

Índice

Índice de figuras	3
Índice de tablas	4
1- Resumen	5
2- Abstract	6
3- Introducción	7
3.1- Grafeno	7
3.1.1- Grafenos con morfología tridimensional: métodos de preparación	8
3.2- Baterías	10
3.2.1- Concepto de Batería	10
3.2.2- Evolución de las baterías	11
3.2.3- Baterías Litio – Azufre	13
4- Objetivos	21
5- Materiales y Métodos	22
5.1- Síntesis del material electródico	22
5.1.1- Preparación de los grafenos tridimensionales	22
5.1.2- Preparación del Composite	25
5.2- Caracterización estructural de los materiales	27
5.2.1- Difracción de Rayos X (DRX)	27
5.2.2- Análisis Termogravimétrico (ATG)	28
5.2.3- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	29
5.2.4- Técnica de isotermas de adsorción de gases. Determinación de la superficie específica (BET)	30
5.2.5- Espectroscopía Raman	31
5.2.6- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	32
5.3- Caracterización electroquímica de los materiales	34

***Síntesis y caracterización de grafenos tridimensionales. Aplicación como electrodos
composites en baterías Litio-Azufre***

Celia Hernández Rentero

5.3.1- Preparación de electrodos	34
5.3.2- Ensamblaje de la celda.....	35
5.3.3- Voltametría cíclica	36
5.3.4- Técnicas galvanostáticas	37
6- Resultados y Discusión	38
6.1- Caracterización estructural y morfológica.....	38
6.2- Caracterización electroquímica	51
7- Conclusiones	57
8- Conclusions	58
9- Bibliografía.....	59

Índice de figuras

Figura 1 Representación esquemática de la unión de átomos de carbono para formar una lámina de grafeno (izquierda) y lámina de grafeno (derecha)	7
Figura 2 Representación de una lámina de grafeno y los materiales carbonáceos derivados de ella	8
Figura 3 Imágenes de MEB. (c) Espuma de Ni. (d) Grafeno 3D después de la deposición de CH ₄ y disolución de la espuma de Ni con HCl	9
Figura 4 Esquema del funcionamiento de una celda electroquímica	11
Figura 5 Pila de Volta	12
Figura 6 Comparación entre las densidades de energía gravimétrica y volumétrica para diferentes tipos de baterías. Cabe destacar la posición dominante de la batería Li-S	14
Figura 7 Esquemas de algunos problemas que presenta la batería litio-azufre	15
Figura 8 Proceso de descarga del primer ciclo en una batería Li-azufre	17
Figura 9 Esquema síntesis del Óxido Gráfico mediante el método de Hummers modificado	23
Figura 10 Síntesis del grafeno tridimensional usando sacarosa como reductor	24
Figura 11 Síntesis del grafeno tridimensional usando sacarosa como reductor y dodecil sulfato sódico como surfactante	25
Figura 12 Síntesis de los composites formados por grafenos tridimensionales y azufre	26
Figura 13 Esquema del funcionamiento del goniómetro de un difractor de Rayos X (método de polvo)	27
Figura 14 Equipo de análisis termogravimétrico	28
Figura 15 Esquema de la interacción radiación-materia	29
Figura 16 Microscopio de barrido JEOL JSM 7800F	30
Figura 17 Equipo de adsorción-desorción de gases	31
Figura 18 Equipo de espectroscopía Raman	32
Figura 19 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X	33
Figura 20 Doctor Blade	35
Figura 21 Partes de una celda botón	36

Figura 22 Voltagrama donde se aprecia un pico anódico (oxidación), arriba, y un pico catódico (reducción), abajo.....	36
Figura 23 Diagramas de difracción de Rayos X del grafito, del GO y de los G3D	40
Figura 24 Diagramas de difracción de Rayos X de los composites G3D/S	41
Figura 25 Espectros Raman del GO y de los grafenos 3D	42
Figura 26 Imágenes de MEB de GO (A), 3DG HT _S (B) 3DG HT _{S-900} (C) y	43
Figura 27 Imágenes de MEB de 3DG HT _{S-900} / S (A), 3DG HT _{S-SDS-900} / S (B).....	44
Figura 28 Curvas de ATG del GO y los 3DG registradas en atmósfera de N ₂ (a) y de O ₂ (b)	45
Figura 29 XPS GO (a), 3DG HT _S (b) y 3DG HT _{S-SDS} (c)	46
Figura 30 Termogramas registrados en atmósfera de N ₂ de los composites.....	48
Figura 31 Curvas de adsorción/desorción de N ₂ de los grafenos 3D, 3DG HT _S (a) y 3DG HT _{S-SDS} (b)	49
Figura 32 Curvas de adsorción/desorción de N ₂ para los composites de carbones calcinados	49
Figura 33 Voltametrías de los composites 3DG HT _{S-SDS} (a) y 3DG HT _{S-900} (b)	52
Figura 34 Curvas galvanostáticas de carga/descarga de los composites	53
Figura 35 Variación de los valores de descarga y la eficiencia coulombica frente al número de ciclos.....	54
Figura 36 Rate Capabilty del composite 3DG HTS-900 / S	56

Índice de tablas

Tabla 1 Espaciado interlaminar de los distintos carbones deducidos a partir de los patrones de difracción y cociente ID/IG deducidos a partir de los espectros Raman	39
Tabla 2 Composición del GO y los 3DG sin calcinar	47
Tabla 3 Medidas de superficie específica y volumen de poro para los grafenos tridimensionales y los composites	51

1- Resumen

El trabajo se ha centrado en el estudio de diferentes grafenos con morfología tridimensional y su capacidad de alojar azufre en sus cavidades con el objetivo de examinar sus propiedades en baterías Li/S. Para ello, se sintetizaron hidrogeles a partir de óxido grafitico mediante tratamiento hidrotérmal. Para favorecer el crecimiento en 3D se usaron como aditivos sacarosa (para mitigar la tendencia de las láminas a empaquetarse) y el agente surfactante dodecil sulfato sódico (SDS) (para favorecer la unión entre el óxido grafitico y la sacarosa). Tras el tratamiento hidrotérmal, los grafenos se calcinaron a 900 °C en atmósfera de N₂.

Los grafenos obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas: difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, análisis termogravimétrico y medidas de adsorción/desorción de N₂.

Para su estudio como componentes del cátodo de la batería Li/S, la impregnación de los grafenos con S se realizó “in situ” utilizando una disolución de tiosulfato de sodio en medio ácido como fuente del elemento. Las propiedades electroquímicas de las celdas se estudiaron mediante voltametría cíclica y cronopotenciometría. Solo los grafenos calcinados dieron buenas propiedades electroquímicas reflejadas en la liberación de altas capacidades específicas y una respuesta satisfactoria a altas densidades de corriente.

Palabras clave: grafenos 3D; síntesis; caracterización; batería Litio-Azufre

2- Abstract

The work has been focused on the study of different graphenes with three dimensional morphology and its ability to insert sulfur up in their cavities in order to examine their properties in Li/S batteries. For this aim, hydrogels were synthesized by hydrothermal treatment of graphitic oxide. To enhance the 3D growth we used as additives sucrose (to mitigate the tendency of the sheets to be restacked) and sodium dodecyl sulfate (SDS), a surfactant agent (to promote the link between the graphitic oxide and sucrose). After the hydrothermal treatment, the graphenes were calcined at 900°C under a N₂ atmosphere.

The 3D graphenes obtained were characterized by different techniques: X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric analysis and N₂ adsorption/desorption measurements.

For the study of these graphenes as cathode components of Li/S battery, the graphene impregnation with sulfur was carried out “*in situ*” using a solution of sodium thiosulfate in an acid medium as source of the element. The electrochemical properties of the cells were studied by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. Only the calcined graphene gave good electrochemical properties, reflected in the release of high specific capacity and a satisfactory response at high current densities.

Keywords: 3D graphenes; synthesis; characterization; Lithium-Sulfur battery

3- Introducción

3.1- Grafeno

El grafeno es una lámina de átomos de C formando un retículo bidimensional de hexágonos que se extiende en dos dimensiones. El átomo de C utiliza orbitales híbridos sp^2 para unirse a través de enlaces σ a otros tres átomos de C. A cada átomo de C le queda un orbital p perpendicular a la lámina y un electrón para formar un sistema de enlaces π deslocalizado por toda la lámina.

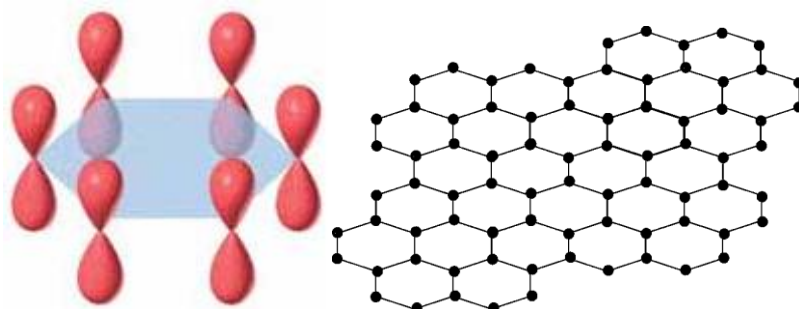


Figura 1 Representación esquemática de la unión de átomos de carbono para formar una lámina de grafeno (izquierda) y lámina de grafeno (derecha)

Este sistema de enlaces π , junto con su especial constitución, es responsable de las singulares propiedades de este material resumidas en los siguientes apartados [1]:

- Excelentes propiedades electrónicas: la movilidad electrónica puede alcanzar los $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, notablemente superior al medido en el grafito.
- Es prácticamente transparente gracias a su pequeñísimo espesor (entre 0.3-0.4 nm). Una monolámina de grafeno absorbe únicamente un 2,3% de la luz incidente en un amplio rango de longitudes de onda.
- Baja densidad de portadores de carga lo que provoca que la contribución electrónica a la conductividad térmica sea despreciable.
- Propiedades mecánicas que lo hacen apto como material de refuerzo de estructuras.
- Elevada área superficial: las predicciones teóricas estiman valores cercanos a $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La obtención de otras morfologías puede ser explicada a partir de plegamientos de la lámina de grafeno. Algunas de estas son: nanotubos de carbono de pared sencilla; nanotubos de carbono de pared múltiple, si se enrollan a la vez varias láminas; y los fullerenos (C60 y C70).

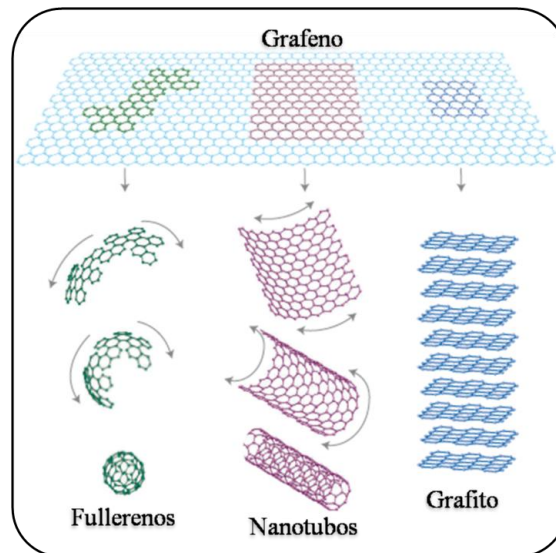


Figura 2 Representación de una lámina de grafeno y los materiales carbonáceos derivados de ella

3.1.1- Grafenos con morfología tridimensional: métodos de preparación

El grafeno es un material de estructura bidimensional (2D), pero en los últimos años se han propuesto diferentes formas de modificar su morfología, habiendo adquirido relevancia la morfología 3D, sistemas en los que se centra la memoria.

Las láminas bidimensionales del grafeno (2D) tienen limitaciones para aplicaciones en campos específicos como por ejemplo su débil absorción de la luz, su baja capacitancia así como la facilidad de empaquetamiento y aglomeración de las láminas en los disolventes [2]. Para paliar estos inconvenientes, la modificación de la superficie del grafeno y también la construcción dimensional de su estructura, incluyendo quantum dots de grafeno (0D), fibras de grafeno (1D) y geles de grafeno (3D) ha potenciado las aplicaciones de este singular material. Además, si comparamos con otros carbones con

formas 3D, como por ejemplo los nanotubos, los grafenos 3D ofrecen más ventajas al ser más fáciles de preparar, más eficientes y económicos [2].

Se utilizan diferentes métodos de preparación grafenos con estructuras 3D entre los que cabe destacar:

DEPOSICIÓN EN FASE VAPOR

Se emplean espumas de un metal, generalmente níquel, sobre el que se deposita CH_4 u otro gas que contenga carbono. Posteriormente se disuelve el metal con HCl [3]. En el grafeno resultante, en forma de espuma, las láminas están interconectadas en un retículo 3D.

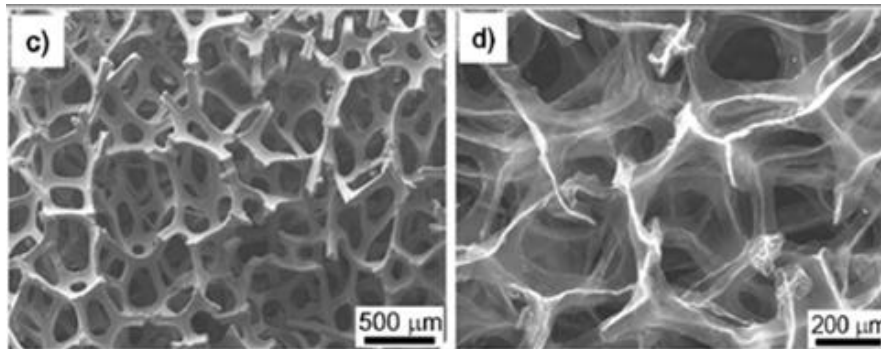


Figura 3 Imágenes de MEB. (c) Espuma de Ni. (d) Grafeno 3D después de la deposición de CH_4 y disolución de la espuma de Ni con HCl .

Una modificación de este método es usando como agente que se sacrifica partículas de poliestireno o sílice coloidal. El empleo de poliestireno está limitado a sistemas micrométricos dado el tamaño relativamente grande de las partículas ($20 \mu\text{m}$). Para preparar mediante este método grafenos 3D nanoporosos es necesario el uso de nanopartículas de sílice generalmente funcionalizadas.

REDUCCIÓN HIDROTERMAL

La metodología más común para integrar las láminas individuales modificadas químicamente del grafeno 2D para formar estructuras macroporosas 3D es mediante técnicas de formación de geles, generalmente en agua (hidrogeles). Con ello se puede lograr la conexión y un ordenamiento a largo alcance entre las láminas de grafeno.

Este método se basa en el tratamiento hidrotérmico de suspensiones de GO. Se considera que antes de la reducción, las láminas hidrofílicas del GO se dispersan bien en el agua; al aumentar el tiempo de reducción los grupos funcionales de oxígeno se eliminan gradualmente y las estructuras conjugadas se restablecen. El aumento del carácter hidrofóbico y de las interacciones π - π entre las láminas de GO reducido (RGO) conduce a un auto-ensamblaje al azar de las láminas flexibles en 3D, que eventualmente forman un hidrogel con una distribución de tamaño de poros desde sub-micrométrico a micrométrico [4]. Esta metodología será la empleada para el desarrollo de este trabajo.

REDUCCIÓN QUÍMICA

La presencia de agentes reductores, especialmente de naturaleza orgánica como ácido ascórbico, hidroquinona etc. pueden promover la reducción y autoensamblaje del GO en hidrogeles de grafeno [5]. Este procedimiento es especialmente atractivo para introducir diferentes tipos de grupos funcionales en el gel durante el proceso de reducción y autoensamblaje. También es fácil introducir nanopartículas de sistemas inorgánicos por ejemplo óxidos de metales de transición durante el proceso de formación del hidrogel simplemente controlando el pH de las disoluciones.

3.2- Baterías

3.2.1- Concepto de Batería

Una batería, o celda, es un dispositivo de almacenamiento de energía. En ella se produce una reacción electroquímica de oxidación –reducción que transforma la energía química en energía eléctrica. Estas reacciones implican la transferencia de electrones de un material a través de un circuito eléctrico, Fig. 4.

En una batería se distinguen tres componentes: (i) un electrodo positivo, denominado cátodo, en el cual tiene lugar el proceso de reducción, (ii) un electrodo negativo, denominado ánodo, en el cual tiene lugar el proceso de oxidación y (iii) un electrolito que funciona como conductor iónico y permite poner en contacto ambos electrodos.

Existen dos tipos de baterías, (i) las baterías primarias o pilas, en las cuales la reacción electroquímica es irreversible, por ejemplo: las baterías alcalinas; y (ii) las baterías secundarias o acumuladores, en las cuales la reacción electroquímica es reversible y por tanto se pueden recargar [6]. Algunos ejemplos de este segundo tipo ya comercializadas son: baterías de Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-metal hidruro y Li-ión.

En el proceso de carga tienen lugar las reacciones inversas transcurridas durante la descarga. El proceso completo de carga/descarga realizado en la batería se denomina ciclo.

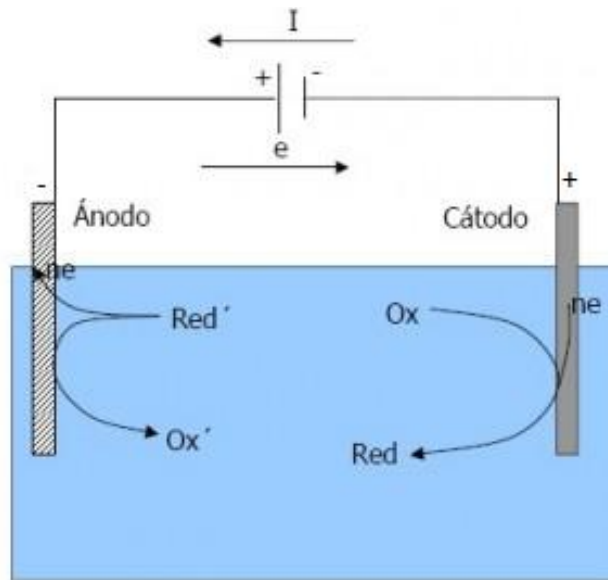


Figura 4 Esquema del funcionamiento de una celda electroquímica

3.2.2- Evolución de las baterías

Según la mayoría de los historiadores, el origen del desarrollo de la batería data del siglo XVIII; sin embargo, hallazgos arqueológicos como el de Wilhelm Köning en 1938 [7] de un jarrón que contenía un cilindro de cobre con una varilla de hierro que se comportaba exactamente igual que una batería eléctrica moderna podrían datar el origen de las baterías hasta 2000 años antes.

En el siglo XVII, Luigi Galvani observó la contracción espontánea del músculo del anca de una rana mientras la diseccionaba. Esto ocurrió cuando el bisturí rozó

accidentalmente un gancho de bronce. Galvani estaba convencido de la existencia de una fuerza en forma de electricidad que el organismo generaba incluso después de la muerte [8]. Sin embargo, fue Alessandro Volta él que, continuando esta línea de investigación llegó a la conclusión de que la humedad del anca de la rana actuaba como medio para facilitar el movimiento de los electrones entre los dos metales, y esto era lo que generaba la electricidad. Esto condujo a que en 1800 Volta presentara la pila galvánica [9]. Esta consistía en un apilamiento de discos de cobre y zinc de igual tamaño alternados, intercalando entre uno y otro disco un paño humedecido. Conectando con un alambre los discos externos se establecía un flujo eléctrico, Fig. 5



Figura 5 Pila de Volta

En 1831, Michael Faraday demostró cómo un disco de cobre podía suministrar un flujo constante de electricidad al girar en un fuerte campo magnético, logrando generar una fuerza eléctrica continua. Poco después, en 1859, Gastón Planté [10] ideó la primera batería recargable basada en dos hojas de plomo separadas por tiras de caucho, sumergidas en ácido sulfúrico. Sin embargo hasta finales del siglo XIX, cuando la electricidad se convirtió en una necesidad, la idea de Planté no tuvo buena acogida. En 1869, Georges Leclanché [11] inventó las pilas salinas y alcalinas, ampliamente utilizadas en la actualidad y en 1899 el científico sueco Waldmar Jungner [12] desarrolló la batería de Níquel-Cadmio, que han sido ampliamente estudiadas y comercializadas.

No obstante, el punto de inflexión en el desarrollo de las baterías fue cuando en 1970 irrumpieron en el mercado las baterías primarias de litio. Los intentos de desarrollar

baterías recargables de litio continuaron en los años ochenta pero fallaron debido a problemas originados por el uso de litio metálico. Por esta razón, la investigación se enfocó en la sustitución del litio metálico utilizando ánodos formados por materiales capaces de insertar y extraer iones litio, surgiendo así las baterías de ión-Li, que presentaban una mayor seguridad. En 1991, Sony Corporation comercializó la primera batería de ión-Li, y unos años después comercializó la batería de ión-Li polimérica [13], con la que abastecemos a diario nuestros dispositivos electrónicos.

En la actualidad existe una creciente necesidad de encontrar baterías que suministren mayores capacidades y densidades de energía que las de ión-Li, para satisfacer otras necesidades energéticas como las que requieren los vehículos eléctricos. Dentro de las nuevas tecnologías en desarrollo, la batería Li/S es la de mejores perspectivas [14]. Entre sus principales ventajas de la reacción de Li con S cabe destacar la elevada capacidad específica teórica ($\approx 1675 \text{ mAh g}^{-1}$) y elevada densidad de energía específica ($\approx 2500 \text{ Wh kg}^{-1}$). Además, el S es un elemento abundante, económico y benigno hacia el medio ambiente [15].

3.2.3- Baterías Litio - Azufre

Desde su descubrimiento en 1960 [16], las baterías Li-S han sido consideradas muy prometedoras para almacenamiento de energía portátil. Sin embargo, su investigación cesó en 1990 debido a la irrupción de las baterías Li-ión, las cuales eran más estables electroquímicamente y tenían una mayor vida útil. Estas baterías Li-ión basadas en compuestos de intercalación como material catódico (LiCoO_2 , LiMnO_4 o LiFePO_4) son capaces de suministrar energías específicas del orden de $150\text{-}200 \text{ Wh kg}^{-1}$, un tercio de su energía teórica ($\approx 600 \text{ Wh kg}^{-1}$) [17]. Pero la energía que pueden aportar las baterías de Li-ión no será suficiente dentro de unos años ya que difícilmente se podrá conseguir el intercambio de más de un electrón, además los compuestos de intercalación/inserción basados en elementos de transición tienen un elevado peso molecular.

El desarrollo de tecnologías como transporte, almacenamiento de energía estacionaria y aplicaciones militares que requieren baterías con mayores capacidades de

almacenamiento energético [18] ha provocado el resurgir del estudio de las baterías Li-S en la presente década. En la Figura 6 [adaptación 19] se refleja como las baterías de Li-S son unas candidatas atractivas para cumplir las expectativas energéticas futuras.

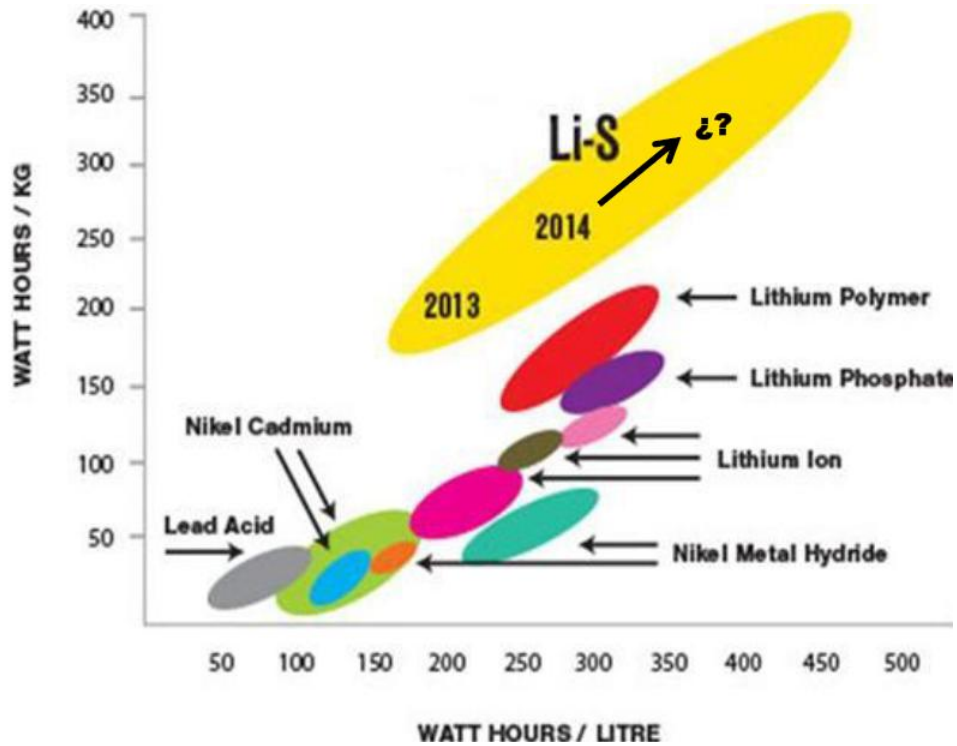


Figura 6 Comparación entre las densidades de energía gravimétrica y volumétrica para diferentes tipos de baterías. Cabe destacar la posición dominante de la batería Li-S

3.2.3.1 - Electrodo positivo

El cátodo, electrodo positivo, es el electrodo donde tiene lugar la reacción de reducción durante la etapa de descarga, en él se localiza el azufre. Se le atribuye ser el principal causante de las limitaciones de la batería. El azufre es un elemento ligero capaz de reaccionar electroquímicamente con el Li, reacción en la que se transfieren dos electrones:



En términos de capacidad y energía específica teórica, esta reacción suministra 1675 mAh g⁻¹ y 2600 Wh kg⁻¹, valores muy superiores a los calculados para las baterías Li-ión.

Sin embargo, para el desarrollo práctico de la batería Li-azufre todavía quedan inconvenientes por superar, entre los que cabe destacar:

- 1- La baja conductividad eléctrica del azufre y del sulfuro formado [20]
- 2- Cambios de volumen y estructurales significativos durante la reacción [21]
- 3- Pérdida del material activo en el cátodo al generarse polisulfuros de litio solubles en el electrolito orgánico (efecto “shuttle”) [20]
- 4- Caída de la capacidad producida al depositarse en la superficie del ánodo los polisulfuros, con la consiguiente corrosión y aumento de la resistencia interna. [22]
- 5- Formación de dendritas en ánodo al utilizar litio metálico. Las dendritas son formaciones con estructura de hilo que se crean cuando los iones de litio se depositan en la superficie del electrodo. Al alargarse las dendritas, destruyen el separador y se producen cortocircuitos, sobrecalentamientos e incluso incendios. [23]

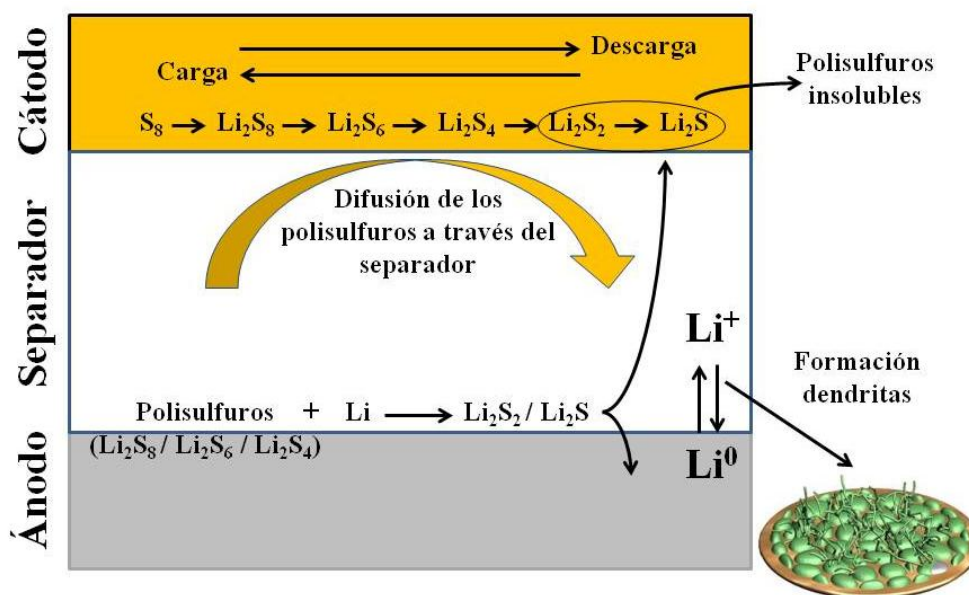
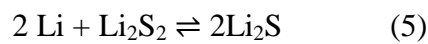
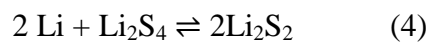
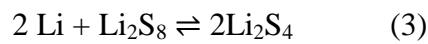
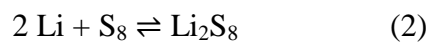


Figura 7 Esquemas de algunos problemas que presenta la batería litio-azufre

Cuando se ensambla una celda Li/S, el azufre se encuentra como S₈. Al pasar corriente eléctrica la celda comienza operando con el proceso de descarga. En este proceso el Li reacciona con el S mediante una reacción de reducción que al final del proceso implica la transferencia de dos electrones para generar sulfuro de litio (Li₂S) (ecuación 1). Sin embargo también se generan una serie de intermedios, polisulfuros de litio (Li₂S_x; x=2-8) (ecuaciones 2-6). Durante el proceso de carga se aplica una corriente externa que revierte la ecuación y regenera el S.



En la Figura 8 se observa el perfil típico de la curva de descarga de una batería litio-azufre. Los átomos de azufre muestran una fuerte tendencia a formar cadenas de distintos tamaños [24]. El azufre es un sólido covalente formado por anillos en forma de corona de ocho átomos (S₈). Durante la descarga se produce la reducción del azufre provocando la apertura del anillo para formar en último lugar Li₂S. Este proceso se manifiesta en la obtención de dos mesetas de voltaje que pueden subdividirse en cuatro regiones [25].

- **Región I:** Se produce la reducción del azufre elemental S₈ a Li₂S₈, (ecuación 2). Este proceso se manifiesta en la meseta de potencial superior en torno a 2.2-2.3 V. En esta región, el Li₂S₈ formado se disuelve en el electrolito para formar un “catolito”. Este proceso deja en el cátodo numerosos huecos.
- **Región II:** Se produce la reducción de Li₂S₈ disuelto a polisulfuros de litio de menor orden, (ecuación 3), manifestándose en el perfil de descarga como una etapa en pendiente descendente de potencial. La viscosidad de la disolución gradualmente va aumentando con la disminución en la longitud de las cadenas S-S y con el aumento en la concentración de aniones polisulfuro. La viscosidad de la disolución alcanza su máximo al finalizar la región II.

- **Región III:** Se produce la reducción de los polisulfuros de bajo orden a Li_2S_2 , (ecuación 4). Este proceso se manifiesta en la meseta de voltaje inferior en torno a 2.1-1.9 V.
- **Región IV:** Se produce la reducción de Li_2S_2 a Li_2S , (ecuación 5). Este proceso es cinéticamente lento y generalmente sufre una alta polarización debido a la naturaleza no conductora e insoluble de las dos especies sulfuradas, Li_2S_2 y Li_2S .

Cuando la reacción (4) es predominante frente a la (5) la celda presenta una elevada capacidad y la región IV puede ser menor o incluso no aparecer. En la carga se producen los procesos opuestos a los ocurridos en la descarga.

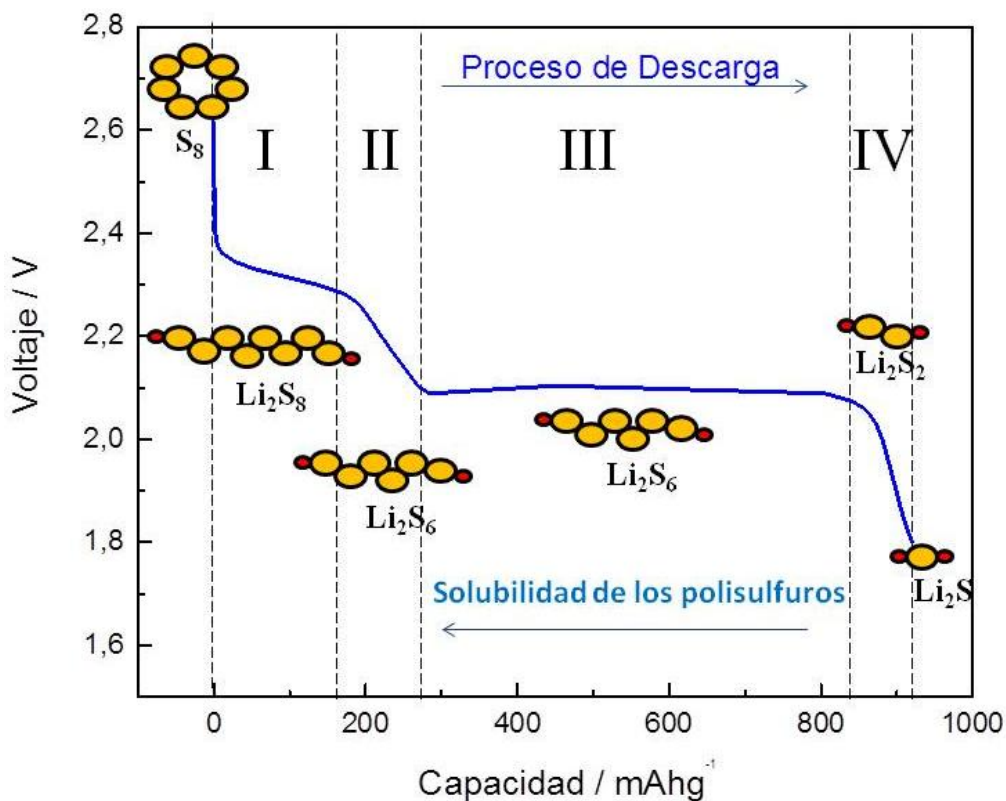


Figura 8 Proceso de descarga del primer ciclo en una batería Li-azufre

Al final de la región II la solución de polisulfuros presenta la mayor viscosidad como resultado de la concentración de aniones polisulfuros y de la longitud de las cadenas S-S.

Para mejorar la conductividad se han estudiado combinaciones del azufre con matrices conductoras como el carbón. Se ha comprobado [26, 27] que la utilización de composites, mezclas de azufre con distintas formas de carbones (mesoporosos, negro de humo y nanotubos) como el empleo de polímeros orgánicos conductores como el polipirrol [28] han contribuido a mejorar el rendimiento de la batería. Sin embargo, destaca la utilización de un armazón mesoporoso de carbones conductores para alojar las nanopartículas de azufre [27], esta configuración permite el acceso fácil del azufre activo hacia los portadores de carga mejorando la extensión y reversibilidad de la reacción electroquímica.

En baterías Li- azufre se han estudiado otros carbones desordenados como carbón black super P [29], nanotubos de carbono [30], nanofibras de carbono [31] y esferas de carbono [32]. De igual manera se han probado carbones derivados de la descomposición de la sacarosa [33, 34]. También el óxido gráfico y grafenos obtenidos por diversos métodos de síntesis se han utilizado como aditivos para baterías Li/S [35]

3.2.3.2- Electrolito

La función de este componente es la de conectar ambos electrodos, pero como se comentó anteriormente en este tipo de baterías existe el problema de la solubilidad de los polisulfuros generados durante la reacción electroquímica. La investigación se centra en aumentar su estabilidad en las condiciones de trabajo.

Se ha probado como afecta el uso de distintos tipos de electrolitos al rendimiento de las baterías. Los electrolitos basados en éteres cíclicos o lineales como 1,3-dioxolano (DOL), 1,2-dimetoxietano (DME) [36] y tetraetilenglicoldimetileter (TEGDME) [37] se han usado a menudo ya que presentan una adecuada solubilidad de polisulfuros, buena conductividad y baja viscosidad. Los electrolitos basados en sulfonas se han analizado en pocas ocasiones ya que su efecto y mecanismo de actuación en la interfase con el azufre no está convenientemente descrito. Los electrolitos basados en carbonatos, los

típicamente usados en baterías Li-ión, no son aplicables en las baterías Li-azufre debido al ataque nucleofílico del grupo carbonilo a los aniones polisulfuro [38]

3.2.3.3- Electrodo negativo

En la configuración de una batería convencional Li-azufre el electrodo negativo consiste en una lámina de litio metal. El uso de este elemento conlleva problemas de seguridad ya que el litio es muy reactivo y tiende a formar dendritas.

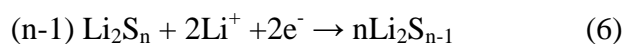
Una forma de mitigar estos inconvenientes es trabajar con litio aleado con diferentes componentes o bien proteger el litio con una cubierta protectora. Estos remedios aportan el beneficio de la reducción de la reactividad pero disminuyen la capacidad de la batería.

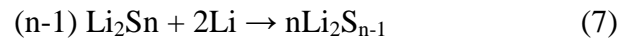
Las publicaciones en esta dirección son escasas aunque se han estudiado ánodos composites formados por silicio-carbono y estaño-carbono [39]. Así mismo se han empleado ya cubiertas poliméricas conductoras sobre la interfase litio metal – electrolito [40].

3.2.3.4- Efecto Shuttle

El fenómeno conocido como “Shuttle effect” o “shuttling” es un proceso cíclico en el que los polisulfuros de litio de orden superior (Li_2S_n $2 < n < 8$) generados en el cátodo durante el proceso de descarga, se disuelven en el electrolito consiguiendo migrar al ánodo donde reaccionan con el electrodo de litio de forma parásita generando polisulfuros de orden inferior, los cuales pueden difundir de nuevo al cátodo de azufre y regenerar los polisulfuros de mayor orden [41].

Las reacciones parásitas que tienen lugar en el ánodo de litio quedan descritas en la ecuación (6), donde queda reflejada una reducción electroquímica, y en la ecuación (7), donde queda reflejada una reducción química tipo redox.





Estas reacciones parásitas causan problemas de diversa índole como: (i) consumo de especies activas de azufre, (ii) corrosión del ánodo de Li, y (iii) polarización del ánodo de Li una vez que se han formado Li_2S y Li_2S_2 insolubles, formando un depósito en la superficie del ánodo de Li [42].

4- Objetivos

Varios han sido los principales objetivos del presente Trabajo Fin de Máster orientados a satisfacer el carácter investigador del Máster y complementar y mejorar mi formación adquirida en las asignaturas obligatorias y optativas que he cursado.

En primer lugar, como tema de investigación se ha elegido el estudio de grafenos con estructuras 3D, de indudable actualidad por su descripción relativamente reciente y por sus propiedades y aplicaciones. Como objetivos cabe destacar:

- Síntesis de grafenos a partir de óxido grafítico en distintas condiciones y con diferentes aditivos para facilitar el auto-ensamblaje de las láminas en el ordenamiento tridimensional.
- Caracterización de los grafenos tanto estructural como texturalmente.
- Preparación y caracterización de composites grafeno tridimensional/S.
- Estudio de las propiedades electroquímicas de los composites actuando como electrodos en baterías Li/S.

Con el desarrollo de las diferentes etapas del trabajo se han afrontados los objetivos de la mejora de mi formación en los siguientes aspectos:

- Habilidad y desenvoltura en el manejo de material de laboratorio y de diferentes técnicas instrumentales de caracterización.
- Progreso en mi formación académica al interpretar los resultados obtenidos.
- Elaboración y redacción de los resultados obtenidos en un trabajo de investigación reflejado en la memoria presentada.

5- Materiales y Métodos

De acuerdo con los objetivos planteados, para la realización del presente trabajo, se han escogido cuatro carbones sintetizados mediante tratamiento hidrotermal del óxido grafitico con aditivos. Una vez sintetizados los grafenos tridimensionales se emplearon para la preparación de un electrodo composite, junto con azufre, que actuará como cátodo en la batería.

Se caracterizaron las propiedades morfológicas y estructurales tanto de carbones como de composites mediante difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y medidas de adsorción-desorción de gases (BET). Por otra parte, las propiedades electroquímicas de los composites se estudiaron mediante voltametría cíclica y medidas en régimen galvanostático.

5.1- Síntesis del material electródico

Los materiales sintetizados fueron (i) los grafenos tridimensionales y (ii) los composites formados por dichos carbones y azufre.

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

5.1.1- Preparación de los grafenos tridimensionales

Los grafenos tridimensionales (3DG) se sintetizaron mediante tratamiento hidrotermal del óxido grafitico (GO).

5.1.1.1- Síntesis de óxido grafitico (GO)

El óxido grafitico fue sintetizado mediante el método de Hummers modificado [43]. En una síntesis típica se agregan, en un vaso de precipitados de 1 L, 2 g de grafito natural, 120 mL de H₂SO₄ (98%) y 80 mL de HNO₃ (65%). La suspensión resultante tiene un color negro pálido, manteniéndose en un baño de hielo con agitación durante 20

minutos. Pasado este tiempo se agrega el oxidante, 10 g de KMnO_4 , en pequeñas porciones. Una vez se ha terminado de agregar, se quita el baño de hielo y se mantiene la agitación durante 2 horas más. La suspensión adquiere un color marrón oscuro. Se agregan 400 mL de agua destilada, lo que provoca un ascenso rápido de la temperatura. Luego se agregan 8,6 mL de H_2O_2 , que provocan efervescencia en la suspensión y hacen que el color cambie de marrón oscuro a amarillo mostaza. Este cambio es debido a que el H_2O_2 reduce el KMnO_4 y el MnO_2 residuales a MnSO_4 , soluble. Cuando la temperatura de la suspensión ha descendido se agregan 100 mL de disolución acuosa (10 %) de HCl a la mezcla. Mediante continuos ciclos de centrifugación y lavado con agua destilada se retiran las especies disueltas hasta que el residuo tiene un pH neutro. El material decantado en los tubos de la centrifugadora pasa de ser una pasta amarillenta, a pH ácido, a tener apariencia de gel de un color marrón brillante. A continuación se seca el gel durante 12 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa de vacío. Finalmente la fina capa de GO se trocea y se somete a molienda hasta conseguir un polvo fino. Se obtienen cerca de 2,5 g de óxido grafitico. En la Fig. 9 se muestra un esquema del procedimiento seguido.

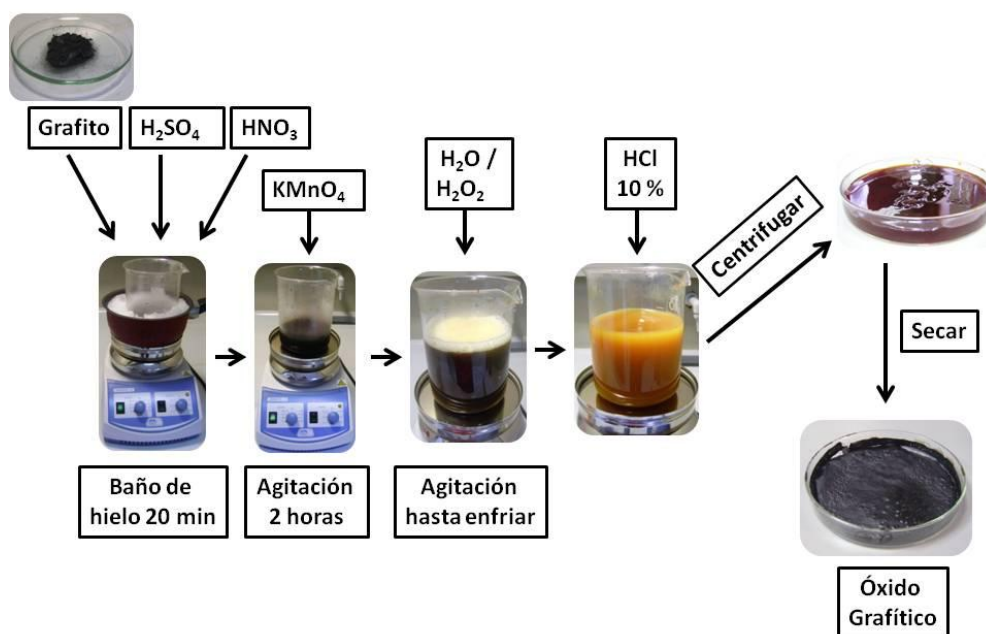


Figura 9 Esquema síntesis del Óxido Grafitico mediante el método de Hummers modificado

5.1.1.2- Síntesis de Grafeno tridimensional mediante tratamiento hidrotérmal usando sacarosa como aditivo (3DG HT_S)

Se prepararon 55 ml de una suspensión de GO 2 mg/ml en agua milipore, a la que se añadieron 0,55 g de sacarosa. La suspensión se mantuvo 1 h en ultrasonidos. A continuación se introdujo la mezcla en una autoclave de 90 ml de capacidad y se calentó durante 15 h a 190°C. Tras este paso se obtiene un monolito que se extrae de la autoclave y se lava en un filtro con agua y etanol 10 veces hasta conseguir eliminar todo el caramelo formado. A este material se le llamó 3DG HT_S.

Parte de este material se calcino en horno tubular en atmósfera inerte de N₂ (flujo 50 ml/min) durante 2 horas a 900°C y una rampa de 5 °C/min. El material obtenido se denominó 3DG HT_{S-900} [44].

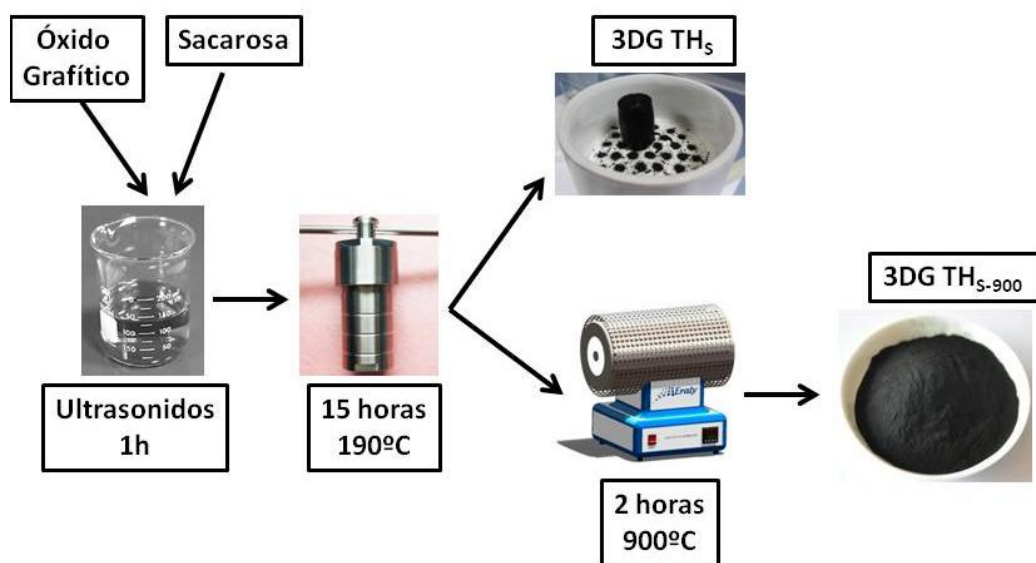


Figura 10 Síntesis del grafeno tridimensional usando sacarosa como reductor

5.1.1.2- Síntesis de Grafeno tridimensional mediante tratamiento hidrotérmal usando sacarosa y dodecil sulfato sódico como aditivos (3DG HT_{S-SDS})

Se prepararon 55 ml de una suspensión de GO 2 mg/ml en agua milipore, a la que se añadieron 0,55 g de sacarosa. La suspensión se mantuvo 1 h en ultrasonidos. A la disolución anterior se le incorporaron 0,0126 g de dodecil sulfato sódico (SDS) y se

tuvo 30 minutos con agitación magnética fuerte. A continuación se introdujo la mezcla en una autoclave de 90 ml de capacidad y se calentó durante 15 h a 190°C. Tras este paso se obtiene un monolito que se extrae de la autoclave y se lava en un filtro con agua y etanol 10 veces hasta conseguir eliminar todo el caramelo formado. A este material se le llamo 3DG HT_{S-SDS}.

Parte de este material se calcino en horno tubular con atmósfera inerte de N₂ (flujo 50 ml/min) durante 2 horas a 900°C y una rampa de 5 °C/min. El material obtenido se denominó 3DG HT_{S-SDS-900}. [45].

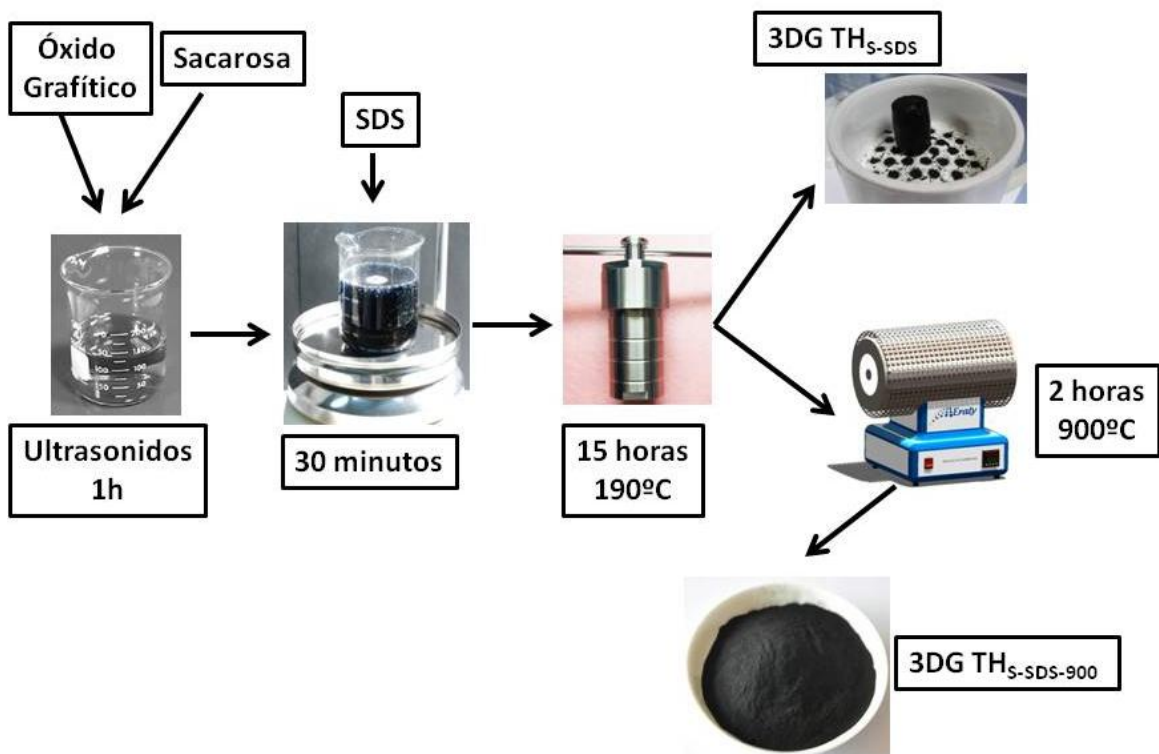


Figura 11 Síntesis del grafeno tridimensional usando sacarosa como reductor y dodecil sulfato sódico como surfactante

5.1.2- Preparación del Composite

El composite formado por grafeno tridimensional y azufre en proporción 50:50 (% en peso) se sintetizó siguiendo un proceso basado en la reacción de desproporción del tiosulfato sódico en medio ácido a temperatura elevada [46].



En primer lugar, se prepararon 100ml de una suspensión acuosa de concentración 1 mg/ml de 3DG que se mantuvo 1 h en ultrasonidos.

Por otro lado, se disolvieron 0,75 g de tiosulfato en 40 mL de agua y se añadieron 1,12 mL de Tritón X-100 al 1%. Este agente polimérico tiene como objetivo controlar el tamaño de las partículas de azufre.

Se añadió la suspensión del 3DG a la disolución de tiosulfato. La mezcla se calentó en baño de etilenglicol a 70°C. A continuación, se añadieron 4 mL de HCl concentrado y se mantuvo a esa temperatura con agitación magnética fuerte durante 15 minutos; de esta forma se consigue la reacción de desproporción del tiosulfato sódico para obtener partículas de azufre elemental “in situ”. Pasado este tiempo se dejó al sistema enfriarse a temperatura ambiente y se mantuvo una agitación suave durante 24 horas.

Finalmente, el producto es filtrado y lavado repetidas veces con agua destilada, etanol y acetona. Se deja secar una noche en estufa a 80°C.

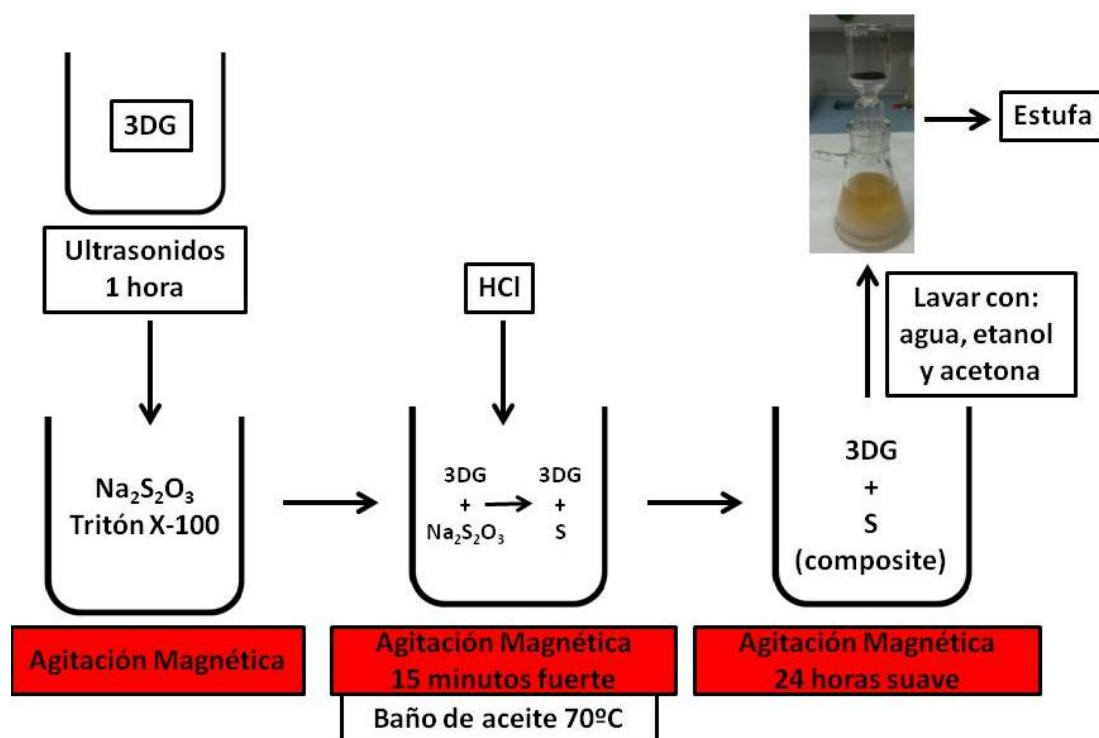


Figura 12 Síntesis de los composites formados por grafenos tridimensionales y azufre

5.2- Caracterización estructural de los materiales

En este trabajo se han utilizado 6 técnicas de caracterización que aportan conocimientos relacionados con la estructura, morfología, textura, estabilidad térmica y composición de los grafenos sintetizados. En este apartado se describe de forma breve las distintas técnicas empleadas, indicando en cada caso las condiciones utilizadas.

5.2.1- Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio de las distintas líneas que aparecen en un diagrama de difracción de rayos X, es uno de los mejores métodos para obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en un material policristalino. Uno de los aspectos más interesantes de esta técnica es su carácter no destructivo, lo que permite la recuperación de la muestra analizada para otros estudios.

Para que ocurra la difracción de los rayos X por los cristales, debe satisfacerse la ley de Bragg:

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (9)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado interplanar, n un número entero y θ el ángulo que forma el haz incidente y el plano de reflexión.

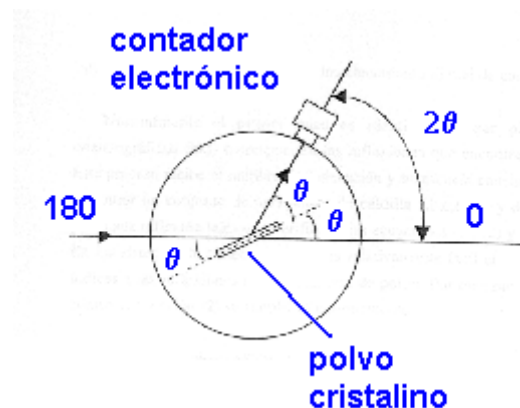


Figura 13 Esquema del funcionamiento del goniómetro de un difractómetro de Rayos X (método de polvo)

En el método de polvo se varía este ángulo y se registra el haz difractado de aquellos planos que cumplen la ecuación 9 (Fig. 9). En el difractograma de rayos X se representa la intensidad del haz difractado frente al ángulo que forman el haz incidente

y el haz difractado (2θ). Este difractograma es característico del material y sirve para su identificación.

Para la difracción de Rayos X se utilizó un equipo Bruker D8 Advance. Los difractogramas se registraron entre 5 y 80° (2θ), con un tamaño de paso de 0.016° y una duración de 19.2 segundos por paso.

Los difractogramas fueron registrados con la ayuda del software DiffractPlus BASIC 4.0. Por último, para el análisis y el tratamiento de los difractogramas se utilizó el programa EVA MFC Applications 4.0.

5.2.2- Análisis Termogravimétrico (ATG)

Esta técnica consiste en registrar los cambios de peso que experimenta una muestra debido a reacciones químicas o cambios físicos que se producen conforme se incrementa la temperatura. La representación de la pérdida o ganancia de peso en función del tiempo se denomina termograma. Este análisis aporta información acerca de la composición química.

Los análisis termo-gravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo (Figura 14) con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, entre la temperatura ambiente y 800°C , para los carbones, y 600°C para los composites. Utilizando atmósfera de nitrógeno en algunos casos (caudal $100\text{ ml}/\text{min}$). Se utilizaron crisoles de aluminio de $100\mu\text{L}$.



Figura 14 Equipo de análisis termogravimétrico

5.2.3- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

[47] Las técnicas de microscopía electrónica se basan en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la materia. Al incidir un haz focalizado de electrones sobre un material, parte de los electrones se absorben o se transmiten, pero otros dan lugar a la producción de diversas radiaciones que dan información acerca de la microestructura de la zona localizada de la muestra y de su composición.

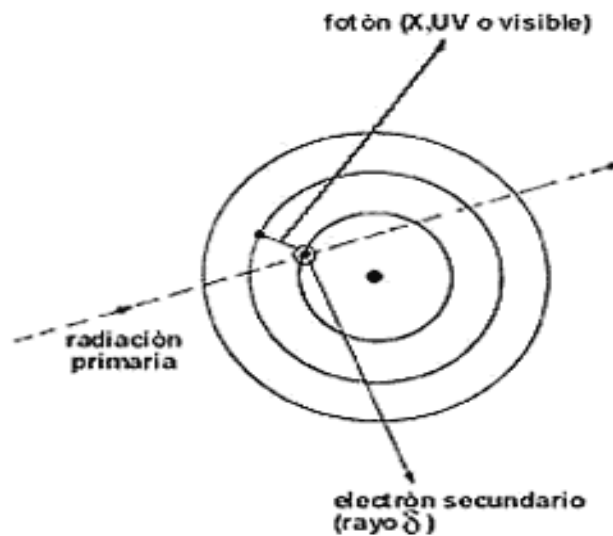


Figura 15 Esquema de la interacción radiación-materia

El empleo de los electrones transmitidos, da lugar a la llamada Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y el de los electrones secundarios o retrodispersados a la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), único modo utilizado en el trabajo.

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica muy adecuada para analizar la morfología y tamaño de las partículas ya que permite obtener imágenes en tres dimensiones. Para la obtención de la imagen, la muestra ha de ser fijada sobre una cinta adhesiva de grafito. A pesar de que las muestras eran conductoras se les realizó un tratamiento mediante sputtering con una fina capa de oro para mejorar las imágenes.

El microscopio utilizado para obtener las microfotografías fue un JEOL JSM 7800F, de los servicios centrales de apoyo a la investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba, y el voltaje de aceleración empleado fue de 5,0 KV.



Figura 16 Microscopio de barrido JEOL JSM 7800F

5.2.4- Técnica de isothermas de adsorción de gases. Determinación de la superficie específica (BET)

En el estudio de la textura de un sólido hay que considerar dos aspectos: el área superficial y la porosidad.

Al poner en contacto un gas sobre la superficie de un sólido, se produce un proceso de adsorción que puede ser de tipo químico (quimisorción) o físico (fisorción). La diferencia fundamental entre ambos tipos es, que en el caso de la fisorción, la especie adsorbida permanece inalterada. La cantidad de gas adsorbido sobre la superficie de un material a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isothermas de adsorción son muy útiles para caracterizar sólidos porosos.

La superficie específica se define como el número de metros cuadrados que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido. El modelo en el cual se basa la teoría, el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el más utilizado como procedimiento estándar para la determinación del área superficial de materiales porosos. La idea central del método BET consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas

adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. De la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno podemos también calcular el volumen total de los poros midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido a su presión de saturación.

Las medidas de adsorción de nitrógeno se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido (77K, -196°C), utilizando un equipo automático de adsorción-desorción de gases Micromeritics ASAP 2020. Previamente a las medidas, todas las muestras se desgasificaron a 0.1 Pa y una temperatura moderada. Las isotermas de adsorción obtenidas muestran a cantidad de N₂ adsorbido en función de la presión relativa (P/P₀). El cálculo del área superficial realizado por el equipo se hizo utilizando el método BET.



Figura 17 Equipo de adsorción-desorción de gases

5.2.5- Espectroscopía Raman

Esta técnica espectroscópica se basa en los fenómenos de dispersión inelástica de la luz monocromática. La luz láser interactúa con los fonones provocando un desplazamiento

en la energía de los fotones, lo que da información sobre los modos vibracionales del sistema.

Los espectros Raman han sido registrados en un espectrómetro Raman Renishaw (InVia Raman Microscop) equipado con un microscopio Leica con varias lentes, monocromadores, filtros, un detector CCD y dos videocámaras. Los espectros fueron obtenidos por excitación con un láser verde (532 nm) entre 200 y 3500 cm^{-1} . La intensidad del láser fue del 1% y el tiempo de exposición 10 segundos. El número total de acumuladas por espectro fue 20, con el objetivo final de aumentar la relación señal/ruido. Una pequeña proporción de la muestra en polvo es colocada sobre un portamuestras y extendido hasta conseguir que la superficie expuesta fuera lo más plana y uniforme posible.



Figura 18 Equipo de espectroscopía Raman

5.2.6- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta espectroscopía está basada en el efecto fotoeléctrico, donde un fotón al incidir en una superficie provoca la extracción de un electrón. Es una técnica superficial debido al corto recorrido de los fotones a través de la superficie.

Los espectros XPS se obtienen cuando una muestra es irradiada por rayos X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado como consecuencia de la radiación incidente, lo que genera un espectro con una serie de señales características de cada elemento presente en la superficie. El perfil y la energía de enlace de cada señal cambiarán ligeramente en función del estado químico del elemento del que sale el electrón. En esta técnica se pueden detectar todos los elementos de la tabla periódica excepto el hidrógeno y el helio.

De manera simultánea, al registrar un espectro XPS también tendremos señales Auger que aportan información sobre la composición de las capas superficiales.

El equipo empleado ha sido el Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X SPECS mod. PHOIBOS 150 MCD con la radiación Mg(K α). Para la deconvolución de los espectros se utilizó el programa CasaXPS.



Figura 19 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X

5.3- Caracterización electroquímica de los materiales

Para el estudio de las propiedades electroquímicas se han preparado electrodos que se han probado en baterías, en celdas tipo botón.

Las reacciones electroquímicas dependen de tres variables: potencial, intensidad y tiempo. Las diferentes técnicas surgen cuando se estudia la respuesta del material al modificar alguna de estas variables. En este trabajo se han empleado técnicas galvanostáticas y potenciostáticas. Las primeras permiten conocer propiedades como la capacidad suministrada por la celda o la retención de la capacidad con el ciclaje, mientras que la segunda permite estudiar la reversibilidad de la reacción electroquímica y a que potencial se lleva a cabo.

5.3.1- Preparación de electrodos

En primer lugar se obtuvo una mezcla homogénea, mediante molienda manual en mortero, formada por uno de los composites preparados anteriormente, negro de humo (Carbón Black Super P), que actuará como aditivo conductor, y fluoruro de polivinilideno (PVDF), que actuará como aglomerante, en una proporción en peso 80:10:10. A esta mezcla se le añaden 0,5 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP) por cada 100 mg de mezcla, para obtener una emulsión espesa (slurry) que se mantienen en agitación magnética suave 24 horas para conseguir la máxima homogeneidad posible.

La emulsión preparada se deposita sobre una lámina de aluminio de 50 μm de espesor mediante la técnica conocida como "Doctor Blade". Esta técnica consiste en fijar una lámina alisada y limpia de un metal sobre la superficie del equipo de preparación de depósitos. Y extender con ayuda de una cuchilla a una altura de 30 μm la emulsión para obtener un depósito liso y uniforme. Tras la total evaporación del disolvente se retira la lámina, se seca una noche en estufa a 80°C y se troquea en discos de 12,8 mm de diámetro. Estos discos, antes de introducirse en la caja seca para ser empleados como electrodos en las baterías se introducen en una estufa de vacío a 45°C durante 2 horas para eliminar cualquier traza de humedad presente en la superficie del depósito.



Figura 20 Doctor Blade

5.3.2- Ensamblaje de la celda

Aunque es muy común el uso de celdas tipo Swagelok a nivel de laboratorio, en este trabajo se ha optado por usar celdas tipo botón ya que ofrecen una mayor reproducibilidad. El modelo utilizado es el CR 2032. La celda consiste en un pequeño recipiente de acero inoxidable de 20 mm de diámetro y 3 mm de alto. En el interior se colocan los componentes de la batería: cátodo, preparado en el apartado anterior, separador Celgard de polietileno, donde se impregna el electrolito formado por una sal de litio LiCF_3SO_3 1 M disuelta en una mezcla de disolventes orgánicos 1,2-dimetoxietano (DME) y 1,3-dioxolano (DOXL) (1:1 v/v) y el ánodo de Litio metálico. Por encima del ánodo se coloca un disco de acero que actúa como colector de corriente y a continuación, otra lámina con forma de anillo curvado a modo de muelle, asegurando el contacto con la tapa superior. La carcasa se cierra con otro recipiente de acero que lleva acoplada una arandela de teflón para asegurar el cierre hermético. Una vez dispuestos todos los elementos dentro de la celda, esta se cierra empleando una prensa hidráulica adaptada especialmente para este fin.

Las celdas se ensamblaron en una caja de guantes MBraun 150. La caja tiene atmósfera controlada de Ar y un sistema de catalizador y regeneración que mantienen la caja con niveles muy bajos de oxígeno y humedad.

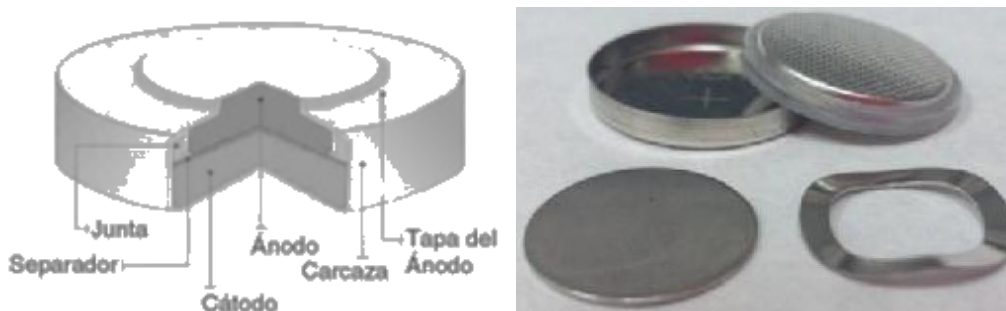


Figura 21 Partes de una celda botón

5.3.3- Voltametría cíclica

Técnica potencioestática que consiste en variar de manera lineal el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución electrolítica en reposo y medir la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal. El voltamperograma es la representación de la señal al completar un ciclo, es decir, al barrer el potencial en ambos sentidos. Esta representación describe el perfil de las ondas anódicas y catódicas, y así conocer el potencial al que se producen las reacciones de oxidación y reducción respectivamente.

Las medidas de voltametría cíclica se registraron en un analizador multicanal de baterías Solartron 1470, a una velocidad de 0.05 mV/s en un intervalo de potencial comprendido entre 1 V y 3 V.

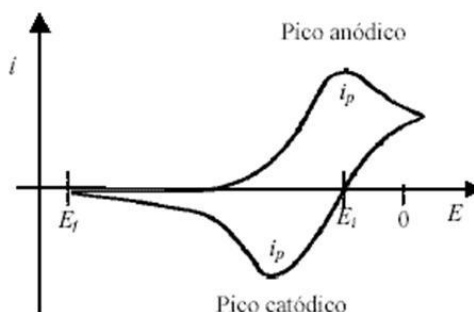


Figura 22 Voltagrama donde se aprecia un pico anódico (oxidación), arriba, y un pico catódico (reducción), abajo.

5.3.4- Técnicas galvanostáticas

Estas técnicas fueron utilizadas para determinar la capacidad específica de la batería, es decir, el número de electrones liberados al circuito por unidad de tiempo y masa del electrodo, del material estudiado. También se puede estudiar la retención de la capacidad, es decir, conocer el número de ciclos que puede realizar antes de que disminuya la capacidad de forma drástica.

Se aplica una corriente constante, calculada a partir de la masa del material activo y de la velocidad de ciclaje; y a continuación se registran los cambios ocasionados en el potencial.

La velocidad de ciclaje vendrá dada en función de la capacidad teórica del material, en el caso del azufre 1675 mAhg^{-1} . Al medir a una velocidad de 1C el material liberará su capacidad teórica en una hora. Una velocidad de C/5 significa que se liberarían 1600 mAhg^{-1} en un periodo de 5 h.

También se realizaron medidas galvanostáticas a diferentes velocidades de ciclado, lo que se conoce como Rate Capability, y permiten conocer la capacidad de recuperación de una celda tras ser sometida a velocidades altas.

Para las medidas galvanostáticas se utilizaron dos equipos un potenciostato-galvanostato McPile II, y un analizador multicanal de baterías Arbin BT2000 en una ventana de potencial comprendida entre 1.8 V y 2.7 V.

6- Resultados y Discusión

Como se ha descrito en la sección anterior, el óxido grafítico (GO) se sintetizó mediante el método de Hummers [43] y se ha usado como material de partida para la preparación de dos muestras de grafeno 3D variando las condiciones de formación de los hidrogeles y el ensamblaje de las láminas en una estructura tridimensional [5, 44, 45, 48]. La sección la dividiremos en dos apartados. El primero dedicado a las medidas de caracterización de los materiales y el segundo al estudio de sus propiedades electroquímicas en baterías Li/S.

6.1- Caracterización estructural y morfológica

Como primera técnica de caracterización se empleó la difracción de Rayos X para evaluar las propiedades estructurales de las muestras preparadas. En la Fig 23 se muestran los difractogramas de Rayos X del grafito, del óxido grafítico y de los grafenos 3D. Varios comentarios merecen los datos recogidos en la figura. En primer lugar, recordar que cuanto más intensos y estrechos son los picos de difracción mayor es la cristalinidad y tamaño de cristalito del material (zona de la partícula que difracta de manera coherente los Rayos X). Claramente el grafito utilizado posee una alta cristalinidad como reflejan los picos estrechos del difractograma. Además, el hecho de que el plano (002) sea más intenso refleja el carácter laminar de la estructura del grafito y la facilidad de su exfoliación, dando lugar a que las partículas al depositarlas en el portamuestra se orienten en la dirección [001] y sean los planos (002) los que aparezcan anormalmente intensos, en comparación con otros planos, por ejemplo con el plano (101). Este comportamiento también lo muestran el resto de materiales estudiados, consecuencia del carácter laminar de sus estructuras, pero los picos son menos intensos y además se observa un considerable aumento del ruido de fondo, características de una clara pérdida de cristalinidad. En la Tabla 1 se recoge el espaciado interlaminar de las diferentes muestras obtenidos del plano (002).

Tabla 1 Espaciado interlaminar de los distintos carbones deducidos a partir de los patrones de difracción y cociente ID/IG deducidos a partir de los espectros Raman

Muestra	2θ	Esapaciado interlaminar/ Å	I_D/I_G
G3D_S-SDS-900	25,74	3,46	1.05
G3D HT_S-900	25,59	3,48	1.12
G3D HT_S-SDS	25,97	3,43	0.76
G3D HT_S	24,74	3,59	0.93
GO	10,32	8,56	0.94
Grafito	26,37	3,38	-

El tratamiento químico sufrido por el grafito para su conversión en GO origina importantes cambios en su estructura como se deduce de la comparación de sus respectivos difractogramas. Lo más significativo es un claro desplazamiento del plano (002) hacia valores de ángulos más bajos como consecuencia de la intercalación de diversos grupos funcionales entre las láminas del grafito. Por esta razón, el espaciado interlaminar aumenta más del doble, de 3,38 Å a 8,56 Å.

El tratamiento en bomba hidrotermal del GO origina la desaparición de su pico característico y la aparición de picos muy débiles y anchos con valores de espaciados inferiores y similares a los del grafito. Estos datos indican que el GO ha sufrido un proceso de reducción, disminuyendo el contenido de grupos funcionales. Al calcinar los picos se hacen algo más intensos ya que en este tratamiento continúa la pérdida de grupos funcionales. Paralelamente en ambos procesos se produce la exfoliación del material y las láminas se vuelven más delgadas aumentando el desorden y una notable disminución de la cristalinidad.

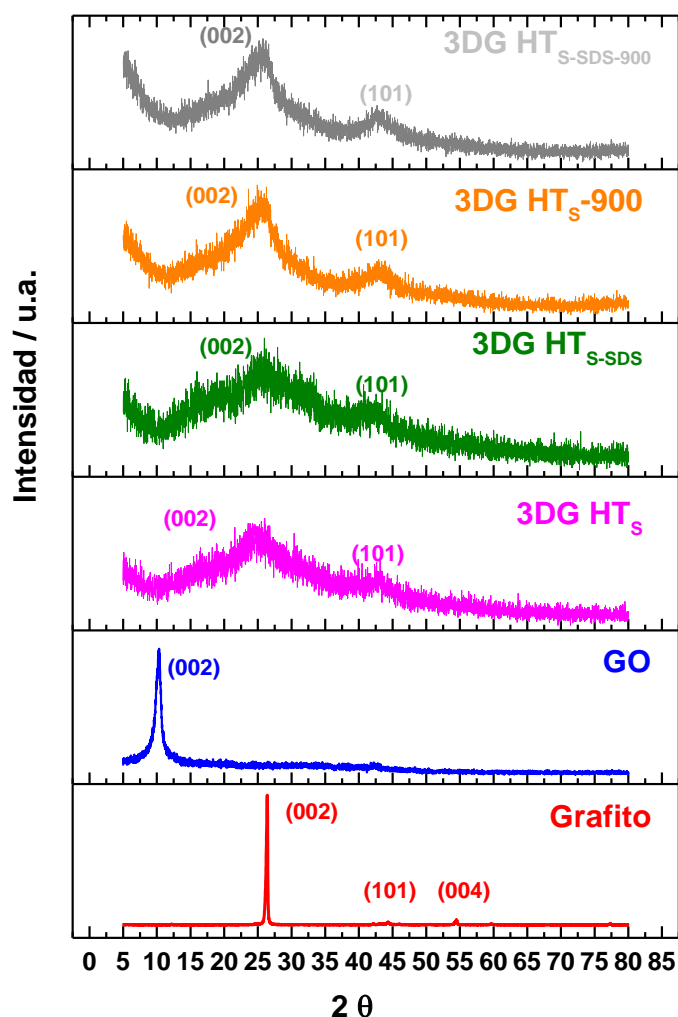


Figura 23 Diagramas de difracción de Rayos X del grafito, del GO y de los G3D

Los difractogramas de los composites G3D/S se muestran en la Fig 24. La principal diferencia con respecto a los G3D incluidos en la Fig 23 es la presencia de múltiples reflexiones asignadas a la fase ortorrómbica del S. La presencia de S cristalino en nuestros composites está de acuerdo con otros trabajos, independientemente del carbón utilizado [49, 50]. Sin embargo, otros grupos describen composites donde el S, incluso con contenidos en torno al 70% no se detecta en los difractogramas de rayos X. En nuestra opinión se trata de S amorfo más que como se suele admitir S localizado en el interior de los poros [51]. La presencia de grafeno se justifica por la banda ancha y débil que se detecta entre 20 y 30 °2θ y cuya intensidad depende de la relación C/S.

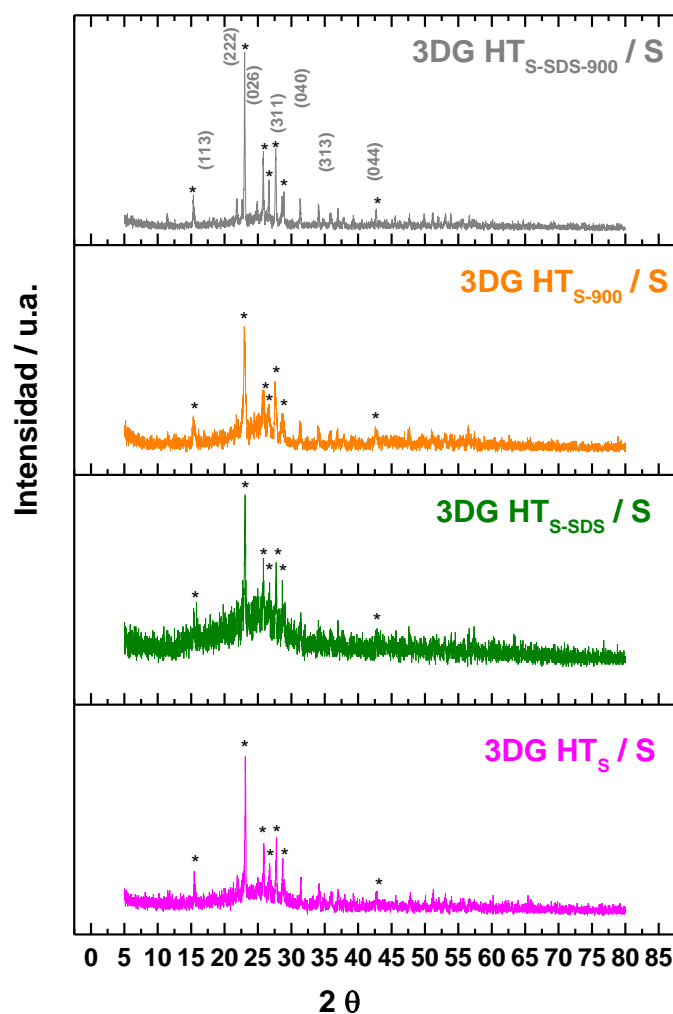


Figura 24 Diagramas de difracción de Rayos X de los composites G3D/S

La técnica de caracterización de RX nos ha dado información de los cambios estructurales sufrido por el grafito en la formación a GO y en la posterior conversión a grafeno. Además, el S depositado es de naturaleza cristalino.

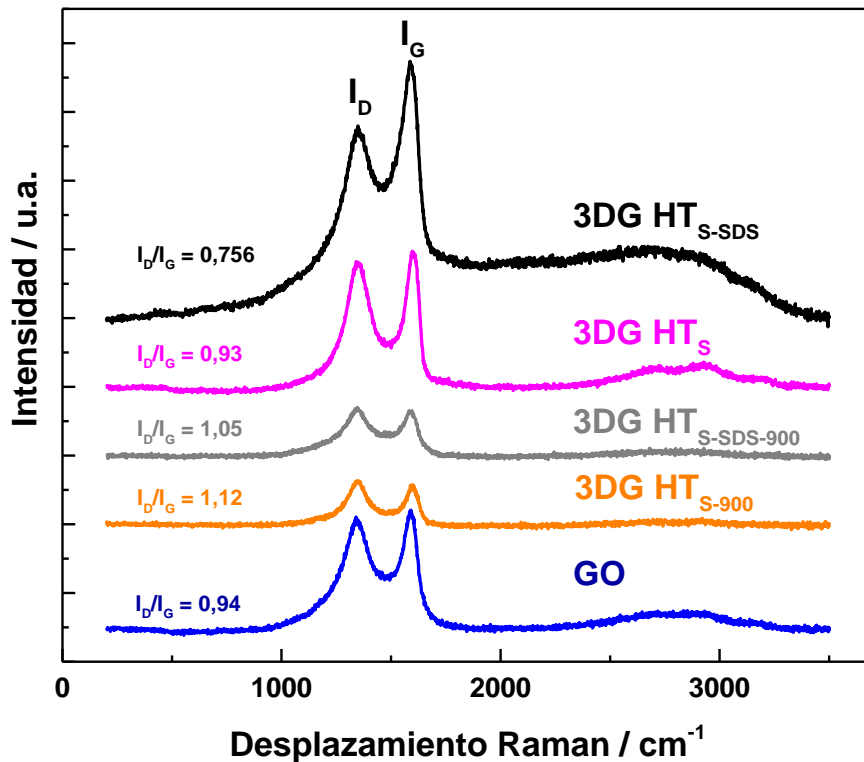


Figura 25 Espectros Raman del GO y de los grafenos 3D

Los espectros Raman del GO y de los grafenos se muestran en la Fig 25. Al igual que el GO, los espectros de los grafenos exhiben dos picos más intensos en torno a 1346 cm^{-1} (banda D) causado por el desorden estructural del grafeno y a 1594 cm^{-1} (banda G) asociado a la vibración de tensión de los enlaces C-C. La relación de intensidad entre la banda D y G (I_D/I_G) se recoge en la Tabla 1. Este cociente se relaciona con el grado de grafitización de los materiales basados en carbón, cuanto mayor es este cociente mayor es el contenido de defectos de la estructura. Los grafenos calcinados poseen valores de I_D/I_G mayores que los del GO, lo que significa que poseen una estructura más defectuosa y con menor grado de grafitización [52]. Este comportamiento podría atribuirse a la porosidad y al desorden estructural causado por la activación por la activación tanto química como térmica, en buen acuerdo con los resultados de rayos X ya comentados y las propiedades de adsorción que describiremos más adelante. Más

dificultades de interpretación de este parámetro se en presenta en los grafenos no calcinados, cuyos valores son anormalmente bajos teniendo en cuenta los datos de difracción de rayos X de la Fig 23. Aunque las causas no están claras, creemos que la presencia de los aditivos aún sin descomponer puede afectar a la señal Raman. De hecho el espectro del grafeno 3DG HT_S-SDS presenta una línea base anómala que puede alterar los valores reales de las intensidades de las bandas D y G.

La morfología de los materiales sintetizados se analizó mediante MEB. En la Fig. 26 se recogen imágenes de las muestras, en las que se puede apreciar la forma geométrica de sus partículas.

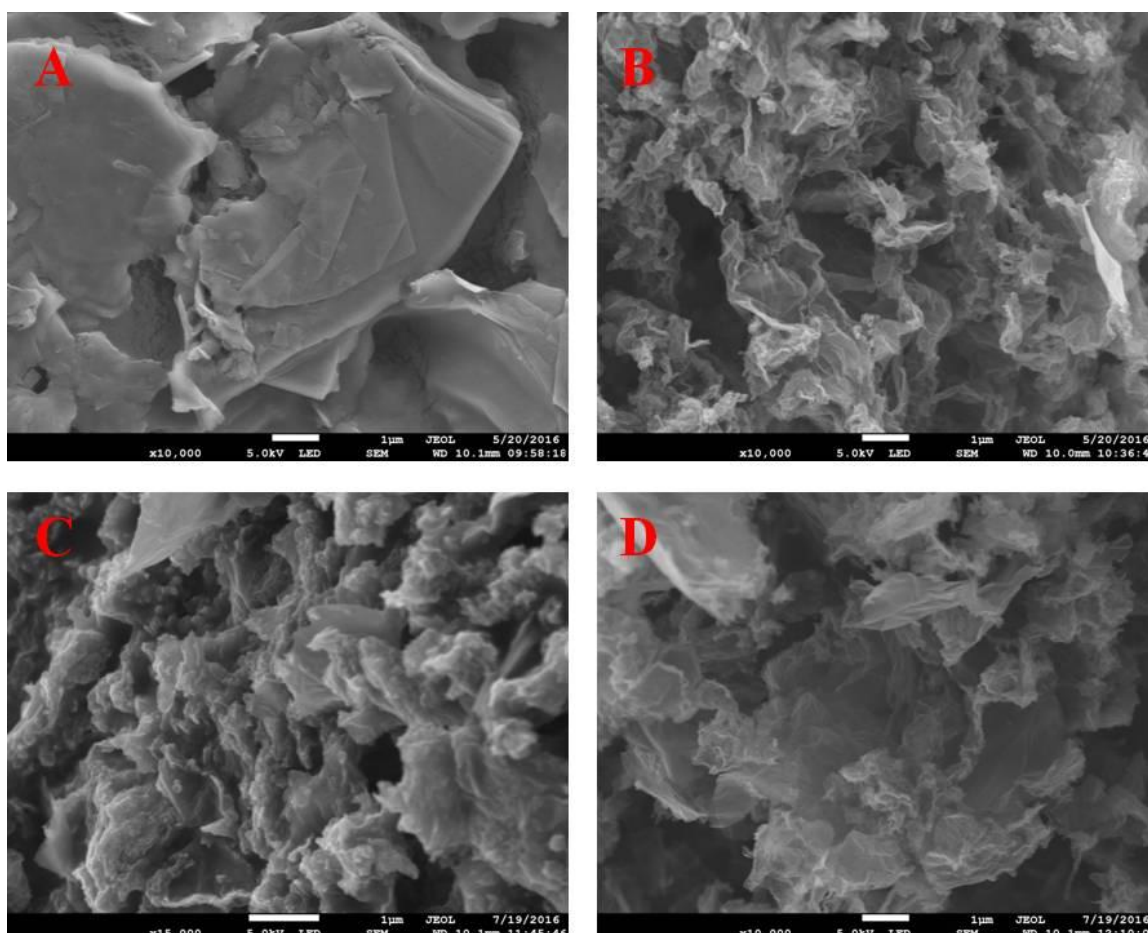


Figura 26 Imágenes de MEB de GO (A), 3DG HT_S (B) 3DG HT_S-900 (C) y 3DG HT_S-SDS-900 (D)

La imagen del GO muestra como las partículas adoptan forma de láminas de grosor variable de tamaño micrométrico, consecuencia de su estructura laminar. Durante los diferentes tratamientos a los que se ha sometido el GO para obtener grafenos 3D, se ha producido una reducción del grosor de las láminas debido al proceso de exfoliación; las láminas se han arrugado y ensamblado creciendo en una tercera dimensión. Aparentemente, la presencia del dodecil sulfato de sodio no produce cambios significativos en la morfología del grafeno ni tampoco el tratamiento de calcinación. Como era de esperar, en todos se observa la formación de cavidades (poros). Finalmente indicar que no pudimos determinar el grosor de las láminas, ni siquiera mediante microscopía electrónica de transmisión, como consecuencia del crecimiento tridimensional de los geles y plegamiento de las láminas.

La deposición de S no origina alteraciones significativas en la morfología de las partículas, siendo difícil identificar las partículas de S en estas imágenes. Es probable que su tamaño sea submicrométrico o nanométrico y se necesiten imágenes de microscopía electrónica de transmisión para identificarlas. Debido a falta de tiempo no hemos podido realizar este estudio. En cualquier caso las imágenes de la Fig. 27 revelan una homogénea distribución de partículas, en buen acuerdo con otros trabajos publicados utilizando el mismo método de impregnación con S.

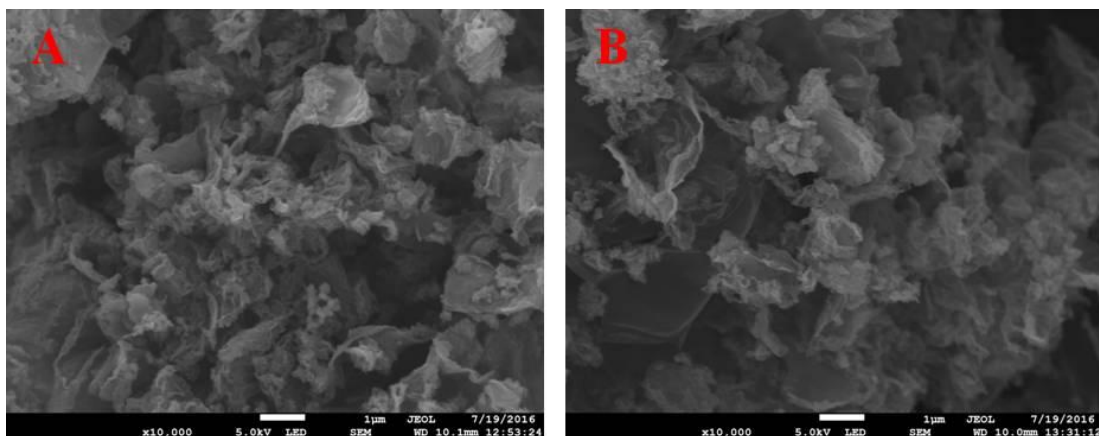


Figura 27 Imágenes de MEB de 3DG HT_{S-900} / S (A), 3DG HT_{S-SDS-900} / S (B)

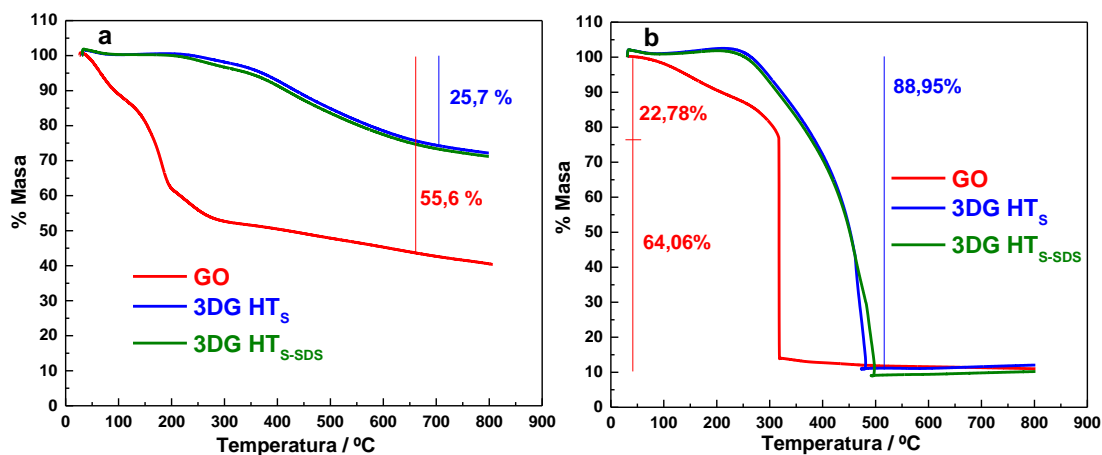


Figura 28 Curvas de ATG del GO y los 3DG registradas en atmósfera de N₂ (a) y de O₂ (b)

El contenido total de grupos funcionales se determinó registrando el termograma en atmósfera inerte (flujo de N₂ de 100 ml/min). En la Fig. 28 a se muestran las curvas de pérdida de peso de las muestras registradas antes de calcinar junto con la del GO. Cabe destacar dos diferencias significativas entre el GO y los grafenos. (i) La mayor pérdida de peso del GO, más del doble, debido a la pérdida de moléculas de H₂O al inicio del calentamiento (en torno a un 15% de la pérdida de peso total) y a la pérdida de grupos funcionales, principalmente hidroxilos y carboxílicos (el 40% de pérdida restante). (ii) La mayor estabilidad térmica de los grafenos. A 300 °C, el GO ha perdido la casi totalidad de grupos funcionales; en cambio en los grafenos 3D, a esta temperatura empiezan a perderse los grupos funcionales que aún quedan en sus estructuras (pérdida de peso, ~ 25% frente al 40% medido en el GO). Estos resultados están en buen acuerdo con datos de DRX. Por otra parte, el papel desempeñado por el SDS en estas propiedades es insignificante.

En la Fig. 28 b se muestran la pérdida de peso en presencia de O₂. Destacar como no toda la estructura es carbonosa, si no que alrededor de un 10% del peso de la muestra son impurezas que se arrastran de la síntesis del GO.

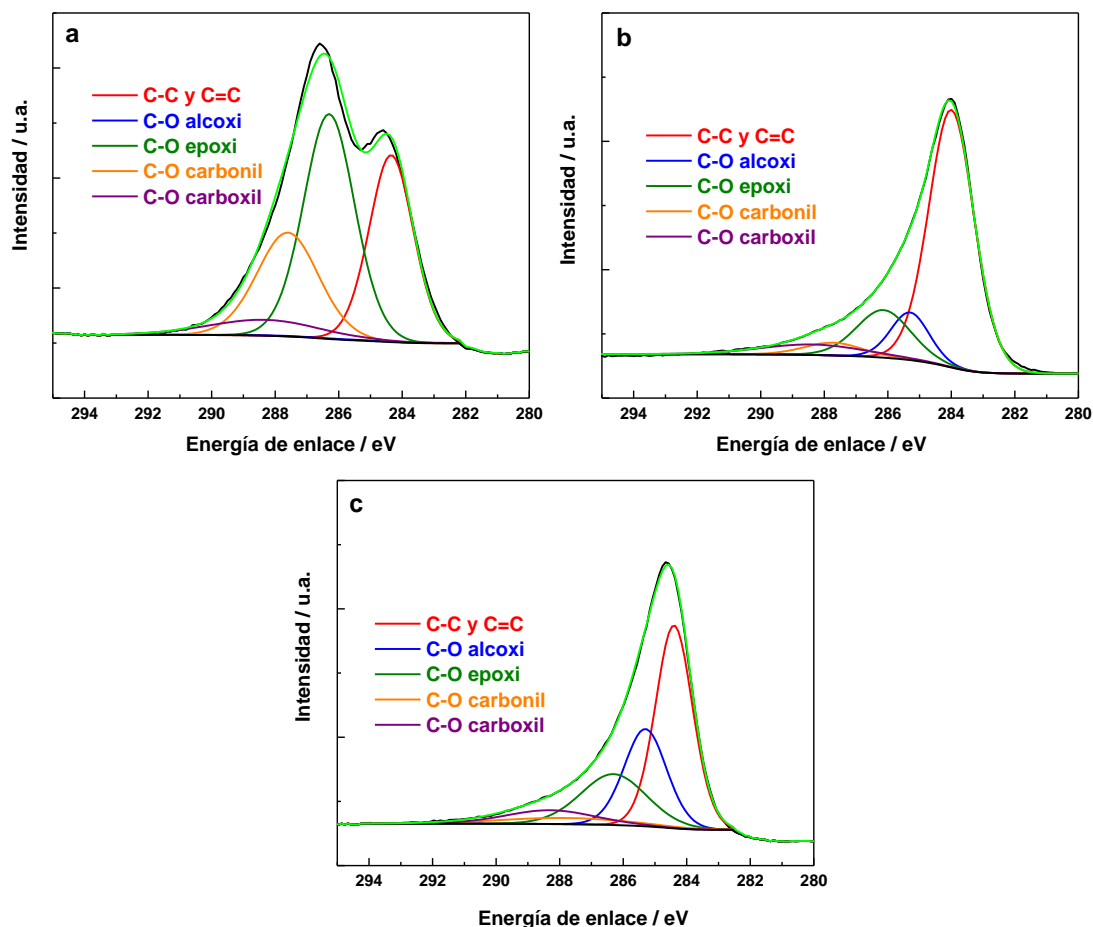


Figura 29 XPS GO (a), 3DG HT_s (b) y 3DG HT_s-SDS (c)

Para conocer con más precisión los grupos funcionales presentes en los grafenos se registraron los espectros de XPS, técnica que suministra información tanto de la composición elemental de la superficie del material como del entorno químico de los átomos presentes. En la Fig. 29 se muestran los espectros de la señal 1S del carbono del GO y de los grafenos después de someterlos al tratamiento hidrotérmico. El espectro se ajustó a cinco componentes asignadas a átomos del anillo aromático (C=C/C-C) y a los grupos alcoxil C-O, epoxy C-O-C, carbonilo C=O y carboxilo COO [53]. Las energías de enlace (BE) de estos grupos junto con las contribuciones de estos componentes se

recogen en la Tabla 2 Aunque los espectros de los grafenos exhiben los mismos grupos funcionales oxigenados que el GO, el contenido de la mayoría se reduce de manera considerable. Estos datos ponen de manifiesto que los procesos de exfoliación de las partículas, formación de hidrogeles y autoensamblado de las láminas van acompañados de un proceso de pérdida de grupos oxigenados equivalente a una reducción de GO (a veces se utiliza la terminología RGO para designar al grafeno procedente del GO).

Tabla 2 Composición del GO y los 3DG sin calcinar

Grupos funcionales	BE / eV	GO	3DG HT_S	3DG HT_S-SDS
C (sp ² -sp ³)	284,35	29,50	65,24	44,24
C-O alcoxi	285,35	0,42	10,22	24,27
C-O epoxi	286,15	41,00	14,41	19,65
C-O carbonil	287,25	22,79	4,10	4,73
C-O carboxil	288,65	6,30	6,04	7,12

La mayor estabilidad de los grafenos también se puso de manifiesto registrando los termogramas en flujo de O₂ (velocidad 100 ml/min), Fig. 28 b. La pirólisis del GO en estas condiciones (eliminación de grupos funcionales junto con la oxidación del C a CO₂) finaliza a unos 300 °C mientras que en el caso de los grafenos se requieren temperaturas mucho más elevadas, próximas a 500 °C.

El contenido en S de los composites también se determinó a partir de medidas termogravimétricas registrada en flujo de N₂. Las curvas de pérdida de peso se muestran en la Fig. 30. La cantidad de S depositada en los grafenos sin calcinar fue pequeña, ya que a la pérdida de peso mostrada en la Fig. 30 a hay que restarle la pérdida de peso debida a la eliminación de grupos funcionales, Fig. 28 a. El valor calculado para el contenido de S del composite G3D HT_S / S apenas alcanza un 13%, e inferior para el composite G3D HT_S-SDS / S, en torno un 10%. Los bajos valores de S son los causantes de la clara identificación del grafeno en ambos composites mediante rayos X, Fig. 24. El contenido de S aumenta de manera apreciable en los composites con los grafenos

calcinados, especialmente en el composite G3D HT_{S-SDS-900} / S, en torno a un 52%, de ahí la poca intensidad mostrada por la reflexión del grafeno en el difractograma de rayos X, Fig. 24. En el caso del composite G3D HT_{S-900} / S, la cantidad de S depositada fue inferior, en torno a un 39%.

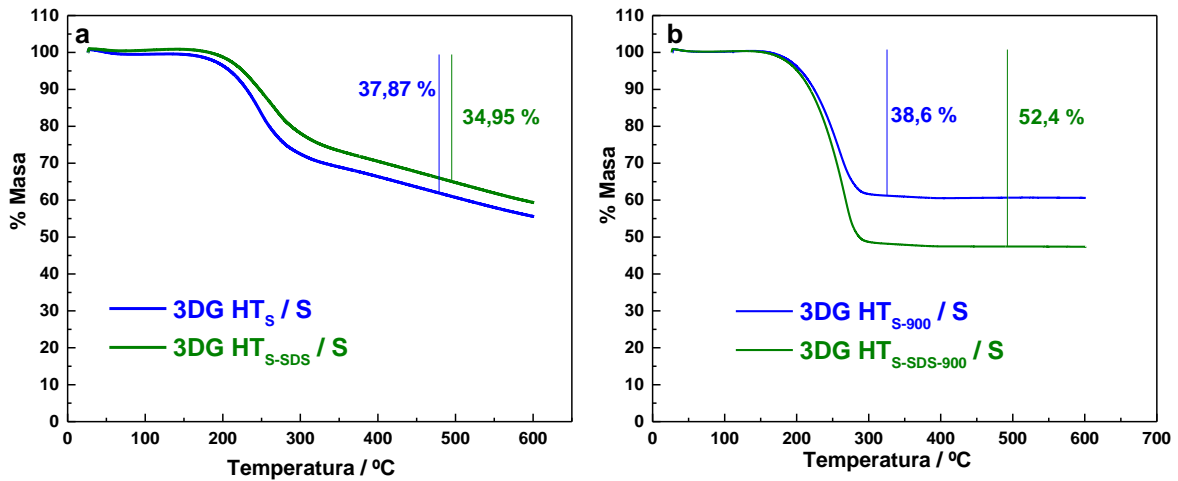


Figura 30 Termogramas registrados en atmósfera de N₂ de los composites

3DG_{sin calcinar} / S (a) y 3DG_{calcinados} / S (b)

Las propiedades texturales se han determinado a partir de las medidas de adsorción/desorción de N₂ a la temperatura del N₂ líquido. En la Fig. 31 se muestran las isotermas de adsorción/desorción de los grafeno 3D sin calcinar y calcinados. Todas las isotermas de adsorción son de tipo IV de la clasificación BDDT [54]. El mecanismo de adsorción es de tipo monolamina-multilamina y fenómenos de condensación capilar. La forma del ciclo de histéresis es del tipo H3 (poros estrechos en forma de rendija asociados a los agregados no-rígidos de las partículas con forma laminar) [54].

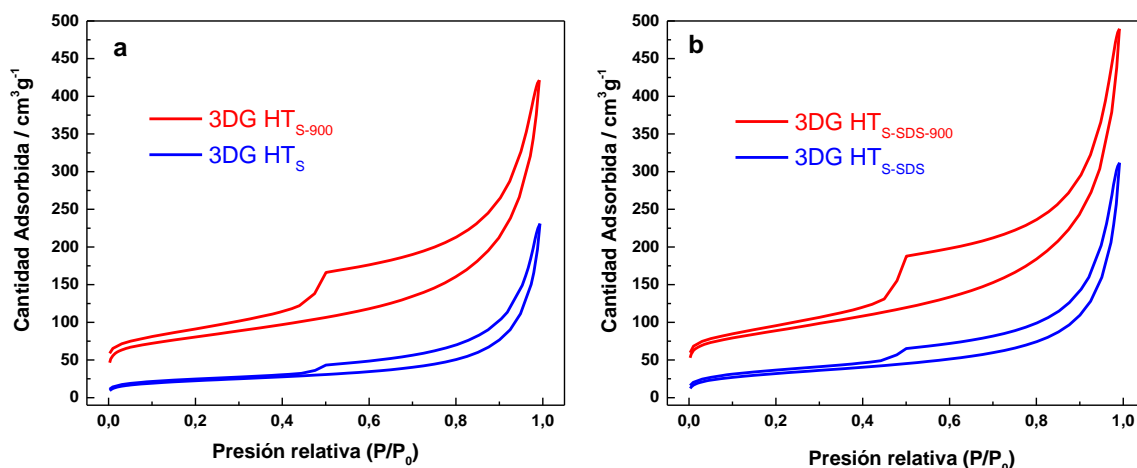


Figura 31 Curvas de adsorción/desorción de N₂ de los grafenos 3D, 3DG HT_S (a) y 3DG HT_{S-SDS} (b)

La impregnación con S origina un cambio de la forma de las isothermas de adsorción a tipo IV de la clasificación BDDT, típica de sólidos no porosos. Además el bucle de histéresis apenas es apreciable y los valores de absorción disminuyen de manera significativa.

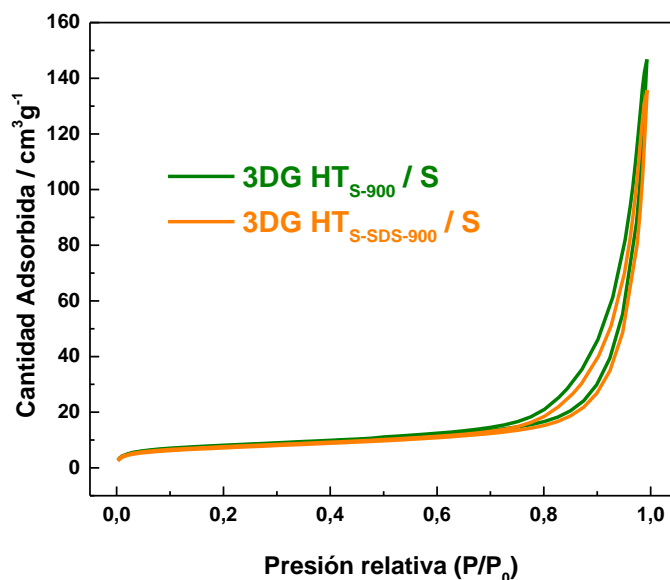


Figura 32 Curvas de adsorción/desorción de N₂ para los composites de carbonos calcinados

Los valores de la superficie BET y el volumen de poros de las diferentes muestras estudiadas se recogen en la Tabla 3. Varios comentarios merecen los datos de la Tabla. El grafeno 3DG HT_s posee una superficie menor que el 3DG HT_s-SDS. Al calcinar la superficie específica aumenta en ambas muestras. El aumento relativo es algo mayor para la muestra 3DG HT_s, pero su superficie sigue siendo inferior a la de la muestra 3DG HT_s-SDS. El volumen de poros muestra una tendencia similar al de superficie específica, es mayor para la muestra 3DG HT_s-SDS y aumenta al calcinar. Es probable que el efecto plantilla que pueda ejercer la larga cadena carbonada del aditivo sea el responsable la mayor porosidad del grafeno obtenido, dando lugar a una mayor superficie específica de las partículas.

La cantidad teórica de S en la matriz de carbón puede calcularse mediante la ecuación [55].

$$W_s(\%) V = \rho_s \times V / (\rho_s \times V) + 1 \times 100 \quad (10)$$

Donde ρ_s es la densidad del S ($\sim 2.07 \text{ g cm}^{-3}$) y V el volumen de poros del carbón. Para el caso de la muestra con mayor contenido en S, el composite 3DG HT_s-SDS-900 y teniendo en cuenta su volumen de poros, $0.76 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, la cantidad teórica de S sería del 61%, superior al encontrado mediante medidas de pérdida de peso, en torno a un 52%. Por consiguiente, todo el S depositado se alojaría en el sistema de poros del carbón.

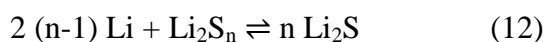
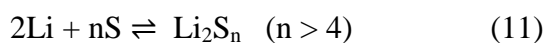
En ambos sistemas, la impregnación con S origina una reducción significativa de los valores de la superficie BET y del volumen de poros. Esta disminución es consecuencia de la ocupación parcial del sistema de poros del carbón por parte del S, material que por otra parte posee bajos valores de superficie BET. Teniendo en cuenta los valores de la Tabla 3 el S ocuparía $0.55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de volumen de poros. Al aplicar la ecuación (8) a este valor, el contenido de S calculado sería del 53%, muy próximo al valor experimental.

Tabla 3 Medidas de superficie específica y volumen de poro para los grafenos tridimensionales y los composites

Muestra	Superficie BET / m ² g ⁻¹	Volumen de poros / cm ³ g ⁻¹
3DG HT _S	79	0,36
3DG HT _{S-SDS}	114	0,48
3DG HT _{S-900}	274	0,65
3DG HT _{S-SDS-900}	304	0,76
3DG HT _{S-900/S}	27	0,23
3DG HT _{S-SDS-900/S}	25	0,21

6.2- Caracterización electroquímica

Una vez caracterizados los 3DG sintetizados se estudiaron sus propiedades electroquímicas en celdas Li/S en las que el composite depositado sobre una lámina de aluminio actúa como cátodo de la batería y una lámina de Li como ánodo. Las primeras medidas realizadas fueron las curvas de voltametría cíclica que permiten examinar la reversibilidad de la reacción electroquímica. En la Fig. 33 se muestran a modo de ejemplo las voltametrías de los composites 3DG HT_{S-SDS} y 3DG HT_{S-900}. Estas se registraron a una velocidad de barrido de 0,05 mV s⁻¹ y en el intervalo de potencial de 3 V a 1 V. En las curvas de los composites con los 3DG sin calcinar, Fig. 33 (a) no se detectaron picos asignables a la reacción electroquímica entre el Li y el S debidos probablemente al bajo contenido en S ya comentado, por lo que estos composites se descartaron como electrodos para baterías Li/S. La respuesta electroquímica de los composites calcinados, Fig. 33(b), sí fue la esperada para este tipo de batería. La curva de reducción (proceso de descarga) del primer ciclo presenta dos picos anchos (a 2.25 V y 1.90 V). El primer pico se adscribe a la ruptura del anillo de azufre S₈ y la posterior formación de polisulfuros de Li (reacción 11) y el segundo a la transformación de los polisulfuros de Li en sulfuro de Li (reacción 12):



Un pico intenso de oxidación en torno a 2,55 V junto con un hombro a voltajes más altos son las principales características de la curva anódica. El pico y el hombro se asignan a las reacciones (12) y (11), respectivamente, poniendo de manifiesto la reversibilidad de la reacción entre el Li y el S. En los siguientes ciclos se mantienen los picos de reducción, pero la intensidad del hombro del pico de oxidación tiende a disminuir.

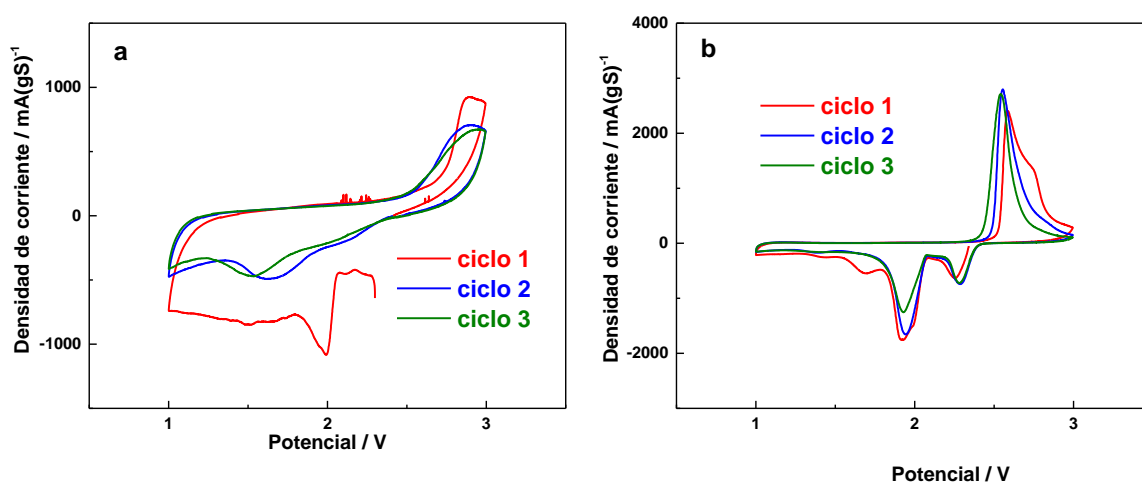


Figura 33 Voltametrías de los composites 3DG HT_{S-SDS} (a) y 3DG HT_{S-900} (b)

Las curvas galvanostáticas de carga/descarga de los composites 3DG/S, registradas a 100 mA g⁻¹ entre 1,7 V y 2,8 V se muestran en la Fig. 34. La primera curva de descarga presenta dos pseudo-mesetas diferentes, una en torno a 2,3 V y otra a un voltaje menor, en torno a 2,1 V, que corresponderían a los dos picos de reducción descritos en las curvas de voltametría cíclica, Fig. 33. Las capacidades liberadas fueron en torno a 960 y 1040 mAhg⁻¹. Al cargar la celda se produce una polarización debido a cambios de su resistencia interna como consecuencia de los productos de las reacciones (11) y (12), pero la curva de carga también presenta dos pseudo-meseta en torno a 2,20 V y 2,35 V, que se corresponderían con las reacciones (12) y (11), respectivamente. Dada la significativa polarización sufrida por la celda en el proceso de carga, la diferencia de potencia de ambas reacciones es mucho más pequeña que en el proceso de descarga, de

ahí el pico asimétrico observado en las curvas de voltametría cíclica (curva anódica). La forma de las curvas se mantiene en los sucesivos ciclos registrados, indicativo de la reversibilidad del proceso electroquímico.

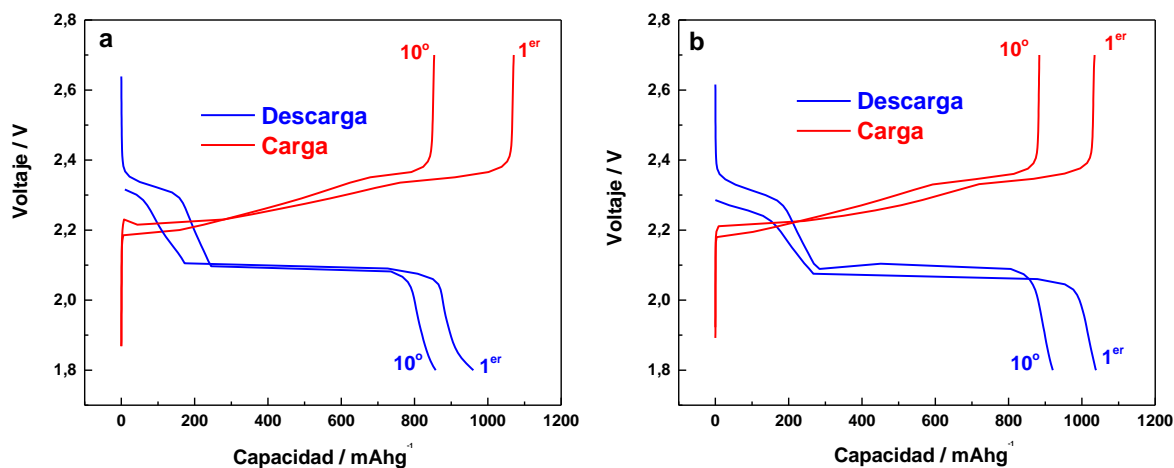


Figura 34 Curvas galvanostáticas de carga/descarga de los composites 3DG HT_{S-900} / S (a) y 3DG HT_{S-SDS-900} / S (b)

La variación de los valores de la capacidad específica de descarga en función del número de ciclos, así como la eficiencia coulombica, se muestran en la Fig. 35. Para discutir la secuencia es necesario tener en cuenta que ambas celdas se empezaron a ciclar a mediados del mes de Julio. En el mes de Agosto hubo que cortar la corriente y por consiguiente las celdas dejaron de funcionar. A principio de septiembre de nuevo se conectaron al potenciaostato-galvanostato hasta completar los treinta ciclos registrados.

La caída más brusca de capacidad que se observa para la celda preparada con el composite 3DG HT_{S-SDS-900}/S hay que atribuirla a esta situación. En cambio la celda preparada con el composite 3DG HT_{S-900}/S por causa desconocida no se ha alterado por este inconveniente. Es ambos casos a medida que aumenta el número de ciclos se observa una disminución progresiva de la capacidad, más acusada en los primeros ciclos. La celda con el electrodo 3DG HT_{S-SDS-900}/S presenta valores mayores que la celda con el electrodo 3DG HT_{S-900}/S, además de poseer un mayor contenido de materia de S, la materia activa de esta batería. Los valores de superficie específica y volumen de

poros mayores del grafeno, Tabla 3 podrían ser la causa de su mejor rendimiento en este tipo de batería.

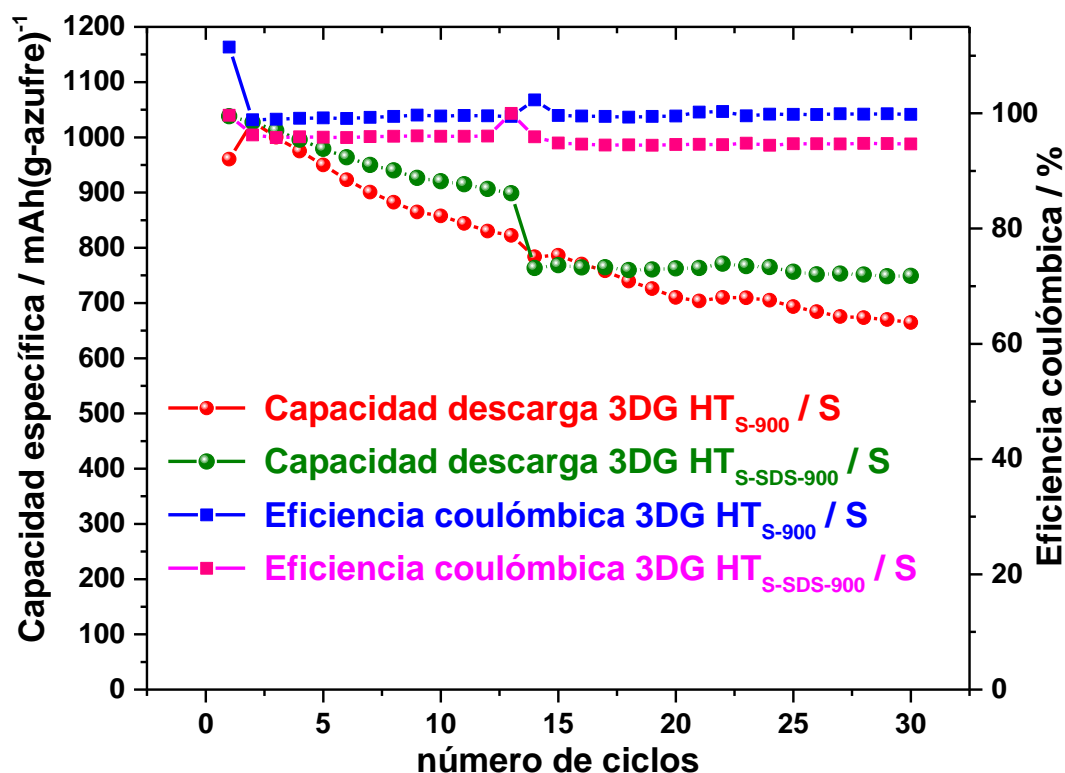


Figura 35 Variación de los valores de descarga y la eficiencia coulombica frente al número de ciclos

La segunda medida habitual para evaluar el rendimiento de una batería es la denominada “rate capability” consistente en determinar cómo se comporta la celda al ciclarla a diferentes densidades de corriente. Para estas medidas se utilizaron valores de corriente de 100, 300, 500, 800 y 1000 mA g⁻¹; la celda se mantuvo 10 ciclos para cada una de estos valores. Al finalizar esta secuencia, la celda se sometió a otros 10 ciclos a 100 mA g⁻¹ para examinar su grado de recuperación. Al igual que los problemas comentados en las medidas galvanostáticas debido al cierre del laboratorio durante el mes de Agosto, también estas medidas se vieron afectadas por esta situación. De nuevo la celda construida con el composite 3DG HT_{S-SDS-900} fue la más afectada, con resultados poco coherentes y difíciles de interpretar, de ahí no tenerlos en cuenta en la memoria. Menos alteraciones sufrió la celda con el composite 3DG HT_{S-900} cuyos datos

se muestran en la Fig. 36. Aunque el corte de corriente si afectó a la batería, los resultados representativos del buen comportamiento electroquímico de estos composites. La brusca caída de la capacidad al pasar de 300 mA g^{-1} (capacidad al finalizar los diez ciclos 780 mAh g^{-1}) a 500 mA g^{-1} (325 mAh g^{-1} en el primer ciclo; en el segundo ciclo la celda comienza a estabilizarse y la capacidad aumenta ligeramente, en torno a 400 mAh g^{-1}) es consecuencia del corte de corriente y su posterior conexión. Cabe destacar el buen comportamiento de las propiedades de ciclaje en esta segunda etapa de funcionamiento de la celda, teniendo en cuenta las elevadas densidades de corriente utilizadas reflejado en las siguientes observaciones: (i) la celda posee unas buenas propiedades de retención de la capacidad en los diferentes intervalos de ciclaje; (ii) la disminución de la capacidad, esperada, al pasar de 500 mA g^{-1} a 1000 mA g^{-1} es pequeña, de 420 mAh g^{-1} a 360 mAh g^{-1} y (iii) una alta eficiencia coulombica como consecuencia de la semejanza entre los valores de las capacidades de carga y descarga. Finalmente, al modificar la corriente de 1000 mA g^{-1} a 100 mA g^{-1} los valores de capacidad aumentan, en torno a 530 mAh g^{-1} , notablemente inferior a los 860 mAh g^{-1} medidos en la primera etapa de ciclaje, pero sin duda esta diferencia está afectada por los 21 días de corte de corriente. No obstante como resultado positivo, destacar el buen mantenimiento de la capacidad en estos últimos 10 ciclos.

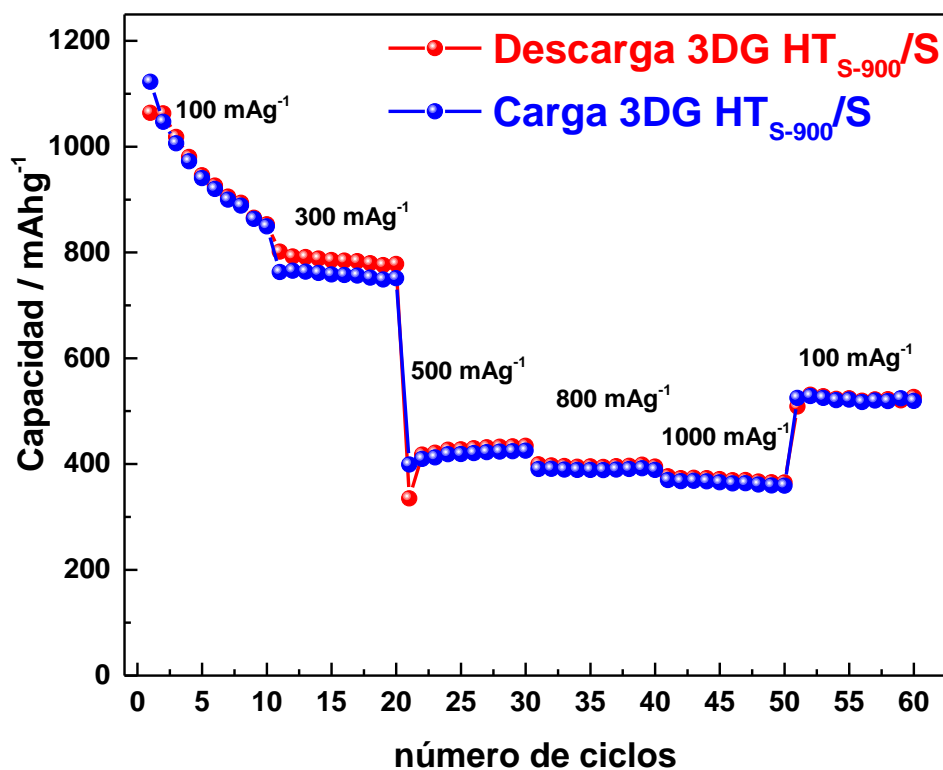


Figura 36 Rate capability del composite 3DG HT_{S-900} / S

Los resultados electroquímicos descritos en esta memoria son comparables a los publicados para grafenos preparados por otros métodos de síntesis [56, 57]. No obstante, teniendo en cuenta los problemas comentados en la obtención de estos datos, continuamos realizando nuevas medidas con objeto de optimizar el rendimiento de la batería.

7- Conclusiones

- 1- Se han preparado y caracterizado grafenos 3D a partir de GO y utilizando sacarosa y dodecil sulfato de sodio como aditivos para potenciar el ensamblaje de las láminas en tres dimensiones. La presencia de SDS aumenta los valores de superficie específica y volumen de poros, dos peculiaridades beneficiosas para su actuación como componente del cátodo de baterías Li/S.
- 2- La impregnación de S para la preparación de los composites grafeno/S se realizó a partir de la reacción de desproporción de tiosulfato sódico en medio ácido. El carácter “in situ” del método es la causa de la dispersión homogénea del S en el sistema de poros del grafeno. El S depositado es de naturaleza cristalina.
- 3- La cantidad de S depositada en los grafenos sin calcinar es muy inferior a la de los grafenos calcinados. Es probable que la presencia de un elevado contenido de grupos funcionales oxigenados dificulte la reacción de desproporción. Por otra parte, los composites sintetizados con grafenos calcinados poseen contenidos en azufre diferentes. A mayor volumen de poros se observa un mayor contenido en S.
- 4- El comportamiento electroquímico en celdas Li/S de los composites de los grafenos sin calcinar fue muy deficiente, probablemente debido a la poca cantidad de S depositada. En cambio los composites preparados con grafenos calcinado dieron mejores respuestas electroquímicas. La capacidad específica liberada por el composite 3D HT_{S-SDS}/S en la primera descarga fue mayor que la del composite 3D HT_S/S (----mAh g⁻¹ frente a 960 mAh g⁻¹).
- 5- También las propiedades de ciclajes del composite 3D HT_{S-SDS}/S fueron mejores. Asociamos este comportamiento a su mayor superficie específica y volumen de poros. No obstante, es necesario optimizar esta propiedad ya que las medidas electroquímicas tuvieron que pararse como consecuencia de las vacaciones del mes de Agosto.
- 6- Finalmente las medidas de las capacidades específicas de los electrodos al cambiar la densidad de corriente (rate capability) también fueron satisfactorias, aunque igualmente se vieron afectadas por el corte de corriente anteriormente citado y comentado en la memoria.

8- Conclusions

- 1- 3D graphenes have been prepared from GO and sucrose and sodium dodecyl sulfate as additives to strengthen the self-assembly of the sheets in three dimensions. The presence of SDS increases the values of specific surface area and pore volume, two beneficial features for their performance as cathode component in Li/S batteries.
- 2- The impregnation of S for the preparation of graphene/S composites was carried out from the disproportionation reaction of sodium thiosulfate in acid medium. The “in situ” character of the method causes the homogeneous dispersion of S in the graphene pore system. The deposited S is crystalline.
- 3- The amount of deposited S in the uncalcined graphenes is much lower than that of calcined graphenes. It is likely that the presence of a high content of oxygenated functional groups hinders the disproportionation reaction. Moreover, composites synthesized with calcined graphenes have different sulfur contents. The higher pore volume the higher content observed in S.
- 4- The electrochemical behavior of the composites made from uncalcined graphenes in Li / S cells was very poor, probably due to the small amount of deposited S. Composites prepared with calcined graphenes gave a better electrochemical response. The specific capacity released by the 3DG HT_{S-SDS-900} /S composite in the first discharge was greater than that of 3DG HT_{S-900} /S composite, 1040 mAh g⁻¹ against 960 mAh g⁻¹.
- 5- Also, the cycling properties of the 3DG HT_{S-SDS-900} /S composite were better. We associate this behavior to the higher specific surface area and pore volume of graphene. However, it is necessary to optimize this property, as the electrochemical measurements were stopped due to the laboratory closure on August.
- 6- Finally, the measurements of the specific capacities of the electrodes by changing the current density (rate capability) were also satisfactory, although they were also affected by the laboratory closure commented in the previous point.

9- Bibliografía

- [1] Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E., Production, properties and potential of graphene. *Carbon* 2010, 48 (8), 2127-2150.
- [2] Wang, H.; Yuan, X.; Zeng, G.; Wu, Y.; Liu, Y.; Jiang, Q.; Gu, S., Three dimensional graphene based materials: Synthesis and applications from energy storage and conversion to electrochemical sensor and environmental remediation. *Advances in Colloid and Interface Science* 2015, 221, 41-59.
- [3] Gao, H.; Duan, H., 2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications. *Biosensors & Bioelectronics* 2015, 65, 404-419.
- [4] Vargas, O.; Caballero, A.; Morales, J.; Elia, G. A.; Scrosati, B.; Hassoun, J., Electrochemical performance of a graphene nanosheets anode in a high voltage lithium-ion cell. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15 (47), 20444-20446.
- [5] Chen, W.; Yan, L., In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. *Nanoscale* 2011, 3 (8), 3132-3137.
- [6] Scrosati, B., History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2011, 15 (7-8), 1623-1630.
- [7] www.energizer.com.pr/learning-center/battery-history.
- [8] Gallone, P., GALVANI FROG - HARBINGER OF A NEW ERA. *Electrochimica Acta* 1986, 31 (12), 1485-1490.
- [9] Volta, A. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1800, 90, 403-431.
- [10] Planté, G. Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance, *Compt. Rend.* 1860, 50, 640-642.
- [11] Vincent, C. A.; Scrosati, B. *Modern Batteries*, Segunda Edición; Elsevier, 1997.
- [12] Beck, F.; Ruetschi, P., Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta* 2000, 45 (15-16), 2467-2482.
- [13] Nagaura, T.; Tozawa, K. Lithium ion rechargeable battery. *Prog. Batteries Sol. Cells.* 1990, 9, 209-217.
- [14] Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M., Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage (vol 11, pg 19, 2012). *Nature Materials* 2012, 11 (2).

- [15] Linden, D.; Reddy, T.B. Handbook of batteries. Tercera edición, McGraw-Hill: New York, 2002.
- [16] D. Herbert, J. Ulam, U.S. Patent 3043896, 1962.
- [17] Arico, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Van Schalkwijk, W., Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials* 2005, 4 (5), 366-377.
- [18] Evers, S.; Nazar, L. F., New Approaches for High Energy Density Lithium-Sulfur Battery Cathodes. *Accounts of Chemical Research* 2013, 46 (5), 1135-1143.
- [19] <http://www.oxisenergy.com/>
- [20] Wang, J.; Chew, S. Y.; Zhao, Z. W.; Ashraf, S.; Wexler, D.; Chen, J.; Ng, S. H.; Chou, S. L.; Liu, H. K., Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. *Carbon* 2008, 46 (2), 229-235.
- [21] Yang, Y.; McDowell, M. T.; Jackson, A.; Cha, J. J.; Hong, S. S.; Cui, Y., New Nanostructured Li₂S/Silicon Rechargeable Battery with High Specific Energy. *Nano Letters* 2010, 10 (4), 1486-1491.
- [22] Yuan, L. X.; Feng, J. K.; Ai, X. P.; Cao, Y. L.; Chen, S. L.; Yang, H. X., Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte. *Electrochemistry Communications* 2006, 8 (4), 610-614.
- [23] Rauh, R. D.; Abraham, K. M.; Pearson, G. F.; Surprenant, J. K.; Brummer, S. B., LITHIUM-DISSOLVED SULFUR BATTERY WITH AN ORGANIC ELECTROLYTE. *Journal of the Electrochemical Society* 1979, 126 (4), 523-527.
- [24] Dahl, C.; Prange, A.; Steudel, R. *Metabolism of Natural Polymeric Sulfur Compounds*. Biopolymers Online, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005
- [25] Moreno, N. Estudio de carbones como electrodos en baterías lito-azufre de alta densidad de energía, Universidad de Córdoba, Facultad de ciencias, 2015.
- [26] Liang, C. D.; Dudney, N. J.; Howe, J. Y., Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery. *Chemistry of Materials* 2009, 21 (19), 4724-4730.
- [27] Ji, X. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F., A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nature Materials* 2009, 8 (6), 500-506.

- [28] Qiu, L. L.; Zhang, S. C.; Zhang, L.; Sun, M. M.; Wang, W. K., Preparation and enhanced electrochemical properties of nano-sulfur/poly(pyrrole-co-aniline) cathode material for lithium/sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 2010, 55 (15), 4632-4636.
- [29] Yu-Sheng Su, Arumugam manthiram, *Electrochimica Acta.*, 77 (2012) 272
- [30] Jia-Jia Chen, Xin Jia, Qiu-jie She, Chong Wang, Qian Zhang, Ming-sen Zheng, Quan-feng Dong. *Electrochimica Acta.*, 55 (2010) 8062
- [31] Mumin Rao, Xiangyun Song, Elton J. Cairns. *Journal of Power Sources.*,205 (2012) 474
- [32] Kai Zhang, Qing Zhao, Zhanliang Tao, and Jun Chen. *Nano Research.* 2012
- [33] Yang, X. B.; Zhu, W.; Cao, G. B.; Zhao, X. D., Preparation of reduced carbon-wrapped carbon-sulfur composite as cathode material of lithium-sulfur batteries. *RSC Advances* 2015, 5 (114), 93926-93936.
- [34] Yang, X. B.; Zhu, W.; Qin, K.; Wang, H. Y., Preparation of lamellar carbon matrix for sulfur as cathode material of lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta* 2014, 143, 374-382.
- [35] Y. Yingkui et al. Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage *Materials Science and Engineering R* 102 (2016) 1–72
- [36] W.K.Wang, Y.Wang, Y.Q.Huang, C.J. Huang, Z. B. Yu, H. Zhang, A.B Wang and K.G. Yuan, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010) 321
- [37] Chang, D. R.; Lee, S. H.; Kim, S. W.; Kim, H. T., Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources* 2002, 112 (2), 452-460.
- [38] Gao, J.; Lowe, M. A.; Kiya, Y.; Abruna, H. D., Effects of Liquid Electrolytes on the Charge-Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies. *Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115 (50), 25132-25137.
- [39] Hassoun, J.; Scrosati, B., A High-Performance Polymer Tin Sulfur Lithium Ion Battery. *Angewandte Chemie-International Edition* 2010, 49 (13), 2371-2374.

- [40] Ma, G. Q.; Wen, Z. Y.; Wang, Q. S.; Shen, C.; Jin, J.; Wu, X. W., Enhanced cycle performance of a Li-S battery based on a protected lithium anode. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2 (45), 19355-19359.
- [41] Akridge, J. R.; Mikhaylik, Y. V.; White, N., Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable batteries. *Solid State Ionics* 2004, 175 (1-4), 243-245.
- [42] Sheng S. Zhang, *J. Power Sources.*, 231 (2013) 153
- [43] W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-1342.
- [44] Xia, X.; Ma, Q.; Yi, S.; Chen, H.; Liu, H.; Chen, Y.; Yang, L., A facile one-pot fabrication of flowerlike graphene-based particles for electric double-layer capacitors. *Materials Chemistry and Physics* 2014, 148 (3), 631-638.
- [45] Peng, Z.; Fang, W.; Zhao, H.; Fang, J.; Cheng, H.; The Nam Long, D.; Xu, J.; Chen, P., Graphene-based ultrathin microporous carbon with smaller sulfur molecules for excellent rate performance of lithium-sulfur cathode. *Journal of Power Sources* 2015, 282, 70-78.
- [46] Wang, H. L.; Yang, Y.; Liang, Y. Y.; Robinson, J. T.; Li, Y. G.; Jackson, A.; Cui, Y.; Dai, H. J., Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability. *Nano Letters* 2011, 11 (7), 2644-2647.
- [47] Arrebola, J. C.; Caballero, A.; Hernan, L.; Morales, J., Graphitized Carbons of Variable Morphology and Crystallinity: A Comparative Study of Their Performance in Lithium Cells. *Journal of the Electrochemical Society* 2009, 156 (12), A986-A992.
- [48] Vargas, O.; Caballero, A.; Morales, J.; Elia, G. A.; Scrosati, B.; Hassoun, J., Electrochemical performance of a graphene nanosheets anode in a high voltage lithium-ion cell. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15 (47), 20444-20446.
- [49] Chen, JJ.; Jia, X.; She, QJ.; Wang, C.; Zhang, Q.; Zheng MS.; et al. The preparation of nano-sulfur/MWCNTs and its electrochemical performance. *Electrochim. Acta* 2010;55:8062–6

- [50] Cao, Y.; Li, X.; Aksay, IA.; Lemmon, J.; Nie, Z.; Yang Z.; et al. Sandwich-type functionalized grapheme sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. *Phys Chem Chem Phys* 2011;13:7660–5
- [51] Moreno, N.; Caballero, A.; Hernan, L.; Morales, J.; Lithium–sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones. *C a r b o n* 70(2014)241–248
- [52] Cançado, L.; Jorio, A.; Pimenta, M.; Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. *Physical Review B*, 76 (2007) 064304-064311
- [53] Vargas, O.; Caballero, A.; Morales, J.; Rodriguez Castellon, E.; Contribution to the Understanding of Capacity Fading in Graphene Nanosheets Acting as an Anode in Full Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 3290–3298.
- [54] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T. “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special redereence to the determination of surface area and porosity”. *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [55] Huali, Wu.; Jirong, Mou.; Lin, Zhou.; Qiaoji, Zheng.; Na, Jiang.; Dunmin, Lin.; Cloud cap-like, hierarchically porous carbon derived from mushroom as an excellent host cathode for high performance lithium-sulfur batteries *Electrochim. Acta* 212 (2016) 1021-1030.
- [56] Evers, Scott; Linda F. Nazar “Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: a cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content” *Chem. Commun.* 48 (2012) 1233-1235.
- [57] Hongwei, Chen; Changhong, Wang; Yafei, Dai; Shengqiang, Qiu; Jinlong, Yang; Wei, Lu; Liwei, Chen “Rational design of cathode structure for high rate performance Li/S batteries *Nano Lett.* 15 (2015) 5443-5448.