



EXAMEN FIN DE MASTER

CURSO ACADÉMICO:

CONVOCATORIA: Ordinaria 1ª fase Extraordinaria
 Ordinaria 2ª fase

TÍTULO DEL TRABAJO:

Carbones procedentes del hueso de oliva para electrodos composites en baterías Li-azufre

ESTUDIANTE:

Noelia Moreno Villegas

TUTOR(es):

Álvaro Caballero Amores

ÍNDICE (ESQUEMA) DEL TRABAJO

1. INTRODUCCION
2. OBJETIVOS
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
5. CONCLUSIONES
6. AGRADECIMIENTOS
7. REFERENCIAS

Fecha:

VºBº Tutor(es)

El Estudiante

Fdo: Álvaro Caballero Amores

Fdo: Noelia Moreno Villegas

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Concepto de batería.

Una batería o celda, es un dispositivo de almacenamiento de energía. Esta energía es generada a partir de una reacción química que es capaz de liberarla en forma de energía eléctrica. El dispositivo, representado en la Figura 1.1, está compuesto por dos electrodos, uno positivo denominado cátodo y otro negativo denominado ánodo. En el cátodo tiene lugar el proceso de reducción y en el ánodo el proceso de oxidación. El electrolito, que funciona como conductor iónico, pone en contacto ambos electrodos.

La reacción electroquímica puede ser irreversible (batería primaria o pila) o reversible (batería secundaria, recargable o acumulador). En el caso de las baterías secundarias, la carga se consigue al conectar la batería a la corriente eléctrica.

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

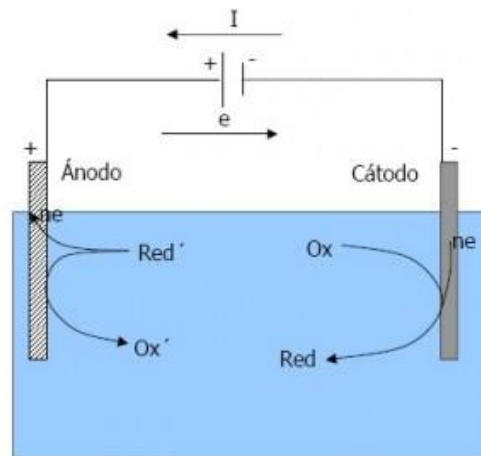


Figura.1.1. Esquema del funcionamiento de una celda electroquímica.

1.2 Evolución de las baterías.

La mayoría de los historiadores datan el origen del desarrollo de la batería en el siglo XVIII. Sin embargo, algunos hallazgos arqueológicos pueden dar el origen hasta 2000 años atrás. En 1938, Wihelm Köning [1] encontró en Irak un jarro de unos 12,7 cm que contenía un cilindro de cobre con una varilla de hierro, como se muestra en la Figura 1.2. Köning definió

este artilugio como una batería antigua. El primer análisis de este objeto consistió en introducir en su interior un electrolito, y conectarle una lámpara la cual se encendió muy débilmente. El informe oficial que se redactó con posterioridad decía que este objeto se comportaba exactamente igual que una batería eléctrica moderna.



Figura1.2. “Batería” primitiva hallada por Wihelm Köning.

En 1800, el físico italiano Alessandro Volta [2] comunicó en una carta a la Royal Society londinense el descubrimiento de la pila galvánica. Ésta consistía, como muestra la Figura 1.3, en un apilamiento de discos de cobre y zinc de igual tamaño alternados, intercalando entre uno y otro disco un paño humedecido. Conectando con un alambre los discos de los extremos, Volta consiguió establecer un flujo eléctrico.



Figura.1.3. Pila de Volta.

En 1831, Michael Faraday demostró cómo un disco de cobre podía suministrar un flujo constante de electricidad al girar en un fuerte campo magnético, logrando generar una fuerza eléctrica continua. Años más tarde,

1859, Gastón Planté [3] ideó la primera batería recargable basada en dos hojas de plomo separadas por tiras de caucho, sumergidas en ácido sulfúrico. En 1869, Georges Leclanché [4] inventó las pilas salinas y alcalinas, ampliamente utilizadas hoy día y en 1899 el científico sueco Waldmar Jungner [5] inventó la batería de Níquel-Cadmio, las cuales han sido ampliamente estudiadas y comercializadas.

Hubo un antes y un después en el mercado de las baterías cuando en 1970 irrumpieron en el mercado las baterías primarias de litio. Los intentos de desarrollar baterías recargables de litio continuaron en los años ochenta pero fallaron debido a problemas originados por el uso de litio metálico. Por esta razón, la investigación se enfocó en la sustitución del litio metálico utilizando ánodos formados por materiales capaces de insertar y extraer iones de litio, surgiendo así las baterías de ión-Li, que presentaban una mayor seguridad. En 1991, Sony Corporation comercializó la primera batería de ión-Li, y unos años después comercializó la batería de ión-Li polimérica [6].

En la actualidad existe una creciente necesidad de encontrar nuevos materiales catódicos alternativos para las baterías de ión-Li. El candidato más atractivo para este propósito es el azufre, constituyendo las celdas conocidas como baterías Li-azufre. Estas baterías han sido estudiadas desde los años 40, existiendo grandes problemas para su desarrollo, los cuales con el tiempo se han ido mitigando [7]. Destacar entre sus principales ventajas que el azufre posee una elevada capacidad teórica ($1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) y elevada densidad de energía específica ($2500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), además presenta el añadido de ser un elemento abundante, económico y no contaminante [8].

1.3 Baterías Litio-Azufre

Nuestra sociedad necesita el desarrollo de baterías recargables de alta densidad de energía para abordar la demanda de sistemas de almacenamiento de energía más limpios y eficientes. El objetivo se centra principalmente en hacer frente a necesidades tecnológicas como vehículos eléctricos, dispositivos electrónicos portátiles (ordenadores, tablets, smartphones...) y almacenamiento de electricidad producida por fuentes de energías renovables como solar o eólica [9,10]. Actualmente las baterías de alta energía que

lideran el mercado mundial son las de ión-Li basadas en compuestos de intercalación como material catódico (por ejemplo LiCoO_2 , LiMnO_4 o LiFePO_4) capaces de suministrar energías específicas del orden de $150\text{-}200 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, un tercio de su energía teórica ($600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) [11]. Es muy complicado que la capacidad reversible de los compuestos de intercalación/inserción basados en elementos de transición se pueda aumentar de manera considerable debido a dos factores: (i) la reacción electroquímica suele implicar como máximo un electrón y (ii) el elevado peso molecular de los compuestos. Debido a estas causas surge la necesidad de explorar nuevos cátodos formados por materiales más ligeros que impliquen reacciones electroquímicas donde participe más de un electrón. En este sentido el azufre es un elemento que satisface estas condiciones.

El azufre es capaz de reaccionar con el Litio metálico para formar Li_2S en su estado final de reducción.



La reacción (1) muestra la reacción global de la batería Li-azufre, cuyo esquema está representado en la Figura 1.4. Esta reacción es capaz de suministrar una capacidad de $1675 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y una energía específica de $2600 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, valores muy superiores a los generados por las baterías ión-Li.

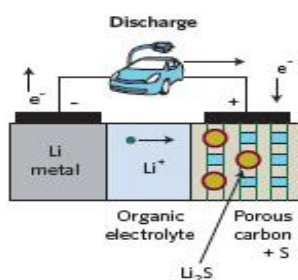


Figura.1.4. Esquema del funcionamiento de una batería Li-azufre.

La batería Li-azufre ha sido investigada por diferentes grupos en décadas anteriores [12,16], pero estos estudios están limitados a configuraciones basadas en azufre como electrodo positivo, litio metal como

electrodo negativo y una disolución de una sal de litio en disolventes orgánicos como electrolito.

Aún existen serios inconvenientes no superados que limitan el desarrollo práctico de la batería Li-azufre:

(i) La baja conductividad eléctrica del azufre y del sulfuro formado [17].

(ii) Cambios de volumen y estructurales significativos durante la reacción [18].

(iii) Durante el proceso de carga/descarga se generan polisulfuros de litio solubles en el electrolito orgánico, produciendo pérdida de material activo en el cátodo [17].

(iv) Estos polisulfuros solubles pueden depositarse en la superficie del ánodo produciendo problemas de corrosión y un aumento de la resistencia interna de la celda con la consiguiente caída de la capacidad [19].

Estos inconvenientes aparecen detallados gráficamente en la Figura 1.5.

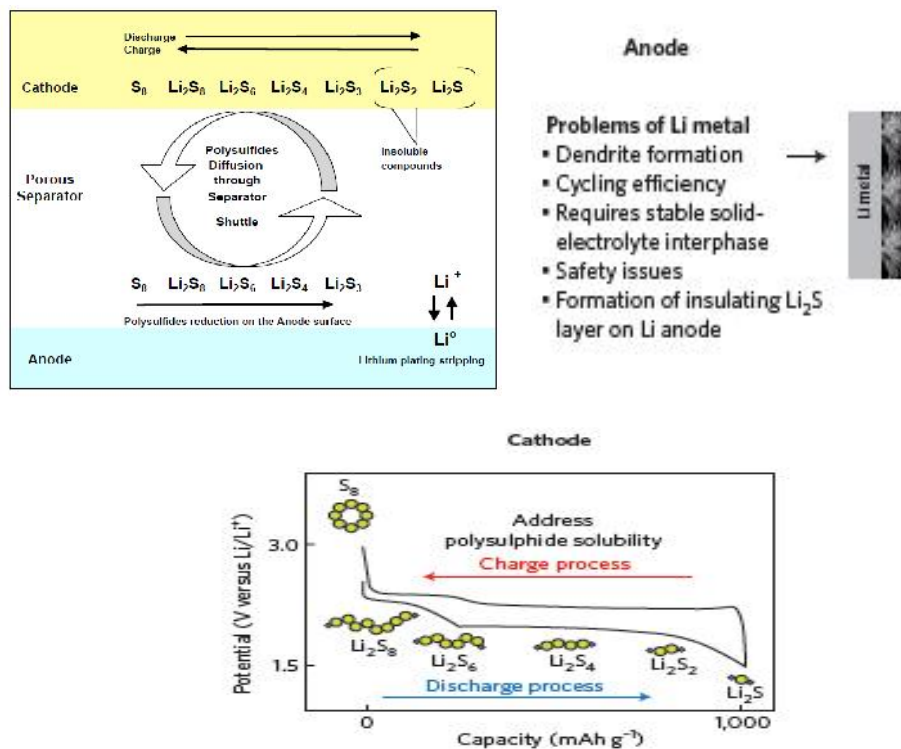


Figura 1.5. Esquema de los inconvenientes principales de las baterías Li-azufre

1.3.1 El electrodo positivo.

El cátodo es el electrodo donde tiene lugar la reacción de reducción durante la descarga de la batería. Existe un acuerdo generalizado en señalar al cátodo como el principal factor limitante de este tipo de baterías [20]. El rendimiento de la batería se ve limitado por la falta de conductividad del azufre; este problema es necesario superarlo y por ello es esencial mejorar la estructura del cátodo para aumentar la densidad de energía de la batería.

Como solución al carácter aislante del azufre se ha propuesto mejorar la conductividad combinándolo con una matriz conductora como el carbón. La utilización de mezclas (*composites*) basadas en azufre y distintas formas de carbones (mesoporosos, negro de humo, nanotubos [21,24]) han contribuido a considerables mejoras en el rendimiento de la batería. Asimismo, polímeros orgánicos conductores como el polipirrol, compatible con el azufre y el electrolito, se han utilizado para evitar la falta de conductividad eléctrica del electrodo [25,26]. Pero tal vez los datos más llamativos han sido los publicados por L. Nazar et al. [24] utilizando un armazón mesoporoso de carbones conductores para alojar nanopartículas de azufre. Esta configuración asegura un acceso fácil del azufre activo hacia los portadores de carga del proceso redox mejorando la extensión y reversibilidad de la reacción electroquímica. Las capacidades de $1320 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (80% de la capacidad teórica) y la aceptable retención de la misma en los ciclos ensayados (20 ciclos aprox.), suponen un gran avance en este tipo de baterías.

La utilización de materiales carbonáceos de bajo orden, como son los nanotubos de carbono (CNTs) [27], nanofibras de carbono (CNFs) [28], esferas de carbono (CSs) [29,31], carbón black super P [32], ha sido también propuesta en baterías Li-azufre (Figura 1.6). Aunque se ha estudiado la utilidad de carbones cuyo precursor es la sacarosa [33,34] en este tipo de baterías, no se han encontrado referencias en bibliografía para la utilización de carbones desordenados procedentes de residuos de

la industria agrícola, los cuales son el objetivo de estudio del presente trabajo.

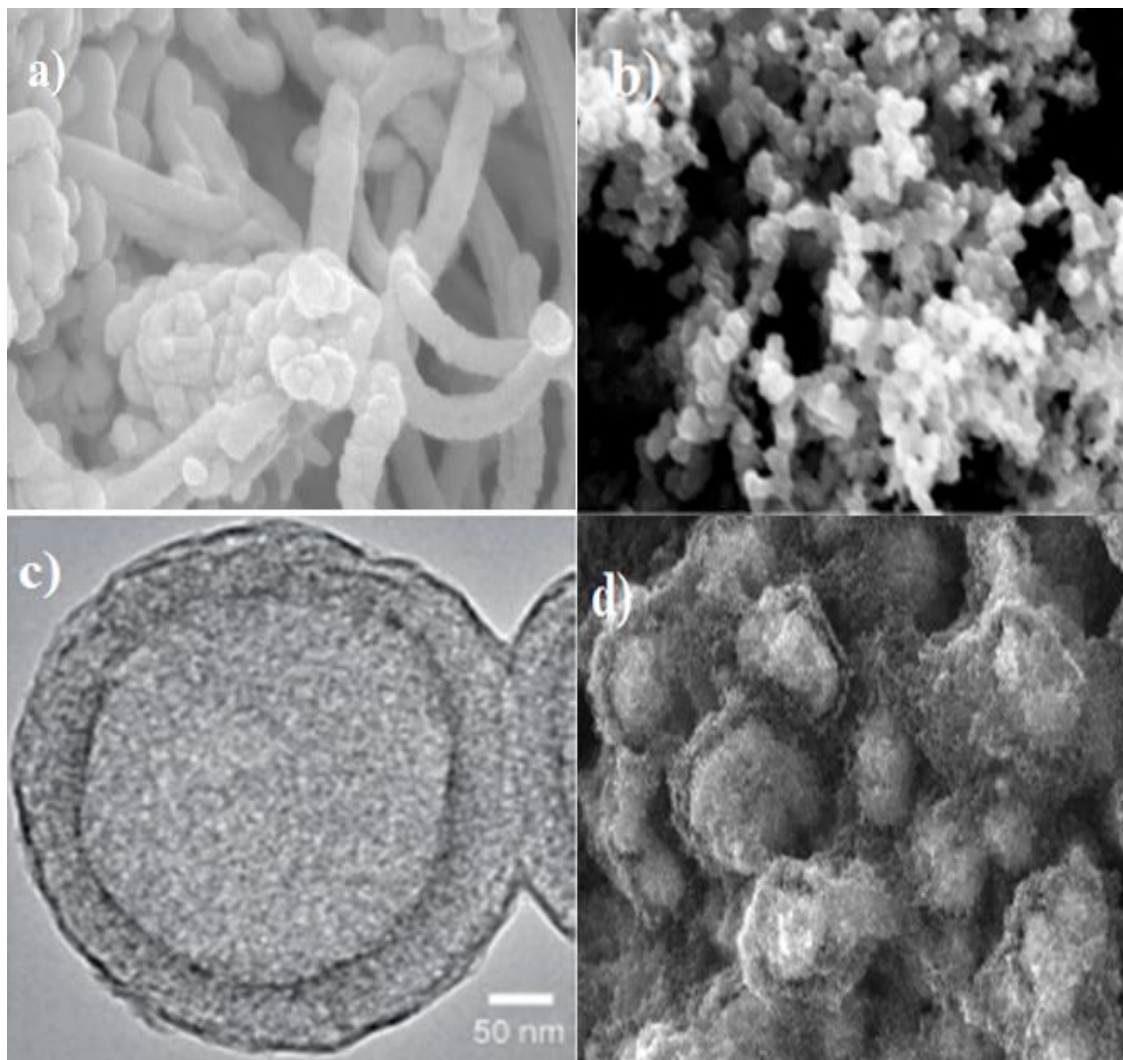


Figura1.6. Imágenes de microscopía de diferentes composites utilizados en baterías Li-azufre: a) CNTs/S, b) CNFs/S, c) CSs/S y d) Carbón Black super P/S.

Los carbones desordenados procedentes de residuos de la industria agrícola, como son el hueso de cereza o el hueso de oliva, se han estudiado como ánodo en baterías de Li-ión obteniendo resultados de capacidad específica comparables a los carbones grafitizados comerciales [35]. De una manera similar, otros residuos agroalimentarios han sido analizados como material carbonoso anódico en baterías Li-ión,

destacando los carbones obtenidos a partir de lana de algodón [36], cáscara de arroz [37,38], cáscara de cacahuete [39], cáscara de café [40], fibras de banana [41] y algas [42].

1.3.2 Electrolito

A pesar de que este componente de la batería no está necesariamente relacionado con los materiales nanoestructurados, su importancia en el desarrollo de baterías Li-azufre viables es otro tema a debatir.

Uno de los principales problemas que afectan al electrolito de la batería Li-azufre es la solubilidad de los polisulfuros que se producen en el transcurso de la reacción electroquímica. Las actuaciones en este componente de la batería están encauzadas a aumentar su estabilidad en las condiciones de trabajo de la misma.

Se ha investigado cómo afectan al rendimiento de la batería distintos tipos de electrolitos basados en éteres cíclicos o lineales, sulfonas, carbonatos y más recientemente líquidos iónicos.

Los electrolitos basados en carbonatos (DMC, DEC, EC), típicos de baterías Li-ión, no han funcionado correctamente en las baterías Li-azufre, ya que se produce un ataque nucleofílico del grupo carbonilo a los aniones polisulfuro [43]. Los electrolitos basados en éteres como 1,3-dioxolano (DOL), 1,2-dimetoxietano (DME) [44], y tetraetilenglicoldimetileter (TEGDME) [45] se han utilizado con más frecuencia para este tipo de baterías debido a la adecuada solubilidad de polisulfuros, a la buena conductividad y a la baja viscosidad que presentan. Los electrolitos basados en sulfonas como etil metil sulfona (EMS) se han analizado en pocas ocasiones ya que, aunque son estables, su efecto y mecanismo de actuación en la interfase con el azufre no ha sido convenientemente descrito.

La propuesta más reciente para la modificación del electrolito en las baterías Li-azufre, es el empleo de líquidos iónicos como disolventes con el objetivo de aliviar la pérdida de azufre al disolverse

en los electrolitos orgánicos convencionales. La mayoría de estos sistemas son líquidos no inflamables, no volátiles, con alta estabilidad térmica, y además son químicamente estables, propiedades que han suscitado su uso en baterías Li-ión [46]. Los estudios en baterías Li-azufre publicados son muy escasos, pero los resultados alcanzados parecen prometedores [47].

1.3.3 *Electrodo negativo.*

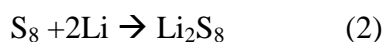
En baterías convencionales Li-azufre, el electrodo negativo es Li metal. La elevada reactividad del Li y la formación de dendritas suponen dos graves inconvenientes para la implantación de estos dispositivos energéticos. Una posible forma de mitigar estos inconvenientes y así aumentar la seguridad de este tipo de baterías al operar, sería modificar la estructura del ánodo trabajando con litio aleado a diferentes elementos. Como efecto beneficioso se obtendría una reducción de la reactividad y una mejora en la seguridad del dispositivo, pero como efecto negativo se perdería capacidad en la batería.

Aunque los resultados publicados son escasos, como alternativa al litio metal en baterías Li-azufre, se ha estudiado la utilización de ánodos composites formados por silicio-carbono [48] y estaño-carbono [49], obteniendo buenos resultados.

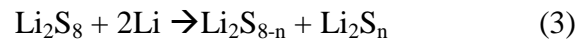
1.3.4 *Procesos de carga y descarga de las baterías Li-azufre.*

La Figura 1.7 muestra el perfil de voltaje característico de los procesos de descarga y carga durante el primer ciclo de las baterías Li-azufre [50].

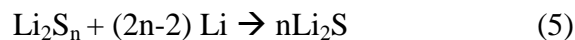
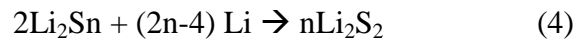
- Región I: Se produce la reducción del azufre elemental a Li_2S_8 , este proceso se manifiesta en la meseta de potencial superior, en torno a 2.2-2.3V. En esta región, el Li_2S_8 formado se disuelve en el electrolito para formar un “cátodo líquido”. Este proceso deja en el cátodo numerosos huecos.



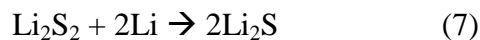
- Región II: Se produce la reducción de Li_2S_8 disuelto a polisulfuros de menor orden, manifestándose en el perfil como una etapa en pendiente descendente de potencial. La viscosidad de la disolución gradualmente va aumentando con la disminución en la longitud de las cadenas S-S y con el aumento en la concentración de aniones polisulfuro. La viscosidad de la disolución alcanza su máximo al finalizar la región II.



- Región III: Se produce la reducción de los polisulfuros de bajo orden a Li_2S_2 o Li_2S insolubles, en la cual la reacción (4) y la reacción (5) son competitivas. Este proceso se manifiesta en la meseta inferior a 1.9-2.1V.



- Región IV: Se produce la reducción de Li_2S_2 a Li_2S . Este proceso es cinéticamente lento y generalmente sufre una alta polarización debido a la naturaleza no conductora e insoluble de las dos especies sulfuradas, Li_2S_2 y Li_2S .



Cuando la ecuación (4) es predominante, la celda presenta una elevada capacidad y la región IV puede ser menor o incluso no aparecer.

En la carga se producen los procesos opuestos a los ocurridos en el proceso de descarga.

El voltaje de descarga y carga, respectivamente, muestran unos pequeños picos representados con dos flechas en la Figura 1.7. La flecha 1 corresponde al punto en el cual la solución de polisulfuros presenta la mayor viscosidad como resultado de la concentración de aniones polisulfuros y de la longitud de las cadenas S-S. La flecha 2 refleja una reducida polarización como resultado de la transición de la fase sólida de Li_2S_2 y Li_2S a polisulfuros disueltos.

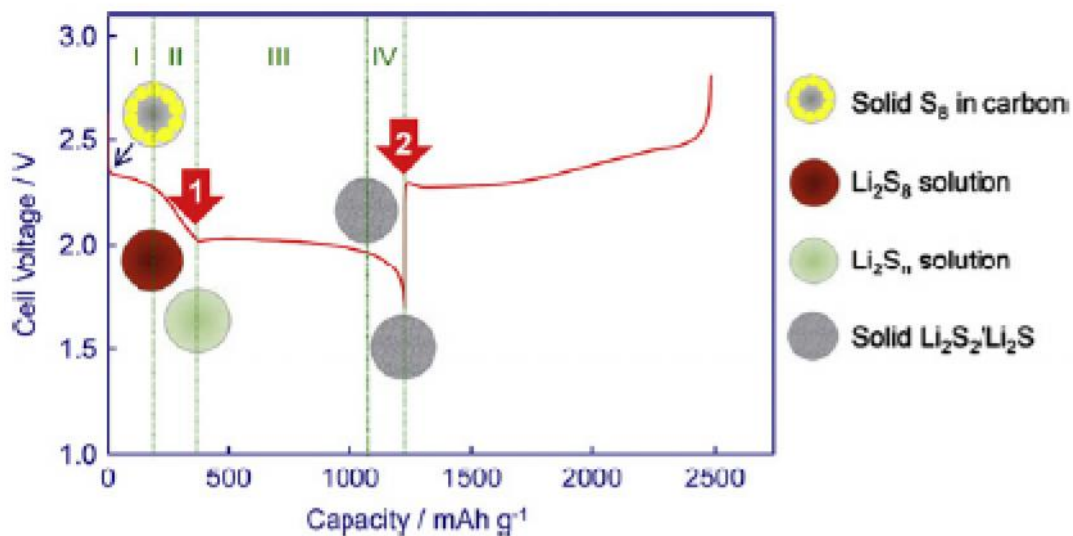


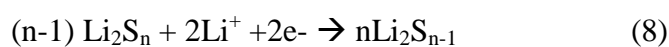
Figura 1.7. Procesos de descarga y carga en el primer ciclo de las baterías Li-azufre.

1.3.5 Efecto Shuttle

Como ha quedado reflejado con anterioridad, uno de los principales problemas de este tipo de baterías es la disolución de polisulfuros en el electrolito durante el transcurso de la reacción electroquímica. Los cátodos de azufre presentan el inconveniente de tener un ciclo de vida corto debido a la formación de iones polisulfuro durante el proceso de descarga, los cuales se disuelven fácilmente en el electrolito provocando una pérdida irreversible de material activo. Este fenómeno es conocido como “Shuttle effect” o “shuttling”; se trata de un proceso cíclico en el que los polisulfuros de litio de orden superior (Li_2S_n $2 < n < 8$), generados en el cátodo durante el proceso de descarga, se disuelven en el electrolito consiguiendo migrar al ánodo,

donde reaccionan con el electrodo de litio de forma parásita, generando polisulfuros de orden inferior, los cuales pueden difundir de nuevo al cátodo de azufre y regenerar los polisulfuros de mayor orden [51].

Las reacciones parásitas que tienen lugar en el ánodo de litio quedan descritas en la ecuación (8), donde queda reflejada una reducción electroquímica, y en la ecuación (9), donde queda reflejada una reducción química tipo redox.



Estas reacciones parásitas causan problemas de diversa índole como: (i) consumo de especies activas de azufre, (ii) corrosión del ánodo de Li, y (iii) polarización del ánodo de Li una vez que se han formado Li_2S y Li_2S_2 insolubles, formando un depósito en la superficie del ánodo de Li [50].

2. Objetivos.

En el presente trabajo, se plantea un objetivo principal: desarrollar materiales avanzados para su aplicación en baterías Li-azufre de alta densidad energética, prestando especial atención a los materiales carbonáceos procedentes de residuos de la industria agrícola, concretamente del hueso de oliva.

Partiendo de esta premisa básica, se busca la consecución de los siguientes objetivos:

- 1) Mejora de las propiedades de carga/descarga de las baterías Li-azufre, con el objetivo de aproximar capacidades específicas reales a las teóricas.
- 2) Mejora de las propiedades de ciclaje de la batería, aumentando el tiempo de vida de las baterías. Estas mejoras deben reflejarse en un mayor rendimiento de este tipo de baterías, intentando superar los inconvenientes anteriormente descritos.

Para conseguir estos objetivos se proponen una serie de actuaciones sobre diferentes componentes de la celda electroquímica:

- 1) Para el cátodo, se propone el empleo de composites basados en carbones procedentes de residuos de la industria agrícola, concretamente del hueso de oliva. Este carbón agrícola deberá poseer una elevada superficie específica y una porosidad adecuada para conseguir que el azufre penetre en sus poros y el contacto entre ambos sea lo más íntimo posible.
- 2) Para mejorar la estabilidad del electrolito, se postula el uso de sales de litio y disolventes orgánicos diferentes a los tradicionalmente utilizados en baterías Li-ión, para evitar en la medida de lo posible, la disolución de los polisulfuros.
- 3) Para estabilizar el rendimiento de la celda, se propone el uso de diferentes membranas poliméricas actuando como separadores en la batería. La

naturaleza del agente separador entre los electrodos de la batería puede afectar al rendimiento de la misma.

3. Procedimiento experimental.

De acuerdo con los objetivos planteados, para la realización del presente trabajo, se ha escogido un carbón procedente de residuos agrícolas, concretamente del hueso de oliva. Se trata de un residuo de la industria del aceite que se produce en gran cantidad en España y en otros países Mediterráneos, considerándose como uno de los residuos más importantes de la industria agroalimentaria en Andalucía. Una vez sintetizado dicho carbón, será utilizado para preparar un electrodo composite, junto con azufre, que actuará como cátodo en la batería. Cuando se hayan sintetizado ambos componentes se caracterizarán sus propiedades morfológicas y estructurales mediante difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), y medidas de adsorción-desorción de gases. Por otra parte, las propiedades electroquímicas de estos componentes se estudian mediante voltametría cíclica y medidas en régimen galvanostático.

3.1 Síntesis del material electródico.

Los materiales sintetizados fueron (i) el carbón activado procedente del hueso de oliva, (ii) el composite formado por dicho carbón y azufre y (iii) azufre elemental.

3.1.1 Preparación del Carbón activado de hueso de oliva (CAHO).

El carbón activado obtenido de huesos de oliva se preparó en la planta bioenergética S.C.A. El Tejar, Córdoba (España). Esta planta recoge los residuos obtenidos en las industrias de producción de aceite de oliva (almazaras), con objeto de producir energía eléctrica a partir de la combustión de estos residuos.

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

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

El producto sintetizado fue sometido a un proceso de molienda, obteniéndose un carbón activo en forma de polvo fino de color negro, como muestra la Figura 3.1, tras dejarlo secar a 120°C.

En la Figura 3.2 se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la preparación del Carbón activado de hueso de oliva (CAHO).



Figura 3.1. Carbón activado de hueso de Oliva (CAHO)

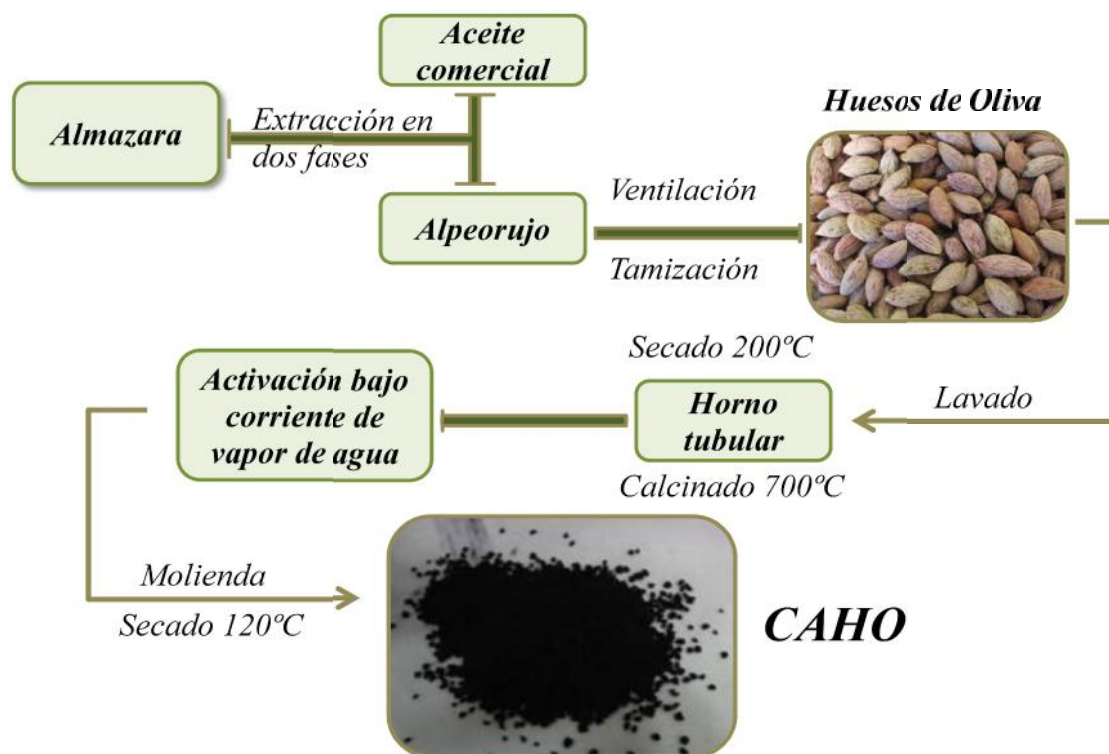


Figura 3.2. Preparación del Carbón activado de hueso de Oliva (CAHO).

3.1.2 Preparación del Composite.

El composite formado por Carbón activado de hueso de oliva y azufre en proporción 20:80 (% peso) se sintetizó siguiendo un proceso, basado en la reacción de desproporción de tiosulfato sódico en medio ácido a temperatura elevada [52].



En primer lugar, se preparó una suspensión acuosa de concentración 1mg/mL de Carbón activado de hueso de oliva (200 mL de agua destilada y 200 mg de CAHO). A esta suspensión se le añadió 100 mg de Carbón Black Super P como agente aditivo conductor y se sometió a tratamiento con ultrasonidos durante una hora.

Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis de partículas de azufre a partir de tiosulfato sódico. Para ello, se disolvieron 10 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en 500 mL de agua destilada y se añadieron 15 mL de Tritón X-100 al 1%. Este agente polimérico tiene como objetivo controlar el tamaño de las partículas de azufre. Esta disolución se calentó en baño de aceite a 70°C y se añadieron 50 mL de HCl. El sistema se mantuvo durante cinco minutos a esta temperatura con agitación magnética, de esta forma se consigue la reacción de desproporción del tiosulfato sódico para obtener azufre elemental.

Transcurridos los cinco minutos se añadió, a la disolución de azufre, la suspensión de carbón preparada con anterioridad. El sistema se mantuvo con agitación magnética vigorosa durante diez minutos.

Finalmente, el sistema se dejó enfriando a temperatura ambiente y fue filtrado, y lavado repetidas veces con agua destilada. El producto obtenido se trata de un sólido de color negro, como muestra la Figura 3.3.

En la Figura 3.4 se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la síntesis del Composite formado por CAHO y azufre.

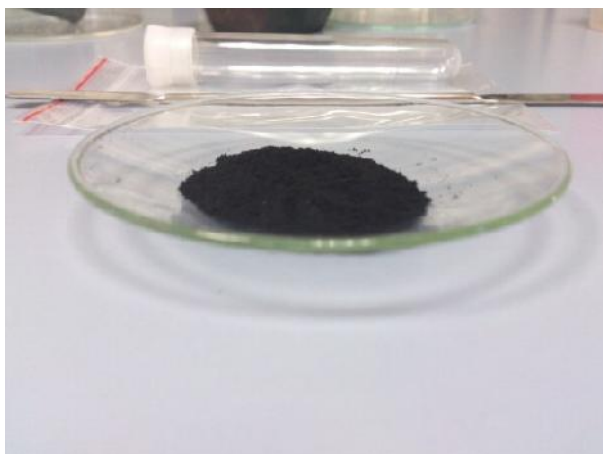


Figura 3.3. Composite formado por CAHO/S

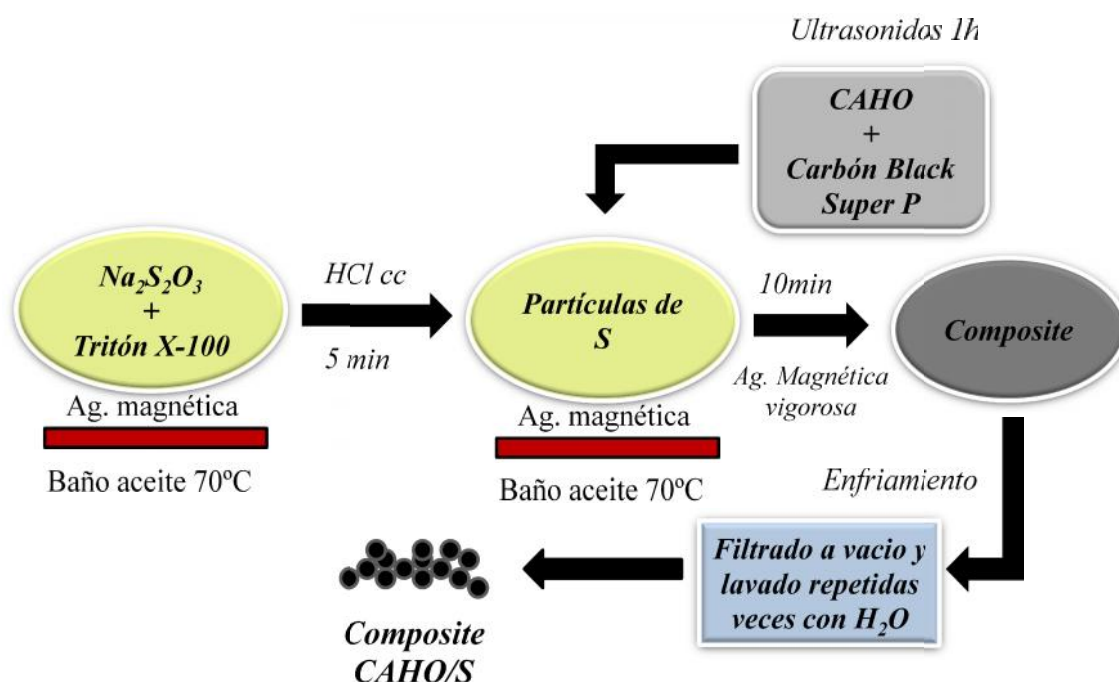


Figura 3.4. Síntesis del Composite CAHO/S

3.1.3 Síntesis de partículas de azufre.

A fin de realizar estudios comparativos posteriores, se sintetizaron partículas de azufre siguiendo el mismo procedimiento llevado a cabo para la síntesis del composite.

Se llevó a cabo la síntesis de partículas de azufre a partir de tiosulfato sódico. Para ello fueron disueltos 10 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en 500 mL de agua destilada y se añadieron 15 mL de Tritón X-100 al 1% para controlar el tamaño de partícula. Esta disolución se calentó en baño de aceite a 70°C y se añadieron 50 mL de HCl manteniendo el sistema durante cinco minutos. A esta temperatura y con agitación magnética, se consiguió la reacción de desproporción del tiosulfato sódico para obtener azufre. Finalmente el sistema se deja enfriar a temperatura ambiente y es filtrado lavando repetidas veces con agua

destilada. El producto obtenido se trata de un sólido de color amarillo como muestra la Figura 3.5.

En la Figura 3.6 se muestra un diagrama de flujo donde queda resumida la síntesis de las partículas de azufre.

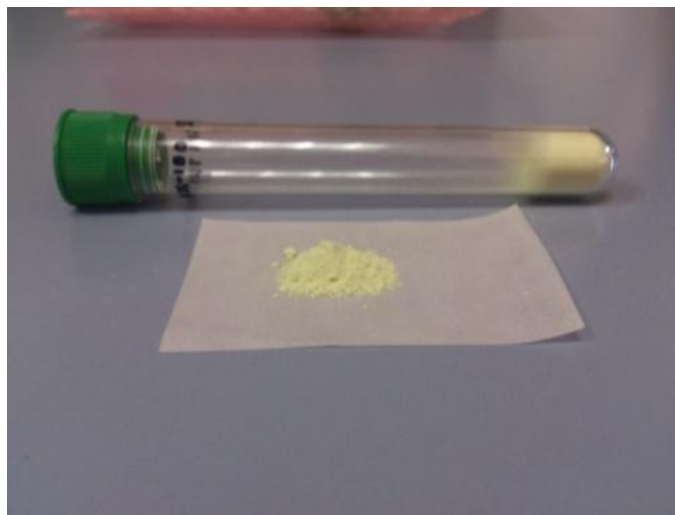


Figura 3.5. Partículas de azufre.

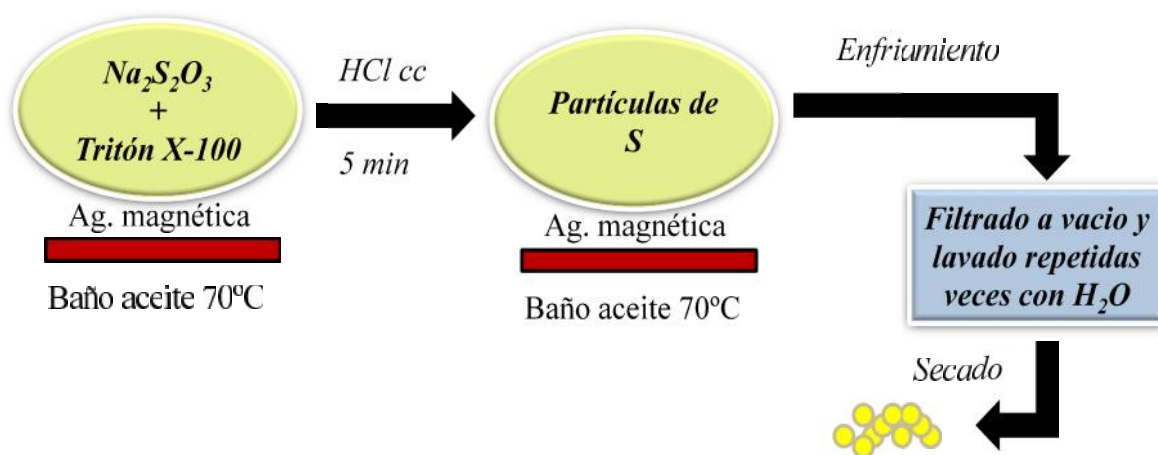


Figura 3.6. Síntesis de las partículas de azufre.

3.2 Caracterización estructural de los materiales.

En este apartado se describe de forma breve las distintas técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos preparados, indicando en cada caso las condiciones utilizadas en el presente trabajo.

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Esta técnica es uno de los mejores métodos para obtener información cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en un material cristalino así como la medida de las dimensiones, simetría y posiciones de los átomos en la celda unidad. Un aspecto interesante de esta técnica es su carácter no destructivo, permitiendo la recuperación de la muestra analizada.

Para que ocurra difracción de rayos X debe satisfacerse la Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

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

Los difractogramas de rayos X se registraron en un equipo Siemens modelo D5000, (Figura 3.7), con un monocromador de grafito y detector de tipo proporcional. La radiación empleada fue $K_{\alpha 1,2}$ ($\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$), las condiciones de registro fueron 40 kV y 30 mA en la modalidad de barrido por pasos, con un tamaño de paso de 0.02° cada 0.5 segundos, entre 5° y 90° (2θ). Las muestras en polvo se depositaron en un porta-muestras con hendidura de $20 \times 10 \times 2$, en milímetros. La identificación de las fases presentes en la muestra se realiza mediante la comparación con patrones (fichas JCPDS) contenidos en la biblioteca del software que acompaña al difractómetro, empleando el programa DiffracPlus BASIC 4.0.



Figura3.7

3.2.2 *Análisis termogravimétrico (ATG).*

El análisis termogravimétrico consiste en registrar la variación de peso que experimenta una muestra cuando es sometida a tratamiento térmico. La representación de la pérdida o ganancia de peso en función del tiempo se denomina termograma.

Las curvas TGA se registraron utilizando el instrumento TGA/DSC 1 Star System Mettler Toledo, (Figura 3.8). Las medidas fueron llevadas a cabo en atmósfera de nitrógeno (caudal 100mL/min), con un rango de temperatura comprendido entre los 25° y 600°C. La rampa de temperatura utilizada fue 5°C/min, utilizando crisoles de aluminio de 100μL.



Figura 3.8

3.2.3 *Microscopía electrónica de Barrido (MEB).*

El principal objetivo de la microscopía electrónica de barrido es conseguir imágenes de las muestras analizadas para verificar el tamaño y la morfología de las partículas. En la figura 3.9 se muestra el microscopio empleado, Jeol JMS 6400, del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI-UCO), con un voltaje de aceleración de 20kV.



Figura 3.9

Para la caracterización de las muestras también se utilizó esta técnica acoplada a espectroscopía de dispersión de rayos X (MEB-EDAX), obteniendo información cualitativa de la composición de las muestras así como imágenes de dispersión de elementos (mapping) de las mismas.

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

Las medidas de adsorción de gases son ampliamente empleadas para la determinación del área superficial y de la distribución del tamaño de poro de una gran variedad de sólidos. La idea básica del método BET consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área superficial del sólido. De la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno se puede calcular el volumen total de los poros midiendo el volumen de nitrógeno adsorbido a su presión de saturación. Las medidas de adsorción de nitrógeno se realizaron a la temperatura del nitrógeno líquido (-133°C), utilizando un sistema automático Micromeritics ASAP 2020, mostrado en la Figura 3.10.



Figura 3.10

3.3 Caracterización electroquímica de los materiales.

Las reacciones electroquímicas dependen de tres variables: potencial, intensidad y tiempo. Las diferentes técnicas surgen cuando se estudia la respuesta del material al modificar alguna de estas variables. En este trabajo, las técnicas electroquímicas han sido utilizadas para determinar las propiedades de los electrodos preparados. Se han empleado técnicas potencioestáticas para conocer la reversibilidad de la reacción electroquímica que tiene lugar en la celda, o el potencial al que ésta se lleva a cabo. Asimismo, se han empleado técnicas galvanostáticas para conocer propiedades de estos sistemas, tales como la capacidad suministrada por la celda o la retención de capacidad con el ciclaje.

Previamente a la descripción de las técnicas electroquímicas, se describe las principales características del proceso de preparación de los electrodos y de las baterías de ensayo.

3.3.1 Preparación de electrodos.

Para preparar el electrodo de trabajo se empleó el composite sintetizado anteriormente, compuesto por carbón CAHO y azufre en proporción 20:80 respectivamente (% en peso).

En primer lugar se obtuvo una mezcla homogénea del composite, Carbón Black Super P y aglomerante PVDF (fluoruro de polivinilideno), en una proporción en peso 80:10:10. Esta mezcla se realiza mediante una simple molienda manual en mortero. A esta mezcla se le añaden 2mL de N-metil-2pirrolidona

(NMP), para obtener una emulsión espesa (*slurry*). Esta emulsión se mantiene en agitación 24 horas con objeto de lograr la máxima homogeneidad posible.

La emulsión preparada se vierte sobre una lámina de aluminio previamente alisada, y fijada sobre la superficie del equipo de preparación de depósitos. Este equipo se basa en la técnica conocida como “*Doctor blade*” y se muestra en la Figura 3.11. (K Control Coater). A continuación se hace pasar una cuchilla a una altura de 30 micras para obtener una lámina delgada, lisa y uniforme. Una vez evaporado el disolvente en su totalidad, la lámina de aluminio es retirada y calentada 140°C durante cinco minutos. Posteriormente, y con ayuda de una troqueladora se procederá a cortar discos de 12.8 mm de diámetro, aptos para ser empleados como electrodos en las baterías de ensayo.

Antes de proceder al ensamblaje de la celda, los electrodos cortados en forma de disco (Figura 3.12), se introducen en una estufa de vacío a 50°C con objeto de eliminar cualquier traza de humedad presente en la superficie del depósito.



Figura 3.11



Figura 3.12

3.3.2 Ensamblaje de la celda.

Como se ha comentado con anterioridad, las propiedades electroquímicas han sido estudiadas en modo potencioestático y galvanostático. Ambos ensayos se realizaron en celdas tipo botón, específicamente utilizando el modelo CR 2032. La configuración de la celda tipo botón queda representada en la Figura 3.13 y en la

Figura 3.14. La celda consiste en un pequeño recipiente de acero inoxidable de 20 mm de diámetro y 3 mm de alto. En el interior se colocan los componentes de la batería: cátodo, preparado en el apartado anterior, separador Celgard de polietileno, donde se impregna el electrolito formado por una sal de litio LiCF_3SO_3 1 M disuelta en una mezcla de disolventes orgánicos 1,2-dimetoxietano (DME) y 1,3-dioxolano (DOXL) (1:1 v/v) y el ánodo de Litio metálico. Por encima del ánodo se coloca un disco de acero que actúa como colector de corriente y a continuación, otra lámina con forma de anillo curvado a modo de muelle, asegurando el contacto con la tapa superior. La carcasa se cierra con otro recipiente de acero que lleva acoplada una arandela de teflón para asegurar el cierre hermético. Una vez dispuestos todos los elementos dentro de la celda, esta se cierra empleando una prensa hidráulica adaptada especialmente para este fin.

La celda se ensambla en el interior de una caja de guantes M-Braun 150. En el interior de la caja se mantiene una atmósfera inerte de Argón, bajo condiciones de mínima presencia de humedad y Oxígeno.

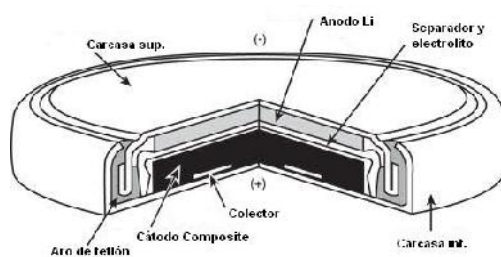


Figura 3.13

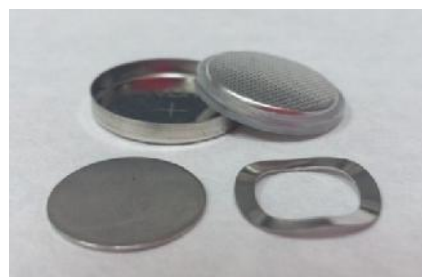


Figura 3.14

Las baterías de ensayo tipo botón son conectados a los equipos de medidas electroquímicas empleando dispositivos (zócalos) especiales para su conexión (Figura 3.15).



Figura 3.15

3.3.3 Voltametría cíclica.

La voltametría cíclica, englobada dentro de las técnicas potenciostáticas, consiste en variar de manera lineal el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución electrolítica en reposo y medir la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal. Esta señal barre el potencial de trabajo en ambas direcciones entre dos valores designados. Al realizar un ciclo completo y representar la variación de intensidad respecto al potencial se obtiene un voltamperograma que describe el perfil de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción).

Las medidas de voltametría cíclica se registraron en un analizador multicanal de baterías Solartron 1470, como muestra la Figura 3.16 a una velocidad de 0.05 mV/s en un intervalo de potencial comprendido entre 1.0 V y 3.5 V.



Figura 3.16

3.3.4 Técnicas galvanostáticas.

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

Se aplica una corriente constante, calculada a partir de la masa del material activo y de la velocidad de ciclaje; y a continuación se registran los cambios ocasionados en el potencial. La velocidad de ciclaje vendrá dada en función de la capacidad teórica del material (C), es decir, al medir a una velocidad de $1C$ el material liberará su capacidad teórica en una hora.

Las medidas galvanostáticas se llevaron a cabo en un potencióstato-galvanostato McPile II, como muestra la Figura 3.17 en una ventana de potencial comprendida entre 1.6 V y 2.7 V.

También se realizaron medidas galvanostáticas a diferentes velocidades de ciclado en un analizador multicanal de baterías Arbin BT2000, como muestra la figura 3.18



Figura 3.17



Figura 3.18

4. Resultados y Discusión.

4.1 Caracterización estructural y morfológica.

Conocer las propiedades estructurales de un material con aplicaciones potenciales en baterías, resulta de vital importancia para predecir su comportamiento como material electrodo. Es necesario conocer previamente si los materiales pueden sufrir cambios de carácter irreversible en su estructura, por tanto se ha realizado un estudio de la misma así como de la morfología de las

partículas mediante técnicas de DRX, MEB, ATG e isothermas de adsorción de gases.

Una vez sintetizado el composite compuesto por carbón activado de hueso de oliva (CAHO) y azufre por el método descrito en el apartado anterior, se ha procedido a caracterizarlo estructuralmente mediante difracción de rayos X.

El difractograma de rayos X (Figura 4.1), muestra los difractogramas correspondientes al Azufre, CAHO y Composite.

En el difractograma del Azufre, los picos obtenidos se asignan en su totalidad a una fase de azufre ortorrómbico correspondiente al grupo espacial Fddd (JCPDS 08-0247). La estrechez e intensidad de los picos indican una elevada cristalinidad. En el difractograma del CAHO, se obtienen dos bandas anchas y de poca intensidad debido al desorden que presenta este tipo de carbón, y pueden ser asignadas a los planos (002) y (100) respectivamente de la fase grafito (JCPDS 25-0284). Finalmente en el difractograma del Composite, los picos obtenidos son asignables a una fase ortorrómbica del azufre, correspondiente el grupo espacial Fddd, similar al anteriormente descrito. Los picos son estrechos e intensos, síntoma de elevada cristalinidad; además no se observan trazas de otras impurezas, indicativo de la ausencia de reacciones paralelas a la precipitación del azufre durante el proceso de preparación. Por otro lado, se observa una leve subida en la línea de base del difractograma en torno a los 25° que puede atribuirse a la contribución del CAHO dispersado, indicando una mezcla homogénea del carbón y el azufre sintetizado mediante el método de precipitación [53].

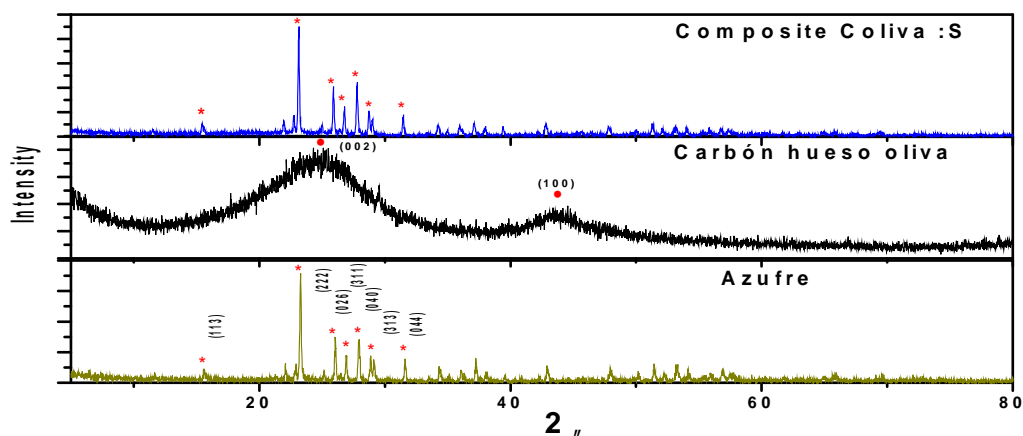


Figura 4.1

Para cuantificar la cantidad de Azufre en el Composite, se recurrió al análisis termogravimétrico (ATG) de las muestras. La Figura 4.2 muestra las curvas correspondientes al Azufre, CAHO y Composite en una rampa de temperatura de 25°C a 600°C en atmósfera de nitrógeno. La curva correspondiente al CAHO presenta, en su inicio, una pequeña etapa que se relaciona con pérdida de agua; en todo caso, el Carbón activado de hueso de oliva permanece prácticamente inalterado en todo el rango de temperatura. La curva correspondiente al Composite presenta una única etapa acusada entre 200°C y 320°C, atribuible a la pérdida por evaporación del azufre. Además se confirma la pureza de la muestra registrada con anterioridad en el difractograma de rayos X. Finalmente, comparando con la curva correspondiente al Azufre, el porcentaje del mismo en el Composite es prácticamente un 80% en peso del mismo.

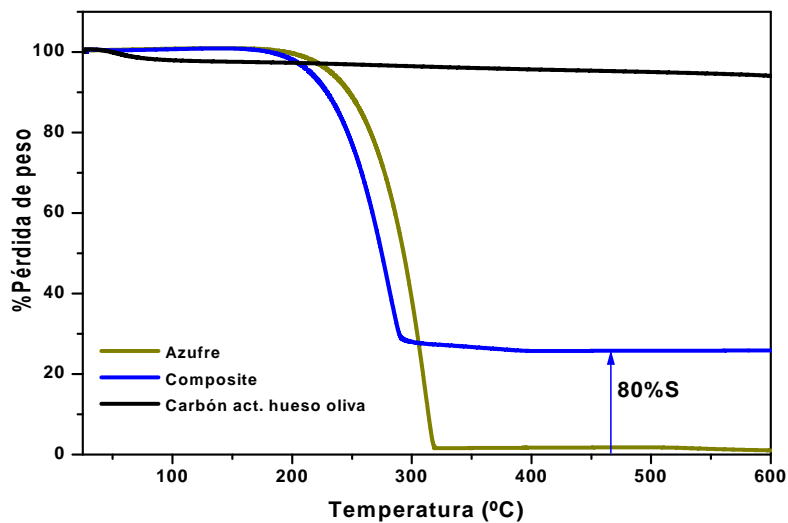


Figura 4.2

En cuanto a la morfología, en la Figura 4.3 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) del CAHO y del Composite. La Figura 4.3.a, muestra las partículas de CAHO, donde se observan los poros localizados en la superficie de las mismas. Estas partículas tienen un tamaño medio en torno a las 400 micras, mostrando un tamaño de poros muy pronunciado. La figura 4.3.b, muestra la morfología del Composite, donde se observan las pequeñas partículas de azufre cubriendo la superficie del Carbón,

presentándose de forma homogénea en la mayor parte de la superficie del CAHO.

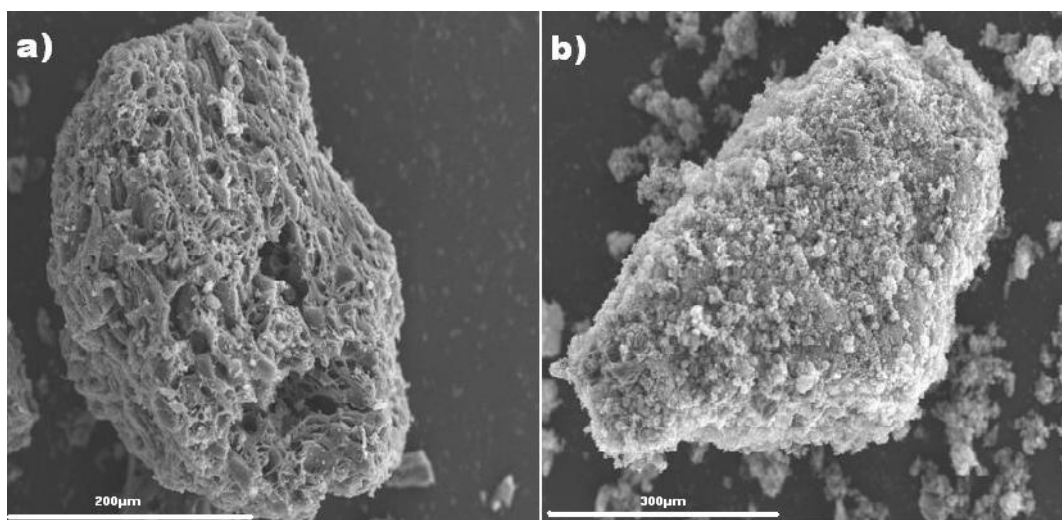


Figura 4.3

En la Figura 4.4, se muestran las imágenes del mapeado de una zona del Composite, donde puede observarse la distribución del azufre cubriendo homogéneamente la totalidad de la partícula de carbón.

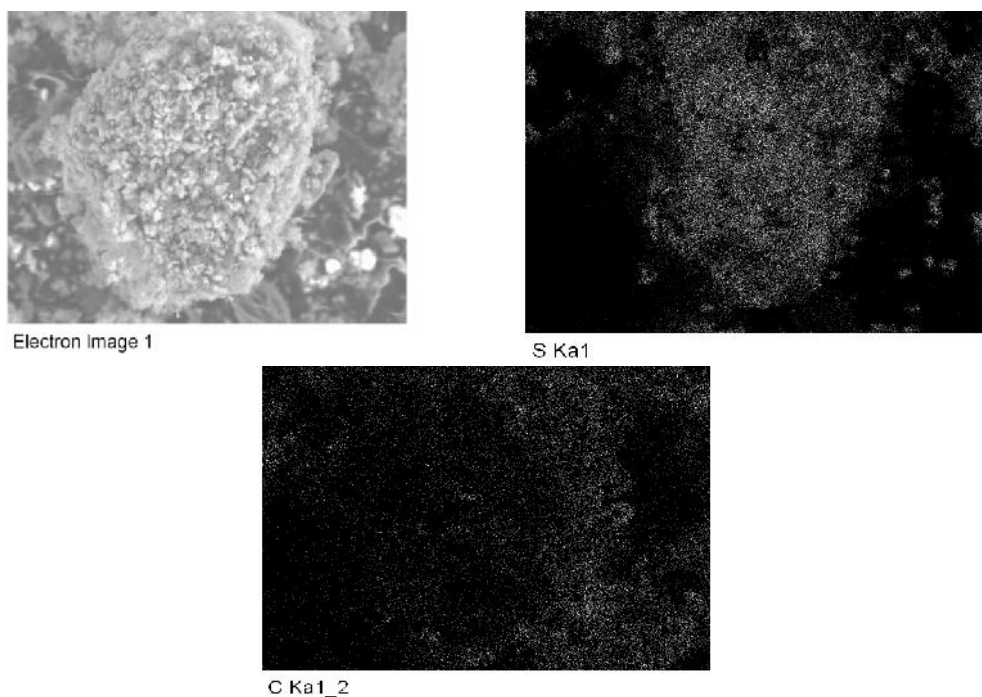


Figura 4.4

A fin de obtener información cualitativa acerca de la composición del Composite formado por CAHO y azufre, se realizaron medidas de MEB-EDAX como muestra el diagrama de la Figura 4.5, donde identificamos tanto carbón como azufre, este último con mayor intensidad, debido a su mayor porcentaje en peso.

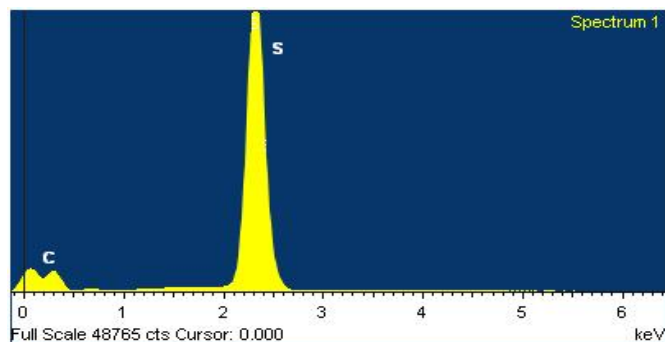


Figura 4.5

Finalmente, para completar la caracterización textural, se han realizado medidas de adsorción-desorción de nitrógeno, tanto del CAHO como del Composite. La figura 4.6, recoge la isoterma de adsorción de nitrógeno así como el tamaño de poro del CAHO. Según la clasificación BDDT, la isoterma de adsorción es de tipo IV, caracterizada por la presencia de ciclo de histéresis y el tamaño de poro promedio es de 2 n.m.

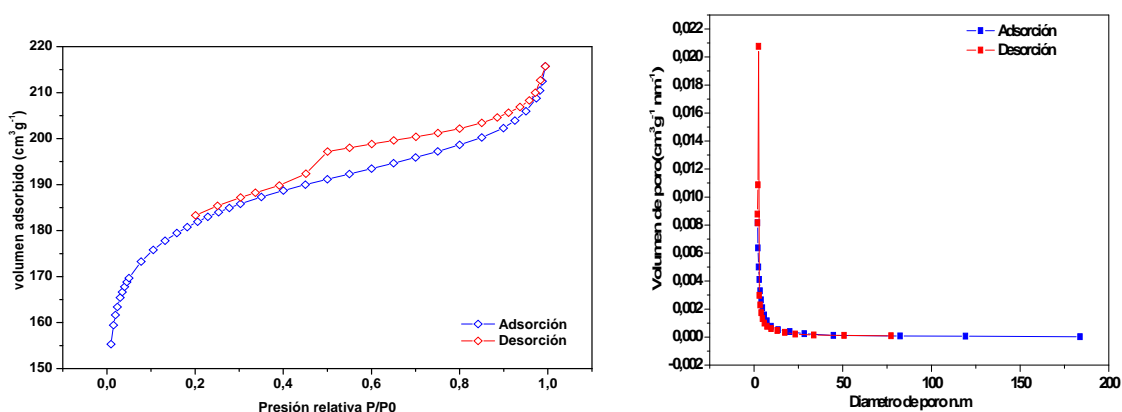


Figura 4.6

La Figura 4.7, recoge la isoterma de adsorción de nitrógeno así como el tamaño de poro del Composite, según la clasificación BDDT, la isoterma de

adsorción es de tipo II caracterizada por la presencia de sólidos no porosos o macroporosos y el tamaño de poro promedio es de 28 n.m.

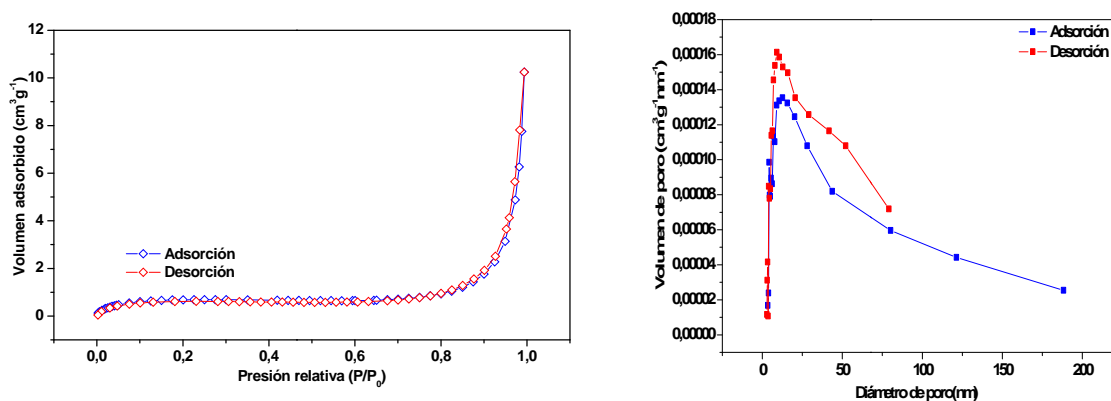


Figura4.7

Los datos obtenidos para la caracterización textural del Carbón activado de hueso de oliva y del Composite quedan recogidos en la Tabla. 1

MUESTRA	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Tamaño poro (nm)
CAHO	587	0.229	2
Composite	2	< 0.01	28

Tabla.1

La superficie específica del Composite, respecto al CAHO, es menor debido a la ocupación de los poros del carbón por las partículas de azufre. Simultáneamente el volumen de poro disminuye debido a la presencia de azufre dentro de los poros del carbón. Por el contrario el tamaño de poro aumenta en el composite, ya que las partículas de azufre están alojadas en los poros del carbón, incrementando el tamaño promedio del poro, como queda esquematizado en la Figura 4.8.

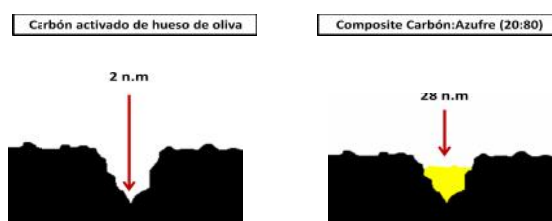


Figura 4.8

4.2 Caracterización electroquímica.

Hay dos aspectos básicos a tener en cuenta en una batería, el primero es determinar su capacidad específica y el segundo es su periodo de utilidad, es decir, el tiempo de vida de la batería antes de que ocurra una pérdida significativa de los valores de capacidad específica. También resulta interesante determinar la capacidad específica de la batería a diferentes niveles de intensidad de descarga (velocidad de ciclado).

Para que el número de ciclos sea razonable es necesario que todos los procesos de oxidación-reducción que se den en la pila y en el rango de voltaje estudiado, sean reversibles. Esta reversibilidad puede ser estudiada mediante voltametría cíclica.

Se obtuvieron datos de voltametría cíclica del Composite a una velocidad de barrido de $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en un intervalo de voltaje comprendido entre 1,0 V y 3,5 V frente a Li metal. La Figura 4.9, muestra los tres primeros ciclos, donde los picos correspondientes a la reducción, se identifican con la reducción del azufre hasta Li_2S y los picos correspondientes a la oxidación, se identifican con los procesos inversos ocurridos en la reducción. Los potenciales a los que ocurren las reacciones están de acuerdo con lo establecido en el primer capítulo del presente trabajo [50].

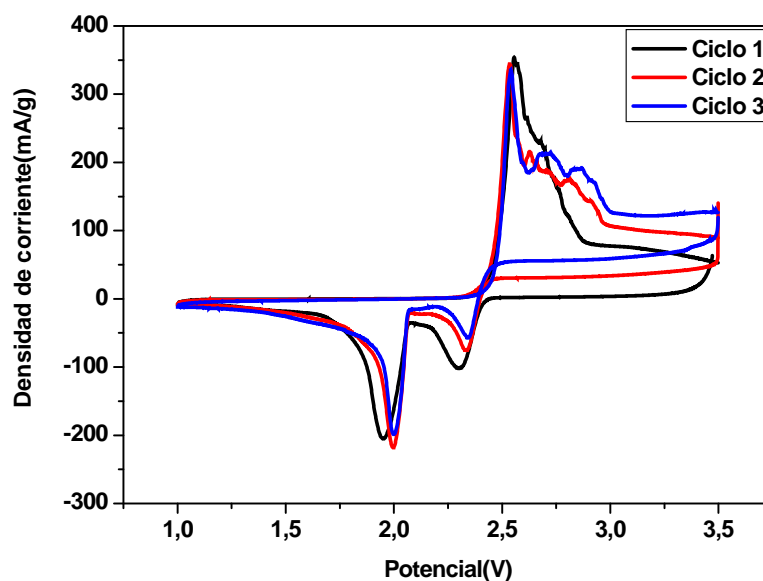


Figura 4.9

Una vez determinados los potenciales a los que tienen lugar los fenómenos de oxidación-reducción de la batería, se realizaron medidas bajo corriente constante (galvanostáticas) del Composite frente a Li metal en un intervalo de voltaje comprendido entre 1.6 V y 2.7 V a una velocidad de 100 mA·g⁻¹ (velocidad equivalente a C/16, esto es, la intensidad necesaria para la descarga completa de la batería en 16 horas). Las curvas de carga y descarga obtenidas quedan reflejadas en la Figura 4.10, cuya tendencia es similar a la descrita en el apartado 1.3.4 del presente trabajo. En la figura 4.10.a se registra la curva de carga y descarga del primer ciclo de la batería, alcanzando un valor de capacidad específica de 800 mAh·g⁻¹. En la figura 4.10.b se registran las curvas de descarga de los ciclos 1, 5, 10 y 50 obteniéndose valores de capacidad específica estables entorno a los 600 mAh·g⁻¹

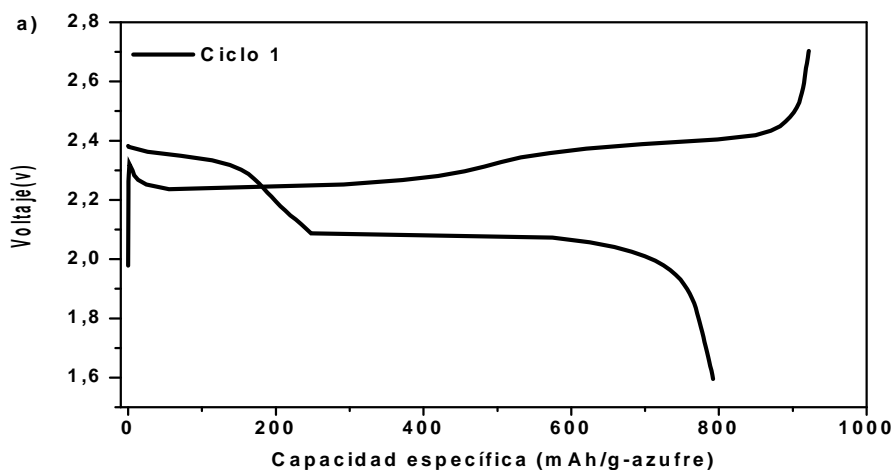


Figura 4.10.a

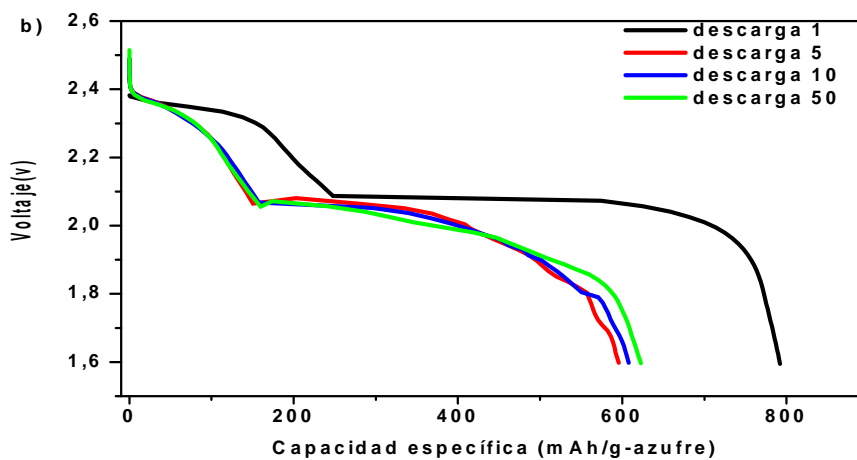


Figura 4.10.b

En la Figura 4.11 queda representada la capacidad de descarga y eficiencia coulombica frente al número de ciclos, observándose que los valores de capacidad se mantienen entorno a 600 mAh·g⁻¹ a los 50 ciclos. Esta prueba remarca las buenas propiedades del Composite como cátodo en baterías Li-azufre, demostrando notable rendimiento tanto en capacidad como en estabilidad de la batería.

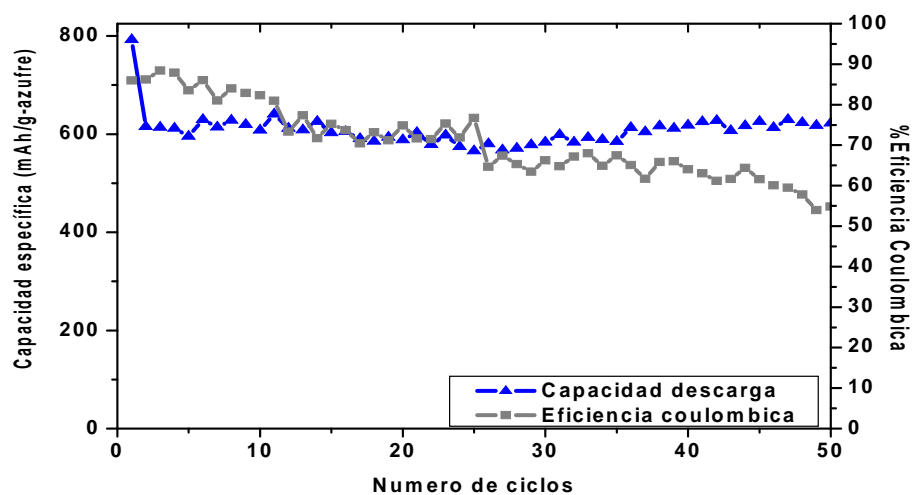


Figura 4.11

Finalmente se llevó a cabo el ciclado de la batería a diferentes velocidades, concretamente a 100 mAh·g⁻¹ (C/16), 200 mA·hg⁻¹ (C/8), 400 mAh·g⁻¹(C/4) y 800 mAh·g⁻¹ (C/2), como se muestra en la Figura 4.12. Aunque conforme se va aumentando la velocidad de ciclado, la capacidad de descarga disminuye, ésta se mantiene constante a una determinada velocidad. Además, tras un determinado número de ciclos, cuando la batería vuelve a ciclarse a la velocidad original, ésta recupera con facilidad valores más altos de capacidad.

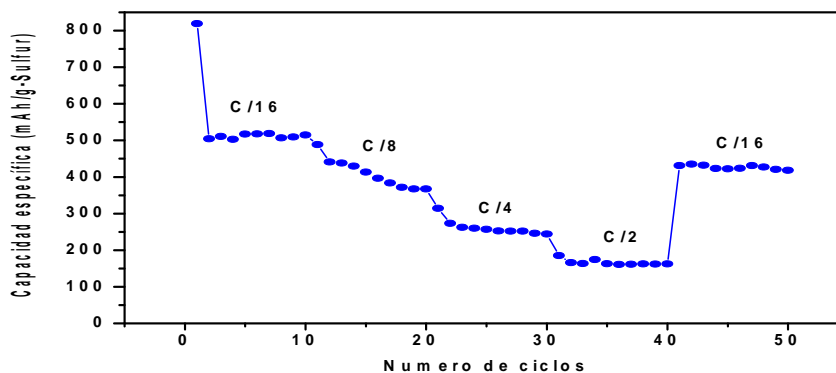


Figura 4.12

A fin de estudiar la estabilidad de la batería, se realizaron medidas galvanostáticas de la celda en estudio, utilizando distintos separadores. Además del separador Celgard de polietileno, utilizado con anterioridad, se emplearon separadores Celgard de polipropileno y otro alternativo compuesto por tres capas de polipropileno/polietileno/polipropileno. En la Figura 4.13 se registran las curvas de descarga de la celda utilizando un separador Celgard de polipropileno. Se obtienen valores de capacidad de $360 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a los 50 ciclos.

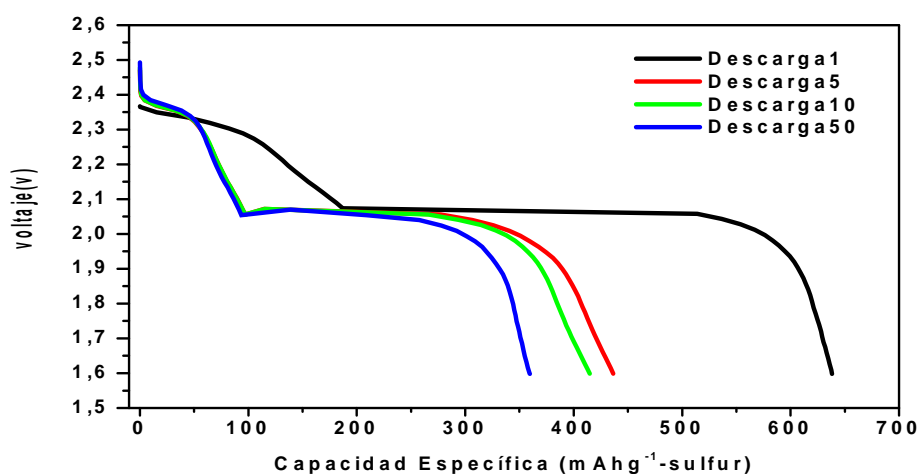


Figura 4.13

En la Figura 4.14 se registran las curvas de descarga de la celda utilizando un separador Celgard de tres capas polipropileno/polietileno/polipropileno. Se obtienen valores de capacidad de $415 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a los 50 ciclos.

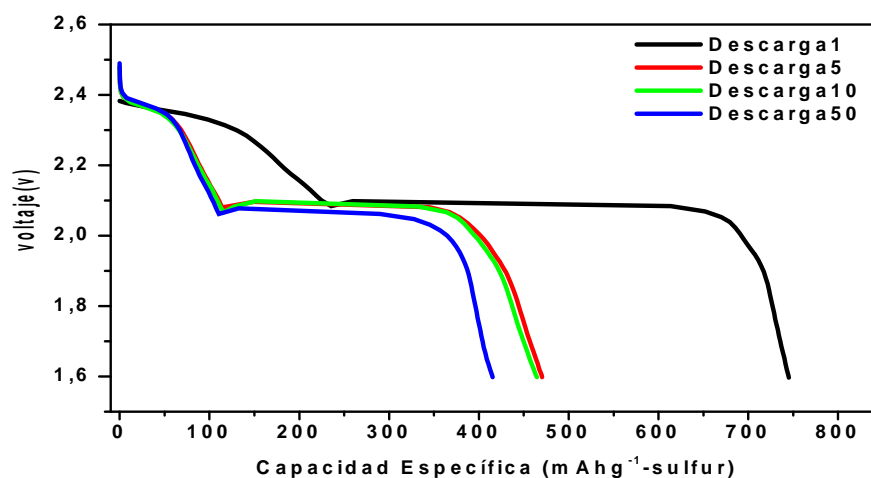


Figura 4.14

En la Figura 4.15 se recoge la comparativa de las baterías empleando el Composite CAHO-Azufre con los diferentes separadores utilizados. El rendimiento de la celda, así como su estabilidad, es mayor cuando se utiliza un separador Celgard de Polietileno.

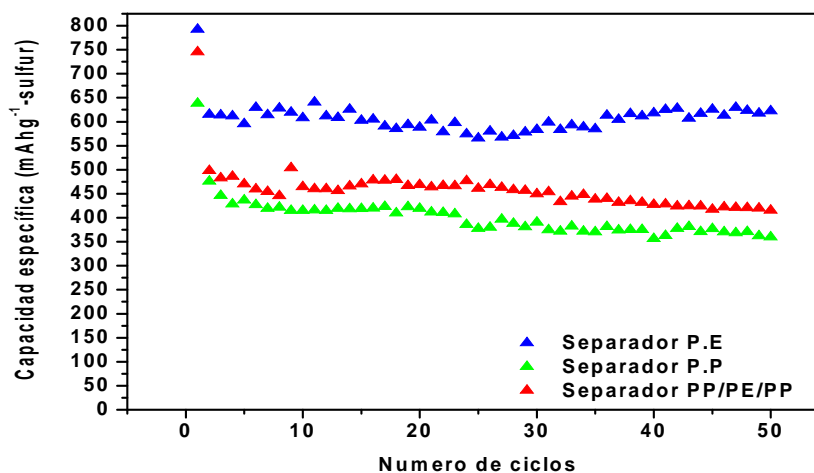


Figura 4.16

Esta mejora en el rendimiento y en la estabilidad de la celda, en base a las características técnicas de los diferentes separadores Celgard utilizados, son debidas a que, el separador de Polietileno presenta un menor grosor y una mayor permeabilidad y porcentaje de porosidad, con respecto a los otros dos separadores empleados. De esta forma, las moléculas del electrolito tienen una mayor movilidad a través del separador.

5. Conclusiones.

- 1) Utilizar como método de síntesis, para la preparación de un composite carbón-azufre, la precipitación de azufre a partir de tiosulfato sódico en medio ácido a elevada temperatura, permite la obtención de azufre de alta pureza en la matriz conductora de carbón. Este método, conlleva un menor coste energético comparado con métodos de síntesis utilizados con anterioridad donde es necesario un mayor aporte energético para sublimar el azufre.

- 2) El papel del carbón de hueso de oliva en el cátodo de la batería Li-azufre, es actuar como matriz conductora proporcionando un contacto íntimo con el azufre, evitando en cierta medida los inconvenientes generados en este tipo de baterías.
- 3) El Composite de Carbón activado de hueso de oliva y azufre, presenta una elevada pureza con un contenido del 80% en peso de azufre, donde las partículas de azufre se encuentran en contacto íntimo con el carbón, ocupando homogéneamente la superficie y porosidad del mismo.
- 4) El estudio electroquímico del Composite aporta resultados preliminares prometedores, obteniéndose una capacidad específica estable en torno a los 600 mAhg⁻¹.
- 5) El ciclado de la batería a mayores velocidades provoca una disminución de las capacidades obtenidas, pero su mantenimiento y posterior recuperación a velocidades menores es muy estable.
- 6) El rendimiento de la celda es considerablemente mejor utilizando como separador membranas de polietileno.
- 7) A partir de este estudio, se puede concluir que el Composite con un contenido del 80% de azufre en peso, aporta capacidades tres veces superiores a las obtenidas en baterías de Li-ión, abriendo una vía plausible al **uso de carbones activados de origen agrícola en baterías recargables de tipo Li-azufre**. Además los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos utilizando carbones comerciales o derivados de combustibles fósiles, dotando de valor añadido a un abundante desecho de la industria agroalimentaria.

6. Agradecimientos

Esta investigación ha sido desarrollada gracias a la financiación económica aportada por el Ministerio de Economía y Competitividad a través del Proyecto MAT2011-027110.

7. Referencias

- [1] www.energizer.com.pr/learning-center/battery-history.
- [2] A. volta, "On the electricity excited by mere contact of conducting substances of different Kinds", *Phil.Trans.Roy.Soc.*, 90 (1800) 403.
- [3] G. Planté, "Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance" *Compt.rand*, 50 (1860) 640. *Rèchercher sur l'electricité*, Gauthier-Villars, París, 1883, Capítulo II.
- [4] C.A. Vincent, B. Scrosati: "*Modern Batteries*". Segunda Edición. Elsevier. Ltda Oxford, 1997.
- [5] F. Beck, P. Rüetschi. *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 2467.
- [6] T.Naguara, K. Tazawa, *Prog. Battery. Mater.*, 10 (1990) 218.
- [7] Peter G. Bruce; Stefan A. Frenunberger; Laurence J. Hardwick; Jean-Marie Trascon. *Nature Materials*. 11 (2012) 19.
- [8] D. Linden, T.B. Reddy: "*Handbook of Batteries*". Tercera Edición, MacGraw-Hill. New York, 2002.
- [9] M. Winter, R. Brodd, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245.
- [10] P.G. Bruce, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 752.
- [11] Arico, A. S; Bruce P. G.; Scrosati, B.; Tarascón, J. M.; Van Schalkwijk, W., *Nat. Mater.*, 4 (2005) 366.
- [12] Rauh, R. D., Abraham, K. M., Pearson, G. F., Suprenant, J. K., Brummer, S. B., *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979) 523
- [13] Peled, E., Yamin, H., *J. Power Sources.*, 9 (1983) 281.
- [14] Peramunage, D., Licht, S. A. *Science.*, 261 (1993) 1029.
- [15] Shim, J., Stribel, K. A., Cairns, E. J. *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1321.
- [16] Aurbach, D., Pollack, E., Elazarai, R., Salitra, G., Kelley, C. S., Affinito, J. *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) A694.
- [17] Wang, J, Chew, SY, Zhao, Z.W, Ashraf, S., Wexler, D., Chen, J., Ng, S. H., Chou, S. L., Liu, H. K. *Carbon.*, 46 (2008) 229.
- [18] Yang, Y., McDowell, M. T., Jackson, A., Cha, J. J., Hong, S. S., Cui, Y. *ACS Nano.*, 10 (2010) 1486.
- [19] Yuan, L. X., Feng, J. K., Ai, X. P., Cao, Y. L., Chen, S. L., Yang, H. X. *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 610.
- [20] L. F. Nazar. *Chem. Mater.*, 22 (2010) 700.

- [21] Liang, C. D., Dudney, N. J., Howe, J. Y., *Chem. Mater.*, 21 (2009) 4724.
- [22] Zhang, B., Lai, C., Zhao Z., Gao, X. P., *Electrochim. Acta.*, 54 (2009) 3708.
- [23] Yuan, L. X., Yuan, H. P., Qiu, X. P., Chen, L. Q., Zhu, W. K. *J. Power Sources.*, 189 (2009) 1141.
- [24] Ji, X. Lee, K. T., Nazar, L. F. *Nat. Mater.*, 8 (2009) 500.
- [25] Qiu, L., Zhang, S., Zhang, L., Sun, M., Wang, W., *Electrochim. Acta.*, 55 (2010) 4632.
- [26] Liang, X., Liu, Y., Wen, Z., Hung, L., Wang, X., Zhang, H., *J. Power Sources* (2010) en prensa.
- [27] Jia-Jia Chen, Xin Jia, Qiu-jie She, Chong Wang, Qian Zhang, Ming-sen Zheng, Quan-feng Dong. *Electrochimica Acta.*, 55 (2010) 8062.
- [28] Mumin Rao, Xiangyun Song, Elton J. Cairns. *Journal of Power Sources.*, 205 (2012) 474.
- [29] Chaofeng Zhang, Hao Bin Wu, Changzhou Yuan, Zaiping Guo, and Xiong Wen Lou. *Angew. Chem. Int.*, 51 (2012) 9592.
- [30] Chong Wang, Jia-jia Chen, Yi-ning Shi, Ming-sen Zheng, Quan-feng Dong. *Electrochimica Acta.*, 55 (2010) 7010.
- [31] Kai Zhang, Qing Zhao, Zhanliang Tao, and Jun Chen. *Nano Research*. 2012.
- [32] Yu-Sheng Su, Arumugam manthiram, *Electrochimica Acta.*, 77 (2012) 272.
- [33] J. Wang, S.Y.Chew, Z.W. Zhao, s. Ashraf, D. Wxler, J. Chen, S.H Ng, S.L. Chou, H.K. Liu. *Carbon.*, 46 (2008) 229.
- [34] B. Zhang, X.Qin, G.R. Li, X.P. Gao. *Energy Environ. Sci.*, 3 (2010) 1531.
- [35] A. Caballero, L.Hernán, J. Morales, *ChemSusChem.*, 5 (2011) 658.
- [36] E. Peled, V. Eshkenazi, Y. Rosenberg. *J. Power Sources.*, 76 (1998) 153.
- [37] G.T. Fey, C. Chen. *J. Power Sources.*, 97 (2001) 47.
- [38] F. Zhang, K.X. Wang, G.D. Li, J.S. Chen. *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 130.
- [39] G.T. Fey, D.C.Lee, Y.Y.Lin, T.P. Kumar. *Synth.Met.*, 139 (2003) 71.
- [40] Y.J. H. Wang, S.K. Jeong, K.S. Nahm, J.S. Shin, A.M. Stephan. *J. Phys.Chem. Solids.*, 68 (2007) 182.
- [41] A.M. Stephan, T.P. Kumar, R.Ramesh, S. Thomas, A.K. Jeong, K.S. Nahm. *Mater. Sci. Eng.*, 430 (2006) 132.

- [42] X.L.Wu, L.L.Chen, S.Xin, Y.G.Guo, Q.S.Kong, Y.Z. Xia. *Chemsuschem.*, 3 (2010) 703.
- [43] J. Gao, M.A Lowe, Y. Kiya and H.D. Abruna, *J.Phys.Chem.C.*, 115 (2011) 25132.
- [44] W.K.Wang, Y.Wang, Y.Q.Huang, C.J. Huang, Z. B. Yu, H. Zhang, A.B Wang and K.G. Yuan, *J.Appl.Electrochem.*, 40 (2010) 321.
- [45] D.R. Chang, S.H. Lee, S.W. Kim and H.T. Kim and H.T. Kim, *J. Power Sources.*, 112 (2002) 452.
- [46] S. Kim, Y. Jung, H. S. Lim, *Electrochim. Acta.*, 50 (2004) 889.
- [47] J.H. Shin, E.J. Cairns. *J. Power Sources.*, 177 (2008), 177.
- [48] Yang Yan, Ya-Xia Yin, Sen Xin, Jing Su, Yu-GuoGuo, Li-Jun Wang. *Electrochimica Acta.*, 91 (2013) 58.
- [49] J. Hassoun, B. Scrosati. *Angewandte Chemie International Edition.* 49 (2010) 2371.
- [50] Sheng S. Zhang, *J. Power sources.*, 231 (2013) 153.
- [51] James R. Akridge, Yuriy V. mikhaylik, Neal White., *Solid State Ionics.*, 175 (2004) 243.
- [52] Hailiang Wang, Yuan Yang, Yongye Liang, Joshua Tucker Robinson, Yanguang Li, Ariel Jackson, Yi Cui, Hongjie Dai. *Nano Lett.*, 7 (2011) 2644.
- [53] Wook Ahn, Kwang-Bum Kim, Kyu-Nam Jung, Kyoung-Hee Shin, Chang-Soo Jin. *Journal of Power Sources.* 202 (2012) 394.