of lattice parameters of LiFePO₄ structure due to the doping (ionic radius of S²⁻ is larger than O²⁻) which facilitates Li ions migration in the diffusion channels of the structure.^[8, 12, 17] However, in the first cycles (from cycle 1 to cycle 5) the cut-off voltage for charging is not achieved for the sulfur electrode, illustrating the strong shuttle effect by infinity charge at almost

constant voltage (as can be seen in Figure 3b), a similar behavior has been reported in previous investigation of Li-S batteries.^[42] Then, in the next cycles the effect is less pronounced by extended charge plateaus in relationship with its corresponding discharge plateau.^[12, 25, 40-42] Finally, the performance is almost stabilized after 10 cycles. The hierarchical porosity of corncob carbon is not enough to retain sulfur within the pores, thus polysulfide shuttle is observed.

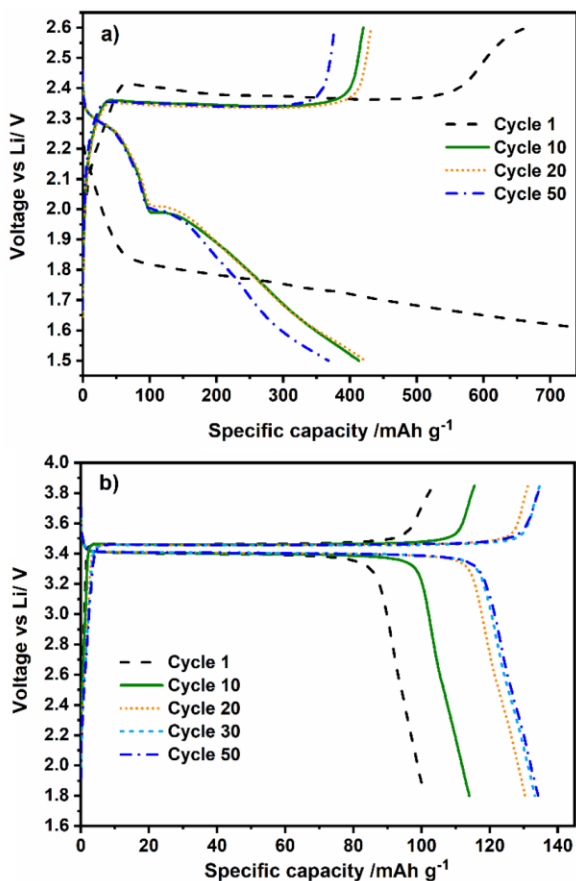


Figure 4. Charge/discharge curves of a) S-C with sulfur loading of approx. 2.77 mg cm⁻² (carbon derived from biomass) and b) LiFePO₄-C with 1.5 M LiTFSI in TMS/TTE.

2.1.2. Test with TMS/TTE electrolyte

In the search for an electrolyte that improves a better performance with the LiFePO₄-S compound, it is proposed to investigate LiTFSI electrolyte with different solvents. LiTFSI salt in TMS/TTE blended solvents provide reduced solubility for lithium polysulfides, resulting in high coulombic efficiency (CE). TTE is an excellent solvent for suppressing polysulfide dissolution with a boiling point of 93 °C [22]. Sulfolane solvent (TMS) has low toxicity with a permittivity of $\epsilon = 42.12$ at 40 °C [43] and a donor number of 14.7. The dielectric permittivity of a solvent determines the capability to dissolve lithium polysulfides.^[44]

Both active materials are examined individually, now a PE separator was used with this electrolyte, the charge/discharge profiles of LiFePO₄-C and S-C (sulfur infiltrated in active carbon derived from biomass) are shown in Figure 4. The performance of

S-C composite is presented in Figure 4a. A remarkable overpotential during lithiation is observed during 50 cycles, the slope of the curve is changing drastically whereas the activation process should be developed at constant voltage. The S-C cathode exhibits poor gravimetric capacity in both charge and discharge curves. This could be caused through poor wettability due to high viscosity of the TMS/TTE electrolyte resulting in a high polarization and increased cell resistance.^[26] In contrast, LiFePO₄-electrode shows relatively good performance and stability according to the theoretical capacity of 170 mAh g⁻¹. Also, a behavior of increasing capacity over cycles in LiFePO₄ is determined in figure 4b, the plateaus of lithiation and delithiation are comparable to the reported potentials in literature.^[6, 7] This increase of capacity could be associated with the stabilization of half-cell battery and enhanced wettability of the cathode during cycling.

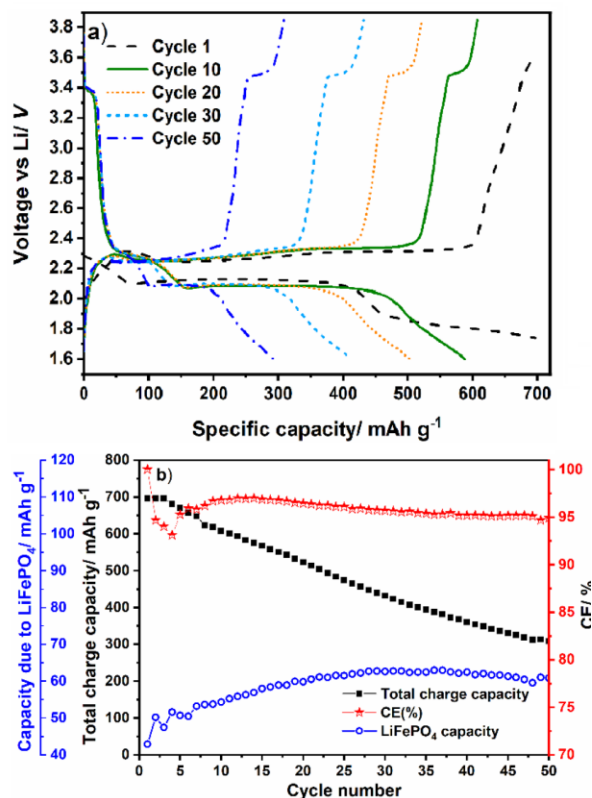


Figure 5. a) Charge/discharge curves and b) Galvanostatic cycling performance of LiFePO₄-S composite (sulfur infiltrated in carbon derived from biomass) with 1.5 M LiTFSI in TMS/TTE. LiFePO₄ capacity is calculated as indicated in experimental section. Active composite material loading of 2.27 mg cm⁻².

Figure 5a shows charge/discharge curves of the LiFePO₄-S-Corncob composite with TMS/TTE electrolyte. Prior to the electrochemical testing, coin cells were treated at 32 °C for 2 hours. In the first cycles total capacity of the composite of 700 mAh g⁻¹ is observed and both lithiation and delithiation plateaus are determined at the expected potentials for sulfur (~2.3 V and 2.1 V). LiFePO₄ is electrochemically addressed, however, a slight over-potential is observed for the delithiation process at ~3.5 V. On the other hand, Sulfur electrode shows a good cycle performance and enhanced stability in the first cycles

compared to the previous results with DME/DOL electrolyte. Figure 5b depicts a stable CE of 95 % after the first 10 cycles. The achieved capacity is promising contemplating an average theoretical gravimetric capacity of $972 \text{ mAh g}^{-1}_{\text{Comp}}$ for the composite. The first discharge plateau is reduced, which is related to long chain polysulfides, due to restricted polysulfide solubility in TMS/TTE electrolyte, suppressing degradation of the shuttling effect.^[26] However, significant fading is presented after cycle 10 probably due to the natural structure of carbon derived from biomass and pore blocking effect.

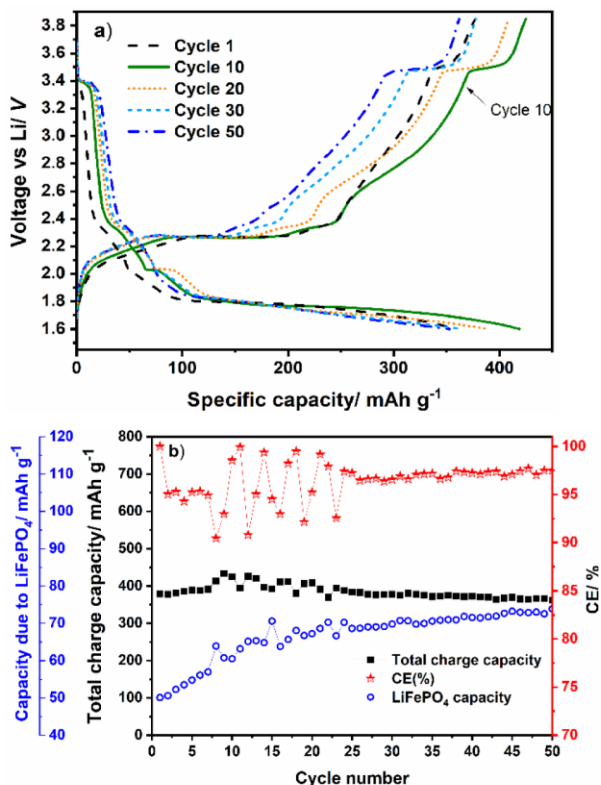


Figure 6. a) Charge/discharge curves and b) Galvanostatic cycling performance of LiFePO₄-S-Micropore composite with 1.5 M LiTFSI in TMS/TTE. Active composite material loading of 2.12 mg cm^{-2} .

2.2. Application of various carbonaceous scaffolds for sulfur.

In order to improve the performance of the battery and since there was still migration of polysulfides, different conductive scaffolds are investigated as cathode material. Firstly, a commercially available microporous carbon (Micropore) is analyzed. Figure 6a illustrates the charge/discharge curves of the LiFePO₄-S-Micropore composite with TMS/TTE electrolyte, three different plateaus are observed in discharge process, first and second plateaus at ~ 2.3 and 2.0 V showing low gravimetric capacity and the third plateau at $\sim 1.8 \text{ V}$ provides the rest of the total capacity. Moreover, an over-potential for lithiation of sulfur is determined probably due to polarization effect of the electrolyte system. Furthermore, LiFePO₄ capacity contribution in the total capacity of the composite is increasing up to 50 cycles and its plateaus are present without significant over-potential and with more than 97% of CE, as can be seen in figure 6b.

Additionally, Ketjenblack, an often-utilized reference carbon material is used as host material. Figure 7a displays charge/discharge profiles of LiFePO₄-S-Ketjen composite. In contrast to the previous analyzed cathode materials an enhanced cycle performance as well as coulombic efficiency (99%) is observed. However, a slight over-potential for the two discharge plateaus at $\sim 2.20 \text{ V}$ and 2.0 V is determined. The first plateau of high order polysulfides (Li_2S_x , $6 \leq x \leq 8$) is longer than expected (the capacity obtained should be considerably reduced),^[26] possibly due to the added LiFePO₄ in the composite, considering that just 50 weight percent of sulfur is used. High sulfur utilization is determined due to the carbon porosity of Ketjenblack (carbon black particles are agglomerated and generates inter-particle mesopores). Therefore, hierarchical pore structure seems to be promising for the active material utilization.

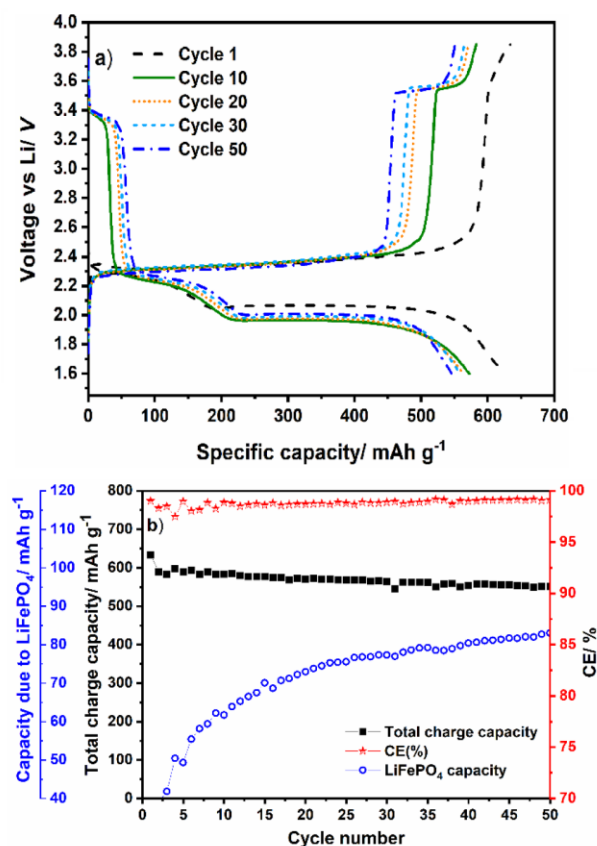


Figure 7. a) Charge/discharge curves and b) Galvanostatic cycling performance of LiFePO₄-S-Ketjen composite (sulfur infiltrated in ketjenblack carbon) with 1.5 M LiTFSI in TMS/TTE. Active composite material loading of 2.62 mg cm^{-2} .

Figure 8 illustrates dQ/dV curves of various LiFePO₄-S cathodes with 1.0 M LiTFSI in DME/DOL and 1.5 M in TMS/TTE electrolyte. Those were calculated from charge/discharge curves of voltage (V) vs capacity (Q), reported in this investigation, considering cycle 10 for all tested cells. Electrochemical processes in battery cells can be illustrated in detail with help of dQ/dV slopes to analyze the existence of phenomena upon charge/discharge cycling, even with more accuracy than cyclic voltammetry.

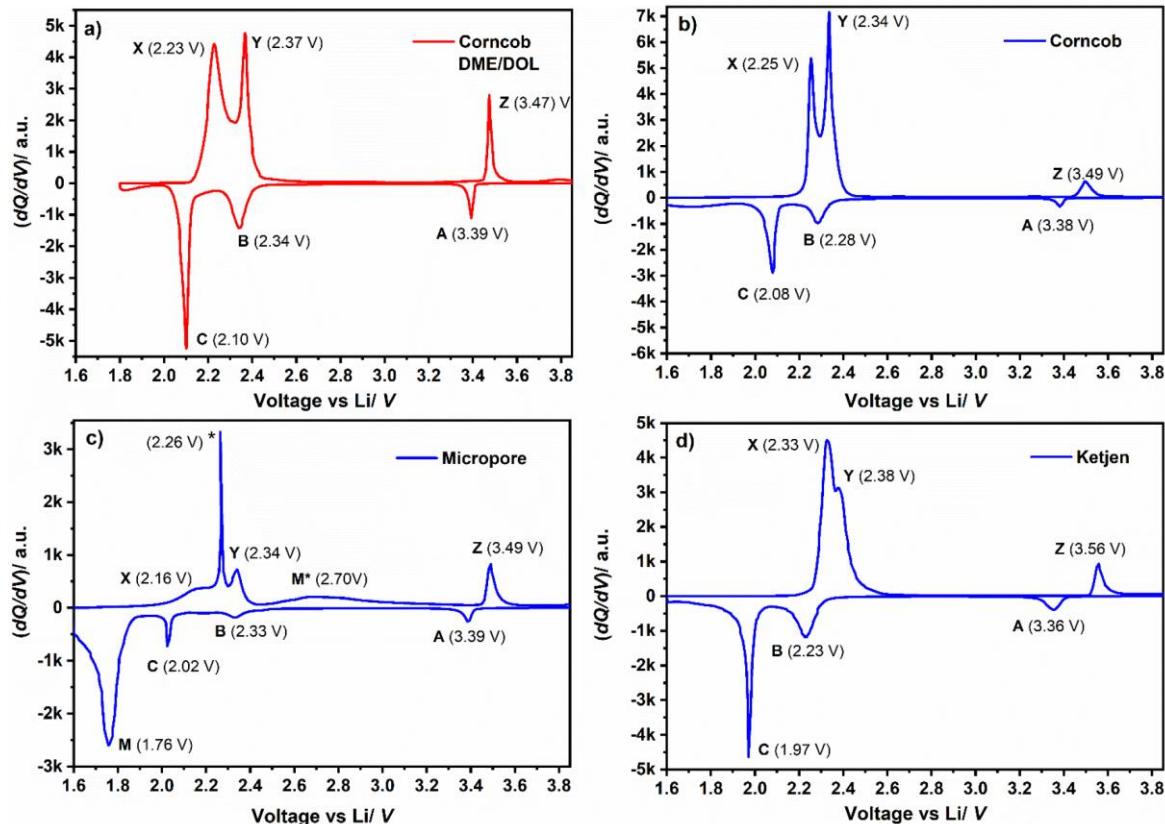


Figure 8. dQ/dV curves calculated from charge/discharge cycling data of the $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ composite cathode with 1.0 M LiTFSI in DME/DOL with a) Corncob carbon and 1.5 M LiTFSI in TMS/TTE with carbons b) Corncob, c) Micropore and d) Ketjen.

Table 1. Characterization data of the composite $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ samples with different carbon supports. 1.5 M LiTFSI in TMS/TTE was used as electrolyte.

Carbon support	Max. capacity ^a (mAh g ⁻¹)	Max. capacity ^b (mAh g ⁻¹)	Fading/ cycle (%)	CE (%) (50 cycles)	S Charge Plateau (V)	LiFePO ₄ Charge Plateau (V)
Corncob	698	405	1.115	94.9	2.25	3.49
Micropore	433	217	0.108	97.5	2.26	3.49
Ketjen	634	424	0.264	99.0	2.33	3.56

[a] Considering just the mass of active materials. [b] Considering the total mass of the slurry.

Figure 8a corresponds to the lithiation and delithiation of Corncob $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ cathode with DME/DOL electrolyte. This cathode material exhibits the typical signals of both active materials. For the sulfur, peaks at 2.23 and 2.37 V associated to delithiation are observed. It is noticeable that peak B at ~2.34 V, related to high order polysulfides, exhibits lower over-potential compared to the other samples with different electrolyte solvents. Sharp peaks related to charge and discharge of LiFePO_4 are well defined at 3.47 V and 3.39 V, respectively. As the signals of the corresponding utilization are well distinctive, this cell is used as reference for the following carbon material comparison.

Figure 8 b, c and d show the lithiation and delithiation processes of different carbon $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ composite in TMS/TTE solvent. In figure 8b, $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ -Corncob composite reveals comparable

peaks compared to the DME/DOL reference. However, a slightly over-potential is observed for the lithiation of Sulfur at 2.28 V and 2.08 V (DME/DOL: 2.34 V and 2.10 V). Interestingly, the delithiation peaks show no polarization (2.25 V and 2.34V). For LiFePO_4 utilization broad peaks are observed.

Figure 8c shows peaks of $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ -Micropore composite. The first two signals for sulfur are at similar voltage positions compared to $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ -Corncob composite. However, an additional peak for the lithiation (M at 1.76 V) as well as the delithiation peak (M* at 2.70 V) are observed. The S/C composite exhibits two conversion mechanism, typical solid-liquid-solid (voltage profiles with two plateaus) and quasi-solid-state conversion QSS (single plateau). This mix behavior could be assigned to a relatively good wettability in micropores between 1-2 nm and solvent deficient conditions in narrow micropores lower

than 1nm (QSS conversion).^[45, 46, 47] Furthermore, one intense oxidation peak (*) at 2.26 V is noticed, probably related to high polarization produced by above-mentioned effect in micropores, before the beginning of the second peak of delithiation process located at 2.34 V.

The dQ/dV curve of LiFePO₄-S-Ketjen composite is presented in figure 8d, all peaks reveal slightly shift to higher potentials compared to the other carbon materials. Moreover, a remarkable polarization is observed between lithiation and delithiation of sulfur peaks C (1.97 V) and X (2.33 V). During delithiation process of LiFePO₄ the peak Z is shifted to 3.56 V, probably affected by the enhancement of resistivity of the complete cell during cycling. Nevertheless, LiFePO₄-S-Ketjen composite shows enhanced cycle performance after 50 cycles with CE of 99 % and a fading per cycle of about 0.264 %, resulting in a higher final gravimetric capacity among the samples (Table 1).

After the analysis of the results, the sample LiFePO₄-S-Micropore displayed similar results, as those found in literature,^[46, 47] with 0.108 % of fading per cycle due to a good physical retention of sulfur polysulfides in the completed microporous structure, but with a relative low initial gravimetric capacity. On the other hand, it is interesting to observe different performance between the samples LiFePO₄-S-Corncob and LiFePO₄-S-Ketjen although they have the combination of different pore types (micro-meso-macro), but with a different pore size distribution. LiFePO₄-S-Corncob shows the highest initial gravimetric capacity, but with high 1.115 % of fading per cycle, according to table 1. The nature of corncob carbon (sheet-like structure) enhances the wettability in the cathode and reduces delithiation potential of both active materials (2.25 and 3.49 V), as can be noticed in table 1, but this morphology probably is not beneficial for controlling of polysulfides shuttle. Similar behavior has been reported when this carbon derived from biomass was used in Li-S batteries.^[48] Despite its beneficial high initial gravimetric capacity and low activation potential, there is a remarkable fading, possibly due to above mentioned natural carbon structure. Homogeneous distribution of micro and mesoporous of commercial Ketjenblack results in a better performance (enough utilization of S and LiFePO₄) during the cycling process of the composite even when moderate polarization occurs.

3. Conclusion

The outstanding galvanostatic cycling performance of LiFePO₄-sulfur composites in battery half cells with Li as counter electrode revealed that the new cathode concept “two cathodes in one” works appropriately in practical Li-ion batteries. The cell tested with a typical DME/ DOL electrolyte suffers from strong shuttle effect. On the other hand, batteries assembled with the electrolyte with TMS/TTE solvents showed a stable performance of the LiFePO₄-sulfur composite. The highest capacity was achieved using Ketjenblack carbon as sulfur support, which confines this material avoiding side reaction products. With this sample, a high capacity retention of about 72 %, and 99.1 % CE, were achieved after 50 cycles. LiFePO₄-S-Micropore cathode, differs from other samples, presenting a combination of two conversion mechanisms that should be further investigated. Electrochemical performance optimization of this new composite cathode could be

followed by modulating pore size distribution of the carbon support for sulfur, and by varying the composition of the electrolyte (salt/solvent), looking for high ionic mobility to the active materials while inhibiting the lithium polysulfide shuttle effect.

Experimental Section

Material fabrication

Different S-C composite materials were used in this work, varying the type of carbon: corncob carbon (Corncob), hierarchical porous Ketjenblack (Ketjen) and a microporous YP carbon (Micropore). Furthermore, LiFePO₄ covered with carbon was developed to avoid reaction during operation of the final composite cathode.

Sulfur/Corncob composite

Porous carbon was obtained using corncobs that were carbonized in a tubular furnace with an initial heating rate of 3 °C/min until 600 °C followed by second thermal ramp of 5 °C/min until the final temperature of 1100 °C, that was kept constant for 3 h. Textural (surface area) and electrical (resistivity) properties of resulting carbon were evaluated. The resulting carbon shows low resistivity (4.42 Ω cm), high surface area (1745 m² g⁻¹) and pore volume of 2.36 cm³ g⁻¹. It showed micro- and mesoporous structure. Sulfur was infiltrated into the carbon matrix (S/C) by melt diffusion method (~56 wt.% in the C/S composite), as reported in literature.^[49]

Sulfur/Micropore composite

The carbon material YP-50F, purchased from Kuraray Chemical Co., Ltd has a specific surface area of 1523 m² g⁻¹ as well as total pore volume of 0.81 cm³ g⁻¹ (microporosity). Sulfur was melt-infiltrated in the carbon matrix (S/C) at 155 °C for 0.5 h under ambient conditions (~50 wt.% in the C/S composite).

Sulfur/Ketjen composite

Ketjenblack EC-600JD, purchased from Akzonobel, is an often-used reference carbon material as well as conductive additive due to its high graphitization degree, with a high conductivity and specific surface area of 1340 m² g⁻¹ as well as total pore volume of 2.77 cm³ g⁻¹ (micro and mesoporosity). Sulfur was infiltrated in the carbon matrix (S/C) by using melt-infiltration process at 155 °C for 0.5 h under air (~67 wt.% in the C/S composite).

Carbon covered LiFePO₄

To avoid reactions between LiFePO₄ and sulfur derivatives, LiFePO₄ was coated with carbon. This was achieved by hydrothermal carbonization with sucrose, performed at 180 °C in a hydrothermal reactor for 21 h, followed by a thermal treatment at 650 °C under nitrogen atmosphere. Hydrothermal carbon was prepared using acetic acid as reaction medium. Final product LiFePO₄-C contain about 50 and 50 wt.%, respectively.

Electrode preparation

The electrodes were prepared by mixing LiFePO₄-C, S/C composite, carboxymethyl cellulose (CMC) / styrene-butadiene-rubber (SBR) 1:1 ratio as binder, and multi-walled CNT (Nanocyl 7000) as conductive additive. Water was added to the mixture before stirring, to form a paste, the mixture was milled for 10 min in a vibration mill MM400 from Retsch. The electrode composition of CNT : LiFePO₄-S/C : CMC was 15:80:5 (LiFePO₄ : S/C ratio

of 1:1). A layer of the paste was casted onto a carbon-coated aluminum foil sheet of 20 μm (MTI) with a doctor blade (200 μm wet film thickness), then dried at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min in a hot air oven and finally dried overnight at room temperature. Circular electrodes with a diameter of 15 mm were punched out. Prior to battery assembly, the cathodes were dried for 2 h at 50 $^{\circ}\text{C}$ in a vacuum oven.

Electrochemical characterization

Coin cells were assembled in an argon filled MBraun glove box with < 0.1 ppm (O_2 and H_2O). Electrochemical characterization was performed in CR2016 coin cells. The half cells were assembled using polyethylene (PE) or polypropylene (PP) separators and a lithium chip (MTI Corp., 16.5 mm diameter and 250 μm thickness) as counter electrode. Experiments were carried out with a moderate electrolyte amount of 7 μL $\text{mg}^{-1}_{\text{comp}}$ ether-based 1 M LiTFSI + 0.25 M LiNO_3 in DME/DOL (v:v = 1:1) and 1.5 M LiTFSI in TMS/TTE electrolyte. Galvanostatic cycling experiments of all half cells were performed with a BASYTEC CTS test system. The $\text{LiFePO}_4\text{-S}$ cells were operated at a constant rate of C/10 (1C = 972 $\text{mAh g}^{-1}_{\text{comp}}$) in a voltage range of 1.80 - 3.85 V (DME/DOL) or 1.60 - 3.85 V (TMS/TTE). Total gravimetric capacity was calculated considering the average theoretical capacity of both cathode materials. The experimental capacity of LiFePO_4 , in the composite cathode, was calculated from the beginning of the LiFePO_4 plateau of the voltage profile curves. The Coulombic efficiency (CE) was calculated by dividing the discharge (lithiation) capacity by the charge (delithiation) capacity.

Acknowledgements

J.D.G.M. acknowledges the financial support CONACyT through scholarship number 603570, the Project CB- 2014-01-243407 and the Energy Storage Network. The support of VIEP-BUAP through the project VIEP2019-100523072 is also acknowledged. The authors also thank Tom Boenke for his support in reviewing this manuscript.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest

Keywords: Carbon • Composite Cathodes • Electrochemistry • Li-Ion batteries • Li-S batteries • Two cathodes in one

- [1] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, and J.M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 19-29.
- [2] J.W. Choi, D. Aurbach, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 16013.
- [3] J. D. Garay-Marin, E. Quiroga-González, L. L. Garza-Tovar, *ChemistrySelect* **2020**, 5, 6172-6177.
- [4] J.B. Goodenough, Y. Kim, *Chem Mater* **2009**, 22(3), 587-603.
- [5] J. J. Wu, W. Cai, G. Shang, *Nanoscale Res Lett.* **2016**, 11, 223.
- [6] S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (7), A1024-A1027.
- [7] Haifang Ni, Jinkun Liu, Li-Zhen Fan, *Nanoscale* **2013**, 5, 2164-2168.
- [8] S.B. Lee, S.H. Cho, V. Aravindan, H. S. Kim, Y. S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30, 2223-2226.
- [9] J. Yan, X. Liu, B. Li, *Adv. Sci.* **2016**, 3, 160010.
- [10] Shuru Chen, Yue Gao, Zhaoxin Yu, Mikhail L. Gordin, Jiangxuan Song, Donghai Wang, *Nano Energy* **2017**, 31, 418-423.
- [11] Wenchen Ren, Wei Ma, Shufen Zhang, Bingtao Tang, *Energy Storage Materials* **2019**, 23, 707-732.
- [12] C. S. Kim, A. Guerfi, P. Hovington, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Vijn, M. Armand, K. Zaghib, *Electrochem. Commun.* **2013**, 32, 35-38.
- [13] A. Berger, A. T. S. Freiberg, A. Siebel, R. Thomas, M. U. M. Patel, M. Tromp, H. A. Gasteiger, Y. Gorlin, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A1288-A1296.
- [14] W. Li, G. Zheng, Y. Yang, Z.W. Seh, N. Liu, Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, 110, 7148-7153.
- [15] S. Risse, N. A. Cañas, N. Wagner, E. Härk, M. Ballauff, K. A. Friedrich, *J. Power Sourc.* **2016**, 323, 107-114.
- [16] Johan Scheers, Sébastien Fantini, Patrik Johansson, *J. Power Sourc.* **2014**, 255, 204-218.
- [17] K. Okada, I. Kimura K. Machida, *RSC Adv.* **2018**, 8, 5848.
- [18] J. Ming, M. Li, P. Kumar, A-Y Lu, W. Wahyudi, L-J Li, *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 529-534.
- [19] W. Bo, J. Fan, X. Ying, L. Hao, W. Fei, R. Tingting, W. Dianlong, Z. Yu, D. Shixue, *Energy Storage Materials*, **2020**, 26, 433-442.
- [20] Y. Ye, W. Bo, S. Rensheng, W. Fei, L. Hao, G. Tianian, W. Dianlong, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 6626-6630.
- [21] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, Y. Cohen, G. Salitra, H. Yamin, P. Dan, E. Elster, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A1267.
- [22] E. Zinigrad, E. Levi, H. Teller, G. Salitra, D. Aurbach, P. Dan, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A111.
- [23] A. Rosenman, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch, F. Francois Chesneau, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1500212.
- [24] S. S. Zhang, *Electrochim. Acta* **2012**, 70, 344-348.
- [25] Y. Matsumae, K. Obata, A. Ando, M. Yanagi, Y. Kamei, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Electrochemistry* **2019**, 87(5), 254-259.
- [26] C. Weller, S. Thieme, P. Härtel, H. Althues, and Stefan Kaskel, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, A3766-A3771.
- [27] M. Pivko, S. Thieme, C. Weller, H. Althues, S. Kaskel, *J. Power Sourc.* **2017**, 362, 349-357.
- [28] Pan, H., Chen, J., Cao, R., V. Murugesan, N.N Rajput, K. Sun Han, et al., *Nat Energy* **2017**, 2, 813-820.
- [29] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. Tae Lee, T. Bein, L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3591-3595.
- [30] C. Zhang, H. B. Wu, C. Yuan, C., Z. Guo, X. W. Lou, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 9730-9733.
- [31] Y. Cao, X. Li, I. A. Aksay, J. Lemmon, Z. Nie, Z. Yang, J. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 7660-7665.
- [32] G. Zhou, S. Pei, L. Li, D. W. Wang, S. Wang, K. Huang, L.C. Yin, F. Li, H. M. Cheng, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 625-631.
- [33] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, and Y. Cui, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4462-4467.
- [34] G. Zheng Q. Zhang, J.J. Cha, Y. Yang, W. Li, Z. She, Yi Cui. *Nano Lett.* **2013**, 13, 1265-1270.
- [35] Z. W. Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, Matthew T. McDowell, Po-Chun Hsu, Yi Cui, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1331.
- [36] Q. Pang, D. Kundu, M. Cuisinier, L.F. Nazar, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4759.
- [37] C. Kesy, P. Härtel, J. Maschita, S. Dörfler B. Schumm, T. Abendroth, H. Althues, B. V. Lotsch and S. Kaskel, *Carbon* **2020**, 161, 190-197.
- [38] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.W. Wang, H. M. Cheng, F. Li, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1606823.
- [39] Y. Wu, T. Momma, S. Ahn, T. Yokoshima, H. Nara, T. Osaka, *J. Power Sourc.* **2017**, 366, 65-71.
- [40] X.B. Cheng, J.Q. Huang, H.J. Peng, J.Q. Ni, X.Y. Liu, Q. Zhang, F. Wei, *J. Power Sourc.* **2014**, 253, 263-268.
- [41] Sheng S. Zhang, *J. Power Sourc.* **2013**, 231, 153-162.
- [42] Y. Diau, K. Xie, S. Xiong, X. Hong, *J. Power Sourc.* **2013**, 235, 181-186.
- [43] L. Jannelli, A. Inglese, A. Sacco, P. Ciani, *Z. Naturforsch.* **1975**, 30 a, 87-91.
- [44] Q. Zou, Y. C. Lu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 1518-1525.
- [45] E. Markevich, G. Salitra, Y. Talyosef, F. Chesneau, D. Aurbach, *Journal of The J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, A6244-A6253.



Oficio No. IF-SACAD029/2020

Asunto: Oficio de modalidad de titulación.

MTRA. MARÍA ELENA RUIZ VELASCO
Directora de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Presente

La que suscribe, Directora del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", le informo que el **M.C. JUAN DAVID GARAY MARIN**, matrícula: 216570762, presentará y defenderá su examen de grado de **DOCTORADO EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)** en la MODALIDAD DE PRESENTACION DE TESIS, cuyo título es: **"CÁTODO DE BATERÍA DE IONES DE LITIO BASADO EN COMPOSITOS DE $LiFePO_4$ Y S: ALTA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO Y ALTA VELOCIDAD DE CARGA"**, que se llevará a cabo el día **miércoles 09 de diciembre de 2020 a las 10:00 horas**. Se informa que dicho **EXAMEN DE GRADO SERÁ EN LÍNEA** debido a la emergencia sanitaria por el virus SARS CoV-2 a través de la plataforma Meet. El Jurado Examinador estará integrado por:

- | | |
|--------------------------------------|------------|
| ❖ Dr. Edilso Francisco Reguera Ruiz. | Presidente |
| ❖ Dr. Martín Marino Dávila Jiménez. | Secretaria |
| ❖ Dra. Ana Lilia González Ronquillo. | Vocal |
| ❖ Dr. Enrique Sánchez Mora. | Vocal |
| ❖ Dra. Lorena Leticia Garza Tovar. | Vocal |

Sin otro asunto que el particular, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE

"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"

H. Puebla de Z., a 16 de noviembre de 2020


DRA. MARÍA EUGENIA MENDOZA ALVAREZ
DIRECTORA

