



# Máster en Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Trabajo Fin de Máster

**“Materiales grafénicos funcionalizados con nitrógeno como cátodo de alto rendimiento para baterías Metal-Azufre”**

Adrián Licari Pedraza.

Ciudad Real, Julio 2023



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA



Máster de Electroquímica. Ciencia y Tecnología.

Adrián Licari Pedraza

2023

“Materiales grafénicos funcionalizados con nitrógeno como cátodo de alto rendimiento para baterías Metal-Azufre”

Directores: Almudena Benítez de la Torre y Álvaro Caballero Amores

Tutora: Teresa Pineda Rodríguez.

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química.

Instituto Químico para la Energía y el Medioambiente. Universidad de Córdoba.

Fdo: Adrián Licari Pedraza

Almudena Benítez de la Torre    Álvaro Caballero Amores    Teresa Pineda Rodríguez

## **Índice**

1. Resumen .....	6
2. Abstract .....	7
3. Introducción .....	8
3.1. Necesidad de sistemas de almacenamiento.....	8
3.2. Baterías Litio-Azufre .....	8
3.3. Grafeno como material catódico.....	11
3.4. Funcionalización del grafeno .....	12
4. Antecedentes.....	14
5. Objetivos.....	14
6. Materiales y Métodos.....	15
6.1. Preparación de las muestras .....	16
6.1.1. Síntesis de óxido grafítico (GO) .....	16
6.1.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO) .....	16
6.1.3. Síntesis de rGO funcionalizado con nitrógeno vía etilendiamina (en-rGO).....	17
6.1.4. Síntesis de rGO funcionalizado con nitrógeno vía NH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> -rGO).....	17
6.1.5. Síntesis de las mezclas entre los materiales grafénicos y azufre .....	17
6.1.6. Preparación del electrodo positivo .....	18
6.1.7. Ensamblaje de celdas.....	18
6.2. Técnicas de caracterización .....	19
6.3. Estudio electroquímico .....	20
7. Análisis y discusiones de los resultados .....	21
7.1. Caracterización de muestras grafénicas.....	21
7.1.1. Caracterización estructural.....	22
7.1.2. Caracterización morfológica y textural .....	23
7.1.3. Caracterización química.....	24
7.2. Caracterización de composites con azufre .....	28
7.3. Estudio electroquímico .....	29
8. Conclusiones .....	39
9. Bibliografía.....	40
10. Anexos.....	44

## Índice de Figuras

<b>Figura 1. a)</b> Esquema del funcionamiento de una celda Li-S. <b>b)</b> Perfil típico de descarga/carga de una batería de Li-S donde se describen los cambios que sufre el azufre ortorrómbico en el proceso de descarga [7].	9
<b>Figura 2. a)</b> Lámina de grafeno. <b>b)</b> Lámina de grafeno funcionalizado con nitrógeno en sus tres entornos posibles.	13
<b>Figura 3.</b> Difractogramas de rayos X de las muestras carbonosas.	23
<b>Figura 4.</b> Espectro XPS de la región N 1s para la muestra <b>a)</b> en-rGO y <b>b)</b> NH <sub>3</sub> -rGO.	26
<b>Figura 5.</b> Circuito equivalente propuesto para la totalidad de las muestras.	32
<b>Figura 6.</b> Valores de la capacidad específica de descarga en función del número de ciclos de las celdas con las muestras S@rGO, S@en-rGO y S@NH <sub>3</sub> -rGO a velocidad de <b>a)</b> C/10 y <b>b)</b> C/5.	35
<b>Figura 7.</b> Valores de la capacidad específica de descarga en función del número de ciclos a velocidad C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1C y 2C de las muestras S@rGO, S@en-rGO y S@NH <sub>3</sub> -rGO.	36
<b>Figura 8.</b> Variación de la capacidad específica y eficiencia culómbica en función del número de ciclos para el electrodo S@NH <sub>3</sub> -rGO a velocidad 1C.	38
<b>Figura 9.</b> Variación de la capacidad específica y eficiencia culómbica en función del número de ciclos para el electrodo S@NH <sub>3</sub> -rGO (carga de azufre 1.0 mg·cm <sup>-2</sup> ), a velocidades de C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C y 6C.	39
<b>Figura A1.</b> Esquema del proceso de síntesis de <b>a)</b> rGO, <b>b)</b> en-rGO y <b>c)</b> NH <sub>3</sub> -rGO.	44
<b>Figura A2.</b> Espectros Raman de las muestras grafénicas y el grafito original, donde se observan las señales D y G características de materiales grafiticos, así como su relación de intensidades.	44
<b>Figura A3.</b> Imágenes realizadas por TEM de las muestras <b>a)</b> GO, <b>b)</b> rGO, <b>c)</b> en-rGO y <b>d)</b> NH <sub>3</sub> -rGO.	45
<b>Figura A4.</b> Isotermas de adsorción y desorción de N <sub>2</sub> para las muestras <b>a)</b> GO, <b>b)</b> rGO, <b>c)</b> en-rGO y <b>d)</b> NH <sub>3</sub> -rGO.	45
<b>Figura A5.</b> Distribución de tamaño de poro para las muestras <b>a)</b> GO, <b>b)</b> rGO, <b>c)</b> en-rGO y <b>d)</b> NH <sub>3</sub> -rGO.	46
<b>Figura A6.</b> Espectros XPS de las muestras de GO, rGO, en-rGO y NH <sub>3</sub> -rGO.	47
<b>Figura A7.</b> Espectros XPS de la región C 1s para las muestras <b>a)</b> GO y <b>b)</b> rGO.	47
<b>Figura A8.</b> Análisis termogravimétrico de las muestras de GO, rGO, en-rGO y NH <sub>3</sub> -rGO en atmosfera de <b>a)</b> O <sub>2</sub> y <b>b)</b> N <sub>2</sub> .	47
<b>Figura A9. a)</b> Difractograma de rayos X y <b>b)</b> Espectros Raman de las muestras S@rGO, S@en-rGO y S@NH <sub>3</sub> -rGO.	47
<b>Figura A11.</b> Ciclo voltamperométricos a 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7 y 0.8 mV·s <sup>-1</sup> entre 3 y 1.5 V de las de las celdas con electrodos de <b>a)</b> S@rGO, <b>b)</b> S@en-rGO y <b>c)</b> S@NH <sub>3</sub> -rGO.	48
<b>Figura A12.</b> Ciclo voltamperométricos a 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7 y 0.8 mV·s <sup>-1</sup> entre 3 y 1.5 V de las de las celdas con electrodos de <b>a)</b> S@rGO, <b>b)</b> S@en-rGO y <b>c)</b> S@NH <sub>3</sub> -rGO.	49

**Figura A13.** Espectros de impedancias de las celdas con electrodos de **a) S@rGO**, **b) S@NH<sub>3</sub>-rGO** y **c) S@en-rGO**; en circuito abierto (OCP), tras 7 ciclos de voltamperometría cíclica y el ajuste que se ha realizado con el circuito equivalente propuesto. **d)** Comparativa de los espectros de impedancias de las celdas con electrodos de S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO en circuito abierto. .... 50

**Figura A14.** Ajuste lineal de los puntos obtenidos al representar la resistencia real frente a la raíz cuadrada de la inversa de la frecuencia (bajas frecuencias). .... 50

**Figura A15.** Perfiles de carga y descarga a velocidad C/10 de los ciclos 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50 y 100 de las celdas con electrodos de **a) S@en-rGO**, **b) S@NH<sub>3</sub>-rGO** y **c) S@rGO**..... 51

**Figura A16.** Cálculo de la diferencia de voltaje entre la curva de carga y descarga del ciclo 20 a velocidad C/10 de las celdas con electrodos de S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO. .... 52

**Figura A17.** Perfiles de carga y descarga a velocidad C/5 de los ciclos 1, 2, 3, 10, 20, 30, 50 y 100 de las celdas con electrodos de **a) S@en-rGO**, **b) S@NH<sub>3</sub>-rGO** y **c) S@rGO**..... 52

**Figura A18.** Perfiles de carga y descarga a diferentes velocidades de los ciclos 1, 2, 8, 13, 23, 28, 33 y 45 de las celdas con electrodos de **a) S@en-rGO**, **b) S@NH<sub>3</sub>-rGO** y **c) S@rGO**..... 53

## **Índice de Tablas**

**Tabla 1:** Microanálisis elemental de nitrógeno y carbono en las muestras grafénicas.26

**Tabla 2:** Coeficientes de difusión calculados a partir de los datos experimentales extraídos de las CVs mostradas en la Figura A11..... 30

**Tabla A1:** Valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) y volumen total de poros ( $V_T$ ) de las muestras GO, rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO ..... 53

**Tabla A2:** Resultados obtenidos a través del ajuste con el circuito equivalente propuesto, cálculo de T asociado al semicírculo MF, pendiente de Warburg y coeficiente de difusión por impedancias para las celdas que contienen electrodos con S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO..... 53

## **1. Resumen**

A pesar de la existencia de varias tecnologías de almacenamiento de energía, la creciente demanda energética de las ciudades y la industria, la naturaleza intermitente de las fuentes renovables y el aumento de los vehículos eléctricos plantean la necesidad de investigar nuevos enfoques energéticos para reducir la dependencia de los combustibles fósiles y satisfacer las necesidades actuales. Una alternativa atractiva es la batería de Litio-Azufre (Li-S), que ofrece ventajas como mayor densidad de energía específica, ligereza y sostenibilidad en comparación con las baterías de Litio-ion. Sin embargo, hay desafíos que dificultan su comercialización, como la baja conductividad del azufre, la pérdida de capacidad durante el ciclado de carga y descarga, y la vida útil limitada debido a la formación de dendritas en el ánodo y la disolución de polisulfuros de litio en el electrolito (efecto “*shuttle*”).

Para superar estos efectos negativos, se ha demostrado que el uso de carbones como matriz para alojar azufre es una solución efectiva y viable, ya que facilita la transferencia de electrones en el cátodo y retiene a los polisulfuros formados. En este sentido, se propone emplear materiales grafénicos como matrices conductoras. Además, la funcionalización del grafeno permite retener los polisulfuros de litio, responsables del efecto *shuttle*, al tiempo que mejora la conductividad y el rendimiento de las celdas de Li-S. En este estudio, se sintetizaron materiales grafénicos a partir de óxido grafítico (GO) mediante el método de *Hummers*. Seguidamente, se llevó a cabo una reducción hidrotérmica del GO para obtener óxido de grafeno reducido (rGO), que posteriormente se funcionalizó con nitrógeno utilizando diferentes dopantes, como etilendiamina (en-rGO) y amoníaco (NH<sub>3</sub>-rGO). Finalmente, se realizó un exhaustivo estudio electroquímico de ambos materiales, que incluyó medidas cronopotenciométricas en distintos modos de funcionamiento, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría cíclica (CV), lo que permitió determinar las características específicas de los sistemas analizados.

## **2. Abstract**

Despite the existence of several energy storage technologies, the growing energy demand from cities and industries, the intermittent nature of renewable sources, and the increasing number of electric vehicles raise the need to investigate new energy approaches to reduce dependence on fossil fuels and meet current needs. An attractive alternative is the Lithium-Sulfur (Li-S) battery, which offers advantages such as higher specific energy density, light weight and sustainability compared to Lithium-Ion batteries. However, there are challenges that hinder its commercialization, such as low sulfur conductivity, loss of capacity during the charge and discharge cycles, and limited lifetime due to the formation of dendrites on the anode and the dissolution of lithium polysulfides in the electrolyte (shuttle effect).

To overcome these negative effects, it has been demonstrated that the use of carbons as a matrix to host sulfur is an effective and viable solution, since it facilitates the transfer of electrons at the cathode and retains the formed polysulfides. In this sense, the use graphene-based materials as conductive matrices have been proposed. Moreover, the functionalization of graphene favors the retention of lithium polysulfides, responsible for the shuttle effect, while improving the conductivity and performance of Li-S cells. In this study, graphene-based materials were synthesized from graphitic oxide (GO) using the Hummers' method. Then, hydrothermal reduction of GO was carried out to obtain reduced graphene oxide (rGO), which was subsequently functionalized with nitrogen using different dopants, such as ethylenediamine (en-rGO) and ammonia (NH<sub>3</sub>-rGO). Finally, a comprehensive electrochemical study of both materials was carried out, including chrono-potentiometric measurements in different operating modes, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and cyclic voltammetry (CV), allowing for the determination of specific characteristics of the analyzed systems.

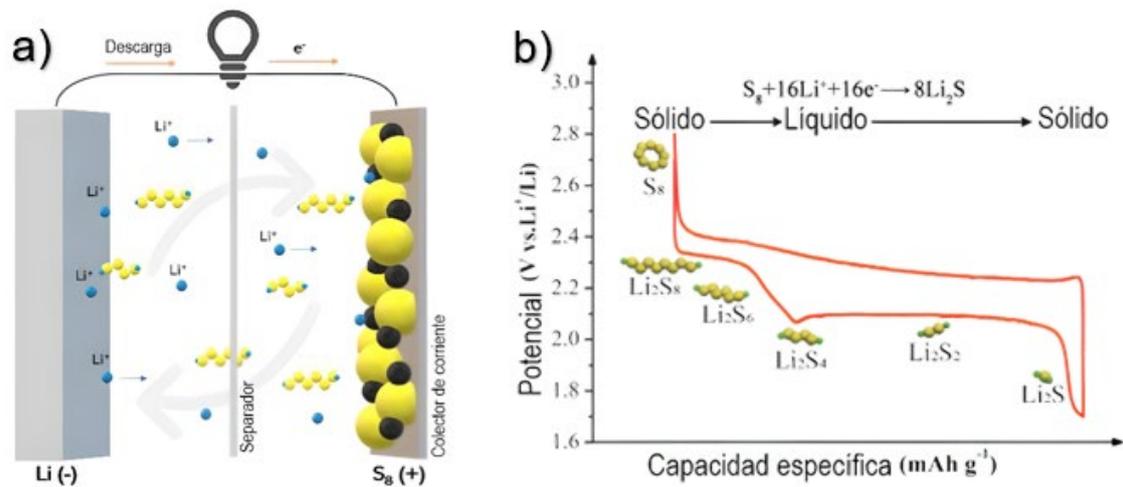
### **3. Introducción**

#### **3.1. Necesidad de sistemas de almacenamiento**

En la actualidad se necesitan medidas concretas para reducir nuestra dependencia de los combustibles fósiles y, aunque, llevamos décadas implementando y adoptando tecnologías de generación de energía limpia y renovable, como la energía solar, eólica o hidráulica [1], todavía el 85% de la energía que consumimos tiene como procedencia el gas natural, petróleo o carbón [2]. Esto es debido a que los sistemas de generación renovable son intermitentes y, por lo tanto, para aprovechar eficientemente la energía que podemos extraer de ellos necesitamos de sistemas de almacenamiento más eficientes [3]. Además, el pico de consumo energético de la sociedad no coincide con el pico de generación de este tipo de energías, por lo tanto, se necesita de vectores energéticos complementarios, como son las baterías [3]. El mercado actual de las baterías está copado por la tecnología de Litio-ion (Li-ion), pero su aporte de capacidad es limitado para las aplicaciones en auge actual como los vehículos eléctricos o sistemas avanzados de energías renovables [4, 5], por ello, se están investigando otras alternativas, destacando el desarrollo de las baterías de Litio-Azufre.

#### **3.2. Baterías Litio-Azufre**

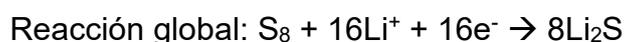
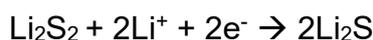
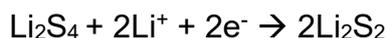
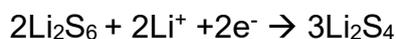
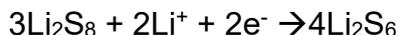
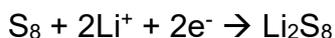
A pesar de que se trata de una tecnología aún no comercializada, las baterías Litio-Azufre (Li-S) tienen un alto potencial para poder convertirse en las sucesoras de las baterías de Li-ion [5]. Están compuestas por un ánodo de litio metal y un cátodo de azufre, los cuales están separados por una membrana polimérica llamada separador, que está impregnada de un electrolito orgánico con una sal de litio. Este separador permite el paso de los iones entre ambos electrodos sin que estos entren en contacto directo y provoquen un cortocircuito de la celda [6].



**Figura 1. a)** Esquema del funcionamiento de una celda Li-S. **b)** Perfil típico de descarga/carga de una batería de Li-S donde se describen los cambios que sufre el azufre ortorrómbico en el proceso de descarga [7].

El funcionamiento de la celda de Li-S se encuentra esquematizado en la **Figura 1a**. Tras su ensamblaje, la celda se encuentra en estado de carga, por lo que el ciclaje electroquímico se inicia con el proceso de descarga, donde el litio metálico se oxida en el electrodo negativo para producir iones  $\text{Li}^+$  y electrones. Los iones se transportan hacia el electrodo positivo por medio del electrolito interno, mientras que los electrones circulan por el circuito eléctrico externo. A su vez, en el electrodo positivo de la celda, tendrá lugar la reducción del azufre ortorrómbico pasando por las diferentes cadenas de polisulfuros de litio [6]. La **Figura 1b** muestra los cambios que se producen en el  $\text{S}_8$  a lo largo del perfil de descarga. este perfil suele mostrar dos mesetas que corresponden a diferentes cambios de estado. En la primera meseta, el azufre elemental ( $\text{S}_8$ ) se reduce a  $\text{S}_8^{2-}$ , y luego a  $\text{S}_6^{2-}$  y  $\text{S}_4^{2-}$ , generando una capacidad teórica de  $418 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  debido a una transferencia de 0.5 electrones por átomo de S. Esta reducción ocurre a un voltaje aproximado de 2.3 V y es una reacción con cinética rápida debido a la alta solubilidad de los polisulfuros de cadena larga ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ , donde  $4 \leq n \leq 8$ ). En la segunda meseta, los polisulfuros de cadena larga se reducen a polisulfuros de cadena corta ( $\text{Li}_2\text{S}_2$  y  $\text{Li}_2\text{S}$ ), lo que genera una capacidad teórica de  $1254 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  y una transferencia de 1.5 electrones por átomo de azufre [7]. La reacción en esta meseta es mucho más lenta que en la primera [8]. Durante la carga, el  $\text{Li}_2\text{S}$  se convierte de nuevo en azufre elemental mediante la formación de polisulfuros intermedios, lo que resulta en un ciclo reversible. Aunque la capacidad teórica

de las baterías Li-S es de  $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , esta cifra es difícil de conseguir en la práctica. En resumen, las reacciones redox que tienen lugar son las siguientes:



Las ventajas de las baterías Li-S son inmensas cuando se comparan con otras tecnologías homólogas ya establecidas actualmente en el mercado. Entre ellas cabe destacar: i) alta capacidad teórica específica, que equivale a unos  $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  de densidad energética específica [9]; ii) mayor ligereza, lo cual es sustancial a la hora del diseño del pack de baterías de cara a su uso en un vehículo eléctrico – mayor ligereza implica mayor número de baterías que se pueden añadir al automóvil y, por lo tanto, mayor capacidad y autonomía [10]. Además, el azufre es un elemento abundante en la corteza terrestre y de muy bajo coste debido a que se genera principalmente como subproducto de la industria petroquímica. Es un material de baja toxicidad y de bajo impacto ambiental, al contrario que el cobalto, níquel o manganeso, elementos utilizados en las baterías Li-ion [9].

La tecnología Li-S, a pesar de su gran potencial, al no estar todavía completamente madura, presenta ciertos problemas que deben solventarse. Estos retos se centran principalmente en la baja conductividad del azufre y el sulfuro de litio formado, la variación de volumen a lo largo de los ciclos de carga y descarga, la formación de dendritas de litio en el electrodo negativo y la pérdida de material activo en el cátodo provocada por la disolución de los polisulfuros de litio de cadena larga en el electrolito, más conocido como efecto *shuttle* [6, 7, 9, 10]. La formación de dendritas se produce en la carga, cuando los iones de  $\text{Li}^+$  se reducen en el electrodo negativo dando lugar a una deposición no homogénea, que está fuertemente relacionada con el tiempo de vida de la batería y con su seguridad [6]. Entre los problemas citados cabe destacar el

efecto *shuttle*, ya que provoca la migración de los productos intermedios de reacción hacia el electrodo negativo, transformándose en especies insolubles en el electrolito ( $\text{Li}_2\text{S}_2$  y  $\text{Li}_2\text{S}$ ) que se pueden quedar depositadas sobre la superficie del litio metálico, impidiendo que regresen al cátodo y, por tanto, ocasionando una pérdida progresiva de material activo. Además, la deposición de estas especies en la superficie del litio puede provocar una corrosión en ánodo aumentando así la resistencia interna del circuito [11]. Para paliar este efecto se han probado una gran variedad de soluciones, desde modificar el separador [12], crear una SEI en el cátodo que impida la migración de los polisulfuros [11], añadir diferentes aditivos en el electrolito [13], etc... Entre ellas, la solución con mejores perspectivas y resultados consiste en incorporar matrices conductoras y porosas que puedan albergar el azufre en el cátodo [14]. Esto puede lograrse usando materiales de gran área superficial con micro- y meso-porosidad donde se infiltre el azufre y que permita la adsorción de los polisulfuros de litio [15]. Asimismo, también se ha contemplado la introducción de heteroátomos en la matriz que permita la quimisorción de los polisulfuros de litio [16], siendo esta última la opción más novedosa y por la que se ha optado para este Trabajo Fin de Máster. Concretamente, en este estudio se ha propuesto como matriz conductora un material grafénico que permita paliar la baja conductividad del azufre. Asimismo, su carácter mesoporoso ayudará a minimizar la variación volumétrica del azufre a lo largo de las reacciones de carga y descarga. Y, por último, este grafeno ha sido funcionalizado con un heteroátomo, nitrógeno, para contribuir a mitigar el efecto *shuttle*, potenciando la mejora en la eficiencia y estabilidad de las baterías Li-S.

### **3.3. Grafeno como material catódico**

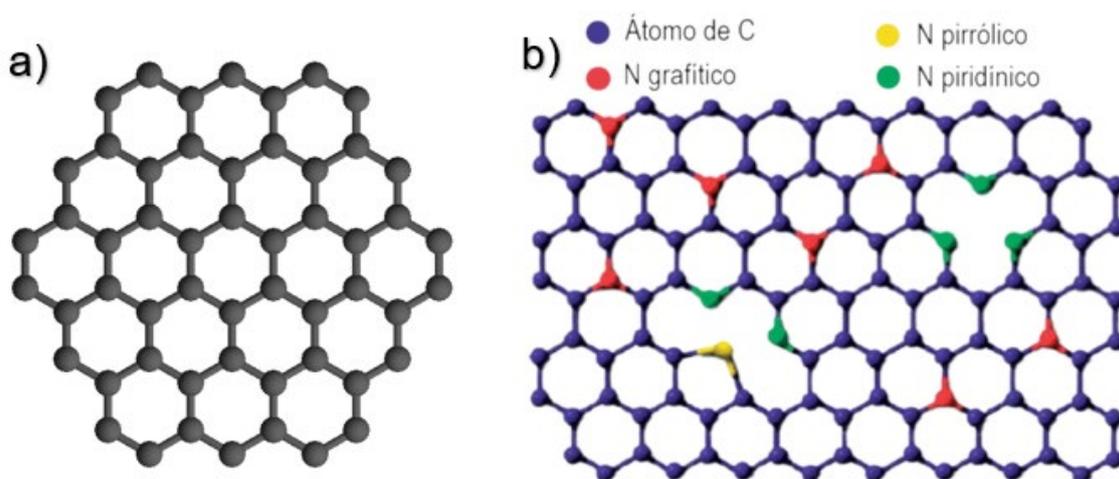
El grafeno es un material 2D formado por una única lámina de átomos de carbono con una configuración hexagonal como se puede apreciar en la **Figura 2a** [17]. Desde que en 2004 Novoselov y Geim consiguieron aislarlo se han realizado numerosos estudios sobre sus propiedades, siendo considerado uno de los materiales que revolucionaría la Ciencia de Materiales [17–19]. Entre sus excelentes propiedades destacan la alta conductividad del portador de carga, la elevada conductividad térmica y el bajo efecto de Joule; lo cual hace que se caliente menos al conducir la electricidad [17]. Existen diferentes formas para

sintetizar grafeno, pero todas ellas se pueden clasificar en dos grandes grupos, **Bottom-Up** y **Top-Down** [20]. Los métodos *bottom-up* son aquellos que van desde átomos o moléculas hasta el grafeno, es decir, de lo pequeño a lo grande. En cambio, los métodos *top-down* son aquellos que van desde estructuras más complejas hasta el grafeno, es decir, desde lo grande hasta lo pequeño. Una analogía para diferenciar correctamente ambos métodos sería, que mientras que *bottom-up* trata de construir, *top-down* se fundamenta en destruir para conseguir llegar al producto deseado. En este trabajo se ha usado una técnica *top-down* conocida como exfoliación química [21], la cual se produciría en dos etapas. La primera consiste en la formación de óxido grafítico u óxido de grafeno (GO) mediante un proceso de oxidación química del grafito. En ella agentes oxidantes como ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ), permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) son añadidos, combinados con diferentes estadios térmicos con el fin de incorporar grupos funcionales a la estructura del grafito para que aumente el espacio interlamilar y, por lo tanto, conseguir que las fuerzas de Van Der Waals sean menores (mayor distancia), facilitando su separación [20–22]. La segunda etapa consiste en la reducción del GO a óxido grafítico/grafeno reducido (rGO). Existen diferentes maneras para lograr una reducción efectiva del GO. En el presente trabajo se ha optado por una técnica termoquímica conocida como reducción hidrotermal [23], la cual consiste en la adición de una dispersión acuosa de GO en una autoclave con el propósito de reducir GO a rGO gracias a la combinación de calor y presión. En esta etapa se pueden incorporar diferentes agentes dopantes a la autoclave para funcionalizar el rGO.

### **3.4. Funcionalización del grafeno**

A través del proceso de funcionalización de los materiales grafénicos se pueden modificar sus propiedades eléctricas, ópticas, químicas y físicas, entre otras. Se ha comprobado en distintos estudios científicos que los grafenos funcionalizados presentan un mejor rendimiento en diferentes campos como puede ser el almacenamiento de energía, diodos, sensores y en tratamientos de aguas, respecto a cuando se utiliza grafeno sin dopar [24–26]. En el presente Trabajo Fin de Máster se ha apostado por la utilización de la funcionalización covalente del rGO sintetizado, la cual consiste en la re-hibridación de átomos  $sp^2$  en  $sp^3$

con la consecuente pérdida de conjugación electrónica [27, 28]. El heteroátomo escogido para llevar a cabo la funcionalización ha sido el nitrógeno, debido a que se ha demostrado que mejora catalítica la conversión y la adsorción de polisulfuros de litio, y que aporta mayor conductividad a la matriz catódica [29–33]. Dependiendo de cómo el nitrógeno se introduzca en el grafeno se pueden encontrar distintos entornos químicos para el mismo, esto es, nitrógeno piridínico, pirrólico o gráfítico [34]. En la **Figura 2b** se observa la configuración y las diferencias entre cada una de ellas. Cada uno de ellos aporta características diferentes a la matriz grafénica. En primer lugar, los átomos de nitrógeno piridínico y pirrólico aportan cierta capacidad de adsorción de los polisulfuros de litio, debido a que la interacción entre iones  $\text{Li}^+$  de los polisulfuros y los átomos de nitrógeno son más fuertes que las existentes entre los iones de  $\text{Li}^+$  de los polisulfuros y los disolventes orgánicos [29]. En el caso del nitrógeno piridínico, esta interacción es bastante mayor, por lo que es un excelente candidato para ayudar a eliminar el efecto *shuttle* [29, 32]. El nitrógeno pirrólico no solo puede adsorber polisulfuros de litio bajo ciertas condiciones, sino que también permite electrocatalizar mejor la reacción de los polisulfuros, pudiendo obtener mejores valores de capacidad a lo largo del ciclado de la batería [33]. Por último, atendiendo a la bibliografía, también se han hallado evidencias que indican que el nitrógeno gráfítico proporciona conductividad a la matriz grafénica [34].



**Figura 2.** a) Lámina de grafeno. b) Lámina de grafeno funcionalizado con nitrógeno en sus tres entornos posibles.

En base al estado del arte resumido previamente, el presente Trabajo Fin de Máster apuesta por el uso de materiales funcionalizados con nitrógeno a través

de diferentes fuentes: amoníaco y etilendiamina. Con ello se pretende introducir diferentes tipos de nitrógeno dentro de la matriz grafénica para el electrodo composite azufre, mediante el uso de amoníaco ( $\text{NH}_3\text{-rGO}$ ) y etilendiamina ( $\text{en-rGO}$ ). Con esta estrategia se intenta avanzar en el reto de incrementar el rendimiento de las baterías Li-S a escala de laboratorio.

#### **4. Antecedentes**

En bibliografía existen numerosos trabajos sobre materiales de diversas morfologías usados como cátodo en baterías Litio-Azufre [35]. El uso de matrices carbonosas como anfitrión del azufre ha sido ampliamente investigado debido a que el carbón es un material capaz de albergar eficientemente el azufre en su red porosa, aportando mayor conductividad eléctrica al electrodo [36]. Pero las matrices carbonosas no han sido solamente investigadas en la tecnología Li-S, también en sus antecesoras, las baterías Li-ion, donde el uso de grafito como ánodo está bastante extendido. Con motivo de mejorar el rendimiento de las baterías Li-ion se estudió el grafeno como ánodo, dando lugar a una mejora sustancial en la capacidad específica de las baterías [37]. Debido a esta gran mejora, se decidió aplicar el uso de grafeno no solamente en esta tecnología, sino también en las baterías Li-S [38]. Se justificaba su uso, no solo por su alta conductividad y capacidad de alojar azufre, sino debido a su poder de captura de polisulfuros, al igual que su función como catalizador de los polisulfuros en las reacciones de carga y descarga. Pero estas propiedades, aunque excepcionales, se mejoraron enormemente con la introducción de los materiales grafénicos funcionalizados con heteroátomos como se ha descrito previamente en la bibliografía [32, 39–42]. En este Trabajo Fin de Máster se ha optado por la incorporación de nitrógeno a la matriz grafénica, la cual ha sido reportada como una estrategia muy efectiva para la mejora del rendimiento de las baterías.

#### **5. Objetivos**

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Máster se focaliza en profundizar en la síntesis de materiales de base grafénica, así como en su funcionalización y posterior caracterización, y en su estudio electroquímico como electrodo de baterías Litio-Azufre. Por tanto, con este objetivo general se pretende avanzar

en el reto de mejorar el rendimiento y la eficiencia de esta tecnología de baterías alternativa a las comerciales de Li-ion.

Para cumplir con el objetivo principal se han planteado una serie de objetivos específicos, tales como:

- Síntesis de materiales de base grafénica, destacando aquellos que han sido funcionalizados con nitrógeno.
- Preparación de mezclas entre los materiales grafénicos y el azufre.
- Caracterización integral de todos los materiales sintetizados.
- Preparación de los electrodos y ensamblaje de baterías Litio-Azufre en formato de celdas botón.
- Estudio electroquímico de las celdas preparadas a través de diferentes técnicas, tales como: cronopotenciometría, espectroscopía de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica.

Por tanto, con el presente trabajo se ha podido complementar y afianzar la formación recibida durante el Máster Universitario en Electroquímica. Ciencia y Tecnología y satisfacer su carácter investigador, adquiriendo destreza en el uso de herramientas experimentales para la síntesis y caracterización de materiales, pero sobre todo, contribuyendo a alcanzar una formación de calidad en el ámbito de la Electroquímica.

## **6. Materiales y Métodos**

La metodología seguida para la realización de este trabajo consta, en primer lugar, de una profunda revisión bibliográfica. Posteriormente, se han adaptado los métodos de síntesis seleccionados a los equipos disponibles en el laboratorio, tendiendo a priorizar el uso de reactivos químicos de bajo coste y equipamiento no-complejo, y a reducir, en la medida de lo posible, la cantidad de residuos en el proceso. Todo ello con el propósito de diseñar un proceso de síntesis sencillo, escalable y sostenible. A continuación, se hará una descripción completa del esquema de trabajo seguido, revelando así la metodología utilizada en la preparación de las muestras, en las técnicas de caracterización empleadas para estudiar las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos y,

en el estudio electroquímico de los mismos mediante su aplicación en baterías Li-S.

## **6.1. Preparación de las muestras**

A continuación, se detallan las condiciones de síntesis de las distintas muestras preparadas en este trabajo (óxido grafitico, oxido grafitico reducido sin funcionalizar y funcionalizado con nitrógeno usando diferentes precursores, etilendiamina o amoniaco, mezclas de materiales grafénicos con azufre).

### **6.1.1. Síntesis de óxido grafitico (GO)**

La síntesis de óxido grafitico (GO) se ha realizado mediante el método de *Hummers* modificado [21]. Para ello se mezcla 3 g de grafito comercial (Sigma-Aldrich), 70 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Panreac) y 1.5 g de NaNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich), manteniéndolo en agitación durante 20 minutos y formándose un líquido viscoso de color negro azabache. Después, se coloca un baño de hielo y se añaden 9 g de KMnO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) muy lentamente para evitar que la temperatura supere los 20 °C. Seguidamente, se incrementa la temperatura a 35±5 °C (con baño) y se agita durante 30 minutos, apreciándose la formación de una sustancia viscosa de color verdosa-negrucza. Transcurrido ese tiempo, se adicionan 140 mL de agua destilada mientras se mantiene una agitación continua y una temperatura de 90±5 °C durante 30 minutos. Después, se añaden 500 mL de agua destilada y 15 mL de una disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% (Sigma-Aldrich), observándose la formación de una disolución marrón. Una vez atemperada la disolución, se centrifuga para retirar el líquido sobrenadante. A continuación, el sólido se lava con 250 mL de HCl al 10% (Panreac, 37%) y, finalmente, se centrifuga y lava con agua destilada repetidas veces hasta alcanzar pH neutro ( $\geq$  a 5.8). El gel obtenido se seca en una estufa a 60 °C durante 12 h. Por último, el sólido se muele en un molino de bolas planetario a 500 rpm durante 3 horas con inversión de giro cada 15 minutos, con el propósito de homogenizarlo y pulverizarlo [43].

### **6.1.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO)**

El método de síntesis empleado para la obtención de óxido de grafeno reducido (rGO), esquematizado en la **Figura A1a**, consiste en la reducción hidrotermal de GO. Concretamente, se prepara una suspensión coloidal de 2 mg·mL<sup>-1</sup> de GO en etanol mediante ultrasonidos, la cual se introduce en un reactor autoclave de

90 mL de capacidad. El reactor se lleva a una estufa a 180 °C durante 12 horas. Una vez atemperada la autoclave, el contenido se filtra a vacío y se lava con abundante agua destilada. Por último, el rGO en polvo obtenido se seca en una estufa a 80 °C [43].

### **6.1.3. Síntesis de rGO funcionalizado con nitrógeno vía etilendiamina (en-rGO)**

El método de síntesis para el óxido grafitico reducido funcionalizado (en-rGO), el cual está descrito en la **Figura A1b**, consta de dos pasos: impregnación y reducción hidrotérmal. La impregnación consiste en preparar una suspensión de GO ( $15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) dispersado en 10 mL de una disolución acuosa de etilendiamina (*en*;  $7.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), manteniendo una relación en peso de 2:1 (GO:*en*). Para favorecer la dispersión de esta mezcla se sonica durante 30 minutos en un baño de ultrasonidos. A continuación, la dispersión se agita durante 2 horas y se vierte en una placa de Petri, la cual se introduce en una estufa a 70 °C durante 4 horas. La segunda etapa de reducción hidrotérmal consiste en dispersar el GO pre-tratado en una disolución de etilendiamina ( $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) en un volumen total de 45 mL de etanol. Esta dispersión se introduce en una autoclave de 90 mL y se calienta a 180 °C durante 12 horas. Finalmente, el contenido extraído de la autoclave se filtra, se lava con agua y se seca a 80 °C [44, 45].

### **6.1.4. Síntesis de rGO funcionalizado con nitrógeno vía NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>-rGO)**

En la **Figura A1c**, se muestra el esquema de síntesis empleado para la obtención de óxido de grafeno reducido funcionalizado con amoníaco (NH<sub>3</sub>-rGO). De manera similar al caso anterior, el método hidrotérmal consiste en preparar una suspensión coloidal de  $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de GO en una disolución acuosa de amoníaco (1:1) mediante ultrasonidos y, después se introduce el reactor autoclave en una estufa a 180 °C durante 12 horas. Posteriormente, se enfría, filtra y lava con agua destilada. Por último, la muestra en polvo se seca a 80 °C [46, 47].

### **6.1.5. Síntesis de las mezclas entre los materiales grafénicos y azufre**

Tras la síntesis de los materiales grafénicos (rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO) se dispone a realizar la mezcla con azufre a través del método conocido como *melt-diffusion*. Los carbones y el azufre se secan previamente en una estufa de vacío

(Buchi) a 120 y 45 °C, respectivamente, para eliminar completamente la humedad. Las muestras se introducen en una caja de guantes de atmósfera inerte (MBraun 150) y, una vez allí, se mezcla el material grafénico seleccionado con azufre utilizando proporción en peso de 30:70 (rGO:S) y se transfiere a la autoclave. Posteriormente, se introduce durante 24 horas en estufa a 155 °C. Por último, la mezcla obtenida se muele en mortero de ágata hasta que se homogenice el tamaño de partícula del nuevo composite (S@rGO, S@en-rGO o S@NH<sub>3</sub>-rGO) [48].

#### **6.1.6. Preparación del electrodo positivo**

La mezcla electródica se prepara combinando diferentes componentes: el composite de material grafénico y azufre, carbón Súper P (o carbon black, Timcal) como aditivo conductor, y fluoruro de polivinilideno (PVDF, Gelon) como aglutinante, en una proporción en peso de 80:10:10, respectivamente. Todo ello se muele hasta homogenización y se añade la cantidad de N-metil-2-pirrolidona (NMP, Acros Organics) que sea necesaria para lograr que la mezcla adquiera la consistencia deseada.

La mezcla viscosa, denominada *slurry*, se deposita sobre un sustrato de tela de carbón o GDL (*Gas Diffusion Layer*, FuelCellStore) mediante la técnica conocida como “*doctor blade*” o “*tape casting*”. Esta técnica permite extender la emulsión viscosa de manera lisa y uniforme, controlando el espesor de ésta mediante el ajuste de la altura de una cuchilla. Posteriormente, el electrodo se seca a 45 °C para evaporar el agente dispersante (NMP). Después, se troquea en discos de 12.8 mm de diámetro, los cuales se secan exhaustivamente en una estufa de vacío (Buchi) a 45 °C durante 3 horas, eliminando así cualquier traza de humedad antes de introducirlos en la caja de guantes de atmósfera inerte (Inert IL-4GB) para el ensamblaje de las celdas [48]. La carga específica de azufre en el electrodo se sitúa entre los 2.0 y 2.5 mg·cm<sup>-2</sup> (*loading* medio-alto).

#### **6.1.7. Ensamblaje de celdas**

Los electrodos se ensamblan en celdas tipo botón (modelo estándar comercial CR2032), las cuales ofrecen una excelente reproducibilidad en los resultados electroquímicos. La celda consiste en un pequeño recipiente de acero inoxidable de 20 mm de diámetro y 3.2 mm de altura, en cuyo interior se colocan los componentes de la celda. Dichos componentes son: dos carcasas, una negativa

y otra positiva, un muelle cuya función es que todo lo que se introduce en la celda se mantenga unido y establecer un buen contacto, dos colectores de corriente de acero inoxidable, y finalmente un separador de polietileno (Celgard 2400), donde se impregna el electrolito. Dicho electrolito está formado por dos sales de litio: bis(trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI 1 M, Sigma Aldrich) y nitrato de litio ( $\text{LiNO}_3$  0.4 M, Panreac) disueltas en una mezcla de disolventes orgánicos 1,2-dimetoxietano (DME, Sigma Aldrich) y 1,3-dioxolano (DOL, Sigma Aldrich) (en relación de volumen 1:1). Una vez dispuestos todos los elementos dentro de la celda, la batería se cierra herméticamente empleando una prensa hidráulica [48].

## 6.2. Técnicas de caracterización

Todas las muestras sintetizadas se caracterizaron para estudiar sus principales propiedades. Para evaluar sus propiedades estructurales y conocer la cristalinidad, pureza y grado de desorden de las muestras, se realizaron medidas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron usando un difractómetro Bruker D8 Discover con radiación monocromática Cu-K $\alpha$ . Las medidas fueron registradas realizando un barrido entre 5 y 80° (2 $\theta$ ), usando un tamaño y tiempo de paso de 0.040° y 1.05 s por paso, respectivamente. Los espectros Raman fueron registrados en un espectrómetro Renishaw inVia equipado con un microscopio Leica, un detector Renishaw CCD Cámara (578 x 400) y un láser de 532 nm. Las medidas se realizaron en un rango entre 200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad del láser fue del 1%, el tiempo de exposición 10 segundos y se realizaron 10 barridos por muestra.

Por otro lado, para analizar las propiedades texturales, superficie específica y volumen total de poro se realizaron medidas de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. El método empleado fue el de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Además, se puede calcular la superficie específica y volumen total de poros midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido a su presión de saturación. Las medidas de adsorción de nitrógeno se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), empleando para ello un equipo de adsorción-desorción de gases Micromeritics ASAP 2020. Antes de realizar las medidas, las muestras se desgasificaron a vacío aplicando una temperatura adecuada. Concretamente, para las muestras de GO la desgasificación se lleva a cabo a 50

°C durante 24 horas, mientras que para los rGO la desgasificación se realiza a 150 °C durante 6 horas.

La morfología de las muestras se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), técnica que permite conocer el tamaño de las partículas y su distribución a diferentes escalas. El microscopio utilizado para obtener las microfotografías fue un JEOL JEM 1400, de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.

Para evaluar el entorno y composición química de los materiales sintetizados se utiliza espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Y, por último, para conocer los porcentajes de carbón, nitrógeno, materia mineral y grupos funcionales se realizaron medidas de microanálisis CNHS y análisis termogravimétrico (ATG). El equipo empleado en este trabajo para realizar el espectro fotoelectrónico de rayos X ha sido un espectrómetro de XPS Phoibos 150 MCD con fuente monocromática de Al, disponible en el SCAI de la Universidad de Córdoba. Para la deconvolución de los espectros se utilizó el software CasaXPS. Para el análisis CNHS el instrumento empleado fue un analizador elemental Eurovector EA 3000 con inyector automático, existente en la Unidad de Espectroscopía NIR/MIR del SCAI de la Universidad de Córdoba. Y finalmente, el análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo con un analizador ATG/DSC-1 (Mettler Toledo). En cuanto a las condiciones utilizadas para las muestras carbonosas cabe destacar que la rampa de calentamiento ha sido de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  en un rango de temperatura comprendido entre 30 °C y 900 °C, en atmósfera de oxígeno o nitrógeno (en función del objetivo del análisis), y un caudal de gases de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  en ambos casos. En el caso de las mezclas de material grafénico y azufre, se utilizó la misma rampa de calentamiento ( $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), pero únicamente fueron analizadas en atmósfera de nitrógeno (caudal de  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), utilizando un rango de temperatura comprendido entre 30 °C y 600 °C.

### **6.3. Estudio electroquímico**

En el estudio electroquímico, las medidas galvanostáticas fueron realizadas en un equipo potenciostato-galvanostato Arbin BT2143 de 32 canales. Para estos ensayos se ha fijado una ventana de voltaje de 1.7-2.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La densidad de corriente utilizada en los experimentos de ciclaje prolongado fue C/10 y de

C/5 con una activación previa a C/10 durante los primeros 5 ciclos (definiendo 1C como la densidad de corriente necesaria para alcanzar la capacidad teórica en 1 hora; por tanto,  $1C = 1675 \text{ mA}\cdot\text{gs}^{-1}$ ). Se programaron igualmente experimentos de ciclaje galvanostático bajo densidades de corriente crecientes (ensayo de *rate capability*), en los que se usaron las siguientes velocidades: C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1C y 2C, volviendo nuevamente a C/10 para determinar el porcentaje de recuperación de la capacidad. Además, para la muestra llevada a cabo por funcionalización con amoniaco, se sometió a una prueba de estrés superior en el estudio electroquímico, realizando cronopotenciometrías de ciclaje prolongado a 1C con una activación de 5 ciclos a C/10 y realizando ensayos de *rate capability* hasta velocidad de 6C (carga de la batería en 10 minutos).

Adicionalmente, medidas de voltamperometría cíclica (CV) e impedancia electroquímica (EIS) fueron realizadas en un equipo Autolab PGSTAT-204. Las curvas de CV fueron registradas utilizando distintas velocidades de barrido (0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7 y  $0.8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) en una ventana de potencial de 1.5 a 3.0 V. Los espectros de impedancia se midieron en circuito abierto (OCV) y tras la finalización de 7 ciclos de CV, aplicando una amplitud de 10 mV dentro de rango de frecuencia entre 500 kHz y 0.1 Hz.

## **7. Análisis y discusiones de los resultados**

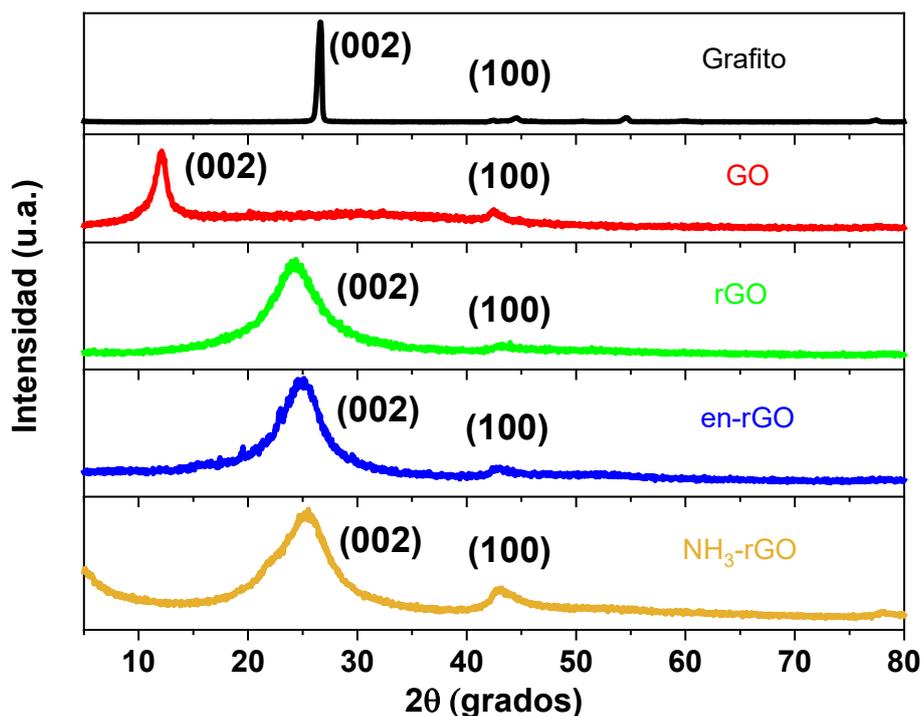
### **7.1. Caracterización de muestras grafénicas**

Las técnicas de caracterización sirven para recoger información esencial que ayuda a discernir sobre qué producto se ha obtenido y, sobre las características y propiedades de éste. En este caso, la caracterización de los materiales grafénicos se puede dividir en tres grupos: estructural, la cual alberga las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman; textural y morfológica, que incluye las técnicas de isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno y la microscopía electrónica de transmisión (TEM, en inglés) y; por último, la caracterización química, donde se realiza un análisis composicional de las muestras mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS en inglés), microanálisis elemental CHNS y análisis termogravimétrico (ATG).

### 7.1.1. Caracterización estructural

La difracción de Rayos X (DRX) se ha empleado para evaluar las propiedades estructurales de las muestras preparadas. En la **Figura 3** se representan los difractogramas de rayos X de las muestras de GO, rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO, además del difractograma del grafito comercial (Sigma-Aldrich), desde el cual parte la síntesis del resto de productos intermedios y finales. Se pueden apreciar dos señales a 26° y 44° ( $2\theta$ ) características de estructuras gráficas (JCPDS-PDF 12-0212) tanto en el grafito comercial, como en las muestras reducidas (rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO), correspondientes a los planos cristalográficos (002) y (100), respectivamente. Mientras que en el GO se observa un desplazamiento de la primera señal desde 26° a 11.4° ( $2\theta$ ) debido a que el tratamiento químico sufrido por el grafito para su conversión en GO origina importantes cambios en su estructura como se deduce del desplazamiento del plano (002) hacia valores de ángulos  $2\theta$  más bajos [43]. Este desplazamiento es consecuencia de la intercalación de diversos grupos funcionales entre las láminas del grafito y el incremento del espaciado interplanar. Sin embargo, las muestras rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO presentan la señal del plano cristalográfico (002) en la misma posición que el grafito, confirmando con ello la salida de los grupos funcionales interlaminares durante la reducción del GO, recuperándose el ordenamiento gráfico original [23]. Pero, al mismo tiempo se observan bandas anchas en lugar de señales intensas debido a la evidente y lógica pérdida de cristalinidad en estas muestras de grafeno reducido en comparación con el grafito de partida [49]. Estos resultados se pueden ratificar con los espectros obtenidos mediante espectroscopía Raman, mostrados en la **Figura A2**. Todos los espectros presentan dos señales atribuidas a las bandas D (1349 cm<sup>-1</sup>) y G (1590 cm<sup>-1</sup>) del grafito. La banda G es el resultado de la vibración en el plano de los átomos de carbono enlazados por orbitales  $sp^2$ . Mientras que la banda D se debe a vibraciones fuera del plano y está prohibida en el grafito, pero se activa por la presencia de desorden y defectos estructurales [50]. La relación de intensidades entre ambas bandas ( $I_D/I_G$ ) permite analizar el grado de ordenamiento de las estructuras, siendo estas más cristalinas y ordenadas cuanto más cercano a 0 resulte esta relación; y presentando un mayor desorden y defectos en la estructura cuanto mayor sea la ratio. Por tanto, se puede deducir que la muestra de GO presenta una estructura ligeramente más ordenada que las muestras de

rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO, considerándose estas últimas como carbones altamente desordenados. El ligero incremento del desorden tras la reducción del GO a rGO durante el proceso de síntesis hidrotérmal ha sido reportado previamente por otros autores, provocado por una formación mayor de defectos a consecuencia de la salida de grupos funcionales durante la reducción térmica [51].



**Figura 3.** Difractogramas de rayos X de las muestras carbonosas

### 7.1.2. Caracterización morfológica y textural

La morfología de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, en inglés). En la **Figura A3** se observan imágenes TEM de los materiales, en las que se puede apreciar la forma geométrica y tamaño de sus partículas. La **Figura A3a** muestra la morfología de las partículas de GO, pudiendo observarse que las láminas submicrométricas del grafeno oxidado están más compactas y ordenadas que para la muestra de rGO. Además, en las **Figuras A3b, c y d** se observa que las láminas gráficas se arrugan y conforman en estructuras tridimensionales desordenadas, conformando lo que otros autores denominan grafeno tridimensional [23]. Esta morfología es típica de óxidos de grafeno reducidos obtenidos mediante síntesis hidrotérmal [52].

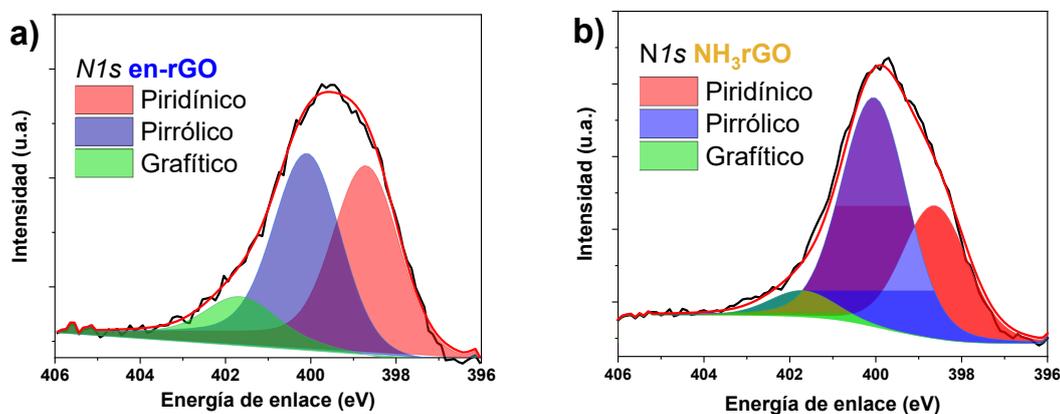
Por otro lado, las propiedades texturales se han determinado a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (**Figura A4**). Para las cuatro muestras los perfiles de las isotermas se ajustan a isotermas de tipo IV con bucle de histéresis, según la clasificación BDDT [53] asociada a sólidos mesoporosos. En la **Figura A5** se representa la distribución del tamaño de poros calculada en base al modelo DFT (*density functional theory*). Según la IUPAC, la zona comprendida entre 2 y 50 nm se corresponde con el rango de los mesoporos. Por tanto, se puede afirmar que las muestras GO, rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO presentan principalmente un carácter mesoporoso. Sin embargo, todas ellas también contienen una pequeña proporción de micro- (<2 nm) y macroporos (>50 nm) en su estructura. Las muestras GO, rGO y NH<sub>3</sub>-rGO presentan una distribución de tamaño de poro semejante, con tres áreas destacadas de mesoporos (2-5 nm, 10-20 nm y 20-50 nm). Para las muestras rGO y NH<sub>3</sub>-rGO, se aprecia al mismo tiempo una importante zona de macroporosidad (entre 50-100 nm), lo cual repercutirá en un volumen total de poros superior para estas muestras. Para la muestra funcionalizada en-rGO la proporción de mesoporos de gran tamaño y macroporos disminuye notablemente. La adición del agente etilendiamina durante el proceso hidrotérmal debe ser el causante de este cambio en la porosidad interna del grafeno reducido funcionalizado.

La **Tabla A1** muestra las propiedades texturales más relevantes de las muestras preparadas. El valor de área superficial es similar en las muestras GO, rGO y en-rGO; y superior en la muestra NH<sub>3</sub>-rGO. La adición de amoníaco en la reducción hidrotérmal provoca un evidente efecto en el desarrollo de una mayor porosidad en el óxido de grafeno reducido, tanto en la mesoporosidad como, especialmente, en la macroporosidad del material grafénico sintetizado.

### 7.1.3. Caracterización química

Para el estudio químico se han realizado medidas de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y análisis termogravimétrico (ATG). La **Figura A6** muestra los espectros de XPS de las distintas muestras, observándose las señales de C 1s y O 1s para todas las muestras, y en el caso de las muestras funcionalizadas con nitrógeno (en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO), aparece una señal adicional debido a la contribución de N 1s.

Una vez detectadas las regiones, se procedió a analizar las distintas componentes de las señales de C 1s y N 1s mediante su deconvolución. La **Figura A7** muestra el espectro de C 1s para la muestra GO y rGO. En el caso de la región C 1s de GO se puede apreciar cómo las interacciones C-C son menores en intensidad que en el rGO. En cambio, las interacciones C-O son muy superiores para la muestra de GO debido al proceso de oxidación mediante el cual se obtiene este material. Sin embargo, para la muestra de rGO las interacciones C-O y C=O disminuyen notablemente, empiezan a aparecer interacciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y, se observa un aumento de la interacción C-C, confirmando una reducción efectiva durante el proceso de síntesis de las muestras [51]. La contribución de la componente C-C para la muestra de GO era de 42.5%, mientras que para las muestras reducidas aumenta a 64.4%. La **Figura 4** muestra el espectro de N1s para la muestra en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO, identificándose tres tipos de entornos químicos bien diferenciados, correspondientes a nitrógeno piridínico, pirrólico y grafitico [52]. El porcentaje de cada una de las contribuciones varía en función del agente químico funcionalizante. En la muestra en-rGO se pueden detectar valores de 9.02% de nitrógeno grafitico, 45.49% de N-pirrólico y 45.49% de N-piridínico. Mientras que la muestra de NH<sub>3</sub>-rGO presenta un 6.82% de nitrógeno grafitico, 58.96% de N-pirrólico y solo un 34.22% de N-piridínico. Por tanto, el análisis XPS demuestra una funcionalización superior en nitrógeno pirrólico para la muestra NH<sub>3</sub>-rGO. Por el contrario, la muestra funcionalizada con etilendiamina presenta una proporción por igual de nitrógeno pirrólico y piridínico. Con este análisis se confirma la correcta obtención del GO, la reducción a rGO y la funcionalización diferenciada con nitrógeno en las muestras en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO.



**Figura 4.** Espectro XPS de la región N 1s para la muestra **a)** en-rGO y **b)** NH<sub>3</sub>-rGO.

Para continuar con el análisis químico, se realizó un microanálisis elemental de carbono y nitrógeno de las muestras gráficas dando lugar a los datos recogidos en la **Tabla 1**. Como se puede apreciar, el porcentaje de nitrógeno presente en las muestras funcionalizadas es prácticamente idéntico, encontrándose en el rango de otros carbones dopados con N previamente reportados [47]. Por tanto, se puede afirmar que el agente funcionalizante no varía la proporción de nitrógeno en el rGO, pero sí afecta sobre el entorno químico donde se introduce este heteroelemento dentro de la red carbonosa.

**Tabla 1:** Microanálisis elemental de nitrógeno y carbono en las muestras gráficas.

Muestras	Nitrógeno (%)	Carbono (%)
rGO	0.95	77.68
en-rGO	9.21	74.95
NH <sub>3</sub> -rGO	9.41	71.52

Para completar el análisis químico se registraron los termogramas de todas las muestras sintetizadas, recogidos en la **Figura A8**. En el termograma de la muestra de GO (**Figura A8a**) realizado en atmósfera de oxígeno se observan varios intervalos de temperatura donde aparece una pérdida de peso. El primero de ellos se registra sobre 100 °C y se asocia a la pérdida de humedad debido a que el GO ha adsorbido humedad ambiental durante su almacenamiento: esta pérdida correspondería al 6% del peso total de la muestra. Después, se observa otra caída aún más pronunciada hasta los 300 °C, la cual es debida a la pérdida de los grupos funcionales que se encuentran en la estructura del GO; esta pérdida de peso se corresponde con un 35%. Por último, entre 300 y 550 °C se produce una pérdida de peso del 55% debida a la oxidación completa del C y su pérdida en forma de CO<sub>2</sub>. El 4% en peso restante se debe al contenido de materia mineral remanente procedente del grafito original. Además, en el termograma realizado en atmósfera inerte (atmósfera de nitrógeno) (**Figura A8b**) se observan nuevamente un 6% de humedad presente en la muestra y, una segunda caída debida a los grupos funcionales, fijándose entorno a los 500 °C un contenido de C (~50%) similar al observado en la medida realizada en atmósfera oxidante.

Las **Figuras A8a y b** muestran asimismo los termogramas de las muestras de rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO. En el caso de la medida en atmósfera de oxígeno, la humedad de ambas muestras es de un 5%, 4% y 4% respectivamente, en el mismo intervalo que para la muestra de GO. Además, se aprecia una pequeña pérdida de peso entre los 250 °C y 350 °C para la muestra de rGO y entre los 300 °C y 400 °C para la muestra en-rGO, debida a la pérdida de grupos funcionales que aún persisten en la estructura, la cual se correspondería con un 15 y 17%, respectivamente, siendo este porcentaje inferior que en el caso del GO. Adicionalmente, las medidas realizadas en atmósfera de nitrógeno confirmaron la pérdida de peso observada entre 250 y 400 °C debida a grupos funcionales que no fueron eliminados durante el tratamiento térmico. En el caso de la muestra NH<sub>3</sub>-rGO, el porcentaje de grupos funcionales solo se puede extraer del termograma en atmósfera inerte, donde la pérdida se observa en menor intensidad, pero de manera más prolongada, debido a que los grupos funcionales están principalmente introducidos en la muestra, con la consecuente mayor dificultad para ser eliminados. Este dato corrobora la observación de los resultados de XPS, donde se apreciaba la presencia de una baja proporción de grupos funcionales remanentes en los grafenos reducidos. Finalmente, se observa una caída de peso pronunciada por encima de 350 °C para las muestras de rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO correspondientes con un contenido de carbono 78.5%, 76% y 75% respectivamente; siendo el contenido de materia mineral de las muestras de 1.5%, 3% y 3%, respectivamente.

De la caracterización integral previamente detallada se puede concluir que se han logrado preparar óxidos de grafeno reducidos y funcionalizados, con las propiedades químico-físicas esperadas y cuyos resultados de caracterización pueden ser explicados en base a la bibliografía reportada previamente sobre esta tipología de materiales grafénicos. Además, gracias al análisis integral realizado sobre los materiales sintetizados se ha alcanzado una mayor comprensión de sus propiedades estructurales, morfológicas, texturales y químicas, las cuales servirán para explicar los diferentes fenómenos y resultados que se obtengan del estudio electroquímico.

## 7.2. Caracterización de composites con azufre

Antes de realizar el estudio electroquímico se ha de comprobar que la preparación de las mezclas composites entre los materiales grafénicos y el azufre ha sido correcta. Para ello se llevan a cabo análisis en tres técnicas de caracterización. Primeramente, difracción de rayos X y espectroscopía Raman para comprobar la infiltración del azufre mediante la técnica “*melt-diffusion*”. Por último, se realizará un análisis termogravimétrico en atmosfera inerte para comprobar cuál es la proporción de azufre en el material composite que servirá posteriormente de electrodo.

En el difractograma de las mezclas S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO (**Figura A9a**), se observa la presencia de múltiples reflexiones asignadas a la fase cristalina del azufre ortorrómbico. Las señales son intensas y estrechas, indicando una estructura altamente cristalina. También se pueden apreciar las bandas anchas correspondientes al carbón desordenado del material grafénico usado como matriz. En el espectro Raman (**Figura A9b**) se encuentran nuevamente las señales relacionadas a las bandas D y G propias de las muestras carbonosas, pero esta vez de menos intensidad. Además, cabe destacar tres señales de alta intensidad por debajo de 500 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a bandas características (150, 219 y 474 cm<sup>-1</sup>) debidas a la presencia de azufre elemental [54]. Por último, una vez que se ha verificado la presencia del azufre en las muestras, a través del ATG se podrá concluir cual es el porcentaje en peso del azufre en las mezclas. En la **Figura A10** se observa una etapa de pérdida de peso tiene lugar aproximadamente en la región de 200 °C a 400 °C, y se corresponde con la sublimación del azufre infiltrado en el carbón activo. Gracias a esta medida se puede determinar el porcentaje de azufre elemental, cifrándose en el caso del S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO en un 70.6%, 69.8% y 69.7% de S, respectivamente. Estos resultados están en consonancia con la proporción añadida para la preparación del composite.

Se puede concluir que se ha logrado preparar las mezclas de manera correcta, encontrando azufre ortorrómbico alojado en la matriz grafénica en la proporción deseada (70%), lo cual permite su evaluación como electrodo catódico en el estudio electroquímico en celdas Li-S.

### 7.3. Estudio electroquímico

Una vez caracterizadas correctamente las mezclas grafénicas y sus composites con azufre, se procedió a realizar el estudio electroquímico. En primer lugar, se registraron y analizaron voltamperometrías cíclicas (CV) sobre celdas de Li-S basadas en los composites sintetizados como electrodos catódicos. Esta técnica permitió examinar la reversibilidad de las reacciones electroquímicas y la ventana estable de trabajo de los electrodos. En la **Figura A11** se muestran las diferentes voltamperometrías registradas a las 7 velocidades establecidas (0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7 y 0.8  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Se comienza con el proceso de descarga, dando lugar a dos señales catódicas anchas en cada una de las muestras (a 2.3 V y 2.0 V aproximadamente, a velocidad de  $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). La primera señal indica el primer cambio de estado (sólido a líquido) y se adscribe a la ruptura del anillo de azufre elemental ( $\text{S}_8$ ) con la consecuente formación de polisulfuros de Li de cadena larga, siguiendo la reacción  $2\text{Li}^+ + (n)\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_{(n)}$ . La segunda señal se asocia al segundo cambio de estado físico (líquido a sólido) durante el proceso electroquímico, el cual corresponde con la transformación de los polisulfuros de Li de cadena larga en el sulfuro de Li, dándose la siguiente reacción:  $2(n-1)\text{Li}^+ + \text{Li}_2\text{S}_n + 2(n-1)\text{e}^- \rightarrow n\text{Li}_2\text{S}$  [7]. En cuanto al proceso de carga, se pueden observar dos señales anódicas (a 2.41 V y 2.44 V aproximadamente, a velocidad de  $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ), las cuales atienden a las mismas reacciones indicadas previamente, pero en sentido inverso [55]. De esta manera se comprueba que se trata de un sistema reversible para los tres composites de azufre basados en las muestras diferentes de rGO. Adicionalmente, a partir de este ensayo electroquímico se puede calcular el coeficiente de difusión de los iones de Litio de cada una de las muestras, teniendo en cuenta la intensidad de cada señal y la velocidad de ciclado aplicada en el voltograma. Para ello, se aplica el método de *Randles-Sevcik*, el cual establece que el ajuste de la intensidad máxima de cada señal frente a la raíz cuadrada de la velocidad se corresponde a una regresión lineal, de la cual se extrae el valor de la pendiente y conociendo la ecuación correspondiente a dicho método, se puede conocer el valor del coeficiente de difusión de los iones de Litio (ecuación 1).

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_{\text{Li}}^{1/2} \cdot C_{\text{Li}} \cdot v^{1/2} \quad (1)$$

donde  $I_p$  es la intensidad máxima de cada pico,  $n$  el número de electrones que interviene en cada proceso,  $A$  el área del electrodo,  $D_{Li}$  el coeficiente de difusión de los iones de litio,  $C_{Li}$  la concentración de iones litio en el electrolito y  $v$  la velocidad aplicada en cada una de las voltamperometrías. Los ajustes lineales de cada una de las muestras se muestran gráficamente en las **Figura A12** y en la **Tabla 2** se expresan los coeficientes de difusión calculados para cada una de las señales de las tres muestras electrónicas analizadas. Los coeficientes de difusión se encuentran en rangos de valores descritos anteriormente por otros autores para electrodos de similar naturaleza en baterías Li-S [56]. De manera comparativa, destaca especialmente el electrodo basado en la muestra funcionalizada con amoníaco ( $NH_3$ -rGO), presentando valores superiores del coeficiente de difusión. Este hecho puede estar relacionado con las propiedades eléctricas y morfológicas del material, y especialmente con sus diferenciadas propiedades texturales. El elevado valor de superficie específica de este material grafénico permitirá la mejora en el contacto entre el material electroactivo y el electrolito de la celda, facilitando la difusión de los iones de litio durante los procesos de carga y descarga de la batería.

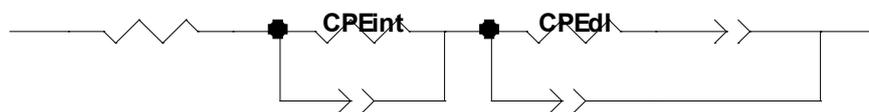
**Tabla 2:** Coeficientes de difusión calculados a partir de los datos experimentales extraídos de las CVs mostradas en la **Figura A11**.

Muestra	Pendiente	Valor	Coeficiente de difusión de Li	Valor (cm <sup>2</sup> /s)
S@en-rGO	A1	0.60	$D_{Li}$ (A1)	$2.89 \cdot 10^{-6}$
	A2	0.64	$D_{Li}$ (A2)	$3.27 \cdot 10^{-6}$
	C1	-0.29	$D_{Li}$ (C1)	$6.59 \cdot 10^{-7}$
	C2	-0.40	$D_{Li}$ (C2)	$1.29 \cdot 10^{-6}$
S@NH <sub>3</sub> -rGO	A1	0.62	$D_{Li}$ (A1)	$3.10 \cdot 10^{-6}$
	A2	0.68	$D_{Li}$ (A2)	$3.69 \cdot 10^{-6}$
	C1	-0.34	$D_{Li}$ (C1)	$9.34 \cdot 10^{-7}$
	C2	-0.50	$D_{Li}$ (C2)	$2.02 \cdot 10^{-6}$

<b>S@rGO</b>	A1	0.55	$D_{Li}(A1)$	$2.43 \cdot 10^{-6}$
	A2	0.61	$D_{Li}(A2)$	$2.97 \cdot 10^{-6}$
	C1	-0.31	$D_{Li}(C1)$	$7.40 \cdot 10^{-7}$
	C2	-0.44	$D_{Li}(C2)$	$1.53 \cdot 10^{-6}$

Complementario al análisis de CV, se han estudiado estos electrodos mediante espectroscopía de impedancia (EIS), registrándose dos medidas por muestra, la primera a circuito abierto (OCP), y una segunda tras realizar los ciclos de CV. Los resultados de este análisis se recogen en la **Figura A13**. Todas las medidas presentan dos semicírculos, uno a altas frecuencias (HF) y otro a frecuencias medias (MF), seguido de una cola de difusión con la forma de un elemento de Warburg semi-infinito. El circuito equivalente que se ha propuesto para la totalidad de las muestras es el que se encuentra en la **Figura 5**. De acuerdo con lo reportado en la bibliografía por otros autores, el semicírculo a HF se debe a la resistencia generada en la interfase de las partículas que se encuentran en el seno del electrodo (resistencia interna) y su capacidad asociada, y reproduce el proceso de conducción del electrón desde el colector de corriente a donde se produce la transferencia de carga [57]. Si se compara entre medidas de las mismas muestras (OCP y post-CVs) se puede observar cómo el valor de resistencia del semicírculo disminuye una vez se ha ciclado. Este hecho puede ser justificado en base a dos fenómenos. En primer lugar, en las medidas en OCP las partículas de azufre (con baja conductividad) están intercaladas entre las partículas de los materiales grafénicos (alta conductividad). En el momento que se cicla, el azufre que estaba alojado en el seno del electrodo se deposita en un lugar más cercano a la interfase con el electrolito en el momento que finaliza la carga, provocando que el contacto entre partículas en el seno del electrodo se deba a el contacto entre las partículas grafénicas. Además, el azufre que ahora se deposita en el cátodo ya está activado, es decir, no es solamente azufre ortorrómbico, también lleva consigo polisulfuro de litio (con mayor conductividad) que no han llegado a transformarse completamente en azufre elemental, lo cual favorece la conducción electrónica entre las partículas, reduciendo la resistencia del proceso. Estos valores deberían afectarse por los demás componentes de la batería (como el ánodo) debido a que la medida ha sido tomada en una celda de dos electrodos, usando el Litio como

contraelectrodo y referencia al mismo tiempo. Por lo tanto, estos datos no han de ser extrapolables a otras medidas que no se hayan realizado en condiciones idénticas. En este caso, se tomarán estos datos para distinguir cualitativamente ciertas características que presentan las muestras.



**Figura 5.** Circuito equivalente propuesto para la totalidad de las muestras.

El segundo semicírculo descrito se debe al fenómeno de transferencia de carga, de acuerdo con lo reportado previamente [57]. En este caso cuanto menor sea el tiempo asociado a estas componentes ( $T=R \cdot C$ ) de transferencia de carga significará que con mayor facilidad se dará la transferencia de carga. Por último, en el circuito se encuentra el elemento CPE asociado a la difusión de los iones de litio en el electrolito. En bibliografía se ha reportado una forma de calcular la difusión de los iones de litio a través de esta cola de difusión [58]; dependiendo de la forma de la cola, la metodología cambia. La totalidad de las muestras presentan una forma semi-infinita, por lo tanto, la ecuación para hallar la difusión será la siguiente (ecuación 2):

$$D_{EIS} = \frac{1}{2} \left[ \frac{RT}{z^2 F^2 CA \sigma} \right]^2 \quad (2)$$

donde  $D_{EIS}$  es el coeficiente de difusión calculado por EIS,  $R$  se define como la constante ideal de los gases ( $8,324 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura a la que se ha tomado la medida (298,15 K),  $z$  el número de electrones que intervienen en el proceso,  $A$  el área del electrodo,  $C$  la concentración de iones litio en el electrolito y  $\sigma$  la pendiente resultante del ajuste lineal (**Figura A14**) de la resistencia real frente a la raíz cuadrada de la inversa de la frecuencia ( $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$ ). Los valores asociados a los componentes, los valores resultantes del cálculo de  $T$  y del coeficiente de difusión se recogen en la **Tabla A2**. Los valores de coeficiente de difusión se encuentran en el mismo orden que los reportados por otros autores que usaron este método para electrodos en celdas Li-S [59]. El valor de coeficiente de difusión más alto correspondería al de la muestra

funcionalizada con amoníaco, nuevamente. De esta manera se confirma la observación derivada de los cálculos por el método de *Randles-Sevcik*, demostrando que la difusión de iones litio es más veloz para el electrodo basado en el material de NH<sub>3</sub>-rGO. Asimismo, se puede comprobar que el fenómeno de T se encuentra en el orden de los milisegundos para el proceso de transferencia de carga, siendo más rápido para la muestra funcionalizada con amoníaco (NH<sub>3</sub>-rGO), y conllevando una transferencia optimizada de los electrones en el proceso de carga/descarga.

Finalmente, para concluir con el estudio electroquímico, se llevaron a cabo medidas galvanostáticas de carga/descarga de las celdas. En la **Figura A15** se recogen las curvas galvanostáticas de carga/descarga de las celdas Li-S de todas las muestras electrónicas a una velocidad de ciclado de C/10 (167.5 mA·g<sup>-1</sup>). Las curvas de descarga presentan dos pseudo-mesetas diferentes, en torno a 2.35 y 2.1 V, que corresponden a las señales de reducción descritas en las curvas de voltamperometría cíclica. La curva de carga también presenta dos pseudo-mesetas en torno a 2.2 y 2.35 V, que se corresponderían con las reacciones en sentido inverso a las que se producen en la descarga (sólido→líquido→sólido). La forma de las curvas se mantiene en los sucesivos ciclos registrados, indicativo de la reversibilidad del proceso electroquímico.

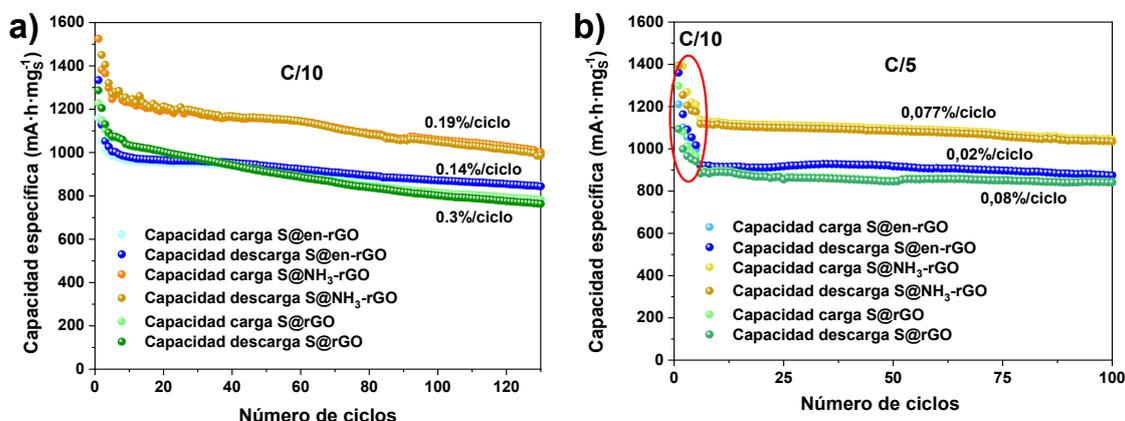
La variación de los valores de la capacidad específica de descarga en función del número de ciclos a velocidad C/10 de las celdas con las tres muestras (S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO) se encuentra representado en la **Figura 6a**. En ella se puede observar cómo la capacidad específica, tras el paso de los ciclos de uso, va disminuyendo progresivamente, siendo esta caída más acusada en los primeros ciclos, comportamiento reportado previamente para estas celdas y conocido como ciclos de activación. La capacidad liberada en el primer ciclo varía dependiendo del electrodo grafénico estudiado. El electrodo basado en el composite de S@NH<sub>3</sub>-rGO presenta la mayor capacidad específica en el primer ciclo, con un valor de 1708.54 mAh·g<sup>-1</sup>. A medida que avanza el ciclaje, el valor de capacidad específica se va reduciendo, llegando a estabilizarse en torno a 1200 mAh·g<sup>-1</sup>. Por debajo de esta muestra, se puede distinguir el electrodo de S@rGO, el cual presenta mayor capacidad inicial que el electrodo basado en-rGO. Sin embargo, conforme avanza el número de ciclos

de la cronopotenciometría, el electrodo basado en el rGO sin funcionalizar sufre una mayor caída de la capacidad. De estos datos se puede deducir que la funcionalización con nitrógeno piridínico permite retener mayor capacidad específica durante el ciclaje prolongado de la batería, tal como se observa en el electrodo basado en-rGO, debido a su mayor capacidad para adsorber los polisulfuros de litio con mayor fuerza [29]. Este hecho se confirma calculando el porcentaje de pérdida de capacidad por ciclo. Para el electrodo de la muestra funcionalizada con etilendiamina, la velocidad de pérdida es tan solo del 0.14% por ciclo, mientras que la muestra sin funcionalizar sufre una caída del 0.3% de la capacidad por cada ciclo. El electrodo basado en el rGO funcionalizada con amoníaco es capaz de retener más capacidad que el de rGO sin funcionalizar, cifrándose su velocidad de pérdida en solo un 0.19% por ciclo de carga/descarga.

De las curvas galvanostáticas de carga y descarga también se puede calcular la diferencia de voltaje entre ambos procesos, determinando los valores de polarización de la celda. Cuanto mayor sea la polarización, mayor es el sobrepotencial al que es sometido la celda y más densidad de energía consume. Este sobrepotencial se incrementa por una baja conductividad electrónica, baja difusividad de los iones de litio y la alta resistencia a la transferencia de carga [60]. Tal y como se representa en la **Figura A16**, la celda con menos polarización es la ensamblada con el electrodo basado en S@NH<sub>3</sub>-rGO, confirmando los resultados y conclusiones derivadas del estudio de CV y EIS donde se reflejaba una superior conductividad y difusión para este electrodo.

En orden a estudiar el efecto de la velocidad de ciclaje sobre el comportamiento electroquímico de los electrodos basados en los materiales grafénicos, la experiencia galvanostática se repitió a una densidad de corriente de C/5 (335 mA·g<sup>-1</sup>). Los resultados recogidos en la **Figura 6b** demuestran un comportamiento similar al reportado para velocidad más lenta (C/10). Nuevamente, el electrodo basado en la muestra S@NH<sub>3</sub>-rGO presenta mayor capacidad específica que el resto, llegando a estabilizarse alrededor de 1100 mAh·g<sup>-1</sup>. Además, el electrodo basado en el composite S@en-rGO mantiene la excelente estabilidad previamente descrita, llegando a perder 4 veces menos de capacidad por ciclo que el electrodo basado en S@rGO sin funcionalizar. Los

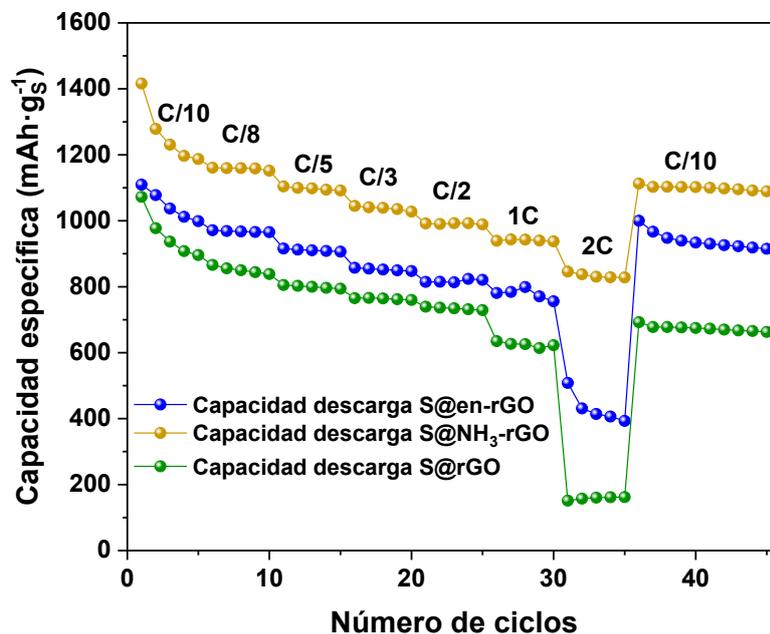
perfiles de voltaje de las curvas de carga y descarga de este ensayo se recogen en la **Figura A17**, describiendo idéntica forma a los presentados para la velocidad más lenta.



**Figura 6.** Valores de la capacidad específica de descarga en función del número de ciclos de las celdas con las muestras S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO a velocidad de **a) C/10** y **b) C/5**.

De cara a evaluar el rendimiento de estas baterías bajo densidades de corriente superiores, se llevó a cabo la conocida prueba de “*rate capability*”. Este ensayo pretende determinar cómo se comporta la celda al ciclarla a diferentes densidades de corriente, con un estrés creciente. Para esta medida se utilizaron intensidades específicas de C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1C y 2C (167.5, 209.3, 335, 558.3, 837.5, 1675 y 3350 mA·g<sup>-1</sup>, respectivamente), manteniendo la celda 5 ciclos para cada una de estas velocidades. Al finalizar esta secuencia, la celda se vuelve a ciclar a la velocidad inicial introducida (C/10) para examinar su recuperación tras el estrés de alta corriente. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 7**, en los que se puede observar el destacado comportamiento electroquímico del electrodo basado en S@NH<sub>3</sub>-rGO por encima del resto. Los valores de capacidad de este electrodo son superiores al resto de materiales estudiados bajo todas las velocidades. Asimismo, este electrodo sigue demostrando altos valores de capacidad incluso a velocidades de ciclado tan altas 2C (30 minutos de carga), mientras que para el resto de los electrodos disminuye drásticamente su capacidad cuando se someten altas corrientes. Estos datos confirman las excelentes propiedades del material grafénico S@NH<sub>3</sub>-rGO como matriz del azufre en la celda Li-S. De acuerdo con los datos de conductividad y difusión, y con lo reportado previamente en

bibliografía [33], este tipo de material grafénico funcionalizado permite la optimización del rendimiento de la batería, actuando como una eficiente matriz y un excelente electrocatalizador en la reacción de conversión de los polisulfuros de litio, permitiendo la transformación de los mismos incluso esa a altas velocidades de ciclaje. El electrodo basado en S@en-rGO es capaz de mantener una bajada de capacidad a lo largo de la medida acorde con el aumento de la densidad de corriente, pero al someterlo a la velocidad de 2C, sufre una caída de la capacidad pronunciada, aunque mantiene una capacidad de 400 mAh·g<sup>-1</sup>. En cambio, el electrodo basado en el S@rGO sin funcionalizar sufre una caída profunda de capacidad al ciclar a velocidad de 1C y, prácticamente se vuelve ineficiente a velocidad 2C. Por otra parte, una vez que se retoma nuevamente la velocidad inicial, se observa una sobresaliente recuperación de la capacidad en los dos electrodos basados en muestras funcionalizadas (S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO) cifrándose en un 93.2% y 93.5%, respectivamente, frente a la recuperación de la muestra sin funcionalizar (S@rGO) con un valor de recuperación inferior al 75%.

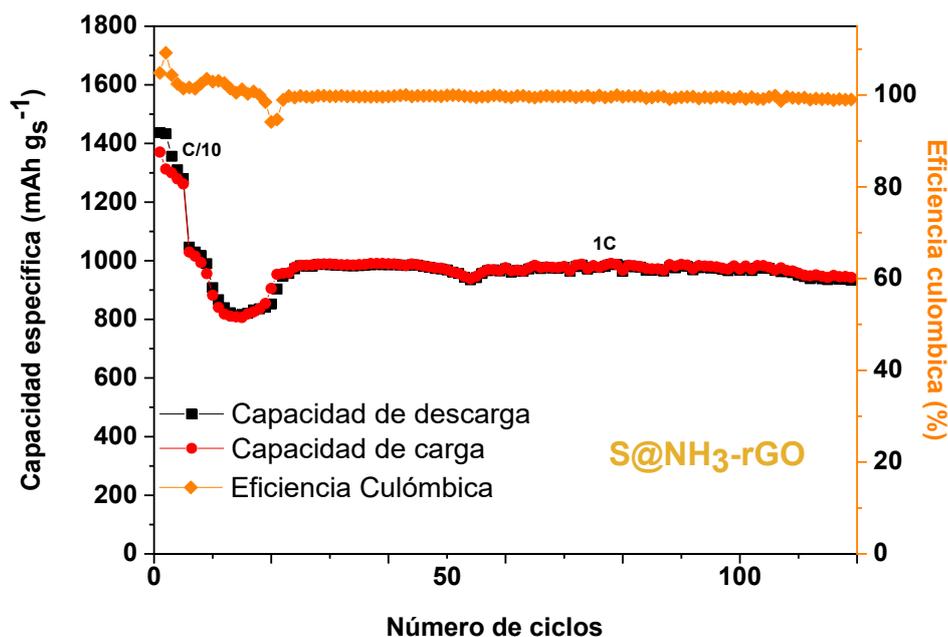


**Figura 7.** Valores de la capacidad específica de descarga en función del número de ciclos a velocidad C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1C y 2C de las muestras S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO.

En la **Figura A18** se muestran los distintos perfiles de carga/descarga de las celdas Li-S sometidas a diferentes velocidades, en los que se aprecia la

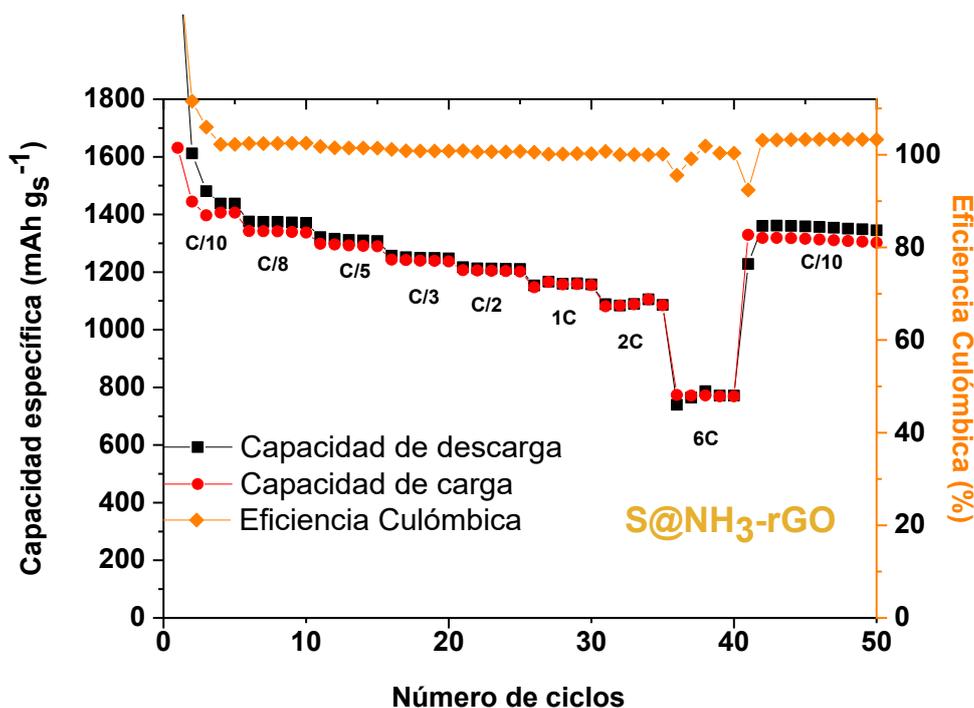
progresiva disminución de los valores de capacidad específica conforme se aumenta la velocidad de ciclado. Asimismo, cabe destacar que, al igual que en los ensayos anteriores, los perfiles de carga/descarga muestran dos mesetas bien definidas en ambos procesos a voltajes similares a los reportados previamente, observando un aumento de la polarización más pronunciado al incrementar la densidad de corriente usada para el ciclo.

En vista del superior rendimiento de las celdas Li-S basadas en el composite de S@NH<sub>3</sub>-rGO, se decidió someter a estos electrodos a un estudio bajo corrientes superiores, en modalidad carga rápida. En primer lugar, se completaron medidas galvanostáticas de carga/descarga de estas celdas a una velocidad de ciclado de 1C (1675 mA·g<sup>-1</sup>) durante 120 ciclos. En la **Figura 8** se recoge la variación de los valores de la capacidad específica de carga y descarga en función del número de ciclos, así como la eficiencia culómbica. En ella se puede observar en los primeros ciclos un fenómeno en principio no intuitivo, pero con explicación química. Al finalizar la etapa de preactivación a velocidad de C/10, la celda comienza el ciclaje a 1C observando una caída progresiva de la capacidad específica durante 10 ciclos aproximadamente. Sin embargo, posteriormente los valores de capacidad específica comienzan a recuperar su estado inicial, estabilizándose en torno a 975 mAh·g<sup>-1</sup>, un valor destacado en rendimiento para tan alta velocidad. Este hecho puede ser explicado en base a la adecuación que necesita el electrodo al pasar de una velocidad lenta a una densidad de corriente muy alta (multiplicando por 10 la velocidad inicial). El cambio drástico de velocidad implica una pérdida de material electrodo a través de la conversión de azufre en polisulfuros de litio de manera momentáneamente irreversible. Cuando el material electrodo consigue estabilizarse, y la interfase electrodo-electrolito vuelve se adapta a la nueva velocidad, el sistema puede recuperar de nuevo este material electrodo momentáneamente perdido. Este mismo comportamiento es reportado por otros autores [61]. Esta prueba evidencia la capacidad del electrodo basado en S@NH<sub>3</sub>-rGO para recuperar capacidad y adaptarse a la velocidad de ciclaje (rápida o lenta), gracias a su participación altamente eficiente en la conversión de los polisulfuros de litio durante los procesos de carga y descarga de la batería.



**Figura 8.** Variación de la capacidad específica y eficiencia coulombica en función del número de ciclos para el electrodo S@NH<sub>3</sub>-rGO a velocidad 1C.

Todas las pruebas electroquímicas descritas hasta el momento se realizan en electrodos con una carga de azufre entre 2.0 y 2.5 mg·cm<sup>-2</sup>, cifra considerablemente alta para estudios en celdas de laboratorio. Para demostrar el excelente rendimiento del electrodo composite basado en S@NH<sub>3</sub>-rGO se prepararon cátodos con una carga de azufre menor, 1.0 mg·cm<sup>-2</sup>, más en la línea habitual de testeo de celdas tipo botón. Los resultados de este tipo de electrodos en test galvanostático bajo densidades de corriente crecientes (C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C y 6C) se recogen en la **Figura 9**. Como estaba previsto, los valores de capacidad específica mostrados por el electrodo de S@NH<sub>3</sub>-rGO son superiores al presentado en cátodos con carga de azufre más elevada. Incluso a velocidad de 2C, el electrodo sigue manteniendo una capacidad superior a los 1000 mAh·g<sup>-1</sup>. Aún más, el rendimiento del electrodo es sobresaliente hasta cuando se somete a carga ultra-rápida de 6C (carga en 10 minutos), alcanzado una capacidad por encima de los 770 mAh·g<sup>-1</sup>. Estos ensayos electroquímicos demuestran las excelentes propiedades del material NH<sub>3</sub>-rGO como matriz catódica del azufre, confirmando el éxito en la estrategia de funcionalización de los materiales grafénicos para baterías Li-S de alto rendimiento.



**Figura 9.** Variación de la capacidad específica y eficiencia coulombica en función del número de ciclos para el electrodo S@NH<sub>3</sub>-rGO (carga de azufre 1.0 mg·cm<sup>-2</sup>), a velocidades de C/10, C/8, C/5, C/3, C/2, 1C, 2C y 6C.

## **8. Conclusiones**

En este trabajo se ha logrado sintetizar con éxito materiales grafénicos funcionalizados a partir de grafito, demostrando que tanto el método de *Hummers*, como las consiguientes reducciones hidrotermales permiten la introducción de los grupos funcionales en la matriz carbonosa. Con el trabajo se ha comprobado la viabilidad del uso de etilendiamina y amoniaco como agentes funcionalizantes eficaces para introducir nitrógeno como hetero-elemento en el óxido grafitico reducido en diferentes entornos químicos de la red carbonosa. La caracterización integral de los materiales ha dilucidado la estructura cristalina, la composición química, la morfología y la textura de los materiales de grafeno sintetizados, destacando la porosidad incrementada del rGO funcionalizado con amoniaco. Se ha logrado asimismo preparar mezclas con alto contenido de azufre, demostrando que los materiales sintetizados cuentan con las propiedades requeridas para ser empleado como matriz de azufre en cátodos de celdas Li-S. Este objetivo se ha logrado usando un método altamente eficiente basado en la difusión del azufre en la porosidad de la matriz grafénica.

Finalmente, en el estudio electroquímico se ha comprobado el rendimiento de los cátodos preparados con la mezcla de los materiales grafénicos y el azufre. El exhaustivo análisis electroquímico demuestra que la muestra funcionalizada con amoníaco obtiene un rendimiento electroquímico superior en términos de eficiencia y rendimiento en velocidad, logrando alcanzar capacidades específicas medias de 1140 y 1080 mAh·g<sup>-1</sup> a las velocidades C/10 y C/5 respectivamente. Este excelente comportamiento se debe principalmente a la funcionalización con Nitrógeno en un entorno químico más favorable para la electrocatálisis de los polisulfuros de litio durante el ciclaje, así como a sus superiores propiedades texturales que logran acomodar el azufre de manera más eficiente y efectiva para su uso electroquímico. La muestra funcionalizada con etilendiamina, en cambio, sobresale en términos de estabilidad, logrando los valores más sobresalientes en cuanto a retención de capacidad por ciclo.

Este trabajo concluye, por tanto, que la funcionalización con nitrógeno como heteroátomo permite dos mejoras relevantes en el rendimiento de los cátodos basados en rGO para baterías Li-S: (i), cuando está enriquecido con nitrógeno pirrónico, se genera una mejora sustancial en la eficiencia, funcionando como electrocatalizador de las reacciones de conversión de los polisulfuros; y (ii) cuando presenta una alta proporción de nitrógeno tipo piridínico, permite una adsorción optimizada de estos polisulfuros de litio, conllevando una menor pérdida de capacidad por ciclo, e incrementando la estabilidad de la batería.

## **9. Bibliografía**

- [1] “Energías renovables | Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia Gobierno de España.” <https://planderrecuperacion.gob.es/politicas-y-componentes/componente-7-despliegue-e-integracion-de-energias-renovables> (accessed May 28, 2023).
- [2] “Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico - Estadísticas Eléctricas Mensuales.” <https://energia.gob.es/balances/Publicaciones/ElectricasMensuales/Paginas/ElectricasMensual.es.aspx> (accessed May 28, 2023).
- [3] S. Ould Amrouche, D. Rekioua, T. Rekioua, and S. Bacha, “Overview of energy storage in renewable energy systems,” *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 45, pp. 20914–20927, Dec. 2016, doi: [10.1016/j.ijhydene.2016.06.243](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.243).
- [4] B. Diouf and R. Pode, “Potential of lithium-ion batteries in renewable energy,” *Renew Energy*, vol. 76, pp. 375–380, Apr. 2015, doi: [10.1016/j.renene.2014.11.058](https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.058).
- [5] A. Fotouhi, D. J. Auger, K. Propp, S. Longo, and M. Wild, “A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium–Sulphur,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56, pp. 1008–1021, Apr. 2016, doi: [10.1016/j.rser.2015.12.009](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.009).
- [6] R. Chen, T. Zhao, and F. Wu, “From a historic review to horizons beyond: lithium–sulphur batteries run on the wheels,” *Chemical Communications*, vol. 51, no. 1, pp. 18–33, Dec. 2015, doi: [10.1039/C4CC05109B](https://doi.org/10.1039/C4CC05109B).

- [7] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.-W. Wang, H.-M. Cheng, and F. Li, "More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 48, p. 1606823, Dec. 2017, doi: [10.1002/adma.201606823](https://doi.org/10.1002/adma.201606823).
- [8] J. Zheng *et al.*, "How to Obtain Reproducible Results for Lithium Sulfur Batteries?," *J Electrochem Soc*, vol. 160, no. 11, pp. A2288–A2292, Oct. 2013, doi: [10.1149/2.106311jes](https://doi.org/10.1149/2.106311jes).
- [9] J. Xu, J. Ma, Q. Fan, S. Guo, and S. Dou, "Recent Progress in the Design of Advanced Cathode Materials and Battery Models for High-Performance Lithium-X (X = O<sub>2</sub>, S, Se, Te, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) Batteries," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 28, p. 1606454, Jul. 2017, doi: [10.1002/adma.201606454](https://doi.org/10.1002/adma.201606454).
- [10] X. Zeng *et al.*, "Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles," *Adv Energy Mater*, vol. 9, no. 27, p. 1900161, Jul. 2019, doi: [10.1002/aenm.201900161](https://doi.org/10.1002/aenm.201900161).
- [11] L. Fan *et al.*, "Simultaneous Suppression of the Dendrite Formation and Shuttle Effect in a Lithium–Sulfur Battery by Bilateral Solid Electrolyte Interface," *Advanced Science*, vol. 5, no. 9, p. 1700934, Sep. 2018, doi: [10.1002/advs.201700934](https://doi.org/10.1002/advs.201700934).
- [12] Dezhi Yang *et al.*, "Modifications of Separators for Li–S Batteries with Improved Electrochemical Performance," *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 56, no. 4, pp. 365–377, Apr. 2020, doi: [10.1134/S1023193520050110](https://doi.org/10.1134/S1023193520050110).
- [13] L. Zhang, M. Ling, J. Feng, L. Mai, G. Liu, and J. Guo, "The synergetic interaction between LiNO<sub>3</sub> and lithium polysulfides for suppressing shuttle effect of lithium-sulfur batteries," *Energy Storage Mater*, vol. 11, pp. 24–29, Mar. 2018, doi: [10.1016/j.ensm.2017.09.001](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.09.001).
- [14] V. K. Tomer, R. Malik, J. Tjong, and M. Sain, "State and future implementation perspectives of porous carbon-based hybridized matrices for lithium sulfur battery," *Coord Chem Rev*, vol. 481, p. 215055, Apr. 2023, doi: [10.1016/j.ccr.2023.215055](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215055).
- [15] M. Wang *et al.*, "Porous Carbon Hosts for Lithium–Sulfur Batteries," *Chemistry – A European Journal*, vol. 25, no. 15, pp. 3710–3725, Mar. 2019, doi: [10.1002/chem.201803153](https://doi.org/10.1002/chem.201803153).
- [16] Y. Zhang, Z. Gao, N. Song, J. He, and X. Li, "Graphene and its derivatives in lithium–sulfur batteries," *Mater Today Energy*, vol. 9, pp. 319–335, Sep. 2018, doi: [10.1016/j.mtener.2018.06.001](https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.06.001).
- [17] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 42, pp. 7752–7777, Oct. 2009, doi: [10.1002/anie.200901678](https://doi.org/10.1002/anie.200901678).
- [18] Y. Hancock, "The 2010 Nobel Prize in physics—ground-breaking experiments on graphene," *J Phys D Appl Phys*, vol. 44, no. 47, p. 473001, Nov. 2011, doi: [10.1088/0022-3727/44/47/473001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/47/473001).
- [19] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (1979)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896).
- [20] C. Backes *et al.*, "Production and processing of graphene and related materials," *2d Mater*, vol. 7, no. 2, p. 022001, Jan. 2020, doi: [10.1088/2053-1583/ab1e0a](https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab1e0a).
- [21] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J Am Chem Soc*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, Mar. 1958, doi: [10.1021/ja01539a017](https://doi.org/10.1021/ja01539a017).
- [22] L. J. Cote, F. Kim, and J. Huang, "Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers.," *J Am Chem Soc*, vol. 131, no. 3, pp. 1043–9, Jan. 2009, doi: [10.1021/ja806262m](https://doi.org/10.1021/ja806262m).
- [23] A. Benítez de la Torre, "Estudio de materiales basados en grafeno para su uso en baterías de litio-azufre," Universidad de Córdoba, Córdoba, 2018. [Online]. [Repositorio](#)
- [24] W. Wei and X. Qu, "Extraordinary Physical Properties of Functionalized Graphene," *Small*, vol. 8, no. 14, pp. 2138–2151, Jul. 2012, doi: [10.1002/smll.201200104](https://doi.org/10.1002/smll.201200104).
- [25] A. Maio, I. Pibiri, M. Morreale, F. Mantia, and R. Scaffaro, "An Overview of Functionalized Graphene Nanomaterials for Advanced Applications," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 7, p. 1717, Jun. 2021, doi: [10.3390/nano11071717](https://doi.org/10.3390/nano11071717).
- [26] T. O. Wehling *et al.*, "Molecular Doping of Graphene," *Nano Lett*, vol. 8, no. 1, pp. 173–177, Mar. 2007, doi: [10.1021/nl072364w](https://doi.org/10.1021/nl072364w).
- [27] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications," *Prog Mater Sci*, vol. 57, no. 7, pp. 1061–1105, Sep. 2012, doi: [10.1016/j.pmatsci.2012.03.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002).
- [28] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future," *Prog Mater Sci*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, Oct. 2011, doi: [10.1016/j.pmatsci.2011.03.003](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003).

- [29] L.-C. Yin, J. Liang, G.-M. Zhou, F. Li, R. Saito, and H.-M. Cheng, "Understanding the interactions between lithium polysulfides and N-doped graphene using density functional theory calculations," *Nano Energy*, vol. 25, pp. 203–210, Jul. 2016, doi: [10.1016/j.nanoen.2016.04.053](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.053).
- [30] X. Li, "Nitrogen-doped carbons in Li–S batteries: materials design and electrochemical mechanism," *Front Energy Res*, vol. 2, no. NOV, p. 49, Nov. 2014, doi: [10.3389/fenrg.2014.00049](https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00049).
- [31] J. W. Kim, H. Jeon, and J. Lee, "Electrocatalytic Activity of Carbon in N-Doped Graphene to Achieve High-Energy Density Li–S Batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 40, pp. 23045–23052, Oct. 2018, doi: [10.1021/acs.jpcc.8b07470](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07470).
- [32] A. Manthiram and Y. Fu, Eds., *Advances in Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries*, vol. 59. in *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 59. Cham: Springer International Publishing, 2022. doi: [10.1007/978-3-030-90899-7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-90899-7).
- [33] Y. Zhou, H. Gao, S. Ning, J. Lin, J. Wen, and X. Kang, "Polypyrrole/Graphene Composite Interlayer: High Redox Kinetics of Polysulfides and Electrochemical Performance of Lithium–Sulfur Batteries Enabled by Unique Pyrrolic Nitrogen Sites," *ChemElectroChem*, vol. 8, no. 10, pp. 1798–1806, May 2021, doi: [10.1002/celec.202100365](https://doi.org/10.1002/celec.202100365).
- [34] N. Shyaga, R. Sharma, N. Hassan, M. B. Alam, A. S. Parmar, and J. Lahiri, "Influence of growth parameters on the dopant configuration of nitrogen-doped graphene synthesized from phthalocyanine molecules," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 24, pp. 19361–19375, Aug. 2022, doi: [10.1007/s10854-022-08773-x](https://doi.org/10.1007/s10854-022-08773-x).
- [35] C. Li, Z.-B. Wang, Q. Wang, and D.-M. Gu, "Recent advances in cathode materials for Li–S battery: structure and performance," *Rare Metals*, vol. 36, no. 5, pp. 365–380, May 2017, doi: [10.1007/s12598-017-0900-2](https://doi.org/10.1007/s12598-017-0900-2).
- [36] T. Tang and Y. Hou, "Multifunctionality of Carbon-based Frameworks in Lithium Sulfur Batteries," *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, no. 3, pp. 403–432, Sep. 2018, doi: [10.1007/s41918-018-0016-x](https://doi.org/10.1007/s41918-018-0016-x).
- [37] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, "Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries," *Nano Lett*, vol. 8, no. 8, pp. 2277–2282, Aug. 2008, doi: [10.1021/nl800957b](https://doi.org/10.1021/nl800957b).
- [38] R. Rojaee and R. Shahbazian-Yassar, "Two-Dimensional Materials to Address the Lithium Battery Challenges," *ACS Nano*, vol. 14, no. 3, pp. 2628–2658, Mar. 2020, doi: [10.1021/acsnano.9b08396](https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08396).
- [39] M. D. Walle, Z. Zhang, M. Zhang, X. You, Y. Li, and Y.-N. Liu, "Hierarchical 3D nitrogen and phosphorous codoped graphene/carbon nanotubes–sulfur composite with synergistic effect for high performance of lithium–sulfur batteries," *J Mater Sci*, vol. 53, no. 4, pp. 2685–2696, Feb. 2018, doi: [10.1007/s10853-017-1678-1](https://doi.org/10.1007/s10853-017-1678-1).
- [40] X. Gu, S. Zhang, and Y. Hou, "Graphene-Based Sulfur Composites for Energy Storage and Conversion in Li-S Batteries," *Chin J Chem*, vol. 34, no. 1, pp. 13–31, Jan. 2016, doi: [10.1002/cjoc.201500675](https://doi.org/10.1002/cjoc.201500675).
- [41] Y. Tian, "Facile Hydrothermal Synthesis of Sulphur/Boron-doped Reduced Graphene Oxide Composite Cathodes for High- Performance Li/S Batteries," *Int J Electrochem Sci*, vol. 13, pp. 3441–3451, Apr. 2018, doi: [10.20964/2018.04.37](https://doi.org/10.20964/2018.04.37).
- [42] S. S. Zhang, "Heteroatom-doped carbons: synthesis, chemistry and application in lithium/sulphur batteries," *Inorg Chem Front*, vol. 2, no. 12, pp. 1059–1069, Nov. 2015, doi: [10.1039/C5QI00153F](https://doi.org/10.1039/C5QI00153F).
- [43] A. Benítez, D. Di Lecce, Á. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, and J. Hassoun, "Lithium sulfur battery exploiting material design and electrolyte chemistry: 3D graphene framework and diglyme solution," *J Power Sources*, vol. 397, pp. 102–112, Sep. 2018, doi: [10.1016/j.jpowsour.2018.07.002](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.002).
- [44] X. Wang, Z. Zhang, Y. Qu, Y. Lai, and J. Li, "Nitrogen-doped graphene/sulfur composite as cathode material for high capacity lithium-sulfur batteries," *J Power Sources*, vol. 256, pp. 361–368, Jun. 2014, doi: [10.1016/J.JPOWSOUR.2014.01.093](https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.01.093).
- [45] Y. Xu *et al.*, "Redox-active p-phenylenediamine functionalized reduced graphene oxide film through covalently grafting for ultrahigh areal capacitance Zn-ion hybrid supercapacitor," *J Power Sources*, vol. 488, Mar. 2021, doi: [10.1016/j.jpowsour.2020.229426](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229426).
- [46] I. T. Kim and M. W. Shin, "Synthesis of nitrogen-doped graphene via simple microwave-hydrothermal process," *Mater Lett*, vol. 108, pp. 33–36, Oct. 2013, doi: [10.1016/J.MATLET.2013.06.093](https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2013.06.093).

- [47] Y. Zhu, L. Yan, M. Xu, Y. Li, X. Song, and L. Yin, "Difference between ammonia and urea on nitrogen doping of graphene quantum dots," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 610, p. 125703, Feb. 2021, doi: [10.1016/J.COLSURFA.2020.125703](https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.125703).
- [48] F. L. Lama, V. Marangon, Á. Caballero, J. Morales, and J. Hassoun, "Diffusional Features of a Lithium-Sulfur Battery Exploiting Highly Microporous Activated Carbon," *ChemSusChem*, vol. 16, no. 6, p. e202202095, Mar. 2023, doi: [10.1002/cssc.202202095](https://doi.org/10.1002/cssc.202202095).
- [49] Z.-S. Wu *et al.*, "Graphene anchored with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as anode of lithium ion batteries with enhanced reversible capacity and cyclic performance.," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3187–94, Jun. 2010, doi: [10.1021/nn100740x](https://doi.org/10.1021/nn100740x).
- [50] Z. Tian, C. Wang, J. Yue, X. Zhang, and L. Ma, "Effect of a potassium promoter on the Fischer–Tropsch synthesis of light olefins over iron carbide catalysts encapsulated in graphene-like carbon," *Catal Sci Technol*, vol. 9, no. 11, pp. 2728–2741, Jun. 2019, doi: [10.1039/C9CY00403C](https://doi.org/10.1039/C9CY00403C).
- [51] A. Benítez, D. Di Lecce, Á. Caballero, J. Morales, E. Rodríguez-Castellón, and J. Hassoun, "Lithium sulfur battery exploiting material design and electrolyte chemistry: 3D graphene framework and diglyme solution," *J Power Sources*, vol. 397, pp. 102–112, Sep. 2018, doi: [10.1016/j.jpowsour.2018.07.002](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.002).
- [52] A. Benítez, A. Caballero, J. Morales, J. Hassoun, E. Rodríguez-Castellón, and J. Canales-Vázquez, "Physical activation of graphene: An effective, simple and clean procedure for obtaining microporous graphene for high-performance Li/S batteries," *Nano Res*, vol. 12, no. 4, pp. 759–766, Apr. 2019, doi: [10.1007/s12274-019-2282-2](https://doi.org/10.1007/s12274-019-2282-2).
- [53] P. Schneider, "Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited," *Appl Catal A Gen*, vol. 129, no. 2, pp. 157–165, Aug. 1995, doi: [10.1016/0926-860X\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00110-7).
- [54] J.-J. Chen *et al.*, "Conductive Lewis Base Matrix to Recover the Missing Link of Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> during the Sulfur Redox Cycle in Li–S Battery," *Chemistry of Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 2048–2055, Mar. 2015, doi: [10.1021/cm5044667](https://doi.org/10.1021/cm5044667).
- [55] W. Zhu *et al.*, "Investigation of the reaction mechanism of lithium sulfur batteries in different electrolyte systems by in situ Raman spectroscopy and in situ X-ray diffraction," *Sustain Energy Fuels*, vol. 1, no. 4, pp. 737–747, May 2017, doi: [10.1039/C6SE00104A](https://doi.org/10.1039/C6SE00104A).
- [56] F. J. Soler-Piña, J. Morales, and Á. Caballero, "Synergy between highly dispersed Ni nanocrystals and graphitized carbon derived from a single source as a strategy for high performance Lithium-Sulfur batteries," *J Colloid Interface Sci*, vol. 640, pp. 990–1004, Jun. 2023, doi: [10.1016/j.jcis.2023.03.035](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.035).
- [57] Z. Deng, Z. Zhang, Y. Lai, J. Liu, J. Li, and Y. Liu, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading," *J Electrochem Soc*, vol. 160, no. 4, pp. A553–A558, Jan. 2013, doi: [10.1149/2.026304jes](https://doi.org/10.1149/2.026304jes).
- [58] T. Q. Nguyen and C. Breitkopf, "Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data," *J Electrochem Soc*, vol. 165, no. 14, pp. E826–E831, Nov. 2018, doi: [10.1149/2.1151814jes](https://doi.org/10.1149/2.1151814jes).
- [59] F. Luna-Lama, A. Caballero, and J. Morales, "Synergistic effect between PPy:PSS copolymers and biomass-derived activated carbons: a simple strategy for designing sustainable high-performance Li–S batteries," *Sustain Energy Fuels*, vol. 6, no. 6, pp. 1568–1586, Mar. 2022, doi: [10.1039/D1SE02052H](https://doi.org/10.1039/D1SE02052H).
- [60] H. Peng *et al.*, "Reducing polarization of lithium-sulfur batteries via ZnS/reduced graphene oxide accelerated lithium polysulfide conversion," *Mater Today Energy*, vol. 18, p. 100519, Dec. 2020, doi: [10.1016/j.mtener.2020.100519](https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100519).
- [61] Q. Hu *et al.*, "Promoting Reversible Redox Kinetics by Separator Architectures Based on CoS<sub>2</sub>/HPGC Interlayer as Efficient Polysulfide-Trapping Shield for Li–S Batteries," *Small*, vol. 16, no. 34, p. 2002046, Aug. 2020, doi: [10.1002/smll.202002046](https://doi.org/10.1002/smll.202002046).

## 10. Anexos

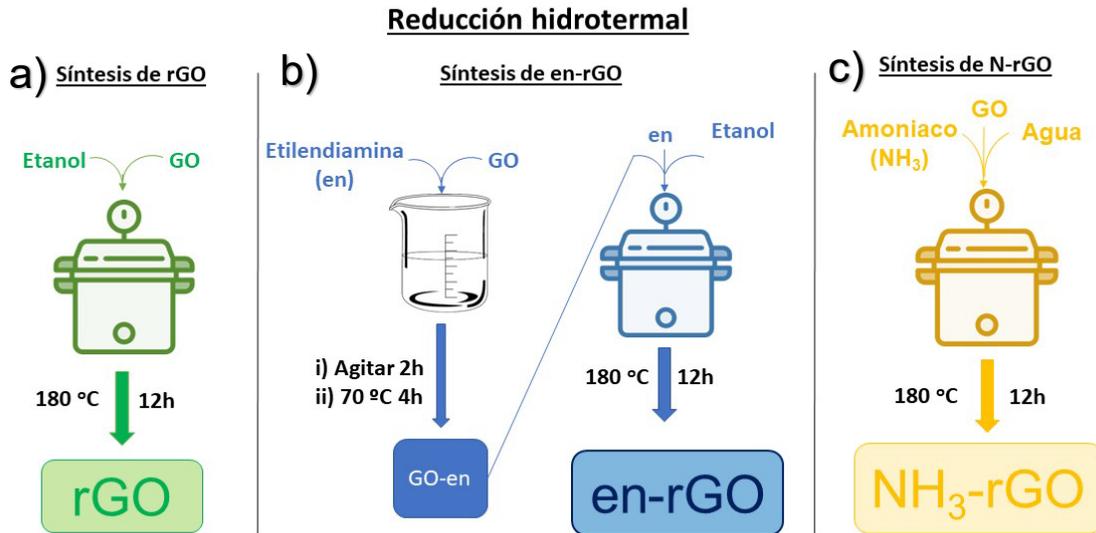


Figura A1. Esquema del proceso de síntesis de a) rGO, b) en-rGO y c) NH<sub>3</sub>-rGO.

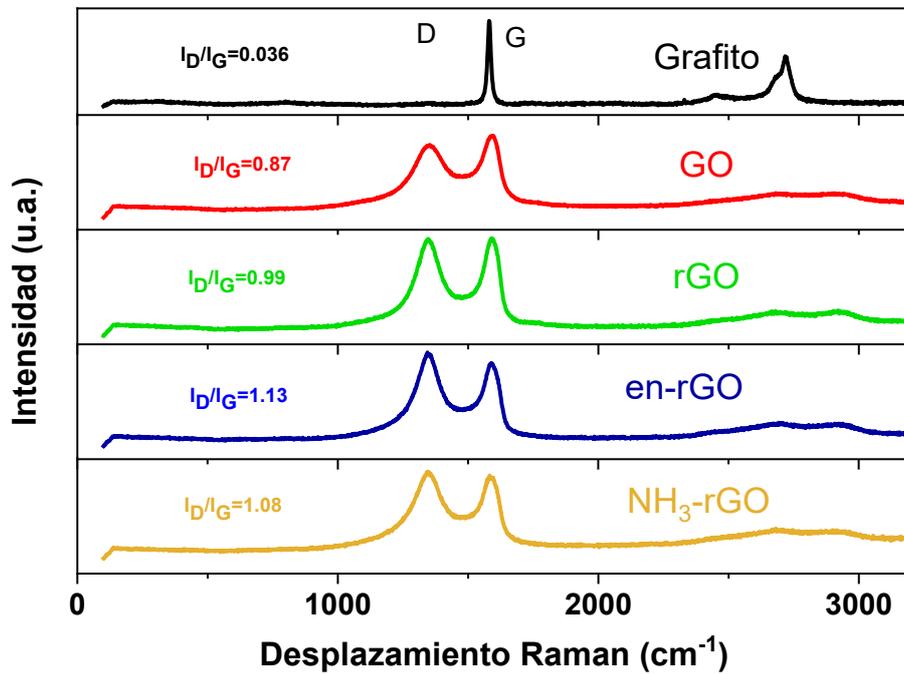
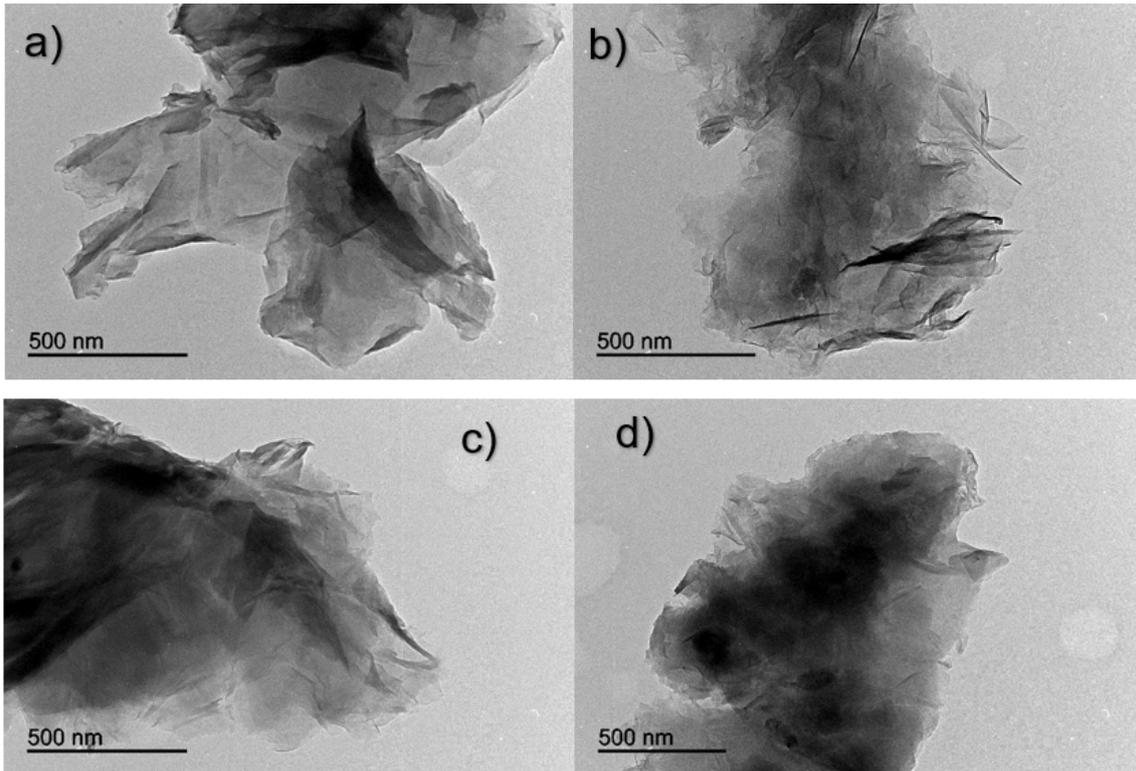
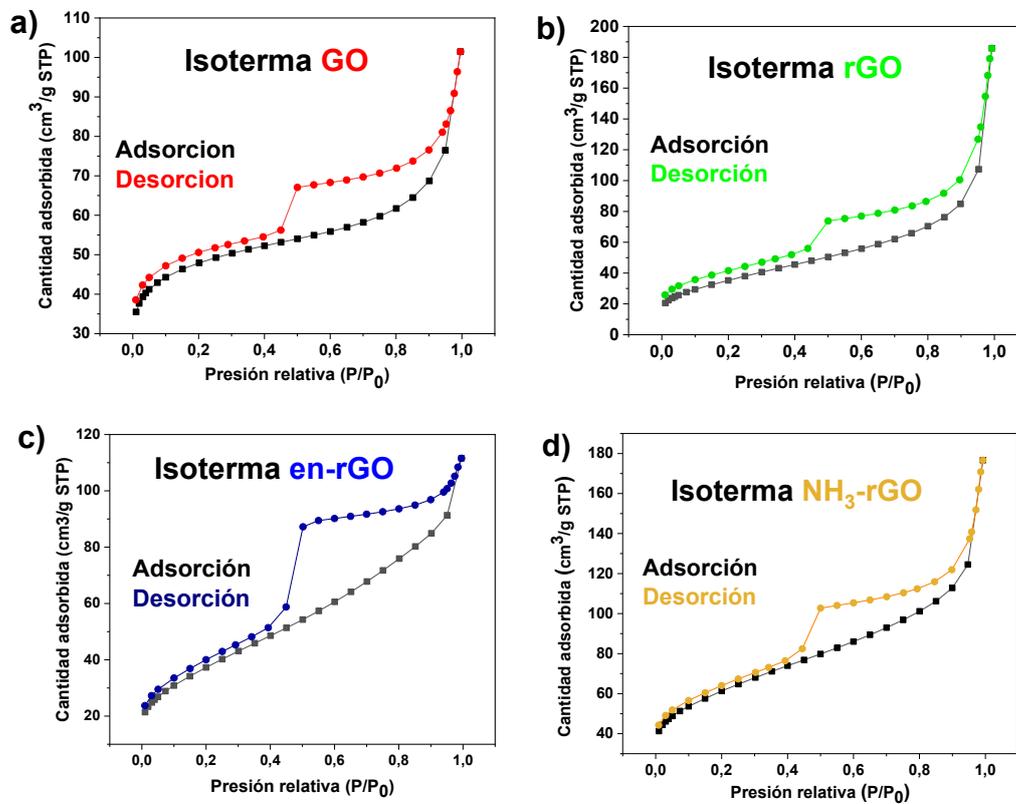


Figura A2. Espectros Raman de las muestras gráficas y el grafito original, donde se observan las señales D y G características de materiales gráficas, así como su relación de intensidades.



**Figura A3.** Imágenes realizadas por TEM de las muestras **a)** GO, **b)** rGO, **c)** en-rGO y **d)** NH<sub>3</sub>-rGO.



**Figura A4.** Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> para las muestras **a)** GO, **b)** rGO, **c)** en-rGO y **d)** NH<sub>3</sub>-rGO.

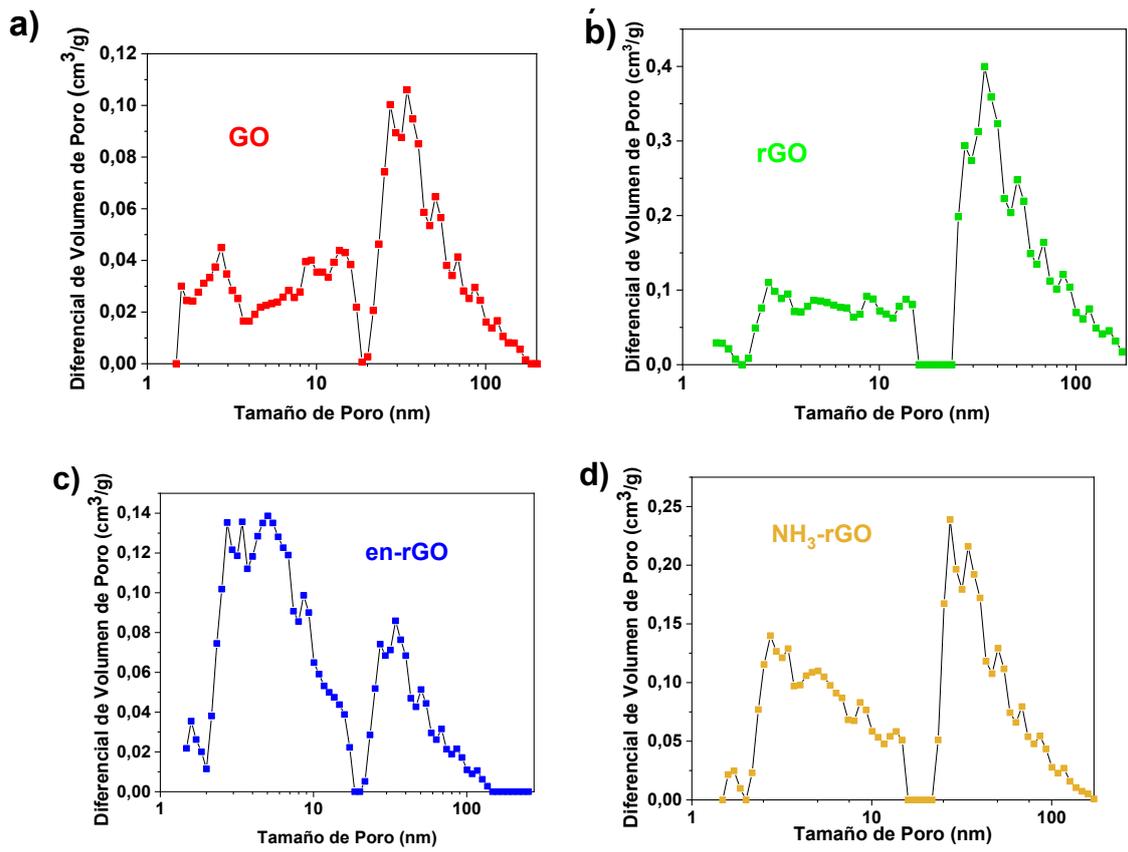
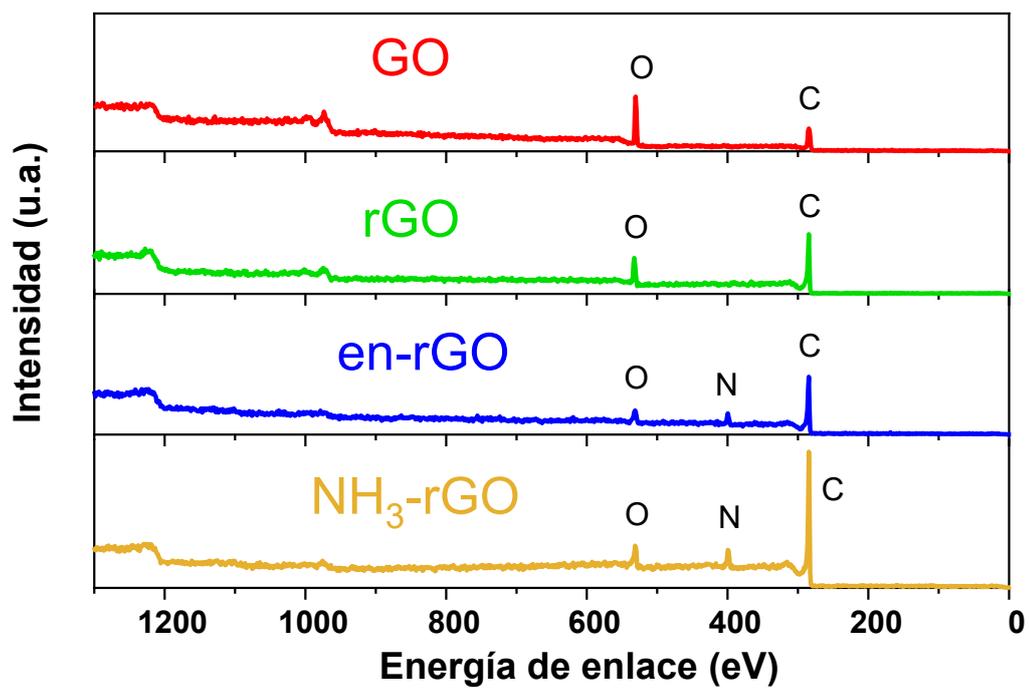
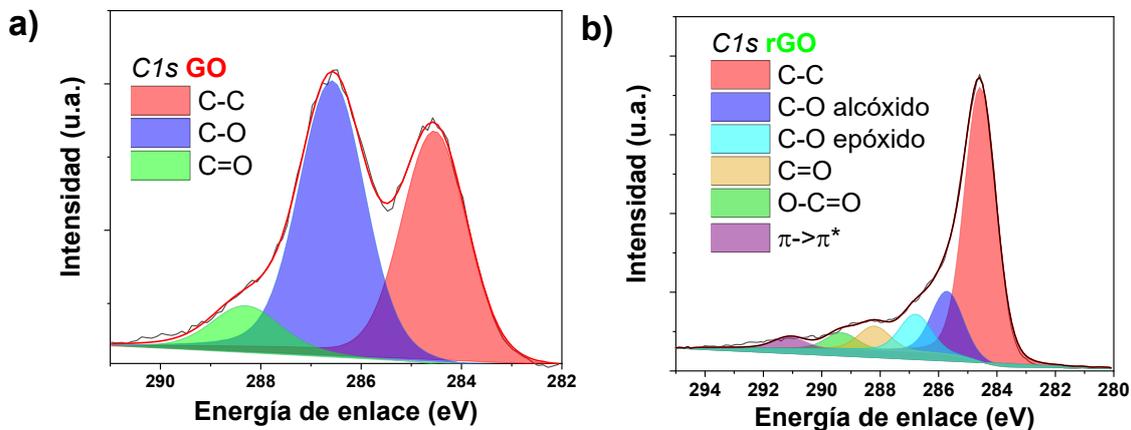


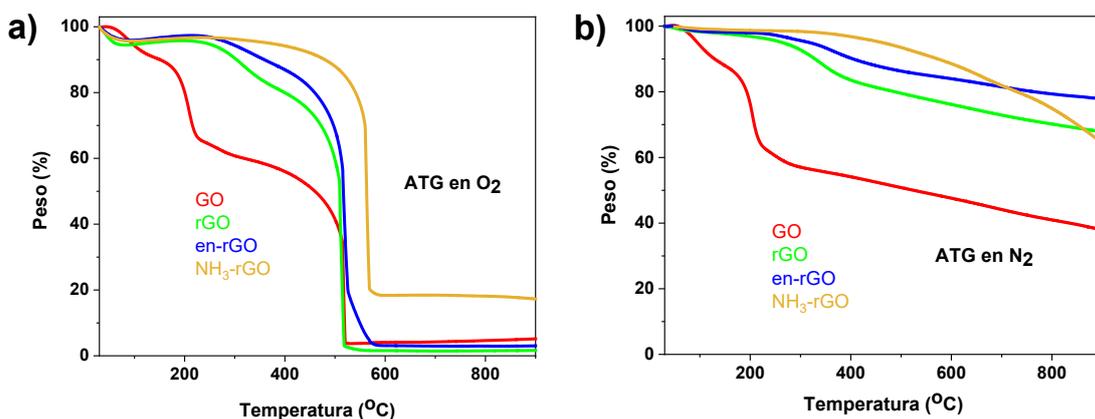
Figura A5. Distribución de tamaño de poro para las muestras a) GO, b) rGO, c) en-rGO y d)  $\text{NH}_3$ -rGO.



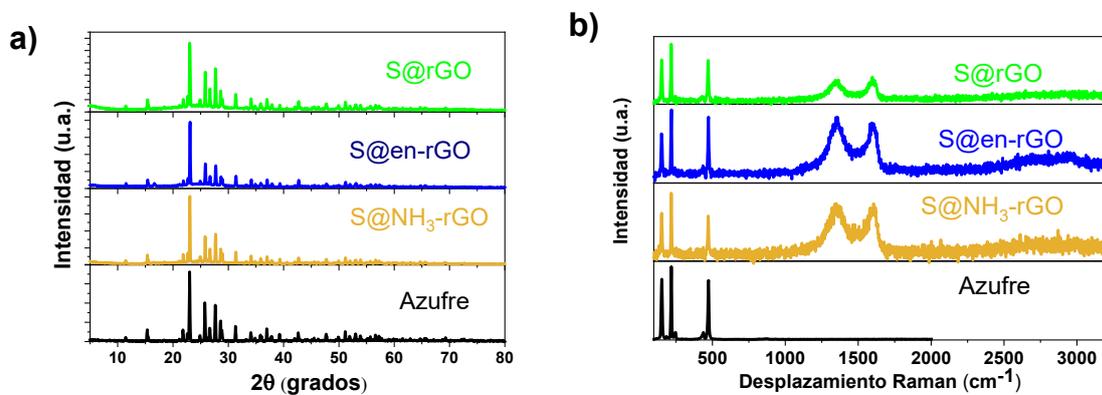
**Figura A6.** Espectros XPS de las muestras de GO, rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO.



**Figura A7.** Espectros XPS de la región C 1s para las muestras a) GO y b) rGO



**Figura A8.** Análisis termogravimétrico de las muestras de GO, rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO en atmosfera de a) O<sub>2</sub> y b) N<sub>2</sub>.



**Figura A9.** a) Difractograma de rayos X y b) Espectros Raman de las muestras S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO.

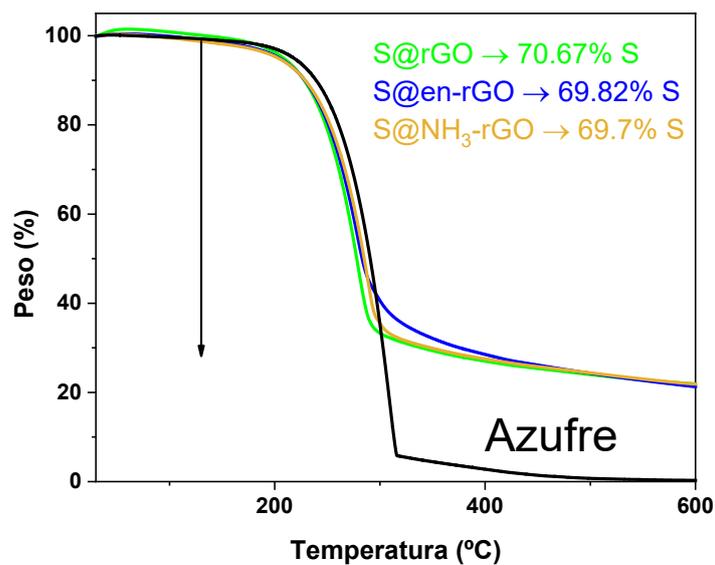


Figura A10. Análisis termogravimétrico de los composites  $S@rGO$ ,  $S@en-rGO$  y  $S@NH_3-rGO$ .

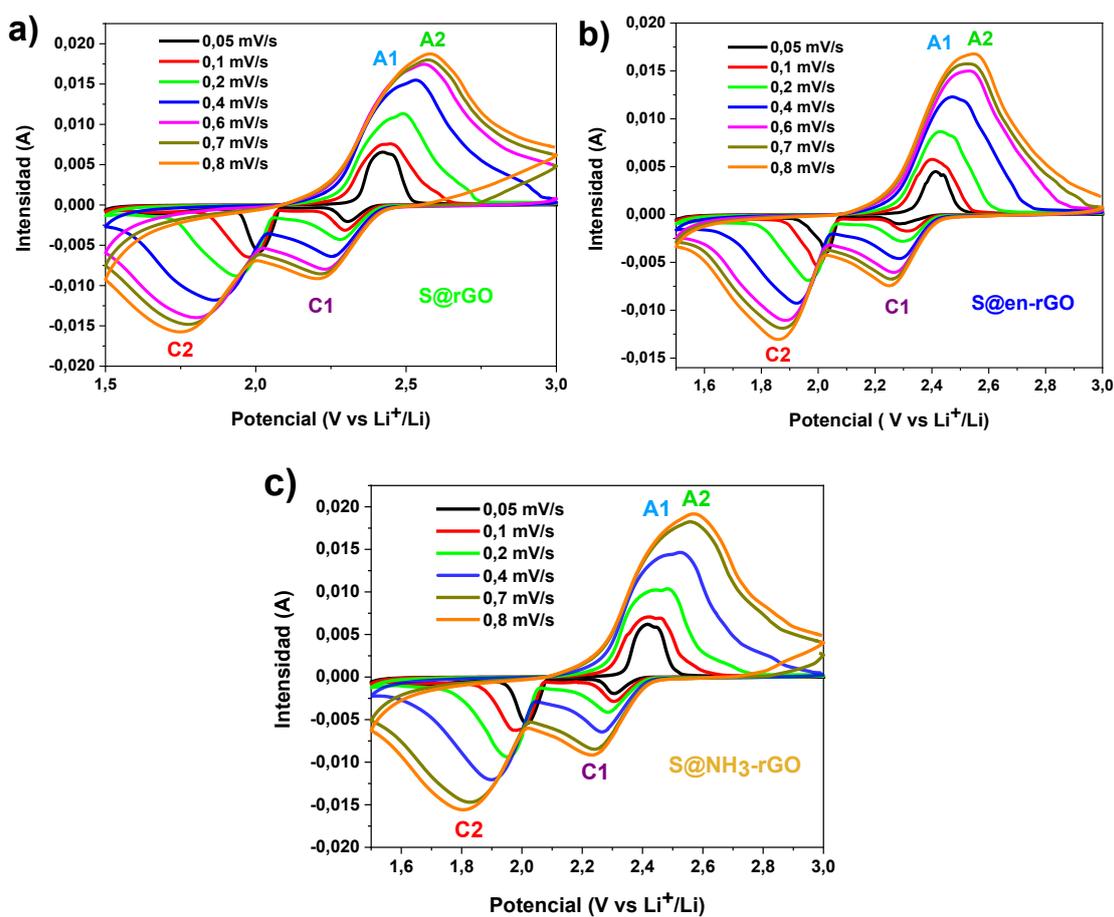
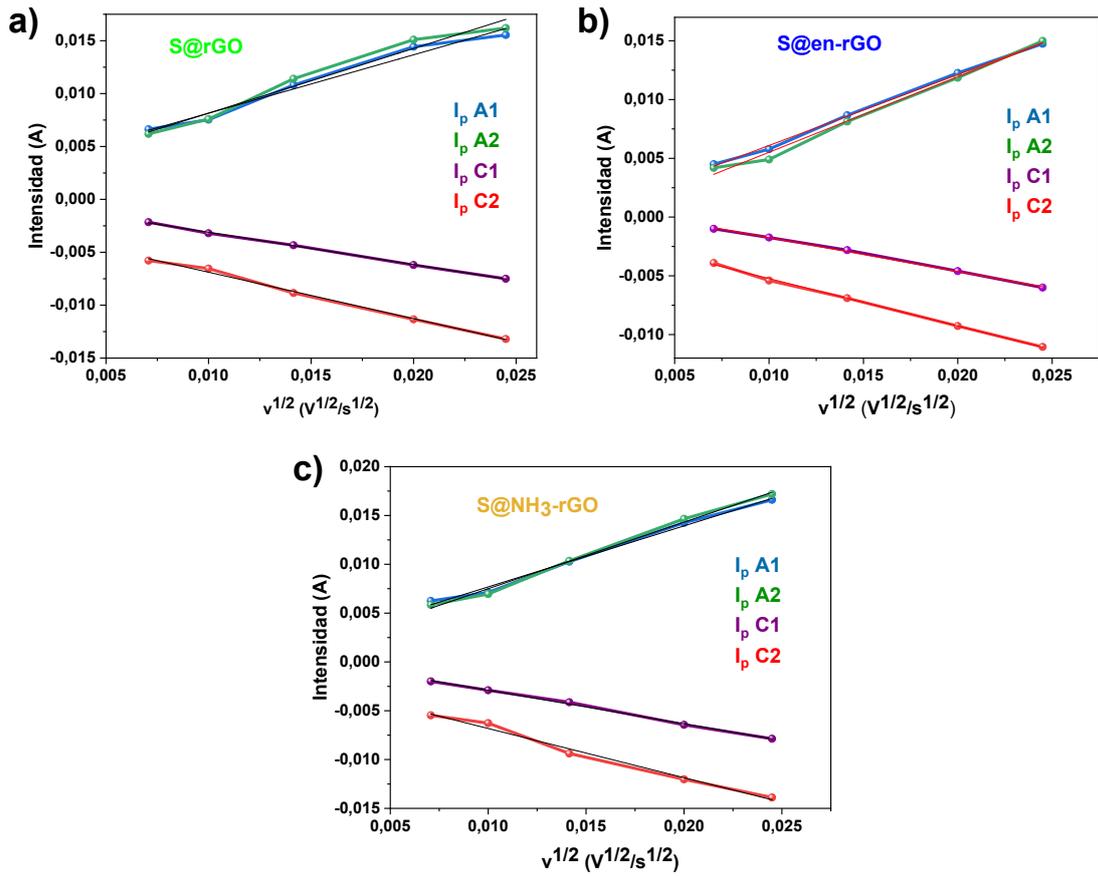
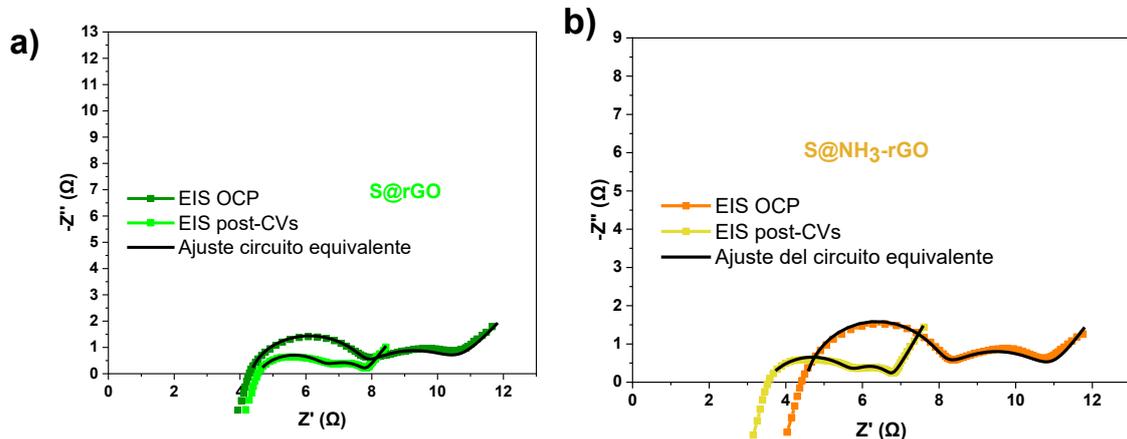
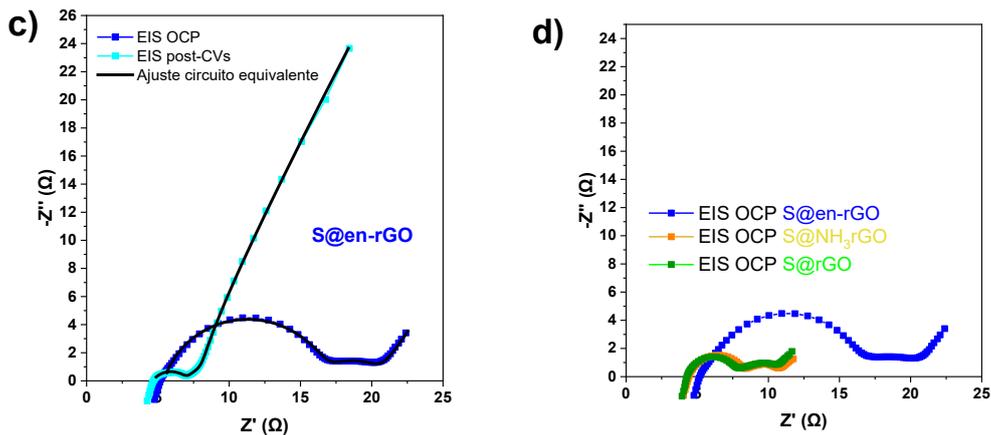


Figura A11. Ciclo voltamperométricas a 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7 y 0.8  $mV \cdot s^{-1}$  entre 3 y 1.5 V de las de las celdas con electrodos de a)  $S@rGO$ , b)  $S@en-rGO$  y c)  $S@NH_3-rGO$ .

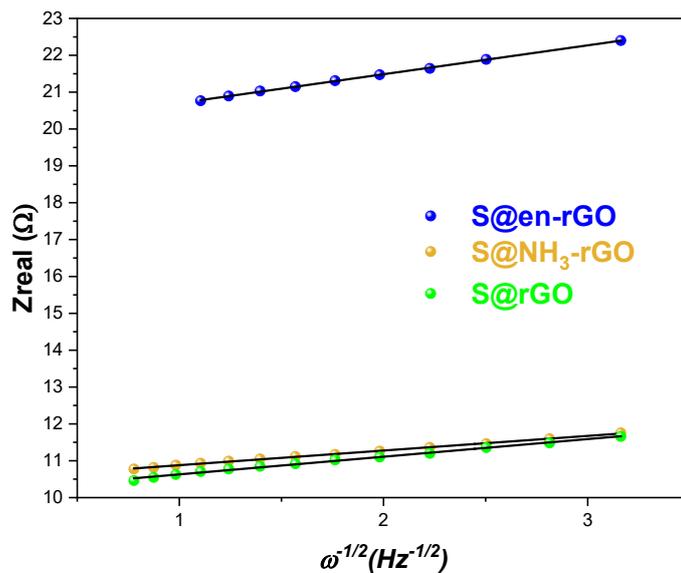


**Figura A12.** Ciclo voltamperométrías a 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.7 y 0.8  $mV \cdot s^{-1}$  entre 3 y 1.5 V de las de las celdas con electrodos de **a)** S@rGO, **b)** S@en-rGO y **c)** S@NH<sub>3</sub>-rGO.

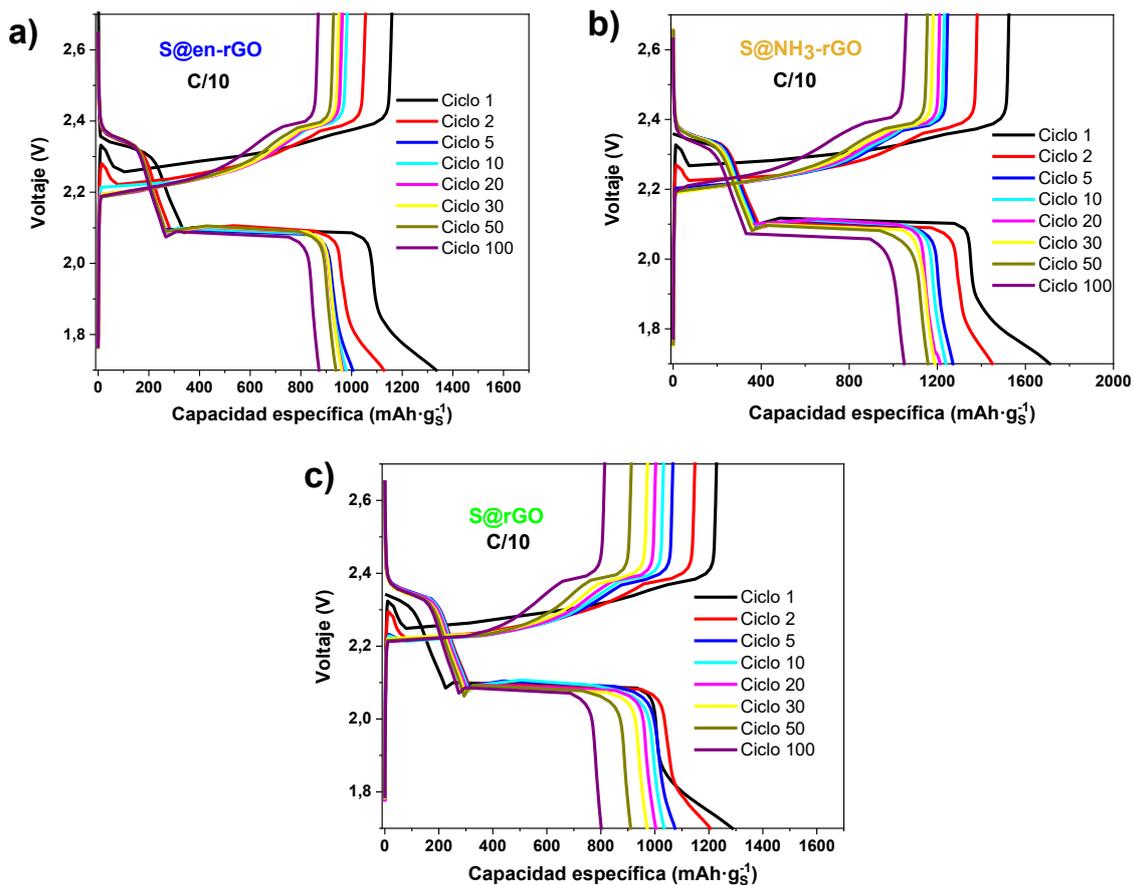




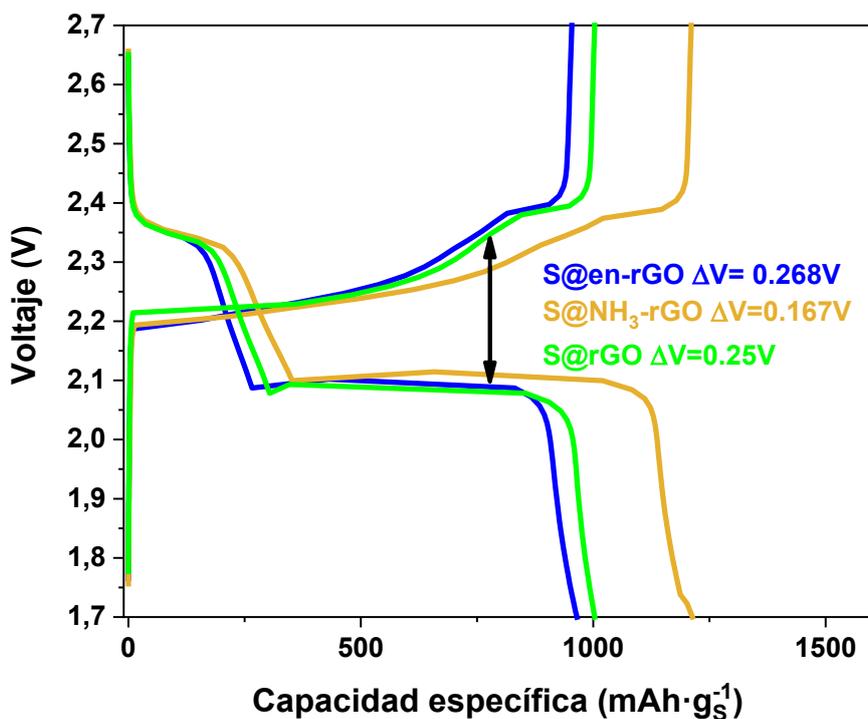
**Figura A13.** Espectros de impedancias de las celdas con electrodos de **a)** S@rGO, **b)** S@NH<sub>3</sub>-rGO y **c)** S@en-rGO; en circuito abierto (OCP), tras 7 ciclos de voltamperometría cíclica y el ajuste que se ha realizado con el circuito equivalente propuesto. **d)** Comparativa de los espectros de impedancias de las celdas con electrodos de S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO en circuito abierto.



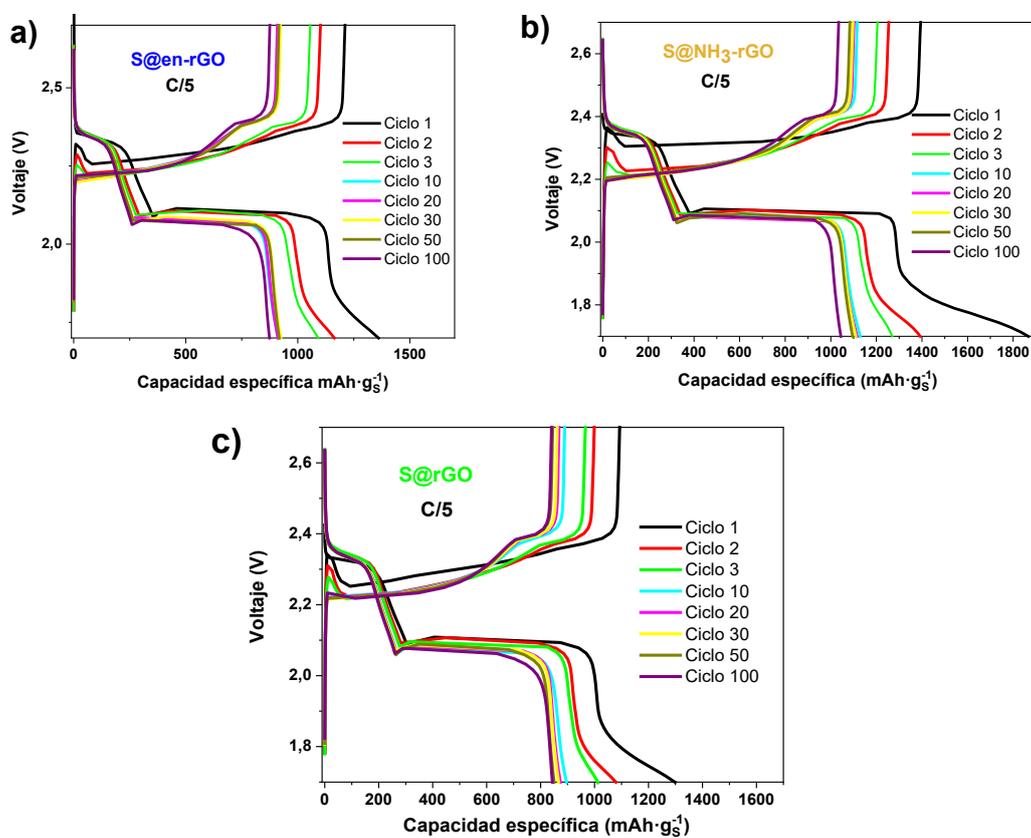
**Figura A14.** Ajuste lineal de los puntos obtenidos al representar la resistencia real frente a la raíz cuadrada de la inversa de la frecuencia (bajas frecuencias).



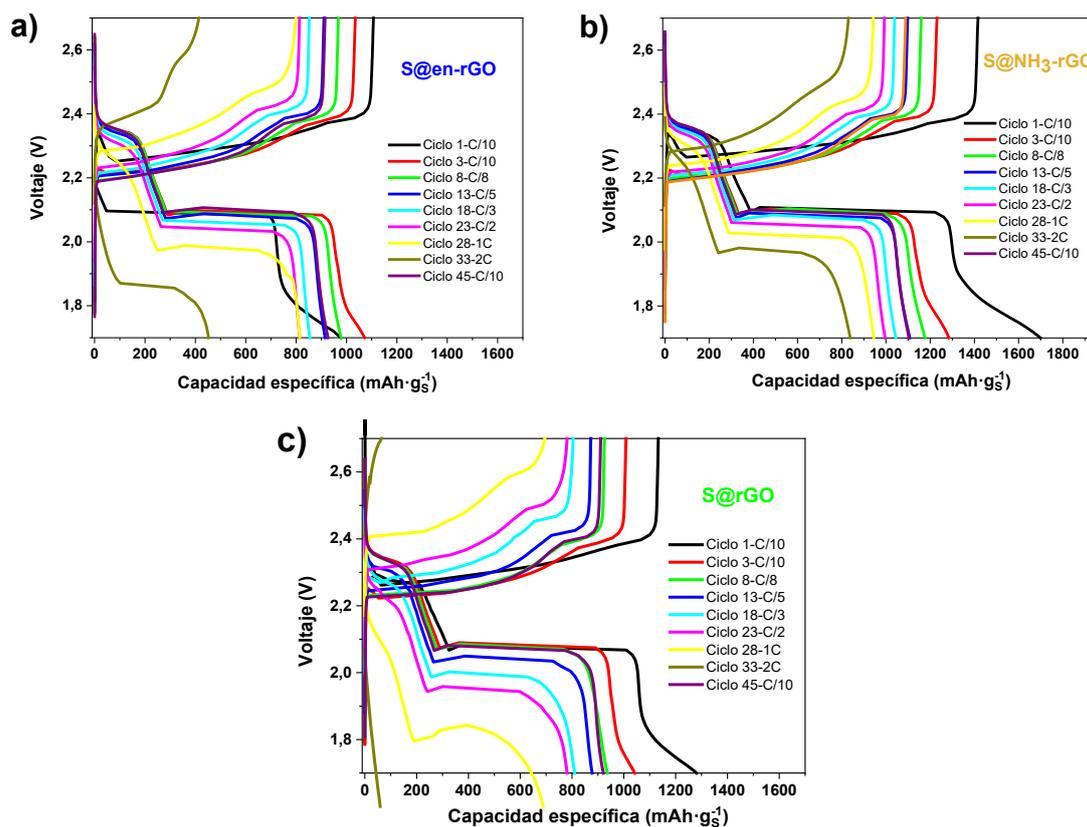
**Figura A15.** Perfiles de carga y descarga a velocidad C/10 de los ciclos 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50 y 100 de las celdas con electrodos de a) S@en-rGO, b) S@NH<sub>3</sub>-rGO y c) S@ rGO.



**Figura A16.** Cálculo de la diferencia de voltaje entre la curva de carga y descarga del ciclo 20 a velocidad C/10 de las celdas con electrodos de S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO.



**Figura A17.** Perfiles de carga y descarga a velocidad C/5 de los ciclos 1, 2, 3, 10, 20, 30, 50 y 100 de las celdas con electrodos de a) S@en-rGO, b) S@NH<sub>3</sub>-rGO y c) S@rGO.



**Figura A18.** Perfiles de carga y descarga a diferentes velocidades de los ciclos 1, 2, 8, 13, 23, 28, 33 y 45 de las celdas con electrodos de **a) S@en-rGO**, **b) S@NH<sub>3</sub>-rGO** y **c) S@rGO**.

**Tabla A1:** Valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) y volumen total de poros ( $V_T$ ) de las muestras GO, rGO, en-rGO y NH<sub>3</sub>-rGO

Muestras	Área superficial BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Volumen total de poros ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
GO	160	0.16
rGO	128	0.28
en-rGO	136	0.17
NH <sub>3</sub> -rGO	214	0.27

**Tabla A2:** Resultados obtenidos a través del ajuste con el circuito equivalente propuesto, cálculo de T asociado al semicírculo MF, pendiente de Warburg y coeficiente de difusión por impedancias para las celdas que contienen electrodos con S@rGO, S@en-rGO y S@NH<sub>3</sub>-rGO.

Muestra	S@rGO		S@en-rGO		S@NH <sub>3</sub> -rGO	
EIS	OCP	Post-CVs	OCP	Post-CVs	OCP	Post-CVs

$X^2$	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$2.80 \cdot 10^{-4}$	$4.90 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$
$R_e (\Omega)$	<b>4.33</b>	<b>4.54</b>	<b>5.42</b>	<b>4.65</b>	<b>4.51</b>	<b>3.48</b>
Error (%)	0.57	0.78	0.33	0.81	0.58	1.32
$R_{int} (\Omega)$	<b>3.40</b>	<b>2.08</b>	<b>11.49</b>	<b>2.41</b>	<b>3.52</b>	<b>2.36</b>
Error (%)	1.55	3.59	0.95	3.37	2.75	3.66
$M-CPE_{int} (S)$	<b><math>2.54 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>1.42 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>3.56 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>5.95 \cdot 10^{-4}</math></b>	<b><math>1.16 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>3.80 \cdot 10^{-4}</math></b>
Error (%)	13.52	24.96	4.26	19.90	16.25	23.87
$I-CPE_{int}$	<b>0.87</b>	<b>0.73</b>	<b>0.82</b>	<b>0.62</b>	<b>0.91</b>	<b>0.63</b>
Error (%)	1.48	3.32	0.54	3.33	1.70	3.77
$R_{ct} (\Omega)$	<b>2.97</b>	<b>1.20</b>	<b>3.86</b>	<b>3.57</b>	<b>2.94</b>	<b>0.94</b>
Error (%)	2.53	3.88	7.25	17.82	7.23	5.08
$M-CPE_{dl} (S)$	<b>0.015</b>	<b>0.012</b>	<b>0.019</b>	<b>0.042</b>	<b>0.012</b>	<b>0.011</b>
Error (%)	5.70	11.72	16.42	5.86	2.58	13.24
$I-CPE_{dl}$	<b>0.65</b>	<b>0.70</b>	<b>0.72</b>	<b>0.66</b>	<b>0.61</b>	<b>0.8</b>
Error (%)	N/A	N/A	5.8	1.52	6.90	N/A
$M-CPE_{dif} (S)$	<b>0.583</b>	<b>1.14</b>	<b>0.33</b>	<b>0.013</b>	<b>0.80</b>	<b>0.82</b>
Error (%)	4.22	3.83	3.16	18.46	7.26	2.87
$I-CPE_{dif}$	<b>0.61</b>	<b>0.65</b>	<b>0.65</b>	<b>0.97</b>	<b>0.61</b>	<b>0.67</b>
Error (%)	5.62	4.77	4.50	3.33	9.34	3.46
$T_{ct} (s)$	<b>0.008</b>		<b>0.014</b>		<b>0.004</b>	
$\sigma (\Omega \cdot s^{-1/2})$	0.48		0.78		0.40	
$D_{EIS}$	<b><math>5.49 \cdot 10^{-9}</math></b>		<b><math>2.05 \cdot 10^{-9}</math></b>		<b><math>7.96 \cdot 10^{-9}</math></b>	