

# *Síntesis y caracterización de material de cátodo para baterías de Li-S*

---

Práctica Supervisada

***Natalia Kuczko***

INTRODUCCIÓN .....	4
MARCO TEÓRICO.....	6
Funcionamiento de la celda de Li-S.....	6
Limitaciones de las baterías de Li-S.....	8
TÍTULO DEL PROYECTO .....	9
OBJETIVOS .....	9
INFRAESTRUCTURA Y EQUIPAMIENTO .....	10
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	11
Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....	11
Voltamperometría Cíclica.....	15
Ciclos de Carga y Descarga .....	15
Microscopia electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy).....	16
MATERIALES .....	22
Síntesis 1.....	22
Síntesis 2.....	23
Síntesis 3.....	23
SÍNTESIS DE LOS CÁTODOS .....	25
Elaboración de los electrodos.....	25
Ensamble de la celda.....	25
RESULTADOS .....	27
FTIR.....	27
IMAGENES SEM.....	30
VOLTAMPEROGRAMAS .....	31

CAPACIDAD.....	36
CONCLUSIONES .....	39
BIBLIOGRAFÍA .....	40

## INTRODUCCIÓN <sup>[1-4][18-20]</sup>

El desarrollo de baterías recargables de alta densidad de energía es cada vez más importante para nuestra sociedad debido a las necesidades de sistemas de energía más limpios y eficientes y, su objetivo es abastecer a las crecientes demandas tecnológicas, como dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y almacenamiento de electricidad producido por fuentes de energía renovables como solar o eólica.

Hoy en día las baterías en uso y comercialización son las baterías de ion-litio, estas son baterías recargables basadas en la intercalación del ion-litio en los materiales de electrodo. Los iones litio necesarios para las reacciones electroquímicas reversibles entre el ánodo y el cátodo son provistos por el electrolito que consiste en una sal de litio disuelta en un solvente orgánico.

La combinación de materiales de electrodo con electrolitos orgánicos, que permite intercalar iones de litio en su estructura, brinda numerosas ventajas, entre ellas: elevada capacidad energética, resistencia a la descarga, poco efecto memoria y capacidad para funcionar con un elevado número de ciclos de regeneración. Sin embargo, existen limitaciones dadas por el acotado rango de estabilidad del electrolito en comparación con el amplio voltaje de circuito abierto que estas celdas poseen. Dicha limitación crea inestabilidades en las interfaces electrodo-electrolito que disminuyen la vida útil de estas baterías.

A pesar de los inconvenientes presentados, las ventajas que brindan estas baterías son muy importantes en el área de almacenamiento de energía, por eso es que los últimos esfuerzos de investigación se orientan a sustituir los materiales de electrodo y electrolito por otros más eficientes con el propósito de mejorar las capacidades y extender los ciclos de vida de estos dispositivos.

Como se describió en párrafos anteriores, en la actualidad las baterías de alta energía comercializadas son las de ion-litio basadas en compuestos de intercalación como material catódico (por ejemplo:  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_4$  o  $\text{LiFePO}_4$ ) capaces de suministrar energías específicas del orden de  $150\text{-}200\text{WhKg}^{-1}$ , un tercio de su energía teórica ( $\sim 600\text{WhKg}^{-1}$ ). Resulta difícil que la capacidad reversible de estos compuestos de intercalación, basados en elementos de transición, se pueda aumentar de manera considerable principalmente por dos causas: (i) la reacción electroquímica suele implicar como máximo un electrón y (ii) el peso elevado del compuesto. De ahí la necesidad de explorar nuevos cátodos formados por materiales más ligeros y que impliquen reacciones electroquímicas de más de un electrón. Existen materiales como los óxidos de metales de transición y fosfatos que están siendo estudiados recientemente como materiales de cátodo. Un elemento que satisface estas condiciones es el azufre. Además de las ventajas prácticas por la abundancia natural, es un material barato y de bajo impacto ambiental, lo cual lo hace uno de los materiales más prometedores para la fabricación de electrodos de cátodo.

La capacidad teórica del litio y el azufre es de  $3.861$  y  $1.672 \text{ Ahg}^{-1}$  respectivamente lo que nos conduce a una capacidad teórica de la celda de Li-S de  $1.167 \text{ Ahg}^{-1}$ . La energía específica de la celda es de  $2.510 \text{ Whkg}^{-1}$ , valores notablemente superiores a los suministrados por las baterías de ion-litio.

Dentro de este marco, la propuesta del presente trabajo es centrarnos en la preparación y caracterización del material activo del cátodo de baterías de litio/azufre y proponemos para esto el uso de materiales a base de azufre y carbono, preparados a través de distintas síntesis y proporciones.

## MARCO TEÓRICO [5][21]

### Funcionamiento de la celda de Li-S

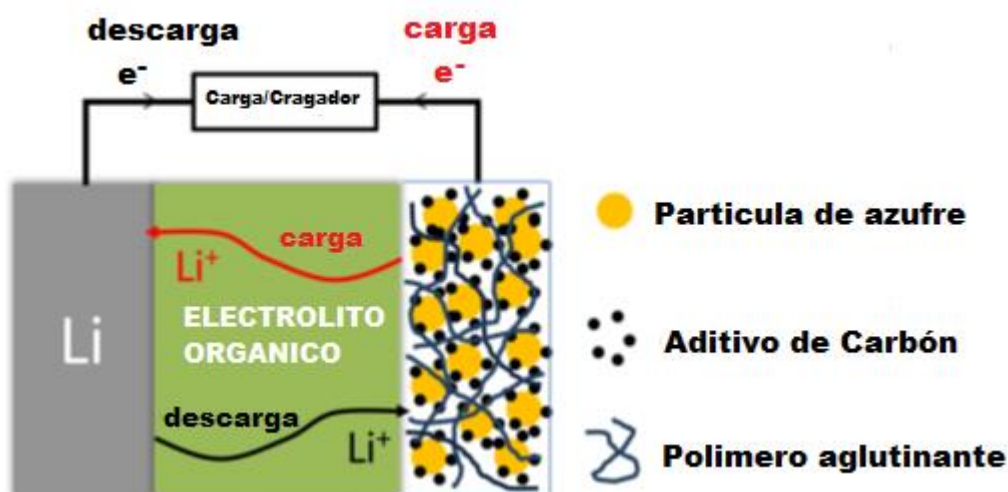
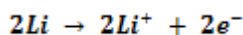


Figura 1 – Esquema de una celda de Li-S.

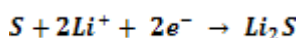
Tal como se muestra en la figura 1, el funcionamiento de la celda inicia con la descarga. El litio metálico se oxida en el electrodo negativo para producir iones y electrones. Los iones se mueven hacia el electrodo positivo por medio del electrolito interno, mientras que los electrones también viajan hacia el electrodo positivo, pero por el circuito eléctrico externo. Esto genera una corriente eléctrica. El azufre se reduce para producir sulfuro de litio, acepta iones de litio y electrones del electrodo positivo.

A continuación, se detallan las reacciones que se producen durante la descarga. Las reacciones inversas ocurrirán durante la carga.

Electrodo negativo: Ánodo (oxidación)



Electrodo positivo: Cátodo (reducción)



Reacción total (proceso de descarga)



Las transformaciones de los materiales durante los procesos de descarga/ carga se pueden observar en la figura 2. Los átomos de azufre muestran una fuerte tendencia a formar cadenas, formando largas cadenas de los mismos átomos o anillos homocíclicos de diversos tamaños. El  $S_8$ , que cristaliza a 25 °C como  $\alpha$ - ortorrómbica  $S_8$ , es el alótropo más estable a

temperatura ambiente. Durante un proceso de descarga ideal, el  $S_8$  se reduce y se abre el anillo, lo que resulta en la formación de polisulfuros de litio de alto orden  $Li_2S_x$  ( $6 < x \leq 8$ ). A medida que la descarga continúa, los polisulfuros de litio de orden inferior  $Li_2S_x$  ( $2 < x \leq 6$ ) se forman con la incorporación de litio adicional. Hay dos mesetas de descarga en 2,3 y 2,1 V con electrolitos líquidos a base de éter, que representan las conversiones de  $S_8$  a  $Li_2S_4$  y  $Li_2S_4$  a  $Li_2S$ , respectivamente. Al final de la descarga se ha formado el  $Li_2S$ . Durante el proceso de carga el  $Li_2S$  se convierte en  $S_8$  pasando nuevamente por la formación de polisulfuros de litio, lo que lo convierte en un ciclo reversible.

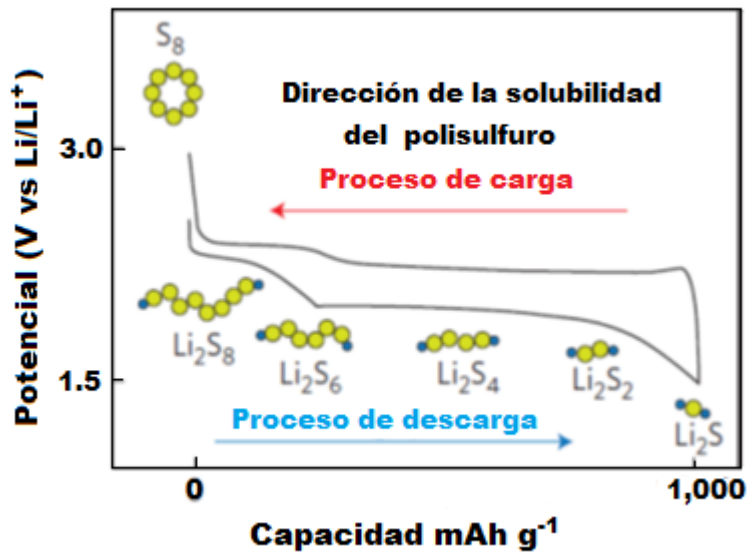


Figura 2 – Perfiles de voltaje de la celda Li-S. A medida que se inicia el proceso de descarga se forman los polisulfuros de litio.

### Limitaciones de las baterías de Li-S [1-4]

Actualmente muchos de los estudios realizados se limitan a configuraciones convencionales basadas en S como electrodo positivo, Li metálico como electrodo negativo y una disolución de una sal de Li en disolventes orgánicos como electrolito. Existen serios inconvenientes, aún no superados, que limitan el desarrollo práctico de la batería litio-azufre, entre ellos se pueden mencionar:

- (i) la escasa conductividad eléctrica del azufre y del sulfuro formado,
- (ii) grandes cambios estructurales y de volumen durante la reacción,
- (iii) formación de polisulfuros de litio durante el proceso de carga/descarga que son solubles en el electrolito orgánico, por lo que se produce una pérdida de material activo en el cátodo,
- (iv) los polisulfuros solubles pueden depositarse en la superficie del ánodo dando lugar a problemas de corrosión y a un aumento de la resistencia interna de la celda con su consiguiente pérdida en capacidad de carga/descarga.

Según las problemáticas expuestas, es necesario mantener la deposición de azufre homogénea dentro del cátodo, por ello se considera que el cátodo es un componente clave para optimizar el buen funcionamiento de este tipo de batería, eso se puede lograr por varios enfoques diferentes. Por ejemplo, se han realizado muchos esfuerzos hacia la mejora de la arquitectura del cátodo y la composición química del mismo. Diversos materiales de carbono nanoporosos, tales como carbón activo, nanotubos de carbono de pared múltiple, carbono mesoporoso, negro de acetileno, y carbonos altamente porosos, han sido aplicados para mejorar las propiedades electroquímicas del cátodo de azufre. Sin embargo, sólo han aumentado pocos ciclos de vida y se ha logrado la utilización del azufre con relativamente baja carga (menos de 60% en peso en sus materiales compuestos).

Por lo que es necesario continuar estudiando este sistema y buscar materiales que permitan un mejor desempeño electroquímico, con mejores capacidades. Dentro de los materiales viables a ser usados, el más atractivo y eficiente parece ser el uso de materiales tales como carbón microporoso, nanoporoso y/o mesoporoso. La estructura del carbón conductor permite que el azufre se mantenga dentro de los poros de este logrando así que se conserve el contacto eléctrico. Pero la mejora de la conductividad eléctrica de la matriz no resuelve el problema intrínseco de la disolución y la migración de los polisulfuros. Por eso otros enfoques, como el uso de sistemas electrolíticos diseñados (disolventes, sales y concentración de sal), el uso de polímeros y/o la modificación de los separadores han sido estudiados recientemente. Otra forma posible de suprimir la migración de polisulfuros es el uso de aditivos, tales como óxidos de vanadio, aluminio, magnesio, entre otros; partículas que se han empleado como adsorbentes para los polisulfuros, mezclados con los materiales compuestos de azufre/carbono. Las pequeñas dosis de aditivos de tamaño nanométrico mejoran al mismo tiempo la capacidad de descarga, durabilidad ciclo del electrodo y aumento de la baja eficiencia coulombica.



## TÍTULO DEL PROYECTO

Las actividades desarrolladas se llevaron a cabo en el marco del proyecto homologado por la facultad cuyo título es ***“Estudios Dinámicos y Ópticos Aplicados al Desarrollo de Criterios de Diseño de Materiales de Electrodo y de Procesos de Interés Tecnológico”*** (Proyecto Incentivos de la UTN /FR La Plata/ UTI1803) cuya Directora es la Dra. Silvia Graciela Real.

## OBJETIVOS

Los principales objetivos se focalizan en la preparación y caracterización de materiales compuestos de electrodo para su empleo en baterías de alta densidad energética, entre ellas la de litio-azufre. Se pretende mejorar las propiedades estructurales y cinéticas de los materiales de electrodo, lo que conllevará a optimizar la capacidad de carga/descarga de las baterías con el propósito de que dichos valores reales sean próximos a los asociados a la capacidad específica teórica. Para conseguir estos objetivos se propone el empleo de técnicas como adsorción de gases, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y espectroscopia FTIR (Transformación de Fourier de la Radiación Infrarroja), las que permitirán la caracterización de los materiales en composición, textura y estructura. Paralelamente se abordará la evaluación de las propiedades electroquímicas de los materiales de electrodo, a través del empleo conjunto de técnicas electroquímicas, como voltamperometría cíclica y curvas de carga descarga.

Metodología a aplicar y adecuación con el objeto de estudio, la temática y los objetivos; para llevar a cabo lo propuesto se plantea:

- I) Preparar nuevos materiales compuestos a base de azufre y materiales de carbón porosos.
- II) Caracterizar los materiales sintetizados, tanto en lo referente a la composición química, como de la textura y estructura de las partículas; para ello se proponen utilizar como por ejemplo las técnicas adsorción de gases, DRX, SEM, TEM, FTIR.
- III) Estudiar el comportamiento electroquímico de los materiales compuestos preparados como material activo de cátodo en baterías de litio- azufre. Para estas investigaciones, será necesaria la preparación de los electrodos, que se realizará mediante métodos bien establecidos para este tipo de sistemas y, el empleo de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y curvas de carga/descarga. Todos los experimentos se ensayarán en celdas tipo Swagelok.

Al comparar las propiedades de los materiales obtenidos en cada caso se evaluará tanto la composición (cuali y cuantitativa) dentro de los compuestos sintetizados, como así también el método más apropiado para dicha síntesis.

## INFRAESTRUCTURA Y EQUIPAMIENTO

El lugar de trabajo para el desarrollo del plan cuenta especialmente con la Infraestructura, servicios y equipamiento de los laboratorios del CITEMA (Centro de Investigación, Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Materiales) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Tecnológica Nacional –Facultad Regional La Plata y también con el complemento en los laboratorios de INIFTA (Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas) a través del convenio firmado entre ambas instituciones en 2007.

### - **CITEMA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales)**

El Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA) surgió en el año 2011 impulsado por la necesidad de desarrollar actividades de investigación científico-tecnológica y transferencia al medio socio-productivo en el área de los materiales, bajo la premisa de que el conocimiento de las propiedades de diversos materiales es, hoy en día, la directriz fundamental en todos los avances tecnológicos.

Se encuentra emplazado en las instalaciones de la Facultad Regional La Plata de la Universidad Tecnológica Nacional, y cuenta con tres espacios propios: un laboratorio de ingeniería química que colinda con dos laboratorios de investigación y servicios. Todos ellos se encuentran equipados acorde a las actividades de investigación que allí se llevan a cabo.

### - **INIFTA (Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas)**

El Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) es una institución académica abocada al estudio de problemas de investigación científica básicos y aplicados en el campo de la química, en general y de la fisicoquímica, en particular; y actividades de asesoramiento y extensión. El INIFTA funciona en el ámbito de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y académicamente depende del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas.

Además, en INIFTA, se llevan a cabo trabajos de investigación y desarrollo con el apoyo de otras instituciones a nivel nacional e internacional como CONICET e Y-TEC.

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN [9, 16, 17]

A continuación, se describe una introducción a las técnicas de caracterización empleadas a lo largo de este trabajo.

### Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar la identificación de los materiales de una muestra. Se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la siguiente figura (figura 3) se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.



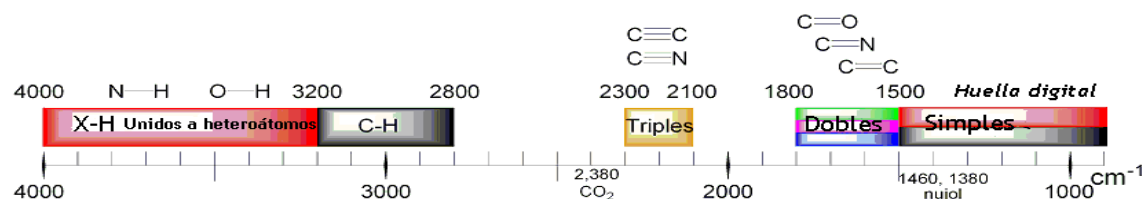
Figura 3 – Vibraciones de tensión y flexión de los enlaces Técnica FTIR.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Los primeros espectrofotómetros de transformada de Fourier (TF) se diseñaron para acceder a la región de 10 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , es decir, la región de rayos infrarrojos lejanos (IR lejano), ya que con los espectrofotómetros de rayos infrarrojos convencionales con monocromador era difícil acceder a dicha región. Sin embargo, este método hoy en día se ha extendido a aparatos que permiten barrer toda la región IR y, en particular, el IR medio que es el de mayor interés. Actualmente los espectrofotómetros IR-TF han desplazado a espectrofotómetros con monocromador (dispersivos).

Por último, para el análisis del espectro, conviene dividir el espectro en distintas zonas (Ver figuras 4 y 5) según los enlaces que suelen aparecer en las mismas:



**Figura 4 – Zonas del espectro infrarrojo claramente diferenciadas: 500-1500 zona de la huella digital, 1500-2000 zona de dobles enlaces, 2000-2500 zona de triples enlaces y 2500-4000 zona de enlaces simples. Además, cabe mencionar que la zona 1500-4000 corresponde a la zona de Grupos Funcionales.**

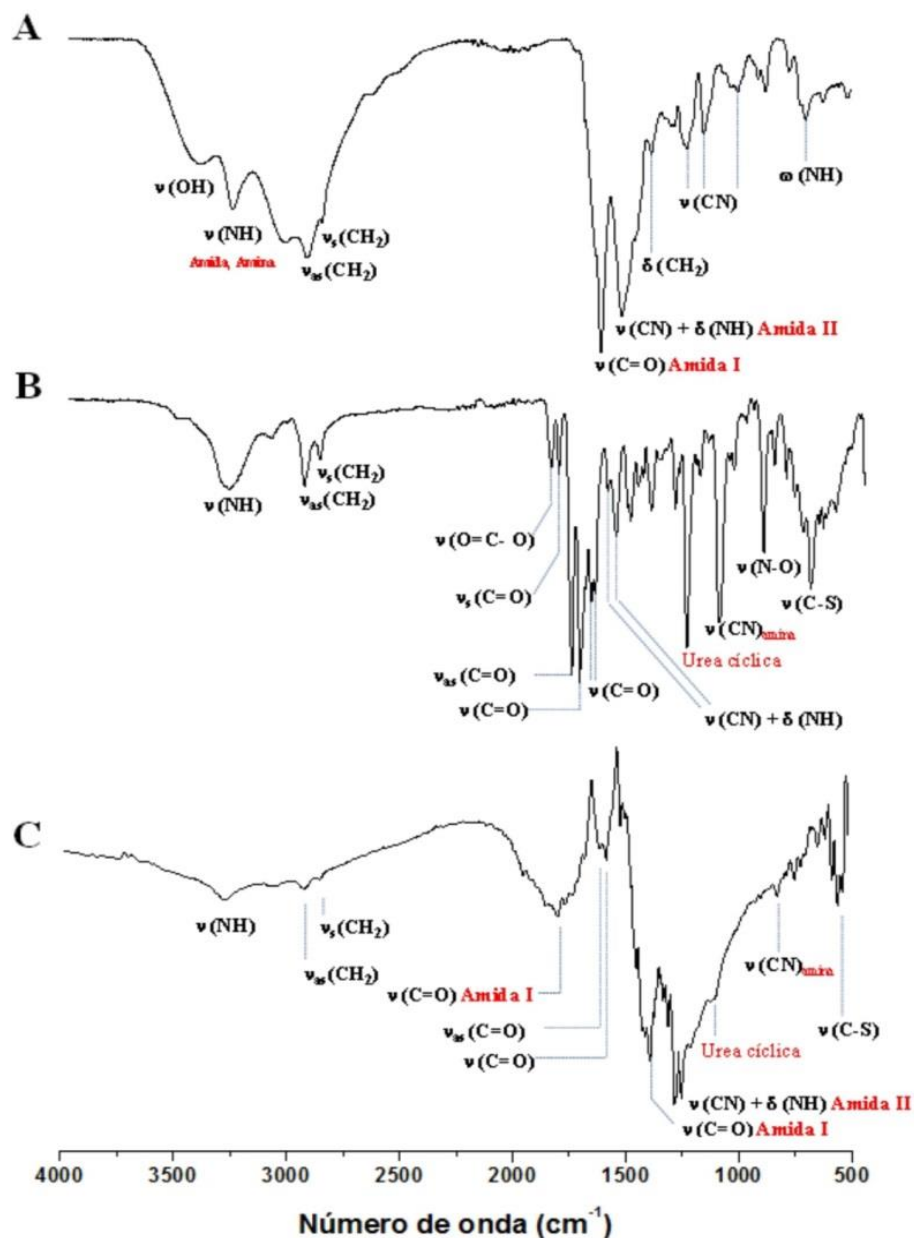


Figura 5 – El enlace C-S se encuentra en la banda vibracional de 650-900  $\text{cm}^{-1}$ .

En este trabajo los datos obtenidos de esta técnica se realizaron con el espectroscopio infrarrojo Marca Shimadzu Modelo: IRAffinity-1, entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , su software IR Solution. Se utiliza la técnica difusa y 48 barridos y bromuro de potasio de grado espectroscópico, marca comercial "Carlo Erba", como blanco y para disolver las mezclas.

## Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante.

La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular. Las velocidades de barrido simétricas triangulares pueden variar desde unos cuantos a cientos de mV/s. Esta señal de excitación barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida y vuelta entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción), unas sobre la otra como se muestra en la figura 6.

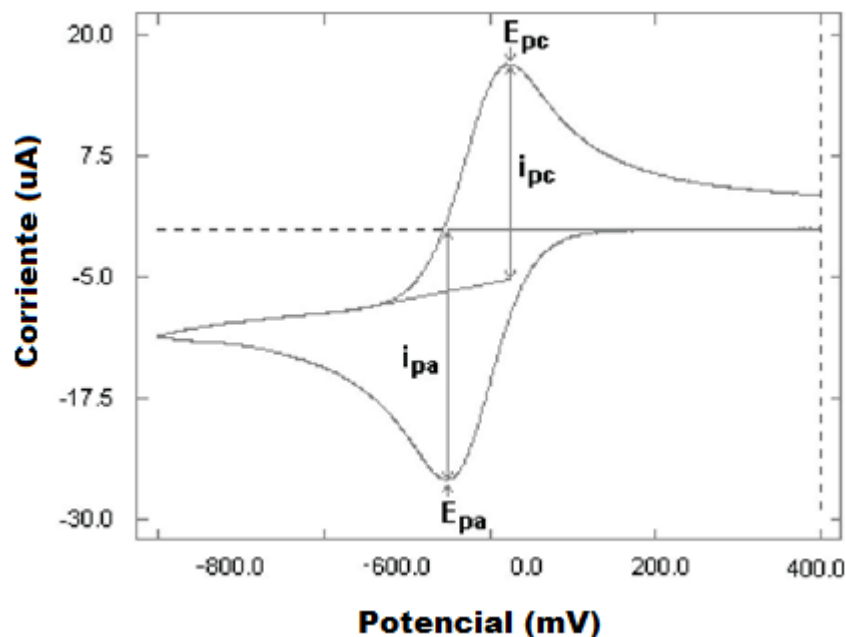


Figura 6 – Voltamperograma.

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son las magnitudes de la corriente anódica en el pico anódico  $i_{pa}$ , de la corriente catódica en el pico catódico  $i_{pc}$ , el potencial del pico catódico  $E_{pc}$  y el potencial del pico anódico  $E_{pa}$ .

## Ciclos de Carga y Descarga

Es una técnica que evalúa la capacidad de almacenamiento de carga que tienen los materiales de electrodo estudiados.

La carga del electrodo se realiza a intensidad de corriente constante durante un período de tiempo que permita exceder la carga máxima y asegurar que la carga sea completa.

La descarga se realiza inmediatamente después de completar el proceso de carga aplicando una corriente catódica; el proceso finaliza cuando el potencial (potencial de corte  $V_c$ ) es menor que el potencial que asegura la ocurrencia total de la reacción.

Midiendo el tiempo total que lleva una descarga completa de la masa del material activo utilizado, a la corriente prefijada, se puede calcular la capacidad de descarga específica (mAh/g). Su cálculo se realiza teniendo en cuenta la corriente aplicada ( $I_d$ ), el tiempo transcurrido desde el inicio de la descarga hasta que el potencial alcanzó el valor del potencial de corte ( $t_d$ ) y la masa del material activo ( $m_a$ ).

$$C_d = \frac{I_d \times t_d}{m_a}$$

Esta información se puede trasladar a un gráfico de capacidad específica vs. número de ciclos, variando la velocidad de descarga, que se denomina *Rate Capability*.

## Microscopia electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de los materiales.

El principio del SEM consiste en la emisión termoiónica de un haz de electrones que bombardea la superficie de la muestra generando distintos tipos de fenómenos. Estas señales que se generan en la muestra son las que nos dan la información morfológica o composicional del material analizado.

El sistema de microanálisis EDAX permite la realización de rápidos análisis químicos de elementos de número atómico Z mayor que 11 (Na) y concentraciones superiores a 0.5 wt %.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~100 Å), la gran profundidad de foco que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Mediante la aplicación conjunta de ambas técnicas (SEM-EDAX) es posible obtener la distribución de los elementos químicos seleccionados en áreas definidas de interés ("mapping").

Para que se pueda obtener una imagen, en una cámara en forma de columna con alto vacío, tenemos un emisor de electrones (electron gun), parecido a un filamento como el de las bombillas. Una gran diferencia de potencial hace que los electrones del filamento se dirijan hacia el polo opuesto. Esto genera un haz de electrones cuyo voltaje podemos controlar. La energía de los electrones generados puede variar entre los 0,1 a 300 KeV. Habitualmente los voltajes (diferencias de potencial) varían entre los 1.000 V a los 30.000 Voltios.

El ánodo nos permite acelerar estos electrones y aumentar o reducir el poder penetrante de los mismos en la muestra. Incrementando el voltaje de los electrones conseguiremos reducir el diámetro del haz electrónico consiguiendo mejor resolución.

Además, dentro de esta columna al vacío se disponen diversos electroimanes, también ajustables, que permiten enfocar los electrones. Son las llamadas lentes magnéticas. Serían el equivalente a las ópticas de los microscopios que tenemos en casa. Su función es la de orientar y concentrar el haz de electrones del filamento. En un SEM podemos enfocar, corregir astigmatismo (provoca imágenes distorsionadas, estiradas), aumentar la profundidad de campo, corregir aberraciones esféricas y cromáticas.

Otros artilugios magnéticos son a través de las bobinas de barrido, que mueven este haz para producir imagen, es decir, “barren” con el haz de electrones la superficie muestra para generar una imagen como la de televisión, hecha punto por punto y línea tras línea. El haz de electrones sale de la última lente magnética para penetrar en la cámara de la muestra donde impacta sobre ella y genera diversos efectos y emisiones.

#### *Electrones secundarios (SE)*

Cuando el haz de electrones primarios (muy energéticos) incide sobre la muestra se emiten electrones con energías inferiores a los 50 eV. Estos electrones, llamados secundarios (SE), tienen energías bajas (de 3 a 5 eV) y proceden de las capas electrónicas de los átomos de la muestra. Estos electrones son los que, con los detectores adecuados, nos ofrecen la imagen topográfica de la muestra.

Los electrones “arrancados” del átomo dejan vacantes (vacíos) que se llenan con electrones de capas más externas. Esta transición emite energía en forma de Rayos X con un valor característico, podríamos decir “único”, del elemento (átomo) en el que sucede este salto.

#### *Electrones retrodispersados (BSE)*

Cuando el haz incide sobre la superficie de la muestra hay diversos electrones del mismo que “rebotan” (dispersión elástica) y escapan de la misma. Suelen tener una energía superior a los 50 eV. Se producen muchos más BSE que SE, el doble o más (hasta 5 o 6 veces más).

#### *Electrones Auger*

Son electrones emitidos como resultado del proceso de desexcitación (retorno al nivel energético más bajo) de otro electrón, sin emitir energía. Esta energía no emitida como Rayos X o fluorescencia se utiliza para emitir otro electrón.

#### *Electrones transmitidos*

Estos electrones se suelen utilizar para muestras muy delgadas. Los electrones del haz se transmiten a través de la muestra y lo que se recoge es la imagen de la interacción de los electrones. Esta técnica microscópica se llama TEM (Transmission Electron Microscopy).

#### *Rayos X característicos*

Tal como hemos dicho antes, los fotones de rayos X (energía) desprendidos en la interacción de los SE son característicos de cada elemento. Por esta razón, si podemos detectarlos podremos saber qué elementos forman parte de nuestra muestra o mineral. Pero para ello



necesitamos un detector especial. A esta técnica se la llama Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDS, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy), también EDX, XEDS, EDAX, EDXA o EDXMA. La precisión de un espectro EDS se ve afectada por diversos factores:

- muchos elementos químicos presentan cierta superposición de picos (energías de Rayos X emitidos muy parecidas).
- la naturaleza de la muestra. Los rayos X pueden ser generados por cualquier átomo en la muestra que esté cerca de la zona (spot área) analizada.
- los rayos X son emitidos en cualquier dirección, por lo que algunos no pueden escapar de la muestra. Esto depende de la energía de los RX emitidos y de la densidad del material que deben atravesar. En el caso de minerales, si las muestras no son planas, pulidas y uniformes los resultados pueden verse alterados. Por esta razón lo "ideal" sería trabajar sobre muestras pulidas y planas perpendiculares al haz electrónico.

Habitualmente se utilizan patrones conocidos, como puede ser el cobalto, para establecer una referencia con la que comparar los Rayos X emitidos por los elementos de la muestra. Por tanto, y como habitualmente las muestras minerales no son planas y homogéneas, los resultados de los análisis SEM-EDS suelen ser semi-cuantitativos, o sea, no obtendremos resultados exactos y comparables, pero sí nos darán idea de proporciones y porcentajes entre los elementos de nuestra muestra. Ahí entra la pericia y experiencia del analista.

#### *Catodoluminiscencia (CL)*

Este efecto se presenta cuando el haz de electrones incide sobre la muestra y esta emite luz visible. Sólo se produce cuando la estructura cristalina del mineral presenta algún tipo de defecto estructural, un hecho muy común en los minerales naturales. Si nuestro aparato posee un detector adecuado podemos obtener información composicional, distribución de los minerales dentro de la muestra, etc.

#### *LA FORMACIÓN DE LA IMAGEN*

- Es formada mediante la focalización de una fina fuente de electrones sobre la superficie de la muestra.
- La fuente de electrones barre la muestra en una serie de líneas y redes, construyéndose una imagen de la superficie en un monitor.
- Los electrones bombardean una pequeña área y pueden sufrir:
  - Reflexión elástica sin pérdida de energía
  - Absorberse por la muestra y producir electrones secundarios de baja energía (+ rayos X)
  - Absorberse por la muestra y producir luz visible

- La imagen se forma a partir de los electrones secundarios, que surgen de la muestra, y son atraídos hacia el portamuestras (reflectante) mediante un potencial positivo (50 volt).
- Al atravesar la muestra e incidir sobre el portamuestras se genera una luz que mediante un fotomultiplicador se convierte en una señal de voltaje, la cual se convierte en imagen.
- La magnificación de la imagen se produce al barrer un área muy pequeña.
- Las imágenes SEM se pueden obtener sobre cualquier especie en masa
- 

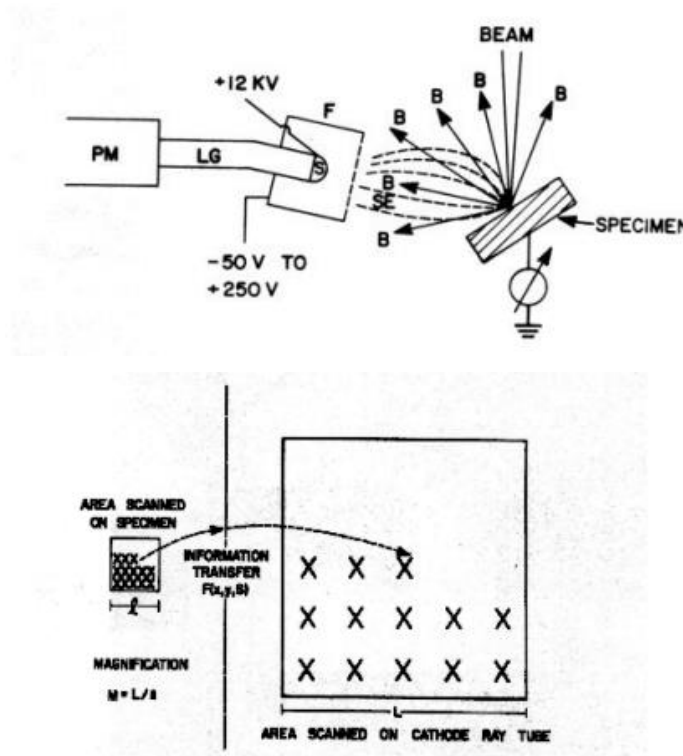


Figura 7 – Esquema de un detector de electrones y de la magnificación de las imágenes.

#### COMPONENTES DEL MICROSCOPIO SEM

- Una fuente de electrones que proporciona la iluminación. Consta normalmente de un filamento de W.
- Sistema óptico de iluminación que consta de dos lentes magnéticas. Su función es focalizar lo máximo posible la fuente de electrones.
- Un juego de tornillos que permite que la radiación sea movida sobre la superficie de la muestra.

- Un portamuestras y lentes objetivo. La resolución obtenida por el microscopio depende de las propiedades de estas lentes y su distancia a la muestra.
- Un sistema de detección

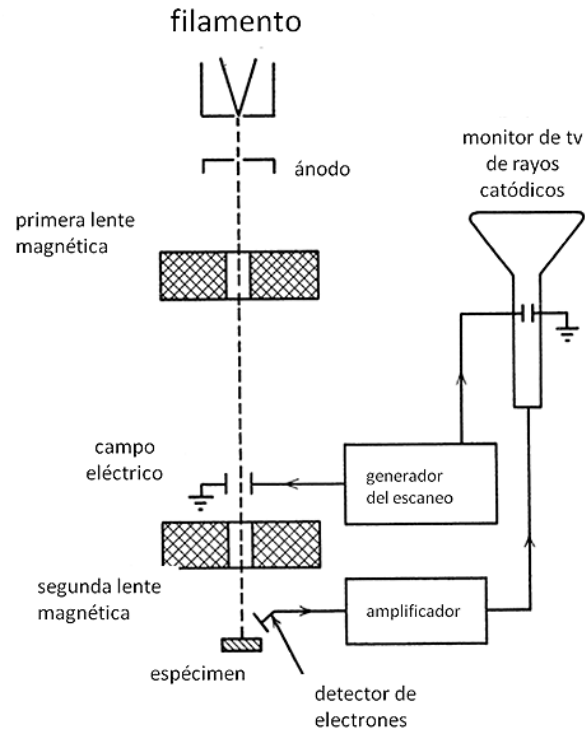


Figura 8.-

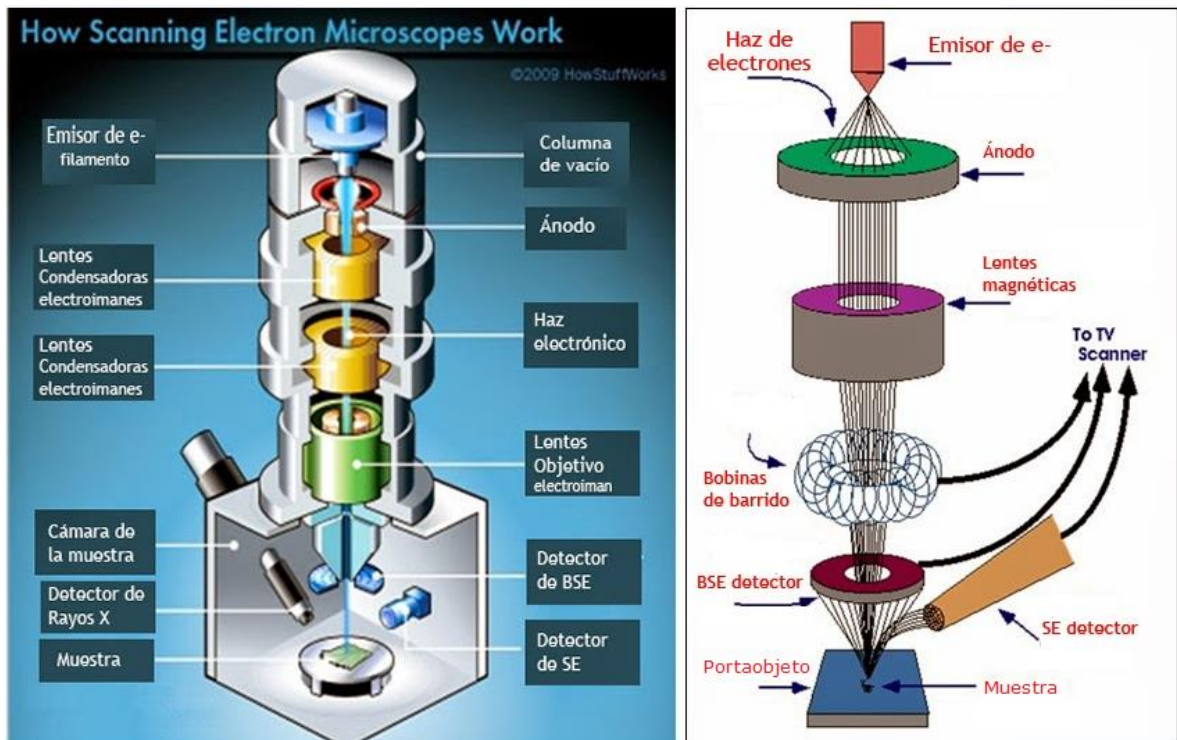


Figura 9- Componentes de un microscopio SEM.

#### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

- La muestra ha de ser necesariamente conductora
- Las muestras aislantes son recubiertas con una película delgada de un material conductor (C, Au, Cr), para ello es necesario el uso de lo que se conoce como metalizadora
- Existe posibilidad de perder información al recubrir la superficie de la muestra
- SEM de alto vacío sirve para todo tipo de muestras

Las imágenes obtenidas en el presente trabajo fueron a través de un microscopio marca Philips modelo SEM 515 con una sonda Edax Octante Pro.

## MATERIALES [6, 9, 13-15]

En este trabajo se realizaron tres técnicas de síntesis para el material activo, más adelante se detallarán las mismas. Con dos de los métodos se pretende alcanzar un porcentaje de azufre de aproximadamente 50%, en el tercer método se obtuvieron tres compuestos de distintos porcentajes de azufre, al 40, 50 y 60 %.

El primer método fue el de moler azufre elemental y carbón en un molino de bolas; el segundo consta de obtener el material activo a partir de tiosulfato de sodio más carbón; y la tercera síntesis es a partir de azufre, disulfuro de carbono y carbón.

Para todas las síntesis se utilizaron **Nanofibras de grafeno (CNFT)** producto comercial: suministrado por la empresa *Graphenano "Nanotechnologies"* que se presenta en formato polvo, y se utiliza en compuestos de polímeros, baterías y como aditivo de otros materiales para la mejora de sus propiedades, materiales de baja permeabilidad y como refuerzo.

La preparación de la pintura, para todos los métodos fue igual; se utilizaron 200 mg de pintura con 80% de material activo, 10% de aditivo conductor y 10% de polímero. Luego se adicionaron 0.7 ml solvente y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h en agitador Decalab-FBR. A continuación, se detalla brevemente estos materiales.

**-POLÍMERO:** *Polifluoruro de polivinilideno (PVDF)*, es un fluoropolímero termoplástico altamente inerte químicamente que suele emplearse en condiciones que requieren mucha pureza, fortaleza y elevada resistencia a ácidos, bases y disolventes, a altas temperaturas, al envejecimiento y a los rayos ultravioleta. Además, es fácil de moldear en comparación con otros fluoropolímeros debido a su punto de fusión relativamente bajo, 177°C.

**- SOLVENTE:** *n-metil-2-pirrolidona*, es un disolvente ampliamente utilizado en la industria: fabricación y decapado de pinturas, industria petroquímica, decapante y limpiador en microelectrónica, limpieza de grafitis y recientemente como sustituto de disolventes clorados (por ejemplo, del diclorometano). Marca comercial: *"Purum Fluka Analytical"*.

**- ADITIVO CONDUCTOR** de carbón: marca comercial: *Super C "Timcal"*.

**- MATERIAL ACTIVO:**

**Síntesis 1:** Se trata de una síntesis física ya que el azufre que necesitamos para el material activo lo incorporamos inicialmente en la solución, el disulfuro de carbono sirve únicamente como solvente que luego se deja evaporar. Esta evaporación se da a temperatura ambiente ya que el disulfuro de carbono posee propiedades físicas que lo hacen un producto de alta volatilidad.

- **Azufre comercial en polvo**
- **Disulfuro de carbono comercial**
- **Nanofibras de grafeno (CNF)**

Solución de azufre-CS<sub>2</sub> al 10% en peso: Se pesaron 10 g de S que se agregaron a 71.43 ml de CS<sub>2</sub>.

Se prepararon 3 concentraciones diferentes de material activo:

-S al 40%: 3.175 ml de solución Azufre-CS<sub>2</sub> más 0.6 g de CNF.

-S al 50%: 3.97ml de solución Azufre-CS<sub>2</sub> más 0.5 g de CNF.

-S al 60%: 4.76 ml de solución Azufre-CS<sub>2</sub> más 0.6 g de CNF.

Se sonicó durante 30 minutos para obtener una solución homogénea. Posteriormente, el CS<sub>2</sub> se dejó evaporar completamente de la mezcla mientras se agitaba. Luego, las muestras se pusieron en estufa por 12 h, y después de retiradas se molieron para su mejor incorporación.

Cantidad de material activo obtenido:

-Solución de 40% de S: 0.9218 g

-Solución de 50% de S: 0.9598 g

-Solución de 60% de S: 0.9483 g

**Síntesis 2:** Nos encontramos aquí con una síntesis química, la obtención del azufre para el material activo se logra gracias a la descomposición del tiosulfato de sodio que reacciona cuando se le incorpora el ácido clorhídrico.

- **Tiosulfato de sodio comercial (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**
- **Nanofibras de grafeno tamizadas(CNFT)**
- **Triton X - 100**

Solución acuosa A: se disolvieron 300 mg de CNFT en 200 ml de agua desionizada y se sonicó durante 1 h.

Solución acuosa B: 2,75 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma - Aldrich), 15 ml de Triton X - 100 y 500 ml de agua desionizada.

Ambas soluciones se mezclaron a 70 °C, y a esta mezcla se adicionaron 50 ml de ácido clorhídrico; luego se recogió, se lavó y se secó a 45°C durante la noche. Se obtuvieron 554,1 mg de producto. Las cantidades pesadas para esta síntesis se consideraron a fin de obtener un material activo al 50% de azufre y 50 % de CNFT.

**Síntesis 3:** Es una síntesis directa, donde se mezcla de forma mecánica, utilizando para ello un molino de bolas, en el que el azufre y el carbono se incorporan entre si físicamente, sin necesidad de que reaccionen o que por alguna propiedad física de los productos se produzca el material activo.

- **Azufre elemental**
- **Nanofibras de grafeno (CNF)**

Se pesaron 1,5074 g de azufre y 1,512 g de CNF (para así conseguir un producto activo al 50 % de azufre y 50 % de CNF) se introdujeron en el molino de bolas, las mismas del N° 5 y se dejó en molienda hasta obtener una preparación homogénea. Programa de 4 h a 600 rpm parando cada 30 minutos por 5 minutos. Se obtuvo 2,6072 g de muestra.

Tanto la preparación de material activo a través de la síntesis 1, como la síntesis 2 y 3 se quemaron a 150 °C en atmosfera de N<sub>2</sub>, por un periodo de 3 horas con rampa de 5 °C/min, a fin de que el azufre se fije a la estructura nanoporosa del carbón.

## SÍNTESIS DE LOS CÁTODOS<sup>[9]</sup>

### *Elaboración de los electrodos*

Los electrodos (cátodos) elaborados consisten en discos de 6 milímetros de diámetro de papel de aluminio sobre el cual se pintó con una mezcla conteniendo 10% de polímero, 10% de aditivo de carbón y 80% de material activo. Las mezclas fueron homogeneizadas antes de ser aplicadas en forma de película sobre el material de aluminio y, una vez secas, se procedió a recortar los electrodos con sacabocados.

Los electrodos luego fueron cuidadosamente pesados en una balanza analítica y se calculó el contenido de masa del material activo.



**Figura 10 - Electrodos, discos de 6 mm de diámetro.**

### *Ensamble de la celda*

El ensamble de la celda se llevó a cabo en una cámara de atmósfera inerte de Argón, figura, dado que el litio es higroscópico y absorbe la humedad ambiente, esta actividad se realizó en los laboratorios del INIFTA.

El armado consiste en colocar el electrodo de trabajo (cuyo comportamiento queremos caracterizar), un contraelectrodo, por donde circularán las corrientes de prueba a las que se somete el electrodo de trabajo y un electrodo de referencia. El dispositivo mecánico (figura 12) provee los lugares para los mismos, así como los terminales para poder realizar las conexiones a instrumentos de medida de variables electroquímicas, como es el potencióstato.





Figura 11 - Cámara de guantes de gas inerte.

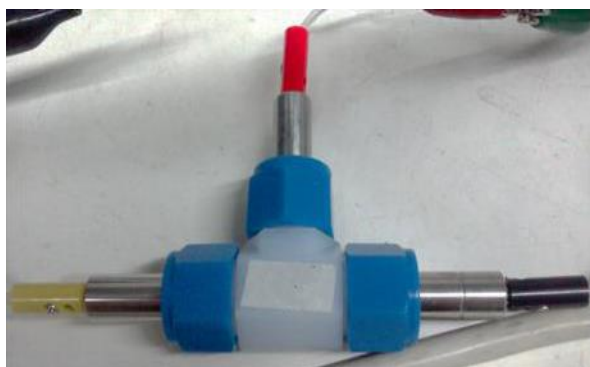


Figura 12 - Dispositivo de terminales metálicos que contiene la celda.

Los materiales empleados para el ensamble de la celda fueron:

- **ELECTRODO DE REFERENCIA:** cinta de litio (de 5 mm de diámetro)
- **CONTRAELECTRODO:** cinta de litio (de 12 mm de diámetro)
- **ELECTROLITO:**  $\text{Li CF}_3\text{SO}_3$  (1M, Sigma Aldrich),  $\text{LiNO}_3$  (0.25M, Sigma Aldrich) en 1,3 dioxolano (DOL, Sigma–Aldrich) y 1,2 dimetoxietano (DME, Sigma–Aldrich) (1:1 v/v).
- **SEPARADORES:** Fibra de vidrio o polietileno

## RESULTADOS:

### FTIR

- Síntesis 1

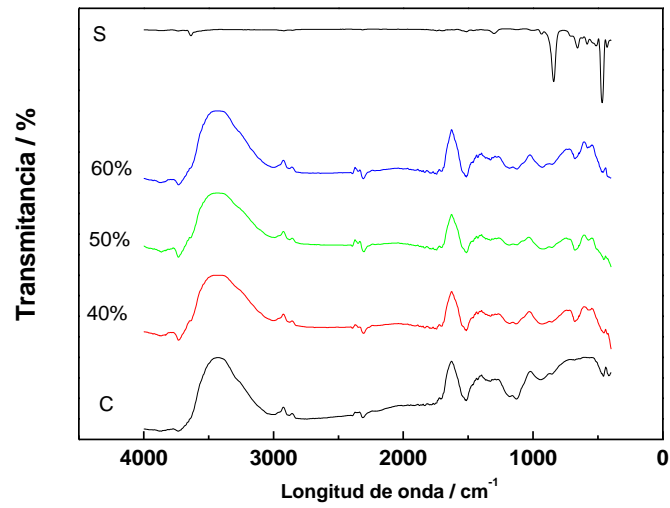


Figura 13 – Comparación FTIR del material activo con distintas cantidades de S, azufre elemental y carbón.

- Síntesis 2

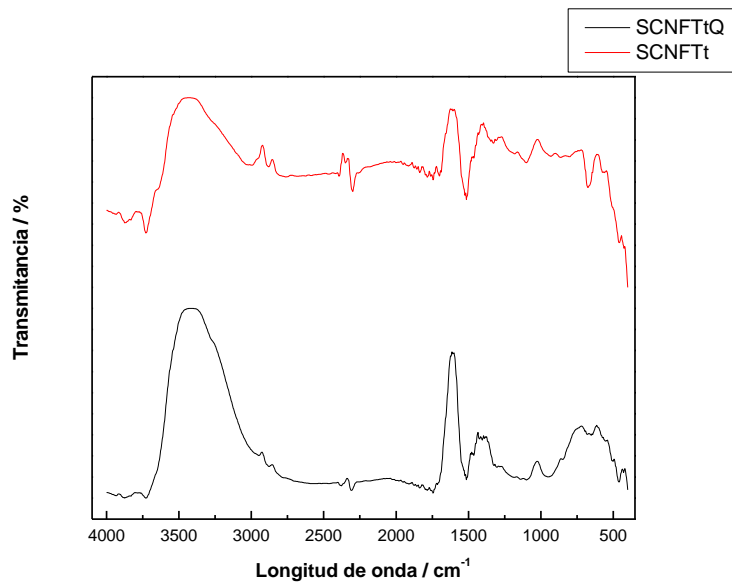


Figura 14 – Comparación de FTIR del material activo quemado y sin quemar.

- Síntesis 3

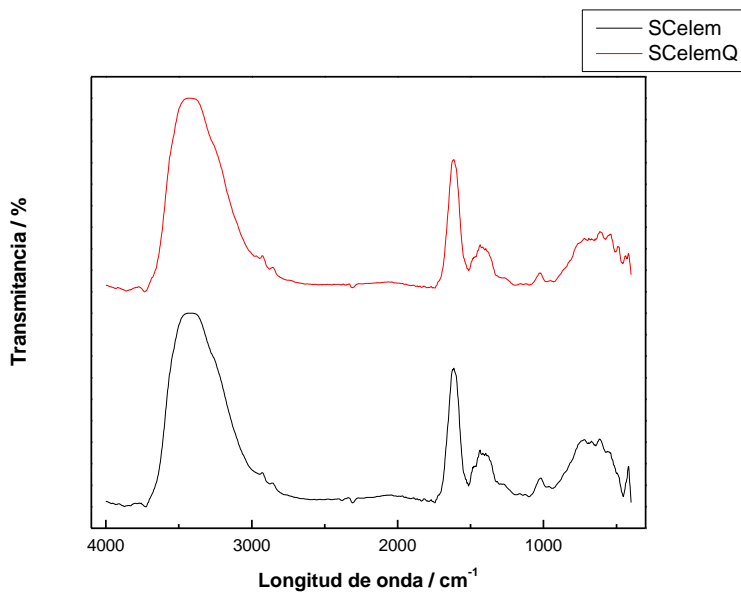


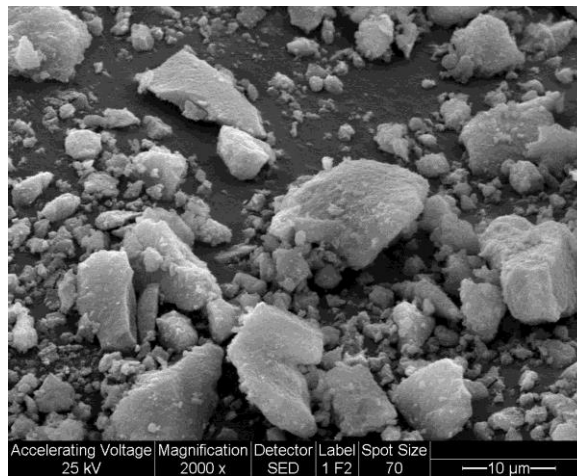
Figura 15 - Comparación de FTIR del material activo quemado y sin quemar.-

Los resultados obtenidos a través del uso de la técnica de FTIR permiten identificar la presencia de los picos observados en torno a  $1350\text{ cm}^{-1}$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$  que se corresponden a la banda D (corresponden a estructuras gráficas desordenadas / defectuosas) y la banda G (atribuida a la vibración tangencial de los átomos de carbono) de materiales basados en carbono [31]. Las bandas que corresponden al azufre también son observadas en todos los materiales, si se los compara con el resultado para este material solo que se puede visualizar en la figura 13 (vibraciones que se distinguen a long de onda inferiores de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), lo que sugiere que el azufre se ha impregnado en la matriz de carbono evidenciando la presencia de ambos elementos en el material activo.

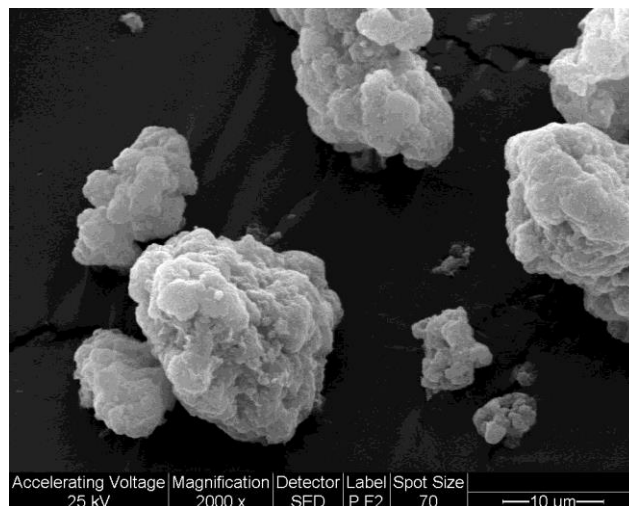
## **IMÁGENES SEM**

Las imágenes que se presentan a continuación, figuras 16 y 17, corresponden a los materiales preparados a través de la síntesis 2, antes y después de haberlo sometido al último paso de calcinación (150 °C en atmosfera de N<sub>2</sub>, por un periodo de 3 horas).

Lo que se pretende ver es como cambia la estructura del material cuando se lo somete al proceso de quemado. Inicialmente se obtiene una estructura más compacta, con superficies más planas y diversas en tamaños. Cuando se lo somete a la temperatura de 150°C las estructuras se ven más porosas y con apariencia de aglomeración. Lo que evidencia un cambio en la superficie del material activo, que es justamente donde ocurren los procesos electroquímicos.



**Figura 16 - Imagen SEM del material sintetizado antes de quemar.**



**Figura 17 - Imagen SEM del material sintetizado después de quemar.**

## VOLTAMPEROGRAMAS

- Síntesis 1:

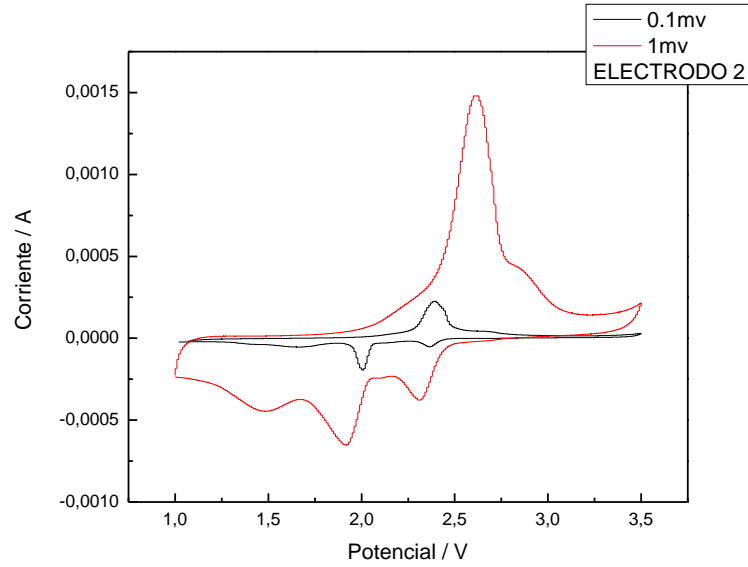


Figura 18 - Electrodo a 40 % S antes del ciclado.

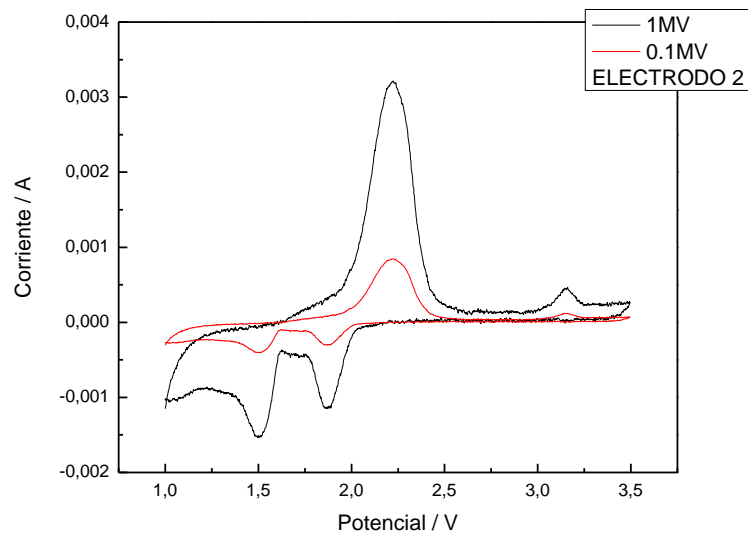


Figura 19 - Electrodo a 50 % S antes del ciclado

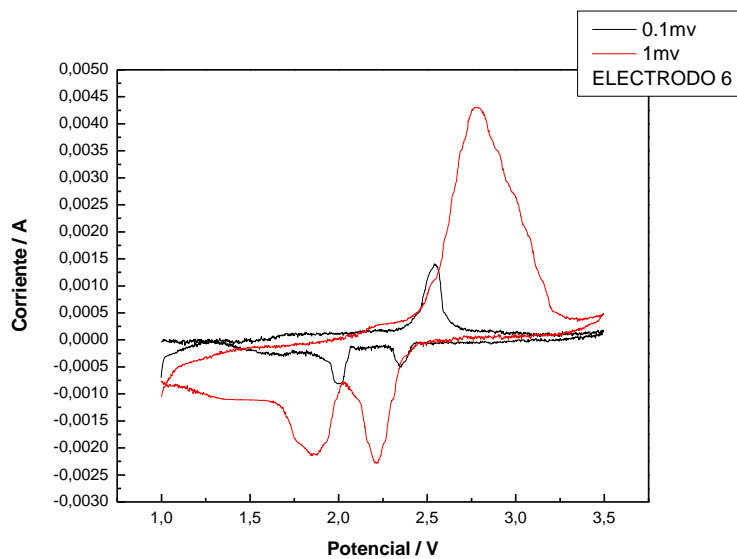


Figura 20 – Electrodo 6 a 60 % S antes del ciclado.

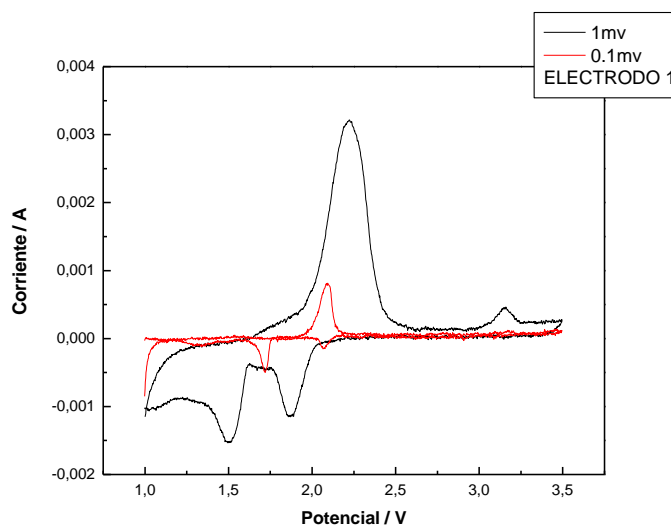


Figura 21 - Electrodo 1 a 60 % S antes del ciclado.

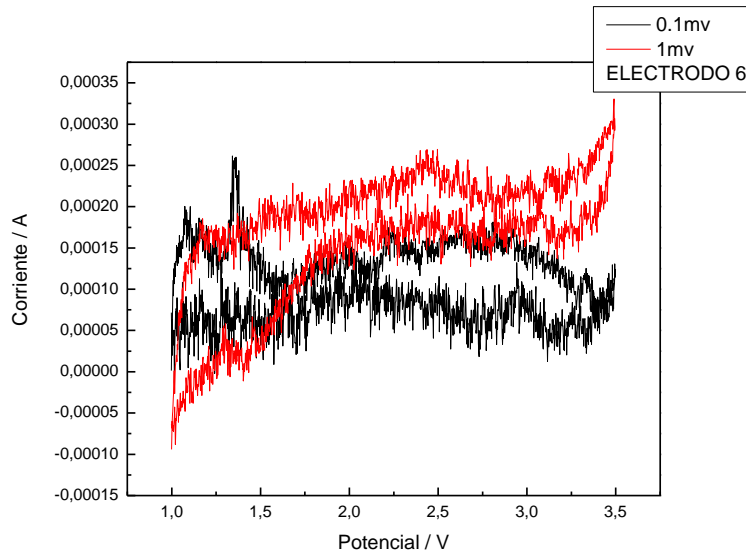


Figura 22 – Electrodo 6 a 60 % S después del ciclado.

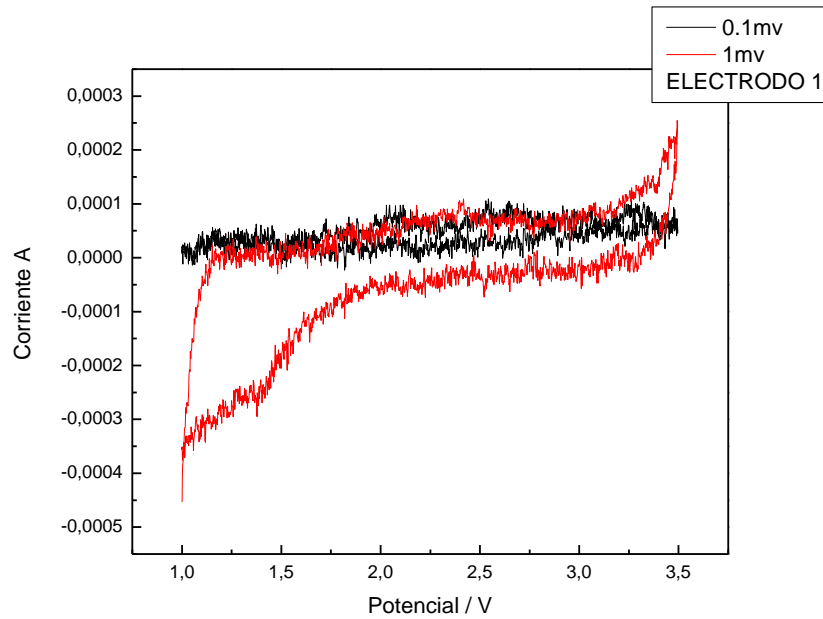


Figura 23 - Electrodo 1 a 60 % S después del ciclado.



• Síntesis 2:

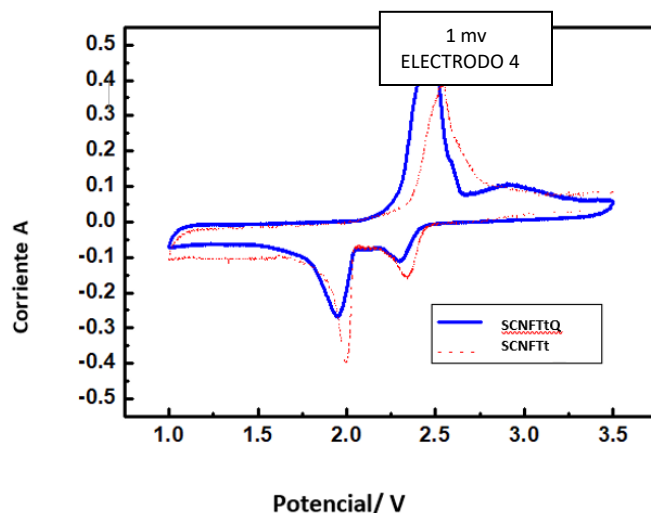


Figura 24 – Comparación de voltametría cíclica a 1mv de Electrodo 4 con material activo quemado y sin quemar, antes del ciclado.

• Síntesis 3:

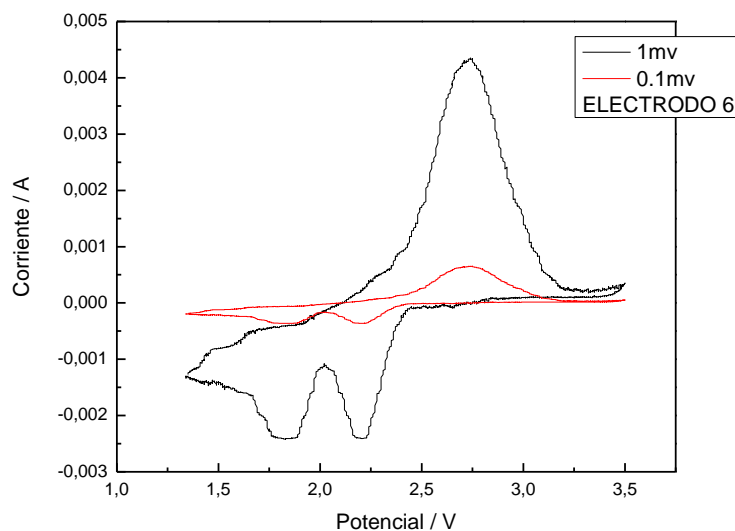


Figura 25 - Electrodo 4 antes del ciclado.

Se utilizó voltametría cíclica para empezar a estudiar el desempeño electroquímico de estos materiales, y estos se muestran en las figuras anteriores (de la 18 a la 25, resultado de los segundos ciclos para todos los electrodos), cabe destacar que en estos materiales no se requiere de una activación electroquímica previa. Durante el ciclado, los electrodos muestran una buena estabilidad existente desde el primer ciclo de CV. En todos los casos, se pudieron observar dos picos de reducción en ambos materiales de electrodo. Los picos a aproximadamente 2,0 V y 3,20 V

correspondieron a las conversiones de dos etapas de azufre en polisulfuro de litio de alto orden ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) y polisulfuro de litio de alto orden en  $\text{Li}_2\text{S}_2$  /  $\text{Li}_2\text{S}$ , respectivamente. En el proceso de oxidación, se pudo observar un pico combinado, que sugería sulfuro de litio ( $\text{Li}_2\text{S}_2$  /  $\text{Li}_2\text{S}$ ) convertido de nuevo a polisulfuro de litio soluble ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) y luego finalmente a azufre.

Entre los resultados obtenidos cabe destacar la diferencia que se muestra para la síntesis 1, con 60% de S, donde se usó esta técnica antes y después el proceso de carga y descarga, y en los mismos se puede observar cómo cambian los resultados, solo los procesos de óxido/reducción se observan antes del ciclado.

Además, se puede observar que todos presentan diferencias en las corrientes de pico asociadas a los procesos que ocurren, encontrando valores superiores para los materiales propuestos por la síntesis 2.

## CAPACIDAD

- Síntesis 1:

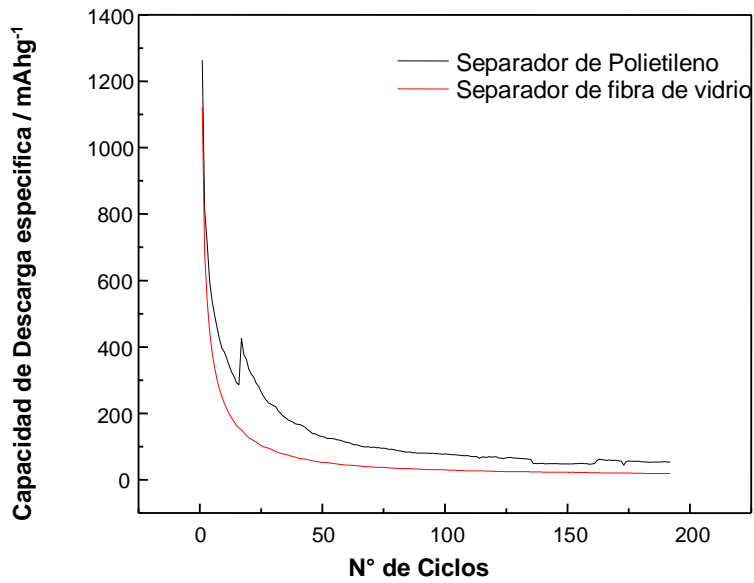


Figura 26 - Electrodo a 40 % S con distintos separadores.

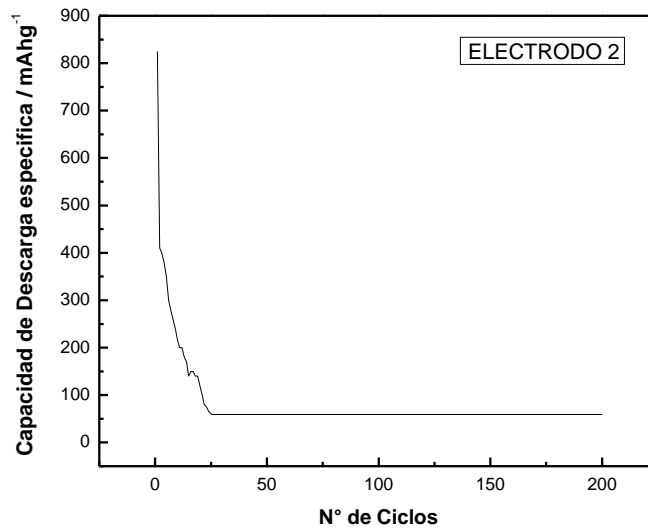


Figura 27 - Electrodo a 50 % S.

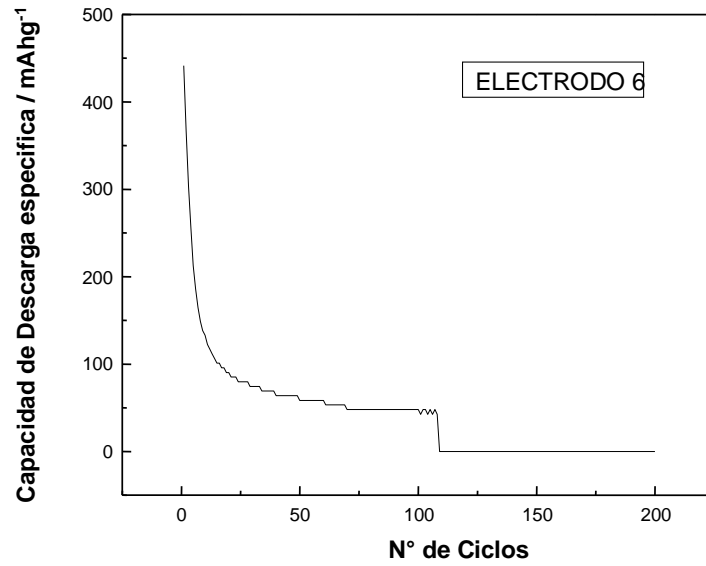


Figura 28 - Electrodo a 60 % S.

• Síntesis 2:

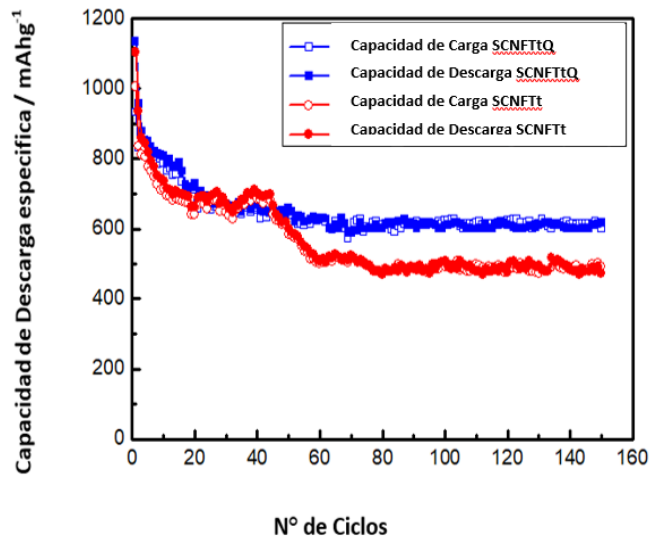
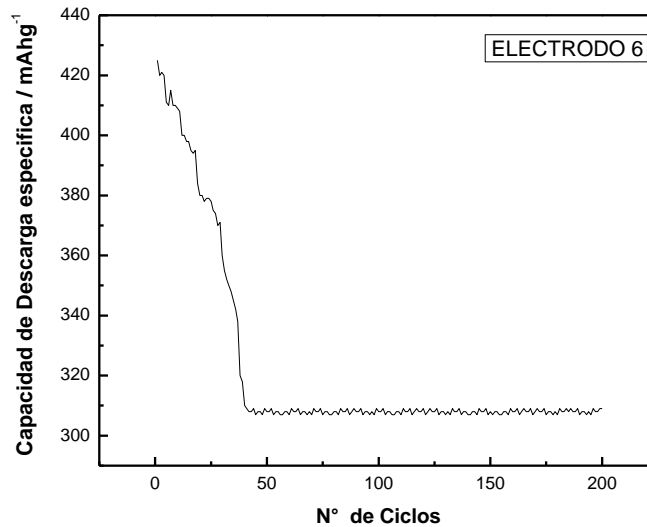


Figura 29 – Comparación de capacidad de material activo quemado y sin quemar.

- **Síntesis 3:**



**Figura 30 – Electrodo 6. Capacidad de Descarga específica.**

En las Figuras 26 a 30 se muestra el desempeño de cada material durante el ciclado (200 ciclos, como máximo) cuando es sometido a sucesivos ciclos de carga/ descarga a una velocidad fija, establecida con un valor correspondiente a 0.1C, siendo C la capacidad máxima teórica del S.

Los electrodos presentan en todos los casos una elevada capacidad inicial, muy superior a los valores en los que después se mantiene estable. Obteniéndose los mejores resultados (en valores numéricos y estabilidad) para los materiales sintetizados por el segundo método (valores iniciales de ~ 1200 mAhg<sup>-1</sup> y siendo estables luego de aproximadamente 30 ciclos alcanzando valores de ~ 670 mAhg<sup>-1</sup>). En los otros materiales se puede observar una caída más pronunciada en capacidad, incluso para los preparados por la síntesis 1 se evidencia una pérdida total de la capacidad con apenas 25 ciclos (para el de 50% de S) y 100 ciclos (para los de 40% y 60% de contenido de S).

## CONCLUSIONES

En lo que al trabajo respecta, las actividades propuestas fueron desarrolladas es su totalidad según lo establecido, permitiendo contribuir al desarrollo experimental y estudios básicos en el conocimiento de materiales, como así también en el área de su posible aplicación como material de electrodo.

Aun es necesario, continuar con el estudio de estos materiales para así rediseñar el sistema y poder mejorarlo, puntualmente en capacidad (se espera alcanzar valores más cercanos a los teóricos para el S como se planteó previamente dentro de los objetivos), siendo una de las alternativas sugeridas agregar aditivos que aumenten la conductividad (polímeros conductores o materiales carbonosos más conductores).

Dentro del grupo se considera muy positivo el aporte de este trabajo en el marco del proyecto dentro del que se ejecutó (***“Estudios Dinámicos y Ópticos Aplicados al Desarrollo de Criterios de Diseño de Materiales de Electrodo y de Procesos de Interés Tecnológico”***). Y se considera a la beca en investigación otorgada por la UTN-FRLP una herramienta muy útil para el estudiante ya que permite un entrenamiento al alumno, sumado a la colaboración dentro de la institución para con los proyectos en investigación que se ejecutan dentro de la misma.

Por otro lado, personalmente considero que fue una experiencia muy enriquecedora ya que adquirí nuevos conocimientos tanto teóricos como prácticos, y la posibilidad de trabajar individualmente y conjuntamente en el área de la investigación, que es una rama que me interesa ampliamente. Si bien los resultados no fueron los esperados, me siento sumamente satisfecha por el trabajo realizado, abriéndome la posibilidad de investigar con materiales que están en auge en los últimos tiempos.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Shu-Ru Chena, Yun-Pu Zhaib, Gui-Liang Xua, Yan-Xia Jianga, Dong-Yuan Zhaob, Jun-Tao Lia, Ling Huang, Shi-Gang Sun. Ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposite of high performances as cathode for lithium-sulfur battery. 2011

[2] Vida Lapornik, Natasa Novak Tusar, Alenka Ristic, Rajesh Kumar Chellappan, Dominique Foix, Rémi Dedryvére, Miran Gaberscek, Robert Dominko. Manganese modified zeolite silicalite-1 as polysulphide sorbent in lithium sulphur batteries 2014

[3] Renjie Chen, Teng Zhao and Feng Wu. From a historic review to horizons beyond: lithium-sulphur batteries run on the wheels. Artículo de ChemComm. 2014

[4] Zhan Lin<sup>1</sup> and Chengdu Liang. Lithium-Sulfur Batteries: from Liquid to Solid Cells. Artículo de Journal of Materials Chemistry A. 2014

[5] Arumugam Manthiram, Yongzhu Fu, Sheng-Heng Chung, Chenxi Zu, and Yu-Sheng Su. Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. Artículo de Chemical Reviews. 2014

[6] Ortiz M. G., Morales J. y Caballero A. Compuestos de azufre-nanofibras de grafeno como material de cátodo para baterías de Li-S

[7] Página [citema.frlp.utn.edu.ar](http://citema.frlp.utn.edu.ar)

[8] Página <http://www.inifta.unlp.edu.ar>

[9] Alarcón, Vanina. Caracterización de material de ánodo para baterías de Li-S. 2015

[10] Página <https://es.wikipedia.org>

[11] Álvaro A. Arrieta A. Rosa L. Tarazona C. Multichannel system with virtual instrumentation for an electronic tongue

[12] Flavio Dolores Martínez-Mancera, José Luis Hernández-López. Derivatization and spectroscopic characterization of a biopolymer based on L-lysine with D-biotin analogs: co-poly(L-lysine)-graft-(D-biotinyl)-L-lysine

[13] B. Lombardi, M. Menchi y A.N. Scian. Desarrollo y caracterización de un material cerámico nanoporoso. Sistema SiO<sub>2</sub>-C. Congreso SAM / CONAMET 2007. San Nicolás, 2007

[14] Noelia Moreno, Alvaro Caballero, Lourdes Hernández, Julián Morales. Lithium-sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones. 2014

[15] Yuliang Cao, Xiaolin Li, Ilhan A. Aksay, John Lemmon, Zimin Nie, Zhenguo Yang and Jun Liu. Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. 2011

[16] <http://www.uco.es/~iq2sagrl/nanomateriales/Tema8-diapositivas.pdf>

[17] <http://www.cindeca.org.ar/microscopia>

[18] JieLiu, MengfanWang, NaXu, TaoQian, ChenglinYan. Progress and perspective of organosulfur polymers as cathode materials for advanced lithium-sulfur batteries. 2018

**[19]** Huijun Yang, Ahmad Naveed, Qinyu Li, Cheng Guo, Jiahang Chen, Jingyu Lei, Jun Yang, Yanna Nuli, Jiulin Wang. Lithium sulfur batteries with compatible electrolyte both for stable cathode and dendrite-free anode. 2018

**[20]** Jian Zhu, Jianli Zou, Hua Cheng, Yingying Gu, Zhouguang Lu. High energy batteries based on sulfur cathode. 2018

**[21]** Yunya Zhang, Zan Gao, Ningning Song, Jiajun He, Xiaodong Li. Graphene and its derivatives in lithium–sulfur batteries. 2018