



MÁSTER INTERUNIVERSITARIO EN QUÍMICA

MEMORIA DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER

CURSO ACADÉMICO:

CONVOCATORIA 1^a

2^a

UNIVERSIDAD

TÍTULO DEL TRABAJO:

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

ESTUDIANTE

FERNANDO LUNA LAMA

TUTOR(es):

JULIÁN MORALES PALOMINO

ÁLVARO CABALLERO AMORES

Fecha: 15/09/2017

VºBº Tutor(es)

El Estudiante

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS.....	6
ÍNDICE DE ECUACIONES	6
1. RESUMEN.....	7
2. ABSTRACT	8
3. INTRODUCCIÓN	9
3.1 BATERÍAS	9
3.1.1 CONCEPTO DE BATERÍA	9
3.1.2 CLASIFICACIÓN DE LAS BATERÍAS	10
3.1.3 HISTORIA Y EVOLUCIÓN DE LAS BATERÍAS.....	11
3.2 BATERÍAS DE LITIO-AZUFRE	13
3.2.1 COMPONENTES.....	15
3.2.1.1 ELECTRODO POSITIVO.....	15
3.2.1.2 EFECTO SHUTTLE.....	19
3.2.1.3 ELECTROLITO.....	21
3.2.1.4 SEPARADOR	24
3.2.1.5 ELECTRODO NEGATIVO	25
3.2.1.6 DESVANECIMIENTO DE LA CAPACIDAD.....	25
4. OBJETIVOS.....	28
5. MATERIALES Y MÉTODOS	28
5.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL ELECTRÓDICO	29
5.1.1 PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO DE HUESO DE OLIVA (CAHO) 29	
5.1.2 PREPARACIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO (γ -MnO ₂).....	30

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

5.1.3	PREPARACIÓN DE LOS COMPOSITOS.....	31
5.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, TEXTURAL, MORFOLÓGICA Y QUÍMICA.....	34
5.2.1	DRIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	34
5.2.2	ANÁLISIS TERMO-GRAVIMÉTRICO (TGA).....	36
5.2.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	37
5.2.4	ANÁLISIS DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDX).....	38
5.2.5	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO (BET)	39
5.3	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	42
5.3.1	PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.....	43
5.3.2	EMSABLAJE DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS.....	44
5.3.3	MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA-DESCARGA (GCD).....	45
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
6.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA.....	47
6.2	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	56
7.	CONCLUSIONES.....	65
8.	CONCLUSIONS.....	66
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del funcionamiento de una celda electroquímica.	10
Figura 2. Pila de Volta.....	11
Figura 3. Batería de Litio-ion.	13
Figura 4. Comparación de los diferentes dispositivos de almacenamiento de energía en términos de potencia y densidad de energía.	14
Figura 5. Esquema del funcionamiento de una batería de Li/S.....	15
Figura 6. Comparación del potencial y la capacidad específica de los materiales del cátodo y ánodo seleccionados para las baterías de iones de litio (LIBs).....	16
Figura 7. Perfil de voltaje de descarga y carga del primer ciclo de una batería de Li/S. 16	
Figura 8. Ilustración del efecto shuttle de los polisulfuros (PS) en una batería de Li/S. 20	
Figura 9. Mecanismos de inhibición del efecto shuttle en los diferentes componentes de una batería de Li/S.....	21
Figura 10. Mecanismo de formación y posterior mudaje de dendritas litio en al ánodo.26	
Figura 11. Mecanismo de agregación y posterior bloqueo de los productos de carga y descarga en el cátodo.....	27
Figura 12. Cambio morfológico de la interfase electrolito-sólido (SEI) durante carga y descarga en electrolito líquido.....	27
Figura 13. Esquema del proceso de obtención del CAHO.....	30
Figura 14. Esquema del proceso de síntesis de las microesferas de γ -MnO ₂	31
Figura 15. Esquema del proceso de síntesis de los composites de molienda C/S y C/ γ -MnO ₂ /S.....	32
Figura 16. Esquema del proceso de síntesis del composite hidrotérmal C/ γ -MnO ₂ /S.	33
Figura 17. Esquema del proceso de Difracción de Rayos X.	35
Figura 18. Equipo de Difracción de Rayos X Bruker D8 Discover (Grupo IUQFN).	35
Figura 19. Equipo de TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo (Grupo FQM-175).	36
Figura 20. Partículas y radiaciones producidas al incidir un haz de e ⁻ en una muestra..37	
Figura 21. Equipo SEM JEOL JSM 7800 F (SCAI UCO).....	38
Figura 22. Fundamento de la Dispersión de Energía de Rayos X (EDAX).	39
Figura 23. Clasificación BDDT para las isotermas (A) y sus respectivos ciclos de histéresis (IUPAC) (B).	41

**COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S**

Figura 24. Equipo BET Micromeritics ASAP 2020 (Grupo FQM-175).....	42
Figura 25. Esquema de preparación de la mezcla electrodica (slurry).....	43
Figura 26. Preparación de los electrodos mediante la técnica de Dr. Blade.	44
Figura 27. A) Componentes de una celda tipo botón; B) Caja de guantes.....	45
Figura 28. A) Curvas galvanostáticas de carga-descarga; B) Equipo Arbin BT 21430.	46
Figura 29. Difractogramas de Rayos X de los dos óxidos de manganeso y del CAHO.	47
Figura 30. Curvas termogravimétricas del γ -MnO ₂ y CAHO registradas en N ₂	49
Ilustración 31. Difractogramas de Rayos X del azufre elemental y los tres composites.	50
Figura 32. Imágenes de SEM: A) Microesferas de γ -MnO ₂ ; B) CAHO; C) Azufre; D) Composite C/S; E) Composite C/ γ -MnO ₂ /S_Mol.; F) Composite C/ γ -MnO ₂ /S_BH.	52
Figura 33. Mapeado elemental en los composites de C/ γ -MnO ₂ /S: A) Mol; B) BH.	52
Figura 34. Curvas termogravimétricas de los tres composites registradas en N ₂	53
Figura 35. Curvas de adsorción/desorción de N ₂ del CAHO, del γ -MnO ₂ , y de los correspondientes composites.	54
Figura 36. Distribución de tamaño de poro del CAHO por el método DFT.	55
Figura 37. Curvas galvanostáticas de descarga/carga de los tres composites a 0.1 C (167.5 mA g ⁻¹).	58
Figura 38. Variación de la capacidad liberada por la celda en función del número de ciclos. Densidad de corriente de 0.1 C (167.5 mA g ⁻¹).	59
Figura 39. Variación de la capacidad de los composites en función del número de ciclos. La densidad de corriente utilizada fue de 0.5 C (837.5 mA g ⁻¹), tras activar las celdas a 0.05 C (83.75 mA g ⁻¹) durante dos ciclos.	61
Figura 40. Variación de la capacidad de los composites en función del número de ciclos. La densidad de corriente utilizada fue de 1C (1675 mA g ⁻¹), tras activar las celdas a 0.05 C (83.75 mA g ⁻¹) durante dos ciclos.	61
Figura 41. Rate Capabilities de los electrodos. Los valores numéricos indican la densidad de corriente utilizada.	63
Figura 42. Mecanismo de conversión de los polisulfuros a través de grupos tiosulfato/politionato.	64

**COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S**

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Medidas de superficie específica, volumen y diámetro de poro para el CAHO, el γ -MnO ₂ y los tres composites.	56
Tabla 2. Valores de capacidades de las curvas descarga de los electrodos a diferentes ciclos. Densidad de corriente de 0.1 C (167.5 mA g ⁻¹).	58
Tabla 3. Valores de capacidades de las curvas descarga de los electrodos a diferentes ciclos. Densidades de corriente de 0.5 C (837.5 mA g ⁻¹) y 1C (1675 mA g ⁻¹).....	62

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. $\text{Li} + \text{S} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{S} \quad \Delta G = 2.20 \text{ V v.s Li/Li}^+$	15
Ecuación 2. $\text{S}_8 + 2 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8$	17
Ecuación 3. $\text{Li}_2\text{S}_8 + 2 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_{8-n} + \text{Li}_2\text{S}_n$	17
Ecuación 4. $2 \text{Li}_2\text{S}_n + (2n-4) \text{Li} \rightarrow n\text{Li}_2\text{S}_2$	17
Ecuación 5. $\text{Li}_2\text{S}_2 + 2 \text{Li} \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{S}$	17
Ecuación 6. $(n-1) \text{Li}_2\text{S}_n + 2 \text{Li}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow n \text{Li}_2\text{S}_{n-1}$	20
Ecuación 7. $(n-1) \text{Li}_2\text{S}_n + 2\text{Li} \rightarrow n \text{Li}_2\text{S}_{n-1}$	20
Ecuación 8. $\text{MnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-MnO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$	30
Ecuación 9. $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta$	34
Ecuación 10. $PV_a (P_0 - P) = 1V_m C + C - 1V_m C_{PP0}$	40
Ecuación 11. $S = 4.35 V_m$	40
Ecuación 12. $4 \gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow 2 \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	48
Ecuación 13. $\text{WS}(\%)V = [\rho_s \cdot V / (\rho_s \cdot V + 1)] \cdot 100$	56
Ecuación 14. $2 \text{Li} + n\text{S} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_n + \text{S} (4 \leq n \leq 8)$	57
Ecuación 15. $\text{Li}_2\text{S}_n + 2(n-1)\text{Li}^+ + 2(n-1)\text{e}^- \rightarrow n\text{Li}_2\text{S} (n < 4)$	57

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

1. RESUMEN

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de materiales basados en carbón activado y dióxido de manganeso en la fase γ -MnO₂ como aditivos de electrodos para baterías Li/S. El MnO₂ se preparó en forma de microesferas mediante un tratamiento hidrotérmal y el carbón activado se obtuvo de huesos de oliva (CAHO) utilizando como agente de activación con vapor de H₂O. Los materiales se caracterizaron mediante diferentes técnicas como: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis de dispersión de energía de rayos X, análisis termogravimétrico y medidas de adsorción/desorción de N₂. Las propiedades electroquímicas de las celdas se midieron en régimen estacionario.

Se estudiaron tres composites con un contenido de S similar (en torno a un 60%): C/S, C/MnO₂/S_Mol y C/MnO₂/S_BH. Los dos primeros se prepararon por molienda de los componentes y el último mediante tratamiento hidrotérmal de la mezcla C/S junto con los precursores del dióxido de manganeso. Los composites formados por el carbón activado y MnO₂ dieron mejores rendimientos como electrodo de la batería: mayores capacidades específicas y una buena respuesta electroquímica a altas densidades de corriente durante el ciclado de las baterías. El método de preparación del composite apenas tiene influencia en el rendimiento de la batería por lo que la mejora observada se debe a la presencia del MnO₂ en el composite. La interacción del MnO₂ con los polisulfuros formados en la reacción del Li con el S supone una capacidad adicional del composite para atraparlos, atenuando su solubilidad en el electrolito, una de las causas que afectan al rendimiento de las baterías Li/S.

Palabras clave: dióxido de manganeso; composites; polisulfuros; baterías de Li/S.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

2. ABSTRACT

This work has been centred in the study of materials based on activated carbon and manganese dioxide (γ -MnO₂) as electrode additives for Li/S batteries. MnO₂ was prepared as microspheres by hydrothermal treatment and the activated carbon from olive stones (OSAC) using H₂O vapour as activating agent. The materials were characterized by different techniques as: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis, thermogravimetric analysis and N₂ adsorption/desorption measurements. The electrochemical properties of the cells were examined under galvanostatic regime.

Three composites with a similar S content (around 60 %) were studied: C/S, C/MnO₂/S_Mol and C/MnO₂/S_BH. The first two were prepared by grinding and the last one by hydrothermal treatment of the C/S mixture together with manganese dioxide precursors. The composites formed by activated carbon and MnO₂ yielded better performances as the battery electrodes: higher specific capacities and a good electrochemical response cycling at high currents. The preparation procedure of the composite hardly affects to the battery performance; therefore, the improved performance of the cell is due the MnO₂ presence in the composite. The interaction of MnO₂ with polysulfides coming from the Li/S reaction provides an additional ability to the composite for trapping these chemicals, palliating their solubility in the electrolyte, one of the causes which affect to the performance of Li/S batteries.

Keywords: manganese dioxide; composites; polysulfides; Li/S batteries.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

3. INTRODUCCIÓN

3.1 BATERÍAS

3.1.1 CONCEPTO DE BATERÍA

Una batería es un dispositivo que convierte la energía química contenida en sus materiales activos directamente en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción. Este tipo de reacción implica una transferencia de electrones de un material a otro a través de un circuito eléctrico (Fig. 1).

Aunque el término "batería" se utiliza muy a menudo, la unidad electroquímica básica de una batería es la "celda", que consiste en un conjunto de electrodos, separadores, electrolitos, contenedores y terminales. Así, una batería consiste en una o más de estas celdas, conectadas eléctricamente en una disposición en serie o en paralelo, apropiada para proporcionar los niveles de voltaje y corriente de funcionamiento requeridos.

Una celda electroquímica consta de tres componentes principales:

1. El ánodo o electrodo negativo: donde tiene lugar el proceso de reducción, en el que se desprenden los electrones al circuito externo y el material activo se oxida durante la reacción electroquímica.
2. El cátodo o electrodo positivo: donde tiene lugar el proceso de oxidación, en el que se aceptan los electrones del circuito externo y el material activo se reduce durante la reacción electroquímica.
3. El electrolito: que proporciona el medio de transferencia de carga iónica entre el ánodo y el cátodo en el interior de la celda. El electrolito es típicamente un líquido, con sales disueltas, ácidos o álcalis para impartir conductividad iónica. Algunas baterías utilizan electrolitos sólidos o electrolitos poliméricos de tipo gel, que son conductores iónicos a la temperatura de funcionamiento de la celda.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

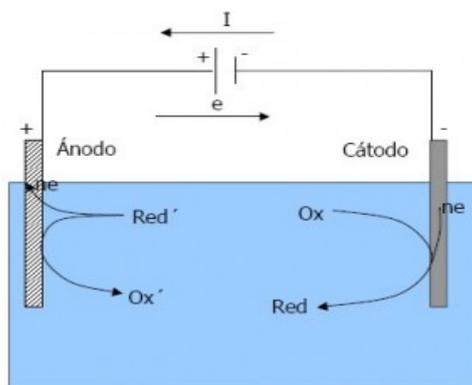


Figura 1. Esquema del funcionamiento de una celda electroquímica.

3.1.2 CLASIFICACIÓN DE LAS BATERÍAS

Las pilas y baterías electroquímicas se clasifican dependiendo de su capacidad para ser recargadas eléctricamente como:

- **Baterías primarias:** son fuentes de energía no recargables en las que la reacción electroquímica es irreversible. Contienen sólo una cantidad fija de los compuestos que reaccionan y se pueden descargar sólo una vez. Los compuestos que reaccionan se consumen cuando la batería se descarga, y por lo tanto la batería no puede ser usada de nuevo.
- **Baterías secundarias:** son fuentes de energía recargables durante varias veces [1], en las que sólo las reacciones electroquímicas reversibles ofrecen esta posibilidad. Así, después de que la celda es descargada, una energía eléctrica aplicada externamente fuerza una inversión del proceso electroquímico; Como consecuencia, los reactivos se restauran a su forma original, y la energía electroquímica almacenada puede ser utilizada una vez más por un consumidor. El proceso se puede invertir cientos de veces, de modo que la vida útil de la celda se puede ampliar.
- **Pilas de combustible** [2]; en contraste con las baterías hasta ahora consideradas, las pilas de combustible funcionan en un proceso continuo. Los reactivos, que a menudo suelen ser hidrógeno y oxígeno, son alimentados continuamente a la celda desde el exterior. Las pilas de combustible no son sistemas reversibles.

3.1.3 HISTORIA Y EVOLUCIÓN DE LAS BATERÍAS

La mayoría de los historiadores datan la invención de las baterías en el siglo XVIII. Sin embargo, los hallazgos arqueológicos realizados en 1938 por Wihelm Köning en Irak otorga el origen de las baterías 2000 años atrás. Köning [3] descubrió un jarrón que contenía un cilindro de cobre con una varilla de hierro, al que llamó la pila de Badgad.

En 1800, los experimentos realizados por Alessandro Volta resultaron en la generación de una corriente eléctrica a partir de las reacciones químicas entre diferentes metales [4]. La pila voltaica (Fig. 2) utilizaba unos discos de cinc y plata y un separador de en un material poroso no conductor saturado con agua de mar. Cuando se apilaba de la forma mostrada en la figura, se podía medir un voltaje a través de cada disco metálico.



Figura 2. Pila de Volta.

Unos años más tarde, en 1803, Johann Ritter desarrolló la primera batería eléctrica de la historia, que consistía en una celda electroquímica formada por 50 discos de cobre separados por discos de cartón humedecidos por una solución salina. Por otro lado, en 1831, Michael Faraday con sus experimentos también demostró cómo un disco de cobre podía suministrar un flujo constante de electricidad al girar en un fuerte campo magnético, logrando así generar una fuerza eléctrica continua.

Ya en 1859, Gastón Planté [5] desarrolló un sistema de baterías de plomo-ácido. Su celda utilizaba dos planchas delgadas de plomo separadas por unas láminas de caucho

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

sumergidas en una solución de ácido sulfúrico. La capacidad inicial de la batería fue extremadamente limitada ya que la placa positiva tenía poco material activo disponible para la reacción, pero a medida que el ciclo se repetía daba lugar a una mayor conversión del plomo a dióxido de plomo, y la capacidad aumentaba materialmente.

Una década más tarde, en 1869, Georges Leclanché [6] inventó las pilas salinas y alcalinas, muy utilizadas en la actualidad. En 1899, el científico Waldmar Jungner [7] desarrolló la batería de Níquel-Cadmio, ampliamente comercializada. Esta tecnología sería aprovechada más tarde para desarrollar las baterías de Níquel-Hidrógeno y Níquel-Metal-Hidruro como sistemas de almacenamiento de energía para vehículos eléctricos.

Pasarían los años hasta que ocurriera otra revolución en el mundo de las baterías, cuando en la década de 1960 llegaron los sistemas de baterías de alta densidad de energía, con el desarrollo de baterías primarias de litio no acuosas con Li como ánodo, que llegarían a su mejora y posterior comercialización a partir de la década de 1970.

Durante los años 70 y 80, se iniciaron las primeras investigaciones de las baterías recargables de litio, que estaban constituidas generalmente por sulfuros o calcogenuros de metales de transición del tipo M_yS_z (principalmente TiS_2 y MoS_2) como cátodo, litio metálico como ánodo, y un electrolito no acuoso [8]. Sin embargo, estos intentos fallaron debido a los bajos voltajes exhibidos (< 2.5 V) por las celdas, al problema inherente de seguridad por el uso del ánodo de litio metálico y a la formación de dendritas de litio durante los ciclos de carga-descarga. Por esta razón, la investigación centró sus esfuerzos en varias estrategias que afectaron tanto al cátodo como el ánodo, Goodenough y col [8] fueron los primeros en encontrar un compuesto alternativo a los sulfuros de Li, $LiCoO_2$, material clave en este objetivo. Como consecuencia de su estructura, en este compuesto el ion Li^+ se puede extraer (proceso de carga) e insertar Li (proceso de descarga) de forma reversible, proporcionando además valores de potencial más elevado que los sulfuros. El problema del Li también se resolvió al disponer de un material capaz de insertar y extraer Li de manera reversible, el carbón en forma de grafito.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

La comercialización de la primera batería de iones de litio por Sony en 1990 (Fig. 3), con el compuesto de intercalación de LiCoO₂ como cátodo y grafito como ánodo, que proporcionaba un voltaje de 3.7 V frente al Li/Li⁺ y una mayor seguridad. En 1996, se lanzó al mercado una batería en la que una sal de Li que actúa como electrolito se incrustaba en un material polimérico [9], siendo una tecnología con la que todavía se abastecen de energía millones de dispositivos electrónicos diariamente.

En la actualidad, existe una creciente necesidad de encontrar sistemas que suministren mayores capacidades y densidades de energía, con el fin de satisfacer otras necesidades energéticas como las que requieren los vehículos eléctricos. Dentro de las nuevas tecnologías, se encuentra la batería de Li/S, cuya química en estos dispositivos se empezó a estudiar en la década de los sesenta. Herbert presentó la patente de un método en el que utilizaba el azufre elemental como material catódico en una batería [10]. La irrupción de la investigación en baterías Li-ion y el éxito en su comercialización dio lugar a un impasse en el sistema Li/S, investigación que se ha revitalizado en los últimos años.



Figura 3. Batería de Litio-ion.

3.2 BATERÍAS DE LITIO-AZUFRE

Las baterías de iones de litio (LIBs) llevan jugando un papel importante en los dispositivos electrónicos portátiles durante décadas debido a su alto rendimiento en comparación con otros sistemas de baterías. El principal inconveniente radica en la liberación de una energía limitada (en torno a 387 W h kg⁻¹ en la batería LiCoO₂/grafito) suficiente para dispositivos electrónicos portátiles, pero insuficiente para otra aplicaciones de mayor consumo energético [11].

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

El sistema de Li/S posee una alta capacidad teórica de 1675 mA h g⁻¹ y densidad de energía de 2600 W h kg⁻¹. La densidad de energía es cinco veces mayor que la del Li-ion (Fig. 4) [12] [13]. Además, el azufre es un elemento abundante, no tóxico y barato [14]. A pesar de las ventajas que presentan las baterías de Li/S, varios problemas le impiden realizar aplicaciones prácticas en la actualidad:

1. La característica aislante del azufre y sus productos de descarga (Li₂S) (5×10^{-30} S cm⁻¹), 20 órdenes de magnitud menor en comparación con la de un cátodo común basado en un óxido de metal de transición, dando lugar a una baja utilización de material activo [15].
2. La gran expansión/compresión volumétrica (80%) durante los procesos de descarga/carga debido a las diferentes densidades de azufre (2.03 g cm⁻³) y de los sulfuros de litio (1.67 g cm⁻³), lo que resulta en una inestabilidad de la estructura del electrodo [16].
3. Los polisulfuros intermedios solubles (Li₂S_n, 2 ≤ n ≤ 8) en el electrolito líquido durante el proceso de ciclado provocan el "efecto shuttle", que conduce a una pérdida de capacidad irreversible y una corrosión en el ánodo de litio metal [17].

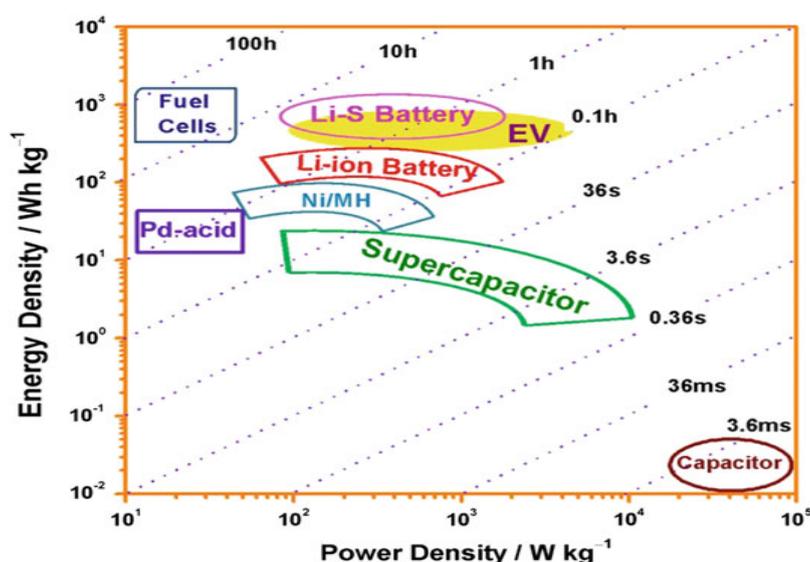


Figura 4. Comparación de los diferentes dispositivos de almacenamiento de energía en términos de potencia y densidad de energía.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

3.2.1 COMPONENTES

Una batería típica de Li/S consta de un cátodo basado en azufre, un electrolito, un separador, y un ánodo de litio metálico, según se muestra en la siguiente figura (Fig. 5). Cada uno de estos componentes se describen en los siguientes apartados.

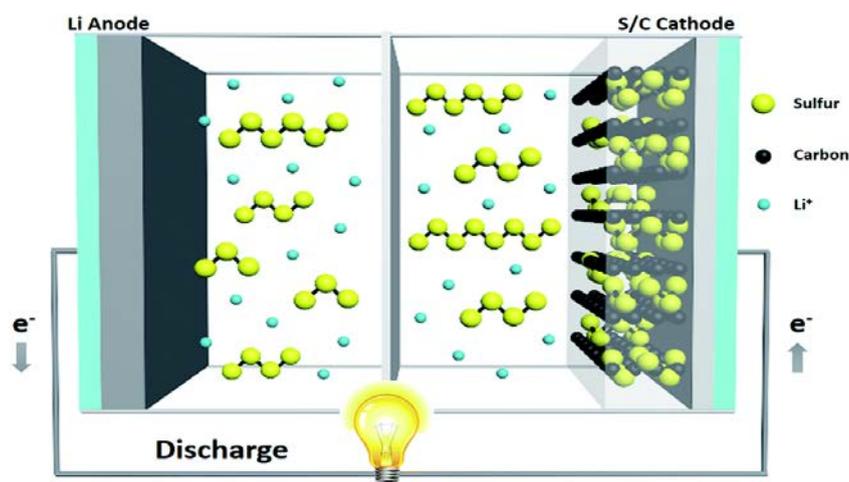


Figura 5. Esquema del funcionamiento de una batería de Li/S.

3.2.1.1 ELECTRODO POSITIVO

El cátodo o electrodo positivo, es donde tiene lugar la reacción de reducción durante la etapa de descarga. En el electrodo el azufre elemental (S₈) se reduce a ion sulfuro (S²⁻) con la consiguiente transferencia de dos electrones por átomo:



Durante la carga, el Li₂S se convierte en S elemental. La f.e.m es de 2C como hemos comentado, la capacidad teórica suministrada es de 1675 mA h g⁻¹ y la energía específica de 2600 W h kg⁻¹, un orden de magnitud mayor que la suministrada en las baterías de Li-ion (Fig. 6).

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

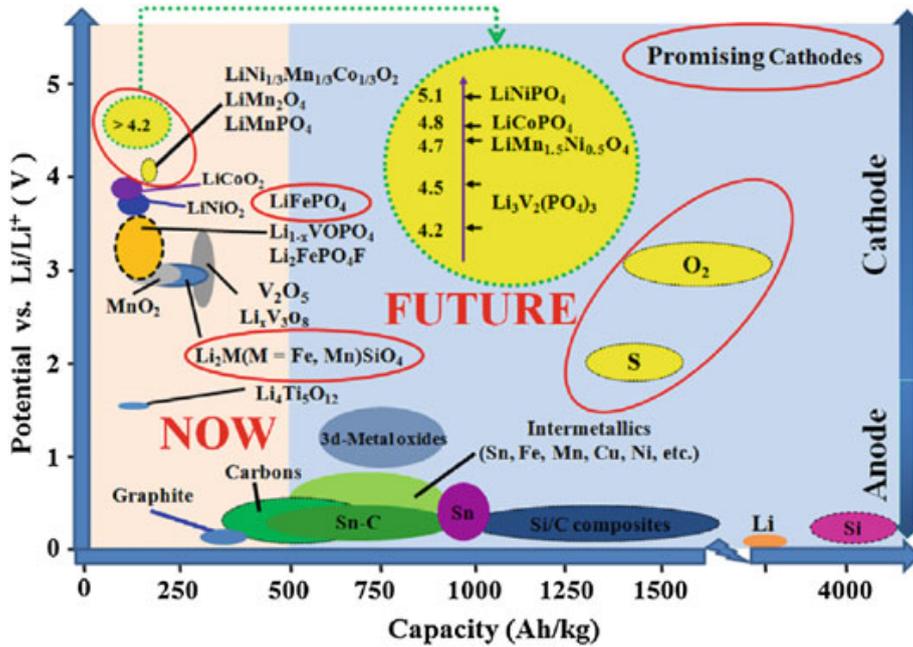


Figura 6. Comparación del potencial y la capacidad específica de los materiales del cátodo y ánodo seleccionados para las baterías de iones de litio (LIBs).

El mecanismo de la reacción es complejo como se pone de manifiesto en la forma de la curva de descarga/carga mostrado en la Fig. 8, y cuyo origen es la formación de diferentes polisulfuros Li_2S_n ($2 \leq n \leq 8$) consecuencia de la presencia de la molécula S_8 en la estructura del S cristalino. La curva de descarga presenta dos mesetas de voltaje que junto con su caída en la Figura corresponderían con cuatro regiones I, II, III y IV en las que se ha dividido la curva de descarga.

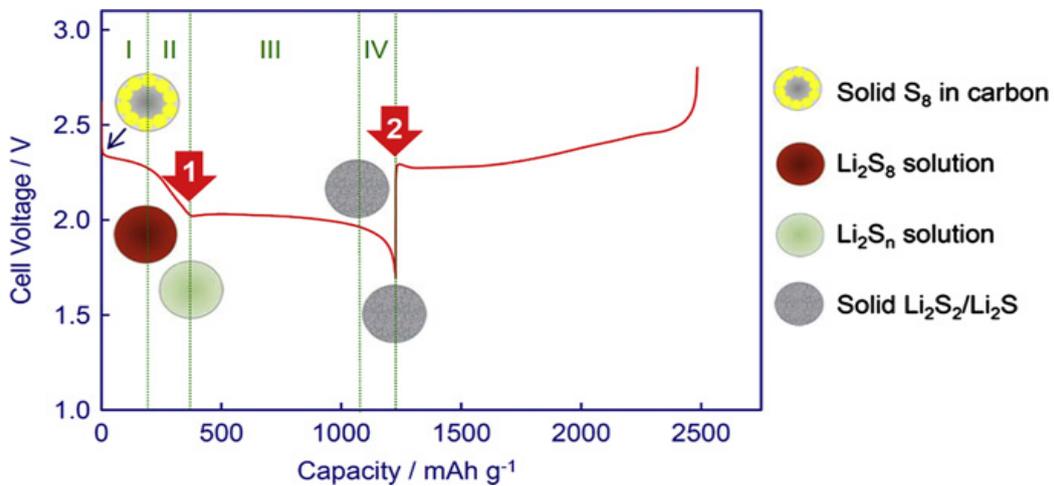


Figura 7. Perfil de voltaje de descarga y carga del primer ciclo de una batería de Li/S.

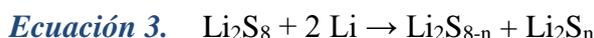
**COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S**

A continuación, comentamos los procesos químicos que tienen lugar en estas regiones.

Región I: se produce una reacción de reducción bifásica solido-líquida del azufre para dar 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 se disuelve en el electrolito líquido para convertirse en un cátodo líquido o catolito, dejando numerosos huecos en el cátodo:



Región II: se produce la reducción monofásica liquido-líquido del Li₂S₈ disuelto a polisulfuros de litio de bajo orden (Ecuación 3), durante la cual el voltaje de la celda disminuye abruptamente. La viscosidad de la disolución aumenta gradualmente con la disminución de la longitud de las cadenas S-S y con el aumento de la concentración de aniones polisulfuro, y alcanza un valor máximo en el final de la zona de descarga.



Región III: se produce la reducción bifásica líquido-sólido de los polisulfuros disueltos de bajo orden a Li₂S₂ (Ecuación 4). Esta región forma la segunda meseta de voltaje más bajo a 1.9-2.1 V, que contribuye a la capacidad principal de la celda Li/S.



Región IV: se produce la reducción sólido-sólido del Li₂S₂ insoluble a Li₂S insoluble (Ecuación 5). Este proceso es cinéticamente lento y generalmente sufre de alta polarización debido a la naturaleza no conductora e insoluble del Li₂S₂ y Li₂S.



COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

El perfil de voltaje en la carga es también complejo debido al transporte redox del polisulfuro disuelto y a la pobre nucleación del azufre elemental. Típicamente, el voltaje de carga muestra un aumento brusco al principio y dos mesetas poco profundas, terminando con un fuerte aumento. El aumento brusco inicial se debe a la polarización de la capa de pasivación del Li₂S en la superficie del cátodo y la siguiente inmersión poco profunda se debe a la despolarización por la oxidación electroquímica del Li₂S, insoluble, a los polisulfuros solubles. Se atribuyen dos mesetas principales de voltaje a la oxidación, una de los polisulfuros de cadena corta a cadena larga y otra de polisulfuros de cadena larga a azufre elemental, respectivamente. El último aumento agudo en el voltaje puede no aparecer cuando la transporte redox de polisulfuros es severo o la nucleación del azufre elemental es difícil.

Sin embargo, el azufre presenta una serie de inconvenientes, como su carácter aislante y la formación de polisulfuros intermedios (PS), que se disuelven en el electrolito y que afectan de manera negativa al tiempo de vida de la batería.

El carbón es un aditivo prometedor para mitigar alguno de estos inconvenientes por las siguientes razones:

- (a) su buena conductividad puede contrarrestar el carácter aislante del S [18].
- (b) también puede actuar como agente amortiguador de las tensiones creadas por los cambios de volumen implicados en la conversión $S \leftrightarrow Li_2S$.
- (c) además, la alta superficie específica y elevado volumen de poros con el que se puede preparar son propiedades valiosas para paliar el efecto “shuttle” al permitir la adsorción de los polisulfuros e impedir que emigren al ánodo de Li [19]. Al final de este apartado comentaremos con más detalle este importante fenómeno, exclusivo de la batería Li/S cuando trabaja con electrolitos líquidos.

La elevada atención que ha recibido el estudio de las baterías Li/S en los últimos años ha originado que una gran variedad de carbones hayan sido examinados como carbón black super P [20], negro de acetileno [21], carbón ketjen o pasta de carbón [22], carbones activados por métodos físicos o químicos [23], carbones altamente porosos (HPC) [24] o mesoporosos (MPC) [25], nanoesferas huecas (HCS) [26], nanohilos

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

(CNS), nanofibras (CNF) [27] o nanotubos de carbono (CNT) [28] sintetizados mediante plantillas, hasta grafeno [29], óxidos de grafeno (GO) [30] u óxidos de grafeno reducidos (RGO) [31], obtenidos por varios métodos de síntesis. Incluso existen carbones híbridos de nanotubos de carbono con grafeno [32] o carbones porosos [33].

Con este mismo objetivos se han utilizado también como aditivos óxidos metálicos como Al₂O₃ [34], TiO₂ [35], MnO₂ [36], V₂O₅ [37], SiO₂ [38], La₂O₃ [39] o Mg_{0.6}Ni_{0.4}O [40], y sulfuros metálicos de Fe, Co y Ni [41].

El electrodo se prepara comúnmente por medio de una emulsión o slurry que contiene el composite de S/carbón, un aditivo conductor como carbón black, y un aglutinante, el más común el polifluoruro de vinidileno (PVDF).

3.2.1.2 EFECTO SHUTTLE

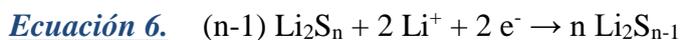
El efecto shuttle es un fenómeno que sólo ocurre en las baterías Li/S con electrolitos líquidos. Dicho fenómeno es el responsable de una alta autodescarga, baja eficiencia coulombica, migración severa del azufre y un decaimiento rápido de la capacidad. Este efecto imparte una alta movilidad a las especies de azufre, los polisulfuros (PS), y conduce a una precipitación incontrolable de Li₂S₂ y/o Li₂S, que son insolubles [42].

Como consecuencia, la alta movilidad de las especies de azufre afecta significativamente los perfiles de carga-descarga de las celdas de Li/S. La migración del azufre explica la autodescarga celular. La precipitación de las especies de sulfuro fuera de la región del cátodo resulta en una pérdida de materiales activos y en un fallo estructural de la celda. Como los PS son propensos a disolverse en el electrolito líquido durante el proceso de carga, los polisulfuros de cadena corta se oxidan a polisulfuros de cadena larga en el cátodo, los cuales podrían difundirse al ánodo y formar polisulfuros de cadena corta con el litio metal. Los polisulfuros de cadena corta podrían difundirse de nuevo al cátodo para ser oxidados a polisulfuros de cadena larga. Por eso, a este fenómeno de difusión continua de polisulfuros entre ánodo y cátodo se denomina efecto shuttle (Fig. 8).

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

El efecto shuttle conduce a dos problemas importantes:

Por un lado, la eficiencia coulombómica durante el proceso de carga/descarga puede disminuir hasta un 90% o incluso más. Por otra parte, el litio metálico puede reaccionar con los polisulfuros y el electrolito durante todo el tiempo (Ecuaciones 6 y 7), manteniendo la ruptura y regeneración de la interfase de electrolito-sólido (SEI), lo cual acelera la descomposición del electrolito y al fallo en el funcionamiento de la batería de Li/S.



Con el fin de controlar el efecto shuttle, los materiales clave de la batería Li/S tienen que ser más desarrollados. Estos materiales incluyen materiales hospedadores de azufre, nuevos electrolitos, separadores y ánodos. Los mecanismos básicos de inhibición de dicho efecto de los diferentes componentes de la batería se muestran abajo (Fig. 9).

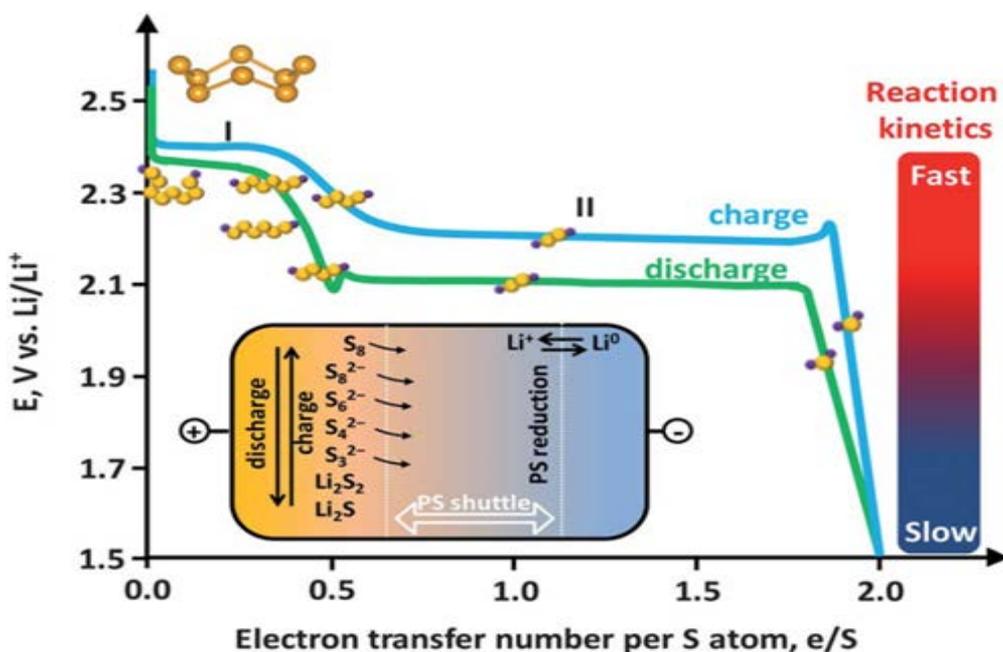


Figura 8. Ilustración del efecto shuttle de los polisulfuros (PS) en una batería de Li/S.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

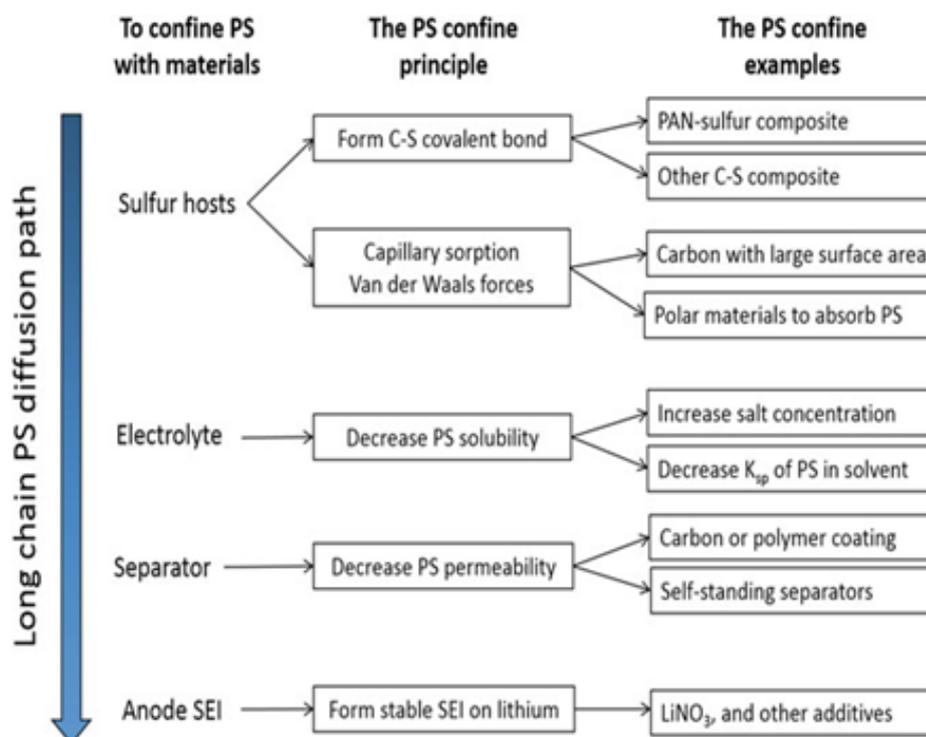


Figura 9. Mecanismos de inhibición del efecto shuttle en los diferentes componentes de una batería de Li/S.

3.2.1.3 ELECTROLITO

El electrolito juega un papel importante en el transporte eficaz de los iones Li⁺ entre los electrodos y funciona como un medio de transferencia de carga dentro de los cátodos que contienen azufre. Sin embargo, los comportamientos electroquímicos de cada electrolito, principalmente en los electrolitos líquidos, pueden ser diferentes debido a la diferente solubilidad e interacciones químicas de los polisulfuros (PS) con los diversos disolventes. Así, un electrolito ideal debe poseer las siguientes características:

- (1) Buena conductividad iónica ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ de - 40 a 70°C) para minimizar la resistencia interna
- (2) Excelente capacidad en el transporte de iones de litio, con un número de transferencia de iones de litio que se aproxime a la unidad (para limitar la polarización de la concentración)
- (3) Moderada solubilidad de los polisulfuros (PS)

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- (4) Baja viscosidad
- (5) Amplia ventana de voltaje electroquímico (de 1.5 a 3.5 V)
- (6) Compatibilidad con otros componentes de la batería de Li/S
- (7) Buena estabilidad química contra el ánodo de litio.
- (8) Estabilidad térmica (hasta 70°C)
- (9) Bajo costo
- (10) Respetuoso con el medio ambiente

Electrolito líquido: un electrolito líquido en una batería de Li/S está compuesto por una sal de litio y uno o varios disolventes orgánicos. La sal utilizada con mayor frecuencia en baterías Li-ion, LiPF₆, es inestable frente a los polisulfuros, de ahí el empleo de otras sales más estables hacia estas especies. Las más utilizadas son LiClO₄LiCF₃SO₃ (triflato) y LiN(CF₃SO₂)₂ (LiTFSI), químicamente estables con los polisulfuros (PS) y son capaces de formar una película protectora estable sobre la superficie del litio [43]. Además, la adición de LiNO₃ [44] como aditivo permite formar una interfase electrolito-sólido (SEI) químicamente estable y además, disminuye la reacción de polisulfuros con el litio, mejorando la eficiencia coulombica y la capacidad de ciclado.

Los disolventes basados en éter son estables con especies de azufre reducidas durante el ciclado de la batería. Los disolventes más comúnmente usados son: 1,3-dioxolano (DOL), 1,2-dimetoxietano (DME) y tetra(etilenglicol)dimetiléter (TEGDME) [45].

Los líquidos iónicos (ILs), son otro tipo de electrolitos líquidos que poseen propiedades como ser no volátiles y no inflamables, con ventanas de estabilidad electroquímica relativamente grandes. En comparación con los electrolitos orgánicos convencionales, los ILs son electrolitos mucho más seguros en términos de evitar los problemas de fugas y/o gaseado. Sin embargo, los ILs tienen una viscosidad más alta que los electrolitos tradicionales, ofreciendo unas conductividades más bajas. Estos siempre se utilizan como aditivos para los electrolitos líquidos tradicionales debido a su alto costo. Así, con el desarrollo de electrolitos híbridos orgánicos/ILs, las propiedades celulares resultantes pueden compensar las diferencias de costos. Generalmente, un electrolito de líquido iónico está compuesto por una parte aniónica formada por el anión TFSI, y una parte

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

catiónica que puede estar formada por compuestos orgánicos como: 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM), 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM), 1-Butil-1-metilpirrolidinio (PYP14), y 1-butil-1- metilpiperidinio (PYP14) [46].

Electrolito sólido: Debido a la alta solubilidad y la rápida difusión de los polisulfuros en el electrolito líquido, se ha propuesto el uso de electrolitos sólidos con el fin de eliminar el efecto shuttle de los polisulfuros (PS) por completo e inhibir el crecimiento de dendritas en el ánodo de litio metal, evitando así los problemas intrínsecos de fugas de materiales activos en los electrodos e inflamabilidad en los electrolitos líquidos.

Según su naturaleza, los electrolitos sólidos se dividen en tres categorías principales:

(i) Electrolitos sólidos poliméricos (SPE): están formados por sales de litio incorporadas en matrices poliméricas y dispersas en películas delgadas, como el óxido de polietileno (PEO) [47]. Los SPEs tienen buenas propiedades mecánicas, pero presentan bajas conductividades, del orden de 10^{-8} S cm⁻¹ a 20 ° C, y aunque proporcionan una alta capacidad de descarga inicial de 1600 mA h g⁻¹, esta se desvanece rápidamente. Con la investigación reciente, se ha logrado una mejora significativa en la conductividad hasta 10^{-4} S cm⁻¹ mediante el tratamiento en molino de bolas [48] o con la adición de SiO₂ [49]. También, la adición de Al₂O₃ [50], TiO₂ [51], ZrO₂ [52] o LiAlO₂ [53] permite estabilizar al Li₂S, y por lo tanto mejora la capacidad inicial.

(ii) Electrolitos poliméricos en gel (GPE): consisten en un gel de un polímero con un electrolito confinado, que se obtiene por reticulación, gelificación o dispersión, como el PEO-TEGDME [54], PEO-PVDF [55] y PDVDF-HPF [56]. Presentan mayores conductividades que los electrolitos poliméricos, del orden de 10^{-4} S cm⁻¹.

(iii) Electrolitos inorgánicos: están constituidos por fases cristalinas o amorfas. Los de mejores perspectivas para baterías de Li/S son los sulfuros mixtos de composición variada como las fases cristalinas como Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄) [57] o Li_{3.833}Sn_{0.833}As_{0.166}S₄ [58] y amorfas como Li₂S-SiS₂ [59] y Li₂S-P₂S₅ [60]. Presentan conductividades del orden de los 10^{-4} - 10^{-3} S cm⁻¹.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

3.2.1.4 SEPARADOR

El separador es una parte importante en las baterías de Li/S con la función de separar el cátodo y el ánodo, e impedir el cortocircuito interno mientras que se mantiene activa la difusión de los iones. El separador debe cumplir los siguientes requisitos:

- (1) facilidad a la difusión de iones Li⁺ y baja permeabilidad a los aniones de polisulfuro (PS).
- (2) buena estabilidad química, térmica y mecánica para prevenir la corrosión electroquímica y la perforación de las dendritas de litio.
- (3) bajo costo para su producción a gran escala.

Los separadores usados en baterías de Li/S son iguales que en baterías de Li-ion, incluyendo membranas poliméricas microporosas, membranas cerámicas inorgánicas, y las membranas de electrolito polimérico sólido. Sin embargo, las membranas de polímero microporoso, como las de polipropileno (PP) o polietileno (PE), poseen poros > 30 nm y no pueden detener de manera eficiente la difusión de iones S_n²⁻ (n > 2).

La investigación reciente demuestra que algunas membranas podrían ayudar a confinar la migración de los polisulfuros. Por ejemplo, las membranas hechas de óxido de polietileno (PEO) [61], cerámicas de V₂O₅ [62], en gel de PVDF microporoso/LiTFSI [63], o de intercambio iónico como las de tipo ácido sulfónico (SO₃⁻) [64]. También, la modificación de los separadores o la introducción de una capa intermedia entre el cátodo y el separador sería una ruta prometedora para atrapar a los polisulfuros y reducir la reacción parasitaria. Por ejemplo, mediante la incorporación de una capa fina de un copolímero (Nafion) en un separador de polipropileno (PP) convencional [65].

Otra alternativa, sería insertar una membrana intermedia entre el cátodo y el separador que impida la difusión de los polisulfuros hacia el ánodo. Entre los materiales utilizados para la preparación de estas membranas destacar los basados en carbón: óxido grafítico reducido (RGO) [66], nanotubos de carbono (MWCNT) [67], nanofibras de carbono (CNF) [68] o carbones microporosos (MPC) [69].

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

3.2.1.5 ELECTRODO NEGATIVO

El ánodo o electrodo negativo consiste en una lámina de litio metal, y es donde tiene lugar la reacción de oxidación. El litio metálico tiene una capacidad teórica de 3862 mAh g⁻¹. Sin embargo, su uso conlleva problemas de seguridad, ya que el litio es muy reactivo y tiende a formar dendritas que reaccionan con los polisulfuros, provocando la corrosión del litio, el consumo de electrolito, un rendimiento de ciclado pobre, y una baja eficiencia coulombica. Además, el electrolito y los disolventes orgánicos utilizados son inestables en su superficie, y como consecuencia reaccionan entre sí formando una capa de pasivación de compuestos orgánicos e inorgánicos en la interfase electrolito-sólido (SEI), diferente según el electrolito utilizado. Esta capa de pasivación formada en la superficie del ánodo de litio posee unas propiedades distintas a las del propio litio, pero similares a las del electrolito de estado sólido. Esta capa podría inhibir la permeación del electrolito y detener las reacciones entre el electrolito y el litio metálico. Como hemos señalado antes, el LiNO₃ es uno de los aditivos funcionales más eficientes para hacer frente a alguno de estos problemas.

Alternativas más costosas implican la sustitución del Li metal por aleaciones del elemento: Li-Si, Li-Al, Li-Mg o Li-B [70], que obviamente reduce la capacidad y la energía específica de la batería.

El empleo de fases litiadas tipo Li_xSi [71] o Li_xC [72] es otra de las propuestas para resolver los problemas del ánodo de litio metal.

3.2.1.6 DESVANECIMIENTO DE LA CAPACIDAD

El desvanecimiento de la capacidad de las baterías de Li/S durante el ciclado es otra cuestión clave que debe resolverse. En general, este fenómeno está relacionado con los tres componentes de la batería de Li/S: el ánodo, el electrolito y el cátodo [73].

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

Ánodo: el litio metal se disuelve continuamente y se deposita en el ánodo durante el proceso de descarga y carga. Sin embargo, durante la carga, las partículas de litio podrían depositarse de manera desigual en el ánodo en forma de dendritas, y estas serían eliminadas durante el ciclado (Fig. 10). Como resultado, el litio activo se consumirá como litio muerto, lo que conduce a una disminución de la capacidad de la batería.

De hecho, las baterías de litio siempre están diseñadas para tener una cantidad excesiva de litio cuando se utilizan litio y azufre como materiales activos. En ese caso, el litio no causará el desvanecimiento de la capacidad en los primeros ciclos. Sin embargo, si el exceso de litio se agota, la capacidad de la batería se deteriora rápidamente.

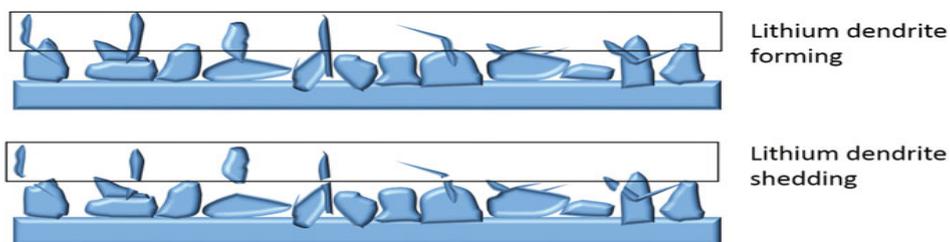


Figura 10. Mecanismo de formación y posterior mudaje de dendritas litio en al ánodo.

Cátodo: la agregación de los productos sólidos de carga y descarga (Li_2S , Li_2S_2 y S_8) conduce a un peor contacto entre los materiales activos del ánodo y el cátodo y los electrodos. Además, las partículas agregadas de Li_2S y S podrían bloquear los canales de transporte de iones de litio en el cátodo, lo que dificultaría las reacciones posteriores (Fig. 11).

En adición, una porción de los polisulfuros (PS) generados se difundirían hacia el ánodo y el separador, y no podrían volver hacia el cátodo, conduciendo también a un desvanecimiento de la capacidad en la batería. Debido a que la última parte de la pérdida de capacidad es relativamente constante, representando alrededor del 10-20% de la capacidad total, la agregación de los productos de carga y descarga es la razón principal del desvanecimiento de la capacidad del cátodo de la batería de Li/S.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

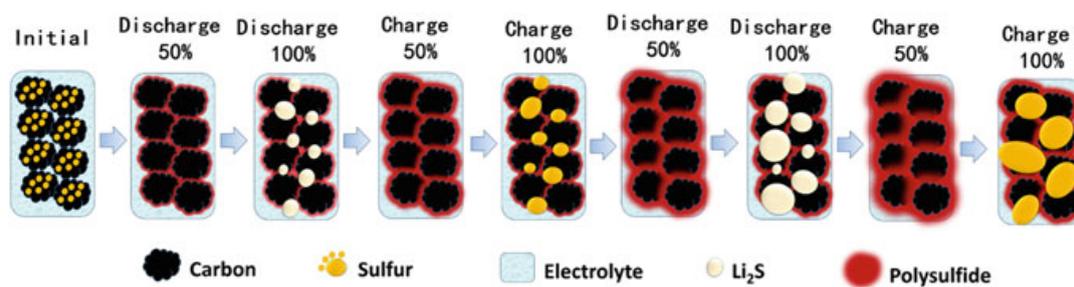


Figura 11. Mecanismo de agregación y posterior bloqueo de los productos de carga y descarga en el cátodo.

Electrolito: durante el proceso de carga/descarga, el electrolito sigue reaccionando con el ánodo de litio y forma la interfase de electrolito-sólido (SEI). Mientras tanto, el electrolito se iría consumiendo, conduciendo a un aumento de la concentración de polisulfuros (Fig. 12). Como resultado, resulta más difícil que los polisulfuros se difundan en la interfase cátodo/electrolito, provocando una fuerte polarización de la concentración, y entonces el proceso de carga/descarga se termina prematuramente al voltaje de corte. Finalmente, el electrolito se secaría y la batería de Li/S nunca se cargaría o descargaría de nuevo.

Por otra parte, durante la descomposición electrolítica, podrían generarse algunos gases como H₂, CH₄ y CO, lo que perturbaría aún más la continuidad del electrolito y disminuiría la estabilidad de la batería. Y en el peor de los casos, el envase de la batería podría romperse debido a la presión interna excesivamente alta, corriendo el riesgo de provocar una explosión en la propia batería.

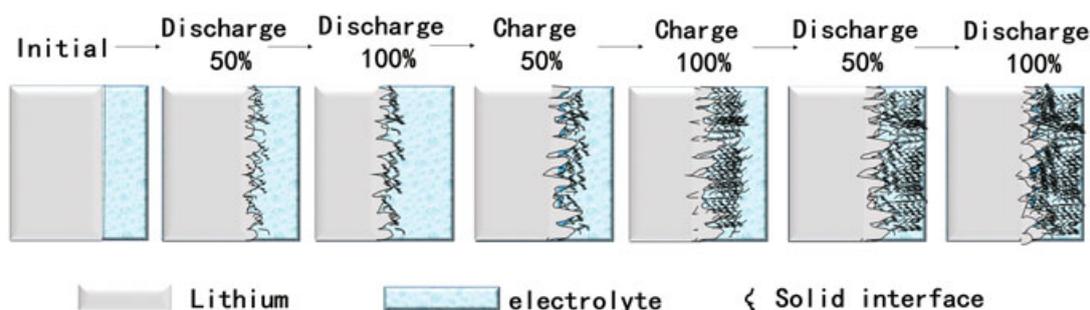


Figura 12. Cambio morfológico de la interfase electrolito-sólido (SEI) durante carga y descarga en electrolito líquido.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

4. OBJETIVOS

Varios han sido los principales objetivos del presente Trabajo Fin de Máster orientados al desarrollo de materiales avanzados para su aplicación en baterías de Li/S.

En primer lugar, como tema de investigación se ha elegido el estudio de compuestos de óxido de manganeso con morfología y propiedades características, como una opción prometedora en la resolución de los problemas existentes en baterías de Li/S, como es el atrapamiento de los intermedios de polisulfuro (PS) generados en las reacciones durante la etapa de descarga de la batería, que provocan el conocido como efecto shuttle.

Como objetivos de este trabajo caben destacar los siguientes:

1. Síntesis de dióxido de manganeso en forma de microesferas a partir de sus precursores.
2. Utilización de un carbón activado de hueso oliva como matriz porosa.
3. Caracterización de los materiales mediante diferentes técnicas.
4. Preparación y caracterización de composites de carbón activado/S y carbón activado/MnO₂/S.
5. Estudio de las propiedades electroquímicas de los composites actuando como electrodos en baterías de Li/S.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

De acuerdo con los objetivos planteados para la realización del presente trabajo, se escogió un carbón activado procedente de residuos agrícolas, concretamente del hueso de oliva. Se trata de un residuo de la industria aceitera, que se produce en gran cantidad, principalmente en España y en otros países Mediterráneos, considerándose además como uno de los residuos más importantes de la industria agroalimentaria en Andalucía. Una vez sintetizado dicho carbón, fue utilizado para preparar unas matrices con un óxido de manganeso, concretamente dióxido de manganeso, que fue sintetizado por vía hidrotermal. Posteriormente, se prepararon los electrodos composites con azufre, que

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

actúan como cátodo en la batería. La caracterización de los materiales se realizó mediante Difracción de Rayos X (XRD), Análisis Termo-Gravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), y medidas de Adsorción-Desorción de Gases (BET). Por otra parte, las propiedades electroquímicas de los electrodos se estudiaron mediante medidas Galvanostáticas de Carga-Descarga (GCD).

5.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL ELECTRÓDICO

Los materiales sintetizados fueron (1) carbón activado procedente del hueso de oliva, (2) dióxido de manganeso, (3) unos composites formados por carbón, azufre y dióxido de manganeso. Los reactivos utilizados para las síntesis son de calidad analítica y fueron suministrados por diferentes casas comerciales como Merck, Sigma-Aldrich o Panreac.

5.1.1 PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO DE HUESO DE OLIVA (CAHO)

El carbón activado a partir de huesos de oliva (CAHO) se preparó en la planta bioenergética S.C.A. El Tejar, Córdoba (España). Esta planta se encarga de recoger los residuos obtenidos en las industrias de producción de aceite de oliva (almazaras) para producir energía eléctrica a partir de la combustión de dichos residuos.

En la almazara, mediante una extracción en dos fases, se obtiene por una parte el aceite comercial y por otra parte el residuo principal, el alpeorujo. En las instalaciones de El Tejar, los huesos de aceituna fueron separados de este alpeorujo mediante procesos de ventilación y tamización.

Una vez separados, se sometieron a un proceso de lavado y posterior secado en un horno tubular a 200°C, seguido de una etapa de calcinación a 700°C. Posteriormente el carbón fue activado bajo corriente de vapor de agua. El proceso específico descrito para la obtención del carbón se llevó a cabo en la planta de producción de Ibérica de Carbones S.A., situada en las propias instalaciones de El Tejar.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

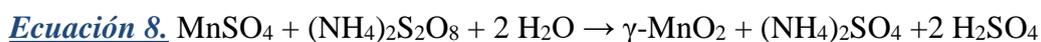
El producto sintetizado fue sometido a un proceso de molienda, obteniéndose un carbón activo en forma de un polvo fino de color negro, como muestra la figura 13, tras dejarlo secar en estufa a 120°C. En la Figura se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la preparación del Carbón activado de hueso de oliva (CAHO).



Figura 13. Esquema del proceso de obtención del CAHO.

5.1.2 PREPARACIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO (γ -MnO₂)

La obtención del óxido de manganeso (IV) se realizó mediante síntesis hidrotermal. Se disolvieron MnSO₄, 51 mmol, y (NH₄)₂S₂O₈, 51 mmol, en 260 mL de agua desionizada, y se agitó la disolución durante 15 min para promover su homogenización. A continuación, se introdujo la disolución en cuatro autoclaves de 80 ml de capacidad y se calentaron a 90°C durante 6 h. Finalmente, el óxido de Mn resultante de cada una de las bombas se filtró, lavó con agua destilada y etanol absoluto varias veces, y se seca en estufa a 80°C durante 24 h. El rendimiento fue del 70%. En la Figura 14 se muestra las diferentes etapas de la síntesis. La reacción química que tiene lugar es:



COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

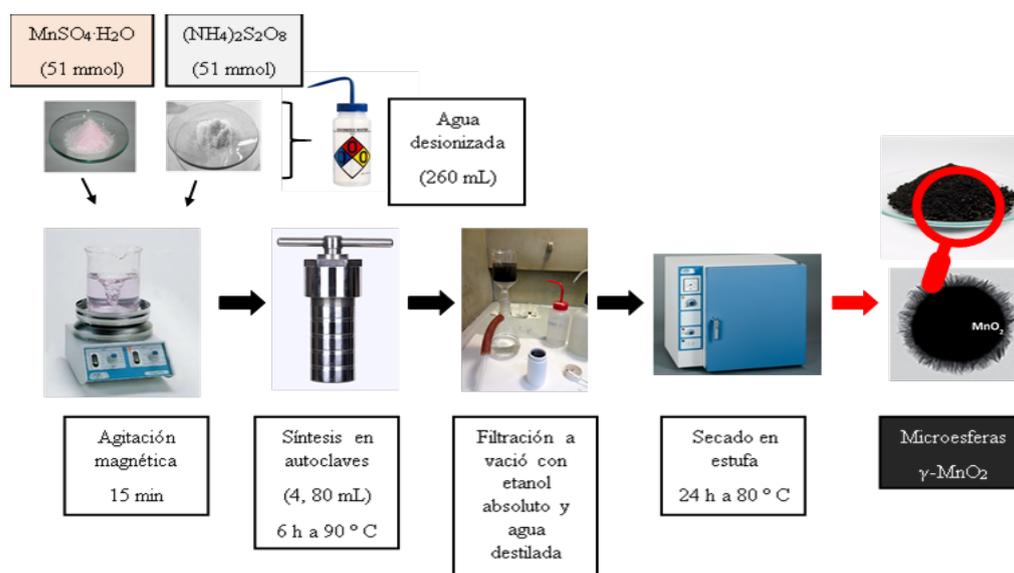


Figura 14. Esquema del proceso de síntesis de las microesferas de γ -MnO₂.

5.1.3 PREPARACIÓN DE LOS COMPOSITES

El composite formado por el carbón activado y S en proporción 40:60 (% peso), se preparó en un molino de bolas y realizando la molienda en vía húmeda (EtOH). Los dos composites formados por el carbón activado, MnO₂ y azufre, en proporción 20:20:60 (% peso), se prepararon siguiendo dos procesos diferentes, uno mediante molienda similar al anterior y el otro basado en la preparación inicial de una matriz entre el carbón y los precursores del MnO₂ por vía hidrotermal, y a la que posteriormente se le añadió el azufre por agitación magnética con ultraturrax (stirring).

1. Composite de molienda C/S:

Este composite se preparó por molienda en vía húmeda con etanol absoluto (Fig. 15). Para ello, se prepararon 4g de una mezcla de los dos componentes en un vaso de precipitados, en proporción C/S 40:60 (% en peso), añadiendo después 10 mL de etanol absoluto para la síntesis por vía húmeda. Después, se introdujo la mezcla resultante en un molino de bolas, utilizando como recipiente una vasija de 8 bolas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro. Las condiciones de la molienda fueron las siguientes:

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- Velocidad: 300 rpm
- Tiempo: 3 h
- Inversión de giro: Sí
- Intervalos de inversión de giro: 15 min
- Tiempo de pausa del molino: 5 min

Una vez terminado el proceso de molienda, se obtuvo una emulsión de color negro que se secó en estufa a 60°C durante 24 h. Para homogeneizarlo se molió con el mismo molino en condiciones más suaves (100 rpm). De ahora en adelante, a este composite lo llamaremos C/S_Mol.

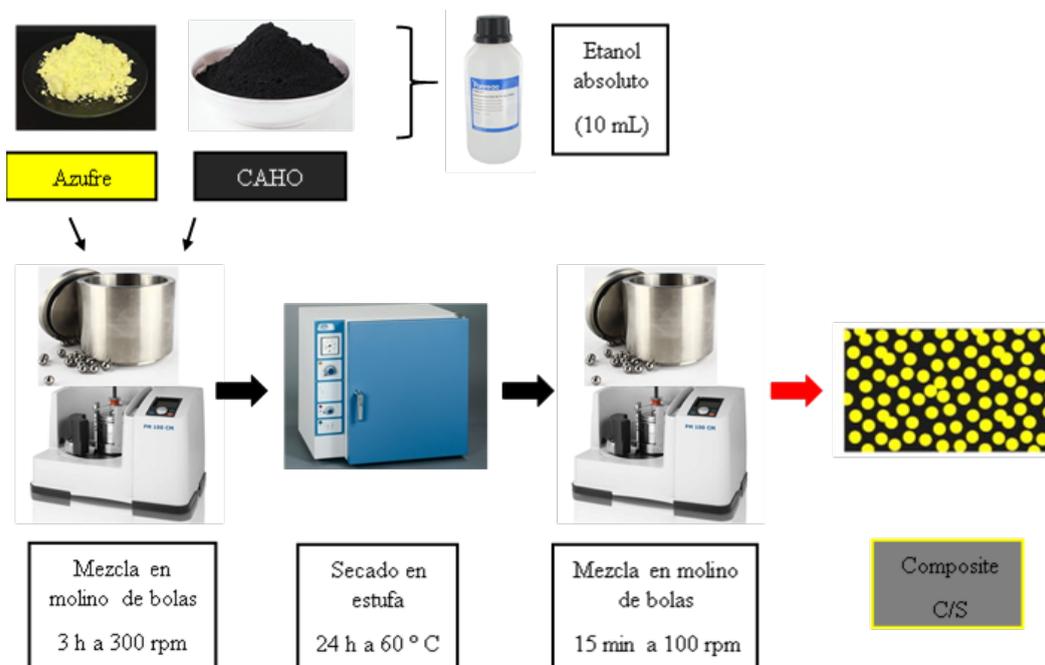


Figura 15. Esquema del proceso de síntesis de los composites de molienda C/S y C/γ-MnO₂/S.

2. Composite de molienda de carbón-MnO₂-azufre

Este segundo composite se preparó utilizando el mismo procedimiento que el composite anterior (Fig. 15). La relación C/MnO₂/S fue 20:20:40 (% en peso). Lo llamaremos composite C/MnO₂/S-Mol

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

3. Composite hidrotrotermal de carbónMnO₂-azufre.

Este tercer composite se preparó en dos etapas. La mezcla de precursores del MnO₂ y C se sometió al mismo tratamiento hidrotrotermal utilizado en la síntesis del óxido, utilizando cantidades de precursores de Mn para que la composición de matriz C/MnO₂ fuera 50:50 (% en peso) (Fig. 16). Una vez seca la matriz de C/MnO₂, se le añadió S utilizando agitación magnética con ultraturrax en vía húmeda (etanol). Se prepararon 2 g de mezcla en la proporción C/MnO₂/S 40:60 (% en peso). Las condiciones para la agitación magnética con ultraturrax fueron ajustadas para que fuesen similares a los composites sintetizados por molienda:

- Velocidad: 4000 rpm
- Tiempo: 14 min

Una vez terminado el proceso agitación magnética, se obtuvo un composite con aspecto de líquido negruzco, que se dejó secar en estufa a 60°C durante 24 h. Al composite lo llamaremos C/MnO₂/S_BH

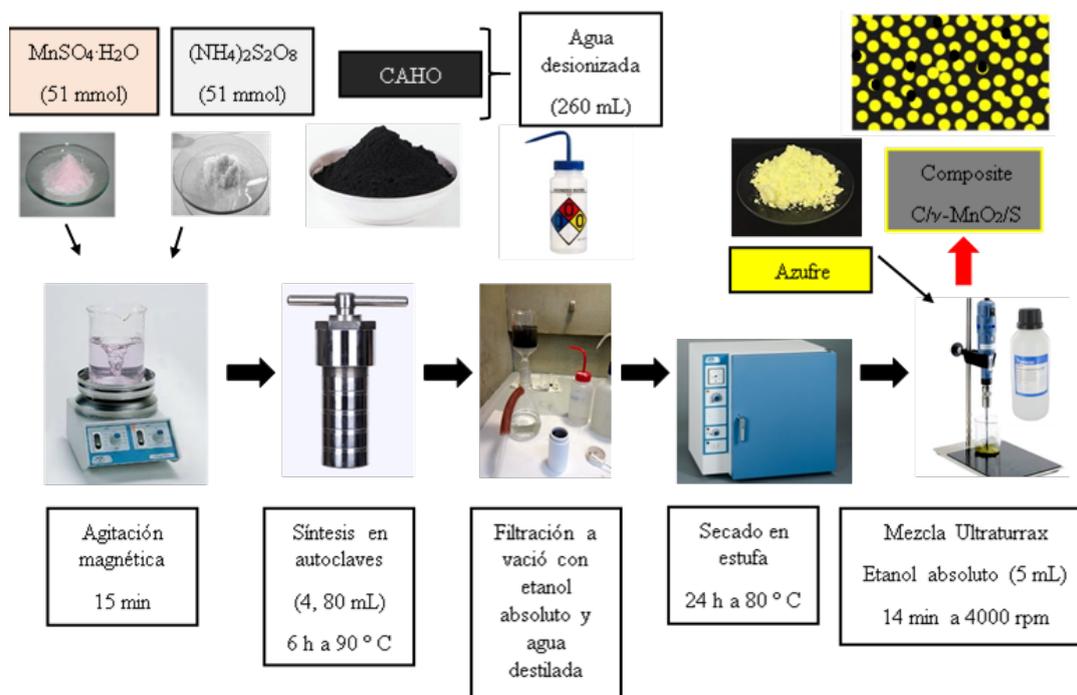


Figura 16. Esquema del proceso de síntesis del composite hidrotrotermal C/γ-MnO₂/S.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

5.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, TEXTURAL, MORFOLÓGICA Y QUÍMICA

A fin de conocer las características y propiedades de los materiales sintetizados, se han utilizado diferentes técnicas de caracterización que aportarán información relacionada con la estructura: Difracción de Rayos X (XRD); con la composición química: Análisis Termo-Gravimétrico (TGA), Microanálisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDAX); y con la textura y la morfología de los materiales analizados: Isotermas de Adsorción-Desorción de Nitrógeno (BET), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

5.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Esta técnica es uno de los mejores métodos para obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en un material cristalino, así como la medida de las dimensiones, simetría y posiciones de los átomos en la celda unidad. Se trata de una técnica no destructiva, es decir, permite recuperar la muestra analizada, que suministra información sobre la estructura cristalina del compuesto en cuestión. La difracción de rayos X puede interpretarse mediante un modelo de reflexión de los fotones por los planos cristalográficos del material.

La condición para que los haces reflejados se encuentren en fase, es decir, para que se produzca interferencia constructiva, viene dada por la ley de Bragg (Ecuación 9):

$$\text{Ecuación 9. } n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciado entre los planos cristalográficos de la red cristalina, n un número entero y θ es el ángulo que forma el haz incidente y el plano de reflexión (Fig. 17). Así, los diagramas de difracción obtenidos terminan siendo una huella dactilar de la muestra analizada.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S

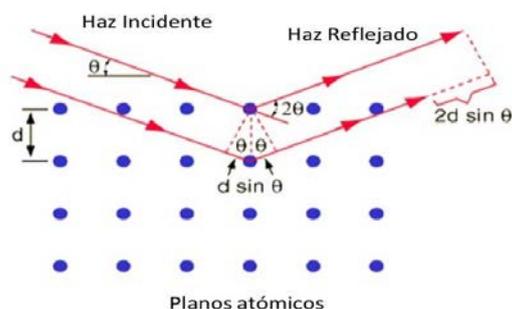


Figura 17. Esquema del proceso de Difracción de Rayos X.

Por otro lado, en la modalidad de difracción en polvo, un haz de rayos X incide sobre una muestra en polvo finamente dividida que posee sus cristales orientados al azar en todas las direcciones del espacio, produciéndose así las interacciones posibles. Se varía el ángulo θ y se registra el haz difractado de aquellos planos que cumplen la ecuación. 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), que es característico de cada material, y por lo tanto sirve para su identificación.

Para la difracción se utilizó un equipo Bruker D8 Discover (Fig. 18). 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 Diffrac.EVA MFC 3.1

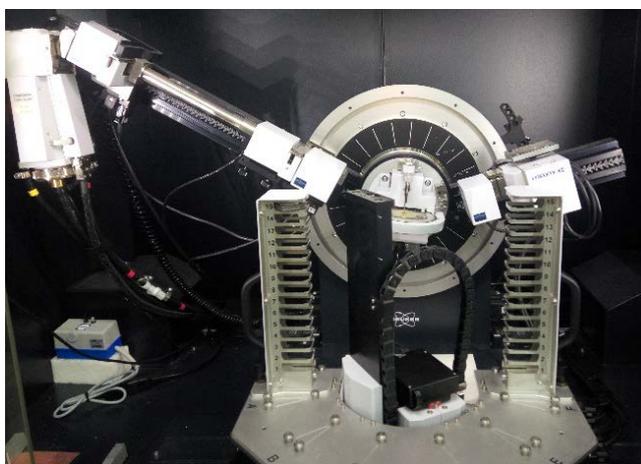


Figura 18. Equipo de Difracción de Rayos X Bruker D8 Discover (Grupo IUQFN).

5.2.2 ANÁLISIS TERMO-GRAVIMÉTRICO (TGA)

En las técnicas de análisis térmico, se realiza la medida de una propiedad física de un material en función de la temperatura, mientras la muestra es sometida a calentamiento en condiciones controladas. La técnica de termo-gravimetría permite registrar de manera continua la variación de peso que experimenta un material, en atmósfera controlada, debido a reacciones químicas o cambios físicos que se puedan producir en este conforme aumenta la temperatura de calentamiento. Así, es posible identificar y cuantificar los procesos implicados en las reacciones sólido-gas. La representación de la pérdida o ganancia de peso en función del tiempo se denomina termograma.

Los análisis termo-gravimétricos se realizaron en una termobalanza TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo (Fig. 19). Las condiciones empleadas en las medidas dependen de la muestra a analizar y del tipo de información que se pretenda obtener. De forma general, tanto para el análisis del dióxido de manganeso y sus respectivas matrices con carbón activado, como para la obtención del porcentaje de S en los diferentes composites, las experiencias se llevaron a cabo en atmósfera de N₂ (caudal de 100 mL min⁻¹) en un rango de temperatura comprendido entre 30 y 800°C, con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹. Mientras que, para la composición de la muestra de carbón activado, la experiencia se llevó a cabo en atmósfera de O₂ (caudal de 100 mL min⁻¹) en un rango de temperatura comprendido entre 30 y 800°C con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹. Se utilizaron crisoles de aluminio de 100 µL.



Figura 19. Equipo de TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo (Grupo FQM-175).

5.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las técnicas de microscopía electrónica se basan en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la materia. Al hacer incidir un haz focalizado de electrones sobre un material, parte de los electrones son adsorbidos o transmitidos, pero otros electrones como los retrodispersados, secundarios o de tipo Auger dan lugar a diversas radiaciones que aportan información sobre la microestructura y composición de una zona localizada de la muestra.

Así, el empleo de electrones transmitidos da lugar a la llamada Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), mientras que los electrones secundarios o retrodispersados da lugar a la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), que es el único modo de microscopía electrónica utilizado en el presente trabajo (Fig. 20).

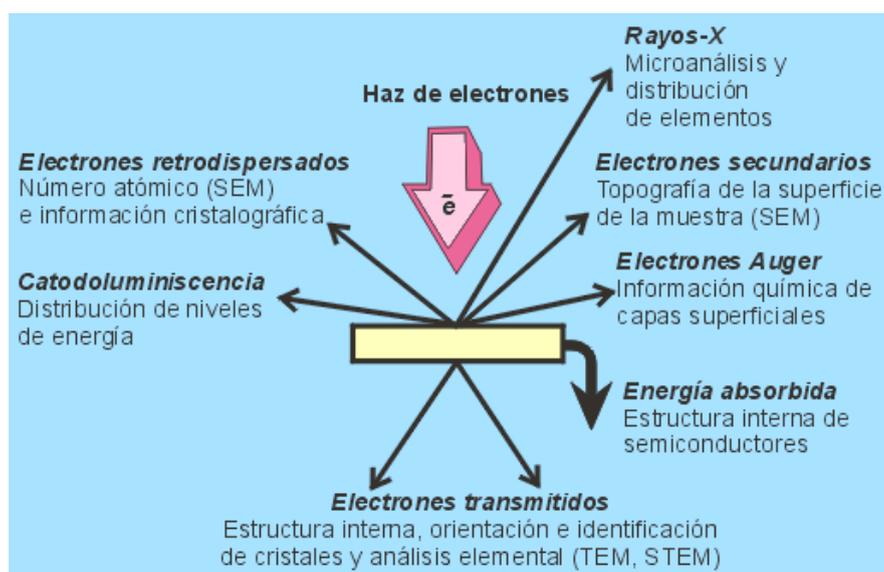


Figura 20. Partículas y radiaciones producidas al incidir un haz de e^- en una muestra.

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica muy útil para analizar tanto la morfología como el tamaño de partícula, ya que permite obtener imágenes en tres dimensiones. Para ello, la muestra ha de ser fijada sobre una cinta adhesiva de grafito. Además, cuando hay muestras que no son conductoras, se les puede realizar un tratamiento mediante sputtering con una fina capa de oro para mejorar las imágenes.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7800F (Fig. 21), 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. Las muestras fueron depositadas sobre una cinta de grafito adherida a un portamuestras de cobre. Las muestras no conductoras fueron recubiertas con una fina capa de oro por sputtering.



Figura 21. Equipo SEM JEOL JSM 7800 F (SCAI UCO).

5.2.4 ANÁLISIS DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDX)

Esta técnica se lleva a cabo en un espectrómetro de Rayos X de dispersión de energía. Las diferentes longitudes de ondas emitidas por la muestra son separadas en base a su energía, por medio de un contador de silicio y un analizador multicanal. Esta técnica está ligada a la microscopía electrónica de barrido (SEM) y a la de transmisión (TEM), ya que ambas técnicas comparten la misma fuente de excitación y el mismo compartimento de muestra, siendo el mismo instrumento utilizado para las técnicas.

Al excitar la muestra con un haz de electrones de alta energía, se arrancan los electrones de las capas internas de los átomos presentes en la muestra, los cuales emiten una radiación X, que es característica para cada elemento (Fig. 22). Los pulsos de radiación son detectados por el contador de silicio y son separados en pulsos para cada longitud de onda por el analizador multicanal. De esta forma, se obtiene un espectro en el que la

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

posición de los picos permite identificar los elementos presentes en la muestra, y a su vez, las áreas de dichos picos permiten hacer un análisis cuantitativo de los elementos.

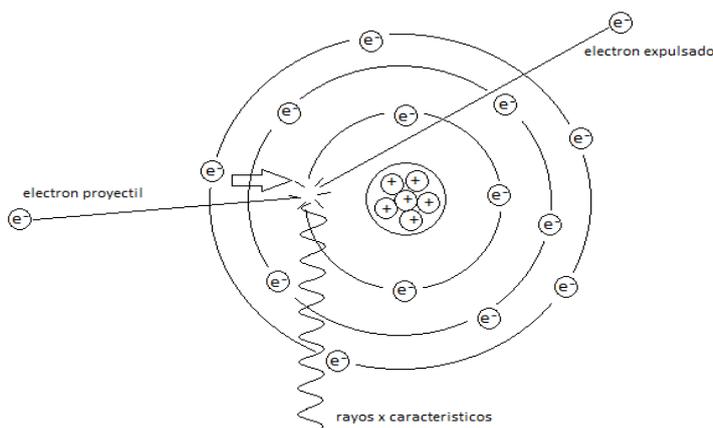


Figura 22. Fundamento de la Dispersión de Energía de Rayos X (EDAX).

También es posible realizar un mapeo de los elementos presentes en la muestra, de forma que pueden obtenerse imágenes de las diferentes zonas de la muestra con la distribución de los distintos elementos presentes en ellas.

Las medidas de EDAX se obtuvieron en el microscopio electrónicos de barrido citado anteriormente, los cuales presentan acoplados sondas para análisis EDAX marca INDA.

5.2.5 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO (BET)

Las medidas de adsorción de gases son muy utilizadas para la determinación del área superficial y distribución del tamaño de poro en muchos sólidos. La IUPAC establece una clasificación del tamaño de poro en función de su diámetro promedio en: microporos, con diámetros inferiores a 2 nm; mesoporos, entre 2-50 nm; y macroporos, superiores a 50 nm. La contribución de los distintos tipos de poros en la superficie específica es diferente, pues cuanto menor sea el diámetro de poro, mayor será el valor de la superficie específica. Así, los microporos son los que determinarán principalmente el valor de la superficie específica de un sólido poroso. Al poner en contacto un gas

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

sobre la superficie de un sólido, se produce un proceso de adsorción que puede ser: químico (quimisorción) o físico (fisorción), donde en el primero la especie adsorbida permanece inalterada, y en el segundo esta se modifica. La representación de 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 (Ecuación 10):

$$\text{Ecuación 10. } \frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Donde V_a es el volumen de gas adsorbido a P/P_0 ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$); V_m es el volumen de gas que ocuparía una monocapa ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$); C es una constante para el par gas/sólido; P y P_0 son las presiones de equilibrio y de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción, respectivamente. La gráfica de $P/\{V_a(P_0 - P)\}$ frente a P/P_0 da una línea recta cuya intersección es $1/V_m C$ y cuya pendiente es $(C-1)/V_m C$. Así, a partir de la pendiente y de la intersección, se pueden evaluar las dos constantes V_m y C , y por consiguiente el área superficial expandida se calcula a partir de la siguiente expresión (Ecuación 11):

$$\text{Ecuación 11. } S = 4.35 V_m$$

La idea básica del método BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1940) y consiste en que, si se conoce la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, se puede estimar el área superficial de un sólido, también conocida como superficie específica. La superficie específica se define como el número de metros cuadrados que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de sólido. De las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , también se puede calcular el volumen total de poros, midiendo el volumen de N_2 adsorbido a su presión de saturación. Se propuso una clasificación de las isotermas según el material poroso, conocida como BDDT (Brunauer, Deming, Deming, and Teller) (Fig. 23):

- Tipo I o tipo Langmuir: característico de sólidos microporosos.
- Tipo II: para procesos absorción de sólidos no porosos o macroporosos.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- Tipo III: característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos donde la interacción adsorbente-adsorbato es débil.
- Tipo IV: presencia de ciclos de histéresis. Característico de sistemas mesoporosos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros.
- Tipo V: son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros.
- Tipo VI: es característico de la adsorción en multicapa sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada etapa al llenado de una capa.

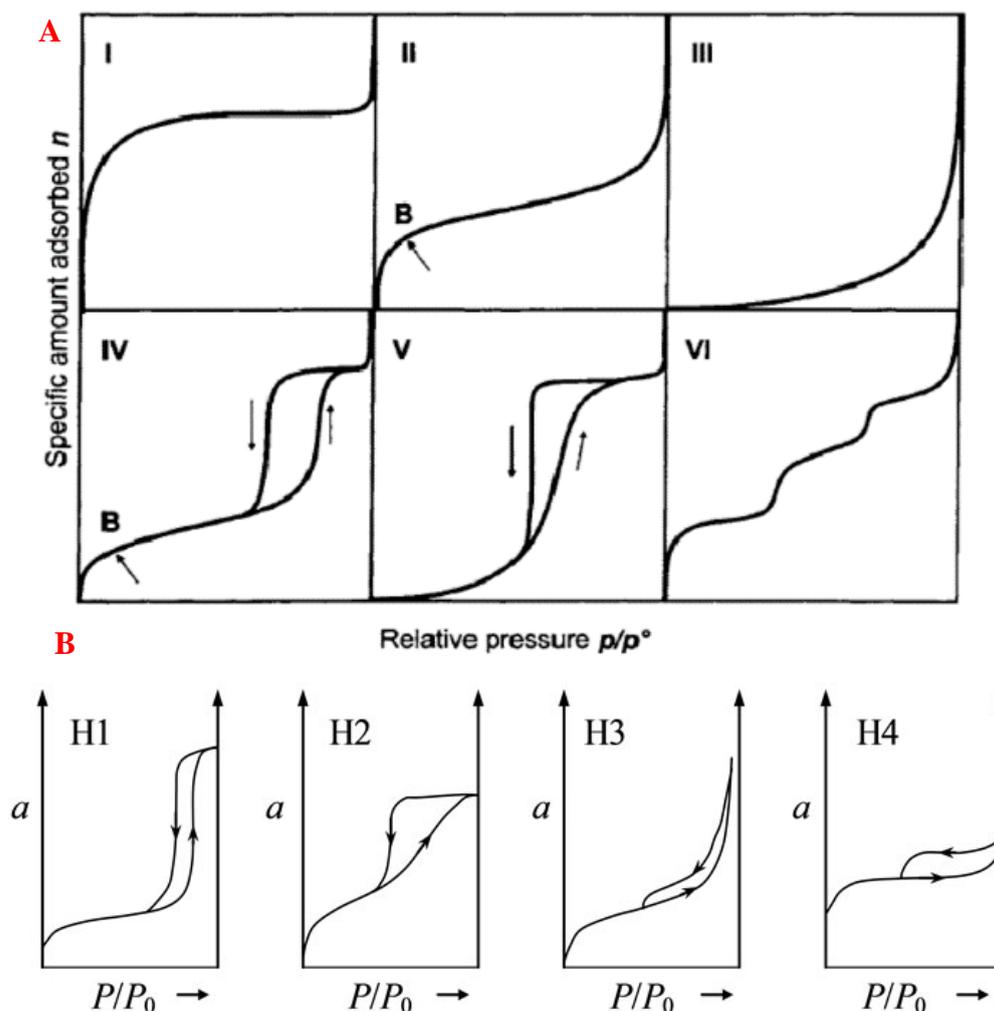


Figura 23. Clasificación BDDT para las isothermas (A) y sus respectivos ciclos de histéresis (IUPAC) (B).

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

Las medidas de área superficial y textura se llevaron a cabo en un equipo de adsorción-desorción de gases Micromeritics ASAP 2020, usando N₂ gaseoso como adsorbato (77K, -196°C) (Fig. 24). En la muestra de carbón activado la desgasificación se llevó a cabo con un calentamiento a una velocidad de 5°C min⁻¹ hasta 150°C, manteniendo la temperatura durante 240 minutos, desgasificando hasta 50 µmHg a una velocidad de 1.0 mmHg s⁻¹. En las muestras de dióxido de manganeso, matrices y composites, la desgasificación se llevó a cabo con un leve calentamiento a una velocidad de 5°C min⁻¹ hasta 30°C, manteniendo esta temperatura durante 24 horas desgasificando hasta 30 µmHg a una velocidad de 10 mmHg s⁻¹. Las isothermas de adsorción-desorción muestran la cantidad de N₂ adsorbido en función de la presión relativa (P/P₀). Para el cálculo del área superficial se utilizaron los métodos BET y DFT.



Figura 24. Equipo BET Micromeritics ASAP 2020 (Grupo FQM-175).

5.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MATERIALES

Para el estudio de las propiedades electroquímicas se han preparado una serie de electrodos que se han probado en baterías, en celdas de tipo moneda o botón. Las reacciones electroquímicas dependen de tres variables: potencial (V), intensidad (A) y tiempo (s). En función de la variable que se pretenda modificar se estudiará la respuesta del material a dicho cambio. El empleo de las diferentes técnicas electroquímicas, han sido de gran utilidad para determinar las propiedades de los electrodos preparados. En este trabajo se han empleado métodos galvanostáticos para medir las propiedades

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

electroquímicas de los electrodos composites que permiten cuantificar propiedades como la capacidad suministrada por la celda o la variación de la capacidad con el número de ciclos. Previamente a la descripción de las técnicas electroquímicas, se describen las principales características del proceso de preparación de los electrodos y de las baterías de ensayo.

5.3.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Para preparar los electrodos de trabajo se utilizaron los composites descritos en la sección 5.1.3. En primer lugar, se obtuvo una mezcla homogénea, mediante molienda manual en mortero, formada por cada de los composites con negro de humo (Carbón Black Super P), que actuará como aditivo conductor, mejorando la conductividad de la mezcla, y con fluoruro de polivinilideno (PVDF), que actuará como aditivo aglomerante, mejorando las propiedades mecánicas del electrodo y manteniendo las partículas unidas evitando la pulverización. La proporción en peso de los tres componentes de la mezcla electródica fue 80:10:10, respectivamente. A esta mezcla se le añadieron 0,5 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP) por cada 100 mg de mezcla, para obtener una emulsión espesa (slurry) que se mantuvo en agitación magnética suave durante 24 horas para conseguir la máxima homogeneidad posible (Fig. 25).

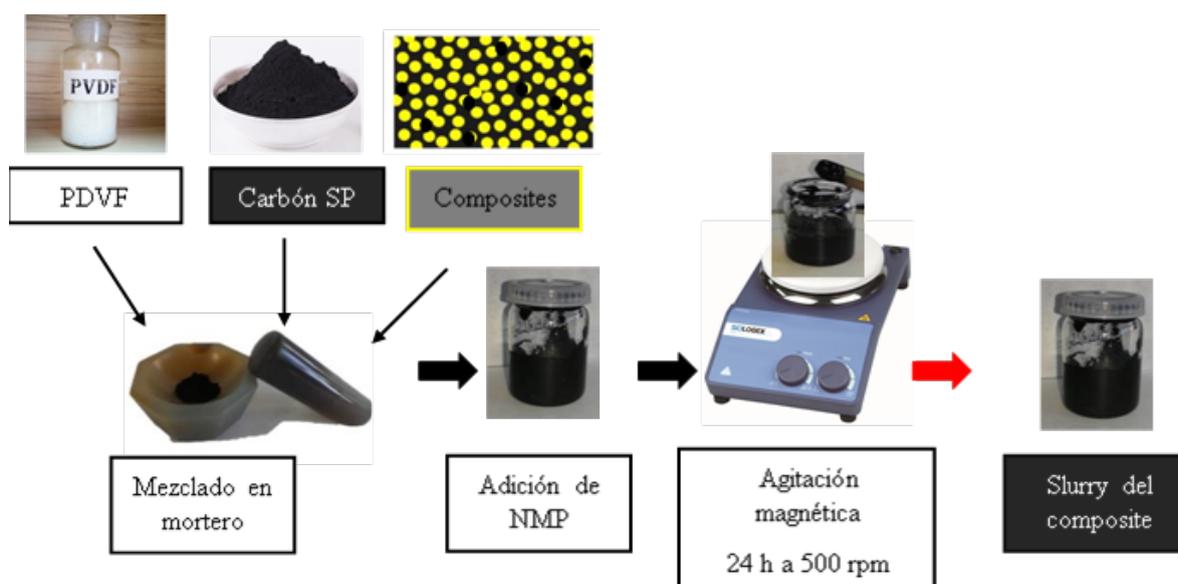


Figura 25. Esquema de preparación de la mezcla electródica (slurry).

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

El slurry fue depositado sobre una lámina de aluminio de 15 μm de espesor mediante la técnica conocida como Dr. Blade (Fig. 26). Esta técnica consiste en fijar una lámina alisada y limpia de Al sobre la superficie del equipo de preparación de los depósitos. A continuación, la emulsión se extiende con la ayuda de una cuchilla a una altura de 20 μm a una velocidad lenta controlada para obtener un depósito liso y uniforme, que se deja secar al aire. Tras la evaporación del disolvente, se retira la lámina y se seca durante 24 h en estufa a 60°C. Por último, los depósitos se troquelaron en discos de 12,8 mm de diámetro. Antes de ser introducidos en la caja seca para ser empleados como electrodos se introdujeron en una estufa de vacío a 45°C durante 2 horas para de eliminar cualquier traza de humedad presente en la superficie del depósito.

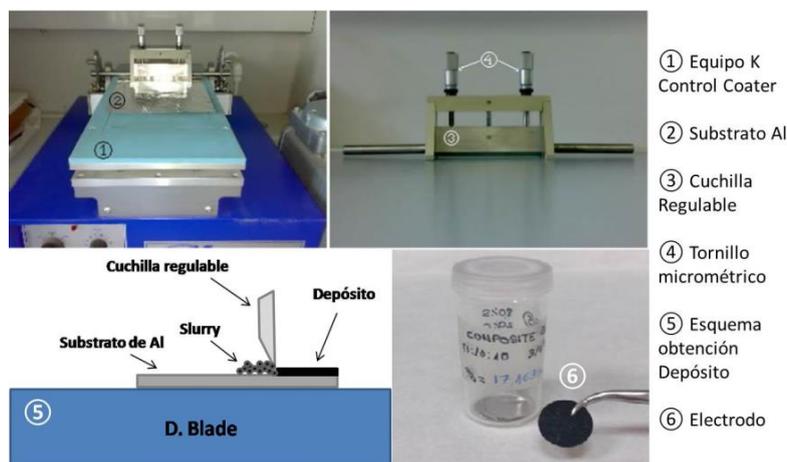


Figura 26. Preparación de los electrodos mediante la técnica de Dr. Blade.

5.3.2 EMSABLAJE DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Aunque es muy común el uso de celdas tipo Swagelok en investigación de baterías, en este trabajo se optó por usar celdas tipo botón, ya que ofrecen una mayor reproducibilidad. El modelo utilizado de este tipo celda fue el CR 2032 (Fig. 27 A). Esta celda consiste en un pequeño recipiente de acero inoxidable de 20 mm de diámetro y 3 mm de alto, que hace de carcasa inferior. En el interior se colocan los componentes de la batería: el cátodo formado por el slurry de nuestro composite, un separador de polietileno (PE) tipo Celgard, donde se impregna el electrolito formado por una sal de litio, bis(trifluorometanosulfonimida) de litio, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 1 M (LiTFSI) disuelta en

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

una matriz formada por una mezcla de disolventes orgánicos, 1,2-dimetoxietano (DME) y 1,3-dioxolano (DOL) (en proporción 1:1, v/v), y por último el ánodo de Litio metálico (Li). Por encima del ánodo se coloca un disco de acero grueso 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 carcasa superior. La carcasa inferior se cierra con la carcasa superior 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.

Todas las celdas electroquímicas se ensamblaron en una caja de guantes modelo MBraun 150. La caja utiliza una atmósfera controlada de Ar y un sistema catalizador y regenerador que mantiene la caja con unos niveles muy bajos de oxígeno y humedad, inferiores a 1 ppm (Fig. 27 B).



Figura 27. A) Componentes de una celda tipo botón; B) Caja de guantes.

5.3.3 MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS DE CARGA-DESCARGA (GCD)

Las medidas Galvanostáticas de Carga-Descarga (GCD) 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 (Fig. 28 A). También se puede estudiar la retención de la capacidad, es decir, conocer el número de ciclos que puede realizar una batería antes de que disminuya la capacidad de forma drástica.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

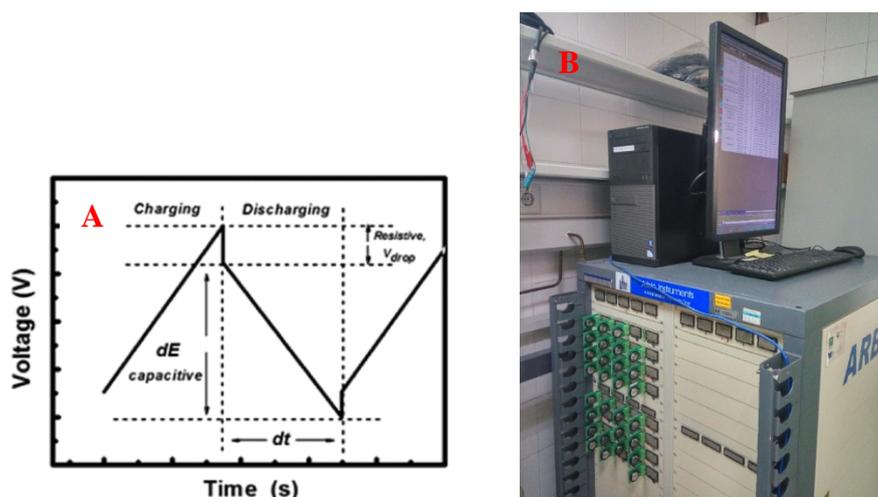


Figura 28. A) Curvas galvanostáticas de carga-descarga; B) Equipo Arbin BT 21430.

Para realizar dichas medidas, se aplicó una corriente constante, calculada a partir de la masa del material activo y de la velocidad de ciclado; y a continuación se registraron los cambios ocasionados en el potencial. La velocidad de ciclado 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. Por lo tanto, a 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, que permiten conocer la capacidad de recuperación de una celda tras ser sometida a velocidades altas.

Para todas las medidas galvanostáticas de carga-descarga se utilizaron dos equipos, un potenciostato-galvanostato McPile Biologic II, y un analizador multicanal de baterías Arbin BT 21430 con una ventana de potencial comprendida entre los 1.8 y 2.7 V (Fig. 29 B).

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha descrito en la sección anterior, el dióxido de manganeso MnO₂ sintetizado por vía hidrotermal se ha usado como material de partida para la preparación de composites con carbón activado de hueso de oliva (CAHO) y azufre, utilizando dos

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

métodos de síntesis diferentes para cada uno de ellos. La sección se dividirá por tanto en dos apartados. El primero se dedicará a las medidas de caracterización de los materiales y el segundo al estudio de sus propiedades electroquímicas en baterías de 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 Figura 29 se muestran los difractogramas del carbón activado, óxido de Mn sintetizado por vía hidrotermal y producto resultante tras calentarlo a 600°C en atmósfera de N₂. Es bien conocido cuanto más intensos y estrechos sean los picos de difracción mayor es la cristalinidad y tamaño de cristalito del material (la región de la partícula que difracta de manera coherente los Rayos X).

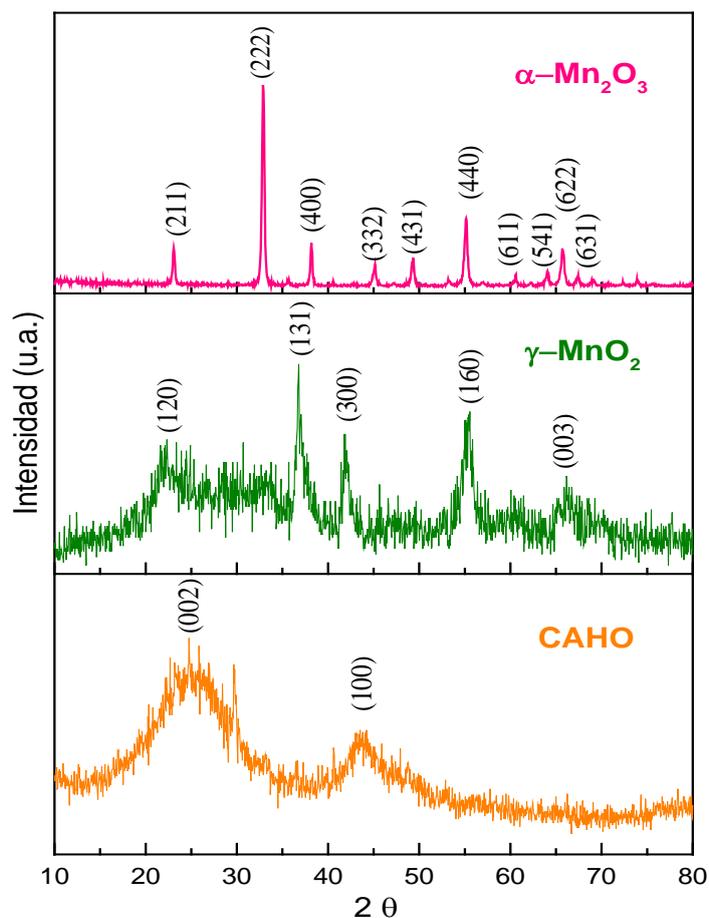


Figura 29. Difractogramas de Rayos X de los dos óxidos de manganeso y del CAHO.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

En el difractograma del CAHO se pueden apreciar dos picos anchos y de poca intensidad a 25° y 43.5° (2θ), asignables a los planos cristalográficos (002) y (100) del carbón en su fase grafito, respectivamente (JCPDS 25-0284). La baja relación intensidad/fondo de pico y la anchura de los pico son indicativos de la baja cristalinidad del material, típico de carbones altamente desordenados [74].

Los picos que muestra el difractograma del óxido de manganeso se corresponden con los planos característicos de la fase gamma del MnO₂ (JCPDS 44-0142). Claramente se puede apreciar su pobre cristalinidad por el elevado ruido de fondo del difractograma, lo que conduce a picos poco intensos y los más débiles, reflexiones (120) y (003), no muy bien definidos. Se trata de una fase cristalina que posee un alto grado de desorden [75].

Como hemos señalado en la sección 5, se ha estudiado la estabilidad térmica del MnO₂ en atmósfera de N₂. En la Figura 34 se muestra la curva TG del γ-MnO₂. Se observa una primera pérdida masa de un 10% entre 180 y 300°C asignada a una pérdida de agua del compuesto. Una segunda pérdida de peso de un 4% entre 400 y 580°C se debe a la pérdida de oxígeno y la consiguiente conversión de γ-MnO₂ en α-Mn₂O₃ [76].



El difractograma de residuo del compuesto calcinado en N₂ a 600°C (Fig. 30), confirma la reacción propuesta. Todos los picos son asignables a la fase α-Mn₂O₃ (ficha JCDPS 41-1442). Por otra parte, el difractograma es de mayor calidad y los picos están mejor definidos que los de la fase γ-MnO₂. Por consiguiente, las pérdidas de H₂O y O₂ conducen a una mejora de la cristalinidad de la fase formada [77].

Por otro lado, en la misma figura 30 aparece la curva de ATG correspondiente al CAHO, la cual presenta una pequeña pérdida inicial alrededor de los 100°C, que se relaciona con pérdida de agua; en todo caso, el carbón activado de hueso de oliva permanece prácticamente inalterado en todo el rango de temperatura, como es de esperar en este tipo de materiales [78].

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S

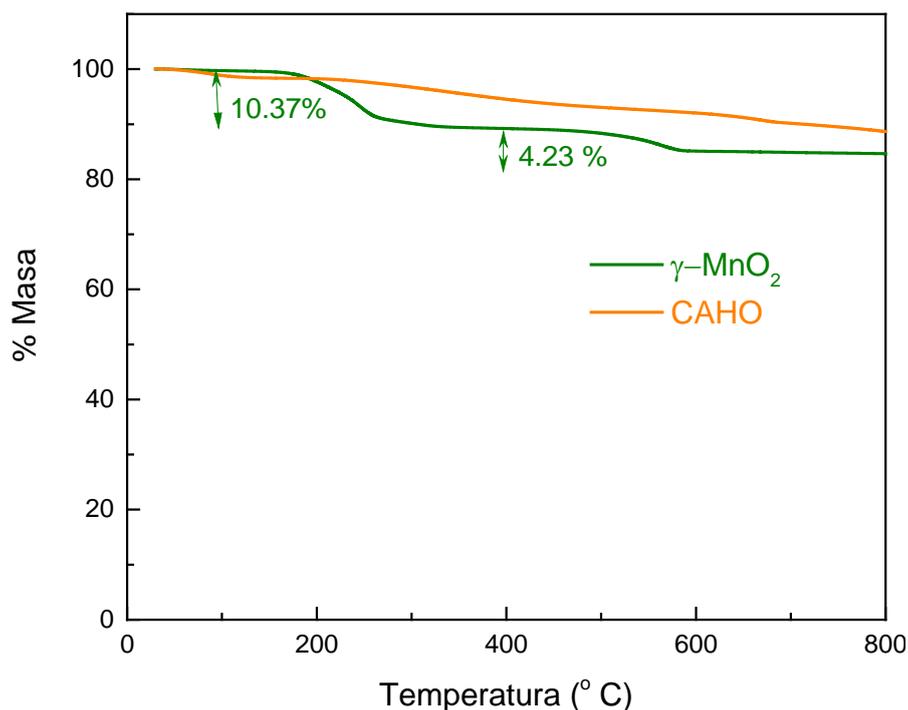


Figura 30. Curvas termogravimétricas del γ -MnO₂ y CAHO registradas en N₂.

En la Figura 31 se muestran los difractogramas de los tres composites y del S comercial. El azufre utilizado es cristalino claramente identificable como su fase ortorrómbica (ficha JCPDS 08-0247). Como cabe esperar, en los difractogramas de los composites se identifican con claridad los picos del S ya que el tratamiento al que ha sido sometido, molienda e hidrotérmico no ha modificado su estructura [79].

En algunas publicaciones [80] [81] [82], los Rayos X de composites con elevados contenidos de S de hasta un 70%, no muestran picos de elemento. En estos casos, el composite que se ha calentado a temperaturas superiores a 150°C, al solidificar el S adopta una estructura amorfa en lugar de localizarlo en los microporos como a veces se propone.

En cuanto a la identificación de las otras fases, C y γ -MnO₂ es más sutil por varios motivos: la escasa cristalinidad de ambas fases; el aumento de la amorfización, especialmente originado por el proceso de molienda y finalmente por el predominio del S en los composites.

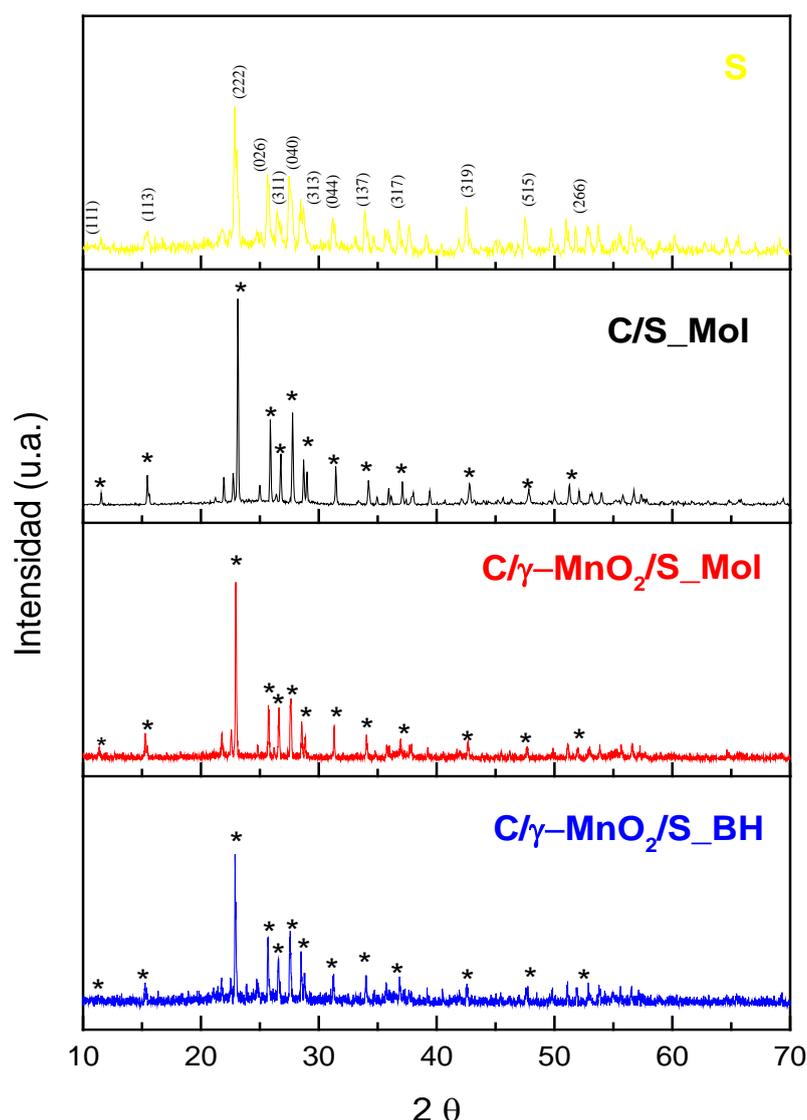
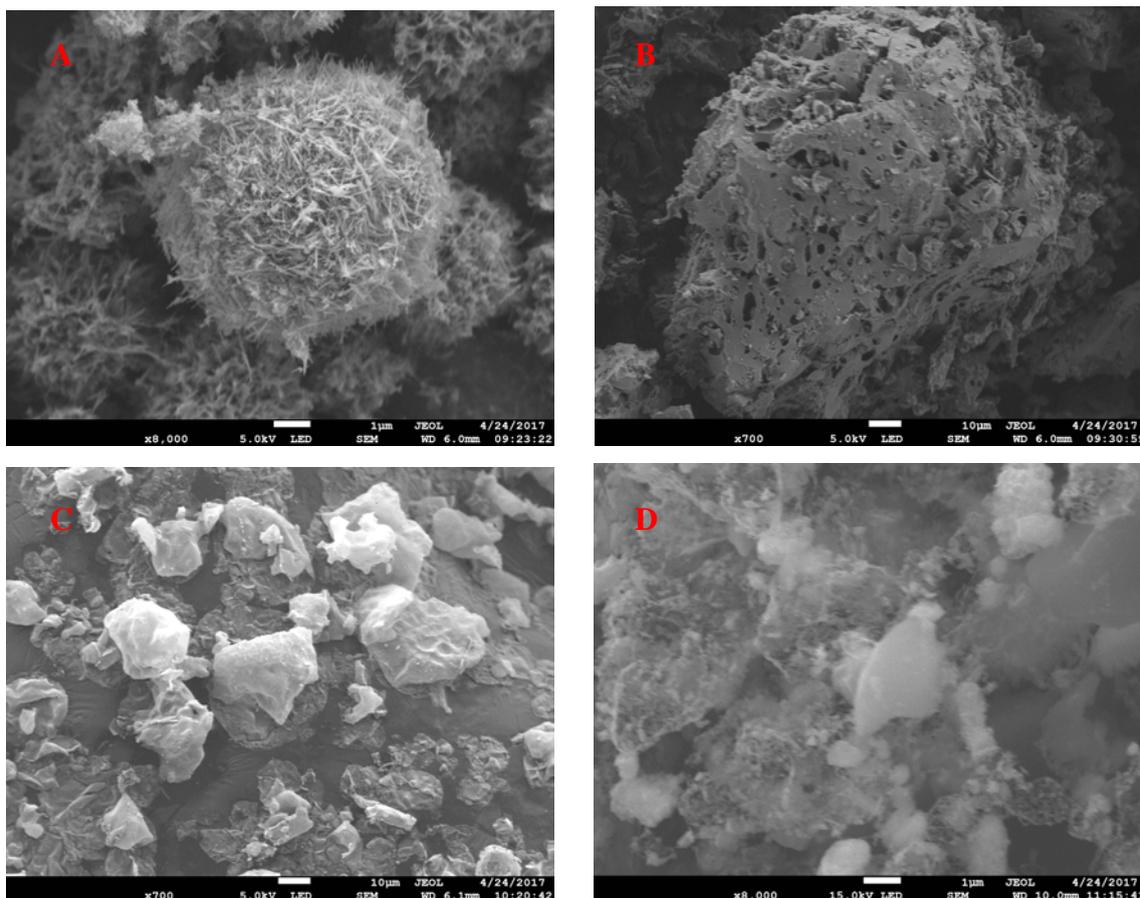
COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

Ilustración 31. Difractogramas de Rayos X del azufre elemental y los tres composites.

Las imágenes de SEM de los diferentes sistemas estudiados como cátodos de baterías Li/S se muestran en la Fig. 32. El γ -MnO₂ se presenta como microesferas con un diámetro variable entre de 4-10 μ m (Fig. 32 A). Las microesferas están formadas por aglomerados de submicropartículas en forma de hilos de anchura nanométrica [83]. El carbón activado está constituido por macropartículas de aspecto esponjoso (Fig. 32 B) [84]. Las macropartículas son realmente agregados de partículas más pequeñas como reflejarán los altos valores de la superficie específica del material. Las partículas de S (Fig. 32 C), son también micrométricas, entre 5-20 μ m, y de morfología heterogénea propia del azufre comercial [85].

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

La imagen de SEM del composite de C/S_Mol (Fig. 36 D), es por lógica el resultado de una combinación de las imágenes de los componentes, aunque las partículas han disminuido de tamaño debido al efecto del proceso de molienda. Dos son los aspectos más destacables de las imágenes de SEM de los dos composites que llevan el óxido de Mn. El primero es la pérdida de la morfología esférica de la fase γ -MnO₂ y una distribución más homogénea del composite preparado por molienda (Fig. 32 E). El segundo es la presencia de las microsferas de γ -MnO₂ y las macropartículas de C en el composite prepara por vía hidrotérmal (Fig. 32 F), lo que claramente pone de manifiesto una distribución más heterogénea del componente. La imagen de este composite en el que claramente se identifica la formación de la fase γ -MnO₂ aclara la dificultad planteada en la identificación del compuesto mediante difracción de rayos X. Su escasa cristalinidad y pequeño contenido (20%) es el origen clarifica la aparente controversia entre los resultados de ambas técnicas instrumentales.



COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S

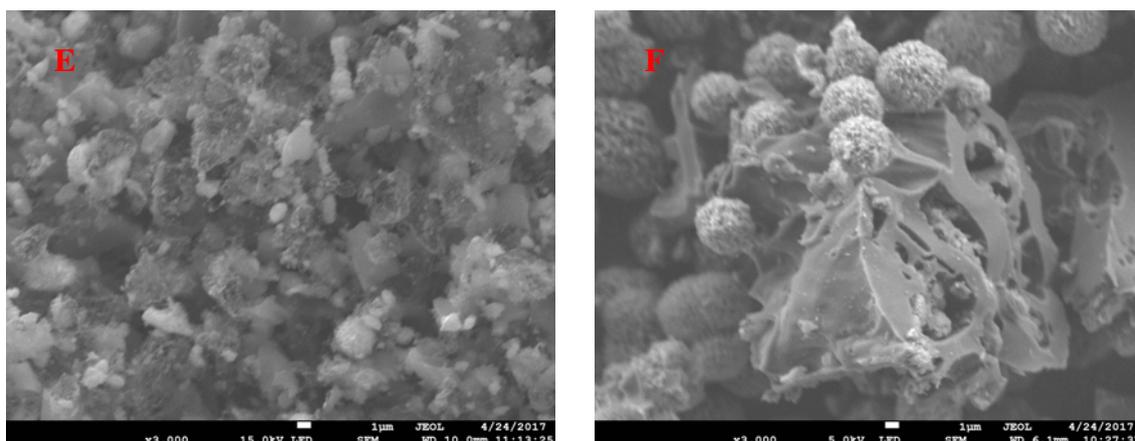


Figura 32. Imágenes de SEM: A) Microesferas de γ -MnO₂; B) CAHO; C) Azufre; D) Composite C/S; E) Composite C/ γ -MnO₂/S_Mol.; F) Composite C/ γ -MnO₂/S_BH.

Como complemento de la información suministrada por la técnica SEM se obtuvieron también las imágenes del mapeado elemental del composite sintetizado por molienda (Fig. 33 A), que muestran la distribución homogénea de todos los elementos presentes. En el caso del azufre, su mapa elemental muestra una gran dispersión y deslocalización en el composite, aun estando en mayor proporción en peso que los demás elementos. Al contrario, en el mapeado elemental del composite sintetizado por vía hidrotérmal (Fig. 33 B) muestra una distribución más heterogénea de los elementos, donde se aprecia claramente un ordenamiento de las partículas de carbono y MnO₂. Además, el mapeado elemental del azufre muestra su localización en las microesferas de MnO₂.

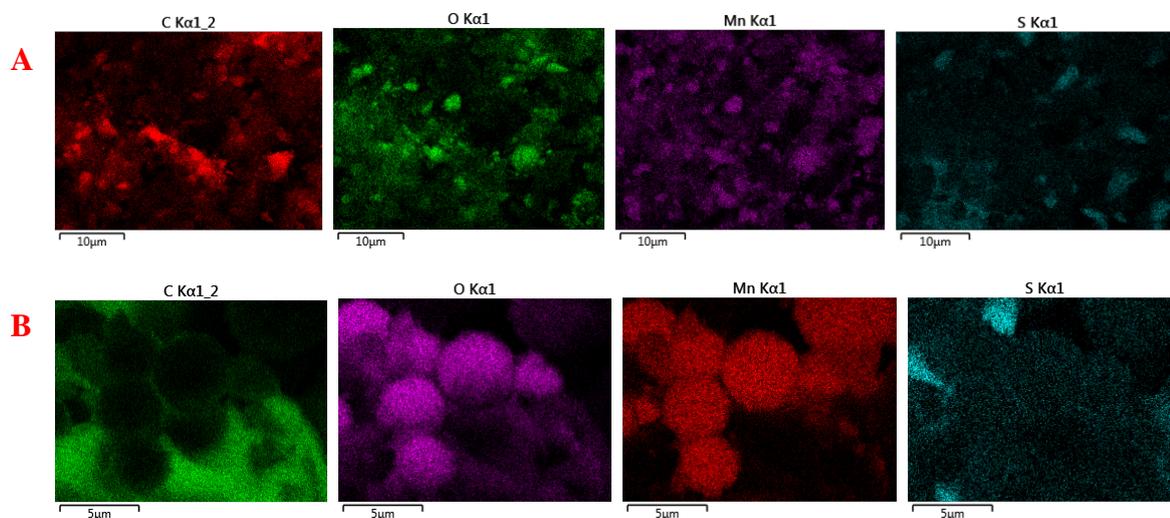


Figura 33. Mapeado elemental en los composites de C/ γ -MnO₂/S: A) Mol; B) BH.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

El contenido en S de los composites se determinó a partir de medidas termogravimétricas registradas en N₂. Las diferencias de las curvas de TG de los tres composites son muy tenues tanto en la cantidad de peso perdida como a las temperaturas en la que tiene lugar (Fig. 34).

En el composite C/S_Mol, la pérdida de peso se atribuye a esencialmente a la sublimación del S, en torno a un 62% [29].

En los composites que contienen γ -MnO₂ de las dos etapas de pérdida de peso (Fig. 30) la de más baja temperatura debido a la liberación de H₂O coincide con la temperatura de sublimación del S y no se detecta. La segunda etapa donde se libera O₂ a temperaturas superiores a 400°C sí se detecta, aunque de manera muy débil. En ambos composites se ha corregido la pérdida de peso del γ -MnO₂ presente. Realizada esta corrección, el contenido de S de estos composites se sitúa en torno a un 59%. Puesto que la pérdida de S tiene lugar esencialmente en una sola etapa, significa una única fuerza de interacción entre el elemento y la matriz [86]. No hay diferencias entre el S confinado en la superficie de la partícula y el alojado en el sistema de poros.

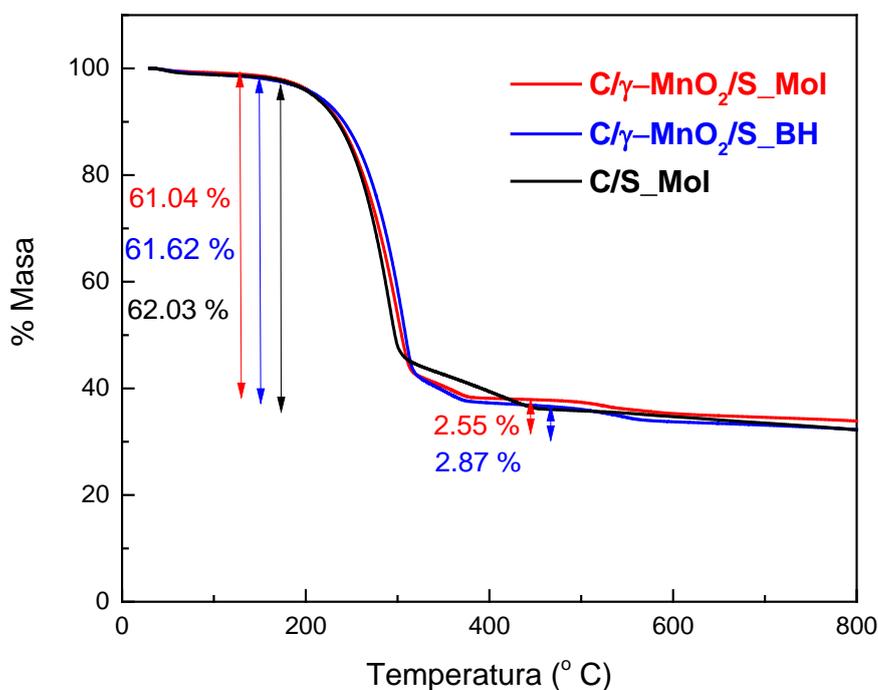


Figura 34. Curvas termogravimétricas de los tres composites registradas en N₂.

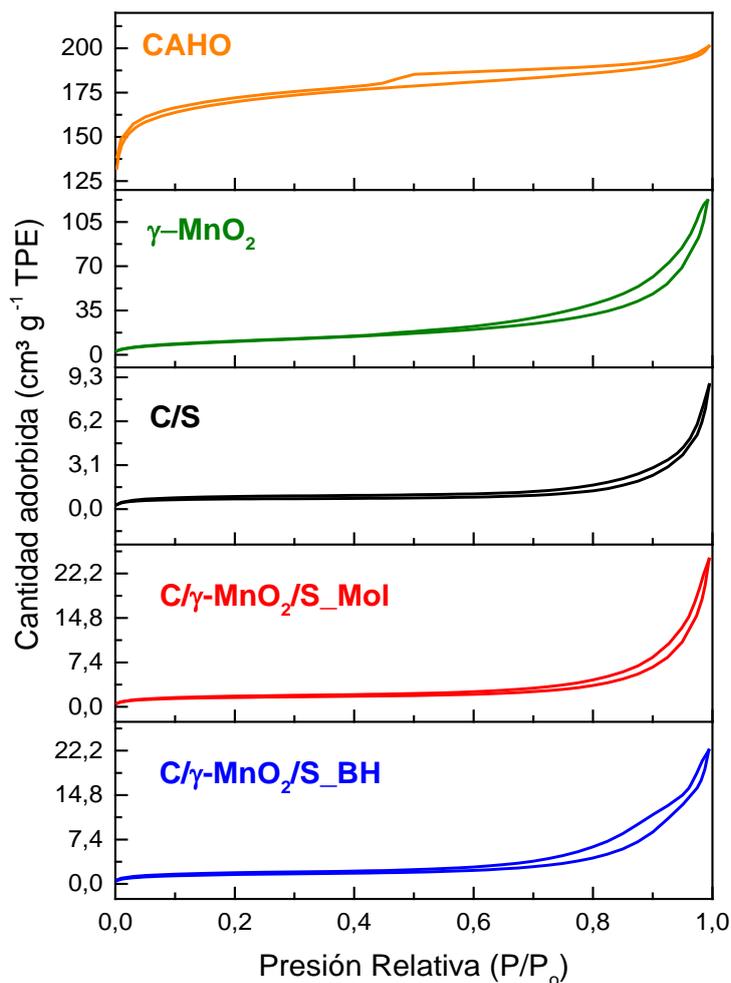
COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S

Figura 35. Curvas de adsorción/desorción de N₂ del CAHO, del γ -MnO₂, y de los correspondientes composites.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ del CAHO, γ -MnO₂ y composites se muestra en la Figura 35. Según la clasificación BDDT, la forma de la curva de adsorción del CAHO es mixta, tipo I (típico de sistemas microporosos) y tipo IV a presiones relativas superiores a 0.6. La presencia del bucle de histéresis tipo H4 (en la clasificación IUPAC) en la rama de desorción es indicativa de la presencia también de sistema mesoporoso [87]. La isoterma de adsorción del γ -MnO₂ es de tipo II, típica de sólidos no porosos (el pequeño bucle de histéresis a altas presiones relativas es debido a los espacios que se producen entre las partículas) [88]. Los composites también presentan isothermas del tipo II con bucle de histéresis de origen similar. Cabe destacar la drástica disminución de los valores de N₂ adsorbido por los composites, en comparación con los del C y en menor medida con los del γ -MnO₂.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

En la Tabla 1 se recogen los valores de la superficie BET y volumen de poros obtenidos de las isothermas de adsorción comentadas. La distribución del tamaño de los poros calculada por el método DFT, confirma la estructura micro/meso porosa del CAHO (Fig. 36). El tamaño de poro promedio es de 1,5-2 nm, consistente con la presencia de microporos y mesoporos, respectivamente, con mayor proporción de microporos. El alto valor de la superficie de BET del carbón activado, 536 m² g⁻¹, se debe al carácter microporoso del material.

Por otro lado, el valor de la superficie BET del γ -MnO₂, 40 m² g⁻¹, es notablemente inferior al del CAHO debido al carácter no poroso de las partículas.

Como hemos señalado, los valores de N₂ adsorbido por los composites sufren una drástica reducción con respecto al γ -MnO₂ y sobre todo al CAHO. De ahí que los valores de la superficie BET sean muy pequeños (en el límite de precisión de las medidas de isothermas de adsorción). Este es un comportamiento general de los composites C/S y el origen es el recubrimiento de las partículas de la matriz por el S, un material de valores de superficie BET muy pequeño [89].

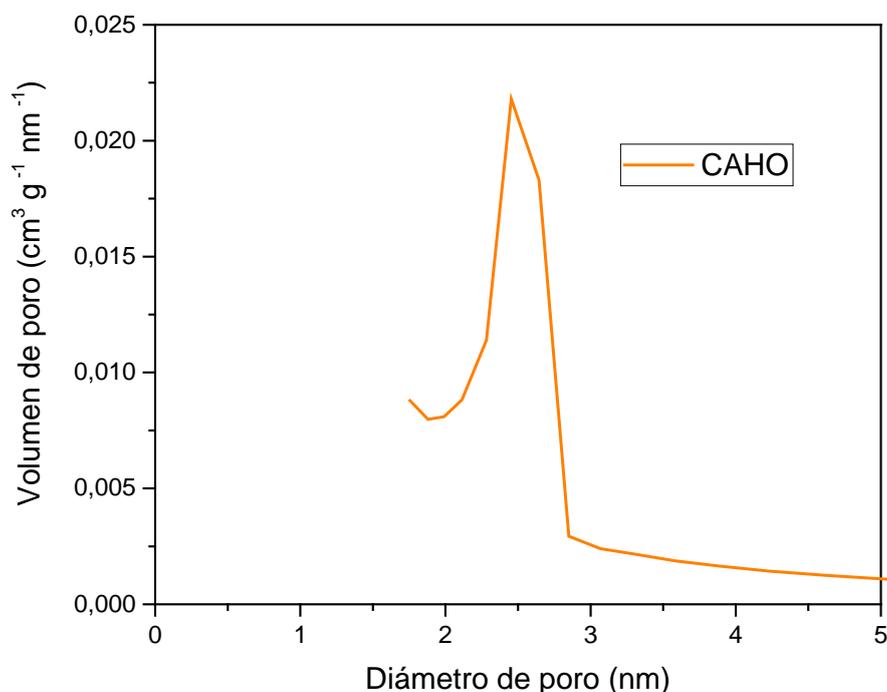


Figura 36. Distribución de tamaño de poro del CAHO por el método DFT.

**COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S**

Tabla 1. Medidas de superficie específica, volumen y diámetro de poro para el CAHO, el γ -MnO₂ y los tres composites.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poros} (cm ³ g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	D _{poro} (nm)
CAHO	536	0.311	0.214	2.3
γ -MnO ₂	40	0.189	0.005	18.8
C/S_Mol	2	0.01	0.0007	23.5
C/ γ -MnO ₂ /S_Mol	5	0.04	0.001	28.9
C/ γ -MnO ₂ /S_BH	5	0.03	0.0009	25.8

La cantidad teórica de S capaz de ser alojada en los poros de la matriz, como el carbón activado utilizado en este trabajo, puede calcularse por la ecuación 13 [90]:

$$\text{Ecuación 13. } WS(\%)V = [\rho_s \cdot V / (\rho_s \cdot V + 1)] \cdot 100$$

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 activado utilizado, volumen de poros, $0.311 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, la cantidad teórica de S sería de un 53%, inferior a la cantidad calculada de las curvas TG, 62% para el composite de C/S. Según estos datos, la mayor parte del S añadido se alojaría en sistema de poros del C y una pequeña fracción quedaría en la superficie.

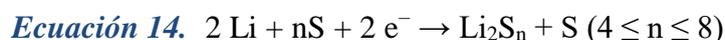
6.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Como hemos señalado en la sección 5.3.3 las medidas de las propiedades electroquímicas se han realizado mediante un método cronopotenciométrico en el intervalo de voltaje 2.7-1.8 V. Se han utilizado diferentes densidades de corriente (0.1; 0.5 y 1 C; C = 167.5 mA g^{-1} ; 837.5 mA g^{-1} ; 1675 mA g^{-1}).

Las curvas de carga y descarga de cada uno de los composites para los ciclos 1, 10, y 50 registradas a 0.1 C (167.5 mA g^{-1}) se muestran en la Figura 37. La primera curva de descarga presenta dos mesetas centradas en torno a 2.3 y 2.0 V. En la primera meseta se produce la apertura del anillo S₈ y la formación de polisulfuros de cadena larga (Li₂S_n, 4

**COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S**

$\leq n < 8$) (Ecuación 14). En la segunda meseta continua el proceso de reducción, las cadenas continúan rompiéndose hasta formarse Li₂S (Ecuación 15) [91] [92]:



Al invertir el sentido de la corriente se produce una fuerte polarización de la celda como consecuencia de los cambios de resistencia interna debido a los productos de las reacciones anteriores (ecuaciones 14 y 15).

En cuanto a los valores de capacidad suministrado en la primera descarga se observan importantes diferencias. El electrodo que suministra mayor capacidad es el de C/ γ MnO₂/S_Mol seguido del C/ γ MnO₂/S_BH y del C/S, Tabla 2. Los valores de la capacidad son inferiores al teórico del S, 1675 mAh g⁻¹, especialmente para el composite C/S, apenas superior a un cuarto de este valor.

En la primera curva de carga también se detectan dos mesetas, aunque peor diferenciadas y de diferente longitud que las observadas en la descarga como consecuencia de la polarización. La meseta de menor potencial en torno a 2.2 V sería causada por la oxidación del Li₂S a polisulfuros que continuarían oxidándose a S en la de mayor potencial, centrada en torno a 2.3 V. Por consiguiente, la forma de las curvas refleja el carácter reversible de las reacciones electroquímicas sufridas por el S.

Una observación a tener en cuenta es el valor de la polarización observada entre la curva de carga y descarga de los tres electrodos que aumenta en la secuencia C/ γ MnO₂/S_Mol < C/ γ MnO₂/S_BH < C/S. En cuanto a las capacidades, la secuencia es similar a la encontrada para la descarga siendo la mayor para el composite C/ γ MnO₂/S_Mol y la menor el C/S.

**COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S**

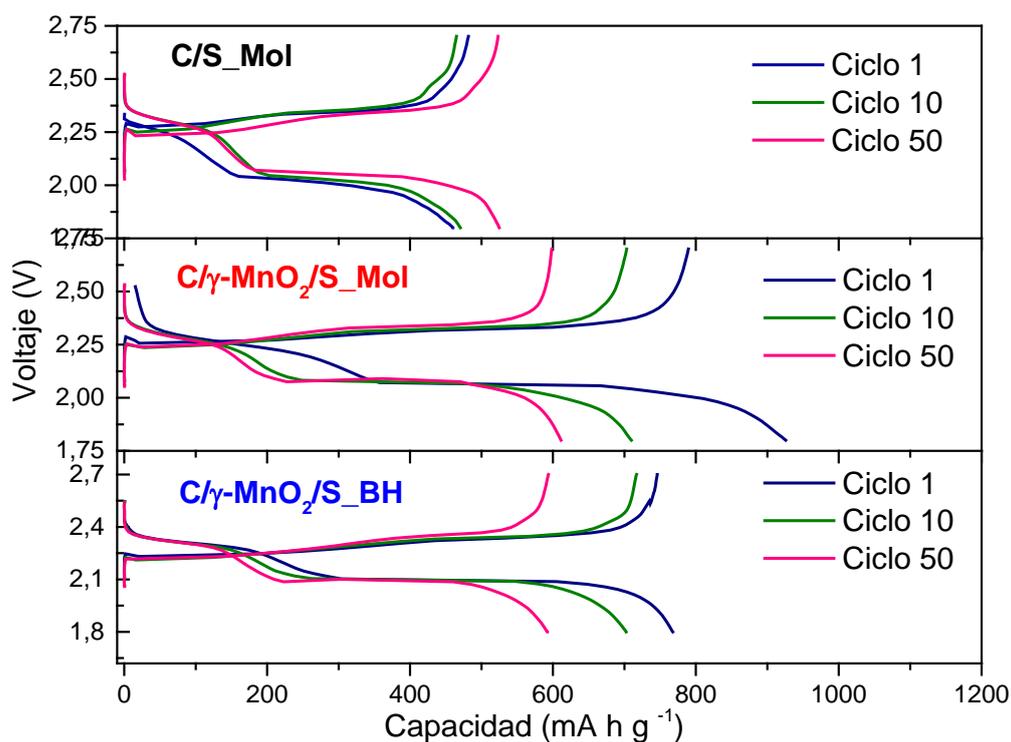


Figura 37. Curvas galvanostáticas de descarga/carga de los tres composites a 0.1 C (167.5 mA g⁻¹).

Tabla 2. Valores de capacidades de las curvas descarga de los electrodos a diferentes ciclos. Densidad de corriente de 0.1 C (167.5 mA g⁻¹).

Electrodo	Ciclo 1°	Ciclo 2°	Ciclo 50°
C/S_Mol	460	468	525
C/γ-MnO ₂ /S_Mol	926	769	611
C/γ-MnO ₂ /S_BH	874	768	592

Aunque la forma de las curvas de descarga/carga posteriores se mantienen en los ciclos medidos (50) en los tres electrodos, la capacidad liberada por las celdas en proceso de descarga (y la suministrada en la carga) disminuye a medida que se ciclan. Este comportamiento queda mejor clarificado al representar la variación de las capacidades de descarga en función del número de ciclos (Fig. 38). En las celdas con los composites C/γMnO₂/S_Mol y C/γMnO₂/S_BH el valor de la capacidad de la primera descarga sufre una apreciable disminución en la segunda descarga (Tabla 2). En general, la primera descarga suele conducir a valores de capacidad muy diferenciados de la segunda descarga asociados a la incompleta estabilización de la celda, consecuencia de

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

una impregnación heterogénea del electrodo por parte del electrolito. En ambos electrodos a partir del segundo, mejora la retención de la capacidad y dan valores de capacidades muy similares. Teniendo en cuenta los valores del ciclo 2 y 50 la pérdida de capacidad por ciclo es prácticamente igual, 0.41 y 0.46% para los electrodos preparados por molienda y bomba hidrotermal, respectivamente. En cuanto al composite C/S, no tenemos una explicación convincente para el valor tan bajo obtenido para la primera descarga. También el comportamiento de este electrodo al ciclar en estas condiciones de corriente es peculiar ya que la capacidad aumenta a medida que se cicla, 0.2% por ciclo.

En cualquier caso, la capacidad suministrada por este composite es menor que las de los composites con γ -MnO₂. Este comportamiento como veremos se manifiesta también en las medidas realizadas con otras densidades de corriente. Finalmente, en la Figura 38 se ha incluido también los valores de eficiencia coulombica, definidos por el cociente entre el valor de la capacidad de la descarga y el de la siguiente carga. Esta propiedad apenas se afecta por la presencia de la fase γ -MnO₂ ya a partir del 2º ciclo en los tres casos el valor es próximo a un 100%.

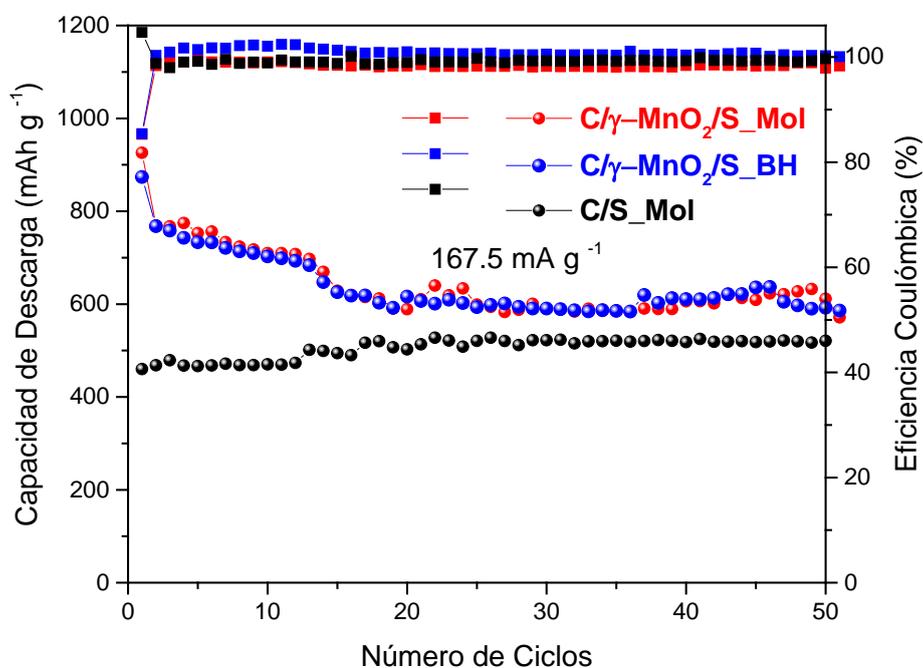


Figura 38. Variación de la capacidad liberada por la celda en función del número de ciclos. Densidad de corriente de 0.1 C (167.5 mA g⁻¹).

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

Para completar el estudio de las propiedades electroquímicas de los tres composites estudiados en el presente Trabajo de Fin de Master, hemos examinado su comportamiento en condiciones de densidades de corriente más alta (hasta 1675 mA g⁻¹) utilizando dos métodos diferentes. El primero, activando la celda a densidades de corriente muy pequeña, 83.75 mA g⁻¹ durante los dos primeros ciclos y aumentándola de manera significativa en los siguientes ciclos. El segundo consiste en empezar descargando y cargando la celda a una densidad de corriente baja, durante un corto número de ciclo, en nuestro caso 10, y progresivamente en etapas del mismo número de ciclos, ir aumentando la densidad de corriente: Se suele terminar la medida en una última etapa disminuyendo la densidad de corriente. Este método es el más común y se conoce como medidas de “Rate Capability”.

En las Figuras 39 y 40 se muestran las capacidades suministradas por los electrodos, previamente activados y continuando las medidas a una densidad de corriente de 837.5 y 1675 mA g⁻¹, respectivamente. Los resultados de ambas medidas muestran un comportamiento parecido de los tres electrodos en cuanto a una aceptable retención de la capacidad cuando se ciclan. Incluso en los composites con la fase γ -MnO₂ para medidas registradas a 837.5 mA g⁻¹ se observa una tendencia a aumentar en los primeros ciclos. Cuando el tiempo de descarga/carga de la batería es más corto la impregnación de los reactivos por el electrolito se ralentiza, va avanzando de manera paralela al ciclaje mejorando la respuesta electroquímica de la celda. A densidades de corriente de 1675 mA g⁻¹, ni siquiera este fenómeno es visible, probablemente por la lentitud de la cinética de la reacción electroquímica en condiciones tan elevadas de corriente.

Para facilitar la comprensión de cómo evolucionan los valores de capacidad de los tres electrodos, en la Tabla 3 se muestran las capacidades del ciclo 1 y del 100. Las capacidades más elevadas las liberan los composites que contienen γ -MnO₂. Este mejor comportamiento electroquímico se hace más notorio a densidades de corriente más altas, donde las diferencias entre los valores de las capacidades son próximas a un 300%. En cuanto a la influencia del método de preparación de los composites con γ -MnO₂, bomba hidrotermal o molienda, es escasa, con independencia de la intensidad de corriente utilizada.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

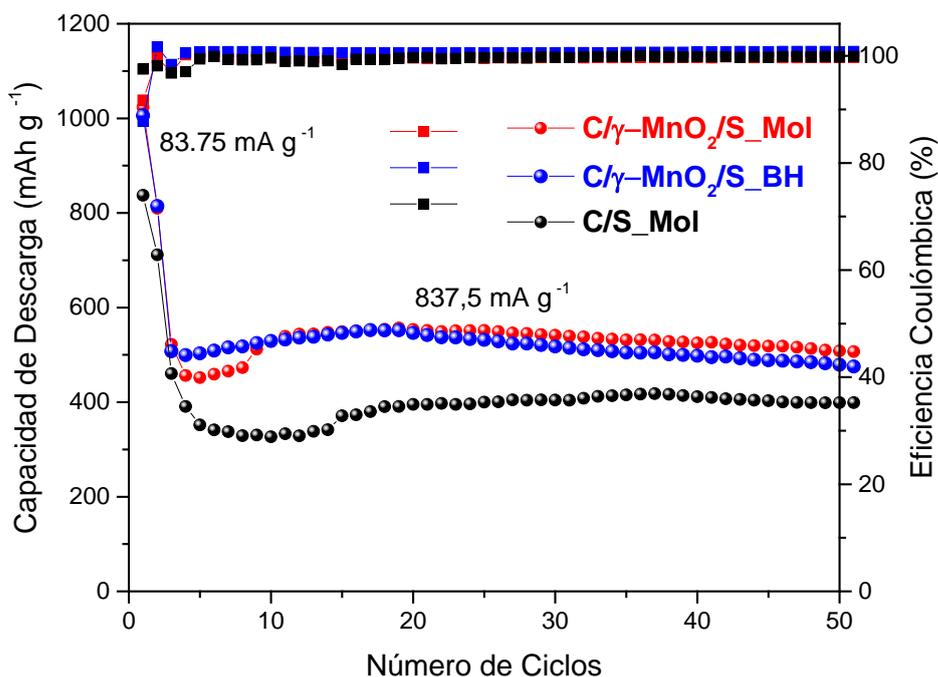


Figura 39. Variación de la capacidad de los composites en función del número de ciclos. La densidad de corriente utilizada fue de 0.5 C (837.5 mA g⁻¹), tras activar las celdas a 0.05 C (83.75 mA g⁻¹) durante dos ciclos.

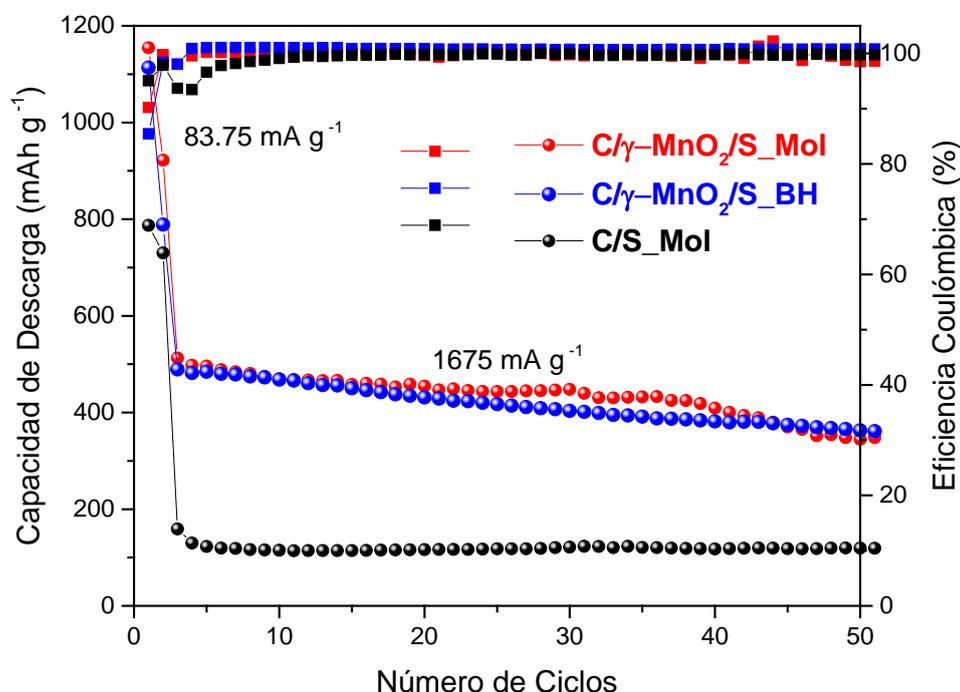


Figura 40. Variación de la capacidad de los composites en función del número de ciclos. La densidad de corriente utilizada fue de 1C (1675 mA g⁻¹), tras activar las celdas a 0.05 C (83.75 mA g⁻¹) durante dos ciclos.

**COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S**

Tabla 3. Valores de capacidades de las curvas descarga de los electrodos a diferentes ciclos. Densidades de corriente de 0.5 C (837.5 mA g⁻¹) y 1C (1675 mA g⁻¹).

0.5 C (837.5 mA g⁻¹)		
Electrodo	Ciclo 1°	Ciclo 50°
C/S_Mol	460	399
C/γ-MnO₂/S_Mol	522	508
C/γ-MnO₂/S_BH	507	479
1 C (1675 mA g⁻¹)		
Electrodo	Ciclo 1°	Ciclo 50°
C/S_Mol	159	119
C/γ-MnO₂/S_Mol	488	345
C/γ-MnO₂/S_BH	489	366

Las medidas de Rate Capability se muestran en la Figura 41. A la velocidad más lenta utilizada, 83.75 mA g⁻¹, la capacidad de las celdas disminuye de manera acusada y tiende a estabilizarse al aumentar la densidad de corriente. El comportamiento claro es que los electrodos con γ-MnO₂ liberan mayores capacidades que el formado solo con CAHO y S.

Además las diferencias capacidades se hacen mayores a medida que la densidad de corriente aumenta, comportamiento similar al comentado ya para las Figuras 39 y 40, también registradas variando la densidad de corriente, pero con distinta metodología, de ahí que de comparar los valores de capacidad de ambas medidas, por ejemplo los valores de capacidad registrados a 800 mA g⁻¹ para los composites con γ-MnO₂ se sitúan en torno a 300 mAh g⁻¹, bastante inferiores a los recogidos en la Tabla 3 para valores de densidad de corriente comparable (837.5 mA g⁻¹). Los tres composites muestran una aceptable recuperación de la capacidad cuando en la última etapa de la se disminuye la densidad de corriente (de 1000 a 600 mA g⁻¹).

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE
Li/S

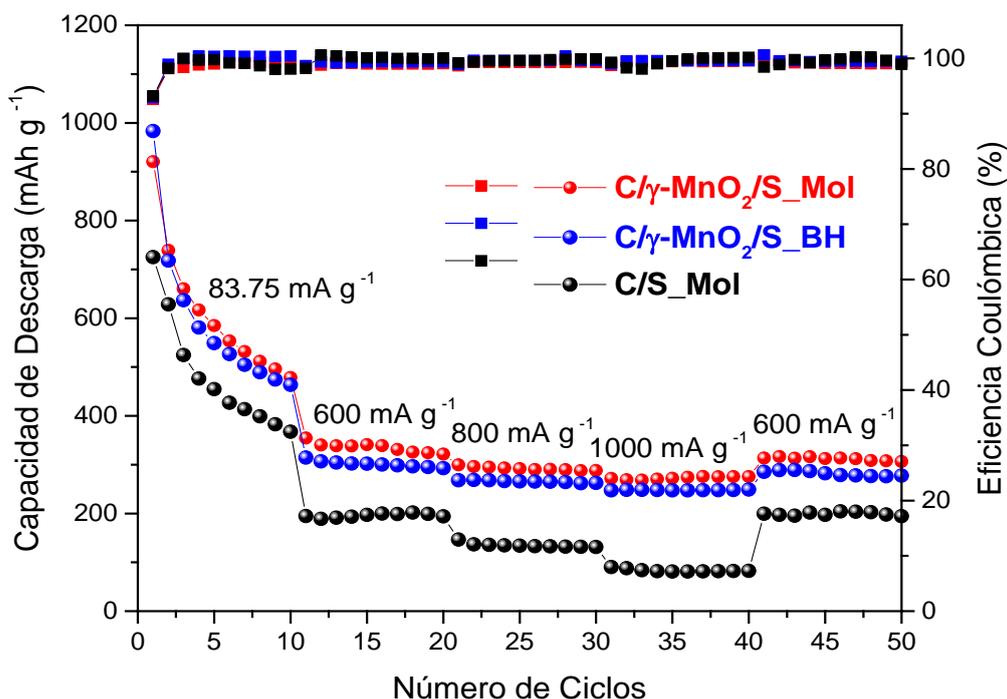


Figura 41. Rate Capabilities de los electrodos. Los valores numéricos indican la densidad de corriente utilizada.

Todos los resultados descritos conducen a que el γ -MnO₂ es el responsable de la mejora en el comportamiento electroquímico del composite C/S, independientemente de la forma de adicionarlo. Existe una abundante información sobre el TiO₂ como aditivo del electrodo de S para mejorar su rendimiento. Esta mejora se asocia a las propiedades adsorbente del óxido hacia los polisulfuros (PS) a través de enlaces S-Ti-O con lo que se mitiga el efecto shuttle [93]. De esta manera los PS quedarían atrapados en la matriz inorgánica, dificultándose su disolución en el electrolito y como resultado de esta actuación una mejora en la reversibilidad de la reacción electroquímica.

En nuestro caso, las microesferas de γ -MnO₂ con una combinación de su carácter oxidante y un sistema tridimensional de espacios vacíos, proporcionando posiciones favorables para la adsorción química de los PS, evitando su difusión en el electrolito.

Por supuesto que el carbón debe jugar también un papel importante en la reacción electroquímica, además de mejorar la conductividad del S y amortiguar los cambios de volumen de la transformación $S \leftrightarrow Li_2S$ en el rendimiento electroquímico de los

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

composites. Su estructura micro/meso porosa no solo facilita la impregnación del electrodo por el líquido del electrolito, facilitando la movilidad de los iones Li⁺, sino que también es apta para atrapar a los PS procedentes de la ruptura de la corona S₈, aspectos claves para un mejor funcionamiento de la batería [94]. En este sentido se puede admitir un efecto sinérgico entre el CAHO y las partículas de γ-MnO₂. El CAHO formaría un entramado poroso que facilitaría el transporte y movilidad de los portadores de corriente y el óxido contribuye a una interacción más efectiva con los PS formados.

Recientemente se ha descrito un modelo de interacción óxidos y polisulfuros a través de grupos tiosulfato/politionato formados in situ, como se muestra en la Figura 42 [95]. Así, se evita su difusión en el electrolito, disminuyendo la pérdida de S activo, que ocasiona el llamado efecto shuttle [96].

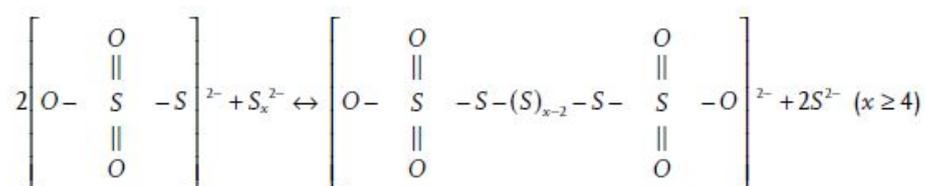


Figura 42. Mecanismo de conversión de los polisulfuros a través de grupos tiosulfato/politionato.

COMPOSITOS DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

7. CONCLUSIONES

Dióxido de manganeso en forma de γ -MnO₂, sintetizado en forma de microesferas, se ha utilizado con éxito para mejorar las propiedades electroquímicas de un carbón activado obtenido de huesos de oliva (CAHO) y utilizado como electrodo en celdas de Li/S. Se estudiaron dos composites C/MnO₂/S con la misma proporción en peso de los tres componentes 20(C):20(MnO₂):60(S), uno obtenido mediante molienda y otro por vía hidrotermal, pero el comportamiento electroquímico apenas se afecta por el método de preparación.

En cambio, al comparar las propiedades electroquímicas con el composite binario C/S obtenido por molienda y con una proporción en peso de C(40):S(60) las diferencias sí fueron significativas, observándose que la presencia de MnO₂ produce una clara mejoría del rendimiento electroquímico de los composites, más en los valores de capacidades específicas liberadas por las celdas que en los valores de retención de la capacidad al ciclar y de la eficiencia coulombica.

Estas mejoras de los composites con MnO₂ se reflejan en las siguientes dos observaciones: (1) suministran mayores valores de capacidad tanto al ciclar a bajas (0.1C) como a altas (0.5C; 1C) densidades de corriente y (2) un aumento de la cinética de la reacción electroquímica puesto de manifiesto en los resultados extraídos de la Rate Capability.

Como explicación plausible al comportamiento observado se puede admitir un efecto sinérgico entre el CAHO y las partículas de γ -MnO₂. El CAHO formaría un entramado poroso que facilitaría el transporte y movilidad de los portadores de corriente, electrones e iones Li⁺ y el óxido originaría una interacción más efectiva con los polisulfuros (PS) formados. De esta manera, las propiedades de adsorción y la capacidad de atrapar a los polisulfuros mejorarían en los composites con MnO₂, mitigando la disolución de los polisulfuros en el electrolito (efecto shuttle), una de las principales causas de la pérdida de reversibilidad de la reacción electroquímica entre el Li y el S.

8. CONCLUSIONS

Manganese dioxide in the form of γ -MnO₂, synthesized as microspheres, has been used successfully to improve the electrochemical properties of an activated carbon obtained from olive stones (OSAC) and used as an electrode in Li/S cells. Two C/MnO₂/S composites were studied with the same weight ratio of the three components: 20(C):20(MnO₂):60(S), one obtained by grinding and the other by hydrothermal route, but the electrochemical behavior is hardly affected by the preparation method.

On the other hand, when comparing the electrochemical properties with the C/S binary composite obtained by grinding and with a weight ratio of C(40):S(60), the differences were significant, observing that the presence of MnO₂ produces a clear improvement of the electrochemical performance of the composites, more on the values of specific capacities released by the cells than on the retention values of the cycling capacity and coulombic efficiency.

These improvements of the MnO₂ composites are reflected in the following two observations: (1) provide higher capacities values both when cycling at low (0.1C) and at high (0.5C; 1C) current densities and (2) an increase of the kinetics of the electrochemical reaction revealed in the results extracted from Rate Capability.

As a plausible explication for the observed behavior, a synergistic effect between OSAC and γ -MnO₂ particles can be assumed. The OSAC would form a porous framework that would facilitate the transport and mobility of current carriers, electrons and Li⁺ ions and the oxide would lead to a more effective interaction with the formed polysulfides (PS). In this way, the adsorption properties and the ability to trap the polysulfides would improve in the composites with MnO₂, mitigating the dissolution of the polysulfides in the electrolyte (shuttle effect), one of the main causes of the loss of reversibility of the electrochemical reaction between Li and S.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Thomas B. Reddy and David Linden. Lindens Handbook of Batteries 4th Edition. vol. 1. 4th Edition. McGraw-Hill Professional; 2015. doi:10.1002/352760653X.
- [2] Simader KKGR. Fuel Cells and Their Applications. 1st Editon. Wiley-VCH; 1996. doi:10.1002/bbpc.19961001128.
- [3] Energizer. Battery History 2017. <http://www.energizer.com/about-batteries/battery-history> (accessed August 30, 2017).
- [4] Alexander Volta. On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. R Soc 1800;1:27–9. doi:10.1098/rstl.1800.0018.
- [5] Planté G. Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance. Compt Rend 1860;50:640–2.
- [6] Vincent, C. A.; Scrosati B. Modern Batteries,. 2nd Editio. Butterworth-Heinemann; 1997.
- [7] Beck, F.; Ruetschi P. Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. Electrochim Acta 2000;45:2467–82.
- [8] Whittingham MSAJJ. Intercalation Chemistry. New York: Academic Press; 1982.
- [9] Nagaura, T.; Tozawa K. Lithium ion rechargeable battery. Prog Batter Sol Cells 1990;9:209–17.
- [10] Herbert D UJ. Electric dry cells and storage battery. 3043896, 1962.
- [11] Karaseva, V. S; Kolosnitsyn E V. Lithium-sulfur batteries: Problems and solutions. Russ J Electrochem 2008;44:506–9. doi:10.1134/S102319350.
- [12] Liang Z et al. Sulfur Cathodes with Hydrogen Reduced Titanium Dioxide Inverse Opal Structure. ACS Nano 2014;8:5249–56. doi:10.1021/nn501308m.
- [13] Li Q et al. A simple synthesis of hollow carbon nanofiber-sulfur composite via mixed-solvent process for lithium–sulfur batteries. J Power Sources 2014;256:137–44. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.063.
- [14] Arumugam Manthiram; et al. Challenges and Prospects of Lithium–Sulfur Batteries. Acc Chem Res 2013;46:1125–34. doi:10.1021/ar300179v.
- [15] Wang D et al. A micromesoporous carbon with graphitic structure for high-rate stable sulfur cathode in carbonate solvent-based Li-S batteries. Phys Chem Chem

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- Phys 2012;14:8703–10. doi:10.1039/c2cp40808b.
- [16] Wang D et al. Carbon–sulfur composites for Li–S batteries: status and prospects. *J Mater Chem A* 2013;1:9382–94. doi:10.1039/C3TA11045A.
- [17] Zheng G et al. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem Soc Rev* 2013;42:3018–32. doi:10.1039/c2cs35256g.
- [18] Zhang SC et al. A Novel cathode material based on polyaniline used for lithium/sulfur secondary battery. *Synth Met* 2010;160:2041–4. doi:10.1016/j.synthmet.2010.07.029.
- [19] Chong W et al. Preparation and performance of a core–shell carbon/sulfur material for lithium/sulfur battery. *Electrochim Acta* 2010;55:7010–5. doi:10.1016/j.electacta.2010.06.019.
- [20] Jeon BH, Yeon JH, Kim KM, Chung J. Preparation and electrochemical properties of lithium–sulfur polymer batteries. *J Power Sources* 2002;109:89–97. doi:10.1016/S0378-7753(02)00050-2.
- [21] Yang X, Zhu W, Cao G, Zhao X. Preparation of reduced carbon-wrapped carbon–sulfur composite as cathode material of lithium–sulfur batteries. *RSC Adv* 2015;5:93926–36. doi:10.1039/C5RA20262K.
- [22] Elazari R, Salitra G, Taylosefa Y, Grindblat J, Scordilis-Kelley, Charislea Xiao A, Affinitob J, et al. Morphological and Structural Studies of Composite Sulfur Electrodes upon Cycling by HRTEM, AFM and Raman Spectroscopy. *J Electrochem Soc* 2010;157:A1131–8. doi:10.1149/1.3479828.
- [23] Wu F, Wu SX, Chen RJ, Chen S, Wang GQ. Electrochemical performance of sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Chinese Chem Lett* 2009;20:1255–8. doi:10.1016/j.cclet.2009.04.036.
- [24] Lai C, Gao XP, Zhang B, Yan TY, Zhou Z. Synthesis and electrochemical performance of sulfur/highly porous carbon composites. *J Phys Chem C* 2009;113:4712–6. doi:10.1021/jp809473e.
- [25] Ji X, Lee KT, Nazar LF. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nat Mater* 2009;8:500–6. doi:10.1038/nmat2460.
- [26] Zhang B, Qin X, Li GR, Gao XP. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ Sci*

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- 2010;3:1531. doi:10.1039/c002639e.
- [27] Ji L, Rao M, Aloni S, Wang L, Cairns EJ, Zhang Y. Porous carbon nanofiber–sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells. *Energy Environ Sci* 2011;4:5053. doi:10.1039/c1ee02256c.
- [28] Zheng W, Liu YW, Hu XG, Zhang CF. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries. *Electrochim Acta* 2006;51:1330–5. doi:10.1016/j.electacta.2005.06.021.
- [29] Cao Y, Li X, Aksay IA, Lemmon J, Nie Z, Yang Z, et al. Sandwich-type functionalized graphene sheet-sulfur nanocomposite for rechargeable lithium batteries. *Phys Chem Chem Phys* 2011;13:7660. doi:10.1039/c0cp02477e.
- [30] Ji L, Rao M, Zheng H, Zhang L, Li OY, Duan W. Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur cells. *J Am Chem Soc* 2011;133:18522–5. doi:10.1021/ja206955k.
- [31] Li N, Zheng M, Lu H, Hu Z, Shen C, Chang X, et al. High-rate lithium–sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating. *Chem Commun* 2012;48:4106. doi:10.1039/c2cc17912a.
- [32] Sun L, Kong W, Jiang Y, Wu H, Jiang K, Wang J, et al. Super-aligned carbon nanotube/graphene hybrid materials as a framework for sulfur cathodes in high performance lithium sulfur batteries. *J Mater Chem A* 2015;3:5305–12. doi:10.1039/C4TA06255H.
- [33] Zhao Y, Wu W, Li J, Xu Z, Guan L. Encapsulating MWNTs into hollow porous carbon nanotubes: A tube-in-tube carbon nanostructure for high-performance lithium-sulfur batteries. *Adv Mater* 2014;26:5113–8. doi:10.1002/adma.201401191.
- [34] Choi YJ, Jung BS, Lee DJ, Jeong JH, Kim KW, Ahn HJ, et al. Electrochemical properties of sulfur electrode containing nano Al₂O₃ for lithium/sulfur cell. *Phys Scr* 2007;T129:62–5. doi:10.1088/0031-8949/2007/T129/014.
- [35] Evers S, Yim T, Nazar LF. Understanding the nature of absorption/adsorption in nanoporous polysulfide sorbents for the Li-S battery. *J Phys Chem C* 2012;116:19653–8. doi:10.1021/jp304380j.
- [36] Gu X, Yue J, Li L, Xue H, Yang J, Zhao X. General Synthesis of MnO_x (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO) Hierarchical Microspheres as Lithium-ion Battery

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- Anodes. *Electrochim Acta* 2015;184:250–6. doi:10.1016/j.electacta.2015.10.037.
- [37] Zhang Y, Wang L, Zhang A, Song Y, Li X, Feng H, et al. Novel V₂O₅/S composite cathode material for the advanced secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* 2010;181:835–8. doi:10.1016/j.ssi.2010.04.010.
- [38] Ji X, Evers S, Black R, Nazar LF. Stabilizing lithium–sulphur cathodes using polysulphide reservoirs. *Nat Commun* 2011;2:325. doi:10.1038/ncomms1293.
- [39] Sun F, Wang J, Long D, Qiao W, Ling L, Lv C, et al. A high-rate lithium–sulfur battery assisted by nitrogen-enriched mesoporous carbons decorated with ultrafine La₂O₃ nanoparticles. *J Mater Chem A* 2013;1:13283. doi:10.1039/c3ta12846f.
- [40] Song M-S, Han S-C, Kim H-S, Kim J-H, Kim K-T, Kang Y-M, et al. Effects of Nanosized Adsorbing Material on Electrochemical Properties of Sulfur Cathodes for Li/S Secondary Batteries. *J Electrochem Soc* 2004;151:A791. doi:10.1149/1.1710895.
- [41] Strauss E, Golodnitsky D, Peled E. Study of phase changes during 500 full cycles of Li/composite polymer electrolyte/FeS₂ battery. *Electrochim Acta* 2000;45:1519–25. doi:10.1016/S0013-4686(99)00368-0.
- [42] Mikhaylik Y V., Akridge JR. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *J Electrochem Soc* 2004;151:A1969. doi:10.1149/1.1806394.
- [43] Yin YX, Xin S, Guo YG, Wan LJ. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects. *Angew Chemie - Int Ed* 2013;52:13186–200. doi:10.1002/anie.201304762.
- [44] Rosenman A, Elazari R, Salitra G, Markevich E, Aurbach D. The Effect of Interactions and Reduction Products of LiNO₃, the Anti-Shuttle Agent, in Li-S Battery Systems 2015;162:470–3. doi:10.1149/2.0861503jes.
- [45] Chang DR, Lee SH, Kim SW, Kim HT. Binary electrolyte based on tetra(ethylene glycol) dimethyl ether and 1,3-dioxolane for lithium-sulfur battery. *J Power Sources* 2002;112:452–60. doi:10.1016/S0378-7753(02)00418-4.
- [46] Scheers J, Fantini S, Johansson P. A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries. *J Power Sources* 2014;255:204–18. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.023.
- [47] Croce F, Appetecchi GB, Persi L, Scrosati B. Nanocomposite polymer

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- electrolytes for lithium batteries. *Nature* 1998;394:456–8. doi:10.1038/28818.
- [48] Shin JH, Lim YT, Kim KW, Ahn HJ, Ahn JH. Effect of ball milling on structural and electrochemical properties of (PEO)_nLiX (LiX = LiCF₃SO₃ and LiBF₄) polymer electrolytes. *J Power Sources* 2002;107:103–9. doi:10.1016/S0378-7753(01)00990-9.
- [49] Liang X, Wen Z, Liu Y, Zhang H, Huang L, Jin J. Highly dispersed sulfur in ordered mesoporous carbon sphere as a composite cathode for rechargeable polymer Li/S battery. *J Power Sources* 2011;196:3655–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.052.
- [50] Jeong SS, Lim YT, Choi YJ, Cho GB, Kim KW, Ahn HJ, et al. Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions. *J Power Sources* 2007;174:745–50. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.108.
- [51] Kim KM, Park NG, Ryu KS, Chang SH. Characteristics of PVdF-HFP/TiO₂ composite membrane electrolytes prepared by phase inversion and conventional casting methods. *Electrochim Acta* 2006;51:5636–44. doi:10.1016/j.electacta.2006.02.038.
- [52] Hassoun J, Scrosati B. Moving to a solid-state configuration: A valid approach to making lithium-sulfur batteries viable for practical applications. *Adv Mater* 2010;22:5198–201. doi:10.1002/adma.201002584.
- [53] Zhu X, Wen Z, Gu Z, Lin Z. Electrochemical characterization and performance improvement of lithium/sulfur polymer batteries. *J Power Sources* 2005;139:269–73. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.07.002.
- [54] Ho B, Hee J, Man K, Jae I. Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries 2002;109:89–97.
- [55] Sannier L, Bouchet R, Santinacci L, Grugeon S, Tarascon J-M. Lithium Metal Batteries Operating at Room Temperature Based on Different PEO-PVdF Separator Configurations. *J Electrochem Soc* 2004;151:A873. doi:10.1149/1.1710516.
- [56] Shin JH, Jung SS, Kim KW, Ahn HJ, Ahn JH. Preparation and characterization of plasticized polymer electrolytes based on the PVdF-HFP copolymer for lithium/sulfur battery. *J Mater Sci Mater Electron* 2002;13:727–33.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- doi:10.1023/A:1021521207247.
- [57] Kanno R, Murayama M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li₂S-GeS₂-P₂S₅ System. *J Electrochem Soc* 2001;148:A742. doi:10.1149/1.1379028.
- [58] Sahu G, Lin Z, Li J, Liu Z, Dudney N, Liang C. Air-stable, high-conduction solid electrolytes of arsenic-substituted Li₄SnS₄. *Energy Environ Sci* 2014;7:1053–8. doi:10.1039/C3EE43357A.
- [59] Machida N, Kobayashi K, Nishikawa Y, Shigematsu T. Electrochemical properties of sulfur as cathode materials in a solid-state lithium battery with inorganic solid electrolytes. *Solid State Ionics* 2004;175:247–50. doi:10.1016/j.ssi.2003.11.033.
- [60] Hakari T, Nagao M, Hayashi A, Tatsumisago M. Preparation of composite electrode with Li₂S-P₂S₅ glasses as active materials for all-solid-state lithium secondary batteries. *Solid State Ionics* 2014;262:147–50. doi:10.1016/j.ssi.2013.09.023.
- [61] Zhang SS. A Concept for Making Poly(ethylene oxide) Based Composite Gel Polymer Electrolyte Lithium/Sulfur Battery. *J Electrochem Soc* 2013;160:A1421–4. doi:10.1149/2.058309jes.
- [62] Li W, Hicks-garner J, Wang J, Liu J, Gross AF, Sherman E, et al. V₂O₅ Polysulfide Anion Barrier for Long-Lived Li–S Batteries 2014;26:3403–3410. doi:10.1021/cm500575q.
- [63] Wei H, Li B, Zuo Y, Xia D. Enhanced Cycle Performance of Lithium – Sulfur Batteries Using a Separator Modified with a PVDF-C Layer. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014.
- [64] Jin Z, Xie K, Hong X. Synthesis and electrochemical properties of a perfluorinated ionomer with lithium sulfonyl dicyanomethide functional groups. *J Mater Chem A* 2013;1:342–7. doi:10.1039/C2TA00134A.
- [65] Bauer I, Thieme S, Brückner J, Althues H, Kaskel S. Reduced polysulfide shuttle in lithium-sulfur batteries using Nafion-based separators. *J Power Sources* 2014;251:417–22. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.090.
- [66] Wang X, Wang Z, Chen L. Reduced graphene oxide film as a shuttle-inhibiting interlayer in a lithium-sulfur battery. *J Power Sources* 2013;242:65–9.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.063 Short communication.
- [67] Su Y-S, Manthiram A. A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium–sulfur batteries by inserting a free-standing MWCNT interlayer. *Chem Commun* 2012;48:8817. doi:10.1039/c2cc33945e.
- [68] Singhal R, Chung S-H, Manthiram A, Kalra V. A free-standing carbon nanofiber interlayer for high-performance lithium–sulfur batteries. *J Mater Chem A* 2015;3:4530–8. doi:10.1039/C4TA06511E.
- [69] Su Y-S, Manthiram A. Lithium–sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nat Commun* 2012;3:1166. doi:10.1038/ncomms2163.
- [70] Duan B, Wang W, Zhao H, Wang A, Wang M, Yuan K, et al. Li-B Alloy as Anode Material for Lithium/Sulfur Battery. *ECS Electrochem Lett* 2013;2:A47–51. doi:10.1149/2.005306eel.
- [71] Liu NA, Hu LB, McDowell MT, Jackson A, Cui Y. Prelithiated Silicon Nanowires as an Anode for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* 2011;5:6487–93.
- [72] Huang C, Xiao J, Shao Y, Zheng J, Bennett WD, Lu D, et al. Manipulating surface reactions in lithium–sulphur batteries using hybrid anode structures. *Nat Commun* 2014;5:1–7. doi:10.1038/ncomms4015.
- [73] Cheon S-E, Choi S-S, Han J-S, Choi Y-S, Jung B-H, Lim HS. Capacity Fading Mechanisms on Cycling a High-Capacity Secondary Sulfur Cathode. *J Electrochem Soc* 2004;151:A2067–73. doi:10.1149/1.1815153.
- [74] Moreno N, Caballero A, Hernán L, Morales J. Lithium-sulfur batteries with activated carbons derived from olive stones. *Carbon N Y* 2014;70:241–8. doi:10.1016/j.carbon.2014.01.002.
- [75] Yuan ZY, Zhang Z, Du G, Ren TZ, Su BL. A simple method to synthesise single-crystalline manganese oxide nanowires. *Chem Phys Lett* 2003;378:349–53. doi:10.1016/S0009-2614(03)01334-4.
- [76] Tedjar F, Guitton J. Structural modification on heat treatment of γ -MnO₂. *Thermochim Acta* 1991;181:13–22. doi:10.1016/0040-6031(91)80408-B.
- [77] Chen S, Liu F, Xiang Q, Feng X, Qiu G. Synthesis of Mn₂O₃ microstructures and their energy storage ability studies. *Electrochim Acta* 2013;106:360–71. doi:10.1016/j.electacta.2013.06.001.

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- [78] Budinova T, Ekinci E, Yardim F, Grimm A, Björnbom E, Minkova V, et al. Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel Process Technol* 2006;87:899–905. doi:10.1016/j.fuproc.2006.06.005.
- [79] Cheng Y, Ji S, Liu Y, Liu J. High sulfur loading in activated bamboo-derived porous carbon as a superior cathode for rechargeable Li-S batteries. *Arab J Chem* 2015;1–9. doi:10.1016/j.arabjc.2015.10.001.
- [80] Wang JZ, Lu L, Choucair M, Stride JA, Xu X, Liu HK. Sulfur-graphene composite for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources* 2011;196:7030–4. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.09.106.
- [81] Chen SR, Zhai YP, Xu GL, Jiang YX, Zhao DY, Li JT, et al. Ordered mesoporous carbon/sulfur nanocomposite of high performances as cathode for lithium-sulfur battery. *Electrochim Acta* 2011;56:9549–55. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.005.
- [82] Elazari R, Salitra G, Garsuch A, Panchenko A, Aurbach D. Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries. *Adv Mater* 2011;23:5641–4. doi:10.1002/adma.201103274.
- [83] Zhao J, Tao Z, Liang J, Chen J. Facile synthesis of nanoporous Gamma-MnO₂ structures and their application in rechargeable Li-ion batteries. *Cryst Growth Des* 2008;8:2799–805. doi:10.1021/cg701044b.
- [84] Chen X, Jeyaseelan S, Graham N. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Manag* 2002;22:755–60. doi:10.1016/S0956-053X(02)00057-0.
- [85] Lee J, Hwang T, Lee Y, Lee JK, Choi W. Coating of sulfur particles with manganese oxide nanowires as a cathode material in lithium-sulfur batteries. *Mater Lett* 2015;158:132–5. doi:10.1016/j.matlet.2015.06.003.
- [86] Yan M, Zhang Y, Li Y, Huo Y, Yu Y, Wang C, et al. Manganese dioxide nanosheet functionalized sulfur@PEDOT core-shell nanospheres for advanced lithium-sulfur batteries. *J Mater Chem A* 2016;4:9403–12. doi:10.1039/C6TA03211G.
- [87] Okada K, Yamamoto N, Kameshima Y, Yasumori A. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical

COMPOSITES DE CARBÓN ACTIVADO-MnO₂ COMO ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE Li/S

- activation. *J Colloid Interface Sci* 2003;262:194–9. doi:10.1016/S0021-9797(03)00108-5.
- [88] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties. *J Phys Chem C* 2008;112:4406–17. doi:10.1021/jp7108785.
- [89] Raiß C, Peppler K, Janek J, Adelhelm P. Pitfalls in the characterization of sulfur/carbon nanocomposite materials for lithium-sulfur batteries. *Carbon N Y* 2014;79:245–55. doi:10.1016/j.carbon.2014.07.065.
- [90] Wu H, Mou J, Zhou L, Zheng Q, Jiang N, Lin D. Cloud cap-like, hierarchically porous carbon derived from mushroom as an excellent host cathode for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochim Acta* 2016;212:1021–30. doi:10.1016/j.electacta.2016.07.153.
- [91] Song M-K, Cairns EJ, Zhang Y. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. *Nanoscale* 2013;5:2186. doi:10.1039/c2nr33044j.
- [92] Yang Y, Zheng G, Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem Soc Rev* 2013;42:3018. doi:10.1039/c2cs35256g.
- [93] Moreno N, Caballero Alvaro, Morales J, Rodriguez-Castellano E. Improved performance of electrodes based on carbonized olive stones/S composites by impregnating with mesoporous TiO₂ for advanced Li-S batteries. *J Power Sources* 2016;313:21–9. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.02.061.
- [94] Xin S, Gu L, Zhao N, Yin Y, Zhou L, Guo Y, et al. Smaller Sulfur Molecules Promise Better Lithium–Sulfur Batteries. *J Am Chem Soc* 2012;134:2–5. doi:10.1021/ja308170k.
- [95] Liang X, Hart C, Pang Q, Garsuch A, Weiss T, Nazar LF. A highly efficient polysulfide mediator for lithium–sulfur batteries. *Nat Commun* 2015;6:5682. doi:10.1038/ncomms6682.
- [96] Liang X, Kwok CY, Lodi-Marzano F, Pang Q, Cuisinier M, Huang H, et al. Tuning Transition Metal Oxide-Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The “goldilocks” Principle. *Adv Energy Mater* 2016;6:1–9. doi:10.1002/aenm.201501636.