

# Diseño Experimental y Estudio Teórico de Cátodos para Baterías de Litio Azufre

Informe de Practicanato Profesional de la Licenciatura en Química

*Alumna:* Magalí Gimeno

*Instructora Docente:* Dra. Cecilia Andrea Calderón

*Fecha:* 20 de diciembre de 2019

## Introducción

Hoy en día, las baterías de litio recargables con alta densidad de energía y potencia y una larga vida útil son muy demandadas para vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía para energías renovables. Las baterías de litio azufre (Li-S) son una alternativa superadora a la actual tecnología de baterías de ión litio (Li-ion) ya que tiene mayor capacidad de almacenamiento. La capacidad específica teórica para una batería de Li-S es  $1675 \text{ mAhg}^{-1}$  mientras que las capacidades específicas máximas para baterías de Li-ion se encuentran entre  $140\text{-}180 \text{ mAhg}^{-1}$ . Además, el azufre es barato, abundante en la naturaleza y no tóxico ni contaminante.<sup>1</sup>

Las baterías electroquímicas son dispositivos que mediante una reacción electroquímica convierten la energía química contenida en los materiales activos en energía eléctrica. Los electrones producidos se hacen circular por un circuito externo para utilizarlos como energía. Una celda electroquímica se compone por: ánodo, cátodo y electrolito. El ánodo es el electrodo negativo que se oxida durante el descargado de la batería, el cátodo es el electrodo positivo que se reduce durante el descargado de la batería y el electrolito es un conductor iónico que brinda el medio necesario para los procesos de transferencia de carga sobre cada electrodo.<sup>2,3</sup>

Cuando la batería se conecta (se cierra el circuito) los electrones fluyen por un circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo y la energía liberada en forma de flujo eléctrico puede ser utilizada. Durante esta etapa la batería se descarga mediante un proceso termodinámicamente espontáneo. Aplicando corriente en sentido opuesto, la reacción electroquímica puede ser revertida y la batería es recargada, proceso que no es termodinámicamente espontáneo.<sup>3</sup>

Durante la descarga de una batería de Li-S, el azufre se reduce formando polisulfuros de litio de diferentes largos de cadena. Este proceso ocurre a dos potenciales característicos, durante estas reacciones el potencial se mantiene estable y en forma de meseta. La primer reacción ocurre a  $\sim 2,3 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) donde se forman los polisulfuros de cadenas larga  $\text{Li}_2\text{S}_n$

con  $4 \leq n \leq 8$ . La segunda reacción ocurre a  $\sim 2,1$  V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) y en esta se forman los polisulfuros de cadena corta Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub> con  $1 \leq n \leq 4$ . Los productos finales de reacción Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>S son sólidos aislantes que se depositan sobre la superficie del electrodo.

La respuesta típica de un ciclo de carga descarga se puede observar en la figura 1, donde también se

muestran los polisulfuros asociados a cada valor de potencial. La reacción global asociada al proceso es  $S_8(s) + 16 Li(s) \rightleftharpoons 8 Li_2S(s)$ .<sup>1,4</sup>

Sin embargo, se deben solucionar ciertos problemas inherentes del sistema: el pobre desempeño del cátodo con el aumento de la velocidad de carga-descarga, baja conductividad tanto iónica como eléctrica por ser el azufre un aislante, la solubilidad de los polisulfuros de litio formados en el electrolito de la celda, los problemas mecánicos de las películas debido a la expansión volumétrica del 80% que sufre el azufre al ser litiado (formación de Li<sub>2</sub>S(s) en el cátodo), la baja ciclabilidad debido a la constante pérdida de capacidad con los ciclados y la pasivación del ánodo debido al efecto shuttle. El efecto shuttle consiste en que los polisulfuros de cadena larga, que son solubles en el electrolito,

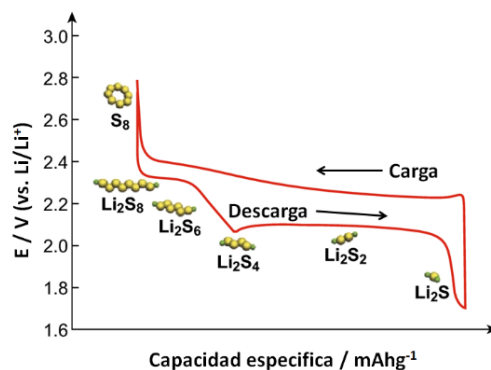


Figura 1: Perfil de potencial vs. capacidad para una celda Li-S

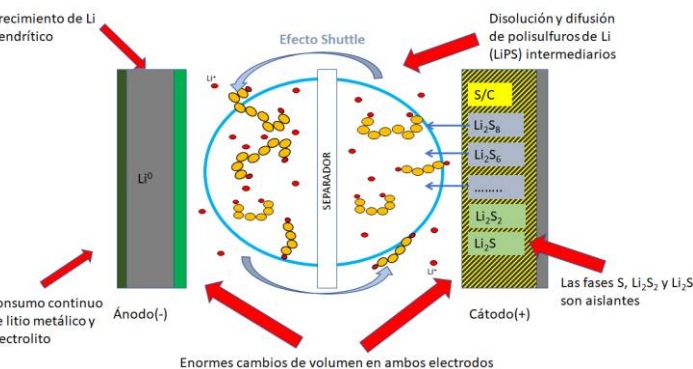


Figura 2: Esquema de una celda Li-S donde se marcan los problemas de funcionamiento.

relacionados con la pérdida de material y con la formación de dendritas. En la figura 2 se encuentran esquematizados los procesos a resolver para una batería de Li-S.<sup>1,5-7</sup>

Una de las estrategias para disminuir el efecto shuttle y mejorar la ciclabilidad de estas baterías, es el uso de grupos funcionales para potenciar la interacción de los polisulfuros con la superficie del carbono y disminuir su difusión.<sup>8</sup> En este trabajo se estudió el efecto de funcionalizar la superficie de una matriz carbonosa que se utilizará como aditivo conductor para el cátodo de Li-S, en el desempeño de un cátodo de azufre. Además, se estudió el funcionamiento de la batería Li-S y los procedimientos necesarios para el buen funcionamiento del cátodo.

### Objetivos

- Estudiar el funcionamiento de las baterías de Li-S.
- Funcionalizar superficies de carbono. Comparación de dos métodos de funcionalización y caracterización de los carbones obtenidos.
- Evaluar el efecto de la presencia de grupos funcionales en la matriz carbonosa en el desempeño de un cátodo de Li-S.
- Estudiar por cálculos DFT la interacción de los polisulfuros con superficies funcionalizadas.
- Comparar datos experimentales y teóricos para una interpretación integral de los resultados.

### Parte experimental – Metodología

#### *Preparación del carbón activado funcionalizado*

Se utilizó carbón activado comercial como fase carbonosa el cual se funcionalizó mediante dos métodos: con ácido nítrico y con amoníaco. En el método ácido se realizó la digestión del carbón activado con HNO<sub>3</sub> comercial a temperatura constante de 60 °C con agitación durante 6 h. La digestión con amoníaco se realizó a temperatura ambiente durante 4 horas. Se define el carbono sin funcionalizar como C<sub>sm</sub> y a los funcionalizados en medio ácido y básico como C<sub>H</sub> y C<sub>OH</sub> respectivamente.

#### *Preparación del material activo: infiltración de azufre en el carbono*

El material activo se preparó mezclando azufre elemental y carbón activado en una proporción 7:3 en peso en un mortero de ágata. Se coloca la muestra en un horno tubular

con flujo de argón y se calienta hasta 155 °C donde se mantiene a temperatura constante por 6 h y luego se calienta hasta 300 °C donde se mantiene por 30 min. Las rampas de calentamiento usadas fueron de 5 °C min<sup>-1</sup>.

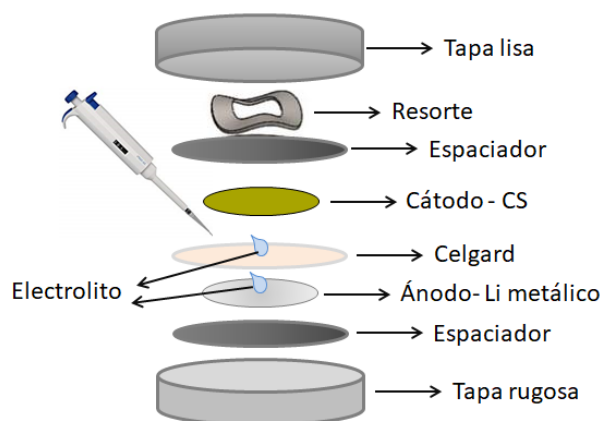
#### *Preparación de los cátodos utilizados*

Los cátodos se prepararon a partir de una mezcla en un molino de bolas material activo, carbón *súper P* (para mejorar la conductividad eléctrica) y fluoruro de polivinilideno (PVDF) (polímero aglutinante) en proporción 8:1:1 en masa (material activo:CsuperP:PVDF), con N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente.

La mezcla, que tiene una consistencia de pintura, se extiende sobre el colector de corriente, aluminio, utilizando una cuchilla que permite controlar espesor y homogeneidad de la pintura. Luego de secar la pintura a 60 °C durante 2 horas, se cortan los electrodos con área superficial de 1,13 cm<sup>2</sup> y cantidad de azufre entre 0,9 y 1,3 mg/cm<sup>2</sup>. Antes de ensamblar las celdas, los electrodos se secan a 50 °C durante toda la noche.

#### *Ensamblado de las celdas Li-S*

Las celdas se ensamblan dentro de una caja de guantes M-Braun, modelo MB10 compact, con atmósfera inerte de Ar y con cantidades de H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> controladas y menores a 5 ppm para evitar la degradación de los componentes de la batería. Se utilizaron celdas tipo botón CR2035 de 20 mm de diámetro, las cuales se ensamblan de acuerdo con el diagrama de la figura 3, previo a ser cerradas herméticamente con una prensa.



**Figura 3:** Esquema de la celda

El electrolito es una solución de bis-(trifluorometano) sulfonimida de litio (LiTFSI) 1M, en una mezcla 1:1 v/v de 1,3-dioxolano (DOL) y dimetileter (DME). Se mantuvo una relación de 20 µL de electrolito por cada mg de azufre para cada celda.

### *Estudios electroquímicos*

Se realizaron ciclos galvanostáticos de carga y descarga en el intervalo de potencial de 1,7 a 3,0 V (vs Li/Li<sup>+</sup>). Se define 1 C como la corriente necesaria para descargar la capacidad nominal de la celda en 1 hora. Para el sistema de trabajo 1C se obtiene de la capacidad teórica 1675 mAhg<sup>-1</sup>,  $C = m_s \times 1675 \text{ mA}g^{-1}$  donde  $m_s$  es la masa de azufre del cátodo. Los estudios de ciclabilidad en el tiempo se realizaron a corriente correspondiente a 0,1 C.

Se realizaron estudios de descarga a distintos regímenes de corriente. Previo a este experimento, a cada electrodo se le realizan 3 ciclos de carga-descarga a 0,1 C para asegurar la estabilidad del electrodo. Luego se aplicó el siguiente procedimiento: corriente de carga constante a 0,1 C y la corriente de descarga se fue variando: 0,05 C y siguiendo por 0,1 C; 0,2 C; 0,5 C; 1 C; 2 C. A cada densidad de corriente se realizaron 5 ciclos y finalmente se termina el procedimiento realizando 5 ciclos de carga y descarga a 0,1 C.

Los estudios de *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica* (EIE) se realizaron en celdas completas (cátodo de azufre y ánodo de litio metálico) y en celdas simétricas, utilizando dos cátodos de azufre, separador y electrolito en la misma proporción que en los experimentos de celdas completas. Para esto se utilizaron los módulos de impedancia del AUTOLAB.

### *Caracterización de las muestras*

Para conocer la composición superficial de los materiales carbonoso se realizó espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X o XPS por sus siglas en inglés. Las mediciones se realizaron en el equipo XPS Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+ en el laboratorio LAMARX.

Se realizaron estudios de topografía por microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopía de rayos X dispersiva (EDS) ambos con una magnificación de 500X. Se midieron muestras de polvos, electrodos prístinos y electrodos usados en celdas luego de 100 ciclados galvanostáticos. Para estos últimos experimentos, se desarmó la celda botón, se extrajo el cátodo y se lo lavó con DOL:DME 1:1 v/v para retirar los restos de

electrolito. Las mediciones se realizaron en el equipo FE-SEM Sigma en el laboratorio LAMARX.

La proporción real de azufre en los materiales activos se determinó mediante análisis termogravimétrico, TGA por las siglas en inglés. El programa de temperatura utilizado consistió en un calentamiento a  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  hasta  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Finalmente se realizó el análisis del área superficial y volumen de poro de los materiales carbonosos por el método BET, mediante la adsorción física de  $\text{N}_2$  en un equipo Micrometrics modelo ASAP 2020 plus del laboratorio Lamarx.

#### *Metodología computacional y modelos.*

Los cálculos ab initio se realizaron con el código SIESTA, que se basa en la teoría del funcional de densidad autoconsistente (DFT), en colaboración con el doctor Martín Zoloff Michoff. Este código utiliza pseudopotenciales conservadores de la norma y una combinación lineal numérica y flexible de un conjunto de orbitales atómicos como base, incluyendo múltiples orbitales zeta y polarización.<sup>9</sup> Los efectos de intercambio y correlación se describieron utilizando la aproximación de gradiente generalizada (GGA) en la versión de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE).<sup>10</sup> Los electrones de carozo fueron reemplazados por pseudopotenciales conservadores de las normas en su forma completamente separable.<sup>10</sup> En la descripción pseudo-potencial de los átomos, solo se consideraron los estados electrónicos de valencia. Para todos los cálculos realizados se utilizó una base doble- $\zeta$  con polarización (DZP), y un valor  $0,050\text{ eV}$  para el confinamiento de los orbitales atómicos ("Energy Shift"). Además, se utilizó un valor de corte para las integrales en el espacio real de  $200\text{ Ry}$ . Todos los cálculos se realizaron con polarización de espín.

Las láminas de grafeno se modelaron utilizando una supercelda con condiciones de contorno periódicas conteniendo 60 átomos de C.<sup>11</sup> A partir de esto se generó una vacancia doble (eliminando las coordenadas de dos átomos de C contiguos) sobre la cual posteriormente se agregaron distintos grupos funcionales. La celda unidad fue tetragonal dejando un vacío de  $20\text{ \AA}$  en la dirección z para evitar la interacción entre las láminas de

grafeno. Las funcionalizaciones estudiadas fueron un grupo carboxílico –COOH, un grupo alcohol –OH y un grupo epoxi.

El polisulfuro (Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>) y las superficies de grafeno se relajaron mediante el procedimiento de gradientes conjugados (CG), minimizando la energía del sistema a partir de configuraciones iniciales diferentes con respecto a las coordenadas atómicas hasta alcanzar una fuerza menor a 0,04 eV/Å entre los átomos. Se consideraron dos tipos de configuraciones para analizar la interacción del polisulfuro con la superficie de grafeno: uno con los átomos de litio del polisulfuro apuntando al heteroátomo de la superficie de grafeno modificada y otro con los átomos de azufre apuntando a la superficie funcionalizada.<sup>11</sup>

## **Resultados y discusión**

### *Funcionalización de la superficie carbonosa*

Para comprobar la funcionalización de la matriz carbonosa, se realizaron mediciones de XPS para C<sub>sm</sub>, C<sub>H</sub> y C<sub>OH</sub>. Los resultados obtenidos para la composición elemental de cada material se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1:** Composición elemental de las muestras estudiadas por XPS

<b>Muestra</b>	<b>% C 1s</b>	<b>% O 1s</b>	<b>% N 1s</b>
<b>C<sub>sm</sub></b>	74,73	8,85	0,75
<b>C<sub>H</sub></b>	65,77	21,52	0,39
<b>C<sub>OH</sub></b>	67,45	7,20	0,72

El tratamiento con ácido nítrico provoca la oxidación del material: se observa un aumento de intensidad en las señales correspondientes a oxígeno en C<sub>H</sub> respecto a C<sub>sm</sub>. Además, estos resultados muestran que el tratamiento con amoníaco no provoca cambios apreciables en la composición del material.

En la tabla 2 se muestran los porcentajes obtenidos para los tipos de enlace presentes en las superficies, lo que permite conocer los grupos funcionales presentes en cada material.



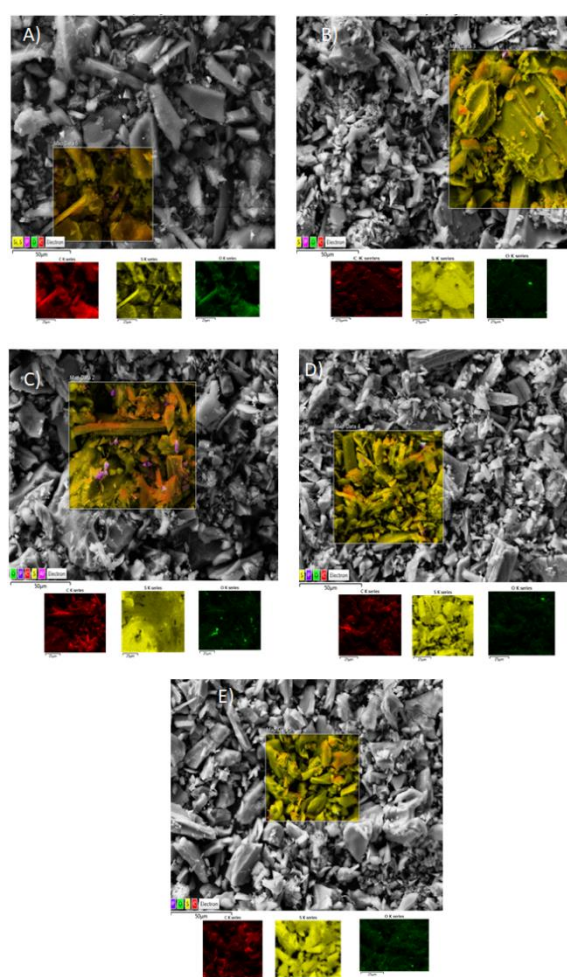
La señal correspondiente a grupos carboxílicos está ausente para Csm y es notoriamente mayor para C<sub>H</sub> que para C<sub>OH</sub>, indicando que la funcionalización con HNO<sub>3</sub> es más efectiva.

**Tabla 2:** Proporción de grupos funcionales en las muestras estudiadas por XPS

Muestra	% C-C	% -COOH	% C-O-C	% carbonatos	% C=O
Csm	54,53	-	33,35	6,62	5,50
C <sub>H</sub>	71,07	21,80	7,13	-	-
C <sub>OH</sub>	27,31	2,81	17,46	2,42	-

### Caracterización del material activo

Se infiltraron con azufre Csm, C<sub>H</sub> y C<sub>OH</sub>, de acuerdo con el procedimiento descrito en la parte experimental. Los materiales activos obtenidos se nombran como CsmS, C<sub>H</sub>S y C<sub>OH</sub>S, respectivamente. Se tomó una muestra de CsmS antes de realizar el segundo calentamiento a 300 °C (CsmS-155). Las imágenes SEM y EDS se muestran en la figura 4. En la figura 4 A, se observan estructuras regulares con tamaño de partícula del orden de decenas de μm correspondiente a las partículas de Csm. Para CsmS-155, CsmS, C<sub>H</sub>S y C<sub>OH</sub>S se observan estructuras similares a las de Csm con otras estructuras de menor tamaño y mayor brillo presentes sobre las partículas carbonosas. Cuando un material no conductor se estudia mediante SEM, los electrones irradiados se acumulan, la muestra se carga y se observa más brillante en la imagen, por lo que estas estructuras sobre las partículas de carbono pueden ser azufre. Al analizar los resultados de los mapas EDS se



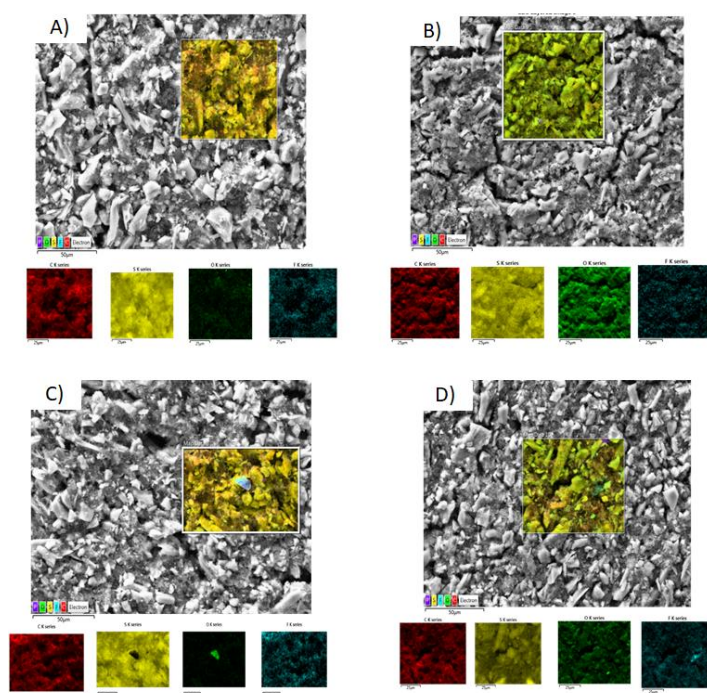
**Figura 4:** Imágenes SEM y mapas EDS para polvos de A) Csm, B) CsmS-155, C) CsmS, D) C<sub>H</sub>S y E) C<sub>OH</sub>S. Los colores de mapas EDS representan: rojo C, amarillo S y verde O.

confirma que las estructuras están compuestas por azufre. En todas las muestras se encontró la presencia de impurezas que contienen fósforo aluminio y oxígeno, posiblemente provenientes del carbón activado comercial, que no se tendrán en cuenta en el análisis.

Al comparar los resultados para CsmS-155 y CsmS (figuras 4 B y C), si bien se observa presencia de azufre superficial para ambas muestras, hay mayor cantidad para CsmS-155 que para CsmS. Por otro lado, para las muestras  $C_{HS}$  y  $CO_{HS}$  (figuras 4 D y E) se observa mayor cantidad de azufre en la superficie que para CsmS.

Mediante TGA se determinó que CsmS posee un 47% de su masa en masa de azufre, mientras que CsmS-155 posee un 67%. Esto indica que durante el segundo proceso de calentamiento hay parte del azufre que se elimina por evaporación, lo cual concuerda con los resultados de SEM discutidos previamente.

Mapas de EDS para cátodos de CsmS y  $C_{HS}$  antes de ciclar y luego de 100 ciclados galvanostáticos se muestran en la figura en la figura 5. Los electrodos sin ciclar muestran presencia de flúor el cual proviene del PVDF utilizado para preparar la pintura del electrodo. Luego del ciclado aumenta considerablemente la proporción de oxígeno en la superficie (Fig. 5 B y D), lo que corresponde a la formación de la interfase de electrolito sólido (SEI) que consiste en una capa de residuos de reacción entre el electrolito y el material activo.<sup>12</sup>



**Figura 5:** Imágenes SEM y mapas EDS para electrodos de CsmS A) sin ciclar, B) ciclado y de  $C_{HS}$  E) sin ciclar y D) ciclado. Los colores de mapas EDS representan: rojo C, amarillo S, verde O y celeste F.

Para determinar la efectividad del proceso de infiltración de azufre se realizaron mediciones de área superficial y volumen de poro por BET para Csm y CsmS (Tabla 3).

Tabla 3: Datos de BET medidos en Csm y CsmS

Muestra	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
Csm	1536,33	1,4004
CsmS	477,54	0,4268

Tanto área superficial como volumen de poros disminuyen con la presencia de azufre. Esto indica que el azufre ocupa parte de los poros de carbono.

### Estudio electroquímico

Material activo. En la figura 6 se observa la variación del potencial de celda en función de la capacidad para ciclos de carga-descarga galvanostáticos para celdas armadas con cátodos de Csm y CsmS. Mientras que para CsmS (figura 6B) se obtienen capacidades de 1020 y 722  $\text{mAhg}^{-1}$  para los ciclos 1 y 100 respectivamente, para Csm (figura 6A) se obtienen valores despreciables: 7,5  $\text{mAhg}^{-1}$  en el ciclo 1 y 3,9  $\text{mAhg}^{-1}$  en el ciclo 100.

El hecho de que la capacidad de almacenar carga en el electrodo de Csm es muy baja se debe a que el carbono no es electroquímicamente activo y no tiene capacidad de almacenar carga por sí mismo. La especie electroquímicamente activa es el S.

En la figura 6B se puede observar el perfil de potencial para ciclado galvanostático de CsmS tiene la forma característica de una batería de Li-S.<sup>1,13</sup> Las mesetas

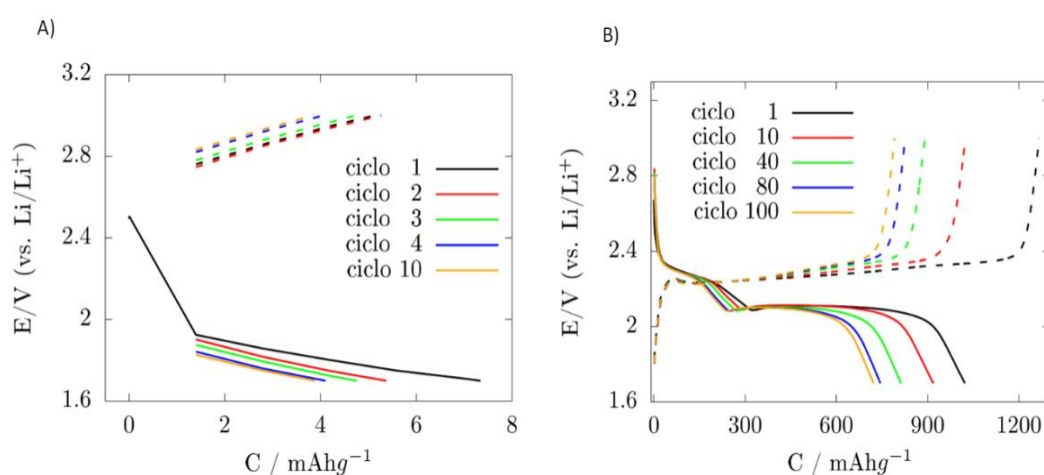
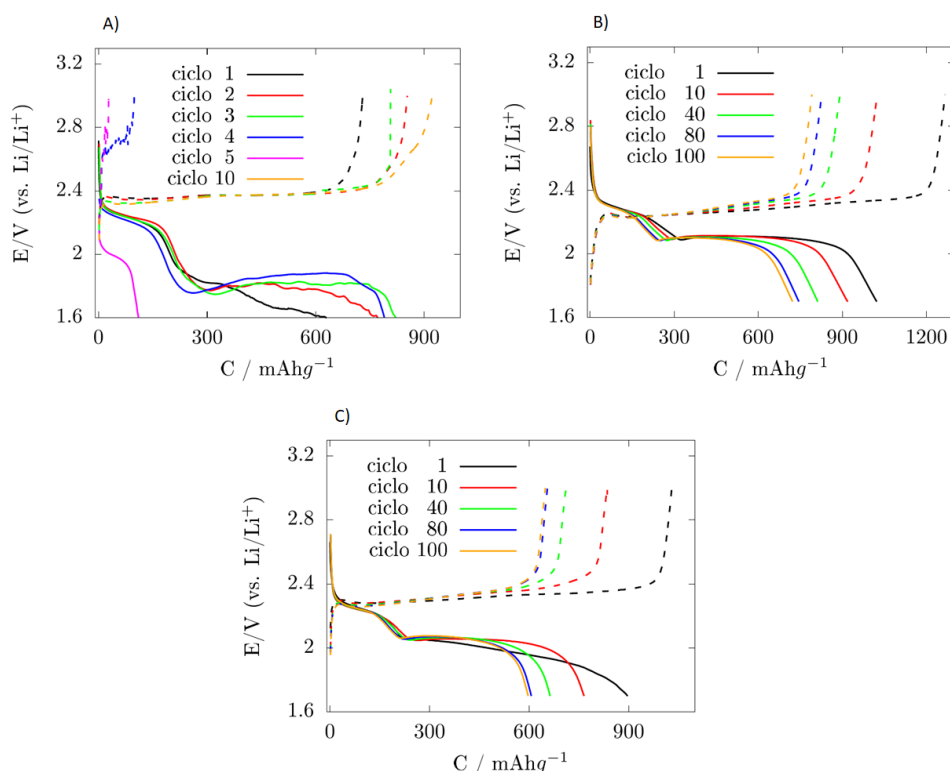


Figura 6: ciclados galvanostáticos de celdas con cátodos de A) Csm. B) CsmS. En línea llena se muestra el proceso de descarga y en línea punteada el proceso de carga.

correspondientes a los procesos de formación de polisulfuros se encuentran a  $\sim 2,3$  y  $\sim 2,1$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , en acuerdo con lo informado en bibliografía para un electrodo estándar de  $\text{Li-S}$ .<sup>1,6,13</sup> La capacidad de descarga obtenida en el primer ciclo fue de  $1020 \text{ mAhg}^{-1}$  lo que indica que un 60% del azufre presente en el electrodo se encuentra electroquímicamente disponible.

Proceso de infiltración y tratamiento térmico. Para determinar el efecto de ambos calentamientos durante el proceso de infiltración en el desempeño electroquímico del material activo, se realizaron ciclados galvanostáticos de Csm mezclado con S previo al proceso de infiltración (CsmS-mezclado), CsmS-155 y CsmS. Los perfiles de potencial obtenidos se muestran en la figura 7. La infiltración se realiza a  $155 \text{ }^\circ\text{C}$  debido a que el azufre presenta un mínimo de viscosidad en su fase líquida, lo que permite que difunda dentro de los poros del carbono. Esto mejora la conductividad y con esta el resultado de la ciclabilidad.<sup>1,14</sup>

Para CsmS-mezclado el perfil muestra que los potenciales de reacción están corridos y que luego de 10 ciclos no muestra actividad electroquímica, lo que indica que la muestra sin infiltrar tiene un comportamiento electroquímico deficiente. Sin el proceso de infiltración, no se optimiza el contacto entre S y C, por lo que gran



**Figura 7:** ciclados galvanostáticos de celdas con cátodos de A) CsmS-mezclado, B) CsmS y C) CsmS-155. En línea llena se muestra el proceso de descarga y en línea punteada el proceso de carga.

parte del S no se encuentra disponible para reaccionar. Además, como el S se encuentra fuera de los poros, se facilita la disolución de los polisulfuros formados en el electrolito y se agudiza el efecto shuttle, se pierde material activo y la ciclabilidad de la celda disminuye.

El tratamiento a 300 °C elimina el azufre que queda como excedente en la superficie del carbono, con lo que no bloquea las rutas de transporte de electrones, aumentando la cantidad de S disponible electroquímicamente y mejorando la capacidad del material activo. Además, reduce el efecto shuttle al mantener el S dentro de los poros.<sup>15</sup> La capacidad obtenida para CsmS es mayor que para CsmS-155 (1020 mAhg<sup>-1</sup> y 897 mAhg<sup>-1</sup> respectivamente). Como se señaló previamente, para CsmS un 60% del azufre se encuentra electroquímicamente activo mientras que para CsmS-155 este valor es 53 %. Esto nos indica que efectivamente el tratamiento a 300 °C mejora la disponibilidad del S. Como se discutió con los resultados de SEM, el tratamiento a 300°C además elimina efectivamente excesos de S de la superficie del carbono.

En base a estos resultados, a todas las muestras analizadas posteriormente se les aplicó el tratamiento térmico a 300 °C.

Material activo funcionalizado. Los ciclados galvanostáticos para C<sub>H</sub>S y C<sub>OH</sub>S se muestran en la figura 8. Si bien para el primer ciclo C<sub>OH</sub>S muestra mayor capacidad (895 mAh g<sup>-1</sup>) este valor decrece sostenidamente hasta hacerse casi cero en el ciclo 100 (figura 8 B). La

modificación del carbón en medio básico no mejora la retención de la capacidad, por lo tanto no se realizaron más estudios sobre esta muestra.

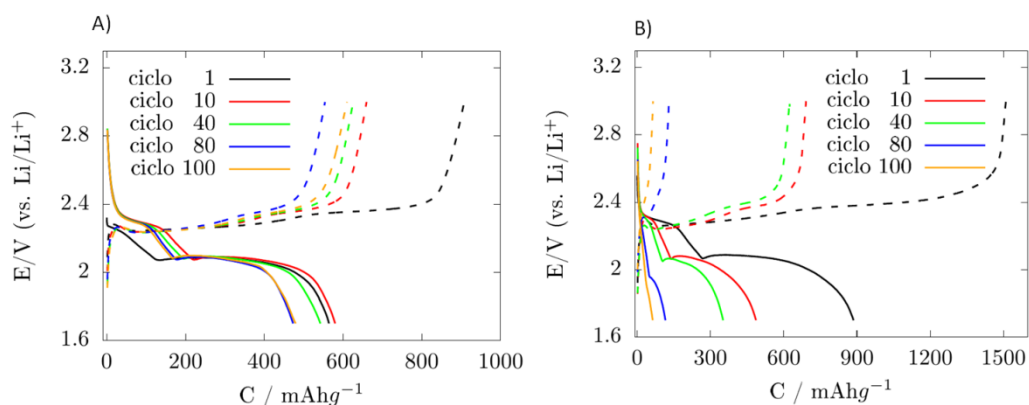


Figura 8: ciclados galvanostáticos de celdas con cátodos de A) C<sub>H</sub>S y B) C<sub>OH</sub>S. En línea llena se muestra el proceso de descarga y en línea punteada el proceso de carga.

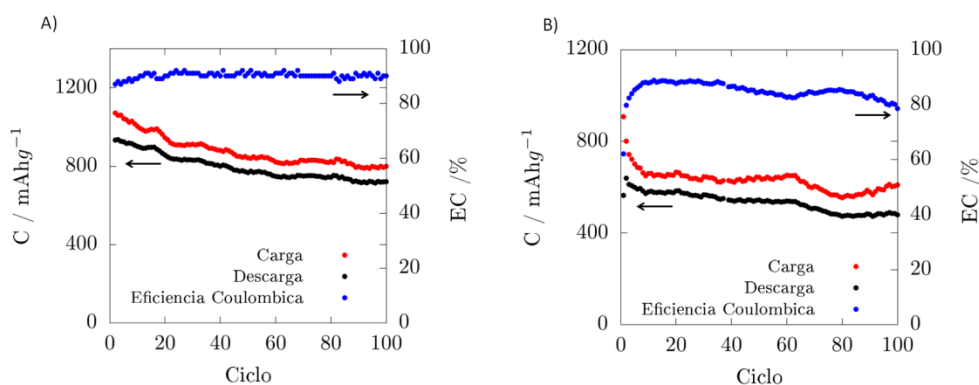


Si bien las capacidades iniciales para  $C_{HS}$  son menores que para  $C_{SMs}$  ( $579 \text{ mAhg}^{-1}$  y  $1020 \text{ mAhg}^{-1}$  respectivamente) presenta una mejor retención de la capacidad que la muestra sin funcionalizar:  $C_{HS}$  decae sólo un 18,3% luego de 100 ciclos frente al 29,2% de  $C_{SMs}$  (figura 8 A y 7 B). La mejora en la retención de la capacidad de  $C_{HS}$  se debe a que la superficie de carbono tiene grupos funcionales carboxílicos, de acuerdo con lo determinado por XPS. La interacción entre el polisulfuro de litio y el grupo carboxílico se discutirá posteriormente con el análisis de las simulaciones computacionales, sin embargo podemos advertir que estos resultados concuerdan con los reportados en bibliografía dando cuenta de una disminución del efecto shuttle cuando dichos grupos funcionales están presentes en la estructura del electrodo.<sup>16</sup>

La eficiencia coulombica (EC) definida en la ecuación 1, se utiliza como criterio para evaluar el buen desempeño de una batería: si durante todos los ciclos la eficiencia coulombica es 100%, no hay diferencia de carga eléctrica entre el proceso de carga y de descarga: toda la carga almacenada en la batería puede obtenerse en forma de energía eléctrica durante la descarga y con esto no hay histéresis de capacidad.

$$EC = \frac{C_{descarga}}{C_{carga}} \times 100 \quad (1)$$

Durante el efecto shuttle se consume material activo en reacciones parásitas que no pueden utilizarse para la generación de corriente, con lo que disminuye la EC. Cuanto más diferente al 100% sea EC, mayor será el efecto shuttle.



En la figura 9 se puede observar la variación de la capacidad y EC en función del número de ciclos para ciclados galvanostáticos de

**Figura 9:** Capacidad y Eficiencia Coulombica de la celda con cátodo de A)  $C_{SMs}$  y B)  $C_{HS}$ . En rojo y negro se muestran las capacidades de carga y descarga respectivamente para cada ciclo y en azul se muestra la eficiencia coulombica a lo largo del ciclado.

$C_{SMs}$  y  $C_{HS}$  a 0,1C. Como se discutió

previamente, el porcentaje de capacidad que CsmS retiene luego de 100 ciclos es menor que para C<sub>H</sub>S. La EC es mayor para CsmS manteniéndose constante en 90% durante todo el ciclado, mientras que para C<sub>H</sub>S la EC es más variable y presenta valores siempre por debajo de 90%. En las imágenes de SEM discutidas anteriormente, se ve una mayor proporción de S en la superficie de C<sub>H</sub>S respecto de CsmS. Este S superficial no está confinado en los poros por lo que al formarse los polisulfuros pueden disolverse y difundir en el electrolito.

Estudios de Rate-Capability. En la figura 10 se muestran los resultados de ciclar CsmS a diferentes densidades de corriente. La velocidad de reacción para una batería de Li-S se encuentra limitada por los procesos de difusión de masa más que por transferencia de carga. Al aumentar la densidad de corriente, aumenta la polarización del electrodo, se consumen más rápidamente los iones Li<sup>+</sup>, los cuales no tienen el tiempo suficiente para difundir desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. De este modo, se alcanza el potencial final de la reacción antes de que se consuma toda la especie disponible, por lo que, al aumentar la densidad de corriente aplicada, la capacidad disminuye. Este proceso no es irreversible, ya que al aplicar finalmente una densidad de corriente baja, 0,1 C, se recuperan los valores de capacidad iniciales.

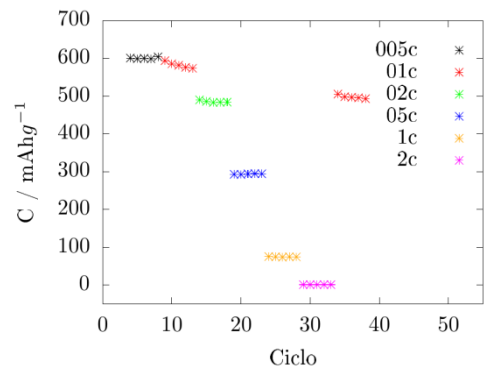
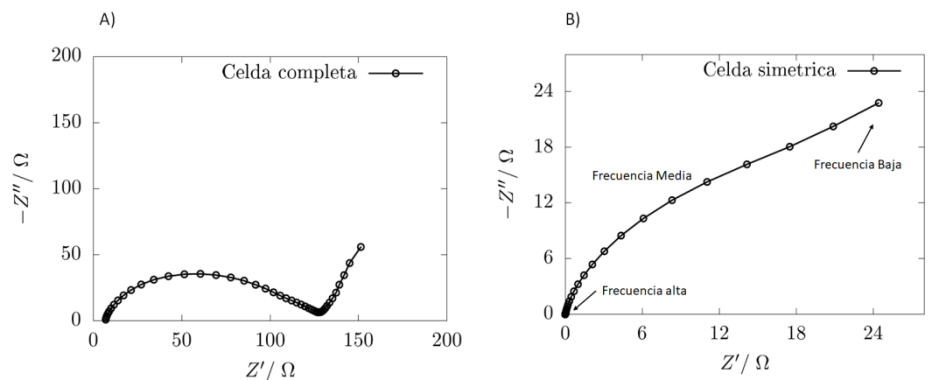


Figura 10: Rate capability de la celda con cátodo de la muestra CsmS.

Estudios de EIE. Se realizaron medidas de impedancia para CsmS, en celdas simétricas y celdas completas, los resultados se muestran en la figura 11. Las respuestas obtenidas para ambas celdas son marcadamente diferentes: de acuerdo al trabajo de Walus et.al. la respuesta de la interfaz litio-electrolito enmascara la respuesta del azufre. Por lo tanto, para estudiar los procesos que ocurren dentro del cátodo, es necesario trabajar con celdas simétricas.<sup>17</sup> De acuerdo a datos publicados en referencias, el espectro de una celda simétrica de CsmS se puede dividir en tres regiones con respuestas características, las

cuales se obtuvieron también en este trabajo (figura 11 B). La zona de altas frecuencias responde a la resistencia del electrolito. A frecuencias medias se observa la contribución



**Figura 11:** Gráfico de Nyquist de celdas CsmS compuestas de electrodos con contenido de azufre similar. A) Celda completa. B) Celda simétrica S / S.

de la resistencia asociada a la estructura del electrodo (cátodo de azufre). A frecuencias bajas la celda presenta un comportamiento bloqueante típico de electrodos porosos, la cual en este experimento no llega a definirse en el intervalo de frecuencias analizado. El espectro de EIE muestra que la respuesta del cátodo es la típica de un electrodo poroso de C-S.<sup>18</sup>

#### *Interacción de un polisulfuro con la superficie de grafeno funcionalizada*

Las superficies estudiadas son: grafeno prístino, grafeno con vacancia doble (Graf-2V), Graf-2V con un grupo carboxílico en el carbono 1 y 2, Graf-2V con un grupo alcohol en los carbonos 1 y 2, y Graf-2V un grupo epoxi entre los distintos carbonos de la vacancia. Cada superficie fue geoméricamente optimizada. La representación de Graf-2V con las posiciones de los átomos seleccionados se muestra en la figura A.1 y las geometrías optimizadas se muestran en la figura A.2. A partir de las geometrías optimizadas, se generaron nuevas superficies con distintas orientaciones de los grupos funcionales y se determinó la energía por cálculos SCF (campo auto consistente) o "single point" (figuras A.3 y A.4). Se seleccionaron las superficies de menor energía dentro del intervalo de energía térmica para realizar la optimización de geometría (cuadrados rojos en las figuras A.3 y A.4) y de estas se obtienen las superficies más estables para estudiar la interacción con el polisulfuro: Graf-2V-COOH-C1-45 y Graf-2V-COOH-C1-270 para grupos -COOH, Graf-2V-OH-C1-180 para grupo alcohol y Graf-2V-O-C1 para grupo epoxi. Esta última superficie no fue optimizada en cuanto a la rotación del grupo funcional por estar impedida la rotación



de un grupo epoxi. Las superficies seleccionadas pueden observarse en la figura A.6. Se realizó la determinación del potencial electrostático y cargas de *Mülliken* de algunos átomos seleccionados a partir del análisis poblacional de *Mülliken* el cual proporciona un medio para estimar las cargas atómicas parciales (figura A.5).

Se realizó la optimización del tamaño de caja (15 Å) y la determinación del potencial electrostático para Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (figura A.6). La carga positiva se acumula sobre los átomos de litio (color rojo) y la carga negativa sobre los azufres (color azul) a los que están enlazados. Estos resultados concuerdan con valores de bibliografía.<sup>11</sup>

Para estudiar la interacción se acercó el polisulfuro en distintas configuraciones alrededor del grupo funcional de la superficie, según los resultados de la determinación del potencial electrostático, de modo que exista una interacción favorable. Se realizó la optimización de geometría y se calculó la energía de adsorción como  $\Delta E_{\text{Adsorción}} = E_{\text{adsorbato}} - (E_{\text{superficie}} + E_{\text{Li}_2\text{S}_6})$ , donde  $E_{\text{adsorbato}}$  es la energía del Adsorbato,  $E_{\text{superficie}}$  es la energía de la superficie y  $E_{\text{Li}_2\text{S}_6}$  es la energía del polisulfuro. Los resultados para las energías de adsorción más estables se muestran en la tabla 4: se encuentra que las configuraciones estudiadas son más estables respecto de sus componentes por separado.

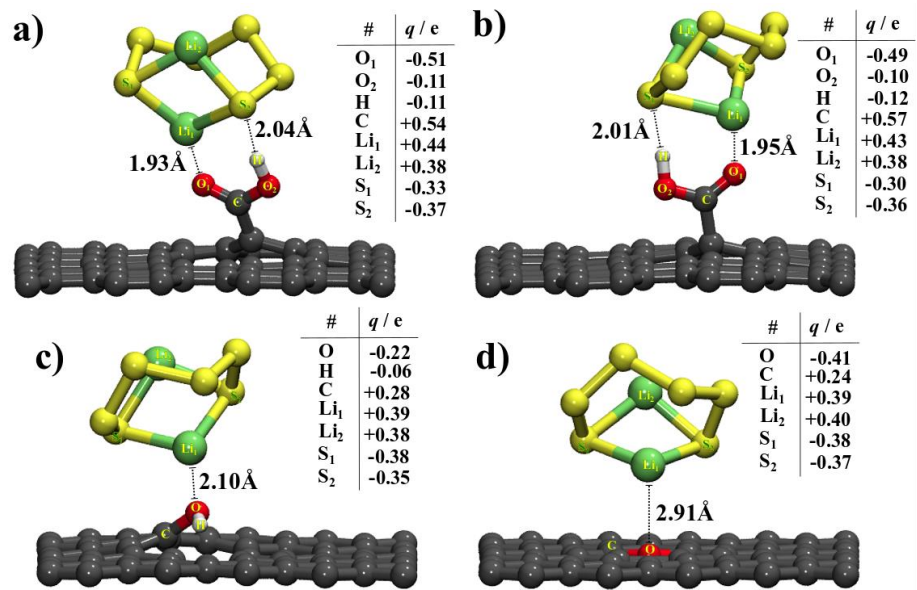
Tabla 4: Energías de adsorción y valores de carga de *Mülliken* sobre la superficie y sobre el polisulfuro para cada sistema estudiado.

Adsorbato	$\Delta E_{\text{Adsorción}} / \text{eV}$	$q_{\text{superficie}}$	$q_{\text{polisulfuro}}$
Grafeno_Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	-0,21	-0,04	+0,04
Graf-2V_Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> _Li	-0,30	-0,02	+0,02
Graf-2V_Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub> _S	-0,07	-0,03	+0,03
Graf-2V-COOH-C1-45_Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	-1,20	-0,09	+0,09
Graf-2V-COOH-C1-270_Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	-1,14	-0,11	+0,11
Graf-2V-OH-C1-180_Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	-0,49	0,02	-0,02
Graf-2V-O-C1_Li <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	-0,20	-0,01	+0,01

En bibliografía se encontraron datos de un trabajo previo de P. Vélez donde informa que la energía de adsorción del polisulfuro a la superficie de grafeno prístino es  $\Delta E_{\text{Adsorción}} = -0,21$  eV, valor que coincide con el obtenido en este trabajo.<sup>11</sup> No se encontró información en

bibliografía sobre la energía de adsorción para la superficie de grafeno con vacancia doble para comparar.

Los resultados del análisis de carga de *Mülliken* se muestran en la tabla 4 y las estructuras de las superficies optimizadas se muestran en la figura A.7 para grafeno



**Figura 12:** Estructuras optimizadas de los adsorbatos de Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> sobre las superficies de Graf-2V funcionalizadas con a) y b) -COOH, c) -OH y d) epoxy. En cada caso se detallan las distancias de los contactos enlazantes establecidos entre la molécula y la lámina, así como también las cargas de Mülliken de algunos átomos seleccionados.

prístino y Graf-2V interactuando con el polisulfuro por el Li y por el S: Grafeno\_Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Graf-2V\_Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>\_Li y Graf-2V\_Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>\_S respectivamente. En la figura 12 se muestran las estructuras optimizadas de los adsorbatos de superficies funcionalizadas. La interacción más favorable entre el polisulfuro y la superficie funcionalizada es la obtenida para el adsorbato Grafeno-2V-COOH-C1-45\_Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Esto se debe a que el grupo funcional carboxílico proporciona dos puntos de anclaje para retener el polisulfuro, como muestra la figura 12 a. En cuanto al análisis de cargas se puede decir que hay una tendencia general a la donación de carga del polisulfuro hacia la superficie, siendo mayor el caso del adsorbato con el grupo funcional carboxílico, donde los átomos de oxígeno se llevan la mayor parte de la carga. Esto mismo se puede observar en la figura A.8 del anexo donde se muestra la isosuperficie del diferencial de densidad electrónica para los adsorbatos de menor energía de la tabla 4. Para todos los sistemas observamos una acumulación de electrones (isovalor positivo, azul) entre los dos átomos que participan en la interacción. Este resultado justifica la estabilidad de la configuración encontrada.<sup>11</sup> Se observan los dos puntos de anclaje para

Grafeno-2V-COOH-C1-45\_Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> con interacciones enlazantes Li-O y S-H, mientras que para las otras superficies (figura A.8 b y c) se observa solo un punto de interacción la cual es mucho menor para el grupo epoxi que para el alcohol. Para Graf-2V la interacción es más favorable con los átomos de litio del polisulfuro, siendo menos favorable la interacción del azufre con la superficie, esto está de acuerdo con lo informado en bibliografía para un sistema similar.<sup>19</sup>

Los resultados se compararon con los obtenidos por P. Vélez y M. C. Rojas para la interacción del mismo polisulfuro con superficies de grafeno que presentan los mismos grupos funcionales pero sin vacancias. Las diferencias en los valores de energía (tabla 5) se deben a las diferencias en la geometría de las superficies debido a la ausencia de la vacancia doble. La superficie sin vacancias con el grupo -OH es la mas estable debido a que se produce un estiramiento del enlace C-O, y se genera un nuevo enlace O-Li.

**Tabla 5:** Energías de adsorción para las superficies funcionalizadas con dos vacancias y para sus equivalentes sin vacancias.

<b>Grupo funcional</b>	<b>Vacancia doble</b> $\Delta E_{\text{Adsorción}} / \text{eV}$	<b>Sin Vacancia</b> $\Delta E_{\text{Adsorción}} / \text{eV}$
<b>-COOH</b>	-1,2047	-1,10
<b>-OH</b>	-0,4889	-1,34
<b>-O-</b>	-0,2018	-0,70

### Conclusiones

En este trabajo se estudió el funcionamiento de las baterías de Li-S y el efecto de funcionalizar la matriz carbonosa. Se determinó que el proceso en medio ácido genera mayor cantidad de grupos funcionales que en medio básico, por lo que fue el tratamiento seleccionado. Se estudió el efecto y la importancia del procedimiento de infiltración del carbono con azufre: el calentamiento a 155 °C genera la difusión del azufre dentro de los poros del carbono, aumentando el contacto entre el azufre y el carbón, lo que mejora la cantidad de azufre disponible electroquímicamente; el calentamiento a 300 °C elimina el azufre que no llego a difundir al poro, evitando que este bloquee las rutas de transporte de

electrones, lo que mejora la disponibilidad de azufre, permite mejorar la capacidad del material activo y disminuye el efecto shuttle.

Mediante cálculos de DFT se estudió la interacción electrostática de diferentes grupos funcionales con polisulfuros. Se encontró que, para todos los grupos funcionales estudiados, la interacción es favorable, encontrándose la menor energía para los grupos -COOH. La interacción electrostática entre polisulfuros y grupos funcionales permiten mejorar la retención de azufre y polisulfuros sobre el carbono, disminuyendo el efecto shuttle y mejorando la retención de capacidad a lo largo del ciclado.

Durante el tratamiento ácido, la oxidación ocurre no sólo en el interior de los poros sino también en la superficie externa del material. Esto provoca que el azufre sea retenido por los grupos carboxílicos (identificados por XPS), demorando su difusión dentro de los poros, lo que resulta en mayor cantidad de S depositado en la superficie externa, para el mismo tiempo de infiltración. La menor dispersión del azufre sobre el carbón conductor provoca una disminución de la cantidad de azufre disponible electroquímicamente y por lo tanto una disminución en la capacidad.

Para finalizar, se puede decir que una posible mejora sobre el sistema  $C_HS$  podría ser aumentar el tiempo del calentamiento a 155 °C para permitir la total difusión del azufre dentro de los poros del carbón y/o aumentar el tiempo del calentamiento a 300 °C, para eliminar el azufre adsorbido en la superficie por los grupos funcionales. Además, es importante destacar la gran contribución de los cálculos con DFT para ayudar a comprender los resultados experimentales.

### **Bibliografía**

1. Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S. H., Zu, C. & Su, Y. S. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem. Rev.* **114**, 11751–11787 (2014).
2. Robledo, C. B. Desarrollo de Materiales para Empleo en Vectores de Energía Limpia: Almacenamiento de H idrógeno y Baterías de Litio. (Universidad Nacional de Córdoba (UNC); Universidad Nacional de La Plata, 2016).
3. Péra, M.-C., Hissel, D., Gualous, H. & Turpin, C. *Electrochemical Components. Electrochemical Components* (2013). doi:10.1002/9781118576892.
4. Barchasz, C. *et al.* Lithium/sulfur cell discharge mechanism: An original approach for intermediate species identification. *Anal. Chem.* **84**, 3973–3980 (2012).

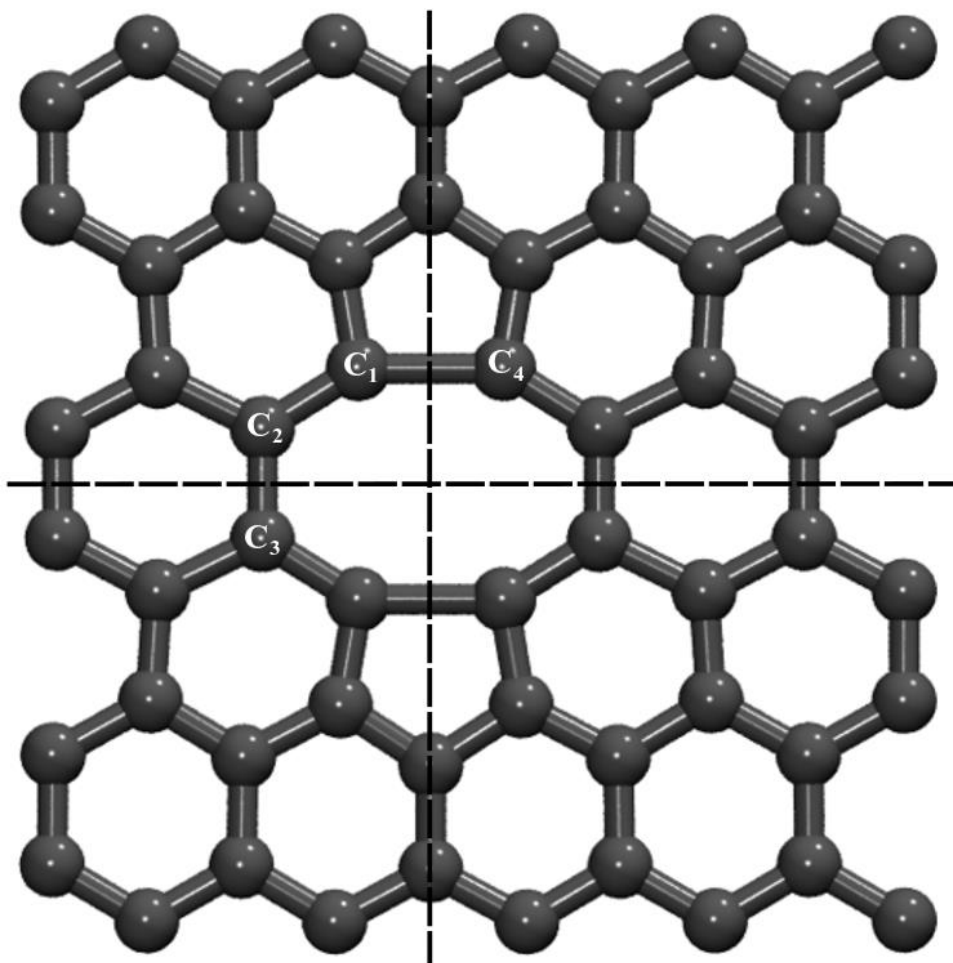
5. Seh, Z. W. *et al.* Sulphur-TiO<sub>2</sub> yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nat. Commun.* **4**, (2013).
6. Mikhaylik, Y. V. & Akridge, J. R. Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *J. Electrochem. Soc.* **151**, 1969–1976 (2004).
7. Bhattacharyya, R. *et al.* In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nat. Mater.* **9**, 504–510 (2010).
8. Ji, L. *et al.* Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 18522–18525 (2011).
9. Soler, J. M. *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
10. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
11. Vélez, P., Para, M. L., Luque, G. L., Barraco, D. & Leiva, E. P. M. Modeling of substitutionally modified graphene structures to prevent the shuttle mechanism in lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **309**, 402–414 (2019).
12. Markevich, E. *et al.* The effect of a solid electrolyte interphase on the mechanism of operation of lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 19873–19883 (2015).
13. Gu, X., Hencz, L. & Zhang, S. Recent development of carbonaceous materials for lithium-sulphur batteries. *Batteries* **2**, 1–35 (2016).
14. Ji, X., Lee, K. T. & Nazar, L. F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat. Mater.* **8**, 500–506 (2009).
15. Zhang, B., Qin, X., Li, G. R. & Gao, X. P. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1531–1537 (2010).
16. Chen, J. J. *et al.* A hierarchical architecture S/MWCNT nanomicrosphere with large pores for lithium sulfur batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 5376–5382 (2012).
17. Waluś, S. *et al.* New insight into the working mechanism of lithium-sulfur batteries: In situ and operando X-ray diffraction characterization. *Chem. Commun.* **49**, 7899–7901 (2013).
18. Conder, J. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy of a Li-S battery: Part 1. Influence of the electrode and electrolyte compositions on the impedance of symmetric cells. *Electrochim. Acta* **244**, 61–68 (2017).
19. Wasalathilake, K. C., Roknuzzaman, M., Ostrikov, K., Ayoko, G. A. & Yan, C. Interaction between functionalized graphene and sulfur compounds in a lithium-sulfur battery—a density functional theory investigation. *RSC Adv.* **8**, 2271–2279 (2018).

## Anexo

### Resultados y discusión

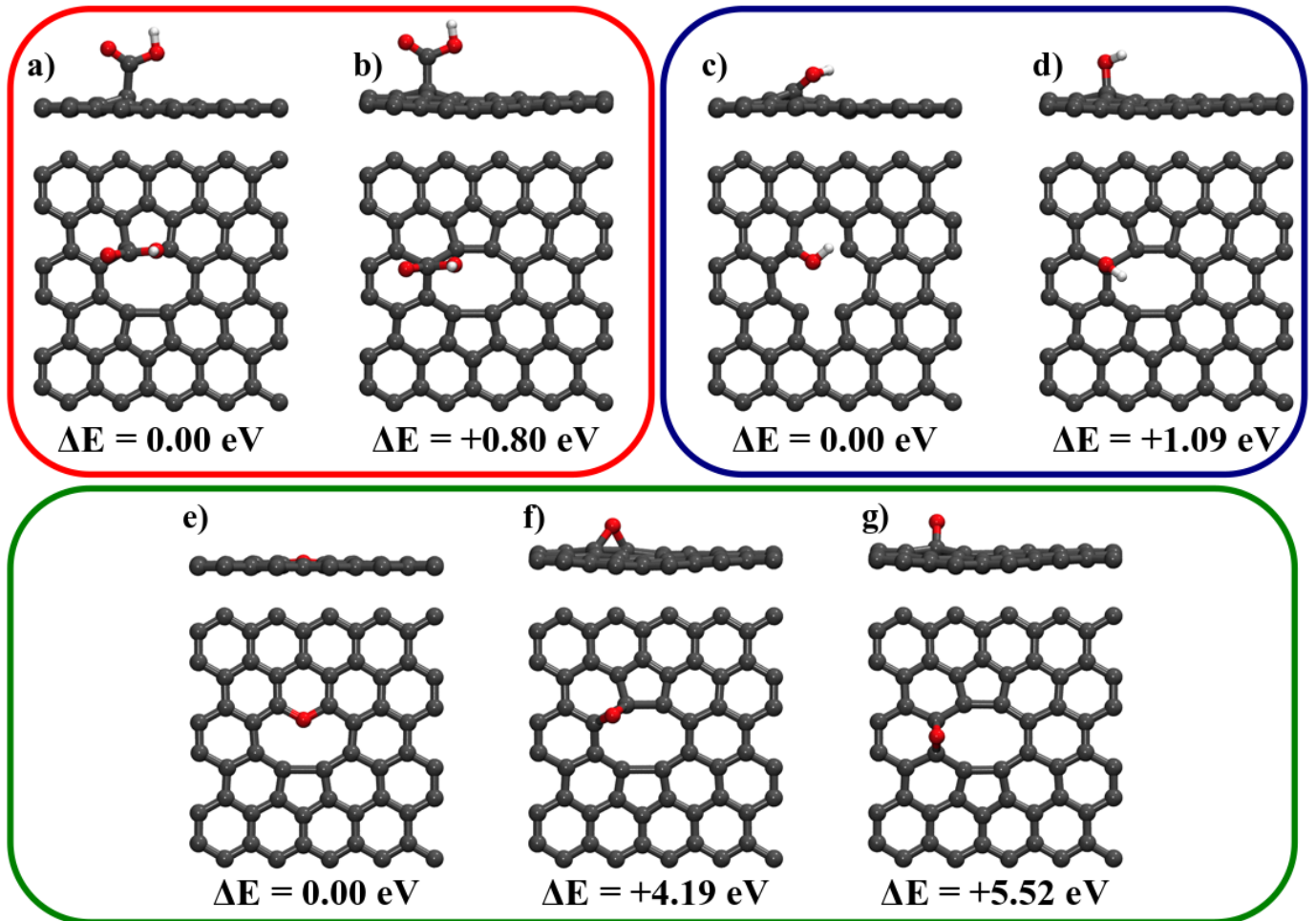
#### *Interacción de un polisulfuro con la superficie de grafeno funcionalizada*

La representación de la superficie Graf-2V con las posiciones de los átomos seleccionados, C1, C2, C3 y C4, se muestra en la figura A.1.



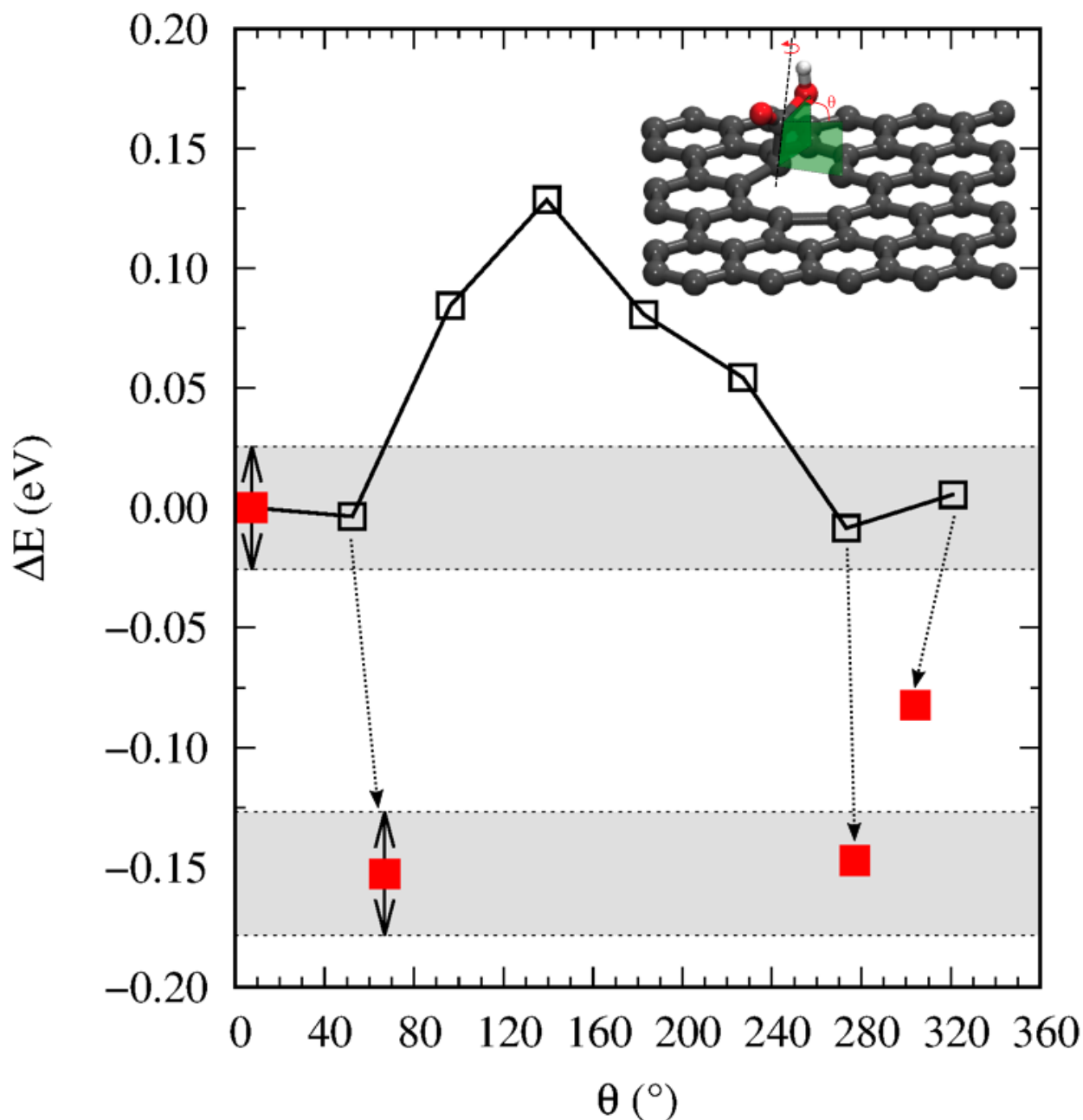
**Figura A.1:** Estructura optimizada de una lámina de grafeno con una doble vacancia de átomos de carbono (Graf-2V). Las líneas punteadas son los ejes de simetría del sistema. Las etiquetas sobre los átomos indican las posiciones seleccionadas para introducir los grupos funcionales.

Las superficies de grafeno funcionalizadas, de geometría relajada se muestran en la figura A.2.



**Figura A.2:** Estructuras optimizadas para las láminas de Graf-2V funcionalizadas con el grupo carboxilo (-COOH) sobre a) C<sub>1</sub> y b) C<sub>2</sub>, con el grupo hidroxilo (-OH) sobre c) C<sub>1</sub> y d) C<sub>2</sub>, y con el grupo epoxi (-O-) sobre e) C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, f) C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y g) C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. En todos los casos se muestra una vista lateral y una vista superior de las estructuras. Así mismo se indican las energías relativas para cada una de ellas tomando como referencia las de más baja energía para cada tipo de funcionalización.

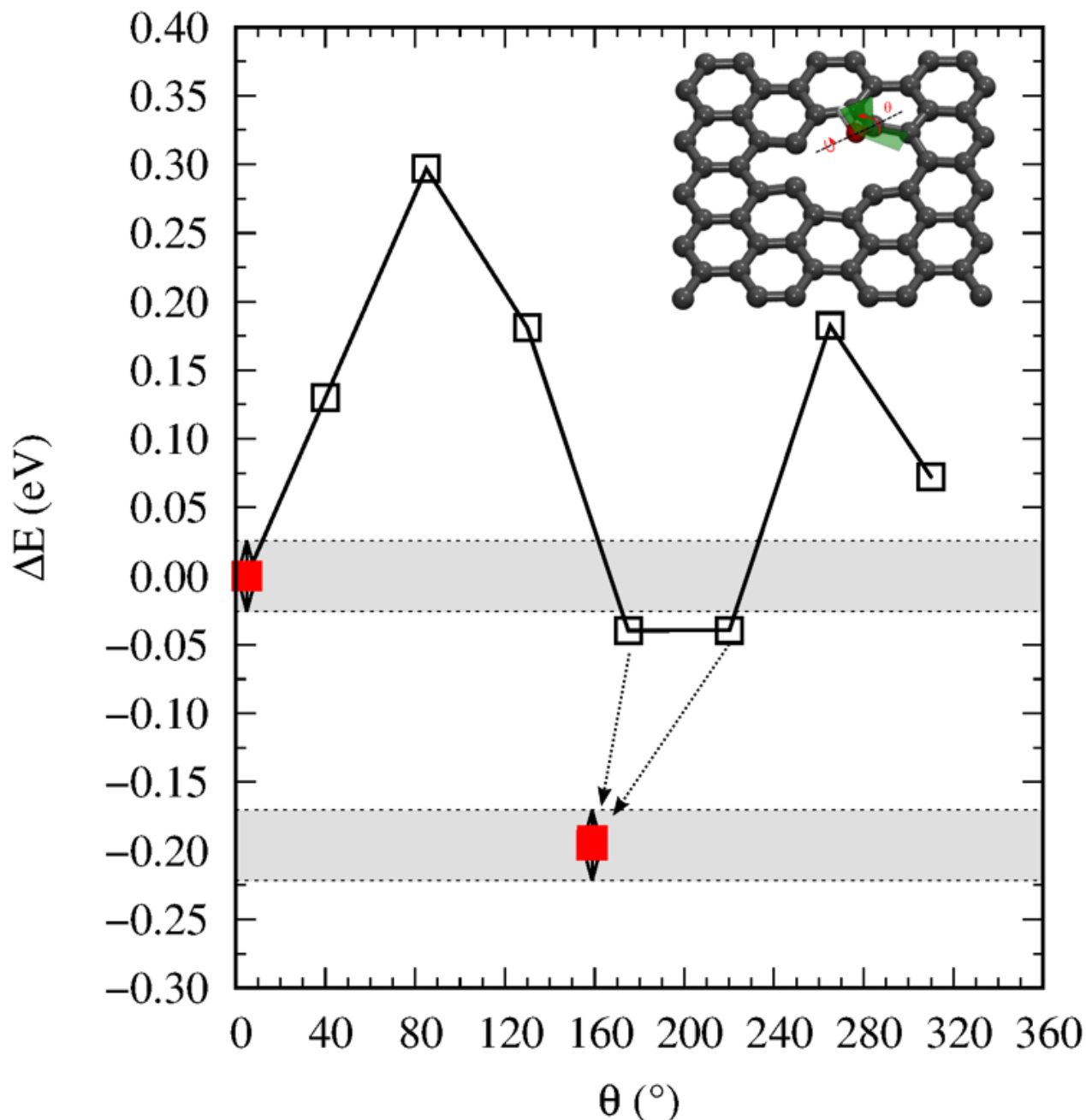
La determinación de la energía para distintas configuraciones de la superficie funcionalizada con el grupo carboxilo se muestra en la figura A.3.



**Figura A. 3:** Energía relativa en función del ángulo de torsión ( $\theta$ ) C-C-C-O(H) para Graf-2V funcionalizado con  $-\text{COOH}$  sobre  $\text{C}_1$ . La estructura con  $\theta = 7,63^\circ$  fue tomada como referencia. La curva con cuadrados vacíos fue construida a partir de cálculos "single point", en donde sólo se alteró el valor de  $\theta$  con respecto a la estructura tomada de referencia, mientras que los cuadrados llenos de color rojo corresponden a energías provenientes de un cálculo de optimización de geometría completa. Las franjas de color gris indican un intervalo de  $\pm kT$  (0,0257 eV a 298 K) con respecto a la estructura de referencia ( $\theta = 7,63^\circ$ ,  $\Delta E = 0,00$  eV) y con respecto a la estructura optimizada de menor energía obtenida ( $\theta = 66,85^\circ$ ,  $\Delta E = -0,15$  eV).

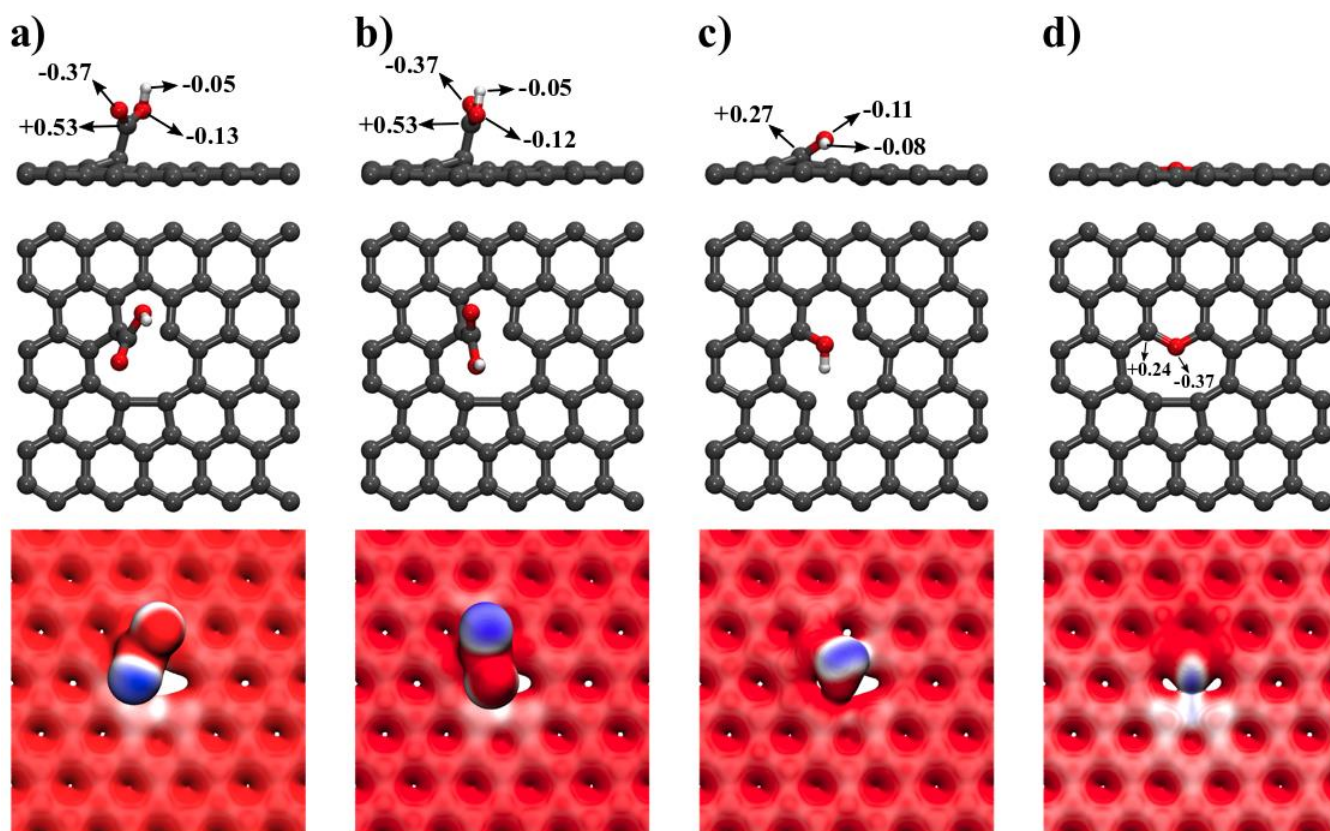


La determinación de la energía para distintas configuraciones de la superficie funcionalizada con el grupo carboxilo se muestra en la figura A.4.



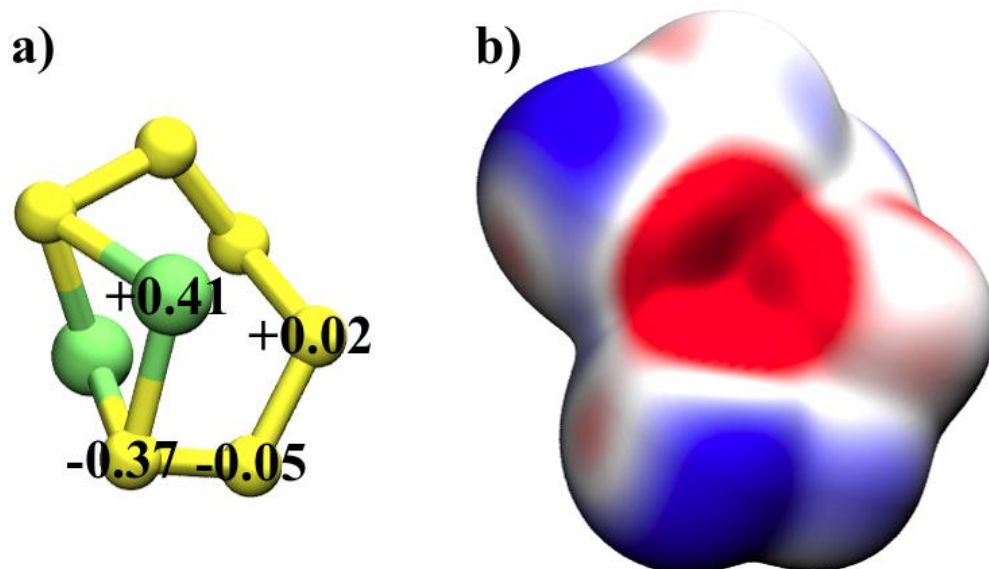
**Figura A. 4:** Energía relativa en función del ángulo de torsión ( $\Theta$ ) C-C-O-H para Graf-2V funcionalizado con -OH sobre C<sub>1</sub>. La estructura con  $\Theta = 4,98^\circ$  fue tomada como referencia. La curva con cuadrados vacíos fue construida a partir de cálculos "single point", en donde sólo se alteró el valor de  $\Theta$  con respecto a la estructura tomada de referencia, mientras que los cuadrados llenos de color rojo corresponden a energías provenientes de un cálculo de optimización de geometría completa. Las franjas de color gris indican un intervalo de  $\pm kT$  (0,0257 eV a 298 K) con respecto a la estructura de referencia ( $\Theta = 4,98^\circ$ ,  $\Delta E = 0,00$  eV) y con respecto a la estructura optimizada de menor energía obtenida ( $\Theta = 158,86^\circ$ ,  $\Delta E = -0,20$  eV).

La determinación del potencial electrostático y las cargas de Mülliken para las superficies seleccionadas se muestran en la figura A.5.



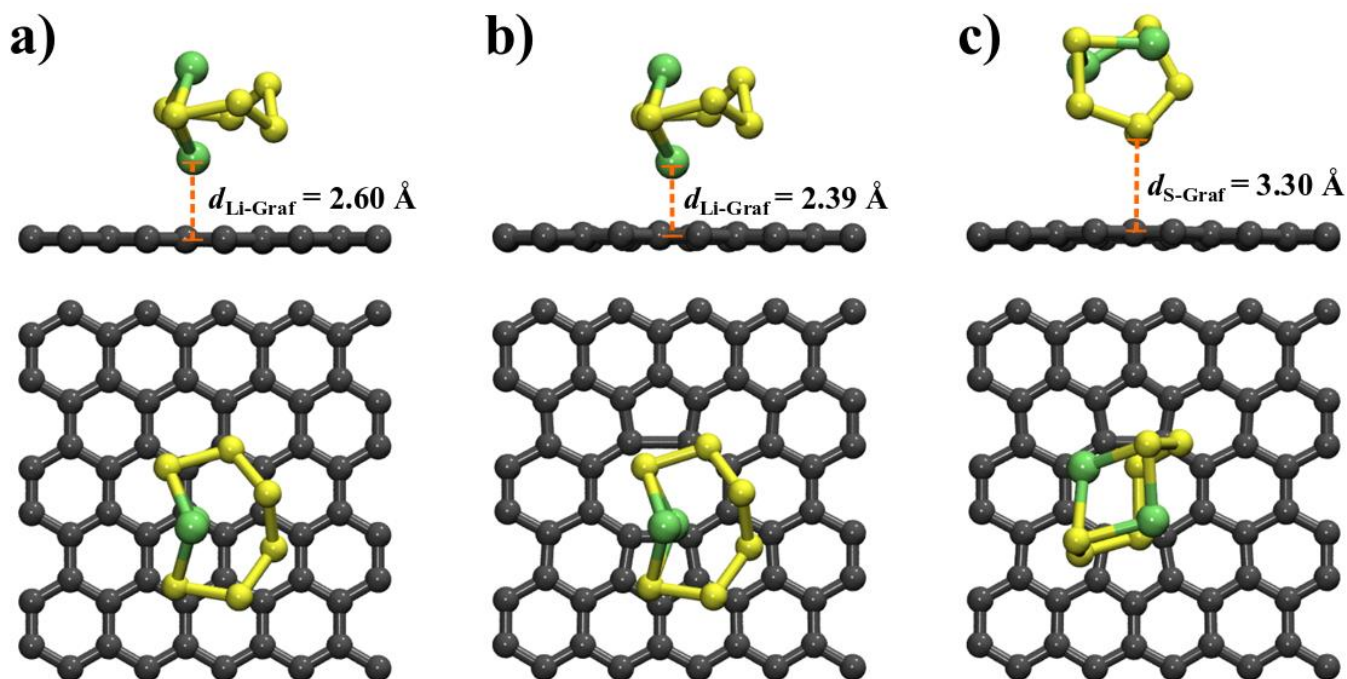
**Figura A. 5:** Estructuras optimizadas seleccionadas para las láminas de Graf-2V seleccionadas funcionalizadas con a) y b) -COOH (Graf-2V-COOH-C1-45 y Graf-2V-COOH-C1-270 respectivamente), c) -OH y d) epoxy. Para cada una se muestran, de arriba hacia abajo, vista lateral, vista superior de la estructura y una isosuperficie de la densidad electrónica (valor de isodensidad de  $0,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) coloreada con el potencial electrostático en una escala de  $-0.15 \text{ eV}$  (azul) a  $+0.10 \text{ eV}$  (rojo). Se detallan además las cargas de Mülliken de algunos átomos seleccionados.

La determinación del potencial electrostático y las cargas de Mülliken para el polisulfuro se muestran en la figura A.6



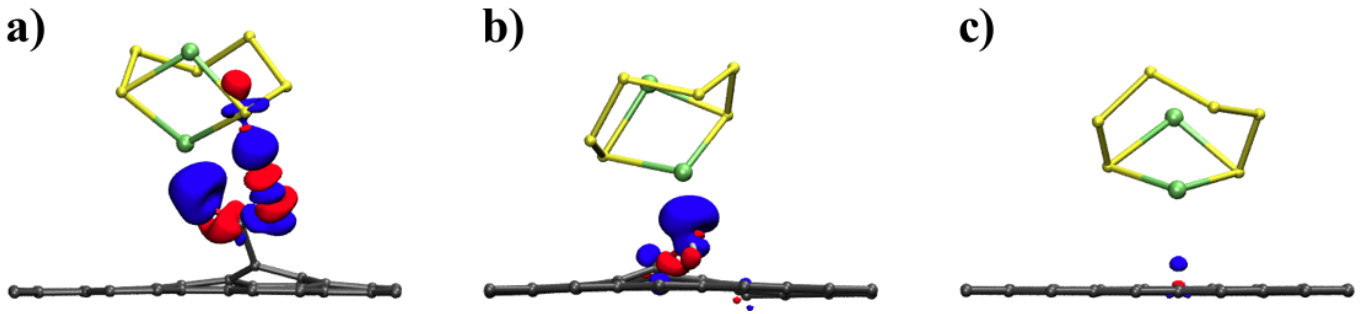
**Figura A.6:** a) Estructura optimizada para el polisulfuro  $\text{Li}_2\text{S}_6$ . Los átomos de litio se representan por esferas verdes, mientras que los de azufre por esferas de color amarillo. Se detallan las cargas de Mülliken sobre los átomos. b) Isosuperficie de densidad electrónica (isovalor  $0,01 \text{ e}/\text{\AA}$ ) coloreada con el potencial electrostático (azul  $-0,15 \text{ eV}$  a rojo  $+0,10 \text{ eV}$ ).

Las estructuras optimizadas de las configuraciones de adsorbatos Grafeno\_ $\text{Li}_2\text{S}_6$ , Graf-2V\_ $\text{Li}_2\text{S}_6$ \_Li y Graf-2V\_ $\text{Li}_2\text{S}_6$ \_S se muestran en la figura A.7.



**Figura A.7:** Vistas lateral y superior de los adsorbatos optimizados de  $\text{Li}_2\text{S}_6$  sobre a) grafeno prístino y sobre Graf-2V interactuando con b) los átomos de litio y c) con los átomos de azufre. Se detalla la mínima distancia de la molécula de polisulfuro a la lámina para cada caso.

En la figura A.8 se muestra la isosuperficie del diferencial de densidad de electrónica para los adsorbatos funcionalizados de menor energía (para -COOH se muestra solo la de menor energía).



**Figura A.8:** Diferencial de la densidad electrónica para los adsorbatos de Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub> sobre Graf-2V funcionalizado con a) -COOH, b) -OH y c) epoxy. Se representan isosuperficies de isovalor  $-0.002 e/\text{\AA}$  (color rojo) /  $+0.002 e/\text{\AA}$  (azul). El color azul representa regiones del espacio dónde ocurre una acumulación de carga debido a la interacción, mientras que las regiones de color rojo indican una depleción de la densidad electrónica.